

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

На правах рукописи

КАНАМЕТОВА ОКСАНА ХУСЕНОВНА

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

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
Шебзухова Мадина Азметовна

Нальчик – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ИХ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНО КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ.....	16
1.1. Анализ современного состояния экспериментальных работ по изучению поверхностного натяжения жидких металлов (Ga, Pb, Bi, Sn, Na, Li).....	17
1.2. Экспериментальные данные о влиянии температуры и состава на поверхностное натяжение околоэвтектических расплавов бинарных систем (Pb-Bi, Bi-Li, Sn-Na, Sn-Li).....	31
1.3. Современные достижения и текущие проблемы в изучении смачиваемости реакторных сталей жидкометаллическими теплоносителями.....	39
1.4. Выводы к главе I. Постановка задач диссертационной работы.....	47
ГЛАВА II. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ.....	49
2.1. Метод «большой» капли как инструмент измерения поверхностного натяжения в системах металлических расплавов.....	50
2.2. Автоматизированный экспериментальный комплекс для исследования поверхностных явлений в жидкометаллических теплоносителях и их взаимодействие с реакторным сталями на основе метода «большой» капли.....	53
2.3. Методологический подход контроля влияния механических колебаний капли с целью минимизации погрешности измерений ее поверхностного натяжения.....	63

2.3.1. Основные элементы и устройство измерительной ячейки автоматизированной экспериментальной установки.....	64
2.3.2. Методика учета механических колебаний капли для повышения достоверности экспериментальных данных.....	69
2.4. Методические аспекты приготовления образцов и технические особенности измерения поверхностного натяжения щелочных металлов и их сплавов.....	73
2.4.1. Способ приготовления литиевых сплавов.....	76
2.4.2. Специфика подготовки натриевых сплавов.....	78
2.5. Выводы к главе II.....	81
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ.....	82
3.1. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения чистых металлов и сплавов.....	82
3.1.1. Температурная зависимость поверхностного натяжения чистых металлов, входящих в состав экспериментально изученных двойных систем.....	82
3.1.2. Закономерности изменения поверхностного натяжения двойных сплавов Sn-Na, Sn-Li, Bi-Li и Pb-Bi в зависимости от температуры и состава.....	91
3.2. Смачивание жидкометаллическими расплавами поверхностей конструкционных сталей.....	106
3.2.1. Температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом Pb-Bi конструкционной стали 12X18H10T в вакууме и в атмосфере Ar.....	106
3.2.2. Температурные зависимости краевого угла смачивания жидким оловом конструкционной стали 12X18H9T в вакууме.....	111
3.2.3. Смачивание поверхности нержавеющей стали 12X18H9T жидким околэвтектическим сплавом Sn-Li.....	118
3.3. Выводы к главе III.....	125

ГЛАВА IV. РАСЧЕТЫ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ.....	127
4.1. Поверхностная активность и адсорбционные свойства компонентов в бинарных системах Sn-Na, Bi-Li и Sn-Li.....	127
4.2. Оценка критических точек щелочных металлов и сплавов.....	132
4.2.1. Теоретические расчеты критической температуры щелочных металлов...	132
4.2.2. Оценка критической температуры эвтектических сплавов Pb-Li и Na-K на основе данных о температурной зависимости поверхностного натяжения.....	134
4.3. Выводы к главе IV.....	140
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	141
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПН – поверхностное натяжение

ЯЭУ – ядерно-энергетическая установка

АЭУ – автоматизированная экспериментальная установка

РВЭ – работа выхода электрона

ТЭР – термоядерный энергетический реактор

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

ППА – предельная поверхностная активность

КПС – капиллярно-пористая система

КТС – критическая температура смачиваемости

ПТС – пороговая температура смачиваемости

ПО – программное обеспечение

ЭВМ – электронно-вычислительная машина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Разработка новых поколений ядерных и термоядерных энергетических установок в решающей степени зависит от прогресса в области жидкометаллических теплоносителей и тритийвоспроизводящих материалов. В связи с этим активно ведется поиск аналогов традиционных эвтектических систем (например, свинец-литий или свинец-висмут) с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами. Перспективными кандидатами выступают расплавы на основе легкоплавких металлов (например, олова, висмута) в сочетании с щелочными металлами (литием, натрием). Но активная разработка и применение подобных материалов тормозится критической недостаточностью экспериментальных данных по основным теплофизическим характеристикам. Актуальность теоретического анализа таких систем определяется специфической природой щелочных металлов как высокоактивных элементов главной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева, которые кардинально изменяют структуру и свойства жидкометаллических систем. Одним из критически важных, с точки зрения как теории, так и практики параметров является поверхностное натяжение (ПН). Этот параметр не только напрямую влияет на гидродинамику, тепломассоперенос и коррозионную стойкость теплоносителя в контуре, но и служит высокочувствительным индикатором состояния межфазных границ. В связи с этим прецизионные измерения ПН, наравне с исследованиями смачиваемости и эмиссионных характеристик, превратились в мощный диагностический инструмент для анализа процессов на границах раздела фаз в экстремальных условиях [1-7].

Значительный интерес представляет изучение систем, содержащих литий и натрий в составе тройных и двойных эвтектик. Расплавы систем Sn-Li, Bi-Li, Sn-Na признаны перспективными для разных применений [8-15]:

- разработка реакторов нового поколения с функцией теплоносителя и blankets с усовершенствованными нейтронно-физическими и теплофизическими характеристиками;
- разработка высокочастотных электролитов для химических аккумуляторов и оптимизация конструкции безопасных аккумуляторов;
- оптимальные характеристики обеспечивают базовые термокатоды и фотокатоды с малыми выходными работами.

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

Степень разработанности темы исследования

Анализ современного научного потенциала изучения поверхностных явлений в литийсодержащих расплавах показывает, что теоретическая и прикладная значимость таких систем резко контрастирует с катастрофически малым числом достоверно экспериментально подтвержденных результатов. Методологическим ограничителем выступает сама сложность высокоточных измерений в агрессивных расплавах. Обязательная чистота исследуемых сред, недопустимость окисления и реакций с материалами корпуса установок обуславливают экспериментально-разведочный характер многих работ. Обзор литературных данных позволяет констатировать, что информация о концентрационной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для двойных систем с участием лития и натрия крайне фрагментарна. В подавляющем большинстве случаев исследования были сосредоточены на изучении влияния незначительных, легирующих добавок щелочного металла (порядка долей или единиц атомных процентов) к основному объему более тугоплавкого компонента.

Систематические измерения в широком интервале составов, особенно вблизи и за пределами эвтектических точек, практически отсутствуют. Более того, для ряда перспективных комбинаций, включая отдельные составы в системах Bi-Li, Sn-Li и Sn-Na, какие-либо экспериментальные данные по поверхностным свойствам в открытой литературе на текущий момент не обнаружены.

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

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

Цель и задачи исследования

Цель диссертационного исследования – экспериментальное определение поверхностного натяжения расплавов систем висмут-литий, олово-литий и олово-натрий вблизи точек эвтектики, а также их краевых углов смачивания поверхностей конструкционных реакторных сталей, пригодных к применению в ядерной и термоядерной энергетике.

Для реализации цели диссертационного исследования, были поставлены следующие задачи:

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

Научная новизна

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

олова и 19-ти его расплавов, содержащих от 0,06 до 5,00 ат. % натрия, что позволило построить концентрационную зависимость ПН для указанного диапазона составов.

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

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

Теоретическая и практическая значимость

1. В ходе выполнения диссертационного исследования было осуществлено техническое совершенствование ряда приборов и экспериментальных устройств, что привело к следующим принципиальным преимуществам:

- появилась возможность исследовать ранее труднодоступные сплавы с участием лития;
- существенно возросли точность и воспроизводимость экспериментальных данных;
- достигнуто заметное сокращение расхода материалов и продолжительности опытов.

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

3. Полученные экспериментальные данные способны существенно обогатить фундаментальные представления о поверхностных явлениях в металлических системах, т.к. они позволяют:

- углубить понимание механизмов межфазного взаимодействия в двойных расплавах;
- расширить теоретические модели, описывающие поведение поверхностного натяжения и смачиваемости в многокомпонентных металлических системах;
- создать методологическую основу для дальнейших исследований в области теплофизики и физики конденсированного состояния.

4. Результаты работы обладают выраженным прикладным потенциалом в ключевых технологических областях, таких как:

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

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

Методология и методы исследования

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

1. Автоматизированная система измерения ПН на основе программного пакета «*SigmaDrop*» для метода «большой» капли. Автоматизация позволила снизить погрешность измерений, ускорила обработку результатов эксперимента, повысила воспроизводимость результатов.
2. Измерения ПН и угла смачивания выполнялись в вакууме и аргоновой атмосфере с контролем чистоты среды, что исключило окисление образцов и обеспечило воспроизводимость условий. Оценка погрешности: $\pm 2\%$ для ПН, $\pm 1,5\%$ для угла смачивания.
3. Расчеты адсорбционных процессов и распределения компонентов сплавов проводились с помощью программного комплекса «*MathCAD*» что позволило количественно оценить распределение компонентов в межфазном слое, определить долю каждого из компонентов, а также сравнить экспериментальные и теоретические результаты.

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

Основные положения, выносимые на защиту

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

4. Политермы краевого угла смачивания с пороговой температурой для систем «расплавы Sn и Sn + 15 ат. % Li – сталь 12X18H9T» и «расплав Pb-Bi – сталь 12X18H10T».

Степень надежности и достоверности результатов работы

Достоверность результатов диссертационного исследования подтверждается комплексом взаимосвязанных факторов:

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

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

3. Метрологическая надежность оборудования:

- разработанные и модернизированные приборы прошли официальную поверку метрологической службы КБГУ;

- ряд устройств защищен авторскими свидетельствами;

- для обработки данных применен программный пакет «*SigmaDrop*», обеспечивающий высокую точность определения теплофизических свойств жидкометаллических систем.

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

Личный вклад автора

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

Диссертационная работа представляет собой итог индивидуальной научной деятельности автора, включая:

- разработку и совершенствование экспериментальных методик;
- модернизацию измерительных приборов;
- проведение экспериментальных исследований по изучению поверхностного натяжения бинарных сплавов.

Экспериментальные исследования выполнены автором лично при содействии магистрантов и сотрудников лаборатории «Физика межфазных явлений в расплавах». При этом автор несет полную ответственность за планирование, организацию, интерпретацию данных и формулировку выводов.

Апробация результатов диссертационной работы

Ключевые научные результаты диссертационного исследования были апробированы в ходе выступлений на международных и всероссийских научных симпозиумах и конференциях, среди которых:

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

Публикации

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

Структура и объем диссертационной работы

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

ГЛАВА I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ИХ СМАЧИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОТНОСИТЕЛЬНО КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Актуальность исследования поверхностного натяжения расплавов щелочных металлов связана с развитием физической химии и материаловедения, а также их применением для решения прикладных инженерных задач. В связи с этим особенно востребованы экспериментально обоснованные зависимости ПН в широком диапазоне температур и концентраций. Подобная информация особенно необходима при конструировании химических источников тока, эффективность работы которых прямо зависит от условий межфазного взаимодействия. Не менее важна она и при создании фотоэмиссионных элементов на основе соединений щелочных металлов, где поверхностные характеристики расплава определяют характер и стабильность эмиссионных процессов.

Изучение щелочных металлов не случайно привлекает столько внимания научного сообщества. Их мощный восстановительный потенциал открывает широкие возможности для материаловедения. Даже крошечные примеси таких металлов способны заметно менять физико-химические характеристики сплавов и расплавов. Например, такие добавки могут радикально скорректировать поверхностные и объемные свойства расплава, спровоцировать фазовую неустойчивость или задать направление диффузионным процессам в зоне фазового контакта. В итоге это напрямую отражается на механических свойствах готового материала [16].

Но ценность подхода не ограничивается лишь пониманием этих эффектов. Он дает инженерам реальный инструмент, с помощью которого можно не только прогнозировать поведение сплавов в реальных технологических условиях, но и целенаправленно «настраивать» их состав под конкретные задачи. А еще работа углубляет наши представления о том, как температура влияет на стабильность межфазных границ. Эти знания, крайне востребованы в высокотемпературных производствах. Также, эти

закономерности изменения ПН оказываются незаменимыми при разработке оптимальных теплоносителей для АЭС и других ядерных энергетических установок.

1.1. Анализ современного состояния экспериментальных работ по изучению поверхностного натяжения жидких металлов (Ga, Pb, Bi, Sn, Na, Li)

Вопрос о температурной зависимости ПН чистого металла изучался не раз. В литературе имеются обзоры по отдельным элементам [17-23], но экспериментальные работы в этой области продолжаются. Особенность последних работ – переход к образцам высокой степени чистоты и совершенствованию экспериментальной базы. Вместе с тем полученные результаты носят фрагментарный характер и нуждаются в интерпретации. Целью настоящего раздела является системный обзор и анализ литературных данных о температурной зависимости ПН для изучаемых жидких металлов (Ga, Pb, Bi, Sn, Na, Li). Галлий и его интерметаллиды широко изучаются в связи с полупроводниковыми свойствами, что определяет их использование в фотоэлектрических приборах. Например, арсенид галлия устойчив к космическому излучению, что делает его ценным материалом для солнечных батарей в космической технике. Сплавы на основе галлия применяются в качестве припоев для пайки разных материалов при низких температурах, в качестве теплоносителей в высокотемпературных приборах. Особую ценность представляет применение жидкого галлия и его легированных систем в качестве теплоносителя в реакторах нового поколения с повышенными требованиями к безопасности [24, 25].

При этом анализ научной литературы выявляет существенный дефицит исследований, интерес которых связан с ПН жидкого Ga в различных газовых средах [26-41]. Точность имеющихся данных нельзя считать удовлетворительной. Основными причинами этого служат применение экспериментальных подходов, не адаптированных для регистрации скоростных изменений ПН при

адсорбционных процессах, а также использование приборов с техническими недостатками, например, измерительных элементов на стеклянных шлифах для регулирования состава газовой фазы, что недопустимо при работе с высокоактивными жидкими металлами, отсутствие согласованности между результатами разных исследований, что затрудняет формирование целостной картины поведения галлия на границах раздела фаз.

Пионерская работа Ричардса и Бойера [26] зафиксировала ПН Ga на уровне 358 мН/м (303 К, атмосфера CO_2), в то время как современное исследование методом висячей капли (*pendant drop*) [27] для сред H_2 и CO_2 при 303-313 К дает значительно более высокое значение – порядка 735 мН/м.

В исследовании [29] представлены данные по измерению ПН галлия в азотной атмосфере с использованием метода висячей капли в температурном диапазоне 4-40 °С (рис. 1.1).

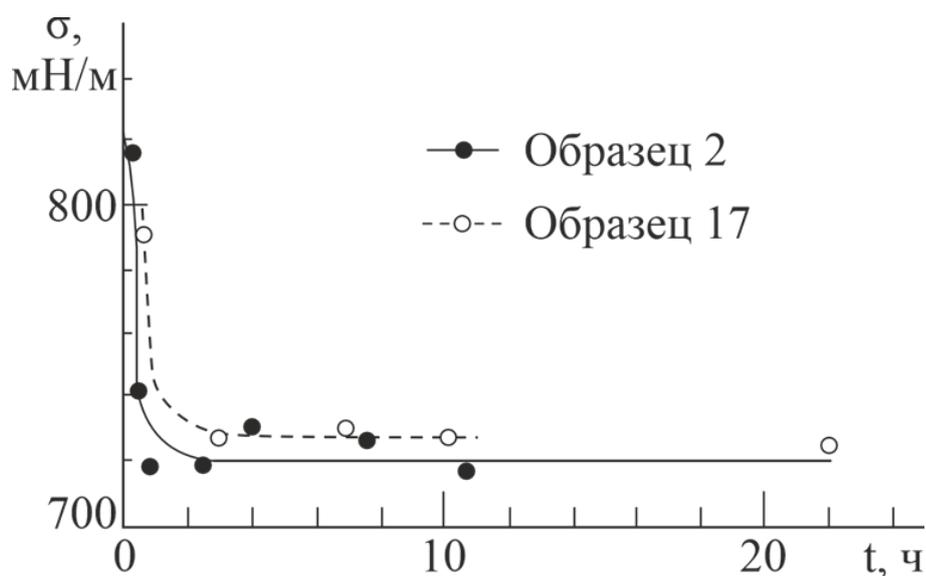


Рисунок 1.1 – Поверхностное натяжение двух образцов в зависимости от времени [29]

Эксперимент включал наблюдение за двумя образцами высокочистого галлия (из общего числа 20 исследованных капель). Для формирования капель применялся шприц с пирексовым наконечником (внутренний диаметр 1 мм, внешний – 2 мм). Ключевые результаты заключались в следующем:

- начальные значения ПН при 40 °С составили 818 и 792 мН/м для двух образцов;
- через 15 минут экспозиции в азоте наблюдалось снижение ПН;
- спустя 1,5-2 часа величина стабилизировалась на уровне 723 мН/м и оставалась неизменной до окончания (10 и 22 часа соответственно).

Методология работы [29] имеет существенные изъяны, снижающие достоверность выводов. К ним относятся малое число экспериментальных точек, прежде всего в начальной стадии процесса, а также качественный, а не количественный характер представленных зависимостей. Кроме того, резкий эффект от N₂ на ПН Ga, описанный авторами, вероятно, объясняется примесями высокой активности в использованном газе.

В публикациях [30-32, 36] представлены результаты системного анализа ПН легкоплавких металлов, включая Ga, в различных газах. Методика заключалась в последовательном проведении опытов в вакууме и газовой фазе (при давлении $p \sim 720$ торр) по методу «большой» капли. Температура в ходе опытов поддерживалась на уровне 333 К. Расчет значений ПН осуществлялся с опорой на методику и таблицы, предложенные Хантадзе и соавторами [2, 42]. Сегодня все эти инструменты можно считать несколько устаревшими. Погрешность выполненных измерений оценивалась примерно в 1 %.

Важно подчеркнуть, что авторы исследований [30, 31] столкнулись с объективными ограничениями, т.к. в тот исторический период отсутствовали достаточно совершенные ЭВМ и видеооборудование. Данный подход исключал возможность высокоскоростной регистрации поведения капель жидкого Ga и, как следствие, накопления репрезентативного статистического массива данных о динамике ПН в ходе адсорбции. Хотя к восьмидесятым годам прошлого века уже были доступны технологии скоростной фото- и киносъемки, пригодные для решения этой задачи, авторы работ [30, 31] использовали стеклянные фотопластинки формата 9×12 см. Этот носитель был рассчитан на статичные объекты и оказался непригоден для изучения быстрых изменений ПН из-за адсорбции. Ключевой проблемой стала чрезмерная трудоемкость процесса, т.к. ручная смена кассет занимала много времени, ограничивая скорость съемки

считанными кадрами в минуту. Результаты, полученные в работах [30, 31], визуализированы на рисунке 1.2. Там представлен график, отображающий зависимость ПН от возраста капли в вакууме при постоянной температуре 333 К. Анализ графика показывает, что в первые две минуты после старта измерений в вакууме авторам удалось зафиксировать лишь одну-две фотографии образцов Ga.

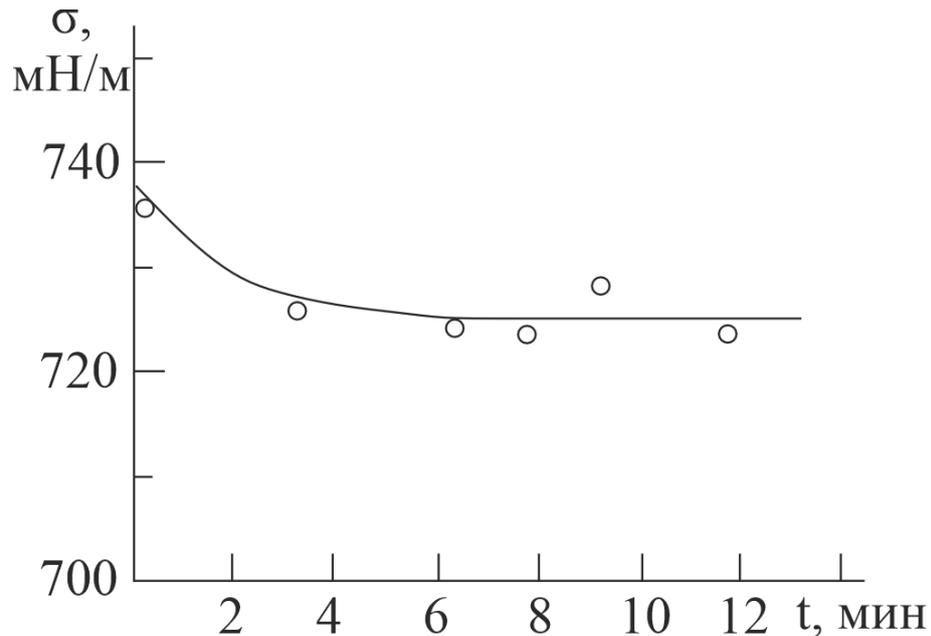


Рисунок 1.2 – Поверхностное натяжение галлия при 60 °С в зависимости от возраста капли в вакууме [30, 31]

Обоснованность заключения о снижении ПН Ga на 10 мН/м, сделанного в исследованиях [30, 31], вызывает вопросы ввиду ограниченности приведенных экспериментальных доказательств. В частности, на изотерме ПН в первые минуты процесса адсорбции молекул азота на поверхности металла зафиксировано лишь две экспериментальные точки, что явно недостаточно для достоверных обобщений. Кроме того, следует учитывать физико-химические особенности чистых металлов. В условиях высокого вакуума равновесное значение ПН устанавливается крайне быстро, как правило, в течение нескольких секунд. Это дает нам основание утверждать, что наблюдаемое снижение ПН галлия в вакууме могло быть обусловлено двумя факторами: недостаточным

уровнем вакуума в измерительной ячейке и завышенной оценкой авторами точности проведенных измерений.

В исследовании [33] неоднократно проводились измерения температурной зависимости ПН галлия с использованием различных экспериментальных установок. В ходе первого цикла измерений была выявлена нелинейность политерм. Так, на отрезке от точки плавления до 423 К величина ПН оставалась постоянной, тогда как последующий нагрев вызывал ее монотонное снижение. Аппроксимация экспериментальных данных позволила получить следующее эмпирическое уравнение:

$$\sigma = 707 - 1,2 \cdot 10^{-3}(T - 303) - 9,0 \cdot 10^{-5}(T - 303)^2.$$

В ряде работ [38-41] также зафиксирована нелинейность политерм ПН галлия. Так, авторы [39] связывают этот факт с изменением координационного числа в интервале температур выше плавления [43]. В противовес этому, в исследовании [33] использовались особо чистые металлы, что заставило искать объяснение нелинейности в другом. Поскольку ПН крайне чувствительно к загрязнениям и условиям эксперимента [44], в [33] была кардинально пересмотрена процедура подготовки установки. Перед началом измерений система проходила этап интенсивной термовакуумной обработки, т.е. нагрев прибора до 793 К и отдельный прогрев кварцевых контейнеров с металлом до 1073 К. Применение данной методики позволило выявить, что для образца Ga в чистом виде зависимость является однозначно линейной и имеет вид:

$$\sigma = 719 - 0,061(T - 303) \text{ мДж/м}^2.$$

Поверхностное натяжение олова изучали многие научные группы. При этом каждый научный коллектив привносил что-то свое, используя собственные экспериментальные подходы. Благодаря этому накопилась солидная база данных о том, как этот параметр ведет себя в разных условиях.

Особого доверия заслужил метод «большой» капли. Он неоднократно подтверждал свою надежность, поэтому его взяли за основу в ряде исследований [30, 45-48]. Параллельно другие коллективы (работы [33, 49, 50]) применяли

метод максимального давления в газовом пузырьке. Такое разнообразие подходов дало возможность сопоставить две методологии и оценить их сильные и слабые стороны.

Немаловажную роль играли и условия экспериментов. Например, в исследованиях [45] и [46] измерения проводили в защитной среде гелия. Это помогало избежать окисления поверхности жидкого металла и получить более чистые данные. В [46] получили эмпирическую формулу для интервала температур от 503 до 1783 К. Она имеет вид: $\sigma = 563 - 7,1 \cdot 10^{-2} \cdot (T - T_{пл})$.

В работе [47] также измерили ПН для Sn марки ОВЧ. Так, при температуре 1073 К $\sigma = 510$ мН/м, а температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0,92$ мН/(м·град) для 1073-1913 К. Полученные значения ниже аналогичных данных в других работах, что, вероятно, связано с различиями в степени очистки образца и методике измерений.

Поверхностное натяжение чистого олова марок ОВЧ (содержание примесей 0,01%) при температуре 553 К в водороде по [30] оказалось равным $\sigma = 510$ мН/м. Значение меньше, чем полученное при 505-1473 К в вакууме для олова марки ОВЧ в работе [45]. В ней при исследовании в интервале температур 505-1473 К получены начальное значение поверхностного натяжения $\sigma_0 = 540$ мН/м и температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0,92$ мН/(м·град). Относительная погрешность измерений поверхностного натяжения составила 2,5 %, что подтверждает приемлемую точность результатов.

Метод максимального давления в газовом пузырьке, примененный в работе [49], позволил вывести собственное уравнение политермы поверхностного натяжения олова $\sigma = 552 - 0,167 \cdot (T - T_{пл})$. В свою очередь, исследование [46] представило альтернативную зависимость для интервала температур от температуры плавления до 973 К $\sigma = 524 - 0,073 \cdot (t - 360)$. А полученная в [33] температурная зависимость поверхностного натяжения олова ОВЧ-000 можно аппроксимировать линейной функцией вида

$\sigma = (542 \pm 2) - (0,068 \pm 0,004)(T - 505)$ мДж/м² в пределах допустимой погрешности проводимого эксперимента. Разница в итоговых уравнениях прямо указывает на влияние выбора методика на конечный результат.

Изучение воздействия газовой среды на ПН олова вышло на новый уровень благодаря методу «большой» капли и работам [44, 51, 52]. В исследовании [44] в широком температурном диапазоне (от $T_{пл}$ до 1473 К) сопоставили три принципиально разных условия – это глубокий вакуум, смесь He + 5% H₂ и гелиевую среду с O₂ разной концентрации. Выяснилось, что в отсутствие кислорода зависимость ПН хорошо аппроксимируется уравнением $\sigma = 581 - 0,13 \cdot (t - 232)$ (погрешность ± 1 %). Однако добавление кислорода кардинально меняет картину особенно вблизи точки плавления, где ПН падает до 470 мН/м.

Подтверждение поверхностно-активных свойств кислорода нашли в работе [51]. Там же для интервала 1073-1273 К в атмосфере Ar + 3% H₂ получили $\sigma = 570 - 70,108 \cdot (T - T_{пл})$. Предложенная авторская модель в [52] дала результат $\sigma = 545,6 - 0,072 \cdot (T - T_{пл})$ и углубила понимание роли влияния окислительной среды на ПН.

Интересны также работы [48, 53], где метод «большой» капли дополнили ОЖЕ-спектроскопией. В [53] поверхность капли Sn предварительно очищали ионной бомбардировкой, а затем измеряли ПН. Экспериментальные данные в интервале от $T_{пл}$ до 873 К подчинялись линейному закону вида $\sigma = 613 - 0,17 \cdot (T - T_{пл})$. В [48] получили похожую линейную аппроксимацию $\sigma = 645 - 0,16 \cdot (T - T_{пл})$ для диапазона от точки плавления до 673 К. Однако стоит учитывать, что эти результаты получены в неравновесных условиях, т.к. из-за постоянной откачки газа и сравнительно большого размера вакуумной камеры относительно образца могли возникнуть искажения, которые нужно принимать во внимание при анализе данных.

На рисунке 1.3 представлен свод ключевых литературных данных по поверхностному натяжению висмута, накопленных за период с 1920 года до

современности. Соответствующие рекомендуемые значения ПН для Вi систематизированы в таблице 1.

Анализ графика (рис. 1.3) позволяет выявить существенный разброс экспериментальных результатов, полученных различными исследовательскими группами за последние сто лет. Метод максимального давления в газовом пузырьке, использованный авторами работы [54], позволил выявить нетипично низкое значение ПН для висмута. Так, при 673 К оно составило 310 мН/м.

В работе [55] представлены результаты, которые показывают абсолютно противоположную тенденцию. Так, максимальное значение ПН при температуре 544 К достигало 474 мН/м. В данном исследовании использовался метод «большой» капли. Полученные экспериментальные данные (от 310 до 474 мН/м) показывают, что методики измерений и условия эксперимента заметно влияют на значения ПН висмута.

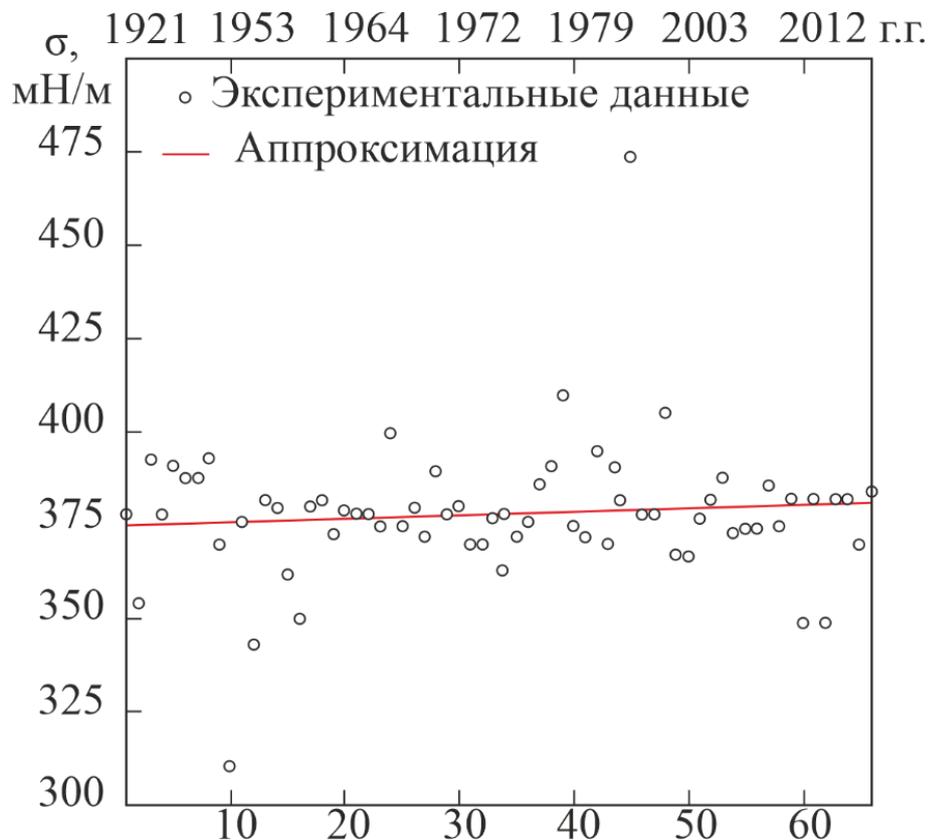


Рисунок 1.3 – Основные литературные данные поверхностного натяжения висмута, полученные с 1920 г. по настоящее время

В исследовании [58] с применением метода «большой» капли были выполнены измерения поверхностного натяжения жидкого свинца в широком температурном диапазоне – от 600,5 до 1150 К. В ходе эксперимента использовались подложки из двух материалов – графита и алюминия. Особое внимание уделялось влиянию кислородсодержащей атмосферы. Так опыты проводились при различной концентрации кислорода в газовой среде. По итогам серии измерений авторы вывели эмпирическую зависимость, адекватно описывающую полученные данные. Эта зависимость представлена линейным уравнением

$$\sigma = (444,2 \pm 1,0) - (9,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}(T - T_{пл}).$$

Примечательно, что исследователи пришли к выводу об отсутствии существенного воздействия O_2 на поверхностное натяжение жидкого Рв. Даже при полном насыщении жидкой фазы кислородом заметных изменений параметра зафиксировано не было.

Таблица 1 – Обобщенные литературные данные $\sigma(T)$ для жидкого Вi
(рекомендуемые значения)

№	Автор (ы), год публикации, источник	$\sigma(T)$, (мН/м)	Примечания
1	Ниженко В.И., Флока Л.И. 1981 [17]	$\sigma(T) = 375 - 0,077(T - T_{пл})$	Рекомендуемые величины σ и $d\sigma/dT$ даны исходя из характеристик использованных образцов и условий измерений ПН. Погрешность измерения ПН ~2,5 %
2	Keene B.J. 1993 [18]	$\sigma(T) = 382 - 0,08(T - T_{пл})$ $\sigma(T) = 389 - 0,097(T - T_{пл})$	Средние величины ПН Вi, полученные методом большой капли (лит. данные к 1993 г.) Средние значения ПН, полученные методом максимального давления в газовом пузырьке (усреднение по 4-м наиболее высоким значениям ПН Вi из лит. данных к 1993 г.)
3	Popel S.I. 1994 [19]	$\sigma(T) = 349 - 0,076(T - T_{пл})$	Образцы висмута высокой чистоты (99,9999 %)
4	Iida T. 1994 [20]	$\sigma(T) = 382 - 0,08(T - T_{пл})$ $\sigma(T) = 389 - 0,097(T - T_{пл})$	Усредненное по литературным данным ПН Вi, полученным к 1994 г.
5	Alchagirov A.B. et. al. 2001 [23]	$\sigma(T) = 390 - 0,077(T - T_{пл})$	Из анализа литературных данных ПН висмута, полученных к 2000 г.
6	Mills K.C., Su Y.C. 2006 [21]	$\sigma(T) = 382 - 0,08(T - 544)$	–
7	Handbook on Lead– Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, 2007 [56]	$\sigma(T) = 382 - 0,08(T - T_{пл})$	–
8	Sobolev V. 2010 [22]	$\sigma(T) = 384 - 0,081(T - T_{пл})$	Погрешность измерений ПН 0,8 %.
9	Aqra F., Ayyad A. 2011 [57]	$\sigma(T) = 388 - 0,274(T - T_{пл})$	Расчеты ПН жидкого Вi на основе статистической термодинамики

В приведенной ниже таблице собраны рекомендуемые данные из литературы по ПН чистого Pb.

Таблица 2 – Обобщенные литературные данные о ПН чистого Рb
(рекомендуемые значения)

Автор (ы), год публикации	$\sigma(T)$, (мН/м)
Nizhenko V., Floka L. 1981 [17]	$\sigma(T) = 455 - 0,085(T - T_{пл})$
Popel S.I. 1994 [19]	$\sigma(T) = 470 - 0,085(T - T_{пл})$
Brandes E., Brook G. 1999 [21]	$\sigma(T) = 468 - 0,13(T - T_{пл})$
Alchagirov B.B. 2001 [22]	$\sigma(T) = 470 - 0,08(T - T_{пл})$
Mills K., Su Y. 2006 [23]	$\sigma(T) = 457 - 0,11(T - T_{пл})$
Sobolev V. 2010 [58]	$\sigma(T) = 451 - 0,113(T - T_{пл})$

Результаты экспериментальных исследований ПН Li содержатся в ряде публикаций [59-64]. В частности, в работе [59] для определения ПН жидкого Li в температурном интервале 463-773 К был использован метод максимального давления в газовом пузырьке. Эксперимент проводился с образцом высокой чистоты (не менее 99,95 % основного металла). С учетом всех потенциальных источников погрешностей максимальная относительная ошибка измерений составила около 8 %. Полученные данные были аппроксимированы линейным уравнением $\sigma(T) = 461,28 - 0,14 T$, в котором T – температура образца (К), σ – поверхностное натяжение (мН/м). Так, при температуре плавления Li его поверхностное натяжение составило 398 мН/м.

Аналогичный метод был использован в работе [60] для измерений σ лития в более высокотемпературном интервале – от 1200 до 1600 К. Полученные результаты продемонстрировали хорошее соответствие с данными из [61] в области, близкой к температуре плавления. После обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов в диапазоне 560-1580 К была выведена следующая зависимость $\sigma(T) = 473,8 - 0,163 T$. Для верификации результатов авторы [60] дополнительно провели серию измерений в низкотемпературной области, подтвердив удовлетворительное совпадение с данными [61] вблизи температуры плавления.

Метод максимального давления в газовом пузырьке также применялся в исследовании [59] при изучении поверхностного натяжения как лития, так и натрия. Уникальной особенностью экспериментальной установки было то, что она позволяла одновременно фиксировать не только ПН, но и краевой угол смачивания. Эксперименты проводились в температурном интервале 470-890 К с использованием лития высокой чистоты (не менее 99,98 % основного металла). В работе [59] результаты измерений были аппроксимированы уравнением $\sigma(T) = 460 - 0,132 T$.

Анализ температурного коэффициента ПН в [59] показал его хорошее соответствие с данными [61], хотя он оказался несколько ниже значений, приведенных в [60, 63]. Однако в работе [61] следует отметить существенный методический недостаток. Так, для создания вакуума использовались масляные насосы. Это могло привести к диффузии паров масла в рабочую камеру и их адсорбции на поверхности щелочного металла. Подобное загрязнение потенциально способно оказать значительное влияние на точность измерений краевого угла смачивания, что необходимо учитывать при интерпретации полученных результатов.

В исследовании [62] представлены результаты определения ПН жидких щелочных металлов. Авторы использовали метод вытягивания образца из расплава. Для Li в качестве такого элемента применялся тонкий стержень (вместо пластины). Эксперименты с Li (чистота 99,5 %) были выполнены в температурном диапазоне 473-1200 К. Проведенный обзор и анализ результатов позволил установить характер зависимости $\sigma(T)$. На начальном участке (до 723 К) наблюдался плавный рост величины ПН с температурой. При повышении температуры наблюдалось закономерное снижение ПН и экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую $\sigma(T) = 481,84 - 0,14 T$. Однако исследователи предполагают, что на точность этих измерений могла повлиять недостаточная очистка поверхности лития и этот фактор нельзя сбрасывать со счетов.

Серьезный прорыв в изучении ПН лития связан с работой Тимрота и его коллег [64]. Они тоже применяли метод вытягивания из расплава пластины, но внесли в него важные усовершенствования. Главная сложность метода – это необходимость точно учитывать краевой угол смачивания. По этой причине исследователи разработали специальную конструкцию пластины с рамочным контуром. Эксперименты проводили с образцами из молибдена, тантала и нержавеющей стали. Это позволило одновременно фиксировать и поверхностное натяжение, и краевой угол смачивания.

Для чистоты эксперимента брали особо чистый литий (99,99 %). Измерения охватывали широкий диапазон от 700 до 1680 К. В итоге зависимость поверхностной энергии (в мДж/м²) от температуры удалось описать уравнением $\sigma(T) = 488 - 0,151 T$. По оценкам авторов, погрешность не превышала $\pm 1,5$ %, что говорит о высокой надежности методики.

Из всех щелочных металлов натрий изучен лучше всего. Разные научные группы исследовали его ПН с помощью самых разных методов. Например, в работе [65] применили метод веса капли. Чистый образец (99,92 %) испытывали в диапазоне 383-493 К. Результаты показали, что температурный коэффициент составил $d\sigma/dT = -0,1$ мН/(м · град). При температуре плавления получили значение $\sigma = 202$ мН/м, которое хорошо согласуется с более поздними измерениями других исследователей.

Альтернативный подход – метод измерения усилия, действующего на пластину, применялся в ряде работ [62, 66-69]. В частности, авторы исследования [66] вывели эмпирическую зависимость для поверхностного натяжения натрия, представив ее в виде уравнения $\sigma = (243 \pm 0,6) - (0,11 \pm 0,01) \cdot T$.

Таким образом, при помощи комплексной комбинации методов удалось построить сравнительно полную температурную зависимость поверхностного натяжения натрия и одновременно получить независимую проверку результатов разных групп авторов.

В работе [67] для натрия вблизи температуры плавления получены значения $\sigma = 193,6$ мН/м и $d\sigma/dT = -0,1$ мН/(м · град), а температурная зависимость ПН в интервале 373-473 К описывается уравнением $\sigma(T) = 230,7 - 0,1 T$.

Методом капиллярного поднятия жидкости, в работе [70] измерено ПН щелочных металлов. В частности, опыты проводились с натрием чистотой 99,982 %. Максимальная относительная погрешность измерений при высоких температурах составила ~3,6 %, а результаты измерений $\sigma(T)$ в области температур 673-1400 К описываются линейной зависимостью $\sigma(T) = 227,5 - 0,108 T$. Данные измерений в низкотемпературной области хорошо согласуются с результатами измерений [60, 61, 67], однако эти значения ПН во всем температурном интервале ниже данных [62], полученных методом вертикальной пластины.

В исследованиях ПН жидкого натрия, выполненных разными научными коллективами, заметное предпочтение отдавалось методу максимального давления в газовом пузырьке. Описание подобных экспериментов фигурируют в целом ряде работ [59-61], как один из ведущих экспериментальных инструментов. В частности, в работе [61] данный метод был применен для изучения натрия высокой чистоты (99,995 % основного элемента). В результате удалось установить значения ПН при температуре плавления, а погрешность измерений составила ± 2 %.

Существенно расширить температурный диапазон исследований позволило исследование [71], где ПН Na определялось иным способом. В этой работе применялся метод измерения усилия, который действовал на тонкую пластину при ее вытягивании из расплава (режим оттекания). В эксперименте использовались пластины из нержавеющей стали и особо чистые образцы натрия (99,99 % основного металла). Полученные в интервале 464-1144 К данные были математически обработаны и представлены в виде уравнения $\sigma(T) = 237 - 0,092 \cdot T$, где σ – поверхностное натяжение (мН/м), T – температура (К).

Работа [72] закрыла важный пробел в изучении поверхностного натяжения натрия. Авторы проанализировали данные из множества источников, отобрали самые достоверные и вывели универсальные значения для σ в точке плавления и температурного коэффициента ПН. Диапазон 300-1600 К и учет разнородных методик сделали модель надежной и готовой к использованию в качестве эталона для дальнейших исследований.

1.2. Экспериментальные данные о влиянии температуры и состава на поверхностное натяжение околоэвтектических расплавов бинарных систем (Pb-Bi, Bi-Li, Sn-Na, Sn-Li)

В изучении поверхностного натяжения расплавов с щелочными компонентами накопилось немало парадоксов. С одной стороны, современные технологии остро нуждаются в таких данных, особенно в широком диапазоне температур и концентраций. С другой стороны, даже микроскопические добавки щелочных металлов способны радикально менять поведение сплавов. Почему так происходит? Все дело в их уникальной реакционной способности, что отражено в работе [16]. И именно этот факт объясняет, почему щелочные металлы стали незаменимыми в ряде высокотехнологичных направлений – от создания продвинутых батарей до разработки теплоносителей для атомных реакторов.

Отдельного разговора заслуживают жидкие сплавы системы Sn-Na. Их потенциал огромен. Они могли бы стать основой для целого ряда инновационных решений в атомной энергетике и электронике. Но есть серьезное препятствие – мы до сих пор не располагаем полными данными об их физико-химических и теплофизических свойствах [9-13, 16, 22]. Этот пробел тормозит практическое внедрение. Поэтому критически важен комплексный анализ существующих исследований по ПН сплавов Sn-Na, как теоретических, так и экспериментальных [73-78]. Только так можно понять, где лежат главные проблемы, и наметить пути их преодоления.

В работе [73] теоретически исследовано поверхностное и термодинамическое поведение жидких бинарных систем с участием натрия (в частности, Sn-Na). Предложена статистическая модель с учетом слоистости приповерхностного слоя фазового контакта, допускающая учет образования комплексов типа Sn_mNa_n [12, 79]. Результатом расчета стала зависимость $\sigma(x)$ для Sn-Na-сплавов, приведенные на рисунке 1.4. Изотерма $\sigma(x)$ показывает две основные особенности: 1) наличие минимума и максимума; 2) в области низких концентраций натрия (до 5-6 ат. % Na в Sn) резкое падение σ до 40 мН/м.

Дополнительно проведенные расчеты $\sigma(x)$ для области составов, где Sn выступает в роли добавки к Na, показывают обратную зависимость. При введении Sn в Na величина ПН жидких сплавов возрастает, т.е. олово проявляет себя как инактивная добавка по отношению к натрию (рис. 1.4). Наблюдаемая зависимость находится в полном согласии с классическими критериями, описывающими поверхностную активность/инактивность элементов в бинарных металлических системах [80-82]. В этом случае, для разбавленных расплавов системы Sn-Na оба элемента демонстрируют поведение, соответствующее этим критериям. С учетом изложенного, можно сделать вывод, что расчеты изотермы ПН $\sigma(x)$, выполненные автором работы [73], являются обоснованными и согласуются с теоретическими представлениями о поверхностных свойствах бинарных расплавов.

Также для зависимости $\sigma(x)$ наблюдается закономерность, которая выражается в том, что в сплавах олова с низким содержанием натрия сначала достигается минимальное значение ПН, а после завершения этапа его снижения наблюдается дальнейшее увеличение доли натрия в составе, что приводит к росту ПН растворов. Вследствие этого на изотерме $\sigma(x)$ после зафиксированного минимума формируется максимум. Его положение на кривой соответствует сплавам, содержащим приблизительно 40 ат. % Na в Sn.

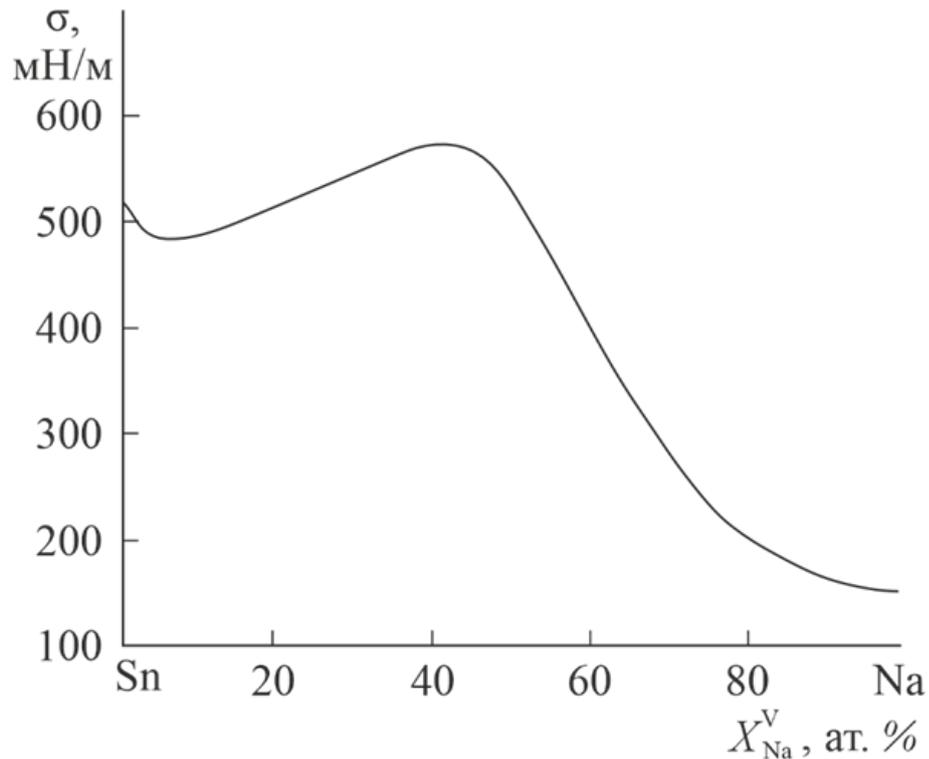


Рисунок 1.4 – Результаты теоретических расчетов $\sigma(x)$ сплавов системы Sn-Na при температуре 873 К [73]

В исследовании [74] представлены теоретические расчеты концентрационных зависимостей ряда теплофизических характеристик – вязкости, теплопроводности и поверхностного натяжения для нескольких бинарных металлических систем, включая сплавы Na-Sn. В основе методологии лежит подход, разработанный в работе [75] для однокомпонентных систем. В исследовании [74] его адаптировали для анализа бинарных систем.

Соотношения для описания теплофизических свойств были выведены из решения модифицированного уравнения Больцмана, которое служит основой модели Дэвиса (*H. Davis*) [75]. Используя эти соотношения, авторы [74] провели расчет изотермы ПН системы Sn-Na, результаты которого приведены в таблице 3. Графический анализ данных (рис. 1.5) демонстрирует следующие закономерности:

- удовлетворительное совпадение результатов трех независимых теоретических расчетов [73-75] наблюдается преимущественно в диапазоне составов с низким содержанием натрия – от 0 до 10 ат. % Na в Sn;
- в более широкой концентрационной области (65-100 ат. % Na в Sn) расхождения между изотермами ПН достигают значительных величин – 200 мН/м и более.

Цитируя авторов [74], можно отметить, что их расчетные данные «находятся в хорошем согласии с результатами расчетов, выполненных с использованием других теоретических подходов». Как нам кажется, подобное утверждение справедливо лишь частично. Существенные расхождения в высококонцентрированной области свидетельствуют о том, что рассчитанные зависимости $\sigma(x)$ авторами [73-75] имеют скорее качественный, нежели количественный характер.

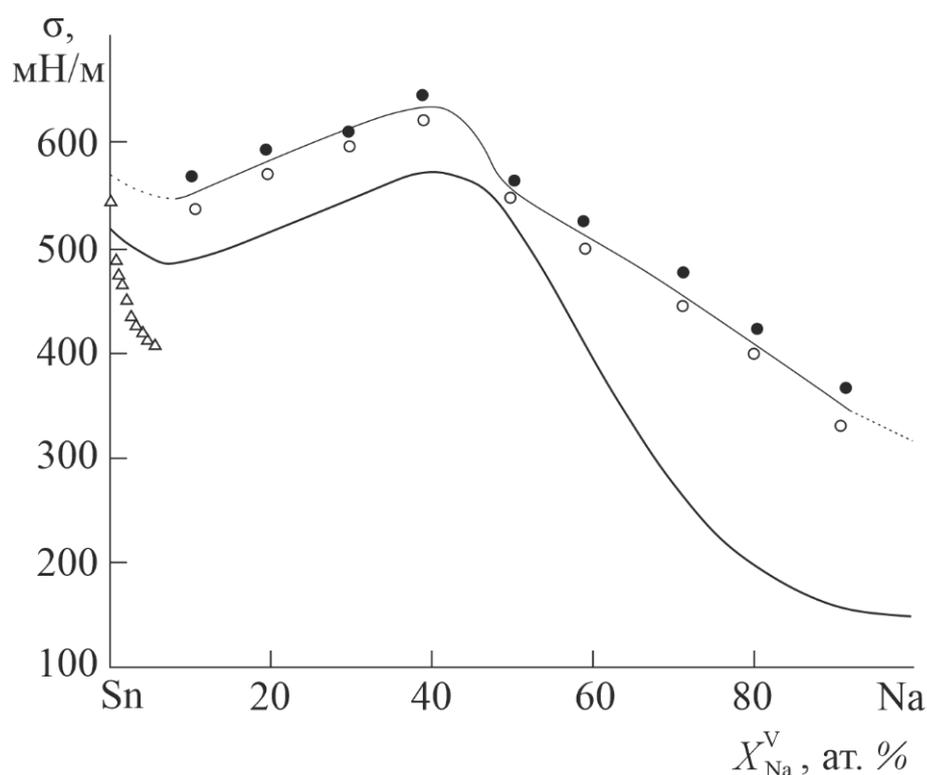


Рисунок 1.5 – Концентрационная зависимость ПН жидких сплавов системы Sn-Na при температуре 873 К: — [73], • [74], ○ [75], Δ [77]

Таблица 3 – Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН сплавов системы Sn-Na

Атомные доли Na в Sn	Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН чистых Sn, Na и их сплавов, (мН/м)		
	[73]	[74]	[75]
Sn	520 [20]	-	556,0
0,1	482	561,0	539,5
0,2	510	589,5	566,3
0,3	550	603,3	598,9
0,4	575	646,0	632,4
0,5	518	559,6	541,1
0,6	400	521,2	499,8
0,7	280	480,3	450,6
0,8	200	428,6	403,9
0,9	167	360,0	330,0
Na	154 [20]	194,0	199,0

Для анализа степени соответствия расчетных изотерм ПН системы Sn - Na экспериментальным данным обратимся к результатам исследований [76-78]. В работе [76] авторы сосредоточились на изучении влияния малых концентраций Na на ПН Sn. Для проведения экспериментов был выбран метод максимального давления в капле, а рабочий температурный диапазон составил 573-723 К. На подготовительной стадии авторы работы [76] выполнили серию опытов, сравнив значения ПН, полученные для спектрально чистого и технического Sn. Поскольку различия между двумя типами образцов оказались статистически незначимыми, в дальнейших исследованиях системы Sn-Na было использовано Sn технической чистоты.

Проведение эксперимента осуществлялось по 4-х этапной схеме. На первом этапе было приготовлено десять сплавов системы Sn-Na с концентрацией натрия от 0,03 до 4,6 ат. %. Далее синтез образцов проводился в вакууме с использованием специального стеклянного реактора. Для обеспечения достоверности данных измерения повторялись многократно. Каждая точка на итоговой изотерме соответствует среднему значению 3-4 независимых

экспериментов, в каждом из которых выполнялось от 7 до 10 отдельных замеров. Достоверность полученных данных определялась двумя параметрами [2], а именно случайной погрешностью (в пределах 0,5 мН/м) и систематической погрешностью $\pm 2,5$ мН/м, обусловленной погрешностью определения радиуса капилляра.

В исследовании [76] выявлен существенный методологический недостаток. Поскольку данные о плотности расплавов Sn-Na в литературе найдены не были, исследователи воспользовались разумным упрощением. Учитывая, что плотность Na значительно ниже, а его концентрации в сплавах малы, они приняли плотность расплава равной плотности чистого Sn. На этой предпосылке базируются все выполненные расчеты ПН.

Однако это упрощение представляется спорным в свете данных работы [83]. В ней продемонстрировано, что добавление всего до 5 ат. % Na приводит к снижению плотности эвтектического сплава Sn-Zn (исходная плотность которого сравнима с Sn) на 1,35%, что указывает на заметное влияние даже малых добавок Na. Этот показатель превышает допустимую погрешность измерений плотности в 10 раз [84], что ставит под сомнение корректность упрощенного подхода, примененного в исследовании [76].

В [76] приведены экспериментальные данные по концентрационной зависимости ПН десяти сплавов системы Sn-Na, которые удалось аппроксимировать уравнением $\sigma(x) = 532 - 38 \ln(24x + 1) + 14x$.

При анализе причин существенных расхождений между теоретическими предсказаниями и экспериментальными данными выделяются два ключевых момента: во-первых, Джайн (*K. Jain*) с соавторами [74] применили к бинарным металлическим сплавам модель [75], изначально созданную для однокомпонентных систем; во-вторых, расплавы бинарных систем *p*-элементов с участием щелочных металлов обладают сложной структурной организацией [11-13, 85, 86]. Согласно данным [80, 87], в таких расплавах возможно формирование кластеров, что способно оказывать заметное влияние на характер изотермы $\sigma(x)$ системы Sn-Na. Следует учитывать, что в этой системе образуется

порядка десяти интерметаллических соединений, часть из которых проявляет способность к полиморфным и эвтектическим превращениям.

Тем не менее в работах [73-75] удалось достичь значимых результатов. Так, во всех трех исследованиях были зафиксированы обе аномалии на изотермах ПН, причем аномалии имели синхронный характер и соответствовали одинаковым составам сплавов Sn-Na. Между тем, отсутствие экспериментальных данных о зависимости $\sigma(x)$ в широком концентрационном диапазоне не дает возможности однозначно подтвердить существование теоретически предсказанных аномалий [73-75] ввиду многообразия возможных причин их появления [88-91].

В научной литературе до сих пор отсутствуют сведения о температурных и концентрационных зависимостях ПН жидких сплавов на основе Вi с добавлением Li.

Особое место среди жидкометаллических теплоносителей для ядерных реакторов на быстрых нейтронах занимает свинец-висмутовая эвтектика (55,5 мас. % Вi, $T_{пл} \approx 398$ К [92]), которая отличается высокой пожаробезопасностью [93]. В отличие от многих аналогов эвтектический расплав $Pb_{45}Bi_{55}$ не вступает в интенсивные реакции с воздухом или водой [94 - 99], что полностью отвечает современным требованиям к безопасности ядерных энергетических установок, где приоритетны надежная защита и реализация принципов внутренней самозащищенности, особенно при тяжелых авариях. Надежная и продолжительная работа ЯЭУ с жидкометаллическими теплоносителями требует комплексного подхода. Он должен включать контроль над коррозионными процессами, вызванными взаимодействием материалов контура с теплоносителем, управление химическим составом защитных газовых сред и учет динамики поверхностных явлений на межфазных границах. Современные эксплуатационные практики направлены на минимизацию рисков за счет непрерывной очистки контура от продуктов коррозии и шлаков, строгой регулировки содержания кислорода для пассивации сталей, а также фильтрации теплоносителя и газа. Однако, несмотря на эти меры, вопрос влияния газовой

фазы на поверхностные характеристики жидкометаллических теплоносителей остается недостаточно изученным. Даже при столетней истории исследований (с конца XIX века) процессов окисления и поведения границы «расплав-газ», в научном сообществе отмечается дефицит достоверных данных о теплофизических параметрах и, что особенно важно, о молекулярных механизмах адсорбции в этой системе [29, 100-105]. В данном контексте ПН приобретает критическую значимость, поскольку является фактором, определяющим смачиваемость конструкционных материалов (от оболочек ТВЭЛов до стенок тепловых труб). От величины ПН напрямую зависит эффективность теплоотвода, что делает его одной из ключевых эксплуатационных характеристик любого жидкометаллического теплоносителя [6, 22, 56, 106].

На сегодняшний день накоплен значительный массив данных по ПН расплавленного Pb-Vi, систематизированный в монографиях, справочниках и научных публикациях [1, 22, 107-111]. Проведенный анализ свидетельствует о строгой зависимости ПН сплавов Pb-Vi от температуры и концентрации. Наблюдается однозначный тренд, который демонстрирует снижение ПН как с ростом температуры, так и с увеличением процентного содержания Vi. Данная тенденция носит непрерывный характер, плавно трансформируя свойства расплава от значений, характерных для чистого Pb, к параметрам жидкого Vi, причем температурные коэффициенты ПН для «низкотемпературных» [108] и «высокотемпературных» [112] диапазонов хорошо согласуются между собой. Вместе с тем выявлен существенный пробел, заключающийся в отсутствии данных о ПН в интервале температур 800-1000 К, который мог бы связать «низкотемпературные» и «высокотемпературные» области исследований системы Pb-Vi.

1.3. Современные достижения и текущие проблемы в изучении смачиваемости реакторных сталей жидкометаллическими теплоносителями

Экспериментальные исследования смачиваемости поверхностей вещества жидкими металлами ведутся давно и накоплен большой материал, позволивший установить ряд закономерностей в явлениях смачивания и растекания. Накопленные в литературе к началу 2000 г. основные сведения о смачиваемости жидкими щелочными металлами поверхностей чистых металлов и различных сталей были проанализированы в [113-115]. Они показали, что смачиваемость в системах с участием щелочных металлов изучена слабо, одной из причин которого являются экспериментальные трудности работы с высокоактивными щелочными металлами, исключающие всякий контакт с атмосферным воздухом и многими другими материалами.

Основное внимание нами уделяется новым результатам, полученным за последние два десятилетия по изучению смачиваемости поверхностей веществ жидким литием [116]. Из них, в первую очередь, будут отмечены значимые для теории и представляющие наибольший интерес для практики поиска материалов с хорошей и/или плохой смачиваемостью, т.е. с малыми или большими краевыми углами смачивания θ , условной границей между которыми принято считать $\theta=90$ угловых градусов. Теоретические основы и экспериментальные методы определения смачиваемости даны в [6, 114, 117].

В работе [118] рассмотрены несколько способов управляемого изменения (улучшения или ухудшения) смачиваемости жидким литием поверхностей различных материалов, в частности, в результате влияния температуры, степени шероховатости поверхностей, предварительным напылением тонких пленок и т.д. В этом исследовании показано, что при более высоких температурах краевые углы смачивания уменьшаются и приводят к улучшению смачиваемости. Улучшения смачиваемости достигается также покрытием поверхностей металлических подложек тонкими пленками лития, а достигаемый при этом эффект оказался зависящим от толщины пленок, оптимальные значения которых также

экспериментально определены. При одинаковой толщине покрытий из изученных материалов (Au, Ag, Al) наилучшая смачиваемость зафиксирована у подложек из золота. Напыляемые при этом пленки лития изучались в сверхвысоком вакууме, а их термическая стабильность контролировалась методом термопрограммируемой десорбции. Авторы показали, что ультратонкие литиевые пленки в контакте с подложками (из поликристаллических молибденовых пластинок) связаны намного прочнее, чем в объемных пленках Li и поэтому десорбируются при гораздо более высоких температурах (рис. 1.6 (а, б))

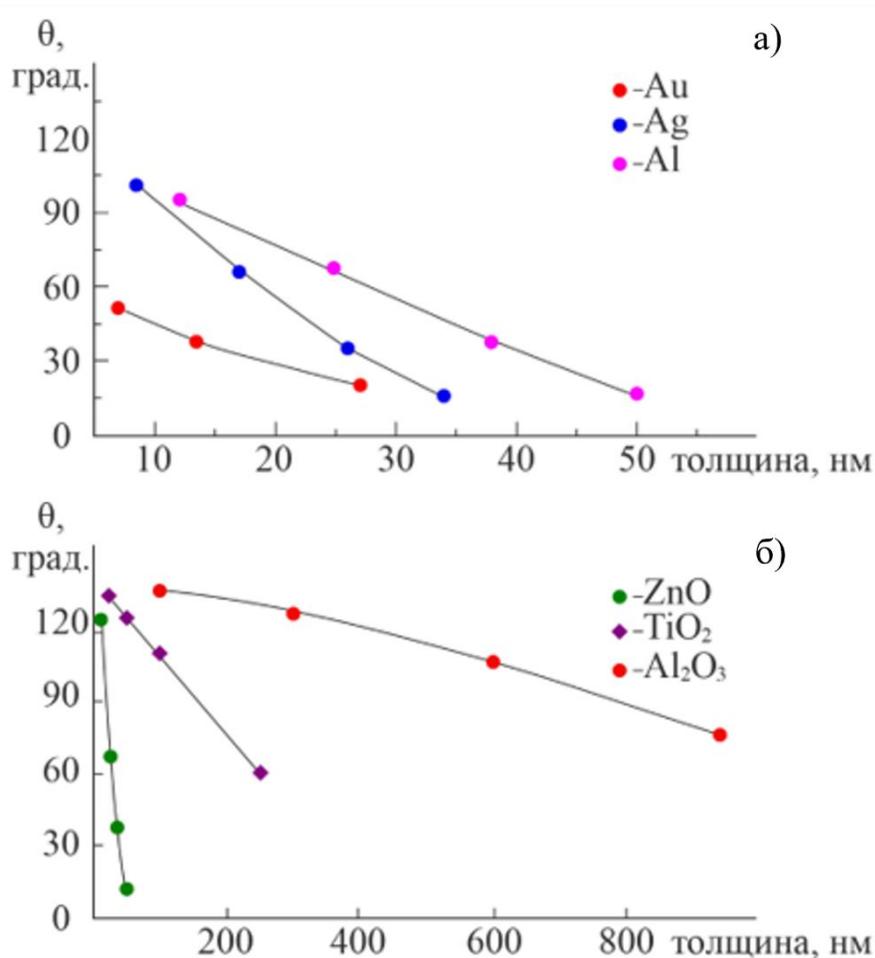


Рисунок 1.6 – Контактные углы смачивания жидким литием поверхностей титановых подложек:

- а) покрытых чистыми металлами (Au, Ag, Al) в зависимости от их толщины (нм);
 б) покрытых оксидами металлов (ZnO, TiO₂, Al₂O₃) в зависимости от толщины покрытия

По данным авторов [118] шероховатость поверхностей может настолько существенно влиять на смачиваемость, что может привести к резкому повышению литиефобности поверхностей твердых тел, явление, детально рассмотренные в [119, 120] и др.

В [121] изучены смачиваемости жидким литием поверхностей вольфрама, молибдена, тантала и стали марки 316 SS. Измерения контактных углов $\theta(T)$ осуществлялись в температурном интервале 473-600 К в вакууме $3 \cdot 10^{-4}$ Па. Но из-за высокой реакционной способности лития важно свести к минимуму скорость его окисления, которая при давлениях порядка 10^{-4} Па остается заметной. Поэтому по ходу опытов авторы через определенные промежутки времени (по мере повышения температуры) меняли образцы на новые, чтобы поверхность жидкой капли лития была свежей в моменты фиксации ее профиля.

В работе также были проведены эксперименты на образцах чистой нержавеющей стали по определению температуры ее смачивания, т.е. температуру, выше которой литий будет смачивать нержавеющую сталь, а ниже – нет. Согласно полученным результатам (рис. 1.7), температура смачивания литием стали 316 SS составила 588 К. Для снижения этой температуры на поверхность стали 316 был нанесен слой алмазоподобного углерода в надежде, что Li интеркалируя углерод, понизит температуру смачивания. Но при изученных температурах не удалось добиться смачиваемости литием нержавеющей стали с углеродным покрытием. Покрытие поверхности нержавеющей стали тонкой пленкой (2,5 мкм) испаренного лития перед нанесением капли лития привело к смачиваемости стали во всем исследованном диапазоне температур.

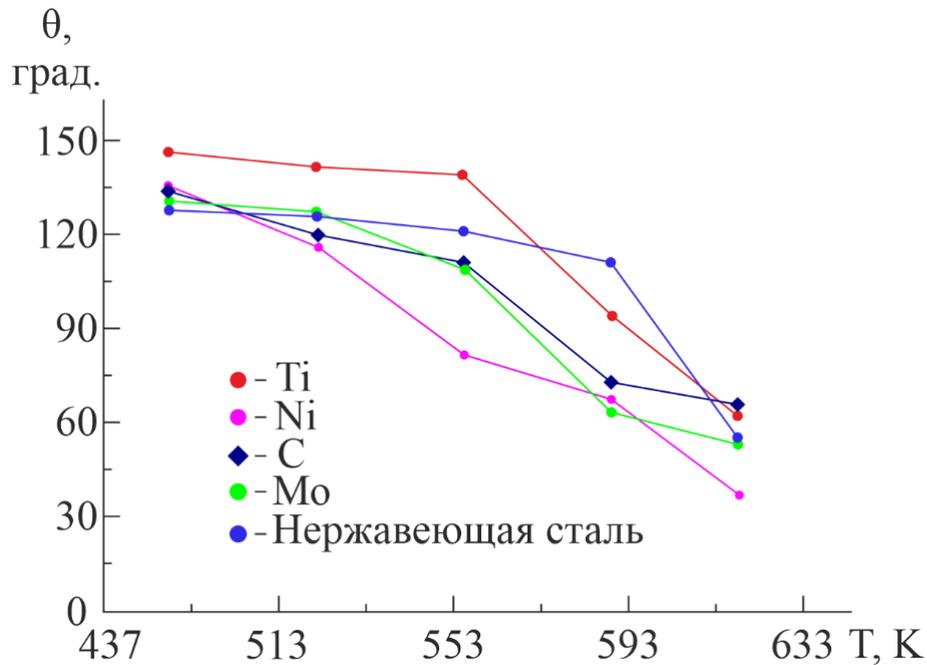


Рисунок 1.7 – Влияние температуры на контактные углы смачиваемости жидким литием различных подложек

Результаты измерений температурных зависимостей краевых углов $\theta(T)$ смачивания литием поверхности вольфрама при 473 К показали, что $\theta=130^\circ$, тогда как при 623 К краевой угол уменьшается и составляет 80° .

Было обнаружено, что очистка поверхности подложки плазмой, как и испарение тонкого слоя жидкого лития на поверхность перед выполнением измерений смачивания, также снижают температуру смачивания (рис. 1.8).

Например, для необработанного молибдена температура смачивания составила 600 К, то после ее обработки аргоновой плазмой в течение 120 минут она понизилась и достигла 500 К, при которой краевой угол смачивания $\theta(T)$ также уменьшился и стал равным 40° . Для поверхности вольфрама эксперименты проводились с обычным и дендритным образцами, однако температура смачивания у них оказались почти одинаковой.

Сопоставление этих результатов в целом показывает, температуры смачивания и краевые углы лития на вольфраме больше, чем у нержавеющей стали. Тантал оказался трудно смачиваемым, т.е. наиболее литиефобным из

изученных металлов, т.к. смачивание необработанного тантала не наблюдалось до температуры, превышающей 626 К, при этом не помогла также процедура очистки его поверхности аргоновой плазмой.

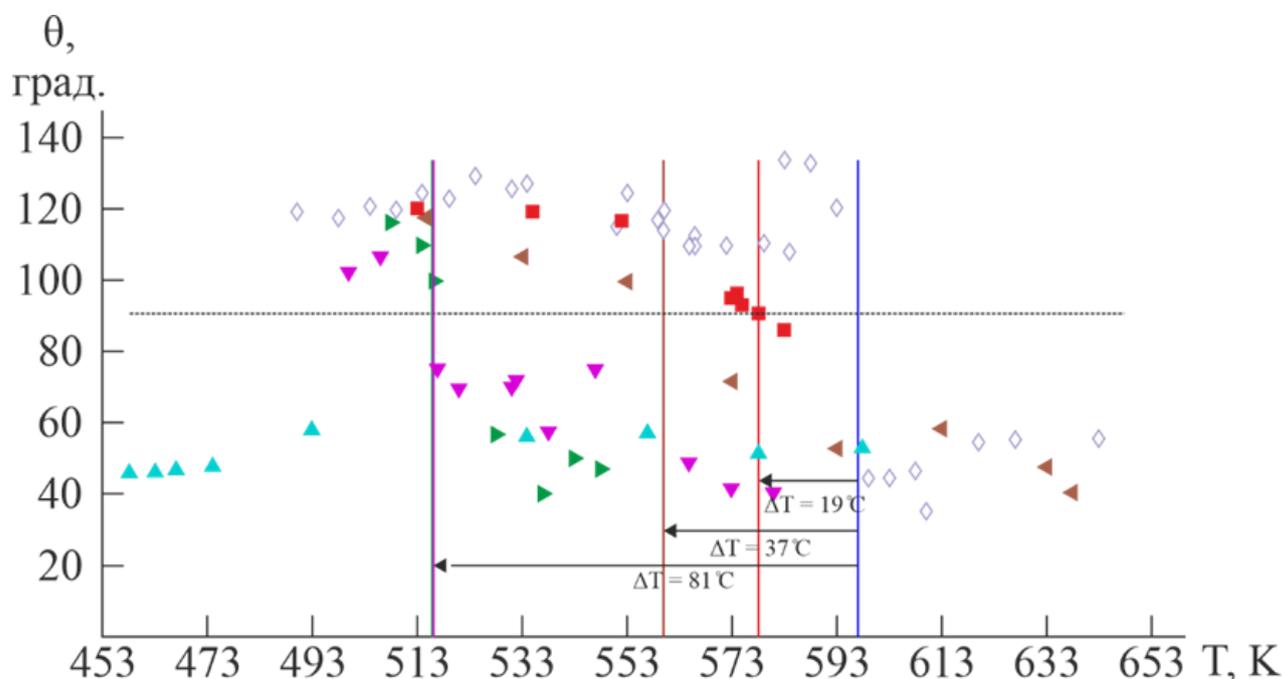


Рисунок 1.8 – Температурная зависимость величины контактного угла смачивания молибдена жидким литием для образца, обработанного аргоновой плазмой, в зависимости от продолжительности обработки:

■ – 30 мин, ◀ – 60 мин, ▼ – 90 мин, ► – 120 мин, ◊ – необработанный образец,
▲ – испарение лития

Как уже упоминалось, среди легкоплавких металлов, пригодных для пропитки капиллярно-пористых систем (КПС) защитных облицовок термоядерных реакторов, олово представляет значительный интерес [122, 123]. По ряду физико-химических параметров оно превосходит альтернативный вариант – литий. Ключевым достоинством Sn выступает его высокая устойчивость к коррозии. Именно это свойство позволяет создавать на стали, железе, алюминии, меди и иных материалах прочные антикоррозионные покрытия с отличной адгезией, не подверженные разрушению при деформациях.

Кроме того, добавка Sn положительно влияет на свойства широкого спектра металлических сплавов [97, 124].

С точки зрения ядерно-физических характеристик, жидкое олово отличается низкой степенью активации в широком температурном диапазоне ($300 < T < 1300^{\circ}\text{C}$). Еще один важный показатель – это верхний предел тепловых нагрузок. Для КПС с жидким оловом в стационарном режиме этот показатель достигает 18-20 МВт/м² [124].

Ключевое технологическое преимущество олова в сравнении с литием заключается в том, что его давление насыщенных паров ниже в тысячу раз. Данный факт напрямую ведет к повышению $T_{\text{кип}}$ (температуры кипения) и $T_{\text{кр}}$ (критическая температура), что создает предпосылки для применения олова в более жестких тепловых условиях. Однако подобное применение Sn лимитируется другим процессом – испарением с поверхности, поток атомов от которого способен привести к загрязнению плазмы. Несмотря на этот вызов, исследования [124] не исключают возможности интеграции олова в качестве материала первой стенки, обращенного к плазме термоядерных установок. Параллельно с этим, олово демонстрирует перспективность для работы в высокотемпературных режимах ЯЭУ, даже с учетом его коррозионной несовместимости с рядом конструкционных материалов. Наиболее показательным вариантом его использования является пропитка КПС на базе химически стойких и тугоплавких металлов – Mo и W. Результаты новаторских экспериментов [125], в ходе которых впервые проводились испытания КПС с оловянной пропиткой, служат практическим подтверждением данной концепции. Испытания проводились в условиях, имитирующих кратковременные воздействия плазмы на лимитер токамака с тепловой нагрузкой 18 МВт/м². Способность оловянных КПС работать в экстремальных условиях была подтверждена дальнейшими исследованиями. Серия экспериментов и комплекс расчетов авторов работ [126 - 130] позволили сделать однозначный вывод о том, что защитные плиты с такими системами выдерживают тепловые нагрузки величиной до 20 МВт/м².

При этом наблюдается отличная сходимость теоретических прогнозов с данными, полученными в ходе испытаний.

Одним из не до конца решенных вопросов остается характер температурной зависимости краевого угла смачивания $\theta(T)$ для систем с участием жидкого Sn и его соединений. Надежные данные в этой области отсутствуют как по отношению к сталям реакторного назначения, так и для компонентов КПС, чья работа связана с повышенными нагрузками [113, 114, 131-137]. В свою очередь, острой задачей в проектировании термоядерных установок продолжает оставаться выбор (или создание) тугоплавких материалов для облицовки, непосредственно обращенной к плазме и устойчивой к воздействию сверхвысоких температур (рис. 1.9).

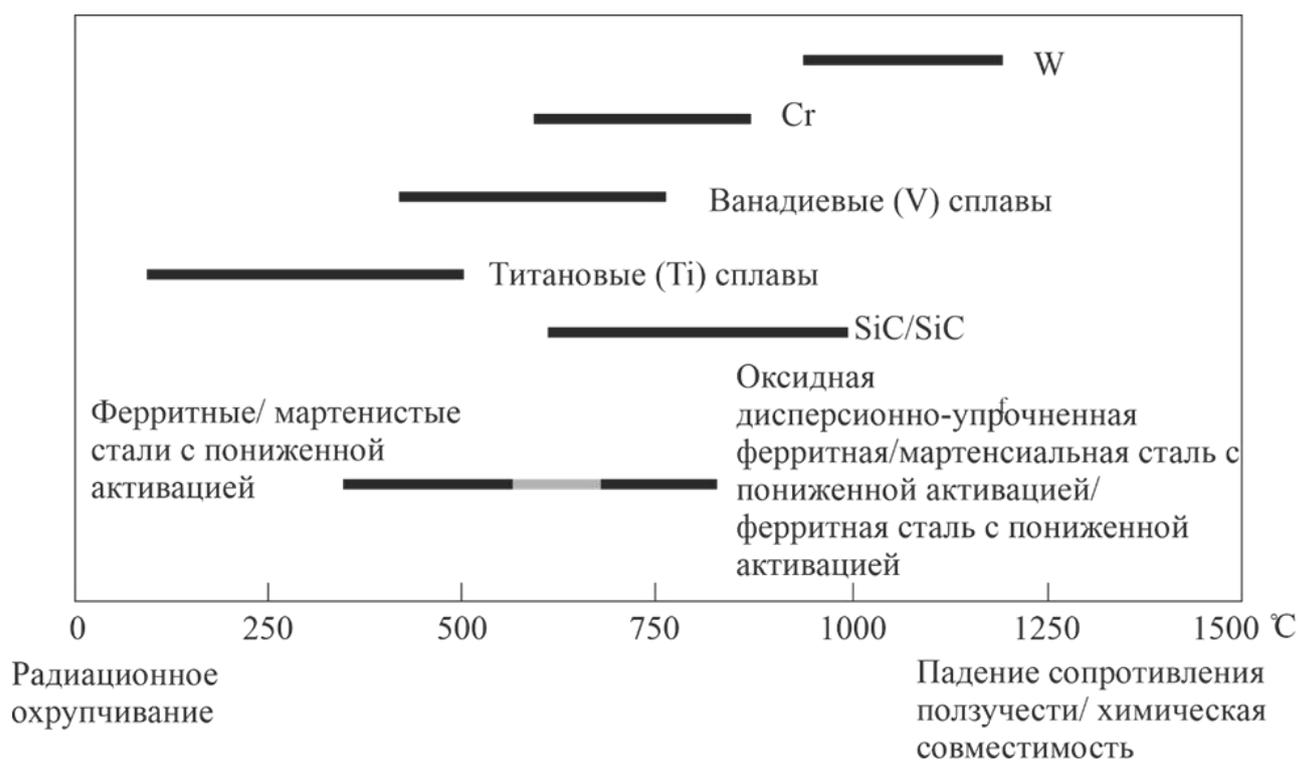


Рисунок 1.9 – Температурные «окна» для основных конструкционных материалов-кандидатов для применения в ТЭР

Литиево-оловянные сплавы (Li-Sn) – это возможная замена чистого Li в термоядерных реакторах. Их низкое давление паров (в сотни раз меньше, чем у Li [138]) делает такие материалы пригодными для работы в зонах прямого контакта с плазмой и высоких температур (первая стенка, дивертор). Но практическое применение требует дополнительных исследований. Особенно важно оценить долговременную стабильность под нейтронным облучением, циклическую стойкость при температурных колебаниях и структурные изменения в процессе эксплуатации. Только при таком комплексном подходе можно говорить о реальной долговечности Li-Sn-сплавов.

Значительным барьером для применения является склонность олова и литий-оловянных сплавов к интенсивному химическому взаимодействию при нагреве. В таких условиях они способны вступать в реакции с отдельными видами сталей, приводя к эрозии поверхностей защитных пластин первой стенки. Данный факт вызывает необходимость их периодической замены, что повышает эксплуатационные затраты и усложняет обслуживание установок. При этом в научной литературе отмечается недостаточная изученность жидких олово-литиевых сплавов [129-141]. В частности, слабо исследованы вопросы смачиваемости поверхностей, которые рассматриваются в данной работе. Надежность систем с проточно-пленочным течением (например, жидких лимитеров токамаков) определяется качеством смачивания рабочих поверхностей. Функция таких лимитеров заключается в удержании плазмы магнитным полем внутри камеры, создавая условия для синтеза. Однако их внутренние поверхности, обращенные к плазме и изготовленные из тугоплавких материалов (W, Mo, нержавеющей сталей), без дополнительной защиты не выдерживают длительного воздействия экстремальных температур и мощного излучения, необходимых для протекания реакции в течение необходимого времени [137, 140, 141].

1.4. Выводы к главе I. Постановка задач диссертационной работы

На основании анализа современных исследований поверхностного натяжения сплавов с щелочными металлами и их способности смачивать твердые поверхности, можно сформулировать следующие ключевые выводы:

1. Микродобавки щелочных металлов эффективно снижают ПН металла-растворителя. Данная закономерность указывает на значительную поверхностную активность таких примесей, которая усиливается по мере уменьшения ПН добавляемого щелочного металла.
2. В бинарных системах с щелочными металлами на зависимостях $\sigma(x)$ часто наблюдаются аномальные экстремумы (*min* и *max*). Однако их достоверность под вопросом из-за ограниченного числа точек, на которых строятся изотермы ПН.
3. Возможными причинами аномалий на изотермах $\sigma(x)$ могут являться технические ограничения измерительных ячеек, неоптимальность методик, а также нарушение фазового равновесия на границе «сплав – пар» из-за испарения летучих элементов.
4. Существующая база данных по ПН и смачиваемости двойных литиевых сплавов является неполной, т.к. эксперименты охватывают сосредоточены узкие интервалы составов (преимущественно с малым содержанием Li) и температур. Это прямо указывает на необходимость более масштабных и детализированных исследований. Отдельно стоит отметить, что экспериментальные данные для тройных сплавов, содержащих щелочные металлы, в настоящее время отсутствуют.
5. Успешное использование литий-оловянных сплавов в качестве материала для защитных покрытий первой стенки термоядерных установок является критически зависимым от глубокого понимания физико-химических аспектов смачивания. Центральное место в таких исследованиях занимает определение краевых углов смачивания, поскольку именно смачиваемость, выступая высокочувствительным маркером состояния поверхности, дает ключ к расшифровке механизмов,

протекающих на межфазных границах (например, «теплоноситель – стенка теплообменника» или «теплоноситель – оболочка ТВЭЛ»).

На основе проведенного литературного обзора можно выделить наиболее обобщенные задачи диссертационного исследования:

1. Разработка и апробация усовершенствованных экспериментальных подходов, направленных на исследование поверхностных свойств жидкометаллических систем, предусматривающих автоматизацию измерительных процедур, мониторинг кинетики изменения поверхностного натяжения и анализ явлений смачивания.
2. Исследование зависимостей ПН от температуры и состава в расплавах с щелочными металлами, а также влияния газовой среды на поверхностные свойства жидких металлов.
3. Исследование межфазных явлений в жидкометаллических системах, предполагающее изучение адсорбционных процессов, поверхностной активности и смачиваемости в расплавах с щелочными металлами.

ГЛАВА II. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТВЕРДЫМИ ФАЗАМИ

Высокая химическая активность щелочных металлов и их сплавов превращает изучение их поверхностных свойств в сложную научно-техническую задачу, для решения которой необходим комплексный подход. При этом сложность многократно возрастает при переходе к многокомпонентным системам, где взаимовлияние элементов порождает дополнительные экспериментальные вызовы. При проведении таких исследований критически важно обеспечить не только высокую точность получаемых экспериментальных данных, но и оптимизировать временные затраты на проведение опытов, поскольку изучение температурно-концентрационных зависимостей поверхностного натяжения относится к категории трудоемких процедур. Не менее значимой задачей является разработка надежных методик, позволяющих минимизировать погрешности при фиксации динамических изменений поверхностных свойств.

В данном разделе представлено детальное описание экспериментального оборудования и специализированных приборов, которые были задействованы для измерения поверхностного натяжения как чистых металлов, так и их двойных сплавов, а также для исследования способности этих расплавов смачивать поверхности конструкционных сталей и регистрации изменений межфазных характеристик в широком диапазоне температур и концентраций. При этом особое внимание уделено техническим решениям, направленным на повышение достоверности получаемых результатов и расширение возможностей анализа поверхностных явлений в системах с высокой химической активностью компонентов.

2.1. Метод «большой» капли как инструмент измерения поверхностного натяжения в системах металлических расплавов

На сегодняшний день в практике измерений ПН расплавов наиболее широко применяются и имеют прочное теоретическое обоснование два ключевых метода: максимального давления в газовом пузырьке (или капле) [1, 142 - 145] и «большой» капли [146-150]. Каждый из указанных подходов обладает специфическими достоинствами и ограничениями, а также четко очерченными сферами применимости. Выбор конкретного метода диктуется совокупностью ряда факторов, а именно целями исследования, особенностями изучаемого материала и температурным диапазоном эксперимента.

Метод максимального давления в капле не годится для изучения ПН жидких металлов, т.к. металл отлично смачивает капилляр, что ведет к искажению результатов. Поэтому в такой ситуации лучше применить метод максимального давления в газовом пузырьке. Этот прием хорошо зарекомендовал себя при работе с солевыми и оксидными расплавами, т.к. их поверхностные свойства почти не реагируют на следы кислорода в газовой фазе. Но с металлическими расплавами возникает ряд трудностей. Их поведение на поверхности крайне чувствительно к тому, какая именно газовая среда их окружает [151, 152]. А когда речь заходит о жидких щелочных металлах (ключевом объекте диссертационного исследования), проблема становится ещё острее. Даже мизерные примеси в инертной газовой среде способны серьезно исказить измерения ПН [70, 153].

Так, их поверхностные характеристики оказываются крайне зависимыми от состава газовой среды [151, 152]. Особенно критична эта проблема при работе с жидкими щелочными металлами, которые являются объектами диссертационного исследования. Присутствие даже незначительных примесей в инертной газовой среде, необходимой для формирования пузырька, способно приводить к существенным погрешностям при измерении ПН [70, 153].

Ввиду данных ограничений для исследования щелочных металлов и их сплавов наиболее предпочтительным оказался метод «большой» капли. Данный

подход базируется на точном анализе равновесной формы и геометрии капли расплава, находящейся на плоской горизонтальной подложке. В состоянии равновесия конфигурация капли формируется под совместным действием сил поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз и гравитационных сил, зависящих от разности плотностей контактирующих фаз $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$, ускорения свободного падения g и массы капли m .

Ключевым условием применения данного метода является получение стабильной, осесимметричной капли, форму которой можно описать как фигуру вращения. Ее профиль анализируется в двумерных координатах (x, z) с вертикальной осью z , ориентированной по направлению гравитации. За точку отсчета $\{0,0\}$ принимается вершина капли (точка O на рис. 2.1). Физической основой для расчетов служит уравнение Лапласа, определяющее, что перепад давления ΔP , обусловленный кривизной поверхности жидкости, является функцией ее ПН и геометрической кривизны. Оно выражается соотношением, известном в литературе, как уравнение Лапласа и имеет вид

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.1)$$

где R_1 и R_2 – главные кривизны поверхности в точке A .

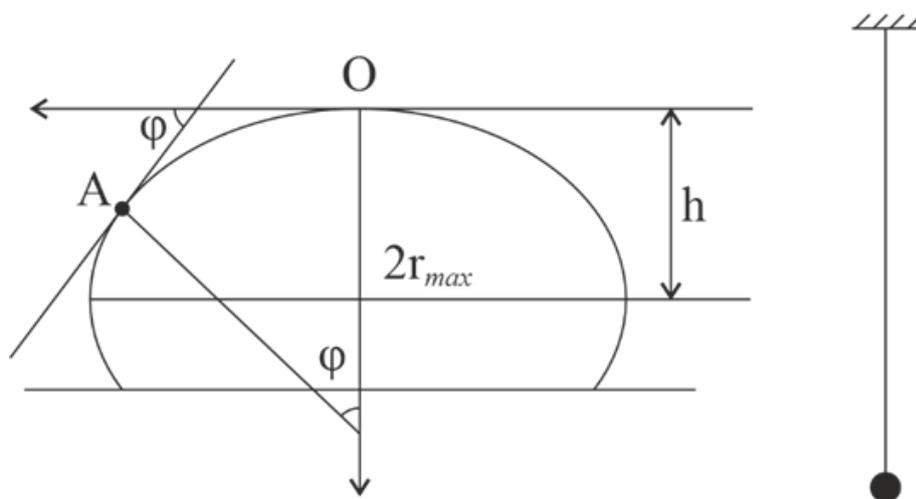


Рисунок 2.1 – К расчету ПН методом «большой» капли

В состоянии равновесия избыточное давление, которое возникает из-за кривизны поверхности, уравнивается гидростатическим давлением. Тогда выполняется соотношение

$$\Delta P = \Delta \rho g Z, \quad (2.2)$$

где $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1$ – разность плотностей двух фаз ρ_1 и ρ_2 ,

Z – вертикальная координата (ордината) выбранной точки A на контуре капли. За начало системы координат принята вершина капли (точка O), что соответствует условию $Z = 0$ в указанной точке. Тогда на основании соотношений (2.1) и (2.2) получается выражение (2.3), которое имеет вид

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta \rho g Z \quad (2.3)$$

Далее, вводя понятие капиллярной постоянной, которая находится из (2.4), можно преобразовать выражение к виду (2.5)

$$a^2 = \frac{\sigma}{\Delta \rho g}, \quad (2.4)$$

$$\frac{Z}{a^2} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}. \quad (2.5)$$

Если выразить радиусы кривизны поверхностей через первые и вторые производные (Z' и Z''), то (2.5) можно записать в дифференциальной форме в виде

$$\frac{Z}{a^2} = \frac{Z''}{[1+(Z'')^2]^{3/2}} - \frac{Z'}{[1+(Z')^2]^{3/2}}. \quad (2.6)$$

В этом соотношении отсутствует краевой угол смачивания и, следовательно, конфигурация меридиональной кривой, найденная как решение этого уравнения, остается инвариантной относительно значения угла смачивания.

Для вычисления поверхностного натяжения σ по данным измерений геометрических параметров профиля капли применяют специальные расчетные таблицы вида $a^2/r^2 = f(h/r)$. С их помощью определяют капиллярную постоянную a , а затем, используя полученное значение, рассчитывают искомую величину σ .

В современной экспериментальной практике метод большой капли признан одним из наиболее надежных и универсальных подходов. Это стало

возможным благодаря фундаментальным методическим разработкам ряда исследователей [154-156]. Предложенная ими методика обработки фотоснимков капли и последующего расчета ПН получила широкое признание и на сегодняшний день считается общепринятой.

2.2. Автоматизированный экспериментальный комплекс для исследования поверхностных явлений в жидкометаллических теплоносителях и их взаимодействия с реакторными сталями на основе метода «большой» капли

Существенным ограничением метода «большой» капли, помимо высокой трудоемкости ручной обработки экспериментальных данных и расчетов ПН, является низкая детализация геометрической модели капли. При традиционном подходе для аппроксимации кривой меридионального сечения (контура) капли используется всего пять опорных точек, что неизбежно снижает точность итоговых расчетов. Современные достижения в области вычислительной техники и цифровых технологий позволяют преодолеть этот недостаток. Благодаря высокой производительности современного оборудования стало возможным автоматически фиксировать геометрические параметры капли, получать координаты произвольного количества точек на контуре капли [2], а также выполнять расчеты ПН в режиме реального времени. Такая технологическая модернизация открывает новые исследовательские возможности, например, дает возможность изучать динамику поверхностных свойств металлических расплавов. В частности, теперь можно в реальном времени отслеживать кинетику быстрых изменений ПН, обусловленных адсорбционными процессами и фазовыми переходами.

Для реализации этих возможностей был разработан специализированный программный комплекс «*SigmaDrop*» на базе среды программирования *C Sharp 5.0*. Программное обеспечение комплекса решает задачу цифровой обработки изображений капель и последующего расчета σ . Визуализация осуществляется с помощью 8-Мп камеры Touptek UCМOS08000КРА,

обеспечивающей разрешение снимков 3264×2448 пикселей при скорости 10 кадров/с. Программная оболочка «*SigmaDrop*» реализует полную цепочку операций – захват кадра, выделение контура, анализ геометрии и расчет поверхностного натяжения [157].

Программный комплекс «*SigmaDrop*» состоит из 3-х функциональных подсистем, каждая из которых решает свои задачи в процессе измерения ПН.

1. *Подсистема ввода и предварительной обработки изображений* обеспечивает управление процессом регистрации визуальных данных. Модуль поддерживает два режима фиксации информации – это одиночный кадр и видеопоток, а также позволяет настраивать ключевые параметры камеры, включая экспозицию и чувствительность. Дополнительно предусмотрена возможность выбора формата сохранения изображений, что обеспечивает совместимость с последующим этапом обработки данных.

На рис. 2.2. показано изображение капли жидкой ртути, полученное при помощи «*SigmaDrop*». Особо стоит отметить, как система справляется с оптическими искажениями. Дело в том, что объективы оптических систем нередко вносят так называемую радиальную дисторсию, так называемый «подушкообразный» эффект. Сильнее всего он заметен по краям кадра, где чаще всего располагается контур исследуемой капли. Чтобы это не сказывалось на точности измерений, в программу встроен специальный алгоритм цифровой обработки. Он автоматически исправляет нелинейные искажения прямо на этапе первичной обработки изображения и тем самым заметно повышает метрологическую точность всей методики.

2. *Подсистема цифровой обработки изображений*, в которой идет полноценная работа с полученными снимками. Модуль оснащен набором инструментов, которые позволяют:

- откалибровать масштаб – например, по реперным точкам (см. рис. 2.3);
- провести сложную фильтрацию – убрать шум и четко выделить границы объектов;

- внести базовые корректировки – отрегулировать яркость, контраст или применить инверсию;
- измерить линейные расстояния прямо на снимке;
- проанализировать гистограммы яркости.

Всё это превращает полученный снимок в информативный материал, пригодный для точных расчетов.

3. *Подсистема выделения контура капли и расчета ПН.* Ключевой элемент этого модуля – алгоритм детектирования границ Кэнни (*Canny edge detection algorithm*). По сути, это линейный дифференциальный оператор, который отлично справляется с задачей точного определения контура изучаемой капли [158, 159]. Благодаря ему система четко «видит» границы объекта даже в сложных случаях, что напрямую влияет на достоверность итогового расчета ПН.

Алгоритм Кэнни работает по принципу конвейера. Он последовательно выполняет пять операций, чтобы выделить границы на изображении. Начинается все со сглаживания, где применяется фильтр Гаусса, который «успокаивает» шум и делает картинку чище. Затем система вычисляет градиент яркости и так выявляются зоны, где, вероятно, проходят границы объектов. На следующем этапе алгоритм отсекает лишние пиксели и остаются только те, у которых градиент максимален в локальной области. Это позволяет заметно уточнить контур. Дальше применяется двойная пороговая фильтрация, которая сортирует границы на «сильные» и «слабые». И наконец, трассировка с гистерезисом соединяет только релевантные фрагменты и так получается целостный и достоверный контур. Настроить алгоритм можно через три ключевых параметра: размер гауссова ядра (он регулирует степень сглаживания) и два пороговых значения, от которых зависит, насколько чувствительным будет детектор. А чтобы сэкономить вычислительные ресурсы и сделать обработку устойчивее к шуму, цветное изображение заранее переводят в полутоновый формат.

Поверхностное натяжение можно найти с помощью метода Дорсея (*Dorsey method*) [160], когда требуется точно измерить геометрические характеристики

профиля капли. Современные ПО полностью автоматизируют обработку изображений (рис. 2.2 и 2.3).

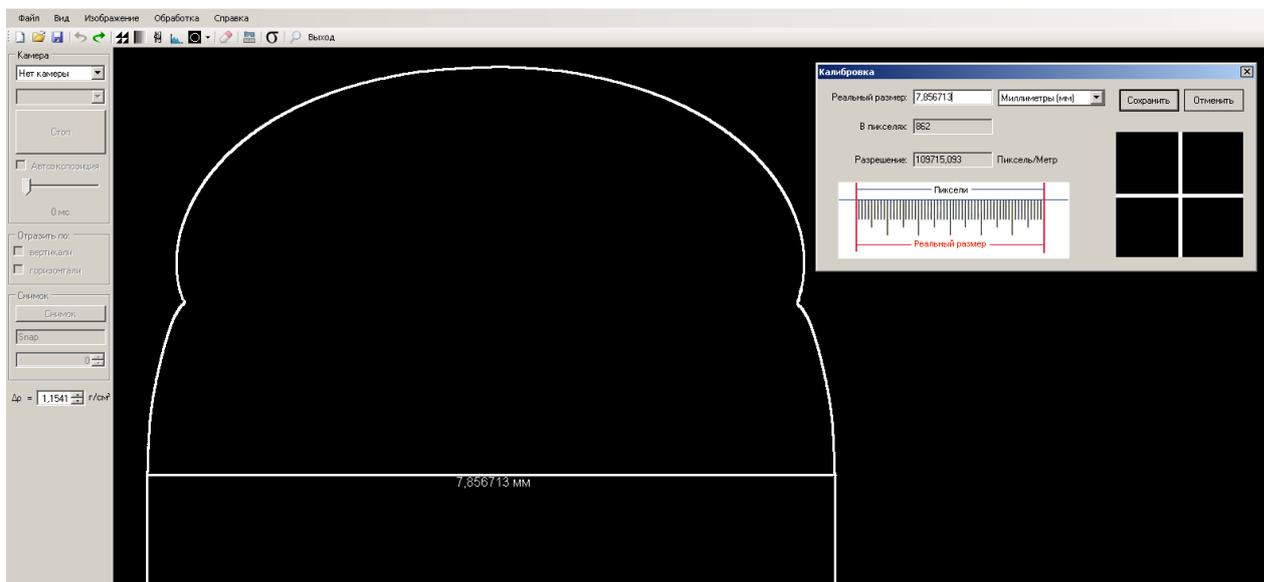


Рисунок 2.2 – Изображение капли в программном окне «SigmaDrop» и калибровка масштаба по реперным точкам

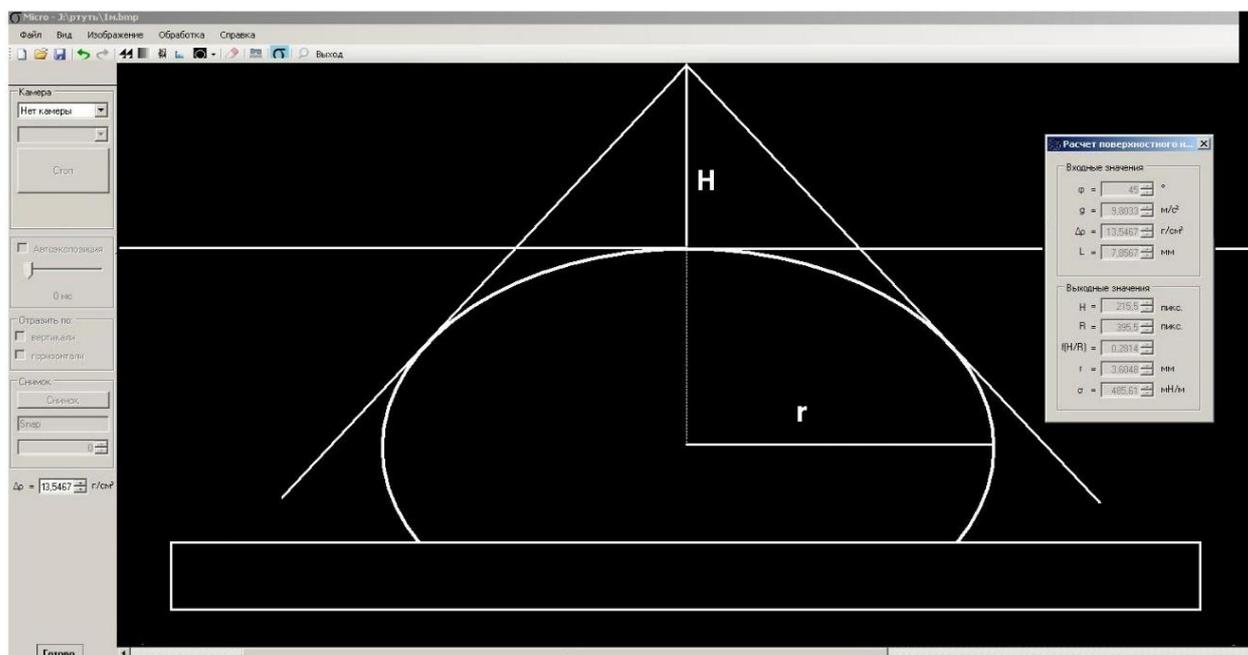


Рисунок 2.3 – Автоматизированное построение и измерение геометрических параметров изображения профиля капли

Процесс анализа изображения капли включает следующие этапы:

1. *Преобразование цветовой модели.* Цветное изображение переводится в полутоновый черно-белый формат. Это снижает объем обрабатываемых данных и устраняет влияние цветовых артефактов.
2. *Инвертирование.* Позитивное изображение преобразуется в негативное для усиления контрастности границ капли.
3. *Выделение контура капли.* Для этого применяется оператор Кэнни. Он эффективно подавляет шум и точно фиксирует переход между каплей и фоном.
4. *Калибровка масштаба.* По реперным точкам устанавливается соответствие между пикселями и физическими единицами измерения.
5. *Расчет поверхностного натяжения.* Программа определяет координаты точек на меридиональной кривой капли и вычисляет поверхностные параметры по формуле

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

где H – высота от максимального диаметра до вершины капли,

r – максимальный радиус капли на изображении,

$r_{\text{ист}}$ – истинный радиус капли.

С целью полноценной реализации функциональных возможностей разработанного программного комплекса «*SigmaDrop*» и автоматизации процессов измерения поверхностных характеристик жидких металлов и их сплавов была спроектирована, изготовлена и успешно апробирована специализированная экспериментальная установка. Ее ключевая задача – исследование динамики изменения ПН жидкометаллических расплавов, а также анализ их смачивающей способности по отношению к поверхностям конструкционных сталей. Отличительная особенность установки заключается в возможности проведения экспериментов как в условиях глубокого вакуума, так и в контролируемых газовых средах различного состава [161-164] (рис. 2.4 и 2.5).

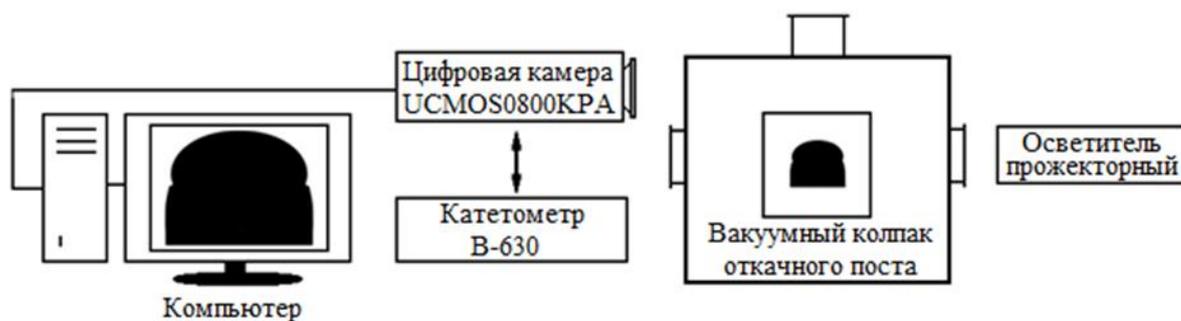


Рисунок 2.4 – Блок-схема экспериментальной установки для определения быстрых изменений ПН жидкометаллических расплавов и краевых углов смачиваемости ими поверхностей твердых тел методом большой капли

На рис. 2.4 представлена блок-схема автоматизированной экспериментальной системы. Центральным элементом конструкции выступает высоковакуумный откачной пост. Его основной компонент – стальной вакуумный колпак, который оснащен двумя смотровыми окнами, обеспечивающими визуальный и оптический доступ к зоне эксперимента и системой регулируемого напуска газов, позволяющей точно формировать требуемый газовый состав внутри рабочей камеры. Внутри вакуумного колпака размещено специализированное устройство, предназначенное для комплексного изучения поверхностных явлений. Оно позволяет измерять ПН расплавов и анализировать смачиваемость твердых поверхностей при различных температурных режимах. Основные конструктивные элементы этого устройства детально показаны на рис. 2.5.

При конструировании экспериментальной установки особое внимание было направлено на надежность основной рабочей зоны. Центральный ее элемент – вакуумный колпак 3 был установлен на мощную опорную конструкцию. Она состоит из стального стола 1 и жестко закрепленной на нем плиты 2, как показано на рис. 2.5. Такая компоновка не случайна, т.к. она гарантирует достаточную жесткость всей системы и эффективно гасит вибрации, что принципиально важно для высокоточных измерений.

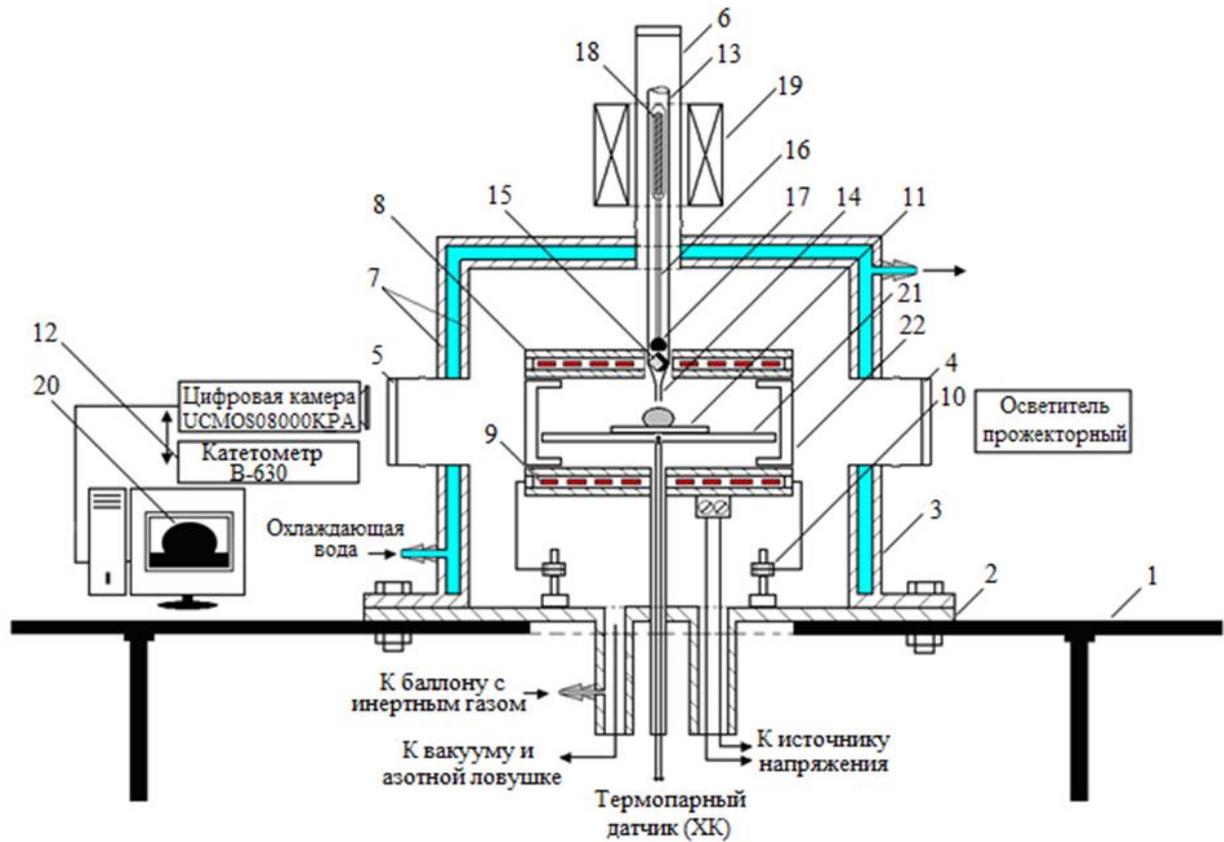


Рисунок 2.5 – Экспериментальная установка для изучения смачиваемости поверхностей твердых тел жидкометаллическими расплавами:

1 – массивный стол, 2 – стальная плита для вакуумного колпака 3;
 4 - 6 – оптические окна; 7 – водоохлаждаемая «рубашка»;
 8 – высокотемпературная печь; 9 – танталовый ленточный нагреватель;
 10 – регулируемые по высоте стойки-ножки печи; 11 – исследуемая полированная подложка; 12 – катетометр В-630 для юстировки подложки;
 13 – заправочный бункер; 14 – кончик капилляра; 15 – исследуемый образец;
 16 – шток-затвор; 17 – шаровой кончик штока; 18 – металлический стержень в вакуумированной стеклянной «рубашке»; 19 – электромагнит;
 20 – видеонизображение исследуемой капли металлического расплава;
 21 – керамическая пластина для размещения стальной подложки с исследуемой каплей и юстировки системы «подложка-капля»; 22 – кварцевое оптическое окно для уменьшения потери тепла и перепада температуры внутри печи

К корпусу колпака, соблюдая все требования к вакуумной герметичности, приварены три коваровые трубы. На их торцах надежно смонтированы стеклянные трубки 4, 5, 6, которые имеют каждая свою функцию. Горизонтально ориентированные трубки 4 и 5 оснащены плоскими оптическими окошками. Благодаря им мы получаем прямой визуальный и инструментальный доступ к зоне эксперимента, т.е. так можно наблюдать за процессами и вести фото- и видеофиксацию в реальном времени без каких-либо помех. Вертикальная трубка 6 расположена строго соосно с верхней частью колпака. Она выполняет роль направляющей для подвижного штока 18, которым управляет электромагнит. Именно через эту систему мы подаем жидкометаллические образцы на рабочую подложку с необходимой точностью. Чтобы проводить эксперименты при высоких температурах, мы оснастили вакуумный колпак 3 водоохлаждаемой «рубашкой» 7. Ее задача – отводить избыточное тепло от внешних элементов конструкции. Без этого не обойтись, когда нужно измерять ПН и параметры смачиваемости в условиях сильного нагрева. Нагрев образцов внутри колпака обеспечивает высокотемпературная печь 8. Основной элемент печи – ленточный нагреватель 9 из тантала. Он защищен двумя коаксиальными керамическими трубками. Такое решение не только формирует равномерное тепловое поле, но и страхует от коротких замыканий и механических повреждений нагревателя. Печь установлена на трех регулируемых опорах 10, что дает нам возможность точно разместить ее внутри камеры. Благодаря такой настройке мы можем выровнять подложку 11 в горизонтальной плоскости, оптимально расположить каплю относительно измерительных приборов с помощью катетометра 12 (модель В-630). В верхней части печи есть технологическое отверстие (~1 см), соосное с вертикальной трубкой 6. В него ввинчивается заправочный узел 13 с капилляром 14 на конце. Именно он отвечает за формирование тестовой капли.

Перед началом эксперимента капилляр фиксируют так, чтобы его срез находился на высоте ~0,5 см над подложкой, а проекция среза по вертикали совпадала с центром подложки (точкой пересечения диагоналей). Такая точная

настройка гарантирует, что капля жидкого металла или сплава опустится плавно, без деформации, и попадет строго в центр подложки (см. рис. 2.6). При этом гидродинамические возмущения при формировании образца сводятся к минимуму. Если же нарушить эти условия, то результаты могут оказаться искаженными. Например, при «жесткой» посадке (из-за слишком большой высоты падения или неточного позиционирования) капля «расплющивается» на подложке. В результате она смачивает гораздо большую площадь, чем нужно и данные измерений становятся недостоверными.

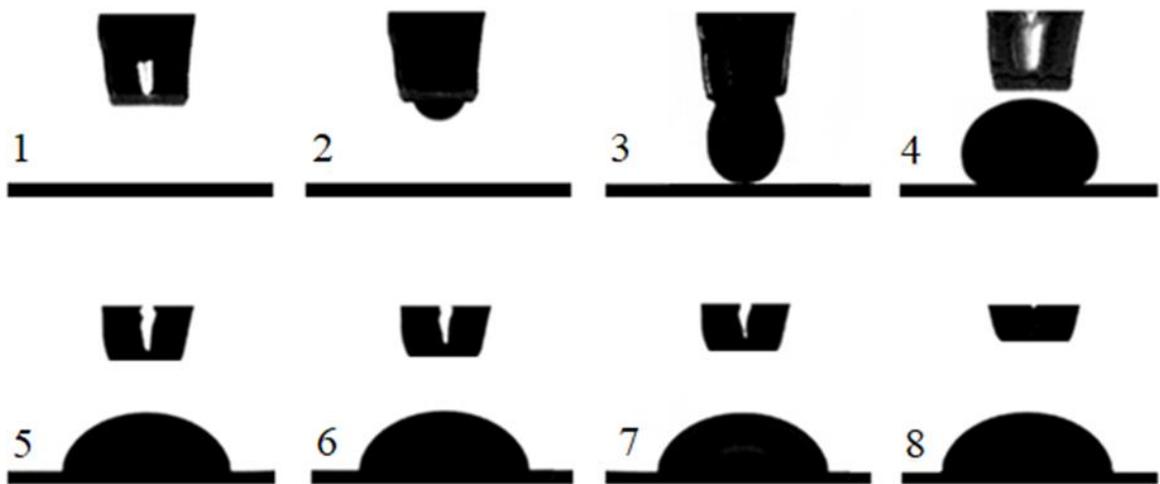


Рисунок 2.6 – Отдельные фазы формирования и «мягкой посадки» капли исследуемого металлического расплава на поверхность подложки в атмосфере аргона

Для загрузки исследуемых металлических образцов в экспериментальную установку в нижнюю секцию бункера 13 помещают предварительно подготовленный и взвешенный фрагмент материала – образец 15 заданного объема. На следующем этапе в бункер 13 помещают управляющий шток (толкатель) 16. Конструктивной особенностью штока является специально обработанный нижний торец, который оплавлен с образованием элемента 17 в виде шара, нижняя часть которого конически сточена и отполирована до идеально ровной поверхности. Подобная геометрия позволяет эффективно захватывать

порцию расплава и дозированно подавать ее через тонкий капилляр 14 на подложку 11.

Верхний сегмент штока 16 выполнен в виде вакуумной стеклянной ампулы, внутри которой размещен металлический сердечник 18. Для дистанционного регулирования вертикального положения элемента на внешней поверхности трубы 6 смонтирован электромагнит 19. Подготовка к исследованию ПН и смачиваемости металлических расплавов начинается со снятия вакуумного колпака 3. После этого в нижнюю часть бункера 13 аккуратно размещают исследуемый образец 15, а затем вводят шток 16. Только после завершения этих операций приступают к точной юстировке подложки с использованием катетометра 12. На этом этапе производится точная юстировка системы, т.е. осветитель, подложка и камера выставляются на общую оптическую ось. Особое внимание уделяется горизонтированию полированной подложки, т.к. от этого зависит точность измерений. По окончании юстировки колпак 3 возвращают на плиту-основание 2 и закрепляют, создавая герметичный объем для вакуума или заполнения защитным газом.

Чтобы расплав не «упал» преждевременно на подложку, в конструкции установки предусмотрен специальный механизм. Специальный шток-затвор 16, управляемый мощным электромагнитом 19, всегда находится в верхнем положении, т.е. «отдыхает». Когда мы плавим образец (его вес обычно варьируется от 5 до 10 г), он надежно удерживается в грузочном узле благодаря силам капиллярного притяжения. Чтобы «выдавить» расплав, нужно создать контролируемое давление сверху, что тоже делается очень аккуратно. Такая система дает нам два важных преимущества заключающихся в том, что мы можем обрабатывать образец и подложку в термовакуумных условиях независимо друг от друга, а также появляется возможность точно контролировать, когда и при какой температуре капля попадет на подложку, что особенно важно во время эксперимента.

В условиях высоких температур такая продуманная система становится просто незаменимой. Благодаря описанной конструкции системы исключается

риск преждевременного осаждения расплава, что гарантирует сохранность условий эксперимента и достоверность получаемых данных. Электромагнит 19 и шток-затвор 16 обеспечивают стабильное удержание образца до момента начала его подачи. Температура плавления многих металлов и эвтектических сплавов часто составляет лишь несколько сотен кельвинов, тогда как процессы их активного смачивания и растекания инициируются при существенно более высоких температурах, приближающихся к 1000 К и превышающих этот порог [163, 165]. Если контакт между каплей и подложкой устанавливается преждевременно (например, из-за неконтролируемого плавления), то область подложки, оказавшаяся под каплей, лишается возможности полноценной высокотемпературной дегазации в вакууме, что приводит к сохранению на ее поверхности загрязнений. Такой негативный сценарий способен привести к искажению результатов измерений поверхностного натяжения и краевых углов смачивания $\theta(T)$ [166, 167].

2.3. Методологический подход контроля влияния механических колебаний капли с целью минимизации погрешности измерений ее поверхностного натяжения

При экспериментальном изучении ПН методом «большой» капли принципиальное значение приобретает соблюдение условия статичности исследуемого образца. Это методологически обусловлено тем, что расчет величины ПН выполняется на основе точного измерения геометрических параметров профиля капли и в первую очередь кривизны мениска и краевого угла смачивания. Даже незначительные колебания способны вызвать комплекс нежелательных эффектов, среди которых можно отметить деформацию профиля капли, флуктуации краевого угла смачивания, ошибки при автоматизированном распознавании контура на цифровых изображениях, что в совокупности ведет к росту неопределенности в определении ПН. В связи с этим, разработка надежных методов контроля и компенсации механических колебаний капли представляет

собой необходимое условие обеспечения метрологической достоверности экспериментальных данных.

В настоящем параграфе изложен методологический подход к решению актуальной проблемы учета влияния механических колебаний капли на результаты измерений ПН на основе метода «большой» капли, ключевым элементом которой выступает разработка специализированной измерительной ячейки, сконструированной с учетом специфических требований высокоточных экспериментов [168].

2.3.1. Основные элементы и устройство измерительной ячейки автоматизированной экспериментальной установки

Представленное устройство (измерительная ячейка), предназначенное для изучения воздействия механических колебаний на величину ПН с помощью метода «большой» капли [168], изображено схематически на рис. 2.7. Прибор построен на базе двух опорных узлов 1 и 2, соединённых коммуникационными трубками 3 и 4). Эти элементы обеспечивают не только механическую связь, но и транспорт рабочих сред, а также согласованную работу всей системы.

Узел 1 выполняет функцию измерительного отсека. В его центре расположена чашка-подложка 5, предназначенная для формирования симметричной капли 6 из расплава. Для фиксации формы капли применена оптическая система, включающая окно 7, видеокамеру и осветитель. Компоненты системы жестко зафиксированы на оси, перпендикулярной плоскости чертежа. Такое расположение необходимо для точного анализа профиля капли и расчета поверхностного натяжения. В верхней зоне измерительного отсека 1 размещен модуль генерации механических возмущений. Его первый элемент – ударник 8 – вызывает вертикальные колебания капли 6. Вектор воздействия ориентирован строго по вертикальной оси, проходящей через апекс капли, что гарантирует сохранение ее осевой симметрии и, как следствие, достоверность измерений.

Второй элемент – трубчатый лифт 9, внутри которого располагаются ключевые компоненты ударного механизма. Такая конструктивная схема позволяет точно регулировать параметры механических воздействий на каплю, что важно для изучения их влияния на поверхностное натяжение. В полости лифта 9 размещается гантелевидная конструкция, состоящая из ударника 8 и дополнительного стержня 10, соединенных между собой молибденовой спицей длиной 6-7 см. Управление ударным устройством осуществляется электромагнитом 12, монтируемым на верхнем участке стеклянного лифта 9. Принцип работы устройства заключается в следующем: электромагнит взаимодействует с верхним стержнем 10, за счет чего приподнимает ударник 8 и фиксирует его на заранее определенной высоте. В требуемый момент подача электрического тока к электромагниту прерывается, что приводит к свободному падению ударника. В результате боек 8 совершает удар о толстостенное плоское основание лифта 9. Благодаря точному контролю высоты подъема ударника удастся эффективно регулировать силу удара, а также градуированно изменять интенсивность механических колебаний, которые передаются на каплю 6, размещенную на подложке 5.

Второй модуль прибора, отвечающий за подготовку и подачу жидкого металла в измерительный отсек 1, включает баллоны 2, 13 и 14, соединенные с отсеком системой коммуникационных трубок 3, 4 и 23. Ключевым элементом здесь является баллон 13 с бункером 15, имеющим оттянутый нижний конец, который служит для загрузки расплава и его дополнительной очистки фильтрацией через капилляр 16. Внутри бункера расположен затворный механизм, состоящий из стерженька 18 и вольфрамового шарика 19, жестко связанных молибденовой спицей 17. Принципиальной особенностью конструкции является прецизионная пригонка вольфрамового шарика 19 к суженной горловине бункера 15, что обеспечивает надежное запираание выходного канала, полную герметичность системы и предотвращает утечку жидкого металла 20 до завершения его вакуумной и термической обработки.

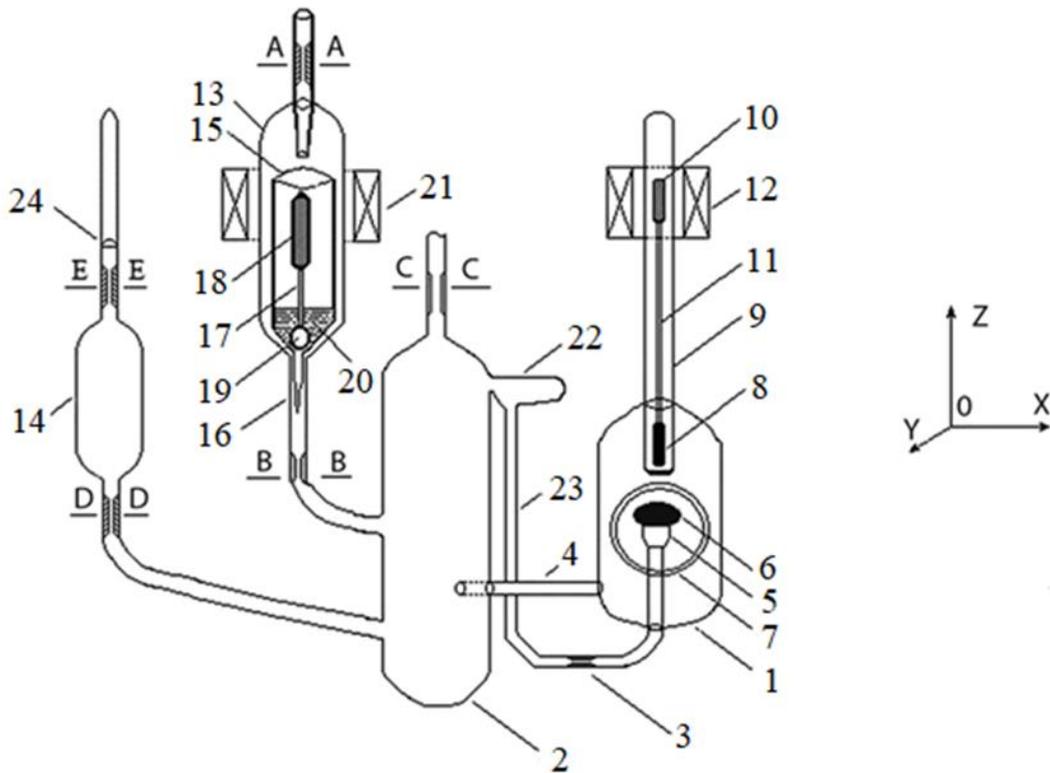


Рисунок 2.7 – Измерительная ячейка для изучения влияния механических колебаний большой лежащей капли в вертикальном направлении на результаты измерений ПН жидких металлов методом «большой» капли:

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

Для осуществления загрузки исследуемого материала к измерительной ячейке монтируется напайкой дополнительный бункер (не показанный на рис. 2.7), предназначенный для размещения нарезанных фрагментов высокочистого металла в твердом состоянии. После помещения образцов верхний торец бункера подвергается герметичному запаиванию. В дальнейшем прибор закрепляется на прямоугольной металлической рамке, снабженной двумя подпятниками для оперативной установки в термостат, после чего вся собранная конструкция помещается в откачной высоковакуумный пост, оборудованный вертикально перемещаемой высокотемпературной печью отжига. Последующий этап заключается в подсоединении устройства к вакуумной системе через трубку с сужением СС. После достижения предельно высокого вакуума активируется печь отжига. Поднимающаяся температура вызывает плавление металлических фрагментов в вакууме, после чего расплав под действием силы тяжести проходит через капиллярное сужение АА и поступает в основной бункер 15. По окончании данной стадии дополнительный бункер отделяется от устройства по линии АА, что инициирует многочасовую термовакуумную обработку измерительной ячейки, содержащей жидкий металл 20, который удерживается шариковым затвором 19.

По завершении стадии дегазации на баллон 13 устанавливается электромагнитная катушка 21. Ее включение приводит к подъему вольфрамового шарика 19, что открывает канал для перетекания жидкого металла 20 через выходное отверстие капилляра 16. С целью недопущения попадания окисных пленок в основной рабочий объем, поверхностный слой расплава своевременно отделяется от общей массы. Это осуществляется опусканием затворного шарика 19, в результате чего загрязненный слой остается внутри бункера 15. Далее очищенная порция металла перемещается в баллон 2, а заправочный узел (баллон 13 с бункером 15) продолжает откачиваться через сужение СС; затем он отсекается по линии ВВ и демонтируется из системы. Оставшаяся часть установки, содержащая жидкий металл, подвергается финальной многочасовой термовакуумной обработке. Заключительная операция – отпайка измерительной

ячейки от вакуумного поста, выполняется через капиллярное сужение СС в верхней части емкости 2. В итоге получается герметичная ячейка с трижды отфильтрованным и полностью дегазированным жидким металлом. После отпайки данную ячейку перемещают и жестко фиксируют внутри воздушного термостата [169].

Этапы рабочего цикла измерительной ячейки включают:

- 1. Юстировку и калибровку.* Сперва при помощи катетометра В-630 юстируют верхний срез чашки-подложки 5, добиваясь его строгой горизонтальности. Затем выполняют ее фотографирование, необходимое для вычисления коэффициента увеличения. Отдельно, в процессе изготовления ячейки, действительный диаметр чашки с высокой точностью определяют с помощью измерительного микроскопа.
- 2. Проверку на герметичность.* Испытание прибора на сохранение вакуума заключается в его многонедельном «старении» с припаянным датчиком давления (манометром).
- 3. Формирование капли и измерение ПН.* После размещения в термостате ячейку с рамкой на подпятниках поворачивают на 90° вокруг оси ОУ для отлива части расплава в калиброванный дозатор 22. Возврат в исходную позицию вызывает стекание этой дозы по трубке 23 через капиллярное сужение 3, что обеспечивает ламинарное течение и последующее заполнение чашки 5, на срезе которой и образуется крупная капля 6.

Опытным путем установлено, что данные измерений ПН жидкостей значительно варьируются в зависимости от конкретных условий эксперимента [170-173]. К числу наиболее влиятельных параметров относятся: вибрационные помехи от работающего вакуумного оборудования (в особенности турбомолекулярных насосов), степень чистоты и примесный состав исследуемых металлических образцов; а также технические характеристики получаемых видеоизображений капель (уровень детализации, разрешение и условия освещенности). Наличие именно этих факторов служит ключевым объяснением наблюдаемых расхождений в опубликованных значениях ПН для чистых жидких металлов.

По завершении экспериментальных работ остатки жидкого металла, находящиеся в измерительном отсеке 1 и емкости 2, перемещаются в баллон-хранилище 14. Данная операция выполняется путем поворота всего прибора на 90° вокруг оси ОУ против часовой стрелки. После этого баллон 14 герметично отделяется от системы по линии DD для длительного сохранения образца. С целью защиты металла от окисления и загрязнения баллон оборудован специальной тонкостенной полусферической стеклянной мембраной (люком) 24. В случае, если возникает потребность в повторном использовании данного металла, баллон 14 с содержимым припаивается обратно к установке, но уже в перевернутом на 180° положении. При этом точка напайки располагается на конце трубки на расстоянии ~ 10 см от выпуклой поверхности защитной перегородки 24.

2.3.2. Методика учета механических колебаний капли для повышения достоверности экспериментальных данных

Для определения влияния механических колебаний на поверхностные свойства галлия была реализована специальная экспериментальная методика [174]. В ходе тщательной математической обработки полученных данных было установлено, что ПН неподвижной капли галлия в вакуумной среде составляет $730,5 \pm 7$ мН/м.

Эксперимент выполнялся поэтапно с учетом динамики процесса. Для детальной регистрации быстропротекающих процессов нами использовалась высокоскоростная видеосъемка. За несколько десятков секунд до срабатывания ударного механизма частота кадров была увеличена в четыре раза. Результаты, приведенные на рис. 2.8, отчетливо демонстрируют колебания капли после удара. Сброс произошел с высоты 10 мм на 24-й минуте эксперимента. Этот импульс оставил четкий след на кинетической кривой поверхностного натяжения (рис. 2.9) в виде выраженного пика.

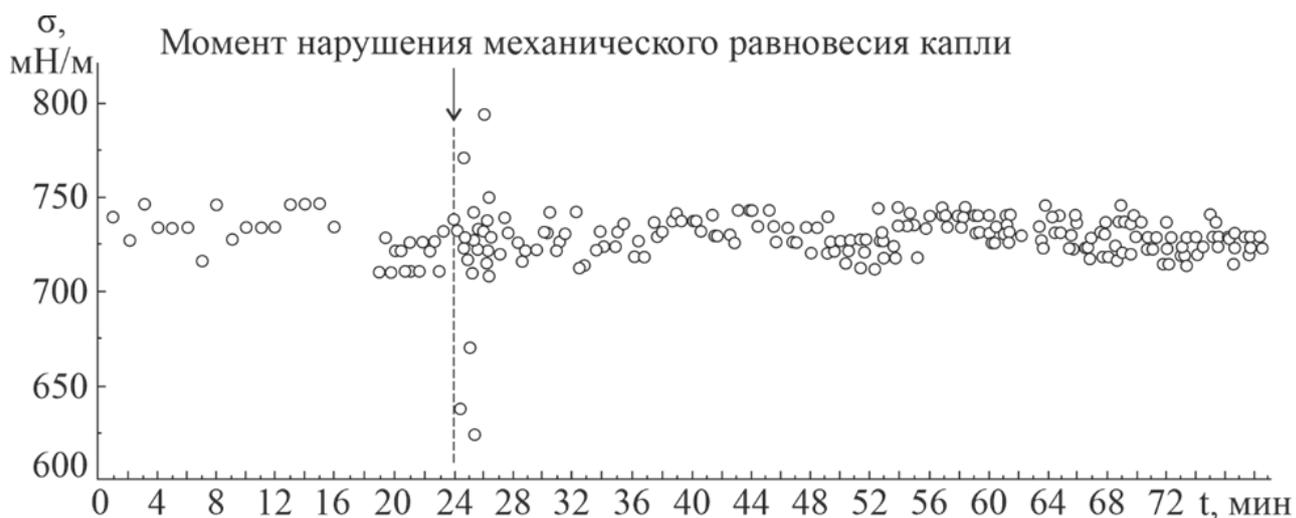


Рисунок 2.8 – Зависимость ПН «большой» капли чистого галлия в вакууме от времени нахождения в неподвижном состоянии и в момент вывода капли из механического равновесия на 24-ой минуте с начала эксперимента

Особого внимания заслуживает максимальная амплитуда колебаний (около 190 мН/м). Это значение более чем в 10 раз превышает погрешность наших измерений ПН (2 %), а значит, методика действительно чувствительна к слабым воздействиям и способна надежно фиксировать даже незначительные изменения.

Существенным является тот факт, что вызванные возмущением изменения ПН галлия не были мгновенными, а наблюдались на протяжении примерно 10 секунд. Их кинетика, а именно временная динамика амплитуд, наглядно отображена на рис. 2.9, где также прослеживается влияние частоты видеофиксации. Это комплексное представление информации является основой для глубокого изучения динамики ПН при механических воздействиях.

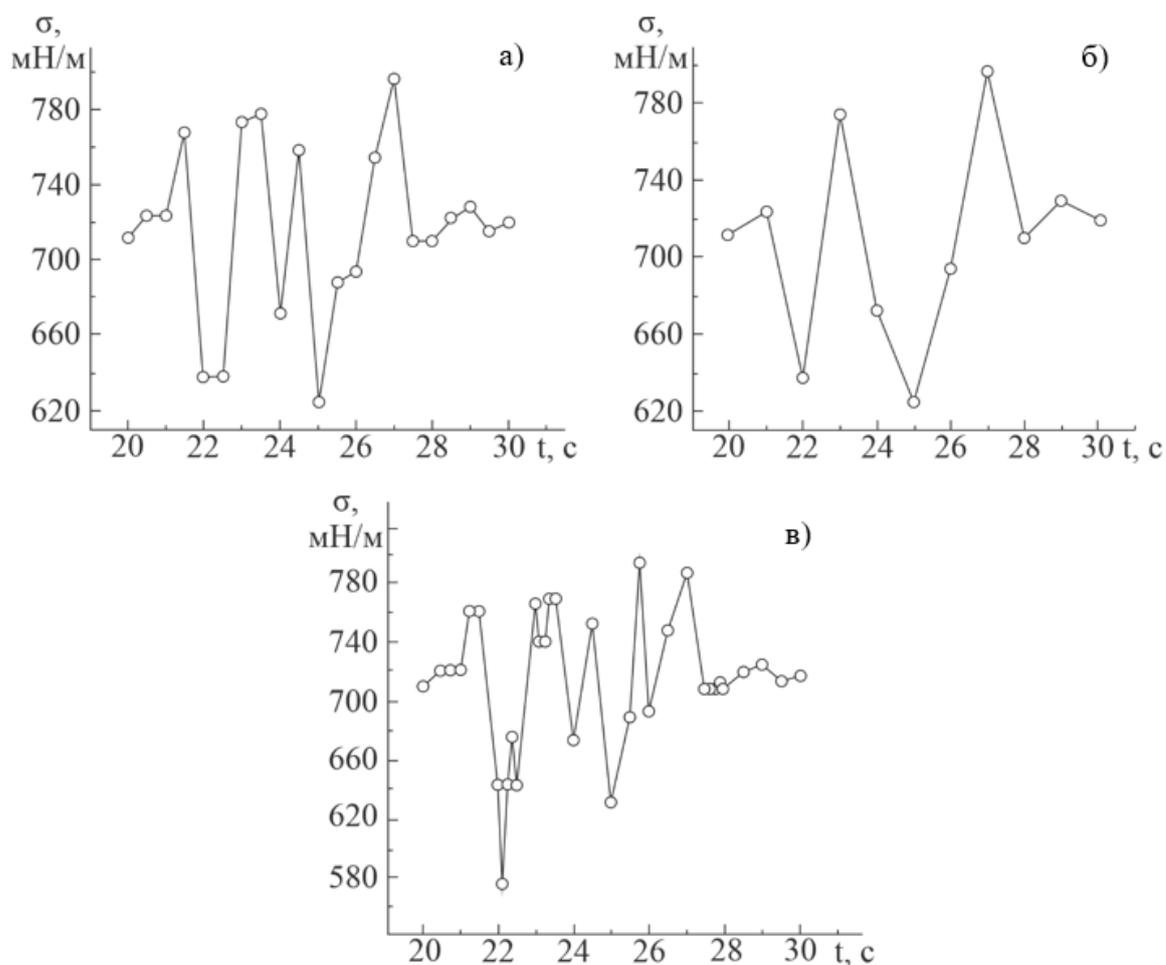


Рисунок 2.9 – Изменения величины ПН при небольших нарушениях механического равновесия «большой» капли Ga в зависимости от времени при различных частотах видеосъемки:

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

В ходе обработки результатов экспериментов по воздействию на лежащую каплю Ga была обнаружена четкая закономерность изменения его поверхностного натяжения.

При рассмотрении зависимостей, связывающих параметры изменений ПН с временными характеристиками процесса и частотой видеофиксации, обнаруживается четкая тенденция. С ростом частоты съемки колеблющейся металлической капли существенно повышается детализация регистрируемых процессов. В частности, увеличивается так называемое «разрешение» между

отдельными пиковыми значениями. Иными словами, картина эволюции ПН под действием колебаний капли на подложке становится значительно более детальной и информативной.

На основании полученных данных можно сформулировать принципиальное методическое требование. *Частота видеосъемки исследуемой жидкой капли должна заведомо превышать частоту ее механических колебаний.* Это условие является критически важным для достоверной регистрации динамических процессов. Экспериментальная оптимизация частоты видеосъемки направлена на достижение состояния, при котором дискретные экспериментальные точки на графиках (рис. 2.9) визуальнo интегрируются в непрерывные кривые. Данный критерий служит индикатором достаточной плотности выборки, обеспечивающей достоверный мониторинг динамики ПН. Анализ результатов выявил сохранение ряда принципиальных ограничений метода «большой» капли для измерений ПН. Центральное место среди них занимает проблема механических колебаний жидкометаллических капель. Особую опасность представляют случаи, когда частота внешних возмущений приближается к резонансным частотам системы либо их гармоникам. В подобных сценариях вероятность искажения результатов резко возрастает, что обуславливает необходимость усиления виброзащиты экспериментальной установки и уточнения параметров проведения измерений.

2.4. Методические аспекты приготовления образцов и технические особенности измерения поверхностного натяжения щелочных металлов и их сплавов

В экспериментах по синтезу сплавов нами были использованы высокочистые металлы, которые полностью соответствовали нормативным требованиям:

- Pb марки С0000 (ГОСТ 22861-93);
- Bi марки Ви 0000 (ТУ 48-6-114-89);
- Sn марки ОВЧ (чистота 99,9995 %);
- Li марки ЛЭ 1 (ГОСТ 8774-75) с дополнительной очисткой методом вакуумной перегонки.

Данные о содержании остаточных примесей сведены в таблицу 4, что обеспечивает возможность количественной оценки их влияния на физико-химические характеристики сплавов.

При получении сплава (Sn + 15% ат. % Li) применяли промышленные партии металлов. Для олова марки ОВЧ-000 (ГОСТ 860-75, чистота 99,9995 %) проведена фильтрация при 1300 К в условиях сверхвысокого вакуума. Цель такой процедуры – устранение микропримесей и газовых включений, способных нарушить однородность расплава. Это позволило добиться воспроизводимости результатов и минимизировать артефакты, обусловленные неоднородностью исходного сырья.

Таблица 4 – Химические составы основных материалов исследования
(эвтектический сплав Pb-Bi, чистые металлы Sn, Bi, Li
и стали 12X18H9T, 12X18H10T)

№	Элемент	Содержание примесей, масс. %					
		Эвтектический сплав Pb-Bi	Sn	Bi	Li	Сталь 12X18H9T	Сталь 12X18H10T
1	Mg	$2 \cdot 10^{-6}$	–	$2 \cdot 10^{-5}$	0,02		–
2	Al	$6 \cdot 10^{-6}$	0,0003	$3 \cdot 10^{-5}$	0,003		–
3	Si	$5 \cdot 10^{-6}$	–	$4 \cdot 10^{-5}$	–	0,8	0,46
4	S	$8 \cdot 10^{-6}$	–	$4 \cdot 10^{-6}$	–	0,02	0,02
5	Ca	10^{-5}	–	$8 \cdot 10^{-5}$	0,03	–	–
6	Mn	$< 10^{-6}$	–	$< 10^{-6}$	0,001	2,0	1,07
7	Fe	$4 \cdot 10^{-6}$	0,0001	$1 \cdot 10^{-5}$	0,005	–	67
8	Ni	10^{-6}	0,000001	$4 \cdot 10^{-6}$	–	9,0 – 11,0	12,15
9	Cu	$8 \cdot 10^{-6}$	0,00001	10^{-6}	–	0,3	0,3
10	Mo	$< 10^{-6}$	–	$< 10^{-5}$	–	–	–
11	Ag	$< 5 \cdot 10^{-6}$	0,000005	$5 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
12	Pb	44,7	0,00005	$1 \cdot 10^{-5}$	–	–	–
13	Bi	55,3	0,000005	99,9999	–	–	–
14	Cr	$< 10^{-6}$	–	–	–	17,0 – 19,0	18,11
15	Ti	$< 10^{-6}$	–	$< 10^{-6}$	–	0,6 – 0,8	0,46
16	Nb	$< 10^{-6}$	–	$< 5 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
17	Zn	–	0,00003	10^{-6}	–	–	–
18	Sb	–	0,00005	$5 \cdot 10^{-6}$	–	–	–
19	V	–	–	–	–	–	–
20	Cd	–	–	$5 \cdot 10^{-7}$	–	–	–
21	Hg	–	–	10^{-5}	–	–	–
22	Tl	–	–	–	–	–	–
23	C	–	–	–	–	0,12	0,12
24	Co	–	0,00001	–	–	–	–
25	N	–	–	–	0,05	–	–
26	P	–	–	–	–	0,035	0,035
27	Li	–	–	–	$\geq 99,9$	–	–
28	Na	–	–	–	0,04	–	–
29	K	–	–	–	0,005	–	–
30	SiO ₂	–	–	–	0,01	–	–
31	In	–	0,000001	–	–	–	–
32	Ga	–	0,00005	–	–	–	–
33	Au	–	0,00001	–	–	–	–
34	As	–	0,0001	–	–	–	–

В процессе проведения эксперимента, нами проводились исследования о том, как реакторные стали марок 12X18H9T и 12X18H10T смачиваются в разных условиях. Эксперименты проводилось в двух средах:

- в вакууме с остаточным давлением $p \sim 10^{-4}$ Па;
- в атмосфере аргона особой чистоты (спектральная марка 6.0, соответствующая требованиям ТУ 2114-005-53373468-2006).

Такой выбор был не случаен. Обе эти среды минимизируют влияние окисления и посторонних примесей, а значит, результаты получаются более чистые и надежные.

Подготовка экспериментальных образцов проводилась достаточно тщательно. Мы брали стальные подложки стандартных размеров $3 \times 4 \times 0,2$ см и доводили их поверхность до 12-го класса чистоты. Финишный этап – полировка поверхности специальной пастой ГОИ (производство Государственного оптического института, г. Санкт-Петербург). После этого образцы отжигались в вакууме. Так мы добивались не просто гладкости, а ещё и удаления адсорбированных загрязнений, что является критичным для чистоты эксперимента. Перед измерениями зависимости краевого угла смачивания от температуры $\theta(T)$ мы комплексно готовили установку. Ключевой этап такой подготовки – это отдельная дегазация измерительной ячейки и подложек. Их размещали в стальной водоохлаждаемой вакуумной камере и точно юстировали. В камере поддерживали вакуум $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па и температуру 1200-1300 К. Этот температурный диапазон давал запас в 100 К относительно максимальной точки планируемого измерения $\theta(T)$, что исключало риск перегрева и обеспечивало стабильность условий.

Жидкометаллические образцы обрабатывали отдельно от подложек с помощью автономных нагревательных элементов. Такой подход решал сразу три задачи:

- удалял газообразные включения;
- исключал перекрёстное загрязнение материалов;
- гарантировал однородность расплавов перед контактом с подложкой.

Ещё один важный положительный момент заключался в том, что такая подготовка снимала механические напряжения, возникшие при шлифовке и полировке подложек. Это напрямую повышало достоверность результатов, т.к. внутренние деформации больше не искажали картину.

Температуру контролировали дифференциальной термопарой типа ХА (хромель-алюмель) с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Такая точность была критически важна, т.к. без нее невозможно корректно отследить, как меняется краевой угол смачивания с ростом температуры.

Финальная стадия проходила после термовакуумной обработки и охлаждения расплавов до $T_{\text{пл}} + 5^\circ\text{C}$. Она включала фильтрацию жидких металлов через капилляры диаметром $\leq 0,5$ мм. Только после этого очищенный расплав контактировал с подложкой. Так мы исключали влияние примесей и получали действительно чистые экспериментальные данные.

2.4.1. Способ приготовления литиевых сплавов

Литий марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75) содержит примеси (см. таблицу 4), влияющие на физико-химические свойства материала. В частности, нами были обнаружены Na до 0,04 мас. % и K до 0,005 мас. %. Эти поверхностно-активные элементы способствуют растворению газов (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O) [101, 175-177], что искажает температурные зависимости смачиваемости и данные о поверхностных характеристиках [33, 178-180].

Согласно [175], скорость сегрегации кислорода к поверхности лития растет с температурой. При 533 К его содержание удваивается (рис. 2.10). Это критично для измерений $\theta(T)$ в диапазоне 550-600 К (выше ликвидуса для Li и сплава $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$), где наблюдается максимальное содержание кислорода.

Для получения достоверных данных необходима предварительная очистка лития до уровня больше 99,98 % сразу после вскрытия упаковки. Она включает в себя три основных стадии: 1) принудительную фильтрацию сквозь микронные молибденовые сетки; 2) последующую термическую дистилляцию в

условиях сверхвысокого вакуума через паровую фазу и, наконец, 3) конденсацию уже очищенного металла в ампуле из молибдена или вольфрама.

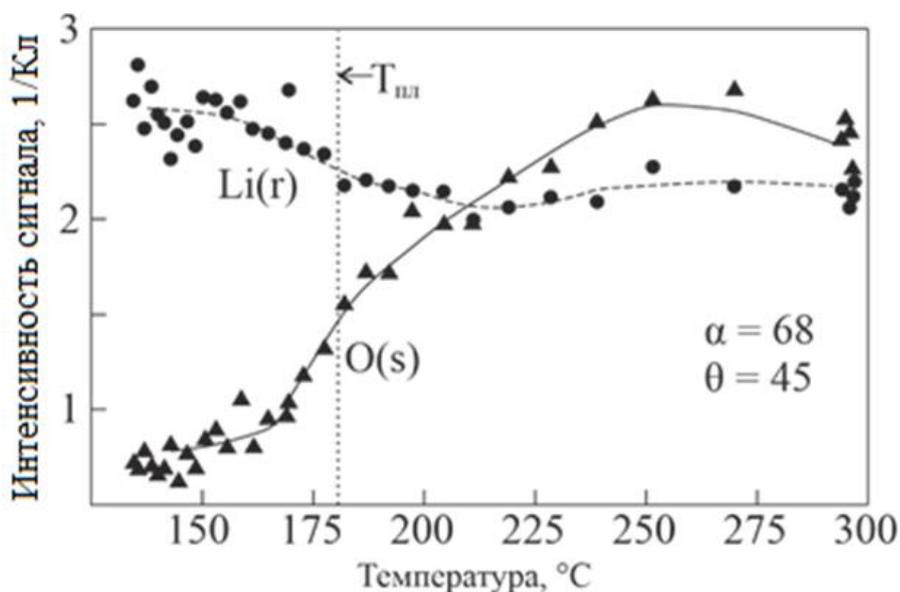


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость интенсивности сигнала от степени содержания кислорода на поверхности образца Li чистотой 99.9%, полученная методом низкоэнергетической ионно-отражательной спектроскопии (зондирующий пучок He^+ с энергией 500 эВ) [175]

Для достижения необходимого уровня вакуума в работе используется безмасляный откачной комплекс сверхвысокого вакуума, созданный на базе магниторазрядных диодных насосов модели НМД-0,16М. Данное оборудование позволяет достигать предельного остаточного давления в системе порядка 5×10^{-8} Па [181]. Контроль качества выполненной очистки образцов осуществляется методом измерения работы выхода электрона (РВЭ). Сравнительный анализ показывает, что если для исходного лития технической чистоты РВЭ составляет 2,35 эВ, то после очистки этот показатель возрастает на 15 % – до 2,70 эВ [182–184].

Завершающим этапом в подготовке экспериментальных образцов является операция сплавления предварительно очищенных компонентов и последующая

гомогенизация легкоплавких сплавов, образованных p -металлами с литием и прочими щелочными металлами (включая, например, $\text{Sn}_{85}\text{Li}_{15}$). Данная стадия представляет собой непростую задачу, поскольку в расплаве между составляющими могут протекать активные взаимодействия, результатом которых становится образование разнообразных атомных ассоциаций, или кластеров [87, 185]. В таких системах процедура достижения гомогенного состояния часто требует значительного времени, исчисляемого десятками часов, а в некоторых случаях – и несколькими сутками [14, 186, 187]. Применение в исследованиях недостаточно однородных, неравновесных жидких сплавов может привести к искажению экспериментальных данных. Такие искажения способны проявляться в возникновении необоснованных экстремумов и прочих отклонений на графиках, отображающих температурную зависимость изучаемых физико-химических характеристик. Наиболее подвержены подобным артефактам эксперименты по исследованию гистерезисных эффектов смачивания $\theta(T)$ в режиме циклического температурного воздействия, когда производятся последовательные нагревы и охлаждения образца [113, 178, 188-189]. Таким образом, тщательная гомогенизация сплавов выступает критически важным условием получения достоверных экспериментальных данных.

2.4.2. Специфика подготовки натриевых сплавов

Процедура загрузки образцов натрия в экспериментальный прибор осуществлялась следующим образом. Щелочной металл 2, заключенный в заводскую вакуумированную ампулу 1, помещался для проведения эксперимента в кварцевый бункер 7, представленный на рис. 2.11. Особенностью конструкции ампулы является ее нижний конец, выполненный в форме тонкостенного стеклянного шарика 3. Целостность данного шарика нарушается в заданный момент времени с помощью железного бойка 6. Указанный боек предварительно позиционировали в трубке 4, строго выравнивая его верхний кончик по вертикали. С целью снижения риска проникновения осколков стекла в приборной тракт нижний край трубки 4 был оттянут, формируя капилляр с внутренним

диаметром приблизительно 0,3 мм. На аналитических весах определяли массу ампулы в сборе с металлическим элементом и бойком. Затем объект помещали в кварцевый бункер 1, после чего осуществляли установку трубчатых печей на бункер. Предварительно этот бункер, подвергнутый тщательной промывке хромовой смесью и сушке, был припаян к корпусу прибора выше линии, обозначенной как АА.

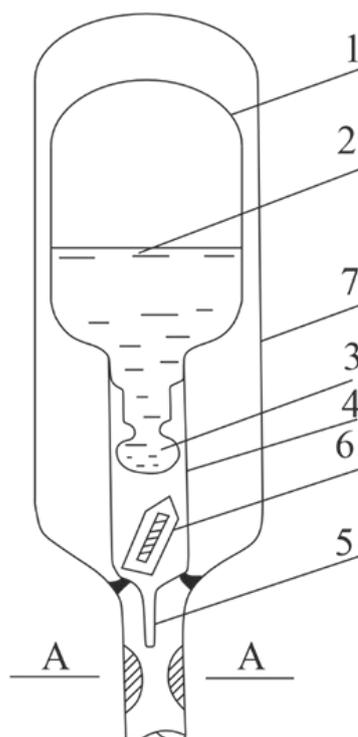


Рисунок 2.11 – Устройство для загрузки щелочных металлов в измерительную ячейку: 1 – вакуумированная ампула; 2 – щелочной металл; 3 – стеклянный шар; 4 – трубка; 5 – капилляр; 6 – железный боек; 7 – кварцевый бункер

После создания в системе требуемого вакуума приступали к фазе расплавления металлов. Для этого температуру внутри бункера ступенчато повышали до 473 К и стабилизировали на данном уровне на период от 6 до 8 часов. В течение этого интервала проводили дегазацию расплава, удаляя из него летучие примесные компоненты. Одновременно с этим пустая измерительная ячейка прогревалась и поддерживалась при температуре приблизительно 773 К, что гарантировало ее готовность к приему очищенного металла. После завершения указанной термообработки и металлов, и ячейки выполнялся

центральный технологический прием – транспортировка металла. Его осуществляли за счет небольшого подъема кварцевого штока с помощью электромагнита. Это действие позволяло расплавленному металлу проникать через капиллярные каналы и поступать в предварительно обезгаженную измерительную систему.

Критически важным аспектом технологии было поддержание в ампуле со штоком заданного объема расплава. В этом поверхностном слое происходила аккумуляция оксидов и других примесных компонентов. С целью предотвращения их миграции в основной образец опускание штока производилось в строго определенный, заранее рассчитанный момент времени.

Следовательно, применяемая методика загрузки позволяет провести высокотемпературное обезгаживание материалов и измерительной ячейки в условиях сверхвысокого вакуума, а также полностью удалить с поверхности металлов окисную пленку. В результате загружаемые металлы достигают максимальной степени очистки, а их расплавы после перемещения в рабочие емкости ячейки приобретают безупречное поверхностное состояние.

Принципиальным требованием методики исследования теплофизических характеристик щелочных металлов является полная изоляция образцов от атмосферного воздуха и нечистых инертных газов на этапе заполнения ячейки. Недопустимость такого контакта объясняется тем, что растворенные в металлах активные газы впоследствии не поддаются удалению [190-192]. Подобное вмешательство способно привести к значительным искажениям экспериментальных данных, в связи с чем неукоснительное соблюдение жестких мер предосторожности выступает обязательным требованием для обеспечения корректности всего исследования.

2.5. Выводы к главе II

1. В результате исследования выполнена модернизация приборов для изучения теплофизических свойств расплавов щелочных металлов (литиевых, натриевых и их систем). Новые установки позволяют работать в высоком вакууме и оценивать вклад механических колебаний капли в погрешность измерения ПН, что способствует повышению достоверности экспериментальных данных.
2. Создана и апробирована экспериментальная установка, интегрированная с программным комплексом автоматизированной обработки данных, которая позволила перевести в автоматический режим процессы измерения ключевых параметров, организовать эффективный сбор больших массивов первичных данных и реализовать оперативную обработку информации о температурных и концентрационных зависимостях поверхностного натяжения металлов и сплавов в жидком состоянии. Внедрение цифровой платформы сократило временные затраты на проведение экспериментов и минимизировало влияние человеческого фактора на итоговые результаты.
3. Проведен комплексный анализ методик заправки измерительного оборудования, в результате которого выявлены ограничения традиционных подходов, предложены и апробированы усовершенствованные процедуры подготовки приборов к экспериментам, а также детально изучены особенности приготовления сплавов исследуемых систем, в том числе нюансы гомогенизации и контроля чистоты компонентов. Разработанные методические рекомендации обеспечивают воспроизводимость результатов и повышают надежность экспериментальных данных при изучении физико-химических свойств щелочных металлов и их сплавов.

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

3.1. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения чистых металлов и сплавов

3.1.1. Температурная зависимость поверхностного натяжения чистых металлов, входящих в состав экспериментально изученных двойных систем

Экспериментальные исследования ПН жидкого галлия марки Ga-00 проводились на границе раздела с его собственным насыщенным паром, а также в атмосфере высокочистого N_2 при температуре 400 К. В качестве методического подхода использовался метод большой капли [147]. Все измерения выполнялись на идентичной поверхности осесимметричной капли галлия большого размера [2].

На первом этапе экспериментальных исследований была получена изотерма поверхностного натяжения галлия при температуре 373 К, демонстрирующая зависимость данного параметра от продолжительности экспозиции в вакууме. Соответствующие данные визуализированы на рис. 3.1 [193, 194]. Для вычисления поверхностного натяжения мы воспользовались данными авторов [35] о плотности жидкого галлия при различных температурах. Для всестороннего анализа и сопоставления результатов на том же графике представлены опубликованные ранее данные по измерению поверхностного натяжения галлия в вакууме, полученные исследовательской группой авторов [30, 31] (обозначены темными треугольниками). Анализ рис. 3.1 позволяет сделать следующие выводы о том, что наши экспериментальные значения ПН галлия в вакууме (736,5 мН/м, отображены светлыми кружочками) и данные, приведенные в работах [30, 31] (729,5 мН/м) в пределах погрешности измерений формируют прямолинейную зависимость и демонстрируют удовлетворительное взаимное соответствие.

Для полноты картины целесообразно обратиться к наиболее достоверным литературным источникам, содержащим рекомендуемые значения

поверхностного натяжения галлия в вакууме вблизи температуры плавления. Так, по данным [18] $\sigma = 724,5$ мН/м, а согласно исследованиям [17] $\sigma = 706$ мН/м. Данные, представленные в работе [22] (профессор Б. Б. Алчагиров с сотрудниками) дают значение $\sigma = 718$ мН/м.

Особого упоминания требует наиболее свежая по времени публикация [195], где для определения ПН галлия в вакууме также был задействован метод сидящей капли. В данной работе было установлено, что величина σ составляет 724 мН/м.

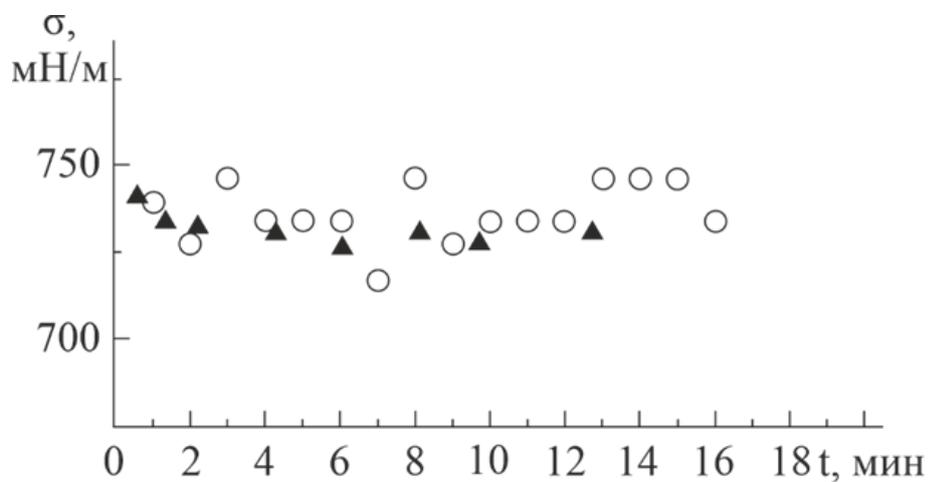


Рисунок 3.1. – Зависимость ПН галлия от времени экспозиции в вакууме:

○ – наши результаты [193, 194]; ▲ – данные [30, 31]

Важно выделить ключевой момент, наблюдаемый в ходе опыта. Так, при вскрытии ампулы с газом с использованием железного бойка возникло кратковременное механическое воздействие на прибор, что спровоцировало едва уловимое колебание поверхности исследуемой жидкой капли. Тем не менее, несмотря на это незначительное возмущение, капля сохранила устойчивость и не отделилась от подложки, что свидетельствует о надежности выбранной методики проведения измерений. На рис. 3.2 приведена изотерма ПН Ga при 373 К, демонстрирующая зависимость этой величины от времени выдержки в атмосфере N_2 . Указанные данные были получены в настоящей работе в соответствии с методикой, описанной в [193]. Для сопоставления на этом же графике отображены

результаты замеров ПН Ga в азотной среде при температуре 333 К, взятые из исследований [30, 31] и отмеченные темными треугольниками. При визуальном сопоставлении можно заключить, что экспериментальные значения ПН, определенные в обоих случаях, достаточно хорошо коррелируют. Вместе с тем стоит отметить методический недостаток в работах [30, 31], который заключается в том, что малое количество экспериментальных точек на начальном участке изотермы (первые секунды после начала адсорбции N_2 на поверхности Ga) не позволяют с достаточной достоверностью подтвердить предполагаемое снижение ПН, о котором сообщают указанные авторы.

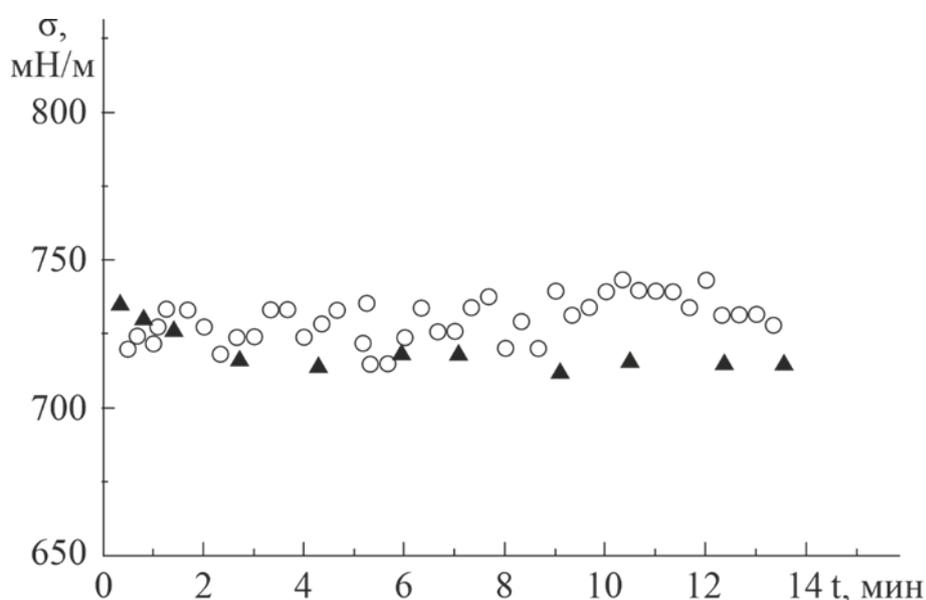


Рисунок 3.2 – ПН галлия в атмосфере азота: ▲ – [30, 31], ○ – наши данные [193]

В отличие от этого, наши экспериментальные данные характеризуются существенно большим количеством измеренных точек – порядка на величину превышающим объем выборки, приведенной в работах [30, 31]. На основании этого расширенного массива данных можно аргументированно заключить, что в пределах экспериментальной ошибки не наблюдается статистически значимого влияния адсорбционного процесса молекул N_2 на показатель ПН жидкого Ga.

В результате проведенного исследования, направленного на выявление потенциального воздействия высокочистого газообразного азота на ПН галлия,

были получены значимые экспериментальные данные. Эксперименты осуществлялись на современной автоматизированной установке с применением метода большой капли, обеспечивающего высокую точность измерений.

Анализ результатов показал, что в пределах погрешности эксперимента ($\pm 2\%$) выдержка поверхности капли Ga на протяжении часа в среде высокочистого N_2 не приводит к каким-либо статистически достоверным изменениям показателя ПН. Фактически, этот показатель в азотной атмосфере соответствуют значениям, зарегистрированным в статическом вакууме. Этот вывод имеет теоретическое обоснование в рамках электронно-статистической теории С. Н. Задумкина [196], где даны оценки влияния инертных газов на ПН металлов. Указанная теория предполагает, что степень влияния инертных и слабоактивных газов на ПН жидких металлов не выходит за границы погрешности, характерной для современных измерительных методов. Таким образом, наблюдаемое отсутствие выраженного влияния газообразного азота на величину ПН Ga при относительно невысокой температуре (473 К) может быть объяснено спецификой взаимодействия высокочистого N_2 с поверхностью Ga. В частности, азот не проявляет заметной поверхностной активности в отношении данного металла, что позволяет классифицировать его как неактивную добавку – так называемый «мертвый» газ, не оказывающий существенного воздействия на межфазные характеристики системы. Это обстоятельство согласуется как с экспериментальными наблюдениями, так и с теоретическими представлениями о природе межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз в системах «металл – инертный газ».

В ходе проведенных исследований была экспериментально определена температурная зависимость ПН чистого олова, которая с высокой степенью точности аппроксимируется линейным уравнением вида $\sigma(T) = 545 - 0,06(T - T_{пл})$. Согласно данному аналитическому выражению, значение поверхностного натяжения олова при температуре плавления составляет 545 мН/м [197]. Визуальный анализ графика, представленного на рис. 3.3,

позволяет заключить, что полученные нами экспериментальные данные демонстрируют удовлетворительное согласование с наиболее достоверными литературными сведениями по данному вопросу.

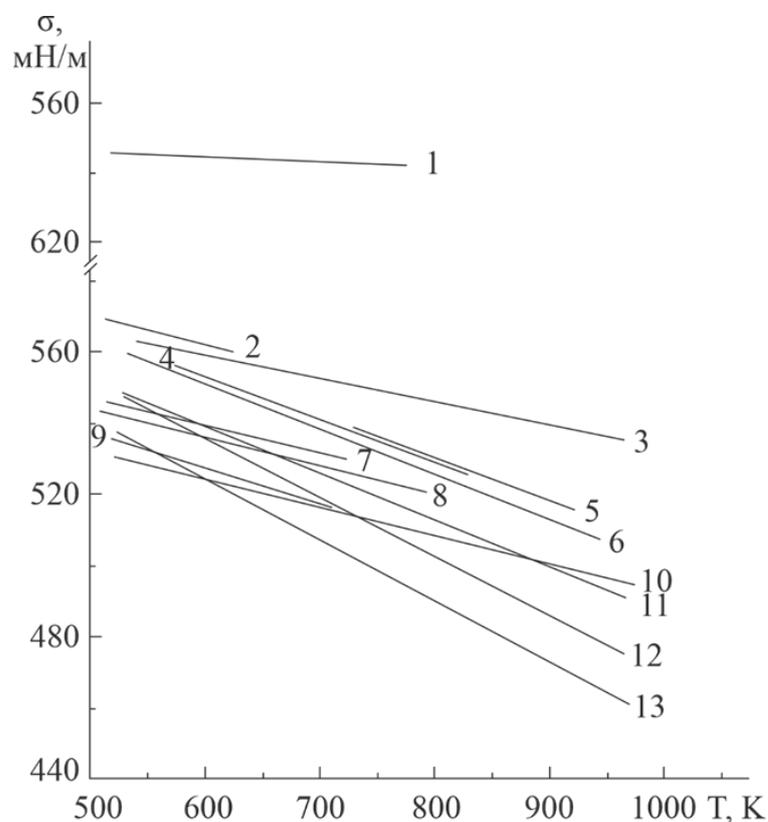


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость ПН чистого олова:

1 – [55], 2 – [198], 3 – [21], 4 – [199], 5 – [200], 6 – [201], 7 – наши данные [197],
8 – [33], 9 – [76], 10 – [18], 11 – [202], 12 – [203], 13 – [204]

Следует особо отметить высокую точность примененного авторами [33] метода максимального давления в капле при исследовании легкоплавких металлов. Совокупная погрешность измерений, учитывающая в том числе погрешности определения плотности, не превышает 0,8%. При этом случайная ошибка, обуславливающая разброс экспериментальных точек, составляет всего 0,1%, что свидетельствует о высокой воспроизводимости и надежности полученных результатов. В монографии [33] приведены подробные данные по поверхностному натяжению олова, подтверждающие достоверность проведенных измерений.

При сопоставлении с литературными данными обращает на себя внимание тот факт, что наши результаты превышают значения ПН олова, опубликованные Н. Покровским с соавторами [76]. Однако в работах Покровского и Ибрагимова, представлены существенно обновлённые результаты [205]. В частности, расхождение между нашими данными и результатами упомянутых авторов [205] составляет 12 мН/м, а по сравнению с расчётными значениями – достигает 30 мН/м.

На наш взгляд, зафиксированное расхождение в экспериментальных данных в существенной мере обусловлено различиями в степени чистоты используемого олова. В нашем случае использовался металл с содержанием основного компонента 99,999 %, тогда как в цитируемом исследовании [76] работа велась с техническим Sn чистотой 99,9 вес. %. Этот вывод подкрепляется данными целого ряда специализированных исследований, целенаправленно посвященных изучению влияния примесей на величину поверхностного натяжения и его температурную зависимость у легкоплавких металлов, включая олово [101, 171, 206, 207]. В этих работах детально анализировалось воздействие как внутренних примесей в составе самих металлов, так и активных примесей, присутствующих в защитной газовой среде, на межфазные характеристики исследуемых систем. Особенно наглядным подтверждением значимости фактора чистоты материала служат результаты сравнительного анализа двух образцов олова с различной степенью чистоты. Как видно из данных, представленных в таблице 4, разница в значениях ПН между образцом с содержанием основного элемента 99,855 % и образцом сверхвысокой чистоты (99,999 %) при $T_{пл}$ достигает существенной величины 56 мН/м. Эта закономерность наглядно проиллюстрирована на рис. 3.4, где отчетливо прослеживается корреляция между степенью чистоты металла и величиной его поверхностного натяжения. Полученные данные наглядно показывают, что степень чистоты исследуемого материала не является формальностью, а наоборот, являются одним из ключевых факторов, напрямую влияющих на достоверность измерений ПН

легкоплавких металлов. Даже небольшие примеси способны заметно исказить итоговые значения.

Исследование [171] показало важный практический результат, а именно: температурные зависимости ПН олова $\sigma(T)$ становятся стабильными только при достаточно высокой чистоте материала. Если концентрация примесей превышает определенный порог, картина искажается. Данные из таблицы 4 наглядно это подтверждают. В ней сопоставлены химический состав образцов и соответствующие им зависимости $\sigma(T)$. Авторы работы [171] вычислили, что критический уровень чистоты достигается при концентрации примесей около 10^{-4} ат. %, т.е. менее 0,0001 ат. %. Когда этот рубеж пройден, влияние остаточных примесей на ПН становится настолько малым, что им можно пренебречь. Это дает нам четкий ориентир, что, если мы хотим получить надежные данные по $\sigma(T)$, нужно добиваться именно такой степени очистки олова.

Это означает, что при содержании примесей ниже указанного порога:

- величина ПН перестает испытывать заметные изменения под их воздействием;
- температурная зависимость $\sigma(T)$ приобретает строго линейный характер, сохраняя стабильность в исследуемом диапазоне температур.

Таким образом, достижение сверхвысокой степени очистки олова (ниже порогового содержания примесей в 10^{-4} ат. %) выступает ключевым условием для получения воспроизводимых и предсказуемых результатов при изучении температурных зависимостей его поверхностного натяжения.

Еще одним вероятным объяснением расхождения между нашими данными по поверхностному натяжению Sn и результатами, опубликованными в работе [76], может служить неодинаковая степень вакуумирования измерительных ячеек, использованных в сравниваемых экспериментах. В частности, при проведении измерений в условиях сверхвысокого вакуума (с остаточным давлением порядка 10^{-7} Па по воздуху) величина ПН чистого олова, обладающего аналогичной степени чистоты, как и в нашем исследовании, согласно данным источника [191], описывается уравнением $\sigma(T) = 570 - 0,08(T - T_{пл})$.

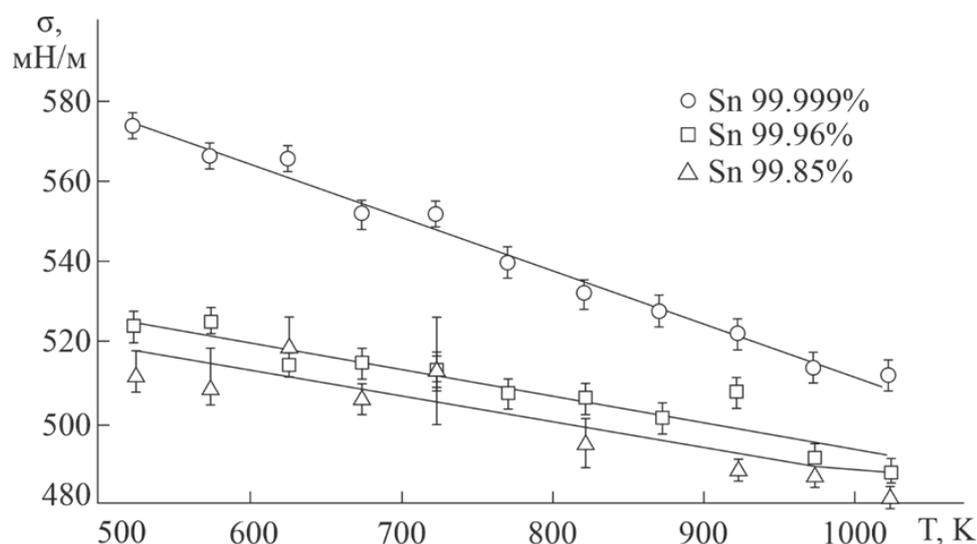


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость поверхностного натяжения образцов олова различной чистоты [171]

Таблица 4 – Данные о содержании примесей в образцах Sn с разной степенью чистоты и связанные с ними температурные закономерности изменения поверхностного натяжения [171]

Sn, %	Примеси (0,001 %)						$\sigma(T) = A + B(T - T_{пл})$
	Pb	As	Sb	Cu	Fe	ПН при $T_{пл}$ (мН/м)	
99,85	40	20	40	80	10	513±13,0	$\sigma(T) = 519,7 + 0,065(T - 505)$
99,96	117	10	123	53	43	513±6,0	$\sigma(T) = 526,3 + 0,066(T - 505)$
99,999	1,5	–	–	–	0,25	551±2,8	$\sigma(T) = 576,7 + 0,131(T - 505)$

Обращаясь к совокупности литературных данных о температурных зависимостях поверхностного натяжения чистого олова (см. рис. 3.3), нельзя обойти вниманием исследования [55, 208], в которых зафиксированы максимально высокие значения ПН среди всех известных публикаций, включая работы [17, 18, 21]. В рассматриваемых публикациях завышенные величины ПН характерны не только для Sn, но и для ряда легкоплавких металлов (In, Ga, Bi, Pb и др.). Авторы [55, 208] объясняют эти аномалии применением глубокой очистки поверхности методом электронной/ионной бомбардировки. Впрочем, другие

эксперименты [174, 209-210], выполненные с использованием той же методики большой капли на высокочистых металлах, дают иные результаты. Последние хорошо согласуются с показателями, полученными классическими способами измерения, описанными в [17, 18, 21]. По нашему мнению, завышенные результаты измерений ПН, представленные в работах [55, 208], потенциально могут быть связаны с нарушением термодинамического равновесия на поверхности жидкого металла или сплава относительно его паровой фазы во время процедуры очистки. Источником такого нарушения, в частности, может служить обработка поверхности пучками электронов или тяжелых ионов, даже при умеренных уровнях энергии облучения [211-214]. Помимо этого, серьезное воздействие на величину и вид температурной зависимости ПН способны оказывать ничтожно малые примеси активных газов в инертной атмосфере эксперимента. Скажем, использование для измерений технического Ag или Ge со следами O_2 может приводить к значительным отклонениям как в значениях ПН, так и в характере его температурной зависимости [88, 215]. Таким образом, контроль чистоты газовой среды и соблюдение термодинамического равновесия представляют собой критически важные факторы при точном определении поверхностного натяжения жидких металлов.

3.1.2. Закономерности изменения поверхностного натяжения двойных сплавов Sn-Na, Sn-Li, Bi-Li и Pb-Bi в зависимости от температуры и состава

В ходе проведенного экспериментального исследования нами были детально изучены закономерности изменения ПН в системе бинарных сплавов Bi-Li. Экспериментальная работа охватила 16 различных составов сплавов, в которых концентрация лития варьировалась в диапазоне 0-10,46 ат. % в матрице висмута. Экспериментальный диапазон температур был 650-730 К, причем все исследованные температурные режимы превышали эвтектическую точку системы, что подтверждается данными из источников [216, 217]. Полученные экспериментальные результаты, включающие как температурные, так и концентрационные зависимости поверхностного натяжения для каждого из изученных составов, систематизированы и представлены в таблице 5. Такой обширный массив данных позволил не только зафиксировать базовые характеристики поверхностного натяжения в указанной системе, но и выявить особенности его изменения в зависимости от соотношения компонентов и температурных условий эксперимента.

Таблица 5 – Данные о влиянии температуры и содержания лития на ПН сплавов в системе Bi-Li

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

На рис. 3.5 (а) графически изображена температурная зависимость поверхностного натяжения $\sigma(T)$ жидкого Вi, установленная в результате проведенных измерений.

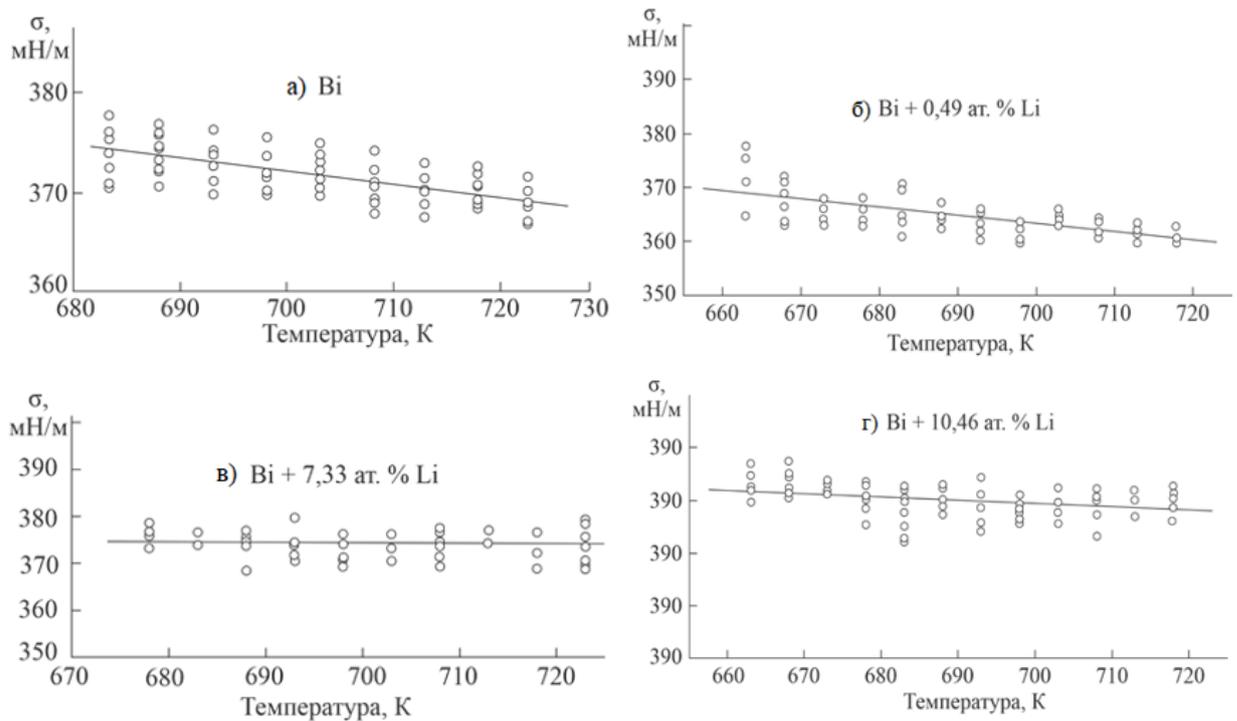


Рисунок 3.5. – Температурные зависимости ПН:

а) чистого висмута марки Вi-0000, б) сплава Вi+0,49 ат. %;

в) сплава Вi+7,33 ат. %; г) сплава Вi+10,46 ат. % Li

Экспериментально установленная нами зависимость ПН Вi от температуры демонстрирует хорошее соответствие с результатами, представленными в ряде авторитетных источников [18, 19, 21, 23, 55, 218]. Следует выделить рассчитанный температурный коэффициент $d\sigma/dT$, равный $d\sigma/dT = -0,12$ мН/(м·К). Данный показатель несколько выше средних литературных значений, но находится в обоснованном соответствии с величиной $d\sigma/dT = -0,097$ мН/(м·К), рекомендованной в публикации [18] на основе усреднения четырех наивысших известных к 1993 году значений ПН висмута. Особенно близко наша оценка коррелирует с результатом $d\sigma/dT = -0,15$ мН/(м·К) из исследования [55].

В публикации [57] авторы предприняли попытку теоретически рассчитать температурную зависимость ПН висмута на основе аппарата статистической термодинамики. В результате ими было получено уравнение вида $\sigma(T) = 388 - 0,274(T - T_{пл})$, где температурный коэффициент $d\sigma/dT$ составил $-0,274$ мН/(м·К). Однако это теоретическое значение практически вдвое превышает экспериментально установленные величины, что указывает на определенные расхождения между модельными расчетами и реальными измерениями.

На графиках, представленных на рис. 3.5 (б), 3.5 (в) и 3.5 (г), показаны отдельные (из общего числа 16-ти изученных) температурные зависимости $\sigma(T)$ для сплавов на основе Вi с добавлением Li.

На основании анализа представленных кривых можно сделать однозначный вывод об отрицательном значении температурного коэффициента ПН для каждого из изученных сплавов, что полностью соответствует общей закономерности, характерной для подобных металлических систем. В дополнение был исследован характер изменения ПН $\sigma(x)$ в системе Вi-Li [219]. Представленная на графике изотерма ($T=683$ К) построена на основании данных изотермического сечения политерм (рис. 3.6).

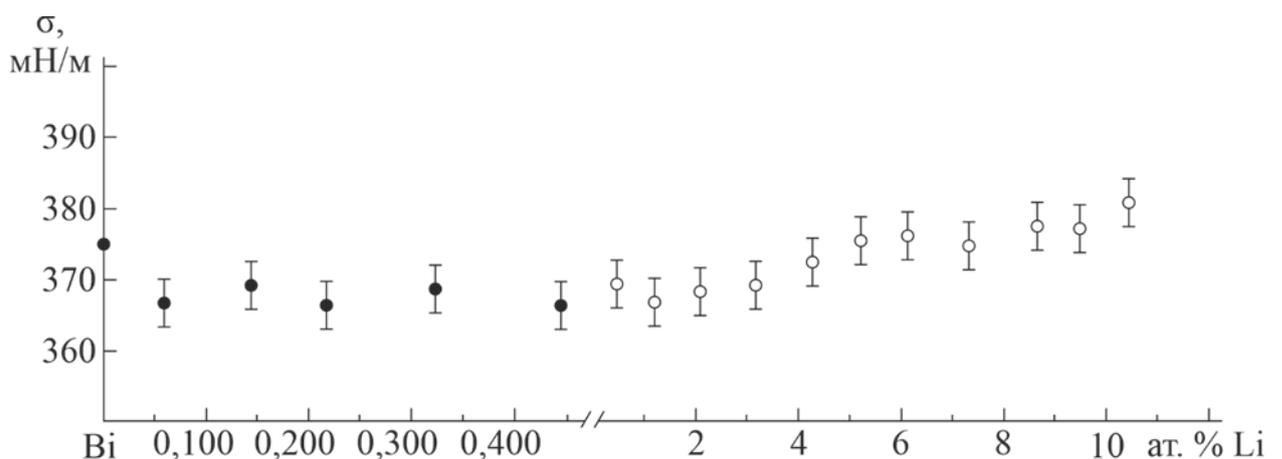


Рисунок 3.6 – Концентрационная зависимость ПН сплавов Вi-Li при 683 К:

● – [217]; ○ – [219]

В области составов, богатых висмутом (содержание Li до 4-5 ат. %), на кривой наблюдается пологий минимум. Глубина минимума составляет порядка 7-8 мН/м, и, принимая во внимание погрешность определения ПН (± 2 %), можно говорить о наличии слабовыраженного экстремума, возникающего из-за модифицирующего влияния Li на свойства границы раздела фаз в сплаве.

Экспериментальные результаты указывают на умеренную поверхностную активность Li в сплавах с Bi, что представляет определенный интерес. Согласно критериям для бинарных систем [5, 19] и тому факту, что ПН лития на 7-8 % выше, чем у висмута, можно было ожидать противоположного эффекта – увеличения ПН сплавов. Наличие же на графике минимума ставит вопрос о его статистической значимости и требует проверки выхода за границы погрешности эксперимента. Подобные ситуации, когда компонент проявляет активность в области малых концентраций, вопреки теоретическим ожиданиям, известны в литературе. Так, в публикациях [170, 184, 220] рассматриваются аномалии в поведении ПН и РВЭ – взаимосвязанных характеристик [221, 222]. Для систем In-Sn, Tl-Pb, Pb-Na и других [223-227] характерны немонотонные изотермы с экстремумами. Интерпретация этих особенностей остается открытой проблемой [178].

На сегодняшний день не выработано единой теоретической модели, удовлетворительно описывающей случаи поверхностной активности или инактивности, противоречащие общепринятым представлениям для некоторых бинарных систем, и особенно тех, что включают щелочные металлы [170, 184, 220]. Доступные экспериментальные зависимости ПН и РВЭ для подобных систем не являются исчерпывающими из-за недостаточной детализации, особенно в областях с низким содержанием компонента. Соответственно, подобные измерения в этих диапазонах являются достаточно актуальными.

Результаты экспериментов подтверждают, что расширение диапазона концентрации лития от 3-4 до 10-11 ат. % сопровождается устойчивым ростом ПН до значения 380 мН/м. При сравнении с чистыми компонентами (для Li

$\sigma=400-410$ мН/м; для Vi $\sigma=375$ мН/м) установлено, что разница их ПН при плавлении минимальна (25-30 мН/м), что отражает низкую поверхностную инактивность лития в этой системе.

Согласно общепринятым критериям поверхностной активности [5, 19], добавление подобных компонентов в металлический расплав обычно слегка повышает ПН сплава. Наши эксперименты это полностью подтвердили. Однако по системе Vi-Li картина не является такой однозначной. В процессе изучения физико-химических процессов, происходящих при изменении состава и температуры, мы столкнулись с серьезной проблемой нехватки экспериментальных данных. В литературе (см., например, [228]) нет никаких сведений о том, насколько активен литий в этой системе.

Еще одна возникающая сложность заключалась в огромной разнице плотности компонентов. У одного элемента она в 20 раз была выше. Из-за этого возникает риск седиментации, т.е. тяжелые частицы могут оседать, нарушая однородность расплава. Мы убедились, что, если не учитывать этот фактор, анализ данных становится некорректным.

В системе Vi-Li не все определяется простым смешением компонентов. При определенных условиях здесь могут зарождаться новые соединения, например, Li_3Vi и Li-Vi [91]. Одновременно в расплаве идут и структурные превращения, т.к. меняется расположение атомов и формируются локальные группировки. Эти процессы напрямую воздействуют на поверхностное натяжение. Игнорировать их нельзя, т.к. если не учитывать химию и структуру расплава, то модель поведения системы получится неполной, а экспериментальные данные будут трудно интерпретируемыми. Поэтому при анализе результатов мы обязательно отслеживали возможные фазовые переходы и состав образующихся соединений.

На основе проведенного исследования нами был детально проанализирован характер изменения ПН в околоэвтектических сплавах системы Sn-Li [229]. Методика приготовления образцов заключалась в последовательном добавлении чистого олова к исходному бинарному сплаву Sn-Li , содержащему

15 ат. % Li. При этом возникла определенная методическая сложность. В имеющейся научной литературе наблюдался явный дефицит экспериментальных данных по плотности расплавов в системе олово-литий, что существенно затрудняло проведение корректных расчетов ПН. В связи с этим мы были вынуждены прибегнуть к расчету указанных параметров в рамках аддитивного приближения, что, однако, не снизило общей достоверности полученных результатов.

Необходимо подчеркнуть, что сплавы, включающие литий, характеризуются достаточно сложной структурной организацией [230, 231], что предъявляет повышенные требования к условиям проведения эксперимента. Особую значимость в этом контексте приобретала необходимость обеспечения равновесного состояния системы при измерении поверхностного натяжения. С этой целью в ходе каждого температурного эксперимента образцы выдерживались в течение не менее одного часа.

Для обеспечения достоверности измерений расплав выдерживали в течение заданного временного интервала. Этого времени хватало, чтобы завершились структурные перестройки и установилось термодинамическое равновесие.

Экспериментальное изучение зависимости поверхностного натяжения от температуры и состава $\sigma(T, x)$ для бинарной системы Sn-Li проводили в диапазоне 300-400°C (см. рис. 3.7). Полученные данные выявили два ключевых момента. Во-первых, политермы ПН сохраняют линейный характер на всем температурном интервале. Отсутствие изломов и перегибов указывает на стабильность структуры расплава без фазовых переходов. И во-вторых, температурные коэффициенты ПН ($d\sigma/dT$) существенно зависят от состава сплава. Их значения варьируются в широком диапазоне – от 0,01 мН/(м · К) до 0,89 мН/(м · К). Наибольшее значение зафиксировано для сплава состава 85 ат. % Sn + 15 ат. % Li. Эта закономерность свидетельствует о существенном влиянии соотношения компонентов на термодинамическое поведение системы и

межфазной границы жидкого сплава. Учитывая, что литий проявляет свойства поверхностно-активного компонента, его уход с поверхности приводит к изменению состава поверхностного слоя. Он становится «обедненным» по литию. Подобное перераспределение компонентов закономерно влечет за собой увеличение ПН системы, что полностью согласуется с экспериментально зафиксированными данными.

В нашем параллельном исследовании мы измерили ПН для 19-ти сплавов на основе олова с различным содержанием натрия в рамках заданного концентрационного интервала [232, 233]. Результаты представлены на рис. 3.8, в виде изотермы $\sigma(x)$.

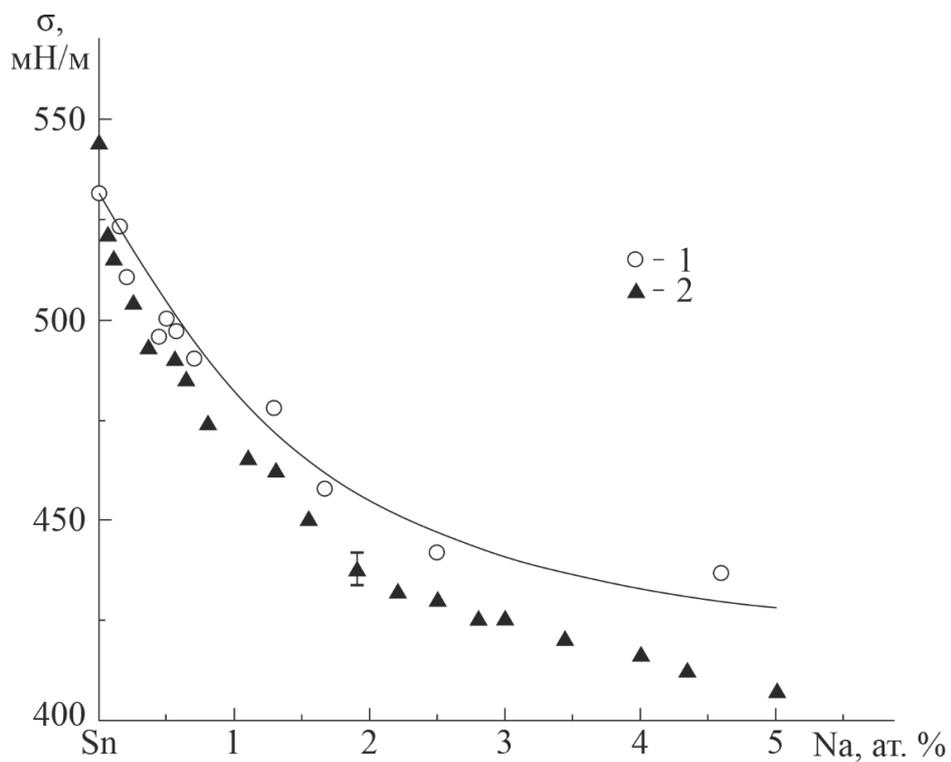


Рисунок 3.8 – Концентрационные зависимости ПН сплавов натрия на основе олова при температуре 573 К: 1 – [76], 2 – [232]

График показывает четкую картину зависимости ПН от состава в виде плавно ниспадающей кривой. Получается, натрий ощутимо влияет на

поверхностные свойства оловянных сплавов. Даже небольшие добавки щелочного металла заметно снижают ПН.

Особенно яркий эффект мы увидели, когда добавили всего 1 ат. % Na. В этом случае ПН упало на 80 мН/м, т.е. на 15 % от значения для чистого олова. Это прямо говорит о высокой поверхностной активности натрия. Даже в малых концентрациях он активно скапливается на поверхности расплава, из-за чего ПН резко снижается.

Мы сравнили свои полученные результаты с единственной известной работой по системе Sn-Na [76]. На рис. 3.8 результаты того исследования показаны светлыми кружками. Как видно, в целом картина похожа. Но есть заметное расхождение. Так, наши точки лежат ниже изотермы из [76], а максимальная разница достигает 20 мН/м. Это намного больше допустимой погрешности эксперимента. Такое серьезное отклонение требует разбора. Мы отметили несколько причин, среди которых можно отметить: различия в методиках измерений, разная степень чистоты исходных материалов, особенности подготовки образцов, а также расхождения в точности измерительного оборудования. Подобная неоднородность данных подчеркивает актуальность продолжения исследований в этой области и необходимость дополнительной верификации результатов с привлечением альтернативных экспериментальных подходов.

В ходе данного этапа изучалось влияние газовой атмосферы на ПН эвтектического сплава Pb-Bi [234]. Новизна подхода состояла в том, что впервые удалось выполнить замеры ПН на одном образце и одной поверхности без перерыва – сперва в глубоком статическом вакууме, затем на воздухе. Это стало возможным благодаря оригинальной конструкции измерительной ячейки, детально описанной в [162]. Каждый опыт с расплавом $Pb_{45}Bi_{55}$ длился примерно час в вакуумных условиях, за которые набиралось около сотни точек. Полученные результаты (рис. 3.9) показывают, что ПН эвтектики Pb-Bi в вакууме равно 400 ± 4 мН/м.

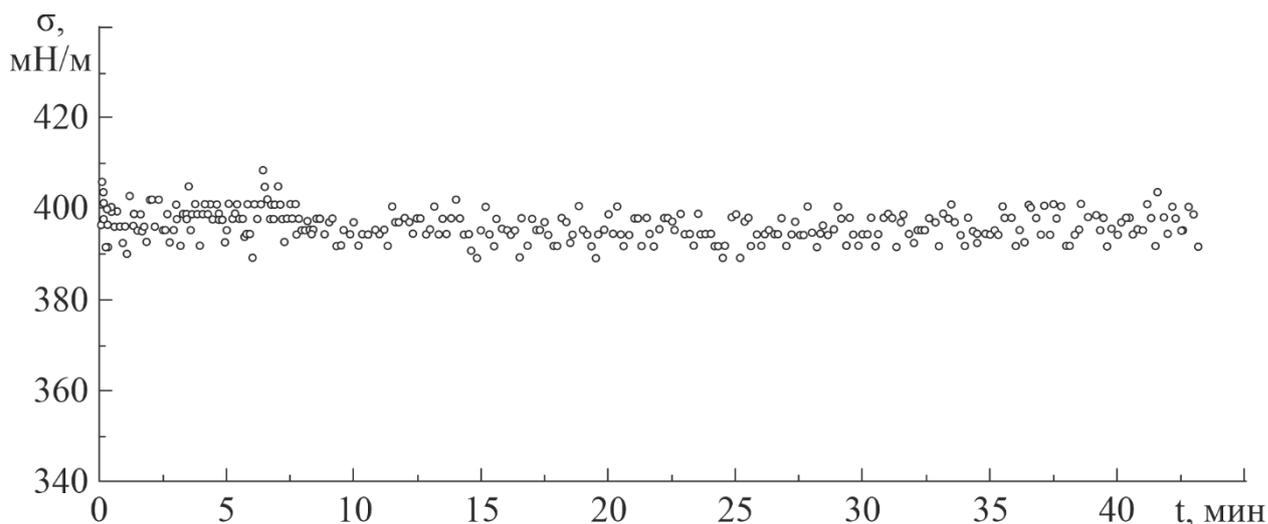


Рисунок 3.9 – Изотерма ($T=555$ К) поверхностного натяжения эвтектического расплава PbVi в зависимости от времени выдержки в статическом вакууме 10^{-4} Па

Согласно более ранним исследованиям [235, 236], ПН расплава $Pb_{45}Vi_{55}$ при $T=533$ К в условиях сверхвысокого вакуума составило $\sigma_{\text{вак}} = 403$ мН/м. Для верификации собственных результатов проведем сопоставление с наиболее достоверными данными последних лет. В пересчете на ту же температуру ($T=533$ К) для эвтектики сплава $Pb_{45}Vi_{55}$ в литературе указаны значения: $\sigma_{\text{вак}}=404$ мН/м [237], $\sigma_{\text{вак}} = 405$ мН/м [22], $\sigma_{\text{вак}} =406,2$ мН/м [238], $\sigma_{\text{вак}} =406,5$ мН/м [94].

Присутствие примесей кислорода и других активных газов в защитных атмосферах, способных привести к образованию неконтролируемых окисных пленок на поверхности, считаются основными из многих возможных источников ошибок, допускаемых при измерениях ПН жидкометаллических расплавов. В связи с этим, с целью более строгого и корректного решения поставленной задачи, нами был разработан специальный цельно-паяный прибор и автоматизированная установка, а также соответствующий план экспериментов, позволившие проводить все измерения ПН последовательно и в безостановочном режиме, на

одной и той же поверхности образца металлического расплава в условиях глубокого статического вакуума и газовой атмосфере.

На рисунке 3.10 приведены экспериментальные данные, полученные в ходе серии опытов с расплавом $Pb_{45}Bi_{55}$ эвтектического состава.

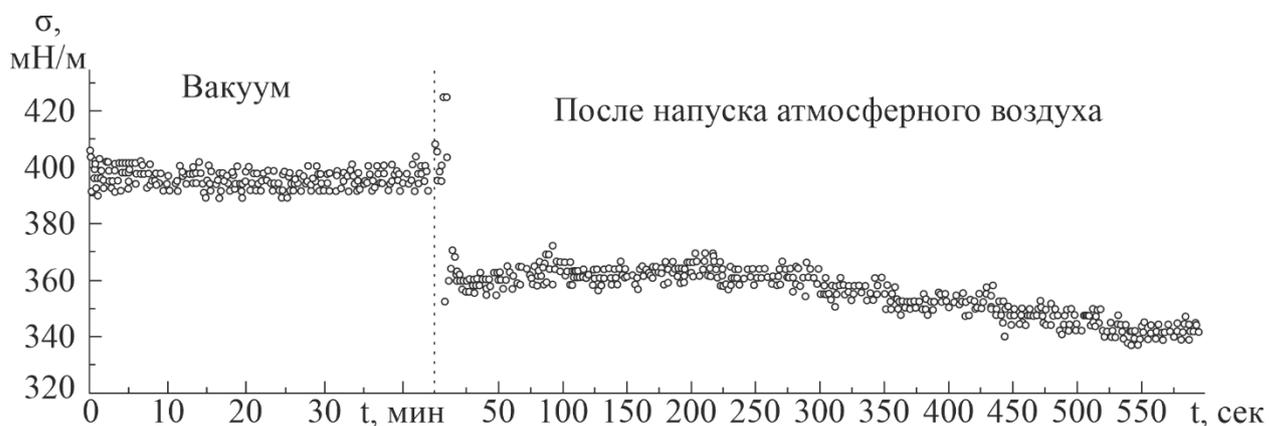


Рисунок 3.10 – Поверхностное натяжение эвтектического расплава $PbBi$ при температуре 533 К в зависимости от времени экспонирования в вакууме и атмосферном воздухе

Измерения проводились в вакууме и в контакте с атмосферным воздухом. Анализ графиков показывает наличие характерных скачков ПН на двух этапах – сразу после образования стационарной капли на подложке (начало отсчета времени) и непосредственно после открытия ампулы для напуска газа. Причиной обоих всплесков являются механические возмущения (вибрации) жидкой капли, вызванные кратковременным (в течение нескольких секунд) вскрытием ампулы на старте эксперимента и при напуске воздуха.

Сопоставление результатов, приведенных на рис. 3.10, показывает, что в среде атмосферного воздуха ПН расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ снижается на 15% уже в течение первых 10 минут, в отличие от стабильных показателей в вакууме. На скорость и величину данного снижения влияют как длительность контакта с воздухом, так и растворимость газов в расплаве. Ключевую роль в этом процессе играет окисление: кислород реагирует со свинцом и висмутом (уравнения

$2Pb + O_2 \rightleftharpoons 2PbO$ и $4Bi + 3O_2 \rightleftharpoons 2Bi_2O_3$), после чего возможно взаимодействие оксида висмута со свинцом ($Bi_2O_3 + 3Bi \rightleftharpoons 3PbO + 2Bi$). Как отмечено в работе [101], реакции идут без интенсивного экзотермического эффекта и без выделения водорода.

В работах [239-241] установлено, что для эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$ в области 673-973 К характерна невысокая растворимость кислорода (рис. 3.11), описываемая формулой $\log x_{\text{нас}} = 1.2 - 3400/T$, ($x_{\text{нас}}$ – концентрация насыщения в масс. %, T – температура в К). В наших опытах после контакта с воздухом расплав окислялся достаточно быстро, однако визуальную оксидную пленку фиксировалась не сразу, что согласуется с выводами [101] о высокой скорости окисления свинца и его эвтектики с висмутом. Авторы [101] связывают этот феномен с крайне низким давлением диссоциации оксидов Pb и Bi (при 500°C оно составляет $\sim 10^{-20}$ – 10^{-21} атм.). Мы считаем, что наблюдаемый процесс может быть следствием двухстадийного механизма. Сначала, сразу после напуска воздуха, образующиеся оксиды растворяются в расплаве и это вызывает падение ПН (рис. 3.10) при отсутствии видимой пленки. Лишь затем, согласно [242-244], происходит выделение оксидов в дисперсную или пленочную фазу на поверхности.

С помощью вычислительной гидродинамики в [245] исследовалась возможность образования и роста частиц PbO в расплаве Pb-Bi (твердые оксиды моделировались псевдонепрерывной фазой). Расчеты показали, что большинство таких частиц должны иметь субмикронные размеры. Это качественно согласуется с экспериментальными данными, полученными в SCK-CEN (Бельгия) на установке MEXICO, когда зародыши PbO действительно формируют взвешенные частицы в потоке эвтектики $Pb_{45}Bi_{55}$. Дальнейшие первопринципные расчеты [246] подтвердили, что при введении кислорода в теплоноситель сначала образуются небольшие компактные оксидные комплексы, а с ростом концентрации кислорода возникают более крупные кластеры. При еще большем содержании кислорода в жидком Pb-Bi следует ожидать появления нанокластеров

PbO, что указывает на возможность существования кислорода в форме оксидных комплексов в объеме эвтектического расплава.

Экспериментальные наблюдения за расплавом $Pb_{45}Bi_{55}$ в атмосфере воздуха (при 533 К) показали, что после исчерпания растворимости кислорода начинается накопление оксидов на поверхности капли. Как видно на рис. 3.12 (капля 2), это проявляется в образовании на вершине капли плоского участка, так называемой «полочки», протяженность которой со временем увеличивается. С нашей точки зрения, движущей силой этого процесса является седиментация, вызванная более низкой плотностью оксидных фаз по сравнению с основным объемом расплава. За пределами области растворимости кислорода избыточные нерастворенные оксиды всплывают и скапливаются у вершины капли, формируя наблюдаемую структуру.

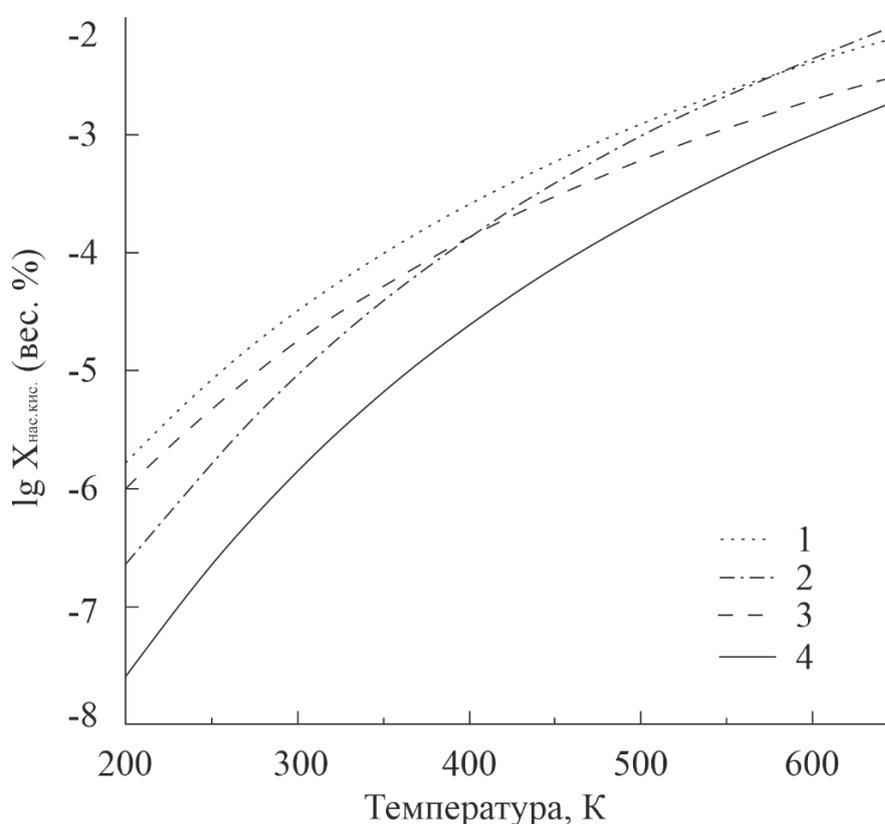


Рисунок 3.11 – Температурные зависимости растворимости кислорода: 1 и 2 - в свинце и висмуте [239, 240]; 3 и 4 – растворимость кислорода в эвтектическом расплаве $Pb_{45}Bi_{55}$ [241, 111]

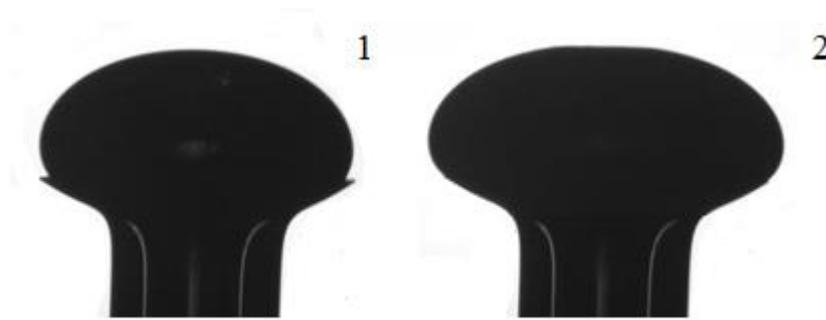


Рисунок 3.12 – Эвтектический расплав $Pb_{45}Bi_{55}$ с не окисленной (капля 1) и с окисленной около 20 мин в атмосфере воздуха поверхностью в форме плоской горизонтальной площадки, т.е. «полочкой» на вершине капли (капля 2)

В ходе экспериментального исследования выявлено, что 30-минутный контакт расплава $Pb_{45}Bi_{55}$ с воздушной средой при $T=533$ К приводит к интенсивному росту оксидного слоя. Это вызывает существенные искажения формы капли (позиция 2 на рис. 3.12). Поскольку метод «большой» капли [2, 147, 168, 173] предполагает строго осесимметричный профиль капли в виде эллипсоида вращения, ориентированного по направлению гравитационного поля, любые отклонения от указанной геометрии делают дальнейшую обработку изображений некорректной, а итоговые данные статистически недостоверными.

3.2. Смачивание жидкометаллическими расплавами поверхностей конструкционных сталей

3.2.1. Температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом Pb-Vi конструкционной стали 12X18H10T в вакууме и в атмосфере Ar

В проведенном исследовании нами была задействована современная автоматизированная экспериментальная установка, позволяющая детально изучать температурные и временные зависимости углов смачиваемости $\theta(T, \tau)$. С ее помощью мы осуществили комплексное исследование смачиваемости поверхности стали марки 12X18H10T эвтектическим сплавом состава $Pb_{44,5}Vi_{55,5}$ [158, 163, 247].

В процессе эксперимента был сформирован обширный визуальный массив данных. Серия фотоснимков капель, сформированных на исследуемой подложке, представлена на рис. 3.13. Дальнейшая обработка полученных изображений осуществлялась с применением специализированного ПО. Результаты автоматизированного компьютерного анализа видеоматериалов, отражающих поведение капель на поверхности подложки, показаны на рис. 3.14.

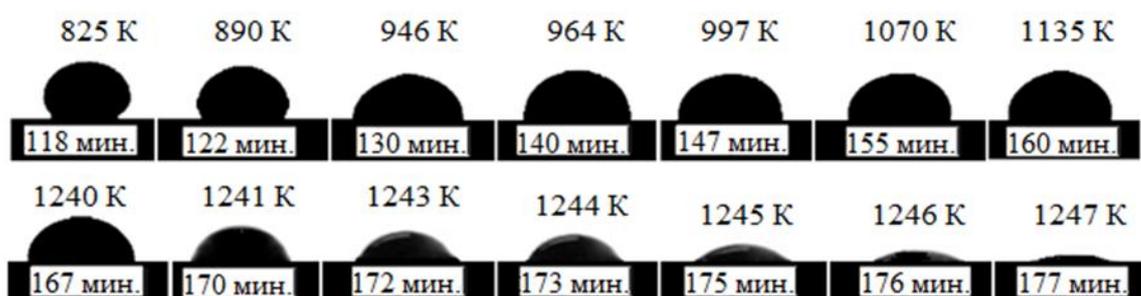


Рисунок 3.13 – Температурная зависимость краевого угла смачивания реакторной стали 12X18H10T жидким эвтектическим сплавом $Pb_{44,5}Vi_{55,5}$ в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ Па

График на рис. 3.14 дает достаточно четкую картину, где поведение углов смачиваемости меняется в зависимости от температуры, а также можно выделить два участка. Первый – это диапазон от 600 до 923 К. Здесь углы смачивания $\theta(T)$ ведут себя довольно стабильно, колеблясь в диапазоне 130-120° и не наблюдается никаких резких скачков. Второй участок – температурный диапазон от 923 до 1220 К, где картина выглядит иначе. Углы смачиваемости почти не меняются, удерживаясь около 90°. Такая двухступенчатая динамика явно говорит о том, что при 923 К в системе происходят структурные или физико-химические изменения. Чтобы понять, какие именно, нужны дополнительные исследования.

Еще один интересный момент был замечен нами при изучении кадров фотосерии (рис. 3.13 и 3.14). В вакуумных условиях, когда мы измеряли зависимость угла смачивания от температуры и времени ($\theta(T, \tau)$), выяснилось, что капля эвтектического расплава Pb-Bi не успевает смочить подложку. Уже при ~1200 К начинается интенсивное испарение. Этот процесс идет до полного исчезновения капли. Это хорошо видно на последних кадрах.

Преимуществом нашей установки является тот факт, что она позволяет работать не только в вакууме, но и в разных газовых средах. Например, эксперименты в атмосфере чистого аргона (до 1520 К) показаны на рис. 3.15, где наблюдается уже другая картина. В этих условиях поведение капли эвтектического расплава Pb-Bi существенно отличается. Она сохраняет стабильный объем и не подвергается испарению, в отличие от вакуумного варианта опыта. При этом отмечается особенность, которая заключается в том, что даже при достижении температуры 1400 К краевой угол смачивания не опускается ниже 80°. Кроме того, температурный порог смачивания, выявленный в вакуумных измерениях $\theta(T, \tau)$, хотя и прослеживается в аргоновой атмосфере, но приобретает значительно более «размытый» характер по температурной оси. Так, его протяженность превышает 300 К.

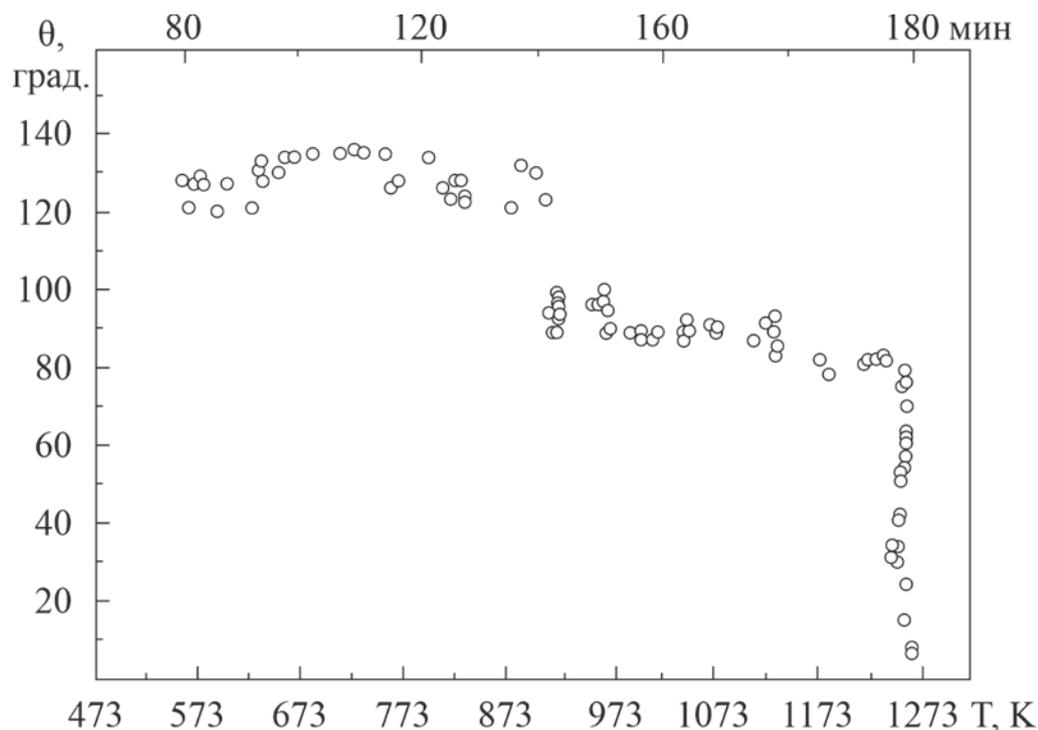


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим сплавом $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$ поверхности стали 12X18H10T в условиях вакуума

Особого внимания заслуживает сопоставление полученных нами данных с результатами исследования, представленного в работе [110]. В указанном источнике методом «лежащей» капли изучалась смачиваемость аустенитной стали AISI 316L (с химическим составом 17,68 вес. % Cr и 11,8 вес. % Ni) эвтектическим расплавом Pb-Bi в температурном диапазоне 573-873 К. При сравнении обнаруживаются определенные расхождения и сходства. Так, в работе [110] при измерениях в атмосфере чистого аргона в интервале 600-800 К зафиксированы значения угла смачивания от 125° до 119°. В нашем же эксперименте в температурной области 500-800 К краевой угол $\theta(T)$ остается неизменным и составляет 148°, а при дальнейшем повышении температуры (в интервале 800-1550 К) наблюдается его постепенное снижение от 148° до 80° (рис. 3.15).

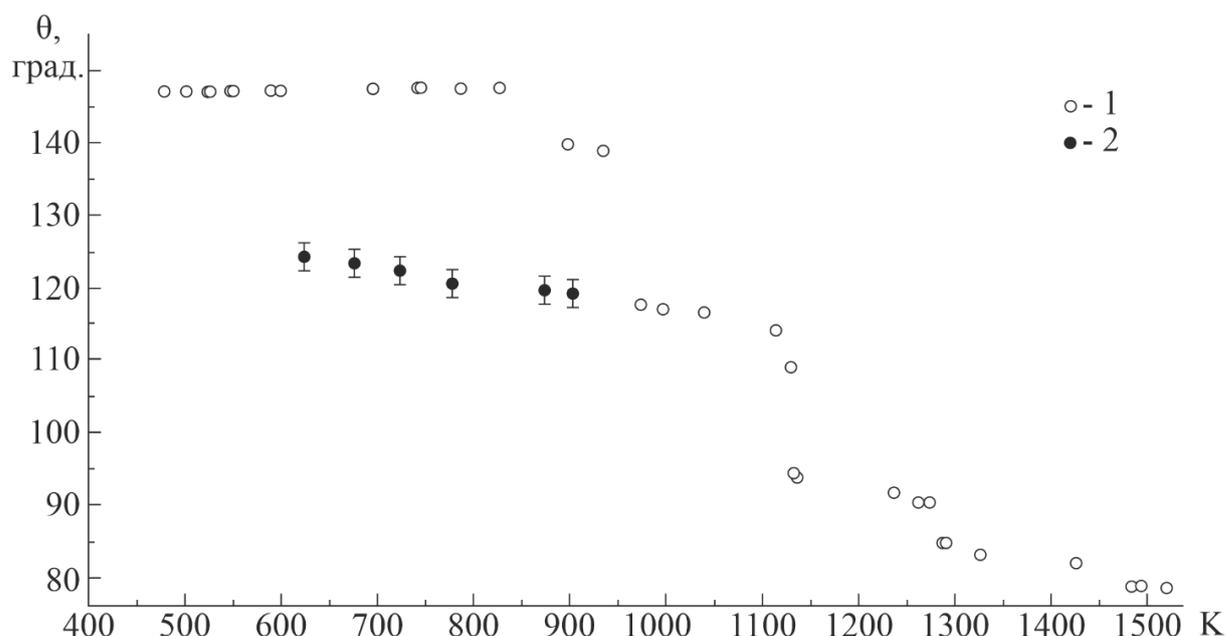


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость углов смачивания эвтектическим расплавом $Pb_{44,5}Bi_{55,5}$ в атмосфере аргона: 1 – поверхности стали 12X18H10T [163], 2 – поверхности аустенитной стали AISI 316L [110]

Эти различия могут быть обусловлены как особенностями экспериментальных условий, так и различиями в составе исследуемых материалов, что подчеркивает необходимость дальнейшего углубленного анализа факторов, влияющих на процессы смачивания в рассматриваемых системах.

Тем не менее при сопоставлении температурных зависимостей угла смачивания $\theta(T)$, полученных в атмосфере аргона, выявляется определенная согласованность результатов в интервале температур 600-900 К (обозначен как 2 на рис. 3.15). В этой температурной зоне как в наших экспериментах, так и в исследовании [110] не наблюдается полноценного смачивания поверхности аустенитной стали AISI 316L эвтектическим расплавом. Однако при более детальном анализе обнаруживаются принципиальные расхождения между данными, представленными в работе [110], и нашими экспериментальными результатами, которые проявляются в следующих ключевых аспектах. Во-первых, существенно различается диапазон температур, в котором

проводились измерения угла смачивания. В нашем исследовании он охватывал интервал от 650 до 1520 К, что позволяет проследить поведение системы при значительно более высоких температурах. В то же время в работе [110] экспериментальные данные были получены лишь в ограниченном диапазоне 600-900 К, что не дает возможности оценить процессы, протекающие при температурах свыше 900 К. Во-вторых, принципиальная разница проявляется в характере смачиваемости металлических подложек исследуемым эвтектическим расплавом. Согласно нашим данным, стальная подложка из материала 12X18H10T демонстрирует явную способность к смачиванию в температурном интервале от 873 до 1223 К. Это означает, что в указанном диапазоне расплав Pb-Bi успешно растекается по поверхности образца, формируя устойчивые межфазные контакты. В противоположность этому, результаты, представленные в работе [110], свидетельствуют об отсутствии смачивания аустенитной стали AISI 316L свинцово-висмутовым эвтектическим расплавом даже при температуре 900 К. Иными словами, в условиях их эксперимента расплав не способен полноценно растечься по поверхности стали AISI 316L, сохраняя форму изолированной капли без образования устойчивого контакта с подложкой.

Полученные расхождения вряд ли объясняются одной причиной, скорее, они складываются из целого комплекса факторов. Прежде всего, стали 12X18H10T и AISI 316L хоть и близки по свойствам, но различаются по химическому составу и структуре. Даже небольшие отклонения в содержании легирующих элементов или особенности кристаллической решетки могут заметно влиять на смачивание. К этому добавляются особенности эксперимента, такие как температура, скорость нагрева, атмосфера в камере. Не стоит забывать и про чистоту материалов. Так, микропримеси, которые не всегда фиксируются, могут скапливаться на границе фаз и менять картину смачивания. Наконец, играет роль и точность приборов. В итоге мы имеем ряд факторов, которые показывают, что процессы смачивания в металлических системах оказываются куда тоньше, чем кажется на первый взгляд. Чтобы выделить главные

механизмы межфазного взаимодействия, нужны дополнительные эксперименты с жестким контролем всех переменных.

3.2.2. Температурные зависимости краевого угла смачивания жидким оловом конструкционной стали 12Х18Н9Т в вакууме

Чтобы отследить, как меняется угол смачивания $\theta(T)$ при нагреве, мы разработали особую методику. Суть ее в том, чтобы поднимать температуру плавно, примерно на 200°С в час. Так система не реагирует на резкие скачки, а изменения угла смачивания фиксируются максимально точно. Ключевой момент методики – это регулярные «остановки». Каждые несколько градусов мы делали паузу на 20-30 минут. В это время температура жестко фиксировалась. Это было принципиально важно, потому что за время паузы капля и подложка успевали прийти в термодинамическое равновесие. Только так можно было быть уверенным, что замеренный угол смачивания отражает реальное состояние системы «жидкая капля – подложка», а не переходный процесс. После полного установления равновесного состояния производилась фиксация профиля капли олова на подложке посредством видео- или фотосъемки.

Полученные в ходе экспериментов серии кадров с изображением капли впоследствии подвергались автоматизированной обработке с использованием специализированных программных алгоритмов, разработанных нами для точного определения углов смачивания. На основе обработанной информации строились графические зависимости $\theta(T)$, отражающие изменение краевого угла смачивания в зависимости от температуры [163, 248]. Такой подход позволил не только получить массив достоверных экспериментальных данных, но и проследить динамику межфазного взаимодействия в широком температурном диапазоне.

Оценка точности проведенных измерений показала, что погрешность определения температурной зависимости крайних углов смачивания жидкого Sn на поверхности стали 12Х18Н9Т, оставалась в пределах строго установленных границ. В низкотемпературной области исследуемого диапазона погрешность не

превышала 1° , тогда как в высокотемпературной зоне она возростала незначительно до $1,5^\circ$. Указанные значения погрешности приведены в угловых градусах как единице измерения для температурных зависимостей, что соответствует требованиям точности, предъявляемым к подобным экспериментальным исследованиям [249].

Для наглядной иллюстрации процесса измерения на рис. 3.16 изображена серия снимков, фиксирующих форму капли жидкого Sn на стальной подложке в диапазоне различных температур. Данные изображения в дальнейшем послужили основой для точного вычисления температурной зависимости краевого угла смачивания $\theta(T)$. Фотографии визуально и достаточно наглядно демонстрируют эволюцию профиля капли и характера ее контакта с поверхностью при нагреве, что является ценным качественным дополнением к результатам цифровой обработки видеок кадров.

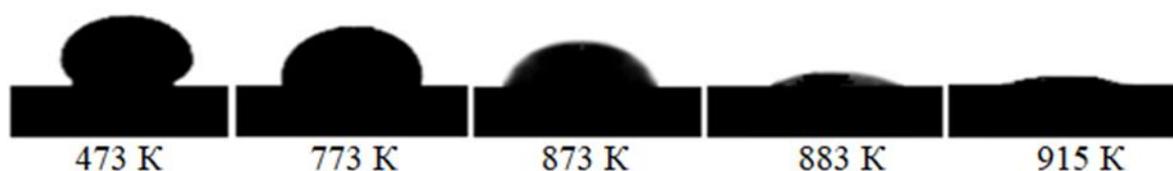


Рисунок 3.16 – Видеоизображения профилей капли жидкого олова, лежащей на подложке из стали 12X18H9T при различных температурах

Проведенный анализ экспериментальных данных и фотофиксации позволил определить температурную зависимость краевого угла $\theta(T)$ для системы «жидкое олово – сталь 12X18H9T» [250, 251]. Полученная зависимость, отображенная на рис. 3.17, демонстрирует поведение смачиваемости при изменении температуры в широком температурном диапазоне.

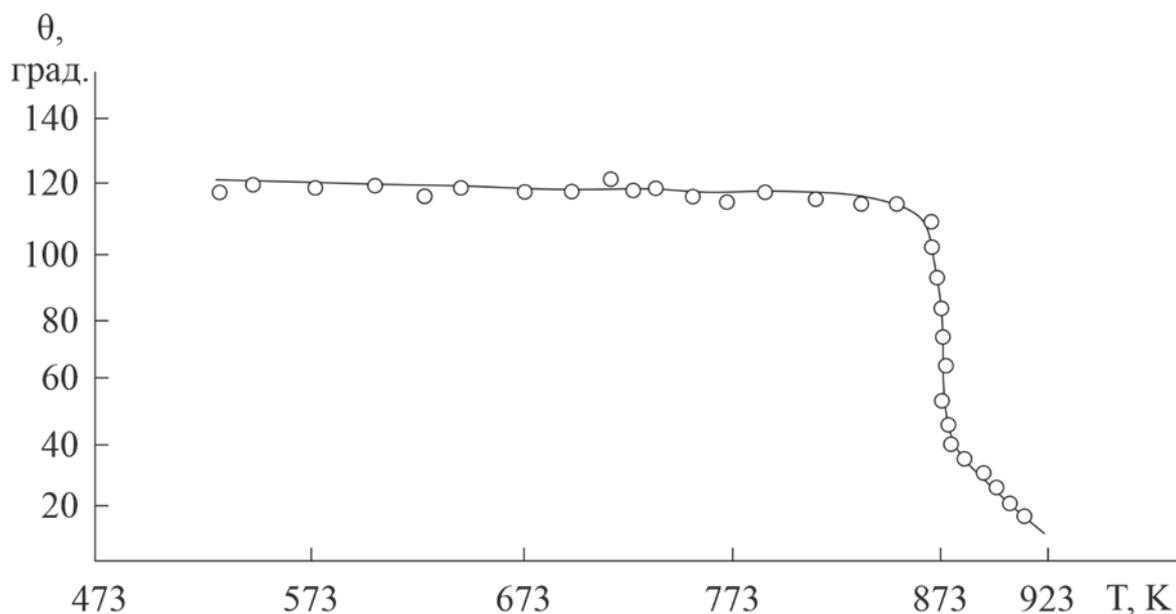


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость углов смачивания $\theta(T)$ жидким оловом поверхности стали 12X18H9T

В интервале температур от 510 до 850 К выявляется устойчивая закономерность. Углы смачивания постепенно, практически по линейному закону, снижаются с 120° до 110° . Такая плавная тенденция свидетельствует о постепенном улучшении межфазного взаимодействия между оловом и стальной подложкой при умеренном нагреве. Ситуация радикально меняется, когда температура контактной пары «олово – сталь 12X18H9T» достигает 860 – 870 К. В данном интервале происходит резкое, вплоть до катастрофического, уменьшение углов смачивания (со 110° до $\leq 10^\circ$). Такая картина указывает на иной характер взаимодействия компонентов системы.

На графике зависимости $\theta(T)$ (рис. 3.17) отчетливо виден следующий момент. При температуре 870 К происходит резкий перелом. Это и есть та самая пороговая температура смачиваемости (ПТС) – своеобразная «точка перелома», где поведение расплава кардинально меняется. До этой отметки, когда температура ниже 870 К, система демонстрирует «плохую» смачиваемость, т.е. капля не растекается, а краевой угол θ держится выше 90° . Но как только мы

пересекаем этот рубеж, картина меняется. Расплав начинает активно растекаться по подложке, а угол θ опускается ниже 90° , т.е. переходит в режим «хорошей» смачиваемости. Граница в 90° здесь не случайна. Это объективный маркер, показывающий, что межфазное взаимодействие изменилось. В литературе, особенно зарубежной [121], это явление иногда называют критической температурой смачиваемости (КТС). Такое терминологическое разнообразие отражает многогранность рассматриваемого феномена и подчеркивает его значимость для понимания механизмов смачивания в металлических системах. При этом независимо от используемой терминологии (ПТС или КТС), физический смысл остается единым. Речь идет о температурном пороге, при котором происходит качественный скачок в характере взаимодействия расплава с твердой поверхностью, что находит четкое отражение в резком изменении величины краевого угла смачивания, как это видно на представленном графике (рис. 3.17).

Проведенный анализ научной литературы демонстрирует, что феномен ПТС или КТС не является уникальным. Аналогичные эффекты зафиксированы и описаны в ряде независимых исследований [133, 163, 252-255]. В указанных работах предприняты попытки всестороннего рассмотрения природы возникновения ПТС/КТС на кривых температурной зависимости углов смачивания $\theta(T)$, предложены различные трактовки и гипотезы, объясняющие наблюдаемые закономерности.

Ключевым выводом из анализа опубликованных данных является то, что появление пороговой температуры чаще всего связывают с двумя взаимосвязанными причинами. Первой причиной, осложняющей смачивание, является наличие оксидных слоев на поверхности твердых тел. Другой важной причиной служат химические процессы, протекающие на границе раздела жидкого металла и твердой подложки. Например, в низкотемпературном режиме поверхности стальных образцов чаще всего имеют сплошное оксидное покрытие, которое характеризуется очень низкой смачиваемостью или полным отсутствием смачивания со стороны металлических расплавов.

Научные исследования [133, 254], основанные на методах электронной и фотоэлектронной спектроскопии, выявили динамику изменений оксидных слоев стали при термообработке, в том числе их химического состава, структуры и толщины. Экспериментально подтверждено, что исходная толщина оксидной пленки при комнатной температуре составляет 2-3 нм и уменьшается при нагреве. Ключевым фактором стабильности слоя выступает оксид хрома, который в вакууме выше 870 К взаимодействует с металлическим хромом по механизму рекомбинации. Это инициирует процессы деградации оксидного слоя, способствуя уменьшению краевых углов смачивания и повышению смачиваемости стальной подложки расплавами металлов. Кроме того, на границе раздела фаз «жидкий металл – твердое тело» возможно образование интерметаллических соединений, которые способны оказывать значительное влияние на характер смачивания, модифицируя межфазные взаимодействия.

Важно отметить, что в работах [140, 255, 256] приведены количественные данные о растворимости различных металлов в расплаве Sn. Так, при температуре 800°C максимальная концентрация растворенных элементов достигает: 17 ат. % Ni, 5 ат. % Fe, 0,05 ат. % Cr, 0,08 ат. % Nb, 28 ат. % V, 46 ат. % Pd, 85 ат. % Ag, 21 ат. % Pt и 87 ат. % Au. При повышении температуры до 1000°C растворимость железа в олове возрастает до приблизительно 9 ат. % Fe.

Результаты экспериментального исследования зависимостей $\theta(T)$, сопоставленные с литературными источниками, демонстрируют отчетливое совпадение ключевых точек. Так, ПТС системы «сталь 12X18H9T – жидкое олово» (~870 К) совпадает с температурой начала взаимной растворимости олова и легирующих элементов [140, 255, 256] (рис. 3.18). Данный факт позволяет обоснованно связать обнаруженную КТС с моментом интенсификации растворения компонентов стали в расплаве Sn.

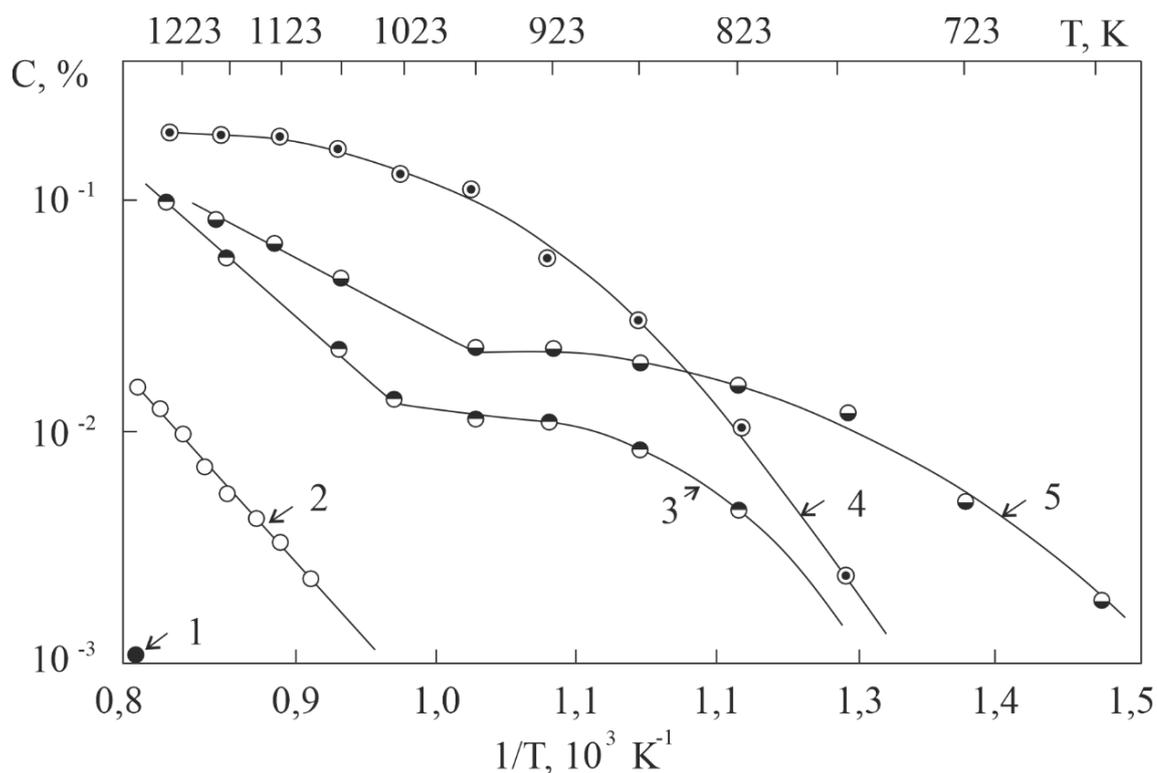


Рисунок 3.18 – Растворимость компонентов стали 12X18H9T в Li: 1 – Fe; 2, 4 – Cr; 3, 5 – Ni; 1, 2, 3 – Li высокой чистоты; 4,5 – Li с 0,5% примесью N_2

При этом следует обратить внимание на данные из работы [140], где краевые углы смачивания нержавеющей сталей (включая марку 12X18H9T) жидким оловом оцениваются примерно в диапазоне $30-40^\circ$. На наш взгляд, такие сведения требуют дополнительного уточнения и верификации, поскольку в указанном источнике отсутствует информация о конкретных марках сталей, к которым относятся приведенные значения $\theta(T)$, а также не указаны условия проведения экспериментов и источники исходных данных. Подобная неполнота информации затрудняет корректное сопоставление и интерпретацию результатов, что подчеркивает необходимость дальнейших целенаправленных исследований в этой области.

Таблица 6 – Граница температурной совместимости конструкционных материалов и жидких металлов (эксперимент [140])

Жидкий металл	Конструкционный материал	Температурный предел, °С
Li	Ферритные и ферромагнитные стали	800
	Аустенитные стали	700
	Ванадиевые сплавы	900
	Молибденовые сплавы	1200
	Вольфрамовые сплавы	1500
	Угол смачивания $\theta \sim 0$	
Sn	Растворение большинства конструкционных материалов при смачивании начинается при $T > 600^\circ\text{C}$	
	Сплавы Mo и W совместимы с Sn при $T > 1000^\circ\text{C}$	
	Угол смачивания $\theta \sim 30 - 40^\circ$	
Сплав Li-Sn	Температурный предел совместимости большинства конструкционных материалов ниже, чем для чистого Sn	
	Сплавы Mo и W совместимы с жидким сплавом Li-Sn при $T > 1000^\circ\text{C}$	
	Угол смачивания $\theta \sim ?$ (возможно, $< 30^\circ$)	

3.2.3. Смачивание поверхности нержавеющей стали 12X18H9Т жидким околоэвтектическим сплавом Sn-Li

Нами экспериментально исследовалась зависимость $\theta(T)$ краевого угла смачивания поверхности стали 12X18H9Т оловянно-литиевым расплавом (Sn+15 ат. % Li) [257]. Измерения проводились в диапазоне от 573 до 1100 К, а их итоги приведены на рис. 3.19.

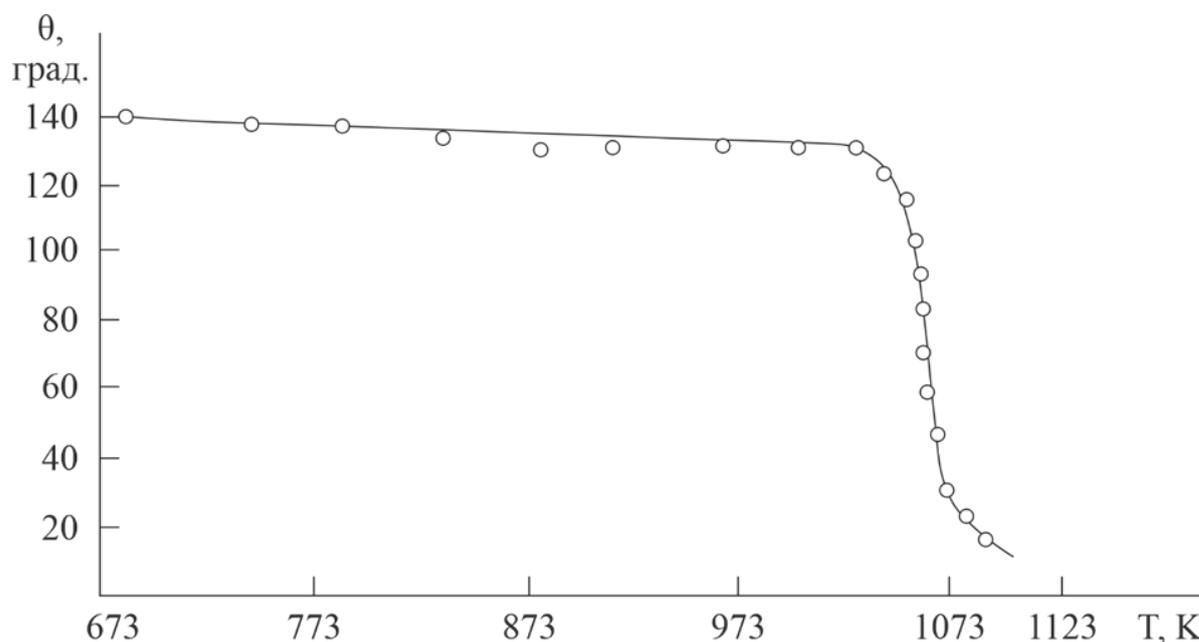


Рисунок 3.19 – Температурная зависимость краевых углов смачивания поверхности стали 12X18H9Т жидким сплавом Sn+15 ат. % Li

На протяжении всего опыта, в условиях высокостабильного температурного режима системы, проводилась непрерывная видеосъемка профиля капли. Наблюдения показали характерное изменение поведения. Так, по мере нагрева происходило сначала умеренное, а затем резко усиливающееся снижение краевого угла смачивания $\theta(T)$. Отклонения температуры оставались пренебрежимо малыми, что обеспечивало достоверность получаемых результатов. Примечательно, что этап резкого уменьшения краевого угла смачивания занимал весьма непродолжительный временной отрезок – всего

несколько минут, что указывает на лавинообразный характер происходящих межфазных процессов.

График на рис. 3.19 наглядно показывает, как меняются свойства смачивания системы при нагреве. При 680 К капля почти не растекается по поверхности, а краевой угол смачивания достаточно большой – около 140° . Но стоит начать нагрев, как ситуация постепенно меняется. В течение первого часа измерений угол $\theta(T)$ плавно, почти по прямой, идет вниз, что говорит о том, что расплав начинает активнее взаимодействовать с твердой подложкой. К тому моменту, когда температура достигает 1030 К, угол снижается до 130° . Эта устойчивая тенденция четко подтверждает, что температура действительно влияет на смачиваемость. По мере прогрева система проходит несколько этапов. Сначала контакт между расплавом и стальной подложкой слабый, а потом, по мере нагрева, он становится все более устойчивым.

При последующем увеличении температуры в системе наблюдалось весьма интенсивное снижение величины краевого угла смачивания, которое развернулось в сжатые временные рамки, всего на протяжении нескольких минут. Этот динамичный процесс завершился полноценным смачиванием поверхности стальной подложки, что свидетельствует о достижении определенного температурного рубежа, при котором кардинально меняется характер межфазного взаимодействия. В результате проведенных измерений в системе «сталь 12X18Н9Т – расплав Sn+15 ат. % Li» нами был установлен КТС, численное значение которого составило приблизительно 1050 К.

Для более глубокой интерпретации полученных данных целесообразно сопоставить их с результатами, опубликованными в научной литературе [141]. В указанном исследовании изучалась смачиваемость стали 12X18Н9Т жидкими сплавами системы Sn-Li, в частности составом $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$, где содержание лития вдвое превышает концентрацию, использованную в нашем эксперименте. Отметим, что иные экспериментальные данные по близким системам в доступных источниках отсутствуют. Соответствующие результаты, показанные на рис. 3.20,

где отчетливо прослеживается существенное расхождение между нашими наблюдениями и литературными сведениями.



Рисунок 3.20 – Экспериментальные данные температурной зависимости краевых углов смачивания жидким сплавом $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ поверхности W [141]

Так, в работе [141] температурный порог смачивания зафиксирован на уровне 630 K, тогда как в наших опытах аналогичное критическое значение оказалось заметно выше (около 1050 K). Кроме того, наблюдаются значительные различия и в абсолютных величинах краевых углов смачивания. В цитируемом исследовании при достижении порога смачивания угол составлял 90° , в то время как в начальной фазе наших измерений (при 680 K) он достигал 140° . Эти расхождения подчеркивают чувствительность процессов смачивания к конкретным условиям эксперимента и составу исследуемых систем.

Существенным обстоятельством, позволяющим интерпретировать полученные различия, является разница в марках стали. Если в нашем случае в качестве подложки выступала сталь 12Х18Н9Т, то в исследовании [141] авторы

работали со сталью 316 SS. Между этими материалами имеются заметные отличия по содержанию ключевых легирующих элементов: в частности, разница по никелю составляет около 7 %, а по молибдену – от 2 до 3 % (таблица 7). Подобные вариации в химическом составе способны оказывать существенное влияние на формирование оксидных пленок на поверхности, кинетику межфазных реакций и, как следствие, на температурные пороги и абсолютные значения углов смачивания. Таким образом, выявленные расхождения в экспериментальных данных могут быть обусловлены совокупным действием как технологических параметров опыта, так и структурных и химических особенностей исследуемых материалов.

Таблица 7 – Сопоставление химического состава сталей, применяемых для анализа смачиваемости в рамках исследования [141]

Марка стали	Химический состав сталей, % (остальное - железо)									
	C	Si	Mn	S	Mo	Cr	Ni	Ti	Cu	P
SS 316 (аналог AISI 316)	<0,08	<1,0	<2,0	0,03	2,0-3,0	16,0-18,0	16,0-18,0	-	-	0,044
12X18H9T	не более 0,12	не более 0,8	не более 2,0	не более 0,02	-	17,0-19,0	9,0-11,0	0,6-0,8	не более 0,3	не более 0,035

Еще одна причина, которая представляется наиболее существенной в работе [141] является критическая роль загрязнения сплава в формировании характеристик смачиваемости. В тексте исследования отмечается, что «загрязнение сплава, по-видимому, сильно влияло на характеристики смачиваемости материалов, понижая существенно их температуру смачивания в наихудших наблюдаемых случаях». Данное признание подчеркивает, насколько чувствительны процессы межфазного взаимодействия к чистоте используемого расплава и как даже незначительные примеси способны кардинально изменить температурные пороги смачивания.

Для углубленного анализа происходящих процессов авторы [141] применили комплекс современных диагностических методов, позволяющих детально исследовать состав и состояние подложек на различной глубине. В частности, были задействованы масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS), сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская микроскопия. Эти высокоточные методики дали возможность получить развернутую картину структурных и химических изменений, возникающих на поверхности материалов при контакте с расплавом. Результаты проведенных анализов выявили отчетливые признаки коррозионных процессов на образцах нержавеющей стали 316 после 3-х часового воздействия сплавом $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ при температуре 820 К. Это свидетельствует о том, что в данных условиях происходит активное взаимодействие между расплавом и стальной подложкой, сопровождающееся деструктивными изменениями поверхностного слоя. В то же время исследование поведения других металлов (Mo и W) в аналогичных экспериментальных условиях продемонстрировало принципиально иную картину. При контакте с тем же сплавом $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ в эквивалентных температурных режимах (820 К) и продолжительности воздействия (3 часа) признаки химического взаимодействия практически отсутствовали. Данная особенность наглядно отражена на рис. 3.20 и 3.21, где можно наблюдать контрастные результаты для разных материалов: выраженную коррозию стали 316 в сравнении с высокой стойкостью молибдена и вольфрама к воздействию расплава.

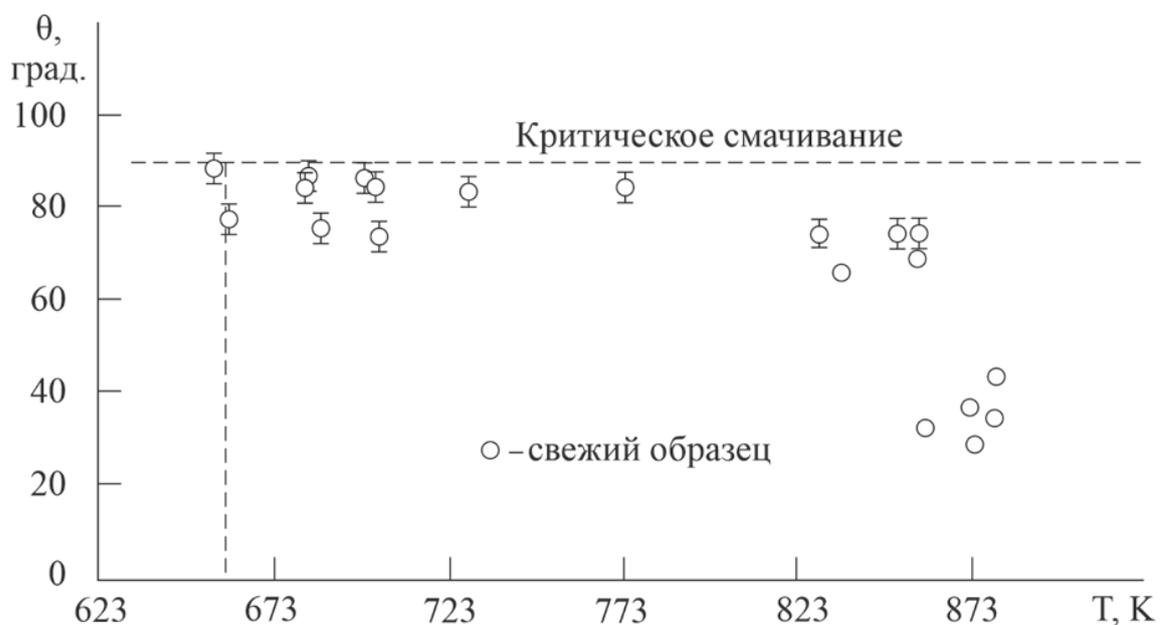


Рисунок 3.21 – Экспериментальные данные температурной зависимости краевых углов смачивания капель $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ поверхности молибденовой подложки [141]

Анализируя серию фотоизображений, фиксирующих эволюцию капли расплава $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ в процессе ее «старения» [141], нельзя не обратить внимание на специфические изменения, наблюдаемые в интервале с 9-й по 15-ю секунду. В этот временной отрезок особенно заметно состояние вершины капли, где проявились признаки окислительных процессов. На кадрах съемки отчетливо фиксируется кратковременный эффект. В момент, когда из объема капли вырывается газовый пузырь, поверхностная оксидная пленка как будто «расступается». На мгновение открывается участок вершинной поверхности, который выглядит совершенно гладким, словно зеркало, без каких-либо следов оксидных наслоений (см. рис. 3.22). Это дает возможность увидеть истинную структуру поверхности, обычно скрытую под оксидной пленкой.

Исследование [258] наглядно демонстрирует, что чистота лития и его сплавов напрямую определяет достоверность экспериментальных данных. Этот параметр не является простой формальностью, а есть фундаментальное условие корректности результатов. Почему это так критично? Литий крайне активен химически. Поэтому даже следы примесей могут запустить побочные реакции,

изменить поверхностные свойства расплава или повлиять на формирование оксидных слоев. В итоге краевые углы смачивания будут отражать не свойства чистого сплава, а сложную смесь взаимодействий с загрязнениями. Чтобы избежать искажений, необходимо обеспечить строгий контроль на ключевых этапах:

- *Подготовка исходных компонентов.* Каждый материал нужно проверить на наличие посторонних включений, т.к. даже микропримеси могут сыграть решающую роль.

- *Сплавление и гомогенизация.* Важно точно соблюдать технологию – температурный режим, атмосферу (вакуум или инертный газ), время выдержки. Малейшее отклонение способно спровоцировать образование интерметаллидов или оксидов.

- *Финальные измерения.* Краевые углы смачивания следует фиксировать только после подтверждения чистоты образцов, например, с помощью спектрального анализа или контроля поверхностного потенциала.

Такой поэтапный контроль минимизирует риск погрешностей и повышает воспроизводимость результатов, потому что даже незначительная примесь способна кардинально изменить поведение расплава и повлиять на растекание, смачивание, формирование оксидных слоев. Поэтому отступать от протоколов очистки категорически нельзя. Данные о краевых углах смачивания, полученные в условиях недостаточного контроля чистоты, теряют свою надежность и воспроизводимость. Это напрямую отражается на достоверности выводов, формируемых на основе зависимостей $\theta(T)$. В частности, в работах [113, 139, 259-261] подчеркивается, что даже незначительные загрязнения расплава способны исказить картину межфазного взаимодействия, приводя к ошибочной интерпретации температурных порогов смачивания и динамики изменения углов.



Рисунок 3.22 – Фотоизображения лежащей на поверхности стали марки 316 SS капли расплава $\text{Sn}_{70}\text{Li}_{30}$ в зависимости от времени ее «старения» при измерениях краевых углов смачивания $\theta(t)$, (t – в секундах)

Таким образом, игнорирование требований к чистоте экспериментальных материалов и процедур их подготовки не просто снижает точность единичных измерений, а ставит под сомнение обоснованность всей цепочки научных выводов, вытекающих из анализа температурной зависимости смачиваемости. Чтобы избежать подобных погрешностей, необходимо придерживаться комплексного подхода к обеспечению чистоты расплавов и подложек, а также к контролю условий проведения экспериментов на всех стадиях исследования.

3.3. Выводы к главе III

1. В данном исследовании впервые проведены экспериментальные работы по определению зависимостей ПН от температуры и состава для двойных систем Bi-Li и Sn-Li . Так, для системы Bi-Li выявлена характерная особенность, заключающаяся в том, что на изотерме ПН наблюдается слабовыраженный минимум при концентрациях, близких к 4 ат. % Li . Данный факт указывает на специфические взаимодействия компонентов в указанной области составов, требующие дальнейшего углубленного анализа для выяснения их молекулярной природы.
2. Анализ температурных коэффициентов ПН в системе Li-Sn показал их положительную направленность, что, по нашему мнению, обусловлено динамикой адсорбционно-десорбционных процессов в расплаве $\text{Sn}+15$ ат. % Li .

При увеличении температуры вероятно протекание десорбции лития с поверхности жидкого сплава, так как литий проявляет свойства поверхностно-активного компонента. Это предположение нуждается в дополнительной экспериментальной проверке с применением методов поверхностного анализа.

3. Экспериментально исследованы температурные зависимости ПН для 19-ти сплавов системы Na-Sn в диапазоне концентраций от 0,06 до 5,00 ат. % Na при температуре 573 К. Образцы отличались повышенной степенью чистоты, что обеспечило достоверность полученных данных. Установлено, что даже незначительные добавки натрия (в пределах указанного диапазона) вызывают существенное снижение поверхностного натяжения оловянных расплавов. Выявленная концентрационная зависимость ПН подтверждает высокую эффективность малых легирующих добавок натрия для модификации поверхностных свойств оловянных систем.

4. При изучении температурной динамика краевых углов смачивания $\theta(T)$ поверхности нержавеющей стали 12X18H9T жидким Sn, был точно установлен критический температурный порог, равный 870 К. Выше этой температуры углы смачивания уменьшаются от 130° до 10° . Такой характер зависимости говорит о качественном изменении межфазного взаимодействия. Причина может быть связана с изменением поверхностного слоя самой стали и усилением адгезии.

5. В системе «сталь 12X18H9T – расплав Sn+15 ат. % Li» была экспериментально найдена критическая температура смачивания, составляющая 1053 К, при которой наблюдалось «лавинообразное» снижение краевого угла смачивания с 130° до 10° . Такой эффект может быть обусловлен как термически активируемой десорбцией поверхностно-активных компонентов, так и началом взаимной растворимости лития со структурными элементами стали и требует дальнейших исследований для выяснения физического механизма процесса.

ГЛАВА IV. РАСЧЕТЫ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

4.1. Поверхностная активность и адсорбционные свойства компонентов в бинарных системах Sn-Na, Bi-Li и Sn-Li

На основании экспериментально полученной изотермы ПН $\sigma(x)$ [232] при температуре $T = 573 \text{ K}$ была количественно оценена предельная поверхностная активность натрия (α) в сплавах с оловом. Расчет выполнен на основе функциональной зависимости $\Delta\sigma$ от концентрации x , которая выражается в виде (1)

$$\alpha = \left(\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta\sigma}{\Delta x} \right)_T, \quad (1)$$

где x – концентрация Na, выраженная в атомных долях.

Установленное значение предельной поверхностной активности Na ($\sim 15 \text{ Н}/(\text{м} \cdot \text{ат. доли})$) демонстрирует его исключительно высокую эффективность в качестве поверхностно-активного элемента в разбавленных оловянных сплавах. Этот вывод противоречит более ранним данным, приведенным в работе [76].

В ходе исследования, проведенного при $T = 683 \text{ K}$ для сплавов Li с Bi, было получено значение предельной поверхностной активности Li, приблизительно равное $1,4 \text{ Н}/(\text{м} \cdot \text{ат. доли})$. Это позволяет сделать вывод об относительно невысокой поверхностной активности данного щелочного металла в такой матрице.

Расчет адсорбции $\Gamma_2^{(N)}$ для Na в системе Sn-Na проводился по методу, основанному на соотношении Гуггенгейма – Адама (*Guggenheim–Adam equation*) в N-варианте [31, 179, 262]. Для этого за исходные данные бралась экспериментальная изотерма ПН $\sigma(x)$ при температуре $T = 573 \text{ K}$. Расчет проводился с использованием соотношения (2), которое имеет вид:

$$\Gamma_2^{(N)} = - \frac{(1-x_2) \cdot x_2}{RT} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T, \quad (2)$$

где x_2 – концентрация 2-го компонента, выраженная в атомных долях, при этом для концентраций выполняется условие нормировки, заключающееся в том, что $x_1 + x_2 = 1$ (где x_1 – концентрация 1-го компонента),

R – универсальная газовая постоянная,

T – температура (в кельвинах).

В ранних исследованиях производные $(\partial\sigma/\partial x_2)_T$ получали методом ручного графического дифференцирования изотерм ПН, применяя принцип «шага по 1-ой производной». Эти значения затем использовались в расчетной формуле Гуггенгейма-Адама. Однако данный способ, как показано в [33], был сопряжен с существенной погрешностью, часто приводившей к отклонениям в определении адсорбции на 15% и более.

Для преодоления недостатков традиционного графического метода в настоящем исследовании был разработан новый численный подход к расчету адсорбции. Его ключевая идея – это переход к аналитической обработке данных. На практике мы столкнулись с тем, что стандартное графическое дифференцирование экспериментальных данных давало плохо воспроизводимые результаты, т.к. малейшее изменение масштаба или ручная разметка точек вносили заметные искажения. Это особенно сказывалось при расчете адсорбции компонентов, для которой итоговая погрешность порой достигала 25-30 %.

Чтобы решить эту задачу, мы вместо графического дифференцирования стали аппроксимировать экспериментальную зависимость $\sigma(x)$ комбинированной функцией (степенной ряд x^m , где $m = \overline{1,3}$ и гипербола $1/(x + a)$, с оптимизируемым числовым параметром a). Аппроксимацию выполняли методом наименьших квадратов, а производную рассчитывали строго математически в пакете «*MathCAD*» [263]. Результат оказался достаточно хорошими, т.к. погрешность расчётов снизилась в 3-4 раза. При этом мы полностью отказались от субъективного графического дифференцирования, в результате чего у нас появилась возможность отслеживать точность данных на

каждом этапе обработки. Такой подход не просто улучшил точность, а сделал сам процесс более прозрачным и воспроизводимым.

Проведенный анализ выявил значительную предельную поверхностную активность Na в оловянных сплавах при его низких концентрациях. Как видно из рис. 4.1, максимум адсорбции соответствует содержанию примерно 1,5 ат. % Na в Sn. Важно отметить, что достигнутое в настоящем исследовании максимальное значение адсорбции на 10% превосходит величину адсорбционного максимума, зарегистрированного ранее в работе [76].

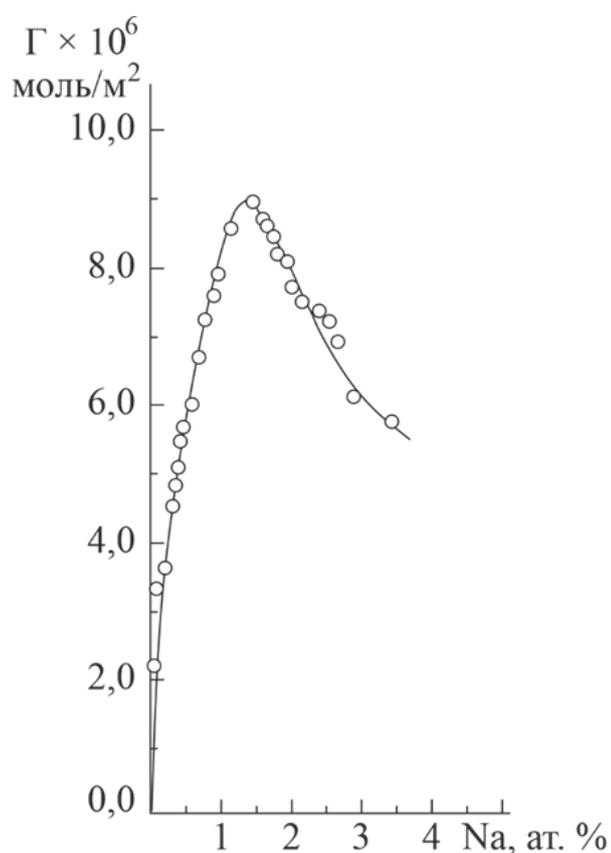


Рисунок 4.1 – Результаты расчетов адсорбции Na в сплавах на основе Sn

На основе литературных данных по изотерме поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для системы Bi-Li [219] был проведен расчет адсорбции Li с использованием соотношения (2) в *N*-варианте. Анализ результатов (рис. 4.2) показывает, что изотерма адсорбции лития в жидком висмуте имеет максимум при концентрации $\sim 0,8$ ат. % и минимум в районе 4 ат. % Li. При этом в диапазоне содержаний Li до

2 ат. % величина адсорбции в целом невысока. Вероятной причиной возникновения этого минимума являются особенности структуры и специфика взаимодействий в бинарных расплавах висмут-литий.

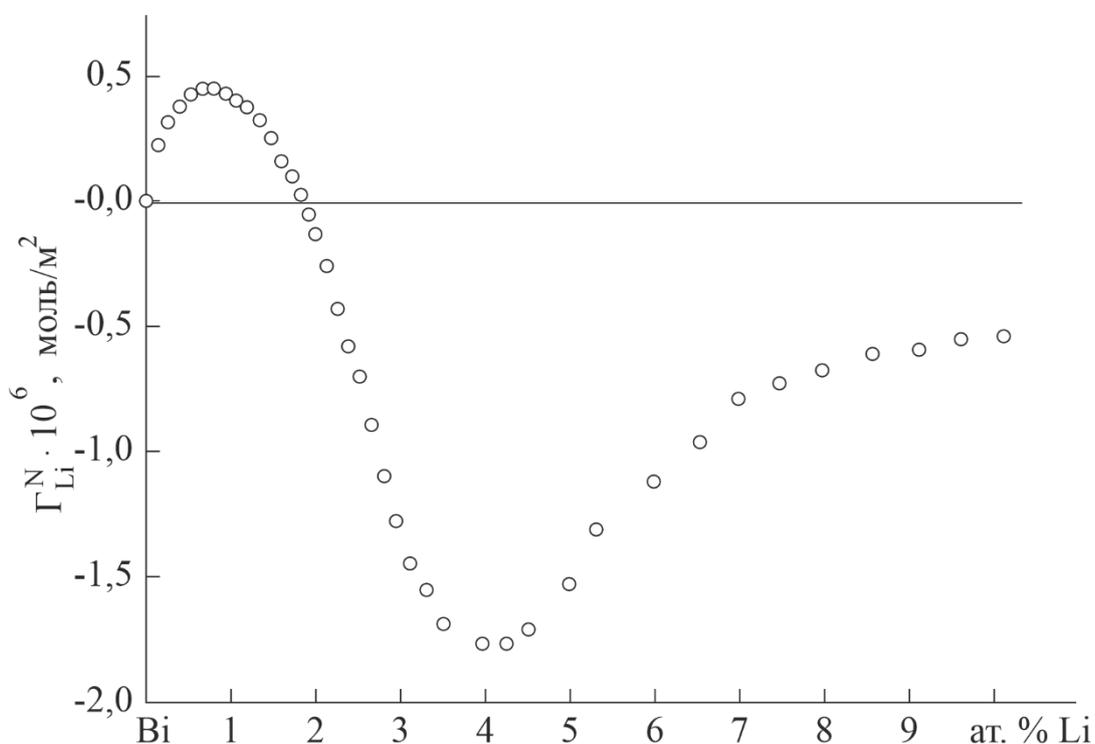


Рисунок 4.2 – Адсорбция Li в сплавах на основе Bi при температуре 683 К

На рис. 4.3 продемонстрирована изотерма адсорбции Li в системе Sn-Li, полученная при $T=623$ К. Рис. 4.4 иллюстрирует корреляцию между концентрацией Li в объеме раствора и его содержанием в приповерхностной области. Экспериментальные данные позволили установить, что предельное значение адсорбции лития на оловянной основе достигает $8,3 \cdot 10^6$ моль/м². Этот показатель фиксируется при достижении в объеме состава, близкого к 4 ат. % Li.

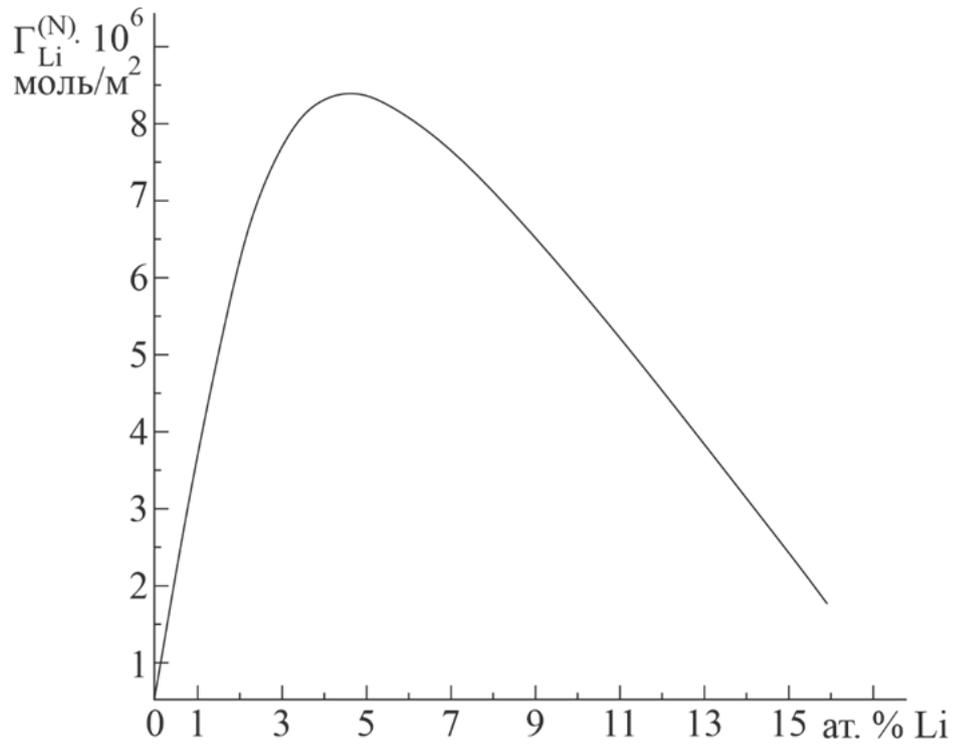


Рисунок 4.3 – Изотерма адсорбции Li в системе Sn-Li при 623 К

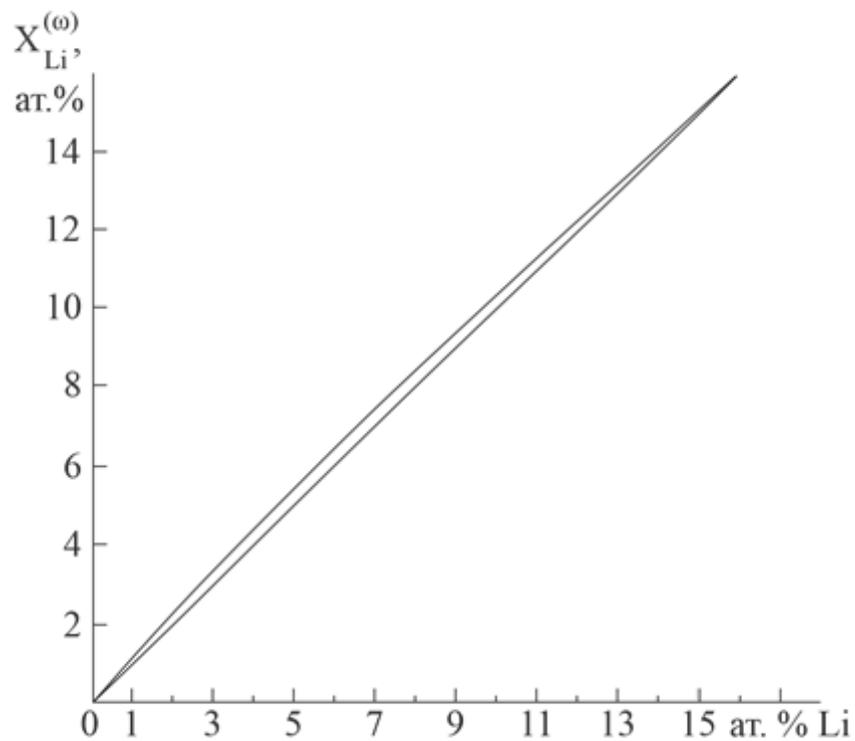


Рисунок 4.4 – Соотношение мольных долей лития в поверхностном слое ($X_{Li}^{(\omega)}$) и в объеме ($X_{Li}^{(V)}$) растворов при 623 К

4.2. Оценка критических точек щелочных металлов и сплавов

4.2.1. Теоретические расчеты критической температуры щелочных металлов

Расчет критических температур щелочных металлов выполнен по уточненным данным, аппроксимированным линейными зависимостями вида

$$\sigma(T) = \sigma_{пл} - \frac{d\sigma}{dT}(T - T_{пл}).$$

В таблице 8 [264, 265] приведены значения $T_{кр}$, полученные на основе экспериментальных зависимостей ПН от температуры $\sigma(T)$ из литературных источников [18, 59-61, 70, 266-285].

Обнаруженное расхождение (около $\sim 10\%$) между рассчитанными нами значениями $T_{кр}$ лития и данными литературы имеет под собой несколько оснований, которые можно ранжировать от общих к частным.

1. *Фундаментальная неопределенность справочных данных.* Многие литературные значения $T_{кр}$ для лития получены теоретическими методами оценочного характера, а экспериментальные результаты имеют высокую погрешность (порядка 10% [274, 275]), что делает сам сравнительный этап подверженным высокой неопределенности.
2. *Дефицит надежных экспериментальных данных.* Литий (после франция) является наименее изученным щелочным металлом в части зависимости $\sigma(T)$. Это прямое следствие методических барьеров. Так аномально большая капиллярная постоянная лития порождает значительные технические трудности при экспериментах, что исторически ограничивало количество и точность исследований.
3. *Проблема чистоты материалов.* Решающее практическое ограничение – это доступность высокочистых образцов. Максимальная достижимая на сегодня чистота составляет 99,8-99,9%. Поверхностно-активные по отношению к литию примеси (Na, K, O₂ и др. [175, 285]), неизбежно присутствующие в таком материале, оказывают значительное влияние на измеряемые свойства,

систематически искажая результаты, в том числе и в определениях $T_{кр}$. Таким образом, сравниваемые литературные данные могут отражать не столько свойства чистого лития, сколько свойства его конкретных, загрязненных образцов.

Таблица 8 – Сопоставление теоретических расчетов и экспериментальных данных по определению критической температуры $T_{кр}$ (К)

Литературные источники	Металлы					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
[61]	3293	–	–	–	–	–
[255]	–	2800	2440	2190	2150	–
[256]	–	2880	2440	–	–	–
[257]	3223±600	2573±350	2223±600	2093±25	2057±40	–
[60]	2938	–	–	–	–	–
[59]	3286	2573±60	2173±50	–	–	–
[70]	–	2136	1790	–	–	–
[258]	–	–	–	–	–	1550
[259]	3831	2635	2185	2061	1942	–
[260]	3223	2573	2223	2093	2057±40	1810
[261]	–	2504	2281±5	2106	2048±4	–
[262]	–	2326	1924	–	–	–
[263, 264]	3680±300	2503±50	2281	2106±15	2043±15	1980±50
[265]	–	2504±50	2240±40	2097±10	2043±6	–
[266]	–	–	2280	2090	2010	–
[267]	3503±10	2497±18	2239±49	2100±15	2035±23	–
[268]	3741	2429	2195	1995	2018	–
[269]	3474	2590	2195	–	–	–
[266]	–	2485	2280	2017	1924	–
[212]	3285	2421	2106	1796	1736	–
[18]	3214	2908	2152	1912	1770	–
[270]	3350	2263	2111	1946	1884	–
[271]	3210	2480	2230	2120	2020	–
[272]	–	–	–	–	–	1400
[273]	–	–	–	–	–	1690
[254]	3190	2420	2106	1930	1830	1690

Сопоставление расчетных и экспериментально установленных величин $T_{кр}$, представленных в таблице, позволяет сделать вывод о достаточно хорошем соответствии между результатами оценки этой величины, полученными на основе наших данных $\sigma(T)$ для щелочных металлов (лития, натрия, калия, рубидия и цезия) [218, 286], и экспериментальными значениями, приведенными в работе [59]. Наблюдаемое согласие можно считать удовлетворительным, поскольку расхождения находятся в пределах допустимых погрешностей измерительных процедур. Анализ выявляет устойчивое занижение расчетных критических температур натрия и цезия, определенных в [273] с использованием данных [70]. Указанное расхождение интерпретируется как косвенное подтверждение повышенной достоверности температурных зависимостей $\sigma(T)$, опубликованных в [287]. Иными словами, наблюдаемая несоответствие в значениях $T_{кр}$ указывает на методическое превосходство и большую надежность экспериментального материала работы [287], что позволяет рекомендовать его в качестве референтного для данных систем.

4.2.2. Оценка критической температуры эвтектических сплавов

Pb-Li и Na-K на основе данных о температурной зависимости поверхностного натяжения

В ходе исследования были выполнены расчеты критической температуры $T_{кр}$ для эвтектического сплава $Pb_{0,83}Li_{0,17}$ с привлечением как экспериментальных, так и расчетных данных о температурной зависимости $\sigma(T)$. Полученные результаты, обработанные посредством линейных аппроксимационных уравнений [288, 289], систематизированы в отдельной колонке таблицы 9. Анализ данных показал, что усредненное значение $T_{кр}$ для указанного сплава составляет 3900 К. При этом расчеты, проведенные на основе данных о $\sigma(T)$, приведенных в работе [290], дали существенно заниженный результат $T_{кр} = 1400$ К, что более чем вдвое отличается от значений, полученных другими исследователями. Значение $T_{кр} = 3900$ К, которое мы рекомендуем,

очень хорошо согласуется с данными, опубликованными в [291], а также в работе [292]. Для того, чтобы существенно уточнить $T_{кр}$ для сплава $Pb_{0,83}Li_{0,17}$ необходимо получить новые экспериментальные данные по температурной зависимости $\sigma(T)$.

Для эвтектического расплава $Na_{32}K_{68}$ [293, 294] нами была найдена $T_{кр}$ с использованием экспериментальных данных $\sigma(T)$. Сначала стало понятным, что в диапазоне температур до $T_{кр}$ ПН меняется достаточно плавно. Это позволило нам выбрать простой, но надежный инструмент – линейную аппроксимацию. Такой подход оправдан тем, что линейная зависимость хорошо описывает $\sigma(T)$ до точки фазового перехода и уменьшает риск «подгонки» экспериментальных за счет небольшого количества параметров. Уравнение аппроксимации, справедливое до $T_{кр}$, имеет вид:

$$\sigma(T) = \sigma_{пл} - \frac{d\sigma}{dT} \cdot (T_{кр} - T_{пл}),$$

где $T_{пл}$ – температура плавления сплава, σ – ПН.

Таблица 9 – Литературные данные о температурной зависимости поверхностного натяжения эвтектического расплава $Pb_{0,83}Li_{0,17}$
($T_{пл} = 508 \text{ K}$ для сплава $Pb_{0,83}Li_{0,17}$)

Литературные источники	$\sigma(T)$, (мН/м · К)	$T_{кр}$, (К)
[278]	$\sigma(T) = 480 - 0,5(T - T_{пл})$	1400
[282, 283]	$\sigma(T) = 520 - 0,11T$	4730
[279]	$\sigma(T) = 465 - 0,1369(T - T_{пл})$	3900
[280]	$\sigma(T) = 465 - 0,1369(T - T_{пл})$	3970
[284]	$\sigma(T) = 465,2 - 0,13695(T - T_{пл})$	3630
[285]	$\sigma(T) = 497,19 - 0,13695T$	3630
[91]	-	3630
[242]	$\sigma(T) = 497,194 - 0,136595t, (t \text{ в } ^\circ\text{C})$	3630
[277]	-	3900

При изучении ПН металлических сплавов мы часто сталкиваемся с тем, что зависимость $\sigma(x)$ не подчиняется линейному закону $\sigma(x, T)$. Особенно ярко это проявляется, когда один из компонентов сплава активно скапливается на поверхности, т.е. проявляет поверхностную активность. Физически это объясняется адсорбционными процессами. Атомы «активного» компонента концентрируются на границе раздела фаз, меняя химический состав и энергетическое состояние поверхности. Интенсивность такого перераспределения напрямую зависит от температуры – чем она выше, тем активнее идет адсорбция [91, 171, 299, 300]. Однако есть важное исключение – это эвтектические сплавы. В них компоненты взаимодействуют так, что система ведет себя почти как чистый металл, когда ПН меняется более предсказуемо, а отклонения от линейности минимальны. Именно к этой группе относится исследуемый сплав натрия с калием состава $\text{Na}_{32}\text{K}_{68}$ (см. рис. 4.5).

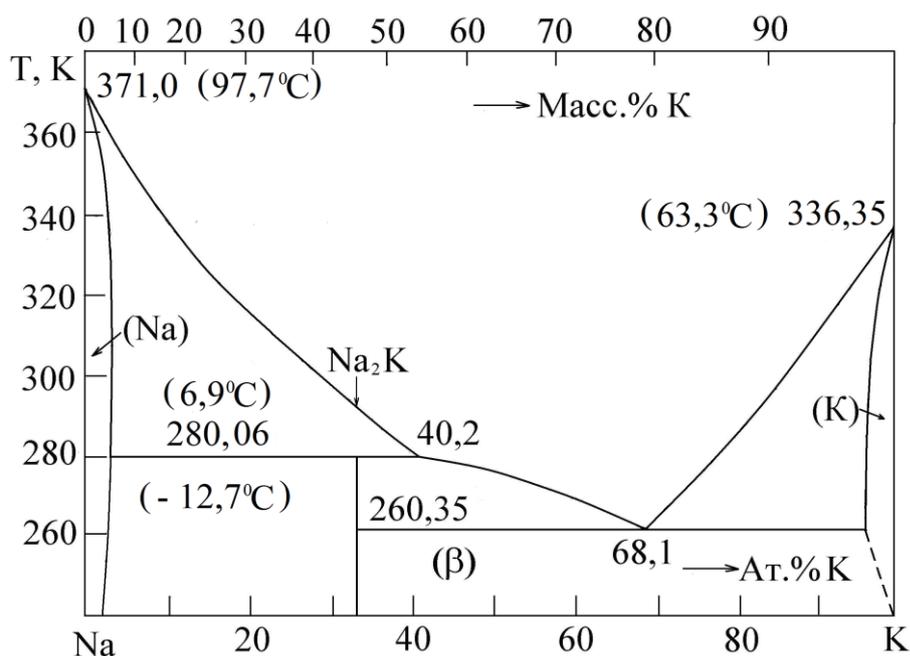


Рисунок 4.5 – Фазовая диаграмма состояния системы Na-K

Однако анализ научной литературы [264, 268, 275] свидетельствует о том, что большинство данных о критических температурах относится к чистым металлам, тогда как сведения о $T_{кр}$ металлических сплавов остаются

ограниченными [218, 287, 300, 301]. Существующие данные о концентрационных зависимостях поверхностного натяжения $\sigma(x)$ для бинарных систем щелочных металлов охватывают лишь узкие температурные и/или концентрационные диапазоны. Кроме того, во многих случаях не обеспечивается надежное термодинамическое равновесие расплавов с их насыщенными парами, а сами данные нередко носят противоречивый характер, в том числе для системы Na-K [190, 218].

В работах [301, 302] с применением усовершенствованного гравитационного прибора были измерены значения ПН для пяти сплавов системы Na-K. На основе этих измерений построена изотерма $\sigma(x)$ при 100°C (рис. 4.6, кривая 1). Для наглядности сравнения на том же рисунке приведены расчетные данные $\sigma(x)$, полученные другими исследователями, которые также подтверждают отсутствие экстремумов на изотерме поверхностного натяжения системы Na-K, что свидетельствует о хорошем согласовании с экспериментальными результатами [301-303].

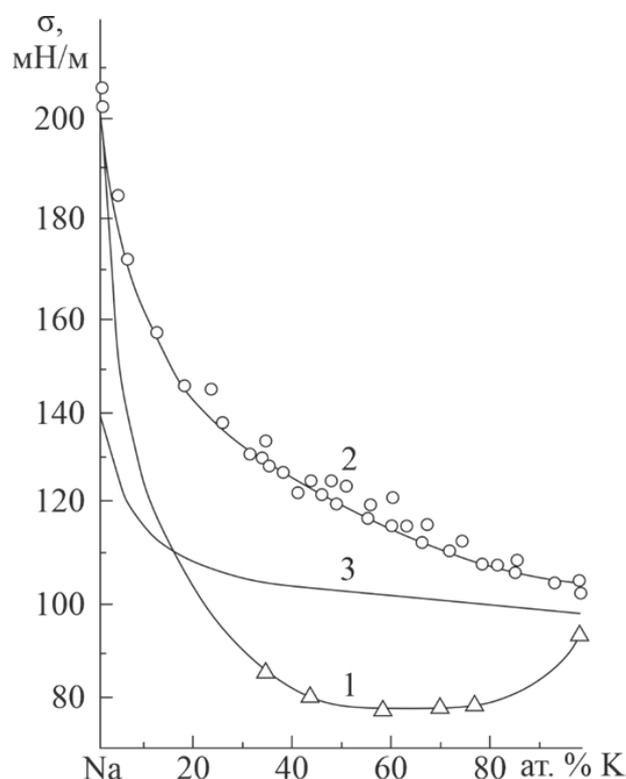


Рисунок 4.6 – Изотерма ПН системы натрий-калий при $T=373$ К:

1 – эксперимент [301, 302]; 2 – эксперимент [229]; 3 – расчеты [190, 304]

Позднее в исследовании [303] были проведены наиболее полные и точные измерения поверхностного натяжения с использованием натрия и калия высокой чистоты (содержание основного элемента не менее 99,995 мас. %). Эксперименты были проведены при сверхвысоком вакууме с соблюдением термодинамического равновесия методом «большой» капли с погрешностью $\sim 1\%$. Исследование проводилось на всем концентрационном интервале для системы Na-K. Результаты показаны на рис. 4.6. Как видно, наша изотерма (кривая 2, светлые кружочки) не демонстрирует особенностей вблизи эвтектического состава, в отличие от кривой 1 (светлые треугольники), которая была построена по данным, взятым из работ [301, 302]. Этот факт говорит об отсутствии характерных изменений σ в данной точке при наших условиях эксперимента. Совокупность полученных результатов подтверждает возможность применения линейной экстраполяции температурной зависимости поверхностного натяжения к эвтектическому расплаву Na-K.

На основе имеющихся экспериментальных и расчетных данных зависимости $\sigma(T)$ для эвтектического сплава Na-K была определена его критическая температура, составившая $T_{кр} = 2027$ К. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений $T_{кр}$, представленных в таблице 10, демонстрирует удовлетворительное соответствие между нашими оценками $T_{кр}$, полученными с использованием данных $\sigma(T)$ для натрия и калия [218], и результатами прямых экспериментов, приведенных в работе [59] (в пределах допустимых погрешностей измерений).

Таблица 10 – Результаты теоретических расчетов и экспериментальных измерений $T_{кр}$ (в К) для сплава $Na_{32}K_{68}$ и его компонентов

Литературные источники	Металлы и сплавы		
	Na	K	$Na_{32}K_{68}$
[268]	2573	2223	–
[270]	2635	2185	–
[266]	2880	2440	–
[59]	2573 ± 60	2173 ± 50	–
[280] (теор. расчеты)	2590	2190	–
[92] (реком. значения)	2497 ± 10	2239 ± 18	–
[274, 275] (реком. значения)	2503 ± 50	2281 ± 20	–
[293]	2555	2106	2027

Следовательно, опираясь на уточненные данные о температурных зависимостях ПН щелочных металлов, удалось рассчитать критические температуры эвтектического сплава $Na_{32}K_{68}$ и его компонентов. Анализ данных выявил хорошую сходимость вычисленных величин $T_{кр}$ для рассматриваемых металлов с экспериментально полученными значениями.

4.3. Выводы к главе IV

1. Экспериментально установлено, что предельная поверхностная активность натрия в оловянных сплавах носит выраженный характер с максимумом при $\sim 1,5$ ат. % Na. Наблюдаемый результат соответствует теоретическому правилу обобщенных моментов (В.К. Семенченко, С.Н. Задумкина) и стандартным критериям для бинарных систем, отражая верхний предел данного свойства для натрия в исследованной системе.
2. Изотерма адсорбции лития в сплавах с висмутом, полученная в результате расчетов, характеризуется двумя экстремальными точками – пиком при $\sim 0,8$ ат. % Li и минимумом при 4 ат. % Li. Ограниченная величина предельной поверхностной активности, равная $1,4 \text{ Н}/(\text{м} \cdot \text{ат. доли})$ при 683 К, служит прямым свидетельством слабо выраженного поверхностно-активного поведения лития в расплаве висмута.
3. На основании уточненных температурных зависимостей ПН щелочных металлов выполнены расчеты критических температур для Li, Na, K, Rb, Cs, а также эвтектических расплавов $\text{Na}_{32}\text{K}_{68}$ и $\text{Pb}_{0,83}\text{Li}_{0,17}$. Сопоставление с экспериментальными данными подтвердило хорошую сходимость теоретических оценок, что свидетельствует о надежности примененного расчетного подхода.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. При проведении диссертационного исследования разработан и успешно апробирован модернизированный экспериментально-аналитический комплекс, обладающий расширенным функционалом. Интеграция современных измерительных приборов, экспериментальной установки и специализированного ПО позволила реализовать автоматизированный цикл обработки данных о поверхностном натяжении жидких металлов/сплавов. Разработанная система позволяет в режиме реального времени отслеживать, как меняются ПН, температура и концентрация при протекании физико-химических процессов (фазовых переходах, адсорбции и др.) на границах жидкометаллических теплоносителей.
2. Впервые были получены концентрационные и температурные зависимости ПН для 16-ти литиево-висмутовых сплавов с содержанием Li до 10,46 ат. %. Расчеты адсорбции выявили экстремумы при ~0,8 ат. % Li (максимум) и 4 ат. % Li (минимум), а его предельная поверхностная активность при 683 К составила 1,4 Н/(м · ат. доли), что свидетельствует о слабой склонности лития к поверхностной сегрегации в системе.
3. В экспериментах получены температурные зависимости ПН для 7-ми сплавов Sn-Li (7,5-15 ат. % Li) в диапазоне 573-673 К. Для всех исследованных сплавов наблюдается положительный температурный коэффициент ПН, варьирующийся от 0,01 мН/м (при 7,5 ат. % Li) до 0,89 мН/м (при 15 ат. % Li).
4. В условиях высокого вакуума измерено ПН высокочистого Sn и его 19-ти сплавов с Na (0,06-5,0 ат. %), а также построена концентрационная зависимость $\sigma(x)$ при 573 К. Установлено, что Na демонстрирует максимальную поверхностную активность при его концентрации 1,5 ат. %, а его предельная поверхностная активность не зависит от температуры, что подтверждает устойчивую способность Na к сегрегации в Sn. Полученные данные согласуются с правилом обобщенных моментов и стандартными критериями оценки поверхностной активности в бинарных системах.

5. Исследован краевой угол смачивания реакторной стали 12X18H10T эвтектическим расплавом Pb-Bi в широком температурном диапазоне в вакууме и атмосфере Ar. Установлено, что в вакууме краевой угол смачивания заметно ниже по сравнению с атмосферой Ar, причем разница усиливается при повышении температуры, что свидетельствует о более эффективной смачиваемости стали в вакуумных условиях.
6. При изучении температурной зависимости краевых углов смачивания $\theta(T)$ жидким Sn и расплавом Sn+15 ат.% Li поверхности нержавеющей стали 12X18H9T выявлены пороговые температуры смачиваемости 870 К и 1050 К соответственно, при которых краевой угол резко уменьшается с 130° до 10°.
7. Выявлено, что одной из основных причин появления пороговой температуры смачивания на политермах $\theta(T)$ является процесс взаимного растворения или взаимодействия легирующих элементов стали 12X18H9T с компонентами жидкого сплава – оловом и литием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко, В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко – М.: ГИТТЛ, 1957. – 491 с.
2. Русанов, А.И. Межфазная тензометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. – СПб.: Химия, 1994. – 398 с.
3. Адамсон, А. Физическая химия поверхности / А. Адамсон – М.: Мир, 1979. – 568 с.
4. Ролдугин, В.И. Физикохимия поверхности / В.И. Ролдугин – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 568 с.
5. Задумкин, С.Н. Физика межфазных явлений в конденсированных средах / С.Н. Задумкин, Х.Б. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова. – Нальчик: КБГУ, 2014. – 246 с.
6. Емельяненко, А.М. Анализ смачивания как эффективный метод изучения характеристик покрытий, поверхностей и происходящих на них процессов / А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович // Заводская лаборатория (Диагностика материалов). –2010. – Т. 76, № 9. – С. 27-36.
7. Алчагиров, Б.Б. Современные методы измерения быстрых изменений работы выхода электрона / Б.Б. Алчагиров, Х.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов // Известия АН СССР. Серия: Физическая. – 1991. –Т. 55, № 12. – С. 24-63.
8. Говердовский, А.А. От первой АЭС к крупномасштабной ядерной энергетике / А.А. Говердовский, В.И. Рачков // Атомная энергия. – Т. 116, № 4. – 2014. – С. 184-189.
9. Субботин, В.И. Жидкометаллические теплоносители для ядерной энергетике / В.И. Субботин, М.Н. Арнольдov, Ф.А. Козлов, А.Л. Шимкевич // Атомная энергия. 2002. – Т. 92. – Вып.1. – С. 31-42.
10. Алексеев, П.Н. Целесообразность эвтектической модификации жидкометаллических теплоносителей / П.Н. Алексеев, А.Л. Шимкевич // Ежемесячный теоретический и научно-технический журнал государственной

корпорации по атомной энергии «Росатом» ядерного общества России и российской академии наук. – Т. 119. – Вып.3. – 2015. – С. 178-179.

11. Fang, Q. Performance and thermodynamic properties of Na-Sn and Na-Pb molten alloy electrodes for alkali metal thermoelectric converter (AMTEC) / Q. Fang, H. Wendt // *Journal of applied electrochemistry*. – 1996. – V. 26, № 3. – P. 343-352.

12. Alblas, B.P. Structure of liquid Na-Sn alloys / B.P. Alblas, W. Van der Lugt, J. Dijkstra, W. Geertsma, C. Van Dijk // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1983. – V. 13, № 12. – P. 2465-2477.

13. Adhikari, D. Structural and energetic anomaly in liquid Na-Sn alloys / D. Adhikari, B.P. Singh, I.S. Jha // *Journal of molecular liquids*. – 2012. – V. 167. – P. 52-56.

14. Natesan, K. Fabrication and properties of a tin-lithium alloy / K. Natesan, W.E. Ruther // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 307-311. – P. 743-748.

15. Kang, Y. Moderate tritium properties in lithium-tin alloy as a liquid breeder/coolant / Y. Kang, T. Terai // *Fusion Engineering and Design*. 2006. – V. 81, № 1-7. – P. 519-523.

16. Дриц, М.Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов / М.Е. Дриц, Л.Л. Зусман. – М.: Металлургия, 1986. – 248 с.

17. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов (одно- и двухкомпонентные системы) / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

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

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

20. Iida, T. Physical properties of liquid metals [IV]. Surface tension and electronic transport properties of liquid metals / T. Iida // *Journal of the Japan Welding Society*. – 1994. – V. 8, No. 10. – P. 766–770.

21. Mills, K.C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Part 1 – Pure metals / K.C. Mills, Y.C. Su // *International Materials Reviews*. – 2006. – V. 51, No. 6. – P. 329-351.
22. Sobolev, V. Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV Sodium, lead, lead-bismuth eutectic (and bismuth) / V. Sobolev. November 2010 (Rev. Dec. 2011) Status: Unclassified ISSN 1379-2407 SCK CEN Boeretang 200 2400 Mol Belgium. – 175 p.
23. Alchagirov, A.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // In: *Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University. Osaka, Japan. Special Issue*. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
24. Яценко, С.П. Физико-химические свойства сплавов на основе галлия. / С.П. Яценко, В.И. Данилин – М.: Наука, 1974. – 218 с.
25. Прохоренко, В.Я. Жидкий галлий: перспективы использования в качестве теплоносителя / В.Я. Прохоренко, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин, С.В. Прохоренко, В.В. Котов // *Теплофизика высоких температур*. – 2000. – Т. 38. – № 6. – С. 991–1005.
26. Richards, T.W. Further Studies Concerning Gallium. Its Electrolytic Behavior, Purification, Melting Point, Density, Coefficient of Expansion, Compressibility, Surface Tension, and Latent Heat of Fusion / T.W. Richards, S. Boyer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1921. – V. 43. – № 2. – P. 274-294.
27. Mack, G.L. The Boundary Tension of Gallium / G.L. Mack, J.K. Davis, F.E. Bartell // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1941. – V. 45. – № 5. – P. 846- 851.
28. Алчагиров, Б.Б. Влияние адсорбции паров воды на поверхностное натяжение и работу выхода электрона галлия, ртути, индия, олова, кадмия, свинца и таллия / Х.Х. Калажоков, О.И. Куршев, Х.Б. Хоконов. В кн.: *Адгезия и контактное взаимодействие расплавов*. – Киев: Наукова думка, 1988. – С. 53- 57.
29. Abbaschian, G.J. Surface tension of liquid gallium / G.J. Abbaschian // *Journal of the Less Common Metals*. – 1975. – V. 40. – № 3. – P. 329–333.

30. Унежев, Б.Х., Влияние газовой среды на поверхностное натяжение жидких металлов / Б.Х. Унежев, С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев. В кн.: Электрохимия и расплавы. – М.: Наука, 1974. – С. 111-118.
31. Задумкин, С.Н. Влияние низкотемпературной плазмы водорода на поверхностное натяжение галлия и индия / С.Н. Задумкин, М.М. Махова, Б.Х. Унежев // Электрохимия. – 1978. – Т.14. – №2. – С. 303–306.
32. Задумкин, С.Н. Влияние степени заполнения на поверхностное натяжение при полимолекулярной адсорбции / С.Н. Задумкин, Б.Х. Унежев, М.М. Махова // Журнал физической химии. – 1978. – Т. 52. – № 5. – С. 445–447.
33. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х. Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. – 278 с.
34. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение расплавленного галлия при высоких температурах / Б.Б. Алчагиров, А.Г. Мозговой // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43. – №. 5. – С. 789-790.
35. Ченцов, В.П. Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. Галлий и индий / В.П. Ченцов, В.Г. Шевченко, А.Г. Мозговой, М.А. Покрасин // Перспективные материалы. – 2011. – №. 3. – С. 46-52.
36. Задумкин, С.Н. Исследование поверхностного натяжения и плотности переохлажденных олова, индия, висмута, свинца и галлия / С.Н. Задумкин, Х.И. Ибрагимов, Д.Т. Озниева // Известия Вузов. Цветная металлургия. –1979. – №1. – С. 82-85.
37. Яценко, С.П. Экспериментальные исследования температурной зависимости поверхностного натяжения и плотности олова, индия, алюминия и галлия / С. П. Яценко, В.И. Кононенко, А.Л. Сухман // Теплофизика высоких температур. – 1972. – Т. 10. – №. 1. – С. 66-71.
38. Карашаев, А.А. О поверхностном натяжении галлия и его температурной зависимости / А.А. Карашаев, С.Н. Задумкин, А.И. Кухно // Журнал физической химии. – 1967. – Т. 41. – № 3. – С. 654-658.

39. Ниженко, В.И. Температурная зависимость свободной поверхностной энергии и плотности жидкого галлия / В.И. Ниженко, Л.И. Скляренко, В.Н. Еременко // Украинский химический журнал. – 1965. – Т. 31. – №. 6. – С. 559 - 563.
40. Тимофеевичева, О.А. Температурная зависимость поверхностного натяжения галлия / О.А. Тимофеевичева, П.П. Пугачевич // Доклады Академии наук. – Российская академия наук. – 1960. – Т. 134. – № 4. – С. 840 - 843.
41. Chhabra, R.P. Surface tension of liquid metals: a predictive approach / R.P. Chhabra // High Temperatures-High Pressures. – 1990. – V. 22. – № 2. – P. 171- 175.
42. Хантадзе, Д.В. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов / Д.В. Хантадзе, Э.Г. Оникашвили, Ф.Н. Тавадзе. – Изд-во «Мецниереба», Тбилиси, 1971.–116 с.
43. Майборода, В.П. Исследование поверхности галлия при плавлении / В.П. Майборода // Расплавы. – 1991. – № 3. – С. 117-120.
44. Passerone, A. Influence of oxygen contamination on the surface tension of liquid tin / A. Passerone, E. Ricci, R. Sangiorgi // Journal of materials science. – 1990. – V. 25. – № 10. – P. 4266-4272.
45. Быкова, Н.А. Плотность и поверхностное натяжение меди, алюминия, галлия, индия и олова / Н.А. Быкова, В.Г. Шевченко // Труды института химии УНЦ АН СССР «Физико-химические исследования жидких металлов и сплавов». – Свердловск, 1974. – С. 42-45.
46. Ниженко, В.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы алюминий-олово / В.И. Ниженко, Ю.И. Смирнов // Расплавы. – 1995. – № 1. – С. 3-8.
47. Хиля, Г.П. Плотность и свободная поверхностная энергия расплавов Au-Sn / Г.П. Хиля, Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко // Известия АН СССР. Металлы. – 1975. – № 6. – С. 87-93.

48. Ашхотов, О.Г. Поверхностные характеристики р-металлов и их двойных сплавов: дис. ... докт. ф.-м. наук: 01.04.14: защищена 20.06.1997: утверждена 14.12.2001 / Ашхотов Олег Газизович. – Нальчик: КБГУ, 1997. – 319 с.
49. Lang, G. The surface tension of mercury and liquid lead, tin and bismuth / G. Lang // *Journal of the Institute of Metals*. – 1973. – V. 101. – P. 300-308.
50. Abdel-Aziz, A.H.K. Surface tension of molten tin and an estimate of its critical temperature / A.H.K. Abdel-Aziz, M.B. Kirshah, A.M. Aref // *International Journal of Materials Research*. – 1975. – V. 66. – № 3. – P. 183-184.
51. Taimatsu, H. Surface tension and adsorption in liquid tin – oxygen system / H. Taimatsu, R. Sangiorgi // *Surface science*. – 1992. – V. 261. – № 1-3. – P. 375 - 381.
52. Ricci, E. Dynamic surface tension measurements of liquid metals / E. Ricci, L. Nanni, M. Vizza, A. Passerone // *Proceedings of international conference on high temperature capillarity*. Cracow, Poland, 1997. – P. 188-193.
53. Goumiri, L. Auger electron spectroscopy study of aluminium-tin liquid system / L. Goumiri, J.C. Joud // *Acta metallurgica*. – 1982. – V. 30. – № 7. – P. 1397-1405.
54. Бакрадзе, Р.В. Поверхностное натяжение двойных металлических сплавов Pb – Sn, Bi – Pb, Bi – Sn и Bi – Cd / Р.В. Бакрадзе, Б.Я. Пинес // *Журнал технической физики*. – 1953. – Т. 23. – Вып. 9. – С. 1548-1558.
55. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О.Г. Ашхотов, А.О. Ашхотов // *Расплавы*. – 2008. – № 1. – С. 22-35.
56. Handbook on Lead–Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal–hydraulics and Technologies. OECD 2007. NEA No. 6195, 2007. – 693 p.
57. Fathi, Aqra Surface tension of pure liquid bismuth and its temperature dependence: Theoretical calculations / Fathi Aqra, Ahmed Ayyad // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – P. 760-762.
58. *Smithells Metals Reference Book. Seventh Edition* / Edited by E.A. Brandes and G.B. Brook. Butterworth – Heinemann Linacre House, Jordan Hill, Oxford. 1999. – 1974 p.

59. Achener, P.J. Alkali metals evaluation program / P.Y. Achener. – Aerojet-General Corp., San Ramon, Calif. Nuclear Div., 1968. – №. AGN-8191. – V. 7. / – AGN - 8195. – V. 6.
60. Bohdansky, J. The surface tension of the alkali metals / J. Bohdansky, H.E.J. Schins // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1967. – V. 29. – № 9. – P. 2173-2179.
61. Taylor, J.W. The Surface Energy of the Alkali Metals / J.W. Taylor // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1955. – V. 46. – No. 379. – P. 867-876.
62. Соловьев, А.Н. Экспериментальное исследование расплавленных щелочных металлов / А.Н. Соловьев, О.П. Макарова // В сб. «Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы». – М.: Наука, 1969. – Ч. 2. – С. 112-122.
63. Cook, J.W. Heat Transfer and Fluid Mechanics Studies / J.W. Cook // Progress Report ORNL TM-1148. – Oak Ridge National Lab., 1964. – 15 p.
64. Тимрот, Д.Л. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения лития / Д.Л. Тимрот, Б.Ф. Реутов, А.П. Архипов, Н.М. Еремин // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 3. – С. 601-604.
65. Addison, C.C. Liquid metals. Part III. The influence of oxide films on the surface tension of liquid sodium / C.C. Addison, W.E. Addison, D.H. Kerridge, J. Lewis // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1955. – No. 9. – P. 3047 - 3050.
66. Jordan, D.O. The surface tension of liquid sodium and liquid potassium / D.O. Jordan, J.E. Lane // Aust. J. Chem. – 1965. – V. 18. – No. 11. – P. 1711-1718.
67. Germer, D. Messung der oberflächenspannung der flüssigen Alkali metal in Ultra Hochvacuum / D. Germer, H. Mayer // Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei. – 1968. – V. 210. – Bd. 10. – No. 4. – P. 391-402.
68. Кирияненко, А.А. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения жидкого натрия / А.А. Кирияненко, О.П. Макарова, В.Д. Роланов и др. // Теплофизика высоких температур. – 1966. – Т. 4. – № 1. – С. 174-176.

69. Соловьев, А.Н. Исследование поверхностного натяжения жидкого натрия и калия / А.Н. Соловьев // Теплофизика высоких температур. – 1966. – Т. 4. – №. 2. – С. 189-195.
70. Кирияненко, А.А. Экспериментальное исследование поверхностного натяжения жидких щелочных металлов / А.А. Кирияненко, А.Н. Соловьев // В кн.: «Теплофизические свойства жидкостей». – М.: Наука, 1970. – 130 с.
71. Реутов, Б.Ф. Исследование поверхностного натяжения натрия / Б.Ф. Реутов, Н.М. Еремин, А.П. Архипов // Межвузовский сборник научных трудов. – М.: Московский энергетический ин-т, 1985. – С. 36-44.
72. Goldman, J.H. Surface tension of sodium / J.H. Goldman // Journal of nuclear materials. – 1984. – V. 126. – No 1. – P. 86-88.
73. Anusionwu, B.C. Surface properties of some sodium-based binary liquid alloys / B.C. Anusionwu // Journal of alloys and compounds. – 2003. – V. 359. – No. 1-2. – P. 172-179.
74. Jain, K.C. Transport properties in liquid metal binary alloys / K.C. Jain, N. Gupta, N.S. Saxena // Physica status solidi (b). – 1993. – V. 178. – No. 1. – P.109 - 114.
75. Davis, H.T. On the Kinetic Theory of Dense Fluids. IX. The Fluid of Rigid Spheres with a Square-Well Attraction / H.T. Davis, S.A. Rice, J.V. Sengers // The Journal of Chemical Physics. – 1961. – V. 35. – No. 6. – P. 2210-2233.
76. Покровский, Н.Л., Галанина Н.Д. Свойства металлических растворов: Поверхностное натяжение олова и оловянно-натриевых сплавов / Н.Л. Покровский, Н.Д. Галанина // Журнал физической химии. – 1949. – Т.23. – Вып. 3. – С.324-333.
77. Alchagirov, B.B. Concentration dependence of sodium alloys based on tin surface tension / B.B. Alchagirov, O.Kh. Kyasova, A.N. Uzdenova, A.Kh. Khibiev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. – 2018. – V. 347. – No. 1. – P. 012052.
78. Алчагиров, Б.Б. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов системы олово - натрий. Состояние исследований (обзор) /

- Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – Вып. 5. – С. 35-44.
79. Sangster, J. The Na-Sn (sodium-tin) system / J. Sangster, C.W. Bale // Journal of Phase Equilibria. – 1998. – V. 19. – № 1. – P. 76-81.
80. Задумкин, С.Н. О связи между обобщенным статическим моментом атома элемента характером его адсорбция в двухкомпонентных системах в твердом состоянии / С.Н. Задумкин, Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштад, Х.Г. Тхагапсоев // Физика и химия обработки материалов. – 1970. – № 4. – С. 132-136.
81. Ниженко, В.И. Применение критериев поверхностной активности к оценке надежности данных о поверхностном натяжении бинарных металлических расплавов / В.И. Ниженко // Сб. научн. тр. Адгезия и контактное взаимодействие расплавов. Киев: Наук. думка. – 1988. – 248 с.
82. Кононенко, В.И. Влияние малых добавок металлов I–VIII групп на поверхностное натяжение алюминия и галлия / В.И. Кононенко, В.Г. Шевченко, В.В. Торокин, А.В. Конюкова // Металлы. – 2005. – № 3. – С. 20-25.
83. Gancarz, T. The effects of Na addition on the density, surface tension and viscosity of liquid Sn–Zn alloys / T. Gancarz, W. Gasior // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – V. 418. – P. 57-61.
84. Алчагиров, Б.Б. Плотность и поверхностные свойства щелочных металлов и легкоплавких металлов / Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов – Нальчик: КБГУ, 2011. – 214 с.
85. Александров, Б.Н. Растворимость различных металлов в твердых натрии и калии / Б.Н. Александров, Н.В. Далакова // Известия АН СССР. Металлы. – 1982. – № 1. – С. 133-140.
86. Muller, W. Die Struktur des β -NaSn / The Crystal Structure of β -NaSn / W. Muller, K. Volk // Zeitschrift für Naturforschung B. – 1997. – Bd. 32. – No. 6. – S. 709-710.
87. Прохоренко С.В. Структура и физические свойства околоэвтектических литиевых расплавов: автореф. дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.13 / Прохоренко Сергей Викторович. – Львов: ЛГУ им. И. Франко, 1996. – 18 с.

88. Craig, M. Estimation of non-equilibrium surface tension / M. Craig, G. Burnet // *Surface of Science*. – 1971. – V. 27. – P. 411-418.
89. Задумкин, С.Н. О температурной зависимости поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, Б.Б. Алчагиров, М.Б. Коков, Б.Х. Унежев // *Известия АН СССР. Металлы*. 1979. – № 3. – С. 81-84.
90. Баум, Б.А. О природе аномалий на политермах свойств металлических расплавов / Б.А. Баум, Е.А. Клименков, Г.В. Тягунов, Ю.А. Базин // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1984. – № 11. – С. 54-58.
91. Губенко, А.Я. Влияние структурных превращений в расплаве на его поверхностное натяжение / А.Я. Губенко, А.Н. Шотаев, В.А. Ерманченков // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – Киев: Наукова думка. – 1982. – № 9. – С. 47-49.
92. Кириллов, П.Л. Теплофизические свойства материалов ядерной техники: учебно-справочное пособие для студентов специальностей: 14.03.05 - Ядерные реакторы и энергетические установки, 14.04.04 - Атомные электрические станции и установки. Под общ. ред. проф. П.Л. Кириллова; 2-е изд., перераб. и доп. / П.Л. Кириллов, М.И. Терентьева, Н.Б. Денискина. – М.: ИздАт, 2007. – 200 с.
93. Асхадуллин, Р.Ш. 50 лет освоения технологии тяжелых теплоносителей (свинец-висмут, свинец, галлий). Под ред. А.А. Симакова. / Р.Ш. Асхадуллин, А.В. Гулевич, А.В. Дедуль. – Обнинск: ФЭИ, 2001. – 28 с.
94. Orlov, V.V. Evolution of the Technical Concept of Fast Reactors. The Concept of BREST / V.V. Orlov / *Proceedings of Internat. seminar «Cost Competitive, Proliferation Resistant, Inherently and Ecologically Safe Fast Reactor and Fuel Cycle for Large Scale Power»*. – М: Ministr. of Russian Federation for Atomic Energy, 2000. – P. 25 - 31.
95. Слесарев, И.С. К вопросу о достижимости естественной безопасности ЯЭУ пятого поколения / И.С. Слесарев, Е.О. Адамов, В.Н. Леонов и др. // *Известия Российской академии наук. Энергетика*. – 2020. – № 3. – С. 15-32.

96. Loewen, E.P. Status of research and development of the lead-alloy-cooled fast reactor / E.P. Loewen, A.T. Tokuhiko // *Journal of Nuclear science and technology*. – 2003. – V. 40. – № 8. – P. 614-627.
97. Легких, А.Ю. Обеспечение коррозионной стойкости сталей в тяжелых жидкометаллических теплоносителях / А.Ю. Легких, Р.Ш. Асхадуллин, Р.П. Садовничий // *Известия вузов. Ядерная энергетика*. – 2016. – № 1. – С. 138- 148.
98. Шелеметьев, В.М. Контроль примесей кислорода и водорода в защитном газе установок с ТЖМТ / В.М. Шелеметьев, П.Н. Мартынов, А.Н. Стороженко, Чернов М.Е., Ульянов В.В. // *Вопросы атомной науки и техники Серия: Ядерно-реакторные константы*. – 2015. – № 3. – С. 142-162.
99. Асхадуллин, Р.Ш. Контроль и регулирование кислорода в тяжелых жидкометаллических теплоносителях для противокоррозионной защиты сталей / Р.Ш. Асхадуллин, П.Н. Мартынов, В.И. Рачков и др. // *Теплофизика высоких температур*. – 2016. – Т. 54. – № 4. – С. 595-604.
100. Iredale, T. LXV. Adsorption from the gas phase at a liquid-gas interface. Part III / T. Iredale // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1925. – V. 49. – № 291. – P. 603-627.
101. Ricci, E. Surface properties of molten metal – oxygen systems: theoretical tools / E. Ricci, R. Novacovic, M. Ratto et al. // In: *Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute)*. – Japan, Osaka University, 2001. – V. 30 Special Issue. – P. 179-188.
102. Arato, E. Surface oxidability of pure liquid metals and alloys / E. Arato, M. Bernardi, D. Giuranno, E. Ricci // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 2686-2690.
103. Лепинских, Б.М. Об окислении металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // *Металлы*. – 1974. – № 5. – С.51 - 54.
104. Белоусов, А.А. Кинетика окисления жидких оловянных бронз кислородом воздуха / А.А. Белоусов, Э.А. Пастухов, С.Н. Алешина // – *Расплавы*. – 2000. – № 4. – С. 25- 26.

105. Созаев, В.А. Влияние малых примесей кислорода в инертном газе и его давления на поверхностное натяжение жидкого индия / В.А. Созаев, И.Н. Сергеев, В.К. Кумыков, А.Р. Манукянц // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 891-894.
106. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость реакторных сталей 12Х18Н10Т и ЭК-173 эвтектическим расплавом PbBi и его сплавами с литием / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Б.С. Карамурзов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 11. – С. 1570-1575.
107. Liquid Metals Handbook, second ed. Editor R.N. Lyon. Report NAVEXOS P - 733, Atomic Energy Commission and Dept. of the Navy, Washington, USA, June 1952 (rev.1954). – 269 p.
108. Kazakova I.V., Lyamkin S. Density and Surface Tension of Melts of the Pb-Bi System / I.V. Kazakova, S. Lyamkin // Zh. Fiz. Khim. – 1984. – V. 58. – №. 6. – P. 1534-1535.
109. Novakovic, R. Surface properties of Bi–Pb liquid alloys / R. Novakovic, E. Ricci, D. Giuranno, F. Gnocco // Surface science. – 2002. – V. 515. – №. 2-3. – P. 377-389.
110. Giuranno, D. Surface tension and wetting behavior of molten Bi–Pb alloys / D. Giuranno, F. Gnocco, E. Ricci, R. Novakovic // Intermetallics, 2003. – V. 11. – P. 1313-1317.
111. Pastor Torres, F.C. Surface tension measurement of heavy liquid metals related to accelerator driven systems: (ADS), Diploma Thesis. / F.C. Pastor Torres / FZK (IKET), KALLA. – April, 2003. – 105 p.
112. Drath, G. Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen. II. Die Oberflächenspannung von Zinn, Blei, Antimon, Kupfer, Zinn-Wismut, Blei-Wismut, Kupfer-Antimon, Kupfer-Zinnlegierungen und Gußeisen / G. Drath, F. Sauerwald // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1927. – V. 162. – №. 1. – P. 301-320.
113. Сумм, Б.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Изд. «Химия», 1976. – 232 с.

114. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхностей твердых тел расплавами щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32. – № 4 (Эксперимент). – С. 756-783; № 5 (Теория и методы исследований). – С. 591-626.
115. Найдич, Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В. Найдич. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
116. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхностей конденсированных фаз жидким литием. Состояние исследований / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Кушхов, О.Х. Канаметова, В.П. Дмитриенко // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сборник трудов Второго Всероссийского семинара (Екатеринбург, 25–29 июня 2023 г.) / ответственный редактор О.Р. Рахманова. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2023. — С. 237–241.
117. de Gennes, P.G. Wetting: statics and dynamics / P.G. de Gennes // *Reviews of Modern Physics*. – 1985. – V. 57. – № 3. – Part 3. – P. 826-963.
118. Wang, J. Fundamental study on the wetting property of liquid lithium / J. Wang, H. Wang, J. Xie, et al. // *Energy Storage Materials*. – 2018. – V. 14. – P. 345-350.
119. Meng, H. et al. Facile means of preparing superamphiphobic surfaces on common engineering metals / H. Meng, S. Wang, J. Xi, et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – №. 30. – P. 11454-11458.
120. Voinovich, L.B. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications / L.B. Voinovich, A.M. Emelyanenko // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – V. 77. – №. 7. – P. 583-600.
121. Fflis, P. Wetting properties of liquid lithium on select fusion relevant surfaces / P. Fflis, A. Press, W. Xu, et al. // *Fusion Engineering and Design*. – 2014. – V. 89. – № 12. – P. 2827-2832.
122. Алчагиров, Б.Б. Жидкое олово как компонент тугоплавких металлических матриц капиллярно-пористых систем защитных покрытий в ядерных энергетических установках / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, З.А. Коков, Х.Х. Калажоков, Р.А. Кутуев // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: сборник трудов Третьего Всероссийского семинара (Екатеринбург,

2024 г.) / ответственный редактор О.Р. Рахманова. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 2024. – С. 7-11.

123. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о смачиваемости стали 12Х18Н9Т жидким оловом / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, К.А. Ширяев, Ф.Ф. Дышекова // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения (Теплофизика – 2024)», 16–19 апреля 2024 г., г. Обнинск, АО «ГНЦ РФ – ФЭИ». – Обнинск: АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», 2024. – С. 41-43.

124. Mazzitelli, G. Experiments on the Frascati Tokamak Upgrade with a liquid tin limiter / G. Mazzitelli, M.L. Apicella, M. Iafrafi // Nuclear Fusion. – 2019. – V. 59. – № 9. – P. 096004.

125. Mazzitelli, G. First tokamak experiments with a liquid tin limiter / G. Mazzitelli, M.L. Apicella, M. Iafrafi, et. al. // Preprint of Paper to be submitted for publication in Physical Review Letters ENEA-Frascati. Frascati Italy. WPDTT1 - PR (17) 18605, 2017. – 14 p.

126. Mazzitelli, G. Liquid metal experiments on FTU / G.Mazzitelli, M.L. Apicella, M. Iafrafi, et al. // Preprint: IAEA Fusion Energy Conf. – Kyoto, Japan, 2016. – EX/P8-21.

127. Ridolfini, V.P. Characterisation of the scrape-off layer plasma in the FTU tokamak / V.P. Ridolfini, R. Zagorski, F. Crisanti, et al. // Journal of nuclear materials. – 1995. – V. 220. – P. 218-222.

128. Vertkov, A. Liquid tin limiter for FTU tokamak / A. Vertkov, I. Lyublinski, M. Zharkov, et al. // Fusion Engineering and Design. – 2017. – V. 117. – P. 130-134.

129. Morgan, T.W. Interaction of a tin-based capillary porous structure with ITER/DEMO relevant plasma conditions / T.W. Morgan, D.C.M. Van Den Bekerom, G. De Temmerman // Journal of nuclear materials. – 2015. – V. 463. – P. 1256-1259.

130. Coenen, J.W. Liquid metals as alternative solution for the power exhaust of future fusion devices: status and perspective / J.W. Coenen, G. De Temmerman, G. Federici, et al. // Physica Scripta. – 2014. – V. 159. – P. 014037.

131. Drelich, J.W. Contact angles: History of over 200 years of open questions / J.W. Drelich, L.B. Voinovich, E. Chibowski, et al. // *Surface Innovations*. – 2019. – V. 8. – № 1–2. – P. 3-27.
132. Дохов, М.П. Смачивание вольфрама и рения жидким оловом и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры / М.П. Дохов, Э.Х. Шериева, А.Х. Ципинова // *Теплофизика высоких температур*. – 2021. – Т. 59.– № 4. – С. 638-640.
133. Проценко, П.В. Смачивание поверхности и границ зерен тугоплавких металлов легкоплавкими расплавами: автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.11 / Проценко Павел Валерьевич. – М.: МГУ, 2002. – 24 с.
134. Красин, В.П. Термодинамические параметры сплавов литий–олово, важные с точки зрения их использования в токамаках / В.П. Красин, С.И. Союстова // *Теплофизика высоких температур*. – 2019. – Т. 57. – № 2. – С. 212-220.
135. Weeks, J.R. Lead, bismuth, tin and their alloys as nuclear coolants / J.R. Weeks // *Nuclear Engineering and Design*. – 1971. – V. 15. – P. 363-372.
136. Baluc, N. Materials for fusion power reactors / N. Baluc // *Plasma physics and controlled fusion*. – 2006. – V. 48. – № 12B. – P. B165-B177.
137. Fütterer, M.A. On the Use of Tin–Lithium Alloys as Breeder Material for Blankets of Fusion Power Plants / M.A. Fütterer, G. Aiello, F. Barbier, et. al. // *Journal of nuclear materials*. – 2000. – V. 283. – P. 1375-1379.
138. Sharafat, S. Summary of thermo-physical properties of Sn and compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li, and Sn-Si and comparison of properties of Sn, Sn-Li, Li, and Pb-Li / S. Sharafat, N. Ghoniem. – Report SS/NG: UCLA-UCMER-00-31. – UCLA. – 2000. – 57 p.
139. Naidich, Y.V. The Wettability of Solids by Liquid Metals / Y.V. Naidich // *Progress in Surface and Membrane Science* / Edited by D.A. Cadenhead and J.F. Danielli. – V. 14. Academic Press, NY, 1981. – p. 353-484.
140. Вертков, А.В. Опыт разработки жидкометаллических элементов, обращённых к плазме стационарного токамака (Обзор) / А.В. Вертков,

И.Е. Люблинский // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. – 2017. – Т. 40. – №. 3–Р.5-13.

141. De Castro, A. Exploration of Sn70Li30 alloy as possible material for flowing liquid metal plasma facing components / A. De Castro, C. Moynihan, S. Stemmley, et al. // Nuclear Materials and Energy. – 2020. – V. 25. – P. 100829.

142. Ибрагимов, Х.И. Прибор для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидких металлических растворов / Х.И. Ибрагимов, В.С. Саввин // В кн. «Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз». – Киев: Наукова думка, 1997. – С. 40-46.

143. Пугачевич, П.П. Некоторые вопросы измерения поверхностного натяжения металлических расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке / Пугачевич П.П. // В кн. «Поверхностные явления в металлургических процессах». – М.: 1963. – С.177-192.

144. Пугачевич, П.П. Элементарная теория расчета усовершенствованных газовых приборов для измерения поверхностного натяжения / П.П. Пугачевич // В кн. «Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии». – Киев: Наукова думка, 1963. – С. 422-432.

145. Хоконов, Х.Б. Работа выхода электрона, поверхностное натяжение и плотность системы галлий-индий / Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин, Б.Б. Алчагиров // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 210. – № 4. – С. 899-901.

146. Иващенко, Ю.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов по методу лежащей капли / Ю.Н. Иващенко, В.Н. Еременко. – Киев: Наукова думка, 1972. – 230 с.

147. Алчагиров, Б.Б. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев. – Нальчик: КБГУ, 2000. – 94 с.

148. Hansen, F.K. Surface tension by pedant drop I. A fast standard instrument using computer image analysys / F.K. Hansen, G. Robsurd // Journal of colloid and interface science. – 1991. – V. 141. – № 1. – P. 1-9.

149. Соколов, В.И. Установка для измерения поверхностного натяжения и вязкости расплавов в защитной атмосфере / В.И. Соколов, С.И. Попель // В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во, – 1965. – С.216-222.
150. Еременко, В.Н. Измерение поверхностного натяжения металлов и сплавов методом лежащей капли / В.Н. Еременко, Ю.Н. Иващенко, В.И. Ниженко // В кн. «Экспериментальная техника и методы исследования при высоких температурах». – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 285-294.
151. Lang, G. Messing der oberflächen-spannung reiniger flüssiger Reinmetalle mit verschiedenen Methoden / G. Lang, P. Laty, J. Joid, P. Desre // Zeitschrift für Metallkunde. – 1977. – V. 68. – No. 2. – P. 113-116.
152. Шебзухов, А.А. Исследование ближнего порядка на поверхности жидких растворов индий-галлий, индий-олово / А.А. Шебзухов, О.Г. Ашхотов // Доклады АН СССР. – 1984. – Т.274. – №6. – С. 1427-1430.
153. Кирияненко, А.А. Влияние газа на поверхностное натяжение калия / А.А. Кирияненко, А.Н. Соловьев // Журнал прикладной механики и технической физики. – 1969. – № 5. – С. 156-160.
154. Найдич, Ю.В. О методике измерения поверхностного натяжения по форме растекающихся капель / Ю.В. Найдич // Информационное письмо № 144. – ИМСС АН УССР, 1958.
155. Еременко, В.Н. Физическая химия неорганических материалов / В.Н. Еременко, М.П. Иванов, Г.М. Лукашенко и др. // В кн. «Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов». – Киев: Наукова думка. 1968. – Т. 2. – 190 с.
156. Ниженко, В.И. Применение метода лежащей капли для определения поверхностной энергии и плотности жидкостей, смачивающих материал подложки / В.И. Ниженко, В.Н. Еременко, Л.П. Скляренко // Порошковая металлургия. – 1965. – №6(30). – С. 36-41.
157. Коков З.А., Дышекова Ф.Ф., Коков А.А., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Кегадуева З.А. Программа автоматизации физического эксперимента по

измерению поверхностного натяжения жидкостей методом лежащей капли
Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.
№ 2015614191 от 08.04.2015.

158. Canny, J.F. A computational approach to edge detection / J.F. Canny // IEEE Trans. on Pattern Analysis and Machine Intelligence. – 1986. – V. 8(6). – P. 679- 698.

159. Прэтт, У. Цифровая обработка изображений: пер. с англ. В 2-х кн. / У. Прэтт. – М.: Мир, 1982. – 473 с.

160. Dorsey, N.E. A New Equation for the Determination of Surface Tension from the Form of a Sessile Drop or Bubble / N.E. Dorsey // J. Wash. Acad. Sci. – 1928. –V. 18, № 19. – P. 505-509.

161. Алчагиров, Б.Б., Внедрение в учебную практику новых изобретений и патентов. Часть 2. Приборы и методы для измерения поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев, Х.Б. Хоконов, О.Х. Кясова, Т.М. Таова // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). 12-16 сентября 2018 г. – г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – п. Шепси. – Вып. 8. – С. 31-40.

162. Алчагиров, Б.Б. Прибор для изучения влияния газовой атмосферы на поверхностное натяжение металлов и сплавов / Б.Б. Алчагиров, Д.Х. Альбердиева, Р.Х. Дадашев, А. Х. Хибиев, Д.З. Элимханов // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2016. – №. 4. – С. 10-15.

163. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для изучения смачиваемости жидкометаллическими расплавами поверхностей твердых тел / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Коков, О.Х. Кясова и др. // Известия РАН. Серия Физическая. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 703–708.

164. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических теплоносителей в условиях адсорбции из газовой среды / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова, З.А. Коков // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2018. – Вып. 5. – С. 25-34.

165. Alchagirov, B.B. Wettability of 12Cr18Ni10Ti Reactor Steel by the Eutectic Alloy of PbBiLi / B.B. Alchagirov, F.F. Dyshekova, B.S. Karamurzov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties. June 21 - 26, 2015. University of Colorado at Boulder, – Colorado, USA. PaperID 3354.
166. Губжоков, М.М. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец-висмут и угла смачивания свинцово-висмутовой эвтектикой стали 12Х18Н9Т / М.М. Губжоков, Х.И. Ибрагимов, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. Серия физическая. – 2003. – Вып. 8. – С. 21-22.
167. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость стали 12Х18Н9Т жидким эвтектическим сплавом BiPb при высоких температурах / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов, Э.Х. Бетуганов, А.Н. Муранов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – 2005. – Вып. 10. – С. 7-8.
168. Алчагиров, Б.Б. Устройство для определения влияния механических колебаний лежащей капли на результаты измерений поверхностного натяжения / Б.Б. Алчагиров, А.Х. Хибиев, О.Х. Канаметова и др. // Приборы. – 2021. – № 5. – С. 48-54.
169. Бычков, В.П. Вращающийся термостат для физико-химических исследований жидкостей / В.П. Бычков, П.П. Пугачевич // Патент А.С. 147344 (СССР). – 1962. – Бюллетень изобретения № 10. – 3 с.
170. Алчагиров, Б.Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, Т.М. Таова // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. – 2001. – Вып. 6. – С. 20-21.
171. Fima, P. Effect of metal purity and testing procedure on surface tension measurements of liquid tin / P. Fima, R. Nowak, N. Sobczak // Journal of materials science. – 2010. – Т. 45. – №. 8. – С. 2009-2014.
172. Ибрагимов, Х.И. О некоторых методических вопросах измерения поверхностного натяжения жидких металлов / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич // В кн.: Поверхностные явления в расплавах

и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: КБГУ. Кабардино-Балкарское книжн. изд-во, 1965. –С. 198-210.

173. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о достоверности экспериментальных данных по поверхностному натяжению жидких металлов / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 13. – С. 26-29.

174. Алчагиров, Б.Б. Определение поверхностного натяжения жидких металлов методом лежащей капли: влияние малых механических колебаний на результаты измерений / Б.Б. Алчагиров, А.Х. Хибиев, О.Х. Канаметова и др. // Известия КБГУ. – 2020. – Т. X. – № 2. – С. 11-16.

175. Bastasz, R. Surface composition of liquid metals and alloys / R. Bastasz, J.A. Whaley // Fusion Engineering and Design. – 2004. –V. 72. –P. 111-119.

176. Furukawa, T. Chemical reaction of lithium with room temperature atmosphere of various humidities / T. Furukawa, Y. Hirakawa, H. Kondo, et. al. // Fusion Engineering and Design. – 2015. – V. 98. – P. 2138-2141.

177. Ашхотов, О.Г. Исследование влияния облучения ионами азота на состояние поверхности лития / О.Г. Ашхотов, Т.Т. Магкоев, И.Б. Ашхотова // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – Вып. 3. – С. 513-517.

178. Каплун, А.Б. О причинах аномалий физических свойств металлических расплавов / А.Б. Каплун // Известия вузов. Черная металлургия. – 1985. – №7. – С. 30-35.

179. Алчагиров, Б.Б. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, А.М. Чочаева. – Нальчик: КБГУ, 2004. – 58 с.

180. Люблинский, И.Е. Физико-химические основы использования лития в жидкометаллических системах термоядерного реактора / И.Е. Люблинский, А.В. Вертков, В.А. Евтихин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2007. – № 4. – С. 13-44.

181. Алчагиров, Б.Б. Получение и измерение вакуума / Б.Б. Алчагиров, С.Ж. Гонов, Р.Х. Дадашев и др. –Грозный-Нальчик: Изд-во ЧГУ, 2015. – 127 с.

182. Ибрагимов, Х.И. Работа выхода электрона в физико-химических исследованиях расплавов и твердых фаз на металлической основе / Х.И. Ибрагимов, В.А. Корольков – М.: Металлургия, 1995. – 272 с.
183. Алчагиров, Б.Б. Температурная зависимость работы выхода электрона лития / Б.Б. Алчагиров, Г.Н. Шнитко, О.И. Куршев, Р.Х. Архестов // В сб. «Физика и технология поверхности». – Нальчик: КБГУ, 1990. – С. 117-121.
184. Алчагиров, Б.Б. Работа выхода электрона лития. Состояние исследований / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова и др. // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 2. – С. 135-143.
185. Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение / Тезисы докладов XV конференции, Нижний Новгород, 26 - 29 мая 2015 г. / Под ред. акад. РАН М.Ф. Чурбанова. Нижний Новгород, 2015. – 208 с.
186. Чунтонов, К.А. Методические аспекты смешения сплавов, содержащих щелочные металлы / К.А. Чунтонов, А.Н. Орлов // Высокочистые вещества. – 1989. – № 2. – С. 100-105.
187. Ампульное устройство для получения образцов сплава олово-литий – KZ. (Казахстан). № 6918 (G01N 1/31 (2006.01), G01N 1/38 (2006.01), Бюллетень № 9, 04.03.2022.
188. Баум Б.А, Тягунов Г.В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С. Равновесные и неравновесные состояния металлических расплавов / Б.А. Баум, Г.В. Тягунов, Е.Е. Барышев и др. // В кн.: Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2002. – 469 с.
189. Третьякова, Е.Е. Поверхностное натяжение микронеоднородных расплавов / Е.Е. Третьякова // Межвуз. сб. «Физические свойства металлов и сплавов». Екатеринбург: УПИ, 1991. – Вып. 7. – С. 99-102.
190. Шебзухов, А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико, Ф.М. Кожокова, А.Г. Мозговой // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1981. – № 5 (31). – 142 с.

191. Ивановский, М.Н. О растворимости кислорода в щелочных металлах / М.Н. Ивановский // Теплофизика высоких температур. – 1983. – Т. 21. – № 5. – С. 909-912.
192. Субботин, В.И. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей / В.И. Субботин, М.Н. Ивановский, М.Н. Арнольдов. – М.: 1970. – 295 с.
193. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидкого галлия в атмосфере азота / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова, Р.Х. Дадашев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. – 2019. – № 3 (46). – С. 11-16.
194. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидкого галлия в атмосферах азота и воздуха / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова, А.Л. Латипов, Ф.Ф. Дышекова, А.Х. Хибиев, В.Н. Лесев // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Семинар Вузов по теплофизике и энергетике». 21 - 23 октября 2019 г. Санкт-Петербург. – С.18-19.
195. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о температурной зависимости поверхностного натяжения чистого галлия / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Дадашев, Ф.М. Бетуганова, Д.З. Элимханов // Труды Международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП) «Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions» (PSP & PT 4). 16–21 сентября 2014 г. – г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – п. Южный. –С. 213-214.
196. Задумкин, С.Н. Взаимосвязь между поверхностными и другими свойствами веществ / С.Н. Задумкин, А.И. Темроков, И.Г. Шебзухова // В сб. «Поверхностные явления в расплавах». – Киев: Изд. «Наукова думка», 1968. – С. 9-20.
197. Кясова, О.Х. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов натрия на основе олова / О.Х. Кясова, А.Н. Узденова, А.Х. Хибиев, Б.Б. Алчагиров // Сборник материалов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием «Новые материалы». 21-24 ноября 2017 г. – г. Москва. – С. 284-286.

198. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение олова и его сплавов со свинцом / Б.Б. Алчагиров, О.И. Куршев, Т.М. Таова // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81. – №. 8. – С. 1453-1457.
199. Gancarz, T. Physicochemical properties of Sb, Sn, Zn, and Sb–Sn system / T. Gancarz, W. Gąsior, H. Henein // International Journal of Thermophysics. – 2013. – V. 34. – № 2. – С. 250-266.
200. Gancarz, T. A comparison of surface tension, viscosity, and density of Sn and Sn–Ag alloys using different measurement techniques / T. Gancarz, Z. Moser, W. Gąsior et al. // International Journal of Thermophysics. – 2011. – V. 32. – №. 6. – P. 1210-1233.
201. Gąsior, W. Surface tension, density, and molar volume of liquid Sb-Sn alloys: Experiment versus modeling / W. Gąsior, Z. Moser, J. Pstruś // Journal of phase equilibria. – 2003. – V. 24. – №. 6. – P. 504-510.
202. Tanaka T. Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures / T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, et al. // Zeitschrift für Metallkunde. – 1996. – V. 87. – №. 5. – P. 380-389.
203. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Editor D.R. Lide, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007–2008. – 88th ed. – 2640 p.
204. Lee, J. Surface tension and its temperature coefficient of liquid Sn-X (X= Ag, Cu) alloys / J. Lee, W. Shimoda, T. Tanaka // Materials transactions. – 2004. – V.45. – № 9. – P. 2864-2870.
205. Ибрагимов, Х.И. Исследование поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец / Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П. Пугачевич, В.К. Семенченко // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд., 1965. – С. 269-276.
206. Yuan, Z.F. Surface tension and its temperature coefficient of molten tin determined with the sessile drop method at different oxygen partial pressures / Z.F. Yuan, K. Mukai, K. Takagi, et. al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 254. – № 2. – P. 338-345.

207. Ashkotov, O.G. Study of surface segregation and surface tension of Sn-Ga solution using AES and sessile drop methods / O.G. Ashkotov, M.V. Zdravomislov // *Surface science*. – 1995. – V. 338. – №. 1-3. – P. 279-282.
208. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение сплавов индий-свинец / О.Г. Ашхотов, М.В. Здравомыслов, Р.В. Плющенко и др. // *Журнал физической химии*. – 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 129-132.
209. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение индия. Методы и результаты исследований / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, Д.З. Элимханов // *Теплофизика высоких температур*. – 2014. – Т. 52. – № 6. – С. 941-960.
210. Hardy, S.C. The surface tension of liquid gallium / S.C. Hardy // *Journal of crystal growth*. – 1985. – V. 71. – №. 3. – P. 602-606.
211. Еловигов, С.С. Разрушение поверхности твердого тела медленными электронами / С.С. Еловигов // *Соросовский образовательный журнал (ISSEP: Soros Education al Journal)*. – 1999. – Т. 47. – № 10. – С. 100-107.
212. Морозов, А.И. О динамике макровозмущений поверхности при ионной бомбардировке / А.И. Морозов, В.А. Курочкина // *Журнал технической физики*. – 1999. – Т. 58. – Вып. 10. – С. 1973-1978.
213. Диденко, А.Н. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов / А.Н. Диденко, А.Е. Лигачев, И.Б. Куракин – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 184 с.
214. Coventry, M.D. Temperature dependence of liquid Sn sputtering by low-energy He⁺ and D⁺ bombardment / M.D. Coventry, J.P. Allain, D.N. Ruzic // *Journal of nuclear materials*. – 2004. – V. 335. – № 1. – P. 115-120.
215. Fiori, L. Dynamic surface tension measurements on molten metal-oxygen systems: model validation on molten tin / L. Fiori, E. Ricci, E. Arato // *Acta materialia*. – 2003. – V. 51. – № 10. – P. 2873-2890.
216. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов лития на основе висмута / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, О.Х. Кясова // *Доклады АМАН*. – 2015. – Т. 18. – № 3. – С. 153-157.

217. Алчагиров, Влияние малых добавок лития на поверхностное натяжение расплавов висмута / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, О.Х. Кясова, Х.Б. Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП). 16-21 сентября 2016 г. – г. Нальчик – г. Ростов-на-Дону – г. Грозный – п. Южный. – Вып. 6. –Т. 1.– С. 17 – 20.
218. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б. Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – 1991. – № 3/4 (89/90). – 180 с.
219. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция лития в сплавах на основе висмута / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Р.Х. Архестов, О.Х. Кясова // Известия РАН. Серия Физическая. – 2016. – Т. 80. – № 11. – С. 1559-1563.
220. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова // Теплофизика высоких температур. 2013. – Т. 51, № 2. – С. 210-223.
221. Малов, Ю.И. О линейной зависимости между работой выхода электрона и поверхностным натяжением в двойных и тройных металлических растворах / Ю.И. Малов, В.Б. Лазарев. В кн.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 45-47.
222. Алчагиров, Б.Б. Связь поверхностной энергии с работой выхода электрона бинарных металлических растворов / Б.Б. Алчагиров // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64, № 11. – С. 2983-2987.
223. Davies, H.A. The density and surface tension of dilute liquid Na–In alloys and comparison with liquid Na–Cd alloys / Davies, H.A. // Metallurgical transactions. – 1972. – V. 3. –№ 11. – P. 2917-2921.
224. Алчагиров, Б.Б. Исследование работы выхода электрона бинарных систем индий-свинец, индий-олово и олово-свинец / Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов, Х.Х. Калажоков // Поверхность: физика, химия, механика. –1982. – № 7. – С. 49-55.

225. Губенко, А.Я. Влияние примесей на объемные и поверхностные свойства жидких сплавов / А.Я. Губенко // Известия Академии наук СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С. 25-31.
226. Малов, Ю.И. Фотоэлектрические свойства сплавов калия с ртутью и таллием / Ю.И. Малов, М.Д. Шебзухов // Электрохимия. – 1974. – Т. 10. – Вып.1. – С. 95-97.
227. Дадашев, Р.Х. Поверхностные свойства и плотность расплавов таллий-свинец / Р.Х. Дадашев, Р.А. Кутуев, Х.И. Ибрагимов // Тепломассоперенос и свойства жидких металлов. – 2002. – С. 105-107.
228. Smith, J. Thermodynamic properties of binary lithium systems – a review / J. Smith, Z. Moser // Journal of Nuclear Materials. – 1976. – V. 59. – P. 158-174.
229. Кясова, О.Х. Поверхностное натяжение околоэвтектических сплавов системы олово – литий / О.Х. Кясова, А.Н. Узденова // Сборник материалов Молодежного научного форума в рамках Фестиваля науки Юга России. 10-11 ноября 2017 г. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2017. – С. 34–36.
230. Gasior, W. Thermodynamic studies and the phase diagram of the Li-Sn system / W. Gasior, Z. Moser, W. Zakulski // Journal of non-crystalline solids. – 1996. – V. 205. – P. 379-382.
231. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под общей ред. акад. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996 –2000, Т. 1-3.
232. Алчагиров, Б.Б. Влияние состава сплавов системы олово-натрий на поверхностное натяжение / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – № 7. – С. 1150-1157.
233. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов натрия на основе олова / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова // Сборник тезисов докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения (Теплофизика-2018)», 16-18 мая 2018, г. Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ. 2018. – С. 38-39.
234. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение эвтектического расплава PbBi в вакууме и атмосфере воздуха / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, А.Х. Хибиев,

Ф.Ф. Дышекова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2020. – С. 15-24.

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

236. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец-висмут / Б.Б. Алчагиров, А.М. Чочаева, А.Г. Мозговой и др. // Теплофизика высоких температур. – 2003. – Т. 41. – № 6. – С. 852-859.

237. Чусов, И.А. Соотношения для расчета транспортных и термодинамических свойств эвтектики свинец-висмут / И.А. Чусов, В.Г. Проняев, Г.Е. Новиков, Н.А. Обысов // Известия вузов: Ядерная энергетика. – 2020. – № 1. – С. 107-120.

238. Plevachuk, Yu. Some physical data of the near eutectic liquid lead-bismuth / Yu. Plevachuk, V. Sklarchuk, S. Eckert, G. Gerbeth // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – V. 373. – Is. 1. – P. 335-342.

239. Risold, D. The bismuth-oxygen system / D. Risold, B. Hallstedt, L.J. Gaukler, H.L. Lukas, S. Fries // Journal of phase equilibria. – 1995. – V. 16. – P. 223-234.

240. Risold, D. Thermodynamic description of the Pb-O system / D. Risold, J.I. Nagata, R.O. Suzuki // Journal of phase equilibria. – 1998. – V. 19. – № 3. – P. 213-233.

241. Громов, Б.Ф. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) / Б.Ф. Громов, Ю.И. Орлов, П.Н. Мартынов, В.А. Гулевский // Сб. докл. конференции «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в ядерных технологиях». Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1999. – Т. 1. – С. 92-106.

242. Асхадуллин, Р.Ш. Сорбционная очистка жидкометаллических теплоносителей ядерных энергетических установок (галлий, свинец-висмут, свинец): автореф. дис... канд. техн. наук: 05.14.03 / Асхадуллин Рамиль Шамильевич. – Обнинск: ГНЦ РФ - ФЭИ им. академика А.И. Лейпунского, 1997. – 29 с.

243. Wriedt, H.A. The O–Pb (Oxygen-Lead) system / H.A. Wriedt // *Journal of Phase Equilibria*. – 1988. – V. 9. – № 2. – P. 106-127.
244. Ganesan, R. Standard molar Gibbs' energy of formation of $Pb_5Bi_8O_{17}$ and $PbBi_{12}O_{19}$ and phase diagram of the Pb–Bi–O system / R. Ganesan, T. Gnanasekaran, S.R. Srinivasa // *Journal of nuclear materials*. – 2008. – V. 375. – № 2. – P. 229-242.
245. Gladinez, K. Formation and transport of lead oxide in a non-isothermal lead–bismuth eutectic loop / K. Gladinez, K. Rosseel, J. Lim, A. Marino, G. Heynderickx, A. Aerts // *Nuclear engineering and design*. – 2019. – V. 349. – P. 78-85.
246. Li, D. The behavior of oxygen in liquid lead–bismuth eutectic / D. Li, C. Song, H.Y. He, C.S. Liu, B.C. Pan, Y.C. Wu // *Journal of nuclear materials*. – 2013. – V. 437. – Is. 1-3. – P. 62-65.
247. Дышекова, Ф.Ф. К вопросу о степени смачивания конструкционных сталей 12X18H10T и ЭК-173 расплавами PbBi с участием лития / Ф.Ф. Дышекова, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов, О.Х. Кясова, М.М. Тлупова // *Вестник АН ЧР*. – 2016. – № 1 (30). – С. 20-31.
248. Алчагиров, Б.Б. Изучение поверхностных свойств жидкостей с использованием современных автоматизированных экспериментальных установок / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова, О.Х. Канаметова, Д.З. Элимханов – Нальчик: КБГУ, 2021. – 144 с.
249. Арнольдov, М.Н. Основы метрологического обеспечения температурного контроля реакторных установок / М.Н. Арнольдov, В.А. Каржавин, А.И. Трофимов – М.: Изд. дом МЭИ, 2012. – 243 с.
250. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость поверхности стали 12X18H9T жидким оловом / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, А.Х. Хибиев и др. // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2023. – Т. 13. – № 3. – С. 5-11.
251. Алчагиров, Б.Б. К вопросу о смачиваемости стали 12X18H9T жидким оловом / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, К.А. Ширяев, З.А. Коков, Ф.Ф. Дышекова // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы*. – 2024. – № 3. – С. 200-212.

252. Protsenko, P. Wetting of Fe–7.5% Cr steel by molten Pb and Pb–17Li / P. Protsenko, A. Terlain, M. Jeymond, N. Eustathopoulos // *Journal of Nuclear Materials*. – 2002. – V. 307. – P. 1396-1399.
253. Алчагиров, Б.Б. Температурная зависимость смачиваемости реакторных сталей жидким свинцом, висмутом и эвтектикой PbBi с добавлением лития в интервале от 500 до 1800 К / Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // *Сборник докладов научно-технической конференции «Теплофизика реакторов нового поколения (Теплофизика-2018)»*. – Обнинск: ГНЦ РФ – ФЭИ, 2018. – С. 79-87.
254. Protsenko, P. The role of intermetallics in wetting in metallic systems / P. Protsenko, A. Terlain, V. Traskine, N. Eustathopoulos // *Scripta Materialia*. – 2001. – V. 45. – P. 1439-1445.
255. Pashechko, M. Solubility of metals in low-melting melts / M. Pashechko, C. Vasyliv // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1997. – V. 88. – № 6. – P. 484-488.
256. Pashechko, M. Solubility of metals in fusible melts / M. Pashechko, C. Vasyliv // *Materials Science*. – 1996. – V. 31. – № 4. – P. 485-492.
257. Алчагиров, Б.Б. Смачиваемость нержавеющей стали 12Х18Н9Т жидким околоэвтектическим сплавом олово-литий / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, В.Н. Лесев, Р.Х. Дадашев, Ф.Ф. Дышекова // *Теплофизика высоких температур*. – 2024. – Т. 62. – Вып. 2. – С. 215-223.
258. Алчагиров, Б.Б. Влияние окисления кислородом воздуха на поверхностное натяжение эвтектического расплава свинец-висмут / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, А.Х. Хибиев, Ф.Ф. Дышекова // *Труды Первого Международного Междисциплинарного конгресса «Фазовые переходы и новые материалы»*. 1-10 сентября 2020 г. – г. Нальчик – Ростов-на-Дону – Шепси. – С. 299-305.
259. Jeppson, D.W. Lithium literature review: lithium's properties and interactions / D.W. Jeppson, J.L. Ballif, W.W. Yuan, B.E. Chou. – Hanford engineering development laboratory. Prepared for the U.S. Department of Energy, 1978. – 116 p.

260. Найдич, Ю.В. О методике определения степени смачивания твердых тел металлическими расплавами / Ю.В. Найдич, В.С. Журавлев // В кн.: Адгезия расплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 32-41.
261. Heib F. Statistische Kontaktwinkelanalysen mit der high-precision drop shape analysis (HPDSA): Grundlegende Prinzipien und Anwendungen: Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich. / Heib F. – Saarbrücken, 2016. – 240 p.
262. Гуттенгейм, Э. Физико-химические расчеты / Э. Гуттенгейм, Дж. Пру // М.: Изд. Иностранной Литературы. –1958. – 489 с.
263. Алчагиров, Б.Б. Компьютерная реализация расчетов адсорбции компонентов в металлических расплавах в пакете «MathCAD» / Б.Б. Алчагиров, В.Н. Лесев, Л.Х. Афаунова, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева // Доклады АМАН. – 2009. – Т. 11. – № 1. – С. 125-127.
264. Alchagirov, B.B. Estimation of the critical temperatures of alkaline metals on the basis of specified data on surface tension polytherms / B.B. Alchagirov, B.S. Karamurzov, Kh.Kh. Kalazhokov, Z.A.Kokov, O.Kh. Kyasova // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – V. 1147. – №. 1. – P. 012004.
265. Alchagirov, B.B. Critical temperatures of alkali metals: Estimated calculations / B.B. Alchagirov, B.S. Karamurzov, Kh.Kh. Kalazhokov, Z.A. Kokov, O.Kh. Kyasova // XXXIII International Conference on Equations of State for Matter. Book of Abstracts. March 1–6, 2018, Elbrus. – P. 48.
266. Grosse, A.V. The temperature range of liquid metals and an estimate of their critical constants / A.V. Grosse // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1961. – V. 22. – № 1-2. – P. 23-31.
267. Grosse, A.V. The relationship between surface tension and energy of liquid metals and their heat vaporization at the melting point / A.V. Grosse // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1964. – V. 26. – P. 1349-1361.
268. Dillon, I.G. Measurement of densities and estimation of critical properties of the alkali metals / I.G. Dillon, P.A. Nelson, B.S. Swanson // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – V. 44. – №. 11. – P. 4229-4238.

269. Osminin, Y.P. Estimation of some of the physical properties of molten francium / Y.P. Osminin // *Zhur. Fiz. khim.* – 1969. – V. 43. – №. 10. – P. 2610-2611.
270. Young, D.A. Critical point of metals from the van der Waals model / D.A. Young, B.J. Alder // *Physical Review A.* – 1971. – V. 3. – № 1. – P. 364-371.
271. Фортов, В.Е. Оценка параметров критической точки / В.Е. Фортов, А.Н. Дремин, А.А. Леонтьев // *Теплофизика высоких температур.* – 1975. – Т. 13. – № 5. – С. 1072-1080.
272. Blairs, S. The surface tension and critical properties of liquid metals / S. Blairs // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1978. – V. 67. – №. 3. – P. 548-551.
273. Семенченко, В.К. О температурной зависимости поверхностного натяжения щелочных металлов / В.К. Семенченко, П.П. Пугачевич // *Физика металлов и металловедение.* – 1981. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 654-658.
274. Гоголева, В.В. Оценка критических параметров лития и франция / В.В. Гоголева, Л.Р. Фокин – Препринт. М.: ИВТАН. 1981. – №1-061.
275. Мозговой, А.Г. Критические параметры щелочных металлов / А.Г. Мозговой, Л.Р. Фокин, А.И. Чернов // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* – 1994. – № 5(49). – С. 3-56.
276. Martynyuk, M.M. Critical parameters of metals / M.M. Martynyuk // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 1983. – V. 57. – P. 810-821.
277. Hensel, F. Critical behaviour of metallic liquids / F. Hensel // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1990. – V. 2. – №. S. – P. SA33-SA45.
278. Ohse, R.L. Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / R.L. Ohse. – International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Boston, 1985. – 1031 p.
279. Gathers, G.R. Dynamic methods for investigating thermophysical properties of matter at very high temperatures and pressures / G.R. Gathers // *Reports on Progress in Physics.* – 1986. – V. 49. – №. 4. – P. 341-396.
280. Azad, A.M. Estimation of critical temperatures of Rb and Cs by an internal pressure approach and their comparison with those of other alkali metals / A.M. Azad,

- O.M. Sreedharan // *Physica B: Condensed Matter*. – 1988. – V. 153. – № 1-3. – P. 220-224.
281. Martynyuk, M.M. Estimation of the critical point of metals with the use of the generalized van der Waals equation / M.M. Martynyuk // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – V. 72. – №. 1. – P. 13-16.
282. Basin, A.S. Basic critical point parameters for metals with close-packed crystalline structure / A.S. Basin // *Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*. – 2001. – V. 13. – P. 83-88.
283. Kozhitov, L.V. Evaluation of the surface tension of liquid francium / L.V. Kozhitov, V.B. Kol'tsov, A.V. Kol'tsov // *Inorganic materials*. – 2003. – V. 39. – № 11. – P. 1138-1141.
284. Алчагиров, Б.Б. К оценке критической температуры франция / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, З.А. Кегадуева, З.З. Лукожева // *Доклады АМАН*. – 2008. – Т. 10. – № 1. – С. 106-107.
285. Powell, G.I. Sodium segregation onto a Lithium Surface / G.I. Powell, R.E. Clausing, G.E. McGuire // *Surface Science (Letters to the Editor)*. – 1975. – V. 49. – P. 310-314.
286. Chowdhury, A. The experimental surface tension of sodium to 1600K and its extrapolation towards the critical point / A. Chowdhury, J. Binvignat-Toro // *Proc. VIII Symp. Thermophys. Properties*. – New York: ASME. – 1982. – V.2. – P. 437- 442.
287. Осико, Т.П. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы рубидий – натрий, рубидий – цезий, рубидий – калий / Т.П. Осико, Б.Б. Алчагиров // *ТВТ*. – 1987. – Т. 25. – №3. – С. 609-611.
288. Алчагиров, Б.Б. К оценке критической температуры эвтектического расплава свинец-литий / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова, М.М. Тлупова, Д.З. Элимханов // *Вестник АН ЧР*. – 2017. – № 4 (37). – С. 16-21.
289. Алчагиров, Б.Б. Температурная зависимость поверхностного натяжения и оценка критической температуры эвтектического расплава свинец-литий / Б.Б. Алчагиров, М.М. Тлупова, О.Х. Кясова, Х.Х. Калажоков // *Сборник трудов международной конференции "Фазовые переходы, критические и нелинейные*

явления в конденсированных средах". 6-9 сентября 2017 г. Махачкала. – С. 310-313.

290. Jauch, U. Thermophysical properties of Li(17)Pb(83) eutectic alloy / U. Jauch, G. Haase, B. Schulz // Kernforschungszentrum Karlsruhe: Institut für Material und Festkörperforschung, 1986. – P. 25-45.

291. Kuhlbörsch, G. Physical properties and chemical reaction behavior of $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ related to its use as a fusion reactor blanket material / G. Kuhlbörsch, F. Reiter // Nuclear Engineering and Design. Fusion. – V. 1. – Issue 2. – P. 195-203.

292. Coen, V. Lithium-Lead eutectic as breeding material in Fusion Reactors / V. Coen // Journal of Nuclear Material. – 1985. – V. 133/134. – P. 46-51.

293. Алчагиров, Б.Б. Оценка критической температуры эвтектического расплава натрий-калий / Б.Б. Алчагиров, О.Х. Канаметова, З.Ю. Хабилов, Ф.Ф. Дышекова // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2024. – № 3. – С. 310-319.

294. Alchagirov, B.B. On estimating the critical temperature of the sodium–potassium eutectic / B.B. Alchagirov, O.Kh. Kanametova, F.F. Dysheкова, Z.A. Kokov, A.P. Savintsev and A.L. Latipov // XXXIX International Conference on Equations of State for Matter. Book of Abstracts. March 1–6, 2024, Elbrus.

295. Schins, H.E.J. Liquid Metals for Heat-Pipes, Properties, Plots, And Data Sheets / H.E.J. Schins // European Atomic Energy Community, Ispra (Italy). Joint Nuclear Research Center, 1967. – №. EUR-3653.

296. Vuxbaum, R.E. Chemical theory analysis of the solution thermodynamics of oxygen, nitrogen and hydrogen in lead-rich Li-Pb mixtures / R.E. Vuxbaum // J. Less-Common Metals. – 1984. – V. 97. – P. 27-38.

297. Грязнов, Г.М. Материаловедение жидкометаллических систем термоядерных реакторов / Г.М. Грязнов, В.А. Евтихин, Л.П. Завяльский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 238 с.

298. Mogahed, E.A. Bibliography of a Promising tritium breeding material – $\text{Pb}_{83}\text{Li}_{17}$ / E.A. Mogahed, G.L. Kulcinssli. – Fusion Technology Institute University of Wisconsin-Madison 1500 Engineering Drive Madison, 1995. – 84 p.

299. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция компонентов в сплавах системы натрий-калий, перспективных как эффективные жидкометаллические теплоносители в ядерно-космической энергетике / Б.Б. Алчагиров, Л.Х. Афаунова, Ф.Ф. Дышекова и др. // Перспективные материалы. – 2011. – №2. – С. 34- 41.
300. Лебедев, Р.В. Измерение межфазного поверхностного натяжения сплавов натрия с калием / Р.В. Лебедев // Известия вузов. Сер. Физика. – 1972. – № 12. – С. 155-158.
301. Лебедев, Р.В. Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах щелочных металлов / Р.В. Лебедев, П.П. Пугачевич // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43. – № 5. – С. 1286-1287.
302. Лебедев, Р.В. Поверхностное натяжение в расплавах щелочных металлов и их растворах / Р.В. Лебедев, П.П. Пугачевич, С.Н. Задумкин // В сб.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 157-159.
303. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы натрий–калий / Б.Б. Алчагиров, Т.П. Осико // – Теплофизика высоких температур. – 1987. – Т. 25. – № 4. – С. 809-812.
304. Шебзухов, А.А. К электронно-статистической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов / А.А. Шебзухов, Т.П. Осико // В сб.: Физика межфазных явлений. – Нальчик: КБГУ, 1977. – Вып. 2. – С. 17-24.