

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

На правах рукописи

Шерметов Астемир Хусенович

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ
СВИНЦА И АЛЮМИНИЯ И СМАЧИВАЕМОСТЬ ИМИ ТВЁРДЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ (Cu, Al, Ti, Ni-Cr, Co-Cr,
КОНСТРУКЦИОННЫХ И РЕАКТОРНЫХ СТАЛЕЙ).

1.3.8– Физика конденсированного состояния

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико – математических наук

Научный руководитель:
Академик РАО, доктор технических наук,
профессор Карамурзов Барасби Сулейманович

Нальчик – 2021

| Оглавление | стр |
|--|------------|
| Общая характеристика работы..... | 4 |
| Глава 1. Обзор физико-химических свойств свинцовых и алюминиевых сплавов | 13 |
| 1.1 Краткая характеристика физико-химических свойств сплавов на основе свинца и алюминия | 13 |
| 1.2. О состоянии исследований поверхностных свойств расплавов на основе свинца | 18 |
| 1.3. Поверхностные свойства медных и алюминиевых сплавов | 31 |
| 1.4. Особенности политерм плотности сплавов медь-алюминий | 38 |
| Выводы по первой главе..... | 42 |
| Глава 2. Методика экспериментальных исследований | 44 |
| 2.1. Основы теории смачивания..... | 44 |
| 2.2. Экспериментальная установка..... | 49 |
| 2.3. Метод «большой» капли..... | 51 |
| 2.4. Методика обработки изображения капель | 53 |
| Выводы ко второй главе..... | 59 |
| Глава 3. Исследование влияния малых добавок натрия в свинец и меди в алюминий на плотность и поверхностное натяжение расплавов..... | 60 |
| 3.1 Влияние малых добавок натрия на температурную зависимость плотности расплавов на основе свинца | 60 |
| 3.2. Мольные объёмы расплавов свинца с малым содержанием натрия..... | 69 |
| 3.3. Влияние малых добавок натрия на температурную зависимость поверхностного натяжения расплавов на основе свинца..... | 75 |
| 3.4 Адсорбция натрия в расплавах системы свинец-натрий с малым содержанием натрия | 83 |

| | |
|--|------------|
| 3.5 Результаты исследования расплавов свинец – натрий методами РФЭС, ЭОС, СЭМ | 89 |
| 3.6 Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы алюминий-медь.. | 96 |
| Выводы по третьей главе | 111 |
| Глава 4. Смачиваемость расплавами на основе свинца металлических поверхностей (твёрдых сплавов Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2)..... | 113 |
| 4.1. Об особенностях взаимодействия на межфазных границах расплав –твёрдая металлическая подложка. | 113 |
| 4.2. Смачивание расплавами свинец – натрий тугоплавких металлических пластин (Ni–Cr, Co–Cr и стали 25X18H9C2) | 116 |
| 4.3. Результаты микроструктурного, химического и электронно-спектроскопического анализа областей контакта расплавов свинец – натрий с поверхностями Co-Cr и Ni-Cr | 119 |
| Выводы по четвертой главе | 136 |
| Глава 5. Смачиваемость расплавами на основе свинца и алюминия поверхностей алюминия, меди, конструкционных и реакторных сталей. | 137 |
| 5.1. Температурные зависимости углов смачивания расплавами свинец – никель поверхностей алюминия и меди | 137 |
| 5.2 Смачиваемость подложек из тугоплавких металлов (Ni-Cr, Co-Cr, Ti и нержавеющей стали 25X18H9C2) расплавами системы алюминий - медь..... | 140 |
| 5.3. Исследование смачиваемости реакторных сталей свинец-висмутовыми сплавами. | 142 |
| Выводы по пятой главе | 152 |
| Заключение | 153 |
| Список использованной литературы | 158 |

Общая характеристика работы

Актуальность темы диссертации

Как известно, контакт жидкого металла или сплава с поверхностью твердого, более тугоплавкого материала осуществляется при протекании обширного класса физических явлений и технологических процессов. К данному классу можно отнести:

- процессы зарождения и роста кристаллов из металлического расплава;
- различные металлургические процессы – выплавка, разливка, литье стали и сплавов;
- пайка и сварка; процессы металлокерамического производства керметных материалов.

Кроме того, хорошо известен факт образования плёночного режима течения теплоносителя при плохом смачивании им материала теплообменника. Такой режим течения приводит к снижению эффективности теплоотвода. Особо остро данная проблема стоит в случае ядерных реакторов, где в качестве теплоносителя используются металлические расплавы.

Исходя из вышесказанного, изучение степени смачиваемости жидкими металлами поверхностей теплообменников в атомных реакторах является важной практической задачей. А если учитывать, что по сравнению с чистым натрием теплоноситель на основе бинарного сплава натрия со свинцом обладает более низкой замедляющей способностью и меньшим сечением захвата нейтронов, то важность исследований поверхностных и межфазных характеристик систем с участием натрия и свинца [1-6], становится еще более актуальной.

По данным авторов работ [7-9], при контакте с реакторными сталями свинцово-висмутовые сплавы проявляют высокую коррозионную активность (КА).

В настоящее время эта проблема решается двумя способами.

Первый – легирование реакторных сталей хромом, никелем, алюминием и кремнием. За счёт такой модификации снижается коррозионная активность свинцово-висмутовых сплавов по отношению к реакторным сталям. В работе [10] в частности показано, что при модификации хромом реакторных сталей на поверхностях последних образуется тонкий оксидный слой FeCr_2O_4 , который снижает КА свинцово-висмутовых сплавов.

Второй – это нанесение на поверхность стенок реакторов защитной пленки из оксида алюминия.

Для изготовления сварной, паяной и литой аппаратуры, работающей в условиях средней и повышенной агрессивности, как правило, используют Pb, Cu, Al, Ni и сплавы на их основе. Кроме того, хорошо известно [11,12,14], что никелированная медь используется в качестве теплоотводов интегральных схем. Следовательно, разработка припоев для пайки никеля и его сплавов так же представляет определенный научный и практический интерес и является весьма актуальной задачей.

Очень часто Pb, In и сплавы на их основе находят широкое техническое применение (оптическая промышленность, жидкометаллические подшипники, теплоносители, полупроводниковая техника и т.д.). Индий и свинец обладают неограниченной смешиваемостью, как в твердом, так и в жидком состояниях [13]. Сплавы индия со свинцом обладают большей коррозионной активностью в маслах, применяемых для смазки узлов трения, чем свинец. Сплавы с содержанием не менее 25% индия обладают хорошей коррозионной стойкостью в щелочных растворах и в растворах солей [12].

Сплавы алюминий-медь широко применяются в промышленности (термически упрочняемые сплавы системы Al-Cu (дуралюминий)) при изготовлении некоторых деталей турбореактивных двигателей.

В литературе имеется достаточно много сведений по теплофизическим свойствам системы медь-алюминий [15-20]. Однако, во многих случаях результаты, полученные разными авторами, не только не совпадают, но и

противоречат друг другу. Исходя из вышеизложенного можно заключить, что исследование поверхностных свойств (поверхностного натяжения, адсорбции, угла смачивания) рассмотренных выше систем имеет большое научное и практическое значение.

Степень разработанности темы

Поверхностные свойства алюминиевых и свинцовых расплавов мало изучены. Не изучено влияние на плотность и поверхностное натяжение малых добавок натрия к свинцу. Практически не исследовано влияние малых концентраций никеля, лития, висмута, кальция и серебра на температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов свинца, хотя, в этих системах могут обнаруживаться особенности («осцилляции» на изотермах ПН; компрессия или декомпрессия; температурная и концентрационная буферности плотности и ПН и другие эффекты).

Не изучено так же смачивание алюминиевыми расплавами тугоплавких материалов, таких как никель-хром и кобальт-хром.

Целью работы является экспериментальное исследование поверхностных свойств расплавов свинца с малыми добавками натрия; расплавов алюминия с добавками меди; степени смачивания твердых металлических поверхностей расплавами на основе свинца и алюминия; смачивания расплавом системы свинец-никель подложек из меди и алюминия.

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

- изучить температурные и концентрационные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов двойных систем свинец-натрий и алюминий-медь;

- установить влияние малых добавок Na на характер его адсорбции в расплавах системы Pb-Na;

- изучить смачиваемость расплавами свинец-натрий тугоплавких металлических подложек Co-Cr, Ni-Cr, Ti, нержавеющей стали 25X18H9C2;

- выявить особенности температурной зависимости краевого угла смачивания расплавов свинец-никель на подложках из меди и алюминия;
- исследовать смачиваемость расплавами Al-Cu твердых металлических поверхностей (Ni-Cr, Co-Cr, Ti, нержавеющей стали 25X18H9C2);
- установить степень взаимодействия свинец висмутовых сплавов с реакторными сталями и нержавеющей стали марки 12X18H9Т;
- изучить морфологию и состав поверхностей исследованных образцов и подложек с помощью: сканирующего электронного микроскопа Phenom (FEI); сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа; рентгеновского фотоэлектронного спектрометра системы "K-Alpha" фирмы Thermo Scientific.

Объекты исследования

Сплавы Pb-0,01 ат.% Ni, Pb-0,03 ат.% Ni, Pb-0,05 ат.% Ni, Pb-0,18 ат.% Na, Pb-0,203 ат.% Na, Pb-0,214 ат.% Na, Pb-0,249 ат.% Na, Pb-0,46 ат.% Na; чистый свинец (марки В4), алюминий (99,9%) и медь (99,96 %), свинец висмутовые сплавы. Подложки сплавов Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2, 12X18H9Т подложки из титана и реакторных сталей (ЭК 173, ЭК 181, ЭК 450, ЭП 753А, ЭП 753Тюр).

Научная новизна полученных результатов

1. В данном исследовании впервые изучено влияние малых добавок натрия на температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов свинец-натрий. Установлены следующие факты:

- плотность и поверхностное натяжение с увеличением концентрации натрия в расплаве понижаются;
- температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения изученных сплавов зависят от режимов-нагревание или охлаждение;

- полученные зависимости плотности и поверхностного натяжения от концентрации натрия, режимов нагрева и температуры свидетельствуют о том, что в объёме расплава происходят структурные изменения.

2. Впервые исследовано влияние малых добавок натрия на концентрационные зависимости адсорбции и мольного объема в расплавах Pb-Na. Установлено, что в области малых концентраций Na на изотермах адсорбции натрия имеются явно выраженные максимумы.

3. Изучено влияние малых добавок никеля к свинцу на температурную зависимость степени смачиваемости подложек из меди и алюминия расплавами Pb-Ni. Установлено, что все изученные расплавы Pb-Ni смачивают подложку из меди, но практически не взаимодействуют с алюминиевой подложкой.

4. Впервые получены данные по степени смачивания различных твердых металлических поверхностей (Ni-Cr, Co-Cr, сталь 12X18H9C2) расплавами Al-Cu.

5. В интервале температур от 450 К до 1050 К экспериментально изучена температурная зависимость краевого угла смачивания расплавом Pb-10,7 ат.% Bi подложек ЭК 173, ЭК 181, ЭК 450, ЭП 753А, ЭП 753тюр. При этом на подложках ЭК 181, ЭК 450, ЭП 753тюр при температуре ~ 1000 К обнаруживаются «пороги» смачивания.

6. Результаты исследований спектроскопическими методами (РФЭС, ОЭС, СЭМ) морфологии и составов поверхностей изученных объектов свидетельствуют о полислоистости и неоднородности поверхностных слоёв.

Практическая и теоретическая значимость полученных результатов

Установленные закономерности температурных и концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения системы свинец-натрий с малым содержанием натрия могут найти применение в атомной промышленности при разработке оптимальных составов жидкометаллических теплоносителей.

Результаты исследований температурных зависимостей степени смачивания подложек из меди и алюминия расплавами свинец-никель могут найти

применение для разработки рекомендаций по выбору припоев и определении оптимальных режимов пайки при создании технологий неразъёмных соединений.

А результаты, полученные при исследовании смачивания твердых металлических поверхностей расплавами Al-Cu, можно использовать в стоматологии.

Построенные диаграммы поверхностное натяжение – состав представляют интерес для теоретических исследований процессов, происходящих в поверхностных слоях изученных систем.

Методология и методы исследования

Все экспериментальные данные для систем Pb-Ni, Pb-Na и Al-Cu были получены с использованием высокотемпературной вакуумной установки с водоохлаждаемым корпусом из нержавеющей стали методом большой и лежащей капли в атмосфере гелия марки А и при давлении остаточной паровой фазы 10^{-2} Па.

Фотографии профиля исследуемой капли были получены с помощью цифрового фотоаппарата. Для измерения угла смачивания по профилю капли использовались программные комплексы CorelDraw и ImageJ. Измерения плотности и поверхностного натяжения были проведены с использованием программы SigmaC, основанной на идеологии численного интегрирования уравнения Юнга-Лапласа.

Морфология и состав поверхностей исследованных расплавов и подложек изучались с помощью: сканирующего электронного микроскопа Phenom (FEI); сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа; рентгеновского фотоэлектронного спектрометра системы "K-Alpha" фирмы Thermo Scientific.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные закономерности влияния малых концентраций натрия на температурные зависимости плотности, поверхностного натяжения, адсорбции, мольного объёма и определённые на основе микроструктурных, химических и электронно-спектроскопических методов анализа, особенности морфологии закристаллизовавшихся расплавов свинец-натрий на разных металлических подложках.

2. Установленные закономерности протекания процесса адсорбции натрия при его малых концентрация в расплавах свинца.

3. Результаты экспериментальных исследований температурных и концентрационных зависимостей плотности, поверхностного натяжения и адсорбции расплавов алюминий-медь;

4. Закономерности смачивания расплавами свинец - натрий тугоплавких металлических подложек;

5. Закономерности температурной зависимости углов смачивания расплавами Pb-Ni (при малых концентрациях Ni) подложек из алюминия и меди.

6. Установленные особенности влияния температуры на плотность, поверхностное натяжение расплавов системы медь алюминий и степень смачиваемости расплавами Al-Cu (с содержанием до 50% Cu) твердых металлических поверхностей Ni-Cr, Co-Cr, Ti и стали 25X18H9C2.

7. Особенности смачивания висмутистым свинцом нержавеющей стали 12X18H9T и реакторных сталей ЭК 173, ЭК 181, ЭК 450, ЭП 753А, ЭП 753тюр.

Степень достоверности и обоснованность научных положений, выводов в диссертации, подтверждается:

- применением современных экспериментальных методов измерения поверхностных свойств, основанных на новых информационных технологиях;
- согласованностью результатов, полученных различными методами;

- хорошей воспроизводимостью результатов измерений, полученных на использованной в работе аппаратуре;
- согласованностью анализа и экспериментальных результатов с известными теоретическими уравнениями.

Личный вклад автора

Результаты экспериментальных исследований плотности, поверхностного натяжения и смачиваемости, представленные в диссертации, получены в основном автором лично. Микроструктурные, химические и электронно-спектроскопические исследования (РФЭС, СЭМ и ЭОС) проведены совместно с сотрудниками лабораторий из ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт» (г. Владикавказ), ФГБОУ Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик) лаборатория № 134 (Института химии и биологии) и №146 (Институт физики и математики). В соавторстве обсуждались результаты исследований.

Апробация результатов

Материалы диссертации докладывались на трёх всероссийских и восьми международных конференциях:

Российской конференции «Теплофизические, экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах», Обнинск, 2012, с. 65-67. Международных, междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП), Нальчик – п. Лоо, 2012, с. 53-58; Нальчик – Туапсе, 2013 с. 110-113. XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ, г. Казань, 2014, Т.1, с. 280-283. На 8-ой Международной научно-технической конференции «микро-и нанотехнологии в электронике», 30 мая-4 июня 2016, , с. 92-98. 4-м, 5-м,

8-м и 9-м международных и междисциплинарных симпозиумах “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы” (PSP8, PT), Нальчик – Ростов-на-Дону-Грозный-п. Южный, 2014, Т.1, с. 173-176; 2015, вып. 5 с. 102-105; Грозный – п. Шепси 2018, вып. 8, с. 203-206; пос. Эльбрус, 2019, вып. 9, с. 207-210. Всероссийская научно-практическая конференция “Актуальные проблемы современного материаловедения”, Грозный, 2015, с. 115-123. 19-м и 21-м международных симпозиумах “Порядок, беспорядок и свойства оксидов (ODPO-19)”, Ростов-на-Дону, п.Южный, 2016, вып. 19, Т.1, с. 282-285; 2018, вып. 21, Т.1, с. 129-131.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 23 печатных работах, в том числе 12 работ опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в базы данных SCOPUS и VoS.

Объем и структура диссертации.

Материалы диссертации представлены в 5 главах на 174 страницах, содержащих Заключение и список цитированной литературы.

Глава 1. Обзор физико-химических свойств свинцовых и алюминиевых сплавов

1.1 Краткая характеристика физико-химических свойств сплавов на основе свинца и алюминия

Свинец является пластичным металлом. Он широко применяется в промышленности, как в чистом виде, так и в виде сплавов. Свинец хорошо обрабатывается механически, обладает хорошими литейными свойствами, но применение в качестве конструкционного материала ограничивается из-за относительно высокой ползучести и низкой механической прочности. Т.к. во многих минеральных кислотах у свинца высокая стойкость против коррозии (на его поверхности образуется пленка гидроксида при контакте с воздухом и пленка сульфата свинца при контакте с серной кислотой), его широко применяют в химической промышленности как облицовочный материал химической аппаратуры, а так же трубопроводов и емкостей [12].

Известно, что добавки уже небольших количеств мышьяка и висмута увеличивают твердость свинца, но уменьшают пластичность. Так же, при добавлении висмута снижается кислотоупорность свинца. А мышьяк увеличивает поверхностное натяжение свинца — это свойство используется для изготовления дроби из мышьяковистого свинца [16, 21].

При добавлении меди, теллура и кальция повышается крипоустойчивость и кислотоупорность свинца. Но медь — нежелательная примесь в свинце, так по данным работы [21] уже при очень малом содержании меди свинцовые белила приобретают голубоватый оттенок. И поэтому глет уже нельзя использовать для изготовления хрусталя, так как хрусталь получается с синеватым оттенком.

Кальций повышает температуру рекристаллизации и крипоустойчивость свинца [21].

Сурьма уменьшает пластичность и электропроводность свинца, но повышает твердость и его предел прочности, а также увеличивает кислотоупорность свинца в сернокислой среде [21].

Как известно [21], расплавы олова со свинцом имеют низкую температуру плавления ($T_{пл}=484$ К). При добавлении олова к свинцу, улучшаются литейные свойства этих сплавов, повышается его предел прочности, твердость и сопротивление усталости.

Добавки цинка увеличивают твердость свинца, но сильно снижают коррозионную стойкость в кислотах, а вот никель и серебро повышают устойчивость свинца в серной кислоте.

Установлено, что даже при малых концентрациях свинца в сплаве улучшается эффективность теплоотвода, уменьшаются затраты мощности на прокачку теплоносителя, ударных нагрузок, а также уменьшаются размеры активной зоны, благодаря чему, сплав Na-Pb можно использовать в качестве теплоносителя в реакторах на быстрых нейтронах [22].

Благодаря добавкам натрия, кальция и магния снижается химическая стойкость свинца, но резко повышается его сопротивление усталости и твердость [23].

Таблица 1.1 Достоинства и недостатки натриевого и свинцового теплоносителей [21]

| Теплоноситель | Преимущества | Недостатки |
|---------------|---|--|
| Натрий | - эффективный теплоотвод; - низкая температура плавления (исключение аварий типа OVC); | - высокая химическая активность (возможность потери теплоносителя в результате натриевого пожара, взрывоопасность при взаимодействии с воздухом и водой) |
| Свинец | - не горит; - взрывобезопасен; - замерзает при течи корпуса реактора вследствие высокой | - плохой теплоотвод; - высокая коррозионная и эрозионная активность; - большие размеры |

| | | |
|--|--|---|
| | температуры плавления (исключение аварии типа LOCA); - высокая температура кипения, исключение кипения теплоносителя практически при любых аварийных ситуациях (исключение аварии типа LOCA в результате кипения) | активной зоны, большие топливные загрузки (проигрыш в экономических характеристиках: капитальных затратах и топливной составляющей); - опасность аварии OVC в следствие высокой температуры плавления |
|--|--|---|

С точки зрения экономических характеристик, натрий приблизительно в 1,5 раза дороже свинца, но с увеличением концентрации свинца в сплаве увеличатся размеры активной зоны, что приводит к проигрышу в капитальных затратах, а увеличение топливной загрузки приводит к проигрышу в топливной составляющей расчетных затрат.

По сравнению с чистым свинцом свинцово-натриевые теплоносители обладают меньшим сечением захвата нейтронов [22]. По данным [22] малое содержание свинца в сплаве Na-Pb и снижение скорости циркуляции теплоносителя уменьшит натриевую эрозию оболочек ТВЭЛов и конструкционных металлов и затраты мощности на прокачку теплоносителя.

Одной из главных проблем, с которой сталкиваются при использовании теплоносителя Na-Pb с малыми добавками свинца (до 1,2 ат.%) является коррозия конструкционных сталей. Исследования в этой области [7,21,22] показывают, что теплоносители на основе тяжелых металлов (Pb, Bi) обладают высокой коррозионной активностью. Авторы работы [7] пришли к выводу, что такая проблема решается за счет поддержания оптимального кислородного режима. Однако, присутствие кислорода в натрии нежелательно.

Для борьбы с коррозией существуют и другие способы. В работе [24] исследовалась возможность повышения коррозионной стойкости материалов в реакторах на быстрых нейтронах в жидком висмуте. Эти возможности могут быть реализованы и в реакторах на быстрых нейтронах, которые охлаждаются жидким свинцом.

Решить проблему коррозии в жидком свинце, по мнению [24] можно если:

- отказаться от использования хромоникелевых сталей и высоконикелевых сплавов, т.к. несмотря на хорошие механические свойства при высокой температуре нержавеющие стали и сплавы, содержащие никель, не могут быть использованы из-за высокой растворимости никеля в тяжелом жидкометаллическом теплоносителе;
- использовать тугоплавкие металлы (тантал, ниобий, вольфрам, молибден), обладающие высокой коррозионной стойкостью в жидких свинце и висмуте.

При относительно невысоких температурах (соответствующих режиму работы реакторов на быстрых нейтронах на номинальной мощности) хорошей коррозионной стойкостью обладают углеродистые стали [22]. Повышению коррозионной стойкости способствуют графитовые покрытия или покрытия ZrC. Препятствуют коррозии циркониевые, титановые, магниевые или хромовые добавки к висмуту.

В работе [25] изучалось смачивание конструкционной стали 12X18H9T сплавами на основе свинца. Показано, что Pb-0.5 ат.% Ni, Pb-0.1 ат.% Ag, Pb-0.061 ат.% Ca, Pb-0.03 ат.% Li не смачивают подложку из стали 12X18H9T. На политерме Pb-0.061 ат.% Ca наблюдается падение угла смачивания почти на 40° . Автор объясняет это тем, что в рассмотренной системе кальций выстраивается вдоль границ зерен на подложке, тем самым облегчая процесс смачивания. Вместе с тем автор отмечает, что это явление необходимо исследовать подробно. При смачивании подложки расплавом Pb-0.1 ат.% Ag, наблюдается уменьшение угла смачивания, что обусловлено постепенным разрушением оксидов свинца, которое, обычно, происходит при температурах порядка 923 К.

Авторами [26] были изучены плотность и тепловое расширение системы Na-Pb с содержанием Pb до 21,03 ат.% Na в интервале температур от точки ликвидуса до ~ 950 К. Показано, что при добавлении свинца плотность увеличивается в системе натрий-свинец, а коэффициент термического

расширения β сначала убывает с ростом концентрации свинца и резко возрастает при 21,03 ат.% Pb.

Алюминиевые сплавы нашли широкое применение в промышленности, в электротехнике, в авиастроении для изготовления некоторых деталей турбореактивных двигателей.

В [27] исследовалось внутреннее трение в сплавах цинк-алюминий. Обнаружены два типа окисления цинка. Первый тип: поверхность подвержена быстрому окислению, дальнейшая коррозия минимальна вследствие образования защитной пленки из ZnO. Второй тип: процесс коррозии идёт в течение всего времени воздействия воды и водяного пара на сплав цинк-алюминий.

Важным направлением исследований цинк-алюминиевых сплавов является горячее цинкование, для которого используется расплав Zn-0,08 ат.% Al. При этом, достаточно малые добавки алюминия к расплаву цинка улучшают адгезию и коррозионную стойкость расплава, поскольку в расплаве образуются интерметаллические соединения Fe-Al (например, Fe₂Al₅), что подавляет образование соединений Fe-Zn, которые охрупчивают материал [28]. Улучшение антикоррозионных свойств за счет добавления алюминия к цинку также было обнаружено в [29].

В работах [30, 31] методом сканирующей электронной микроскопии исследовался процесс разложения сплава Zn – 0,7 ат.% Al гомогенизированного при 628 К и охлажденного водой. Во время гомогенизации подтверждено существование метастабильных фаз Zn-Al, разложение которых запускает реакцию разрывной преципитации. Структура ячеек при разрывной преципитации состоит из игольчатых образований, находящихся в матрице обогащенного цинком твердого раствора. В работе предложен механизм, объясняющий это явление.

В другой работе [31] скорость охлаждения была 1,5 К/мин. В начале охлаждения вдоль границ зерен образовались непрерывные зародыши, обогащенных цинком твердых растворов (α -фаза) с одновременным

эвтектоидным разложением нестехиометрических интерметаллидов Zn-Al (β -фаза). По мере охлаждения плотность таких образцов на границах и внутри зерен увеличивалась, одновременно инициировалась эвтектоидная фаза. Формирование разрывных образований происходило в основном согласно двум этапам:

1. Зарождение метастабильной фазы, обогащенной алюминием в непрерывном образовании на границах зерен и рост таких ячеек в метастабильной фазе, обогащенной алюминием. (Из рисунка, приведенного в работе [31] видно образование игольчатых структур на границах зерен в богатых алюминием фазах).

2. Зарождение и рост разрывных осадочных ячеек в метастабильной фазе, обогащенных алюминием.

1.2. О состоянии исследований поверхностных свойств расплавов на основе свинца

В последнее время были созданы новые конструкционные стали, но закономерности смачивания таких сталей свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом Pb-Vi изучены также недостаточно [32, 33].

В [34] методом лежащей (большой) капли изучены температурные и концентрационные зависимости ПН жидких сплавов свинца с индием. По утверждениям авторов погрешность измерения ПН составляла $\sim 1\%$.

Используя данные нескольких авторов [34-36] по политермам ПН отдельных сплавов построена изотерма ПН при 573 К для системы In-Pb (рисунок 1.1).

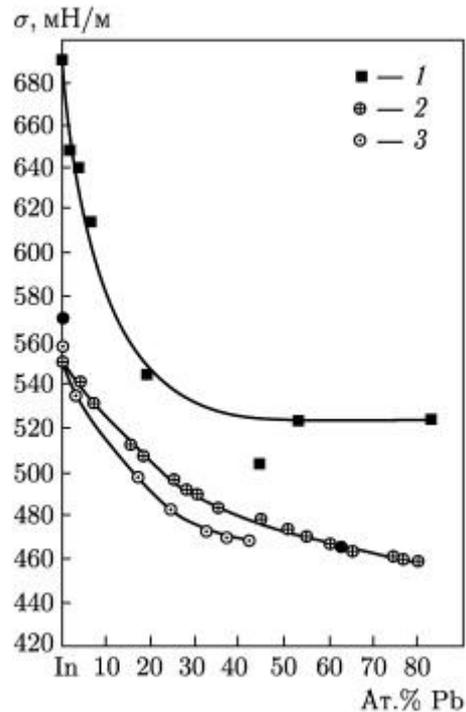


Рисунок 1.1. Изотермы ПН расплавов бинарной системы In-Pb: 1 – по [35], 2 – по [36], 3 – данные [34].

Из рисунка 1.1 видно, что по данным трех авторов добавки Pb заметно понижают ПН расплавов In-Pb, но при этом интенсивность убывания концентрационной зависимости ПН у авторов различается. Так же из рисунка 1.1 следует, что по результатам работы [34] изотерма поверхностного натяжения проходит существенно выше, чем у всех авторов рекомендованных В. Ниженко [37].

В [38] изучалась система Pb-Al в области богатой алюминием. Здесь можно отметить крайне малое количество экспериментальных точек. Авторы [39] сопоставили теоретические и экспериментальные данные ПН в системе Pb-Sn (рисунок 1.2).

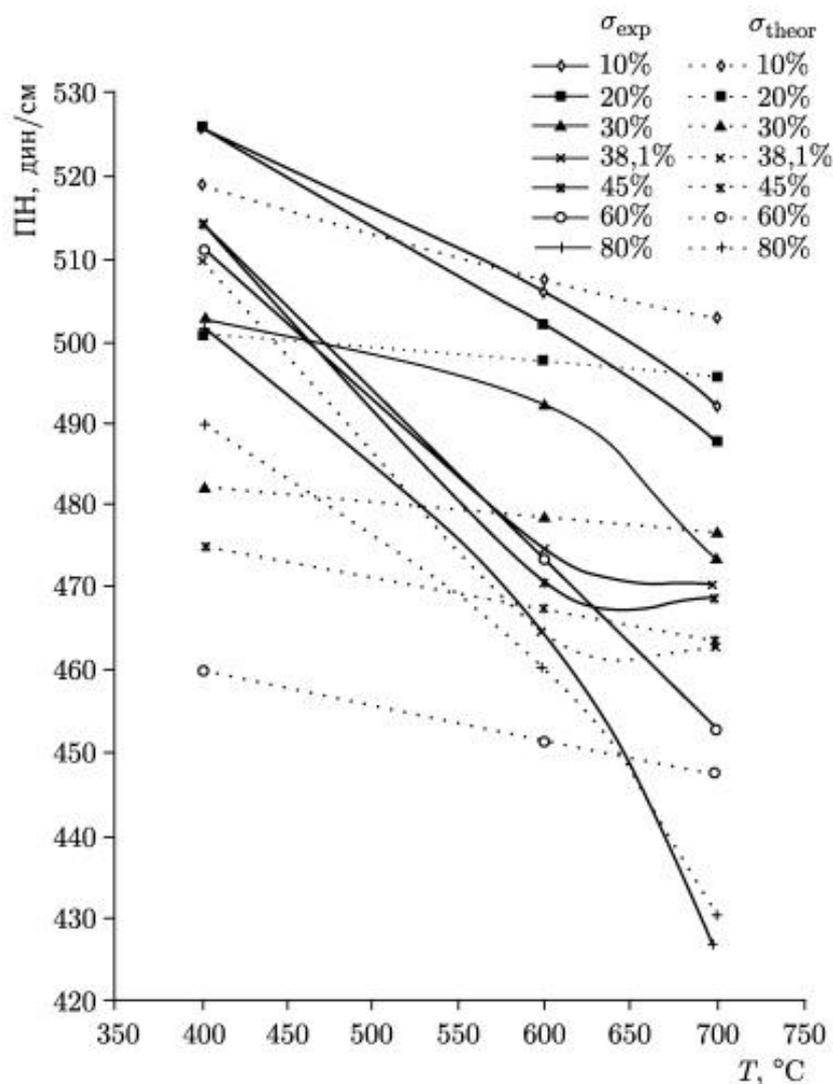


Рисунок 1.2. ПН жидких сплавов Pb-Sn [39]

Как видно из рисунка 1.2, теоретические расчеты хорошо согласуются с результатами измерений поверхностного натяжения. Авторы работы [40] указали, что для понимания механизма формирования вискероов очень важно иметь результаты исследований поверхностной энергии системы Pb-Sn.

В работе [41] установлено, что расплав Sn-Pb лучше смачивает подложки из Ni, затем Ni-Co, а потом – Ni-V. Также, в работе отмечается, что при содержании в расплаве чистого олова 37 ат. % Pb улучшается смачиваемость подложек из никеля, никеля с добавлением кобальта и никеля с содержанием - 7 ат.% V.

Температурные и концентрационные зависимости ПН расплавов олова с добавками свинца изучены авторами работы [34]. В отличие от других

исследований, в [34] исследования проводились в условиях высокого вакуума методом большой капли с использованием цельно паянной стеклянной измерительной ячейки.

Результаты измерений поверхностного натяжения системы Sn-Pb, представленные авторами [34, надо полагать, являются наиболее корректными.

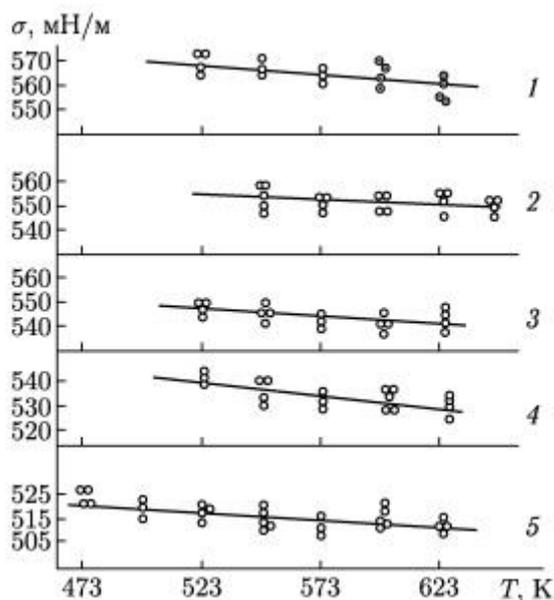


Рисунок 1.3. Политермы ПН олова и его сплавов: 1 — олово чистое, 2 – Sn+1,05 ат. % Pb, 3 – Sn + 2,54 ат. % Pb, 4 –Sn + 6,49 ат.% Pb, 5 – Sn+25,93 ат.% Pb (по данным работы [34]).

Из анализа результатов исследований ПН олова и его сплавов с малыми добавками (рисунок 1.3) видно, что в изученном интервале концентраций у изученных расплавов поверхностное натяжение до концентраций свинца 0,05 ат.% линейно уменьшаются с повышением температуры. При дальнейшем повышении содержания свинца до 0,124 ат.% наблюдается смена знака температурного коэффициента ПН с отрицательного на положительный. При достижении содержания 0,361 ат.% свинца в расплаве наблюдается проявление температурной буферности (политерма-6 рисунка 1.4) и при 0,610 ат.% свинца температурный коэффициент вновь становится отрицательным.

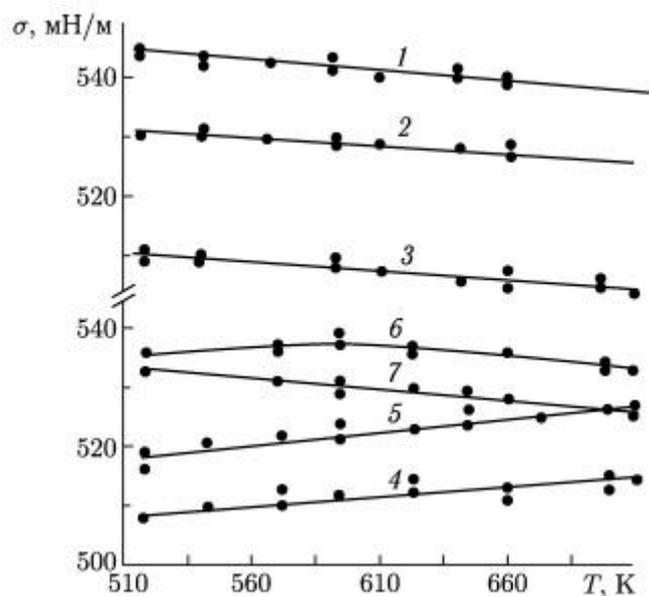


Рисунок 1.4. Политермы поверхностного натяжения олова и его сплавов с малыми добавками свинца: 1 – чистое олово, 2 – Sn-0,026 ат. % Pb, 3 – Sn-0,05 ат. % Pb, 4 – Sn-0,086 ат. % Pb, 5 – Sn-0,124 ат. % Pb, 6 – Sn-0,361 ат. % Pb, 7 – Sn-0,610 ат. % Pb [42].

Эти результаты указывают на возможность протекания в исследованном концентрационном интервале одновременно структурных изменений и адсорбционно десорбционных процессов.

Подтверждением такого предположения является прохождением через ноль температурного коэффициента поверхностного натяжения при содержании в олове – 0.361 ат.% свинца.

Такое предположение находит подтверждение и при анализе хода изотерм ПН системы Sn-Pb (рисунок 1.5). Изотермы $\sigma(x)$ системы Sn-Pb для температур 520 и 620 К, показанные на рисунке 1.5, были построены Куршевым О.И. [34] на основе политерм сплавов олово-свинец, где обнаружены два минимума: первый глубокий минимум в диапазоне концентраций $\sim 0,086$ ат.% Pb, а второй - около 0,42 ат.% Pb.

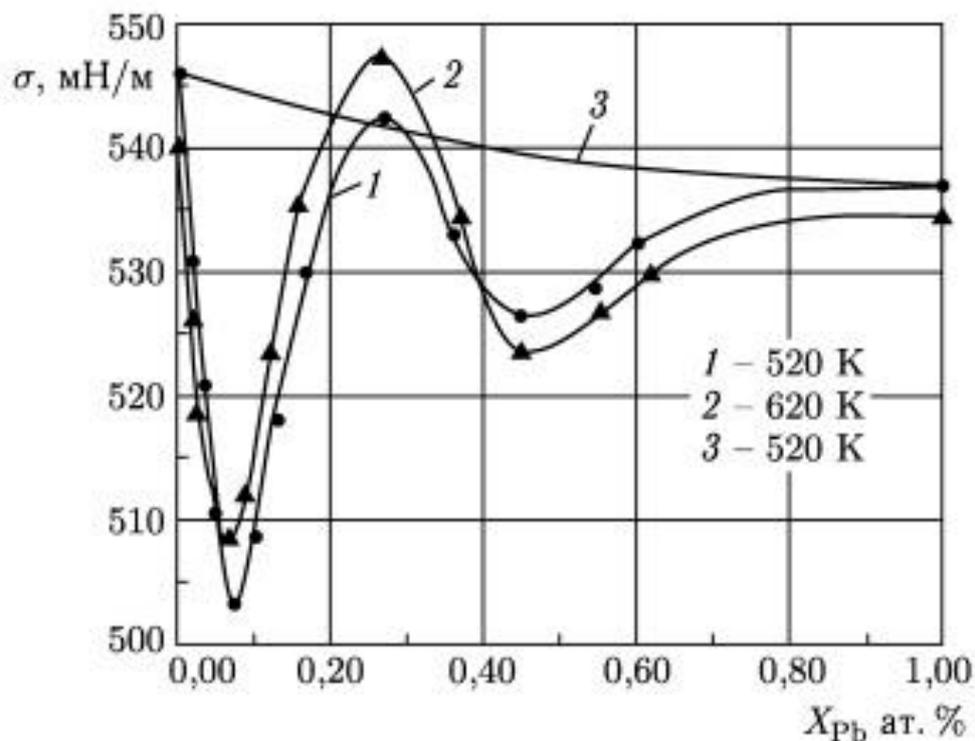


Рисунок 1.5. Влияние на поверхностное натяжение олова малых добавок (0 – 1,0 ат.%) Pb : 1,2 – данные [42], 3 – данные [43]

В работе [43] Савиным В.С. и в [44] Ибрагимовым Х.И. проведены измерения концентрационной зависимости поверхностного натяжения и плотности, очень сложной в плане исследований, системы ртуть-свинец во всей области составов (рисунок 1.6). Измерения проводились от температуры ликвидуса до 723 К. Поверхностное натяжение измерялось в гравитационном приборе П.П. Пугачевича, а плотность двухкапиллярным пикнометром. При этом на изотермах поверхностного натяжения этой системы (рисунок 1.6), при содержании в расплаве до $\sim 0,4$ мольных долей ртути, чётко проявляется размытый максимум. Особенности на зависимостях поверхностного натяжения от состава и температуры получены автором и при изучении других амальгам поливалентных металлов. Эти особенности автором объяснены на основе теории Мотта о наличии псевдо щели в энергетическом спектре ртути.

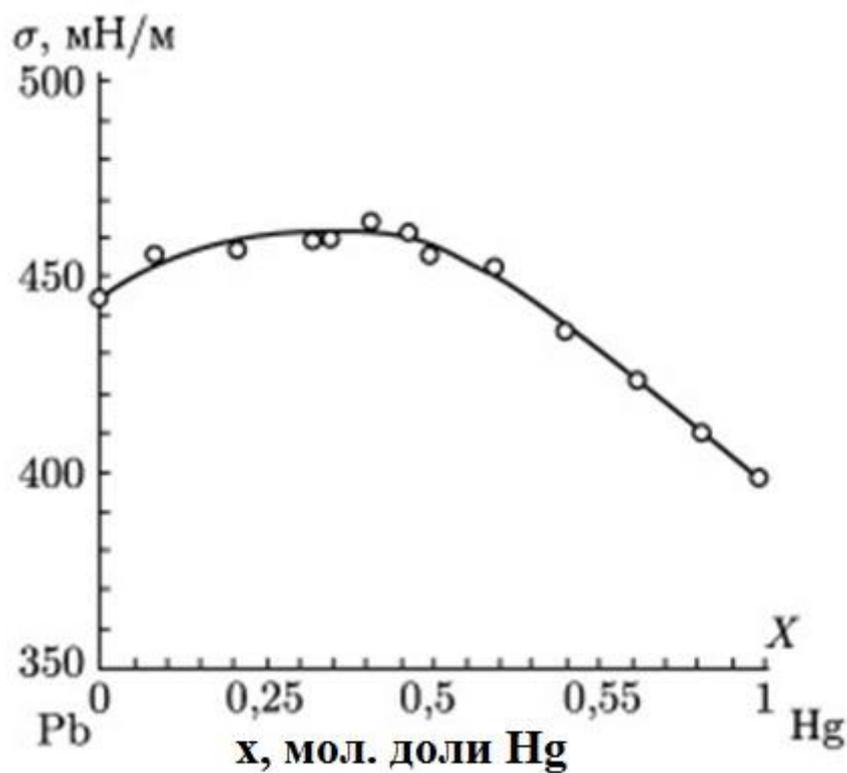


Рисунок 1.6. Концентрационная зависимость ПН сплавов системы ртуть – свинец [44]

Авторы работ [45-47] изучали ПН системы Ga-Pb методом большой лежащей капли с применением подложек из окиси алюминия.

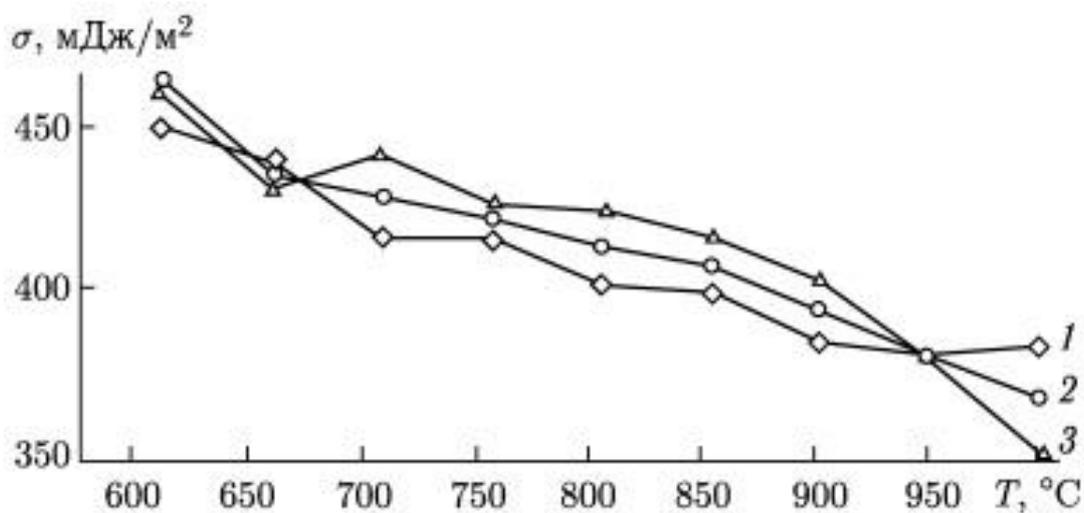


Рисунок 1.7. Концентрационная зависимость ПН расплавов системы Ga-Pb: 1 – 60, 2 – 70, 3 – 80 ат.% Pb [45]

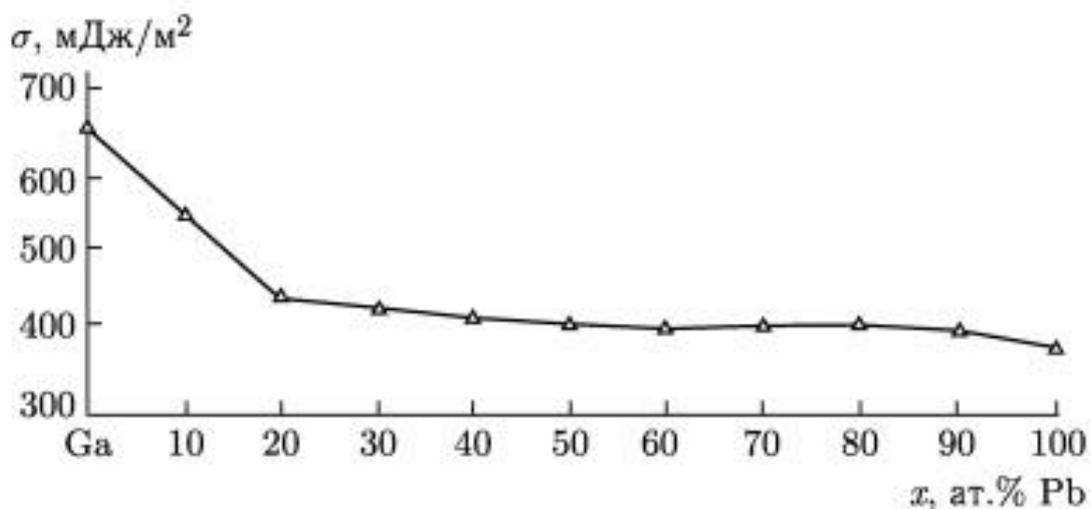


Рисунок 1.8. Концентрационная зависимость ПН расплавов системы Ga-Pb при $T = 1400$ К [46]

Концентрационная зависимость ПН системы Pb-Tl была изучена в работах [48,49]. Из сравнения результатов работы [49] можно отметить, что политермы ПН сплавов свинец-таллий в исследованном интервале температур имеют линейный характер, что согласуется с данными [50, 51].

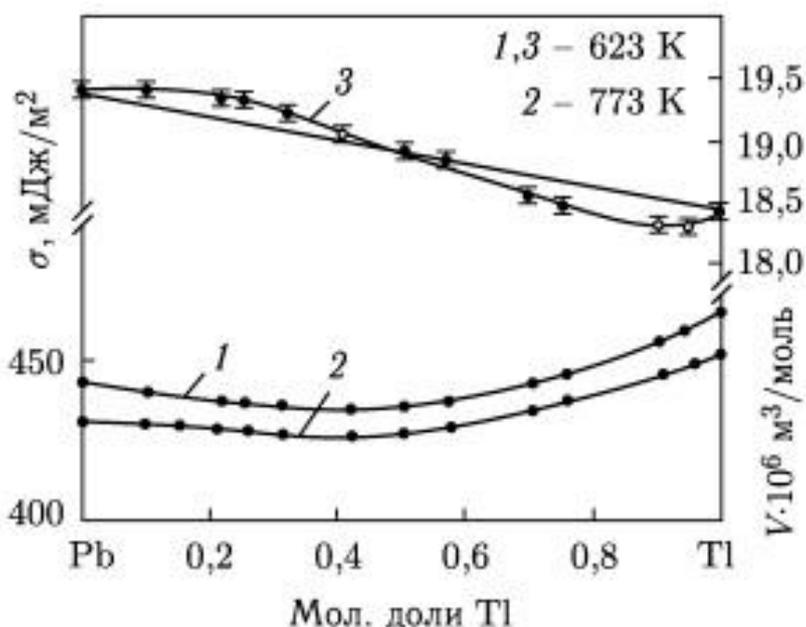


Рисунок 1.9. Концентрационная зависимость ПН (1, 2) и молярных (3) объемов в системе Pb-Tl [49]

Аномалии температурной зависимости ПН системы Pb-Ag были обнаружены в [52]. Отмечено, что при низких концентрациях серебра в расплаве температурный коэффициент имеет отрицательное значение, но с увеличением содержания Ag в расплаве на политермах проявляется температурная буферность – изменение знака $\partial\sigma/\partial T$ с увеличением температуры.

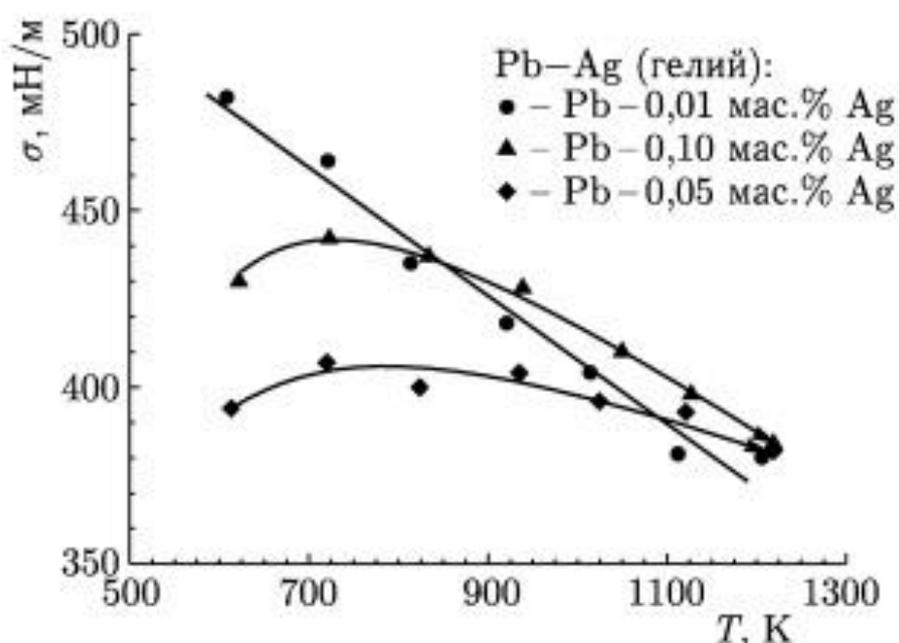


Рисунок 1.10. Температурная зависимость ПН жидких сплавов системы Pb-Ag [52]

В работах [52,53] также отмечается, что влияние на поверхностное натяжение свинца малых добавок щелочных и щелочноземельных элементов изучено пока недостаточно.

Авторы работы [54] методом лежащей капли изучали влияние малых добавок лития на поверхностное натяжение свинца. Поведение политерм исследовалось в широком температурном интервале (до 1100 К). Все политермы носят линейный характер с отрицательным температурным коэффициентом (рисунок 1.11, а).

Изотермы ПН расплавов Pb-Li (рисунок 1.11, б) демонстрируют сильную зависимость от добавок лития. Так уже при концентрациях 0.1 ат.% Li

поверхностное натяжение уменьшается практически на 30%. Сравнительный анализ результатов измерений поверхностного натяжения свинца разных авторов, в частности [46] и [54], свидетельствует об их существенном различии.

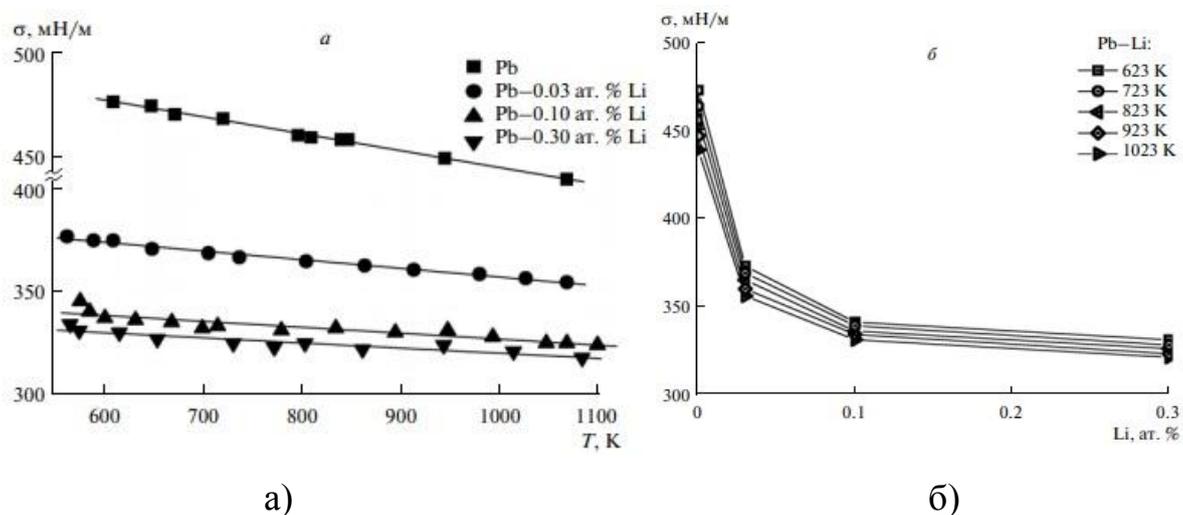


Рисунок 1.11. Политермы (а) и изотермы (б) ПН расплавов Pb-Li [54]

Такое расхождение легко объясняется проведением измерений в совершенно разных условиях: в одних случаях измерения проводились в вакууме, в других - в атмосфере инертных газов. С другой стороны, на расхождение результатов измерений влияла и степень чистоты исходного свинца.

Как известно, интерес к расплавам на основе свинца вызван широким использованием эвтектики системы Pb-Bi в ядерных реакторах [56-68].

В работе [55] изучалось смачивание висмутистым свинцом ($< 0,5$ ат. % Bi) реакторных сталей типа ЭК и ЭП. Были обнаружены «пороги» смачивания (рисунок 1.12). По мнению авторов [55] это связано с высоким содержанием алюминия в исследуемых подложках, который, адсорбируясь на поверхности, создаёт антикоррозионную пленку.

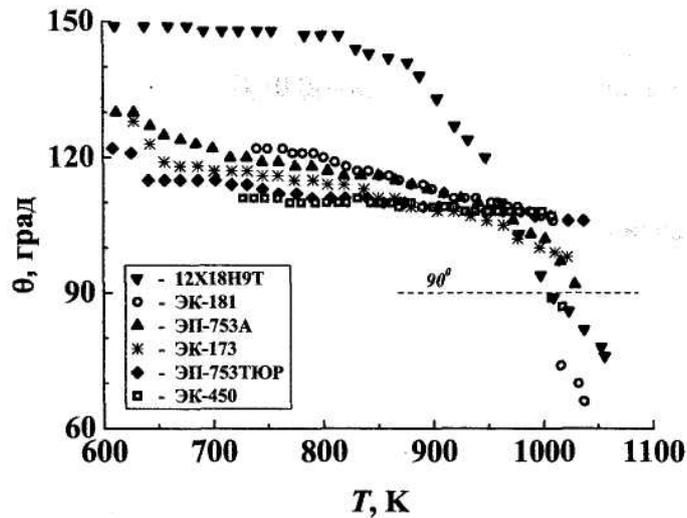


Рисунок 1.12. Политермы угла смачивания стали 12X18H9T и реакторных сталей висмутистым свинцом [55].

При исследовании авторами [56] степени смачивания стали 12X18H9T эвтектикой системы Pb-Vi на политермах $\theta(T)$ было обнаружено наличие порогов смачивания. Их наличие авторы [56] объяснили образованием оксидных пленок толщиной 1-3 нм на поверхности стали, которые с повышением температуры разрушаются. В этой же работе изучалось влияние небольших добавок лития на смачивание расплава $(Pb-Vi)_{эвт}$ подложки стали марки 12X18H9T. Показано, что добавки лития улучшают смачивание расплавом данной подложки.

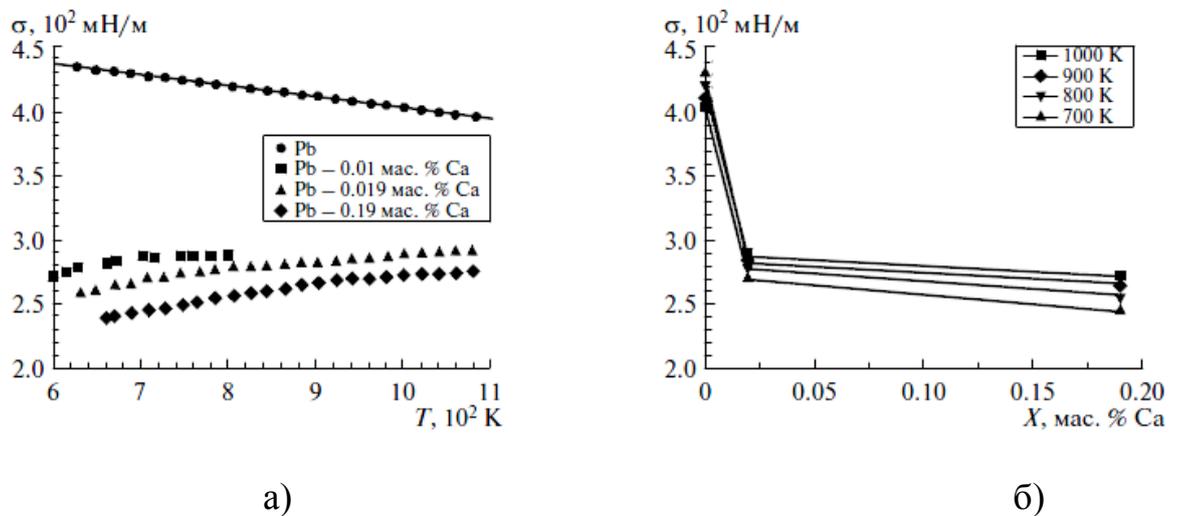


Рисунок 1.13 (а, б). Политермы (а) и изотермы (б) поверхностного натяжения сплавов Pb-Ca [57].

Авторы [57] представили результаты исследований влияния малых добавок кальция на ПН сплавов системы Pb-Ca (рисунок 1.13 (а, б)). Показано, что сплавы с малыми концентрациями кальция в свинце имеют положительный температурный коэффициент ПН [57].

Поверхностные свойства сплавов Pb-Bi (эвтектический состав) и Pb-Ca исследованы в [59]. Обнаружено, что политермы плотности и поверхностного натяжения расплава Pb-Bi (эвтектического состава) имеют отрицательные температурные коэффициенты (рисунок 1.14).

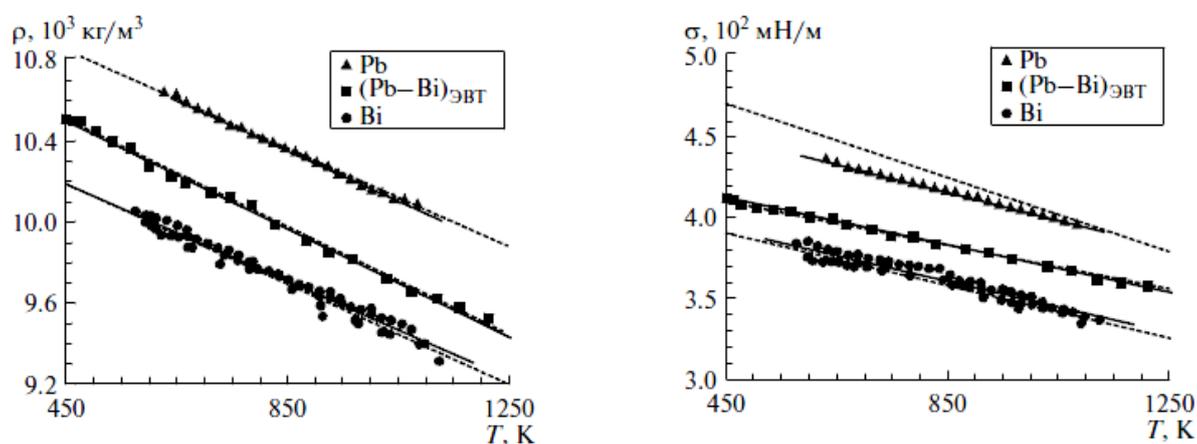


Рисунок 1.13. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплава Pb-Bi (эвтектического состава) [59].

В работе [59] исследовалось ПН эвтектики свинец-висмут. Измерения проводились при технически важных температурах в условиях глубокого вакуума (10^{-6} Па).

Влияние добавок никеля на плотность и поверхностное натяжение свинца изучалось в работе [60]. Показано, что плотность изученных сплавов понижается с увеличением температуры (рисунок 1.15), причем, в изученном концентрационном интервале политермы плотности слабо различимы. А политермы поверхностного натяжения данной системы не являются линейными, на них обнаруживаются максимумы (рисунок 1.16), которые на наш взгляд можно объяснить тем, что в поверхностном слое расплава с изменением температуры

происходят одновременно процессы установления ближнего порядка, а также адсорбции и десорбции.

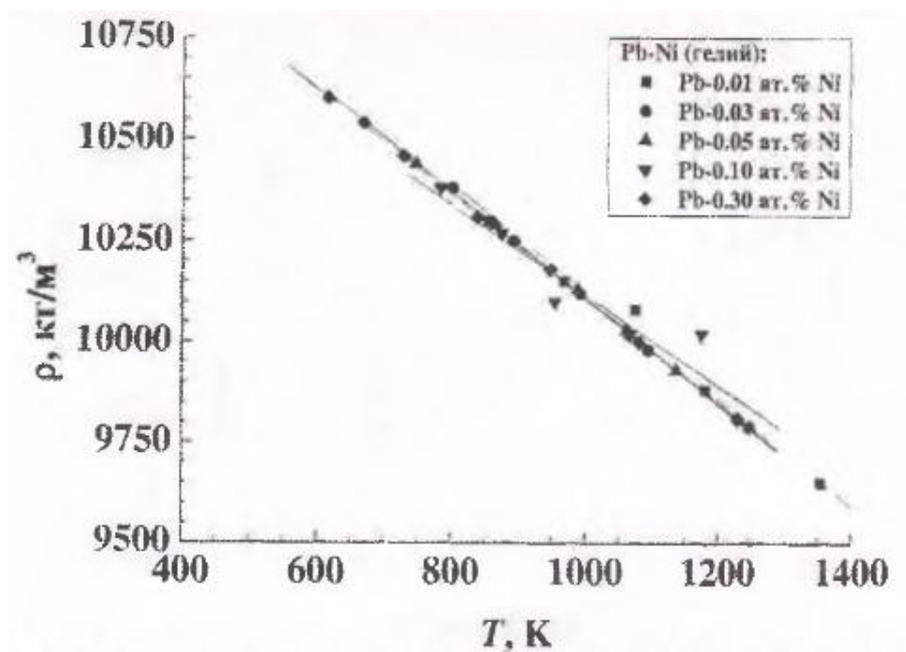


Рисунок 1.15. Политермы плотности сплавов Pb-Ni малыми добавками Ni [60].

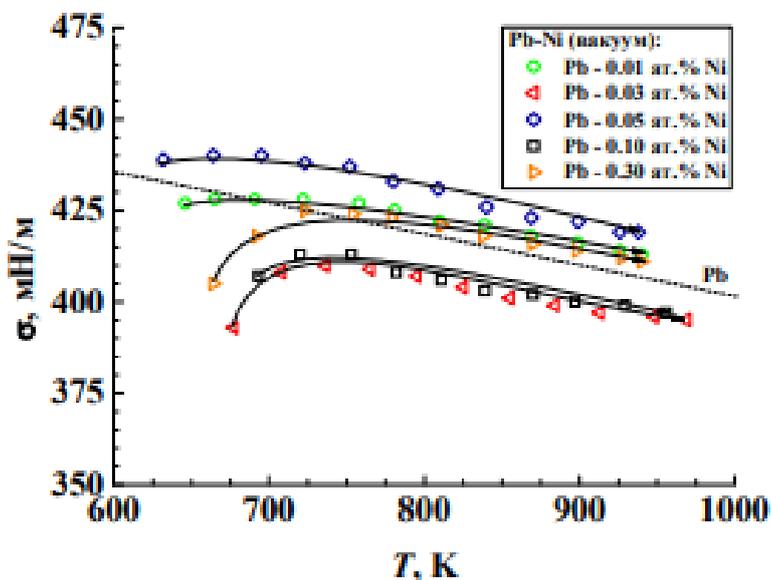


Рисунок 1.16. Политермы поверхностного натяжения сплавов Pb-Ni при малых добавках Ni [60].

В работе [61] изучена степень смачивания пористого никеля и никелевой подложки марки НП-2 расплавом Pb-0,49 ат.%Na. Обнаруженные при этом

«пороги» смачивания наблюдаются в случае пористого никеля при температуре 723 К. Авторы связывают проявление «порогов» смачивания с разрушением оксидных пленок.

В случае же с НП-2 «порог» смачивания обнаруживается при температуре ~ 823 К. По мнению авторов [61] это связано с присутствием в данной подложке примесей, которые образуют более устойчивые оксиды. Однако при изучении морфологии исследованных систем никаких особенностей не обнаружено.

Плотность свинца в условиях глубокого вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па) экспериментально исследовалась в работе [62]. Данные по плотности, приведенные в [62], имеют более высокие значения, чем полученные в настоящей диссертационной работе, что связано с уровнем вакуума.

Наши данные были получены в вакууме 10^{-2} Па, что ближе к реальным условиям эксплуатации. Схожие данные по плотности чистого свинца были представлены в [63], где плотность измерялась методом проникающего гамма-излучения в условиях вакуума 10^{-4} Па в интервале температур от 300 К до 1800 К.

1.3. Поверхностные свойства медных и алюминиевых сплавов

В работе [64] исследовано влияние скорости охлаждения на микроструктуру Zn-2,13 ат.%Al. Обнаружено аномальное изменение размеров границ зерен и плавление аморфной фазы, ранее не описанной в литературе. Описывается влияние условий охлаждения на микроструктуру быстро закристаллизованного сплава Zn-2,13 ат.%Al и предлагается механизм для объяснения плавления аморфной фазы.

Интересно отметить, что в сплавах Zn-Al, обогащенных алюминием, происходит значительное упрочнение материала.

Проведенный авторами работы металлографический анализ структуры этого сплава показал, что он содержит равномерно распределенные твердые частицы, богатые цинком (размером 40 мкм) и алюминием (25 мкм).

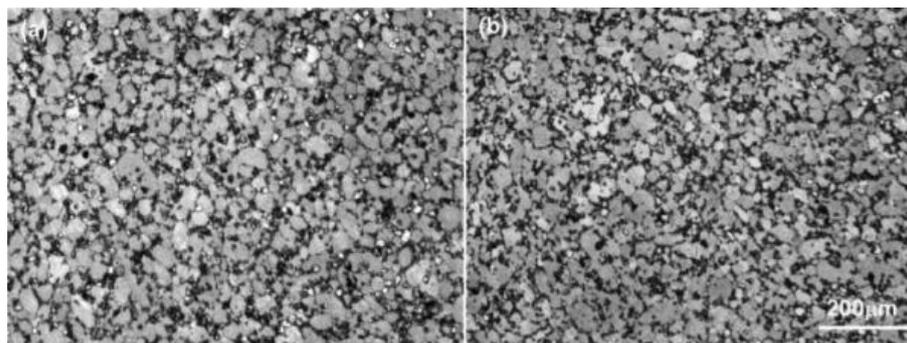


Рисунок 1.17. Микрофотографии, представленные в [64] при 370°C : а) продольный разрез; б) поперечный разрез.

В работе [65] представлены результаты исследования фазового сплава, структур зерен, субзерен и микропрочности сплавов Zn-Al, которые получены методом кристаллизации с высокой скоростью одностороннего охлаждения. В результате выявлена пористая структура поверхности пленок. В пленках, содержащих более 1 ат. % Al, выявлено присутствие вторичной фазы, обогащенная Al. Выявлен эффект увеличения микропрочности пленок на основе Zn при отжиге. С повышением температуры микропрочность пленок понижается, что обусловлено обычным ростом зерен. В работе исследовались сплавы с добавками Al от 0,25 до 12 ат. %, получаемых сплавлением компонентов (с их чистотой не хуже 99,99) в кварцевых капсулах. Скорость охлаждения расплава достигала 10^6 К/с. Изохронный отжиг осуществлялся в интервале температур от 20 - 240°C , с шагом 20°C и выдержкой в течении 20 минут при каждой температуре.

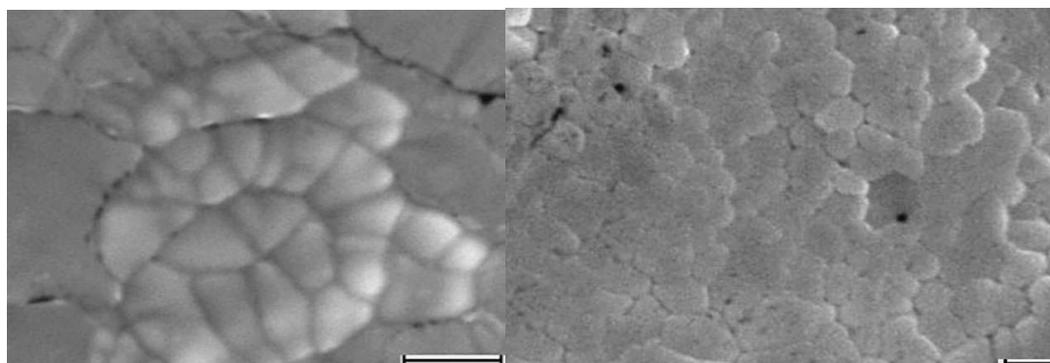


Рисунок 1.18. Микрофотографии поверхностей пленок расплава Zn - 1 ат.% Al. (a), (b) – стороны В и А. Данные [65]

В сплавах с содержанием Al до 1 ат. % методом дифракции рентгеновских лучей обнаруживаются твердые растворы на основе Zn, распределение Al в которых однородно. Равновесная растворимость Al в Zn при комнатной температуре не превышает 0,12 ат. %. Металлографические исследования показали, что микрокристаллики быстроохлажденных пленок чистого Zn достигают размеров до 11 мкм, в то время как добавка Al до 4 ат% снижает размеры зерен до 3 мкм. В работе [65] проведены систематические исследования микроструктурных изменений и фазовых переходов сплавов Zn-Al. Исследование тепловых процессов осуществлялись с применением дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, дифракции обратно рассеянных электронов, дифференциальным сканирующим калориметром и других методик.

В работе [66] приводятся результаты исследований тепловых, структурных и прочностных параметров гипозвтектического (Zn-1,3 ат.%Al) и гиперэвтектического (от 4,4 до 29,2 ат.%Al в Zn) сплава по направлению кристаллизации сплавов системы Zn-Al, обнаружены столбчатые и равноотсталые аксиальные структуры с различными их соотношениями в различных сплавах. Показано, что концентрация, микроструктурное упорядочение и тепловые свойства влияют на механические свойства сплавов Zn-Al.

В работе [67] исследовались сплавы Zn-Al с концентрациями Al 13,4; 33 и 41 ат. %, перспективные в качестве материалов для анодов источника питания цинк-воздух. Авторы изучали состав, структуру, плотность, поляризацию и морфологию поверхности до и после разряда анода. Сплавы Zn-33 ат. %Al, Zn-41 ат. %Al оказались наиболее подходящими для практического применения, в частности, вязкость анода оказалось в 2 раза выше по сравнению с чистым Sn. Добавка Al сказывалась не только на увеличении емкости анода, но и на облегчении веса электрода, т.е. приводила к значительному улучшению удельной

емкости. Таким образом, предложенные в [67] сплавы Zn-Al являются перспективными в качестве металл-анода батареи цинк-воздух.

Как вполне объективно отмечается авторами [67], многообещающим направлением исследований является всестороннее изучение тройных систем цинк-алюминий-металл, где в качестве третьего компонента служат, в частности, олово, висмут, магний, медь и другие.

В промышленности одним из методов защиты сталей от коррозии и окисления является покрытие сплавов на основе Al-Zn горячим погружением. В последнее время применение сталей, покрытых металлом в автопромышленности и в конструкционных материалах, увеличилось в несколько раз. Микродобавки различных элементов в сплав Zn-Al изменяет морфологию, структуру, пространственное расположение и размер приципитатов (зародышей). Так, например, введение Mg и Si значительно улучшают характеристики сплавов Al-Zn семейства AZ. Образующиеся при этом интерметаллиды Mg_2Si и $MgZn_2$ улучшают износостойчивость сплавов Al-Zn и коррозионную устойчивость покрытия из сплава Al-Zn при горячем погружении.

В работе [68] изучались системы Zn-Al-Mg и Zn-Al-Mg-Cu. Было показано, что алюминиевые сплавы с добавлением Zn-Mo и Zn-Mg являются наиболее прочными. Такие сплавы приобретали высокую прочность в основном после старения; максимальная прочность сплавах, состаренных при комнатных температурах и при высоких температурах практически одинаковая. Однако, растяжение, электропроводность и пластичность при старении при комнатной температуре и при высокой температуре различаются довольно сильно. В тройных сплавах Zn-Al-Mg упрочнение осуществляется за счет фаз $MgZn_2$ и $Al_2Mg_3Zn_3$, имеющих приблизительно одинаковый по численному значению упрочняющий эффект. Показано, что малые добавки Cu к системе Zn-Al-Mg не оказывает значительного влияния на прочность.

В работе [69] приводятся результаты по тепловой обработке и модификации поверхности сплавов Zn-Al-Mg, в богатой магнием области. Было обнаружено,

что в богатых магнием сплавах Zn-Al-Mg широко распространены фазы $Mg_{17}Al_{12}$. Такие сплавы характеризуются низкой плотностью и высокой прочностью, что позволяет применять их в качестве материала в быстро движущихся деталях; их часто диспергируют различными элементами, ведется интенсивный поиск новых перспективных материалов системы Zn-Al-Mg-Me. Так же целью данной работы было уточнения данных по области гомогенности в жидких фазах. Показано, что в сплавах могут реализовываться структуры с подрешетками $Mg_6(AlZn)_5$. В работе получены данные по энтальпии цинка, химического потенциала магния и другие характеристики тройной системы Zn-Al-Mg. Авторы [70] отмечают, что добавки магния к сплавам Zn-Al улучшают свойства последних при высоких температурах, однако, упрочненные фазы в таких системах не до конца изучены.

Так, в [71] было показано, что фазы $MgZn$ и $Mg_{32}(AlZn)_{49}$ присутствуют в сплавах Zn-Al-Mg, обогащенных магнием, в то время как [72] утверждает, что большая часть первичных интерметаллических частиц в Zn-Al-Mg метастабильны и имеют другую структуру. В литературе, однако, существует противоречие между результатами для обогащенных магнием сплавов Zn-Al-Mg, поскольку фаза Mg_2Zn_3 не указана в [71], в то время как в работе [70], основанной на термодинамических параметрах, взятых из работы [71] такая фаза присутствует. (т.е. в двойной системе Mg-Zn эта фаза отсутствует, а в тройной системе - появляется). Таким образом, в богатых Mg сплавах Zn-Al-Mg атом Al замещает атом Zn в решетке $MgZn$.

В работе [73] производился термодинамический анализ четвертичной системы Zn-Al-Mg-Si. Указывается, что в системе Al-Si, Al-Zn и Zn-Si не имеются промежуточные фазы. В системе Al-Mg существуют интерметаллиды Mg_2Al_3 и $Mg_{17}Al_{12}$. В системе Mg-Si имеется стехиометрическая система Mg_2Si . В системе Mg-Zn существуют промежуточные фазы Mg_7Zn_3 , $MgZn$, Mg_2Zn_3 , $MgZn_2$ и Mg_2Zn_{11} . В тройных системах с участием Si (Al-Mg-Si, Al-Zn-Si, Mg-Zn-Si) интерметаллидов не обнаружено, в то время как в системе Zn-Al-Mg имеются тройные фазы $(AlZn)_{49}Mg_{32}$ и $Al_2Mg_5Zn_2$.

В работе [73] методом сканирующей электронной микроскопии, а также спектроскопии энергии рассеяния рентгеновских лучей и рентгеновской дифрактометрии изучалась диаграмма состояния системы Zn-Al-Mo при $t=723$ К. Изучалось 23 сплава с концентрациями Mo до 40 ат. % и Al до 89 ат. %. Молибден добавлялся в виде порошка, поскольку у него высокая температура плавления и скорость растворения и диффузии Mo в сплаве Al-Zn очень мала. Средний размер частиц Mo составляет 74 микрон, Zn и Al были в виде проволоки. Образцы тщательно взвешивались с точностью до 0,00001 г., перемешивались и обертывались в алюминиевую фольгу перед транспортировкой в кварцевую трубку, которая далее откачивалась и запаивалась в вакууме. Образцы сплавов нагревались до 1473 К и хранились при данной температуре двое суток, после чего охлаждалась в воде. После этого образцы помещались в печь на 20 дней и выдерживались при $t=773$ К. Поперечные сечения образцов изготавливались обычным способом, как принято при металлографических исследованиях. Далее образцы исследовались рентгеновским аппаратом и сканирующим электронным микроскопом, с целью выяснения морфологии и химического состава различных фаз. Все полученные фазы отличались рельефом и химическим составом, обнаруживались фазы интерметаллидов и MoZn_{22} в сплаве 96Zn-1Al-3Mo, AlMo_3 и MoZn_7 в сплаве 82Zn-13Al-5Mo, MoZn_{22} и MoZn_7 в сплаве 94Zn-2Al-4Mo и AlMo_3 в сплаве 73Zn-27Al-4Mo (частицы AlMo_3 могут существовать внутри больших комплексов Al_8Mo_3). С повышением концентрации алюминия в жидких фазах наблюдается равновесие, обнаруживаются интерметаллиды MoZn_7 , AlMo_3 , Al_8Mo_3 , а при одновременном уменьшении концентрации цинка – еще и фазы Al_4Mo и Al_5Mo . При максимальной концентрации Al в изученных в [73] системах (сплав 15Zn81Al4Mo) также появляются фазы Al_{12}Mo . Таким образом, в работе [73] показано, что в сплавах, обогащенных Zn, в равновесии обнаруживаются бинарные фазы MoZn_{22} , при концентрациях Al до 5%; и MoZn_7 – при концентрациях Al до 17%. Растворимость Mo в жидкой фазе обнаружена не было. С увеличением концентрации Al от 17% до 20% в равновесии с жидкой фазой

обнаруживаются бинарные фазы $AlMo_3$ и Al_8Mo_3 . С фазой $AlMo_3$ может сосуществовать интерметаллид $MoZn_{22}$, поскольку растворимость Al в $MoZn_7$ немного превышает его растворимости в $MoZn_{22}$, соответственно 7% и 1%. В богатой Al области сплавов обнаруживаются фазы Al_8Mo_3 , Al_4Mo , Al_5Mo , $Al_{12}Mo_3$. Растворимость Mo в этих трехфазных системах незначительна.

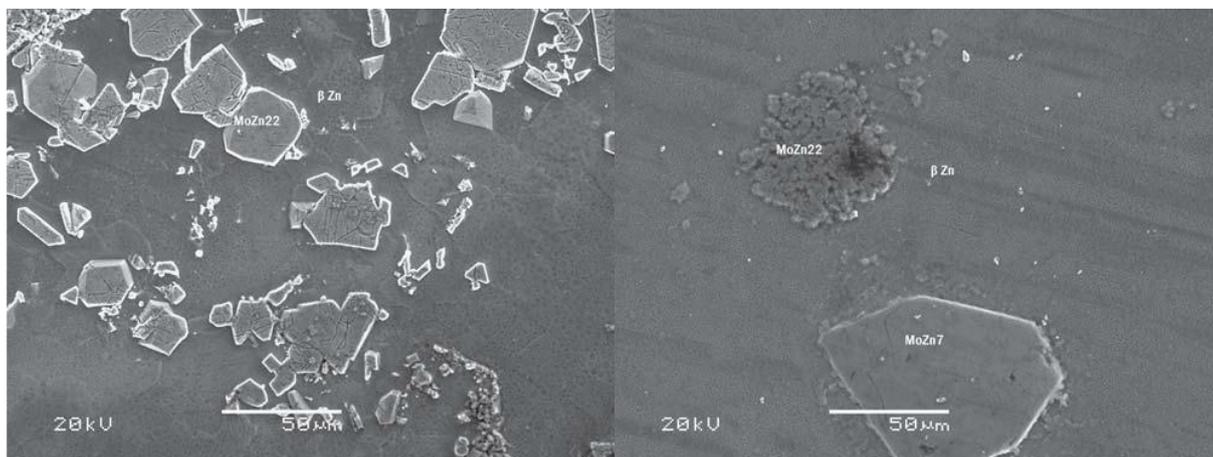


Рисунок 1.19. Структура сплавов $96Zn1Al3Mo$ и $94Zn5Al4Mo$ [73]

Интерес к изучению поверхностных свойств сплавов Cu-Al вновь возрос, как в богатой Al области: Al-16.7 ат.% Cu и SiO_2 субстраты [74] сплавы Al-Cu-Ag, как тройные эвтектические сплавы, так и в богатой Cu области, где предпринимается попытка создания припоев для пайки стоматологических сплавов.

В [75] изучался характер изменения плотности сплавов системы Cu-Al с повышением температуры до 1673 К. Исследования проводились гамма – методом в широком концентрационном интервале как жидких, так и твердых сплавов. Показано, что плотность расплавов линейно уменьшается с температурой, а добавки алюминия снижают значения плотности.

Медные сплавы имеют оптимальное сочетание высокой проводимости и хороших механических свойств, что делает эти материалы подходящими для термомеханических применений, в которых компоненты подвергаются воздействию большого теплового потока в сочетании с механическими нагрузками. Примером установок непрерывной разливки является

кристаллизатор, представляющий собой длинный (~ 1 м) полый компонент, в котором расплавленная сталь начинает затвердевать. Вследствие высоких температур расплава стали, форма подвергается воздействию большого теплового потока - также меняющегося во времени (из-за включения / выключения установки), который может вызвать появление сети термических трещин на внутренней поверхности.

В работе [76] определялось ПН системы медь-алюминий в широкой области концентрации примеси. Показано, что добавки Al снижают ПН расплавов Cu-Al, а политермы ПН имеют отрицательный температурный коэффициент.

В работе [77] авторы рассчитали вязкость расплавов медь – алюминий. В расчетах динамической вязкости были использованы данные плотности исследуемых расплавов, которые были получены авторами [76], а погрешность расчетов не превышала 2%. В данной работе показано, что с увеличением доли алюминия вязкость расплава уменьшается.

1.4. Особенности политерм плотности сплавов медь-алюминий

В настоящей работе для изучения поверхностных свойств расплавов использован метод «лежащей» капли, который связан с измерением плотности жидкости. Анализ методик определения ПН данным методом показывает, что в этом случае очень важно иметь корректно определённые данные по плотности исследуемых систем.

Однако, значения, приводимые в известном справочнике [37] носят очень разрозненный характер, не охватывают весь диапазон составов, получены, в основном, до 1970 г., и не содержат анализа погрешностей применяемых методов измерений. Всё это говорит о необходимости тщательного анализа используемых данных по плотности системы медь-алюминий.

В работе [75] методом «левитирующей» капли изучалось влияние нагревания и последующего охлаждения на характер политерм плотности

алюминия и меди. Точность данного метода авторы оценили в $\pm 1,5\%$, что вызывает большие сомнения. Исследования проводились в широком температурном интервале – соответственно от их температур плавления до $1643\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1743\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 1.20). Измерения проводились дважды. Однако наблюдающийся разброс экспериментальных данных требует очень осторожного подхода к использованию этих результатов.

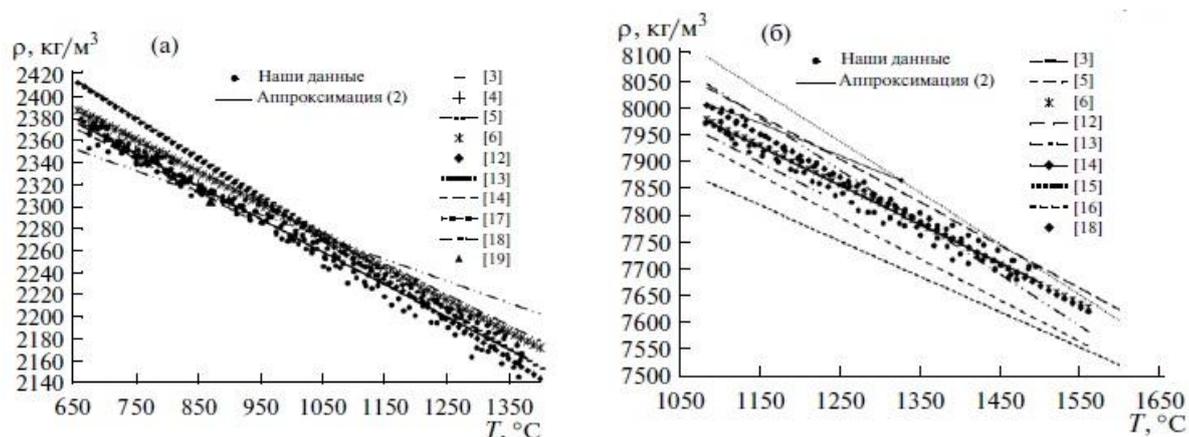


Рисунок 1.20. Политермы плотности жидких алюминия (а) и меди (б).

На рисунке 1.20 для сравнения представлены результаты измерения плотности алюминия и меди [75] вместе с литературными данными [78-85]. Авторами данных работ были получены для температурных зависимостей плотностей алюминия и меди линейные уравнения вида:

$$\rho(T) = \rho_{\text{пл}}(1 - \alpha(T - T_{\text{пл}})) \quad (1.3)$$

где $\rho_{\text{пл}}$ - значения плотностей, алюминия и меди их соответственно при их температурах плавления, $\alpha = \frac{1}{\rho_{\text{пл}}} \frac{d\rho}{dT}$ – температурный коэффициент плотности.

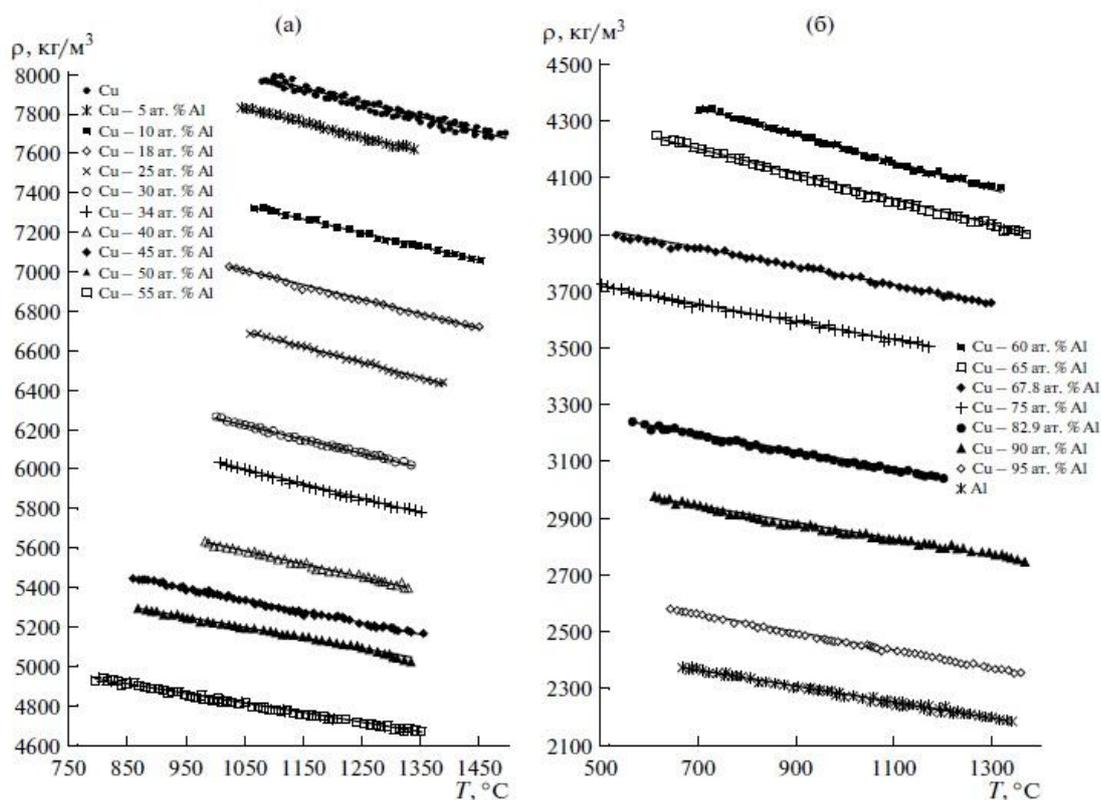


Рисунок 1.21. Политермы плотности расплавов системы Cu-Al, богатых медью (а) и алюминием (б) [75].

Авторы [75] связывают явление разброса экспериментальных данных с образованием микроэмульсий или микросуспензий в процессе плавления. В этом случае дисперсные частицы, обогащенные одним компонентом, находятся во взвешенном состоянии в дисперсной среде, богатой другим. Они разрушаются только при температурах, близких к точкам расхождения политерм [72].

Таблица 1.2 Параметры аппроксимационного уравнения (1.3) политерма плотности расплавов Cu-Al [75]

| Концентрация алюминия, ат. % | $T_L, ^\circ\text{C}$ | $\rho_L, \text{кг м}^{-3}$ | $\Delta\rho_L, \text{кг м}^{-3}$ | $\alpha, 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ | $\Delta\alpha, 10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ | R |
|------------------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|-------|
| 0 | 1084 | 7970 | 20 | 9.0 | 0.2 | 0.961 |
| 5 | 1060 | 7820 | 10 | 9.6 | 0.1 | 0.994 |
| 10 | 1075 | 7320 | 10 | 9.7 | 0.1 | 0.995 |
| 18 | 1032 | 7010 | 10 | 10.3 | 0.1 | 0.995 |
| 25 | 1049 | 6700 | 10 | 11.9 | 0.1 | 0.996 |
| 30 | 1040 | 6220 | 10 | 11.4 | 0.1 | 0.994 |
| 34 | 1022 | 6010 | 10 | 12.1 | 0.1 | 0.995 |
| 40 | 960 | 5640 | 10 | 11.5 | 0.2 | 0.992 |
| 45 | 900 | 5420 | 7 | 10.8 | 0.1 | 0.992 |
| 50 | 850 | 5299 | 8 | 10.1 | 0.1 | 0.993 |
| 55 | 790 | 4938 | 5 | 10.0 | 0.1 | 0.994 |
| 60 | 700 | 4345 | 5 | 10.9 | 0.1 | 0.995 |
| 65 | 620 | 4238 | 4 | 10.80 | 0.08 | 0.997 |
| 67.8 | 591 | 3881 | 3 | 8.13 | 0.09 | 0.994 |
| 75 | 580 | 3691 | 3 | 8.4 | 0.1 | 0.994 |
| 82.9 | 550 | 3239 | 3 | 9.5 | 0.1 | 0.995 |
| 90 | 650 | 2952 | 3 | 9.7 | 0.1 | 0.991 |
| 95 | 640 | 2575 | 3 | 12.1 | 0.1 | 0.996 |
| 100 | 661 | 2374 | 3 | 12.4 | 0.1 | 0.986 |

Выводы по первой главе

1. Проведенный анализ имеющихся в научных публикациях результатов указывает на то, что сплавы на основе свинца имеют широкое практическое применение и, благодаря уникальным свойствам, считаются перспективными. Поэтому всестороннее изучение свинцовых сплавов является актуальной задачей. Однако полученные разными авторами данные по физико-химическим свойствам сплавов на основе свинца расходятся в значениях. Недостаточно данных по свойствам сплавов на основе свинца в области высоких температур.

2. Анализ, имеющийся литературных данных по температурным зависимостям плотности и ПН расплавов на основе свинца с небольшими добавками примесей (серебро, никель, кальций, ртуть, галлий и таллий), а также сплавов Sn-Pb свидетельствует о наличии экстремумов различного характера на политермах плотности и ПН.

3. Имеются только отдельные публикации по политермам плотности и поверхностного натяжения «висмутистого свинца» (10,7 ат. % Bi), а также температурным зависимостям смачиваемости им реакторных сталей ЭК-173, ЭК-181, ЭК-450, ЭП-753А и ЭП-753ТЮР в диапазоне от точки плавления до 1050 К. Приведенные в научной литературе результаты исследований плотности и поверхностного натяжения свидетельствуют об их линейном уменьшении с повышением температуры. Обнаружено, что изученные подложки не смачиваются висмутистым свинцом при температуре ниже 1000К.

4. В результате критического анализа имеющихся экспериментальных данных выявлено, что:

- на изотерме ПН расплавов Pb-Hg при концентрациях Hg до 0.4 моль. долей проявляется «размытый» максимум, который, на наш взгляд, является следствием образования микрокластеров (ближней упорядоченности) в поверхностных слоях и протекания одновременно с этим адсорбционно-десорбционных процессов.

- в системе Pb-Tl на изотерме ПН обнаруживаются минимумы при концентрации 0,4 ат.% Tl.

5. Поверхностные свойства расплавов системы Pb-Na, в области малых концентраций Na, не изучены. В литературе имеются данные по плотности и вязкости в области с малым содержанием Pb, но нет данных по поверхностному натяжению, адсорбции и мольному объему данной системы.

6. Поверхностные свойства системы Al-Cu при небольших добавках меди плохо изучены. Мало данных по плотности и ПН данной системы, а имеющиеся результаты исследований температурной и концентрационной зависимости краевого угла смачивания расплавом Al-Cu металлических поверхностей (Ti) разнятся.

7. Многие авторы используют автоматизированные программные комплексы для повышения точности измерения плотности, ПН и угла смачивания, где субъективный фактор сведен к минимуму.

Глава 2. Методика экспериментальных исследований

2.1. Основы теории смачивания

Список литературы, посвященной теории смачивания, обширен [124-127]. Состояние поверхности играет существенную роль в процессах зарождения и роста кристаллов, смачивания и растекания жидкости по поверхности твердых тел, адсорбции и модифицирования, химических реакций и катализа, разрушения и износа материалов, пропитки и адгезии, пайки и спекания, при разработке технологий создания композиционных материалов и др.

Для того чтобы охарактеризовать состояние поверхности пользуются таким понятием как межфазная (поверхностная - частный случай межфазной) поверхностная энергия, которая является удельной избыточной свободной энергией соответствующих границ раздела фаз.

Рассмотрим более подробно, как определяются характеристики поверхностей. Если F – свободная энергия системы, состоящей из двух фаз с соответствующими энергиями F_i и F_j , то избыточная поверхностная энергия будет определяться $F^\omega = F - F_i - F_j$. где F – свободная энергия двухфазной системы. Обозначим i и j индексами «1», «2» и «3». Тогда будем иметь избыточную свободную энергию на границах раздела твердое тело – газ $f_{13} = \frac{F - F_1 - F_3}{\omega}$, жидкость – газ $f_{13} = \frac{F - F_2 - F_3}{\omega}$, твердое тело – жидкость $f_{12} = \frac{F - F_1 - F_2}{\omega}$.

Ясно, что f_{13}, f_{23}, f_{12} это интегральные энергетические характеристики соответствующих поверхностей раздела.

Как известно, компоненты тензора поверхностного напряжения и поверхностное натяжение являются силовыми характеристиками любого переходного слоя. Связь между компонентами тензора поверхностного напряжения и удельной свободной энергией поверхности в случае плоской границы раздела двухфазной однокомпонентной системы имеет вид:

$$\gamma_{im} = f_{\omega} \delta_{im} + \frac{\partial f_{\omega}}{\partial U_{im}} - \mu \Gamma \left(\delta_{im} + \frac{\partial \Gamma_{in}}{\partial U_{im}} \right), \quad (2.1)$$

где Γ – адсорбция, U_{im} – компоненты тензора малой деформации, μ – химический потенциал, δ_{im} – символ Кронекера.

Для эквимолярной поверхности раздела ($\Gamma=0$) соотношение (2.1) принимает вид:

$$\gamma_{im} = f_{im} \delta_{im} + \frac{\partial f_{\omega}}{\partial U_{im}} \quad (2.1 \text{ а})$$

И наконец, при изотропной деформации поверхности

$$\sigma = f_{\omega} + \omega \frac{\partial f_{\omega}}{\partial \omega} \quad (2.1 \text{ б})$$

Из (2.1 б) следует, что σ в большой степени будет определяться величиной $\frac{\partial f_{\omega}}{\partial \omega}$. Это означает, что с возрастанием площади поверхности уменьшается поверхностная энергия, что приводит к снижению значения поверхностного натяжения до нуля. Необходимо отметить, что в неравновесных условиях (например, при протекании интенсивных химических реакций) могут достигаться и отрицательные значения. А это, в свою очередь, будет приводить к диспергированию рассматриваемой фазы. Следовательно, условия равновесия границ раздела играют важную роль для случая контакта конденсированных фаз. Степень взаимодействия контактирующих фаз характеризуется межфазной энергией, что в свою очередь, определяет работу адгезии W_a . Однако, несмотря на широкое применение терминов адгезия и работа адгезии, в литературе имеется некоторая неоднозначность в употреблении этих понятий. Чаще всего под адгезией и работой адгезии понимают, как работу по разрыву созданного соединения двух фаз (характеристику прочности созданного соединения), так и обратимую изотермическую работу разделения фаз.

Между тем следует отметить, что адгезия (в соответствии с этимологической основой этого слова) — это процесс установления связи между фазами. При этом, рассматривая адгезию (создание соединения) двух

конденсированных фаз, необходимо различать два случая:

1. Создание такого контакта фаз, когда контактирующие поверхности могут быть разделены, оставаясь при этом неизменными. Этот тип контакта, называемый обратимой адгезией, определяется физическим взаимодействием, объединяющим поляризационные, индукционные и дисперсионные силы.

2. Создание такого контакта фаз, когда контактирующие поверхности после образования связи не могут быть разделены, оставаясь при этом неизменными. Этот тип контакта, называется необратимой адгезией, определяется химическим взаимодействием металлическими, ионными, гомеоплярными и другими типами сил.

Таким образом, в тех случаях, когда процесс появления новых поверхностей раздела термодинамически обратим, в качестве количественной меры адгезии (работы адгезии) можно использовать равновесную работу образования контакта единичной площади поверхности разрыва. Практически это означает применение формулы Дюпре:

$$W_a = f_{13} + f_{23} - f_{12} \quad (2.2)$$

В случае контакта недеформируемого твердого тела с жидкостью степень их взаимодействия можно охарактеризовать степенью смачивания (краевым углом смачивания). Этот вывод следует из анализа условий равновесия контакта двух фаз.

В наиболее общем виде условие равновесия линии пересечения межфазных поверхностей раздела с учетом анизотропии поверхностных натяжений σ_j и наличия примесей, адсорбирующихся на этих поверхностях, получено С.Н. Задумкиным и Х.Б. Хоконовым и имеет вид:

$$\sum_j \left[\sigma_j \vec{t}_j \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} + \frac{\partial \sigma}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right) j \vec{n}_j \right] = 0 \quad (2.3)$$

Здесь \vec{t}_j и \vec{n}_j единичные тангенциальный и нормальный векторы, Γ – адсорбция, $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$ и $\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi}$ величины, определяющие эффект анизотропии

поверхностного натяжения и адсорбции. Данное уравнение (2.3) содержит в себе, как частные случаи, известные соотношения Херринга, Гиббса и др. Если в рассматриваемой системе влияние примесей ($\Gamma=0$) на межфазные энергии пренебрежимо мало, то (2.3) переходит в уравнение, полученное Херрингом:

$$\sum_j \left(\sigma_j \vec{t}_j + \frac{\partial \sigma_j}{\partial \varphi_j} \vec{n}_j \right) = 0 \quad (2.4)$$

При отсутствии анизотропии из соотношения (2.4) получим уравнение Гиббса: $\sum_j \sigma_j \vec{t}_j = 0$

Применим уравнение Гиббса к выводу условия равновесия текучих фаз (двух несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа) на твердой недеформируемой поверхности (рисунок 2.1).

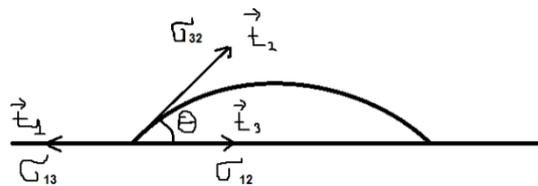


Рисунок 2.1. К выводу уравнения Юнга

Проекция уравнения (2.4) на поверхность твердого тела дает формулу Юнга:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta, \quad (2.5 \text{ a})$$

где θ - угол смачивания поверхности твердого тела 1 жидкостью 2.

Проектирование на вертикальную ось даст не скомпенсированную силу $\sigma_{23} \sin \theta$. Однако при наличии абсолютно недеформируемой подложки вертикальная составляющая не вносит вклада в условие равновесия.

Такой случай на практике имеет место при контакте поверхностей металлов с низкоэнергетическими жидкостями.

Интересный в практическом смысле подход к рассмотрению условий равновесия приведён Л.М. Щербаковым, при котором учитывается наличие на поверхности твердого тела адсорбционного полимолекулярного слоя,

находящегося в особом ориентированном состоянии «граничной фазы». Л.М. Щербаковым показано, что

$$\cos \theta = \frac{f_{13}(h_s) - f_{12}(h_s)}{f_{23}}, \quad (2.5 \text{ б})$$

где h_s - толщина ориентированного слоя, находящегося в равновесии с каплей жидкости.

Соотношение (2.5 б) есть уточнение уравнения Юнга, связанное с учетом ориентированных адсорбционных слоев («граничных фаз»), показывающих поверхность твердого тела.

Одним из существенных результатов упомянутой выше работы является доказательство того, что равновесный краевой угол выражается через удельные свободные энергии, а не поверхностные натяжения. Л.М. Щербаковым показано также, что в уравнение равновесного краевого угла входят не поверхностные натяжения или удельные свободные поверхностные энергии твердого тела, а соответствующие величины, характеризующие адсорбционный слой. Если таковой отсутствует в системе и рассматривается контакт абсолютно недеформируемой твердой поверхности с жидкостью, то комбинируя (2.3) и (2.5 а), находим соотношение:

$$W_a = \sigma_{23}(1 + \cos \theta), \quad (2.6)$$

Формула 2.6 называется формулой Юнга – Дюпре и на практике часто используется для определения работы адгезии W_a .

Принимая во внимание, что работа когезии $W_k = 2\sigma_{23}$, а относительная работа адгезии $Z_a = \frac{W_a}{W_k}$, то из (2.6) можно получить соотношение:

$$\cos \theta = 2Z_a - 1 \quad (2.7)$$

Не проводя анализ (2.7), уравнение (2.5 а) можно переписать в виде:

$$\cos \theta = \frac{f_{13} - f_{12}}{f_{23}} \quad (2.5 \text{ в})$$

Из (2.5 а) следует то, что для улучшения смачивания необходимо сблизить разность ($f_{13}-f_{12}$) и величину поверхностной энергии жидкой фазы f_{23} . Если же разность ($f_{13}-f_{12}$) мала, то нужно уменьшать значение f_{23} путем добавления к жидкости ПАВ (поверхностно-активного вещества). Но такой способ имеет существенные недостатки:

1. При использовании ПАВ значение f_{23} можно снизить только до определенной величины;
2. Уменьшение величины f_{23} мгновенно приведет к уменьшению значения W_a . А при необходимости создания прочных неразъёмных соединений это нежелательно.

Следовательно, если увеличить разность ($f_{13}-f_{12}$) путем уменьшения значения f_{12} , то это приведет к улучшению смачивания. Сблизение разности ($f_{13}-f_{12}$) и f_{23} также приведёт к улучшению смачиваемости.

Данный краткий анализ позволяет определить параметры поверхности, на которые нужно воздействовать, чтобы улучшить степень адгезионного взаимодействия (степень смачиваемости):

1. С целью увеличения поверхностной энергии жидкой фазы f_{23} необходимо соответствующим образом воздействовать на его поверхность;
2. Воздействовать с помощью ПАВ на жидкость для того, чтобы снизить ее поверхностную энергию;
3. Для снижения значения f_{12} необходимо найти способы активирования взаимодействие контактирующих фаз.

2.2. Экспериментальная установка

Все эксперименты были выполнены на установке [86], состоящей из вакуумного поста, нагревателя, корпуса и фотосистемы (лаборатория №131 ИФим ФГБОУ ВО КБГУ им. Х.М.Бербекова).

В функцию корпуса экспериментальной установки входит герметизация

рабочего объема и обеспечение легкого доступа к внутренним элементам конструкции для возможности монтажа. Корпус, выполненный из стали марки 12Х18Н9Т, имеет форму вертикального цилиндра. Съемный колпак корпуса поднимается с помощью противовеса, а днище корпуса, к которому прикреплены внутренние части установки (печи, термопаре и т.д.), неподвижно закреплено на опорной плите. В верхней части корпуса имеется два оконных фланца по диаметру, выполненные из плоского оптического кварца. Они предназначены для освещения и фотографирования образца и фиксируются во фланцах резиновыми или фторопластовыми шайбами. Рубашка водяного охлаждения позволяет проводить эксперименты при высоких температурах. Охлаждение не дает перегреваться корпусу и последующему выходу из строя эластомерных уплотнений.

К экспериментальной установке подведены два электрических медных провода диаметром 25 мм для питания однофазного закороченного нагревателя. Они также охлаждаются водой через внутреннюю полость т.к. несут большую токовую нагрузку и контактируют с нагревателем. Фторопластовые шайбы необходимы для электроизоляции силовых кабелей от корпуса и одновременного обеспечения вакуумного уплотнения.

Для обеспечения возможности перемещения держателя подложки он оснащен тремя вертикальными шторками, два из которых являются перемещаемыми. Они соединены с основанием корпуса с помощью сальфона из нержавеющей стали. Прикрепленные снаружи винты могут смещать уровень подложки в устройстве. Многие металлы заметно испаряются при высоких температурах, что приводит к запылению окон и осложнению процесса фотографирования образцов. Поэтому система оснащена радиальными и торцевыми панелями для нагрева.

Торцевые экраны уменьшают поток тепла из нагревательного элемента, способствуя тем самым формированию в зоне нагрева исследуемого объекта область постоянной температуры, а также защищают окна, от возможного их

сильного перегрева и тем самым обеспечивают сохранность уплотнителей. Для измерения температуры через дно в корпус вводится термопара [25].

В качестве датчика температуры использовали хромель - алюмелевую термопару, защищенную колпачком и помещенную близко к образцу. Термопара подключена к отградуированному мультиметру.

Подложки помещались на предметный столик рабочей камеры, которая откачивалась до вакуума 0,01 Па в течении 40 минут до начала измерений. Затем в камеру напускался гелий, который откачивался и затем камера снова заполнялась гелием. Таким образом осуществлялась «промывка» камеры гелием. После такой подготовки рабочей камеры проводился эксперимент с фиксацией профиля капли расплава. Капля исследуемого вещества через капилляр подавалась на подложку и в графитовую чашу, которые помещались на предметный столик рабочей камеры. Каждая капля расплава выдерживалась при заданной одной температуре одну минуту, а следующая фотофиксация профиля исследуемого образца производилась через пять минут.

2.3. Метод «большой» капли

В настоящее время существует множество способов [87] экспериментального определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов в жидком состоянии, такие как:

- метод гидростатического взвешивания;
- гидрометрические методы;
- пикнометрические методы;
- дилатометрические методы;
- метод максимального давления в газовом пузыре;
- «капельные» методы.

Примерно 40% всех данных о поверхностных свойствах сплавов были получены методом лежащей (большой) капли, суть которого заключается в том,

что при условии известной массы капли необходимо определить объем осесимметричной капли жидкости, который описывается уравнением Лапласа. Ф. Башфорт вместе с Дж. Адамсом выполнили численное интегрирование уравнения Лапласа для каплевидных форм [88]. Они составили таблицы для определения объема V и капиллярной постоянной a^2 по углу смачивания θ . По этим данным находится параметр формы $\beta=(R/a)^2$, где R - радиус кривизны в верхней части капли, a^2 - капиллярная постоянная.

Основными преимуществами метода «большой капли» для определения поверхностных свойств жидких металлов и сплавов являются следующие [25]:

1. Данный метод статичен;
2. Здесь к минимуму сводится расход исследуемых металлов и сплавов;
3. Относительно прост в использовании;
4. Данные, полученные этим методом, можно обработать различными способами;
5. Есть возможность использования нескольких соприкасающихся пар чашек - подложка;
6. Есть возможность проводить исследование в вакууме и в контролируемой атмосфере.

К недостаткам данного метода относят:

1. На поверхности капли расплава могут накапливаться загрязнения, т.к. поверхность капли не обновляется;
2. Трудно распознать и считывать небольшие отклонения от равновесной формы капли (которая должна быть осесимметричной фигурой вращения), из-за наличия пузырьков газа в исследуемом расплаве;
3. Трудности гомогенизации состава при исследовании расплавов многокомпонентных систем.

Чтобы свести к минимуму эти недостатки, необходимо следующее:

- провести длительную термовакуумную обработку не только исследуемого образца в жидком виде, но и всех частей измерительного прибора при

температуре, которая заведомо будет превышать ожидаемый верхний температурный предел измерений для данного эксперимента;

- формировать капли исследуемого расплава только в специальных стаканчиках со строго круглым краем и тщательным предварительным выравниванием (юстировкой) плоскости краев стакана-подложки по горизонтали;

- при фотографировании капель исходить из того, что погрешность определения плотности и поверхностного натяжения зависит от абсолютного размера исследуемой капли и сильно увеличивается для капель малых размеров.

2.4. Методика обработки изображения капель

На рисунке 2.2 показан снимок реальной капли исследуемого вещества, сделанный после выдавливания из капилляра.

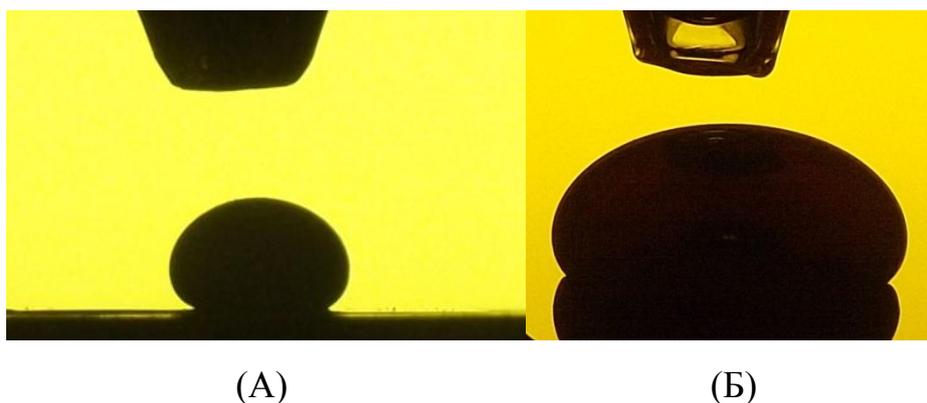


Рисунок 2.2 – Снимок реальной капли после выпадения из капилляра на подложку (А) или в чашечку (Б).

При изучении краевого угла смачивания, фотографии профилей капель расплава измеряли двумя способами.

В **первом** способе снимок капли на подложке обрабатывался с помощью приложения CorelDraw. С помощью инструмента «Угол», определяли краевой угол смачивания с обеих сторон капли. После усреднения значений по «левой» и «правой» сторонам, полученные значения наносились на график зависимости краевого угла смачивания этой подложки от температуры. При этом погрешность

измерения краевого угла смачивания для каждой фотографии не превышала 1 градуса.

Этот метод имеет недостаток: один и тот же снимок, измеренный разными людьми и в разное время, даёт разные результаты.

Поэтому в данной работе для определения краевого угла смачивания использовался и второй способ – автоматизированный. Этот метод реализуется с помощью компьютерной программы IMAGEJ [89]. Для определения угла смачивания в программу должны быть загружены два плагина: DropSnake для случая угол смачивания превышает 90° и LB-ADSA – в случае, когда $\theta < 90^\circ$. Первым шагом необходимо вручную случайным образом расположить узлы по контуру капли и закрыть профиль, щелкнув начальный узел (этот шаг пользователя отображается на экране синим цветом). После этого нужно запустить функцию «Змейка», которая автоматически начнет приближать форму капли, максимально приближенную к точному решению соответствующего уравнения формы капли (этот шаг программы - отображается на экране красным цветом). Окончательный вид приложения после выполнения расчетов показан на рисунке 2.3.

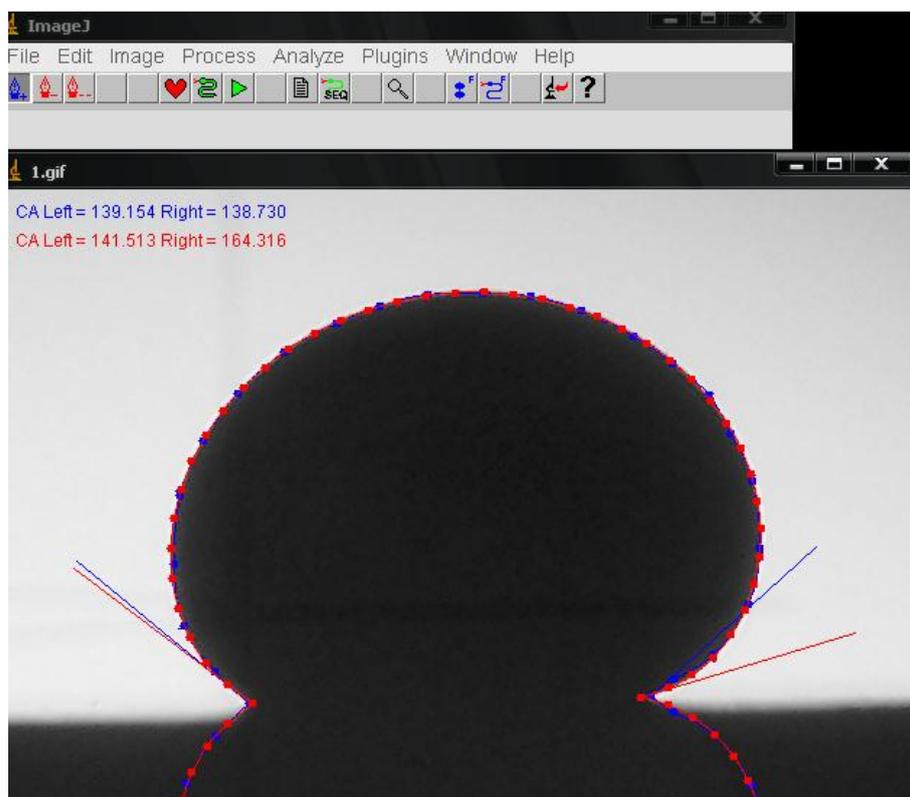


Рисунок 2.3 – Определение краевого угла смачивания при помощи приложения IMAGEJ [89].

На рис. 2.3 видно, что расчет с использованием приложения IMAGEJ также проводится по зеркальной части капли. Это помогает установить границу раздела, а не горизонтальность капли, ее асимметрию и прочие мелкие дефекты.

Также различием этих двух способов является то, что в приложении IMAGEJ фотография должна быть в оттенках серого, и каждая новая фотография требует отдельного запуска приложения, а в программной среде CorelDRAW можно использовать цветную фотографию.

Программный комплекс для оценки поверхностных свойств металлических расплавов.

Для определения плотности и поверхностного натяжения в настоящей работе был использован программный комплекс, разработанный в виде Windows-приложения с использованием среды программирования Delphi Л.Б. Директором и И. Л. Майковым (Объединенный институт высоких температур РАН, Москва) [90].

Программный комплекс состоит из нескольких блоков:

Первый блок — это блок обработки изображений. Здесь контур капли определяется методом пространственной дифференциации. Затем изображения передаются в вычислительный блок.

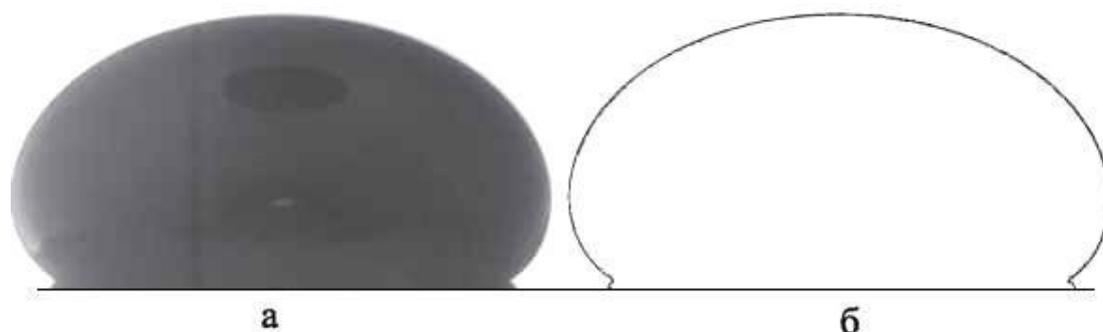


Рисунок 2.4 –Изображение капли: а – до обработки; б – после обработки

Второй блок - блок вычислительного производства. Как показано на рисунке 2.5, полученные изображения обрабатываются индивидуально. Далее рассчитываются масштабные коэффициенты, затем рассчитываются теплофизические свойства расплава.

Третий блок — это блок отображения окончательных результатов. Значения плотности и ПН отображаются в виде файла журнала обработки.

Блок-схема программного комплекса для определения теплофизических свойств расплавов представлена на рисунке 2.5. В программу необходимо загрузить черно-белое изображение. Далее программа конвертирует загруженное изображение в монохромное черно-белое (рисунок 2.5). Относительная погрешность определения объема капли составляет 0,2%, в случае выполнении условия $R_0/a < 0,05$ (где $a = \sqrt{2\sigma/(\rho g)}$ – капиллярная постоянная, g – ускорение свободного падения).

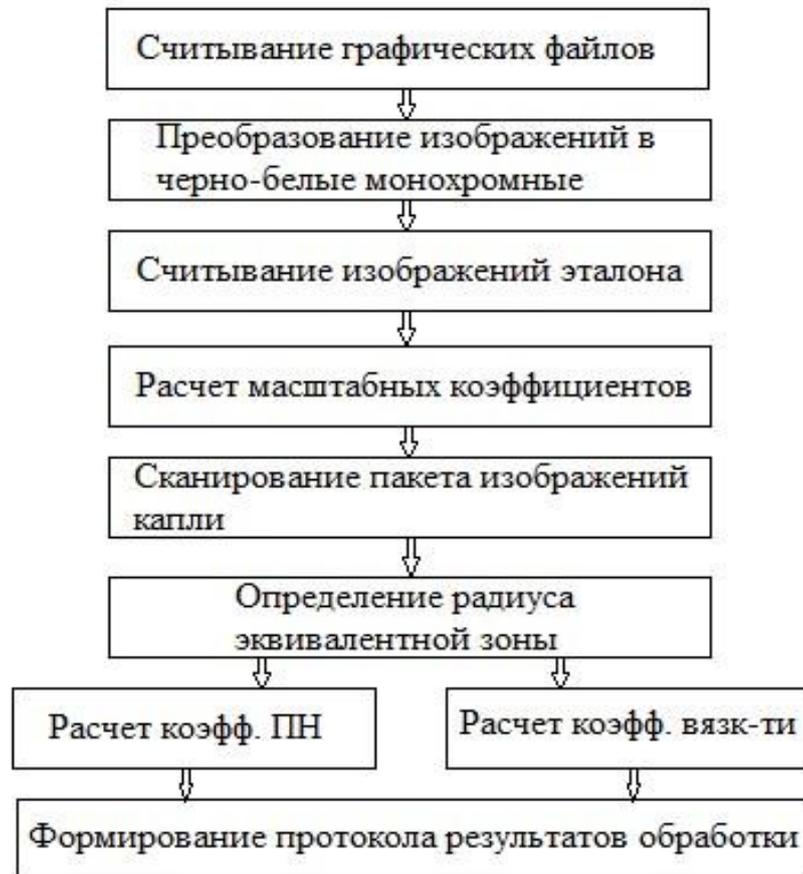
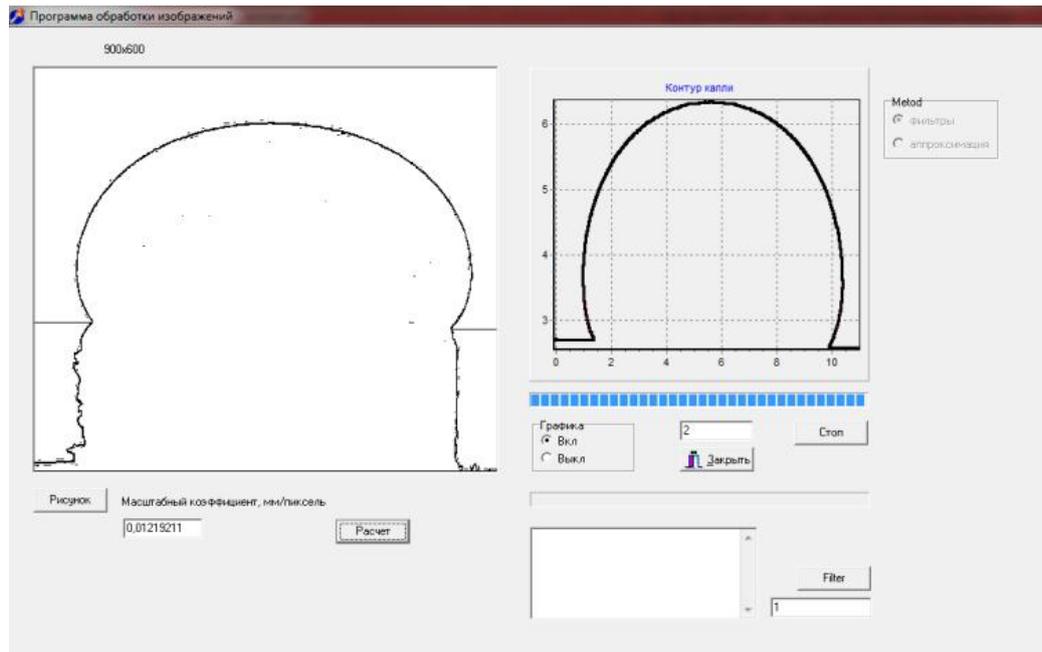
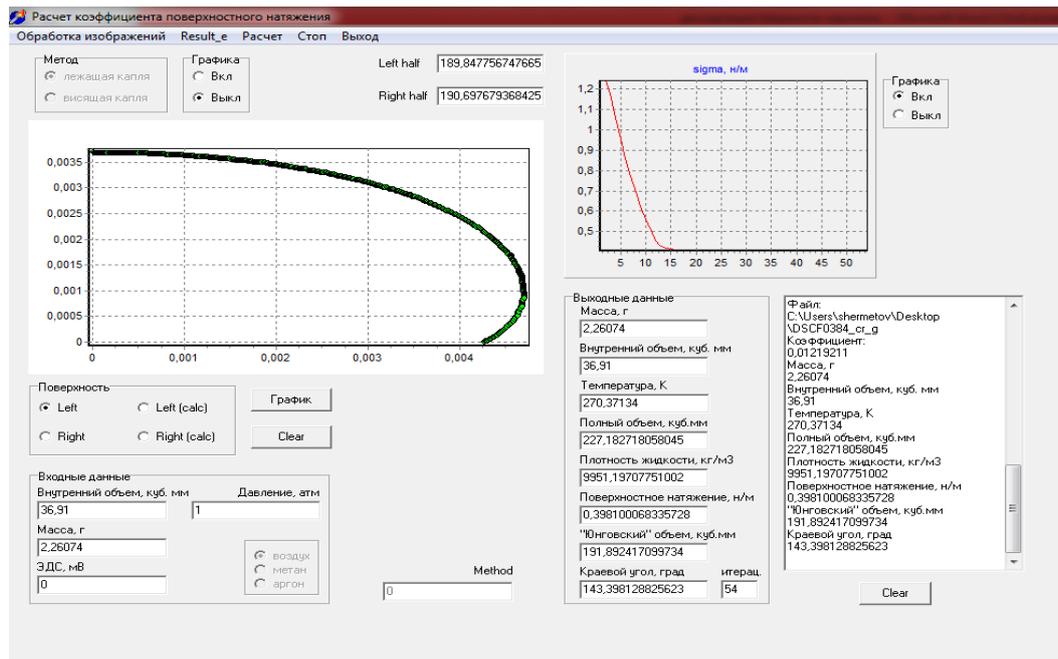


Рисунок 2.5 – Блок-схема программного комплекса, разработанный авторами [90]

Можно заметить, что капиллярная постоянная зависит от плотности вещества. А для определения поверхностного натяжения необходимо знание значения этой капиллярной постоянной. Ошибка в вычислениях значения поверхностного натяжения представленным способом составляет не более 2 %.



а)



б)

Рисунок 2.6 а, б – Окна программного комплекса по завершении расчета ПН

Выводы ко второй главе

1. Описана блок-схема оригинальной экспериментальной установки, с помощью которой можно производить высокотемпературные исследования поверхностного натяжения, плотности, краевого угла смачивания как в вакууме, так и в заданных атмосферах, в частности, инертных газов.
2. Рассмотрены программные комплексы, позволяющие по профилям капель вычислять плотность и ПН, изученных сплавов.
3. Проведено сравнение методов обмера угла смачивания как «традиционным» способом с помощью программы CorelDraw, так с использованием программного комплекса «ImageJ».
4. Все результаты настоящей диссертационной работы были получены при помощи описанных автоматизированных комплексов.
5. Анализ основ теории смачивания показал, что существует обширная литература, посвященная смачиваемости. Взаимодействие (смачивание) зависит от многих параметров: поверхностной энергии, состояния поверхности, соотношения поверхностных натяжений на межфазных границах, химических реакций, протекающих на межфазной границе.

Глава 3. Исследование влияния малых добавок натрия в свинец и меди в алюминий на плотность и поверхностное натяжение расплавов.

3.1 Влияние малых добавок натрия на температурную зависимость плотности расплавов на основе свинца

Плотность и тепловое расширение расплавов системы Na-Pb с малым содержанием свинца изучались в работе [26]. Показано, что с увеличением концентрации Pb плотность расплава повышается.

В работе [91] изучались термические свойства расплавов систем натрий-свинец и калий-свинец при малых концентрациях свинца, где показано, что особенности поведения мольного объема и коэффициентов теплового расширения расплавов систем натрий-свинец и калий-свинец связаны с тенденцией к образованию интерметаллидов. Диаграмма состояния системы свинец-натрий изучена методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, а также измерением твердости, плотности и электросопротивления (рисунок 3.1).

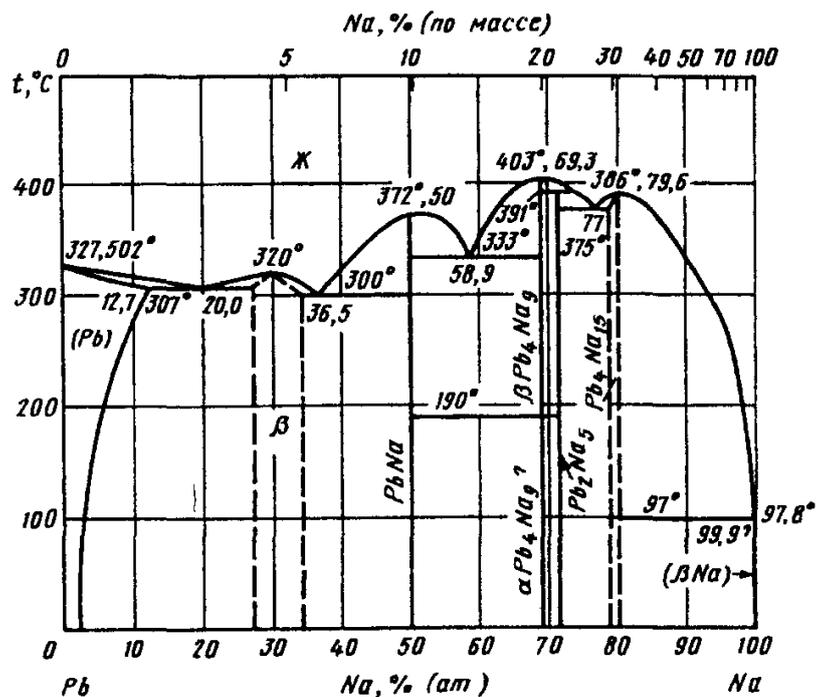


Рисунок – 3.1. Диаграмма состояния системы свинец-натрий [13].

В области малых концентрации натрия на диаграмме не имеются никакие особенности. Первая эвтектическая температура достигается только лишь при концентрации 20 ат.% Na. При более высоких концентрациях натрия в расплаве свинца образуются несколько устойчивых соединений [13].

На рисунках 3.2 и 3.3 представлены результаты наших исследований температурных зависимостей плотности расплавов на основе свинца при малых добавках натрия [92]. Исследования проводились как в режиме нагревания, так и режиме охлаждения. При достижении температуры выбранной для измерения плотности и поверхностного натяжения производилась десятиминутная выдержка. Скорости нагревания и охлаждения не превышали 1 °С/мин. В режиме охлаждения временная выдержка перед проведением измерений так же составляла 10 минут.

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены экспериментальные значения плотности в расплавах Pb-Na при разных температурах.

Таблица 3.1 Температурная зависимость плотности расплавов Pb-Na в режиме нагревания [92]

| Плотность расплавов Pb-Na, кг/м ³ | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------|--------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|--------------|
| Т, К | Чистый Pb | Т, К | 0,18 ат%. Na | Т, К | 0,203 ат%. Na | Т, К | 0,214 ат%. Na | Т, К | 0,249 ат%. Na | Т, К | 0,46 ат%. Na |
| 632 | 11031,4 | 633 | 10866,6 | 637 | 10404,1 | 633 | 10201 | 633 | 9927,7 | 626 | 9200,3 |
| 649 | 11001,4 | 652 | 10842,3 | 654 | 10370,6 | 659 | 10100,6 | 655 | 9890,4 | 644 | 9166,8 |
| 672 | 10970,7 | 669 | 10752 | 673 | 10341 | 674 | 10051,2 | 67 | 9841,5 | 670 | 9125 |
| 698 | 10940 | 693 | 10706,8 | 691 | 10301,2 | 696 | 9985,3 | 692 | 9799,9 | 694 | 9113,6 |
| 729 | 10925,4 | 712 | 10715 | 704 | 10272,5 | 708 | 9957,2 | 713 | 9764,5 | 713 | 9092,1 |
| 753 | 10896,4 | 732 | 10630,1 | 713 | 10254,5 | 723 | 9926,7 | 721 | 9738,2 | 732 | 9050,5 |
| 793 | 10830,3 | 753 | 10564,1 | 723 | 10242,4 | 733 | 9916,4 | 733 | 9720 | 755 | 9026,9 |
| 823 | 10800 | 769 | 10470,8 | 732 | 10222,2 | 743 | 9900,5 | 751 | 9702 | 773 | 8987,3 |
| 868 | 10787,1 | 796 | 10470,8 | 744 | 10192,5 | 751 | 9881 | 763 | 9675 | 777 | 9006,8 |
| 884 | 10769,6 | 827 | 10323,2 | 751 | 10176,4 | 763 | 9865 | 774 | 9630 | 793 | 9009,5 |
| 903 | 10702,5 | 833 | 10312,4 | 763 | 10151 | 774 | 9843 | 783 | 9599 | 812 | 8993,8 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----|---------|-----|---------|-----|-------|-----|------|-----|------|-----|--------|
| 923 | 10690,7 | 856 | 10308,6 | 774 | 10129 | 783 | 9821 | 795 | 9545 | 832 | 8926,1 |
| 933 | 10650,9 | 871 | 10288,4 | 783 | 10100 | 795 | 9801 | 802 | 9523 | 853 | 8905,2 |
| | | 893 | 10262,2 | 795 | 10092 | 802 | 9792 | 813 | 9500 | | |
| | | 912 | 10185,6 | 802 | 10070 | 813 | 9769 | 823 | 9489 | | |
| | | 931 | 10125,6 | 813 | 10055 | 823 | 9745 | 833 | 9467 | | |
| | | | | 823 | 10031 | 833 | 9735 | 843 | 9448 | | |
| | | | | 833 | 10010 | 843 | 9721 | 855 | 9426 | | |
| | | | | 843 | 9990 | 855 | 9699 | 864 | 9402 | | |
| | | | | 855 | 9980 | 864 | 9672 | 873 | 9385 | | |
| | | | | 864 | 9971 | 873 | 9654 | 884 | 9388 | | |
| | | | | 873 | 9951 | 884 | 9635 | 892 | 9359 | | |
| | | | | 884 | 9941 | 892 | 9600 | 903 | 9344 | | |
| | | | | 892 | 9930 | 903 | 9585 | 913 | 9321 | | |
| | | | | 903 | 9923 | 913 | 9560 | 923 | 9300 | | |
| | | | | 913 | 9909 | 923 | 9541 | | | | |
| | | | | 923 | 9900 | | | | | | |

Таблица 3.2 Температурная зависимость плотности расплавов Pb-Na в режиме охлаждения [92]

| Плотность расплавов Pb-Na, кг/м ³ | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------|--------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|--------------|
| Т, К | Чистый Pb | Т, К | 0,18 ат%. Na | Т, К | 0,203 ат%. Na | Т, К | 0,214 ат%. Na | Т, К | 0,249 ат%. Na | Т, К | 0,46 ат%. Na |
| 933 | 10650,9 | 923 | 10500 | 923 | 10200 | 932 | 9967 | 923 | 9500 | 931 | 8822,8 |
| 923 | 10690,3 | 903 | 10529 | 913 | 10215 | 915 | 9951,2 | 913 | 9530 | 913 | 8833,7 |
| 903 | 10701,5 | 883 | 10552 | 903 | 10231 | 895 | 9961,5 | 903 | 9541 | 892 | 8878,9 |
| 885 | 10769,6 | 863 | 10575 | 893 | 10253 | 878 | 9923,5 | 893 | 9550 | 870 | 8876 |
| 862 | 10787,1 | 843 | 10601 | 883 | 10262 | 855 | 9954,6 | 883 | 9571 | 853 | 8905,2 |
| 823 | 10800 | 823 | 10634 | 873 | 10276 | 833 | 9987,6 | 873 | 9607 | 832 | 8926,1 |
| 795 | 10831,3 | 803 | 10653 | 863 | 10289 | 813 | 9992,7 | 863 | 9619 | 812 | 8993,8 |
| 753 | 10890,4 | 793 | 10675 | 853 | 10302 | 795 | 10045,2 | 853 | 9633 | 793 | 9009,5 |
| 726 | 10924,1 | 783 | 10698 | 843 | 10314 | 769 | 10084,9 | 843 | 9651 | 777 | 9006,8 |
| 698 | 10940,2 | 773 | 10715,6 | 833 | 10339 | 754 | 10102,6 | 833 | 9694 | 773 | 8987,3 |

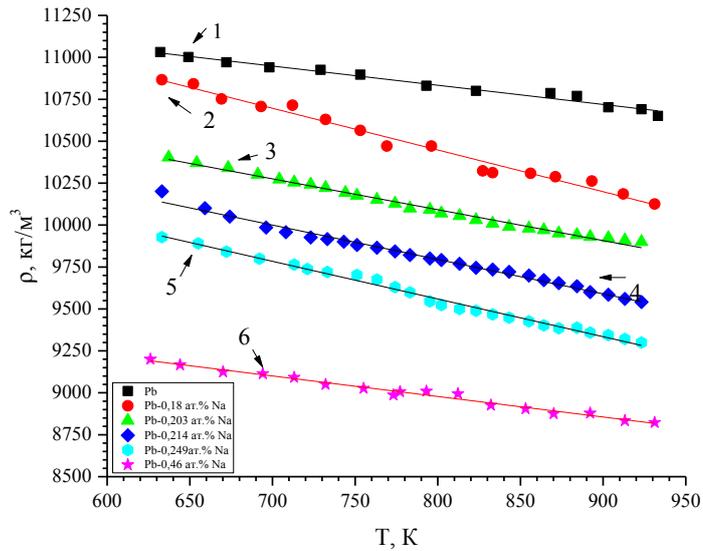


Рисунок 3.2 – Политермы плотности расплавов Pb-Na при различной концентрации натрия в режиме нагревания; 1 – чистый Pb; 2 – Pb-0,18 ат.% Na, 3 – Pb-0,203 ат.% Na, 4 – Pb-0,214 ат.% Na, 5 – Pb-0,249 ат.% Na, 6 – Pb-0,46 ат.% Na [92].

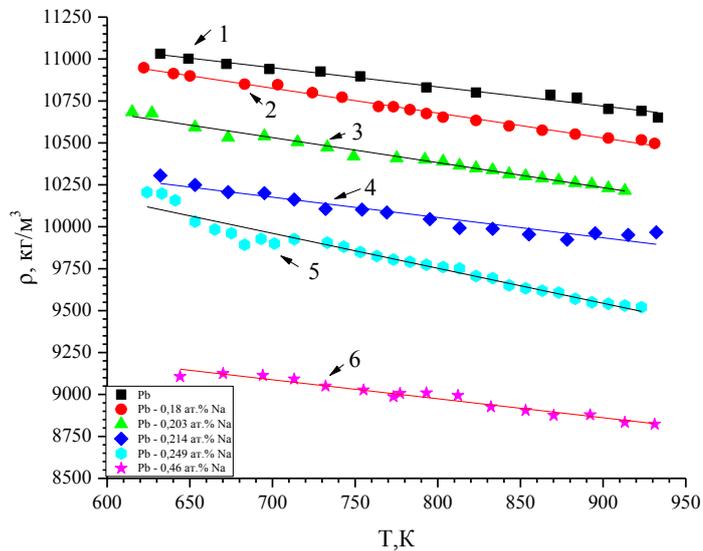


Рисунок 3.3 – Политермы плотности расплавов Pb-Na различной концентрации натрия в режиме охлаждения; 1 – чистый Pb; 2 – Pb-0,18 ат.% Na, 3 – Pb-0,203 ат.% Na, 4 – Pb-0,214 ат.% Na, 5 – Pb-0,249 ат.% Na, 6 – Pb-0,46 ат.% Na [92].

По данным таблиц 3.1 и 3.2 были построены изотермы плотности расплавов Pb-Na, представленные на рисунке 3.4.

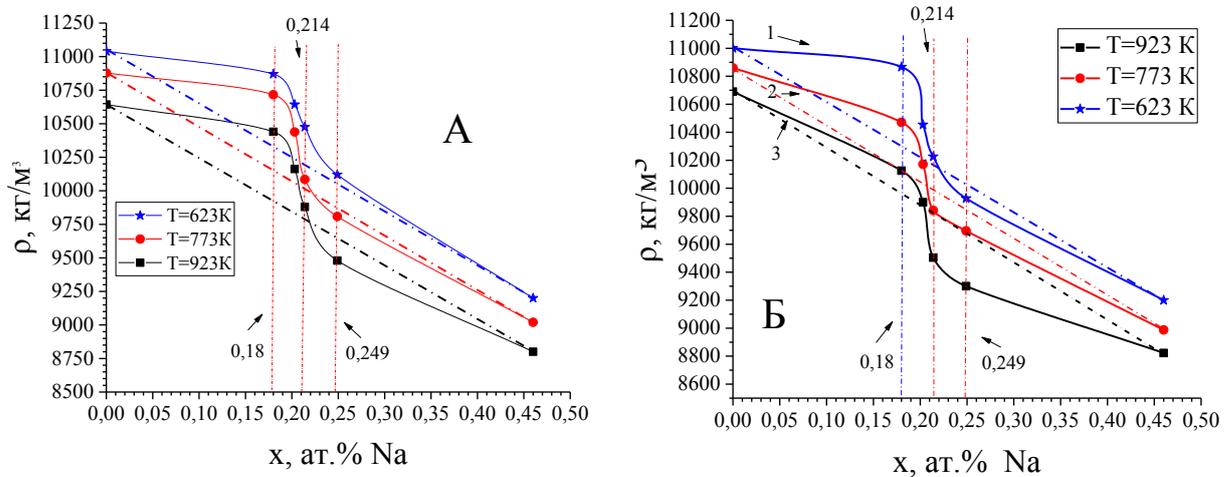


Рисунок 3.4 – Изотермы плотности расплавов Pb-Na в разных режимах при температурах 623 К (1), 773 К (2) и 923 К (3): А – режим нагревания; Б – режим охлаждения

Из рисунков 3.2 – 3.3 видно, что в обоих режимах плотности изученных расплавов с повышением температуры уменьшаются. Но ход политерм в режиме нагревания и охлаждения одинаковый. Однако, в режиме нагревания зависимость плотности от температуры меньше, чем в режиме охлаждения – проявляется гистерезис. На изотермах плотности сплавов, как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, имеются области, в которых на концентрационных зависимостях плотности проявляются точки перегиба в области концентраций от 0,18 до 0,249 ат.% натрия. Эти особенности вызваны процессами компрессии и декомпрессии в объёме расплава в указанном выше интервале концентраций. Эти процессы (компрессии и декомпрессии), происходящие в объёме расплава могут быть обусловлены только структурными изменениями. В частности они могут являться следствием образования и разрушения КМО.

В таблице 3.3 представлены параметры уравнений линейной аппроксимации политерм плотности расплавов чистого свинца и его сплавов с натрием при малых концентрациях последнего.

Таблица 3.3 Уравнения политерм плотности расплавов Pb-Na в режиме нагревания и охлаждения

| Сплав | ρ (нагревание), кг/м ³ | ρ (охлаждение), кг/м ³ |
|------------------|--|--|
| Чистый Pb | 11749,75-1,15*(T-T _{пл}) | 11749,74-1,15*(T-T _{пл}) |
| Pb-0.18 ат.% Na | 12437,63-2,49*(T-T _{пл}) | 12248,50-2,01*(T-T _{пл}) |
| Pb-0.203 ат.% Na | 11564,03-1,84*(T-T _{пл}) | 11575,29-1,49*(T-T _{пл}) |
| Pb-0,214 ат.% Na | 11435,65-2,05*(T-T _{пл}) | 11023,17-1,21*(T-T _{пл}) |
| Pb-0.249 ат.% Na | 11357,21-2,25*(T-T _{пл}) | 11255,11-1,86*(T-T _{пл}) |
| Pb-0.46 ат.% Na | 9956,86-1,22*(T-T _{пл}) | 9880,40-1,19*(T-T _{пл}) |

В связи с тем, что температурный коэффициент плотности является структурно чувствительным параметром, были построены его зависимости от содержания натрия в данной области диаграммы состояния системы Pb-Na при нагревании и охлаждении (рисунок 3.5). Погрешность вычислений температурного коэффициента плотности составила при нагревании 12,2%, а при охлаждении – 5,9 %.

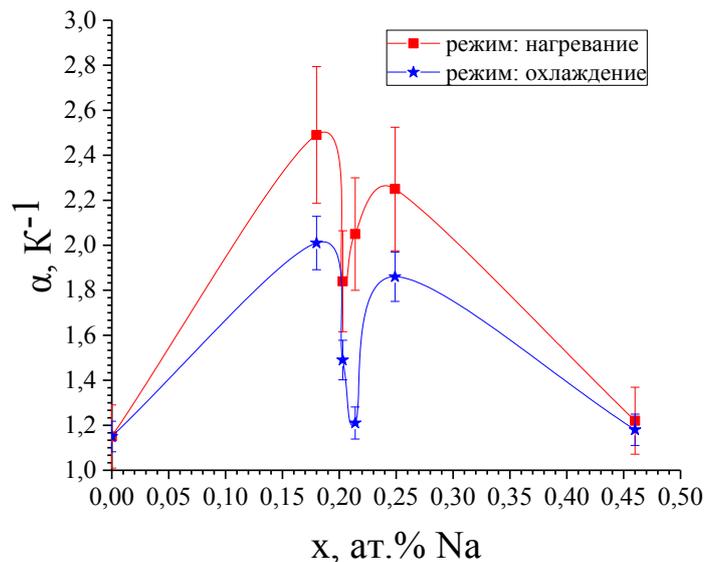


Рисунок 3.5 – Концентрационная зависимость температурного

коэффициента плотности $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ расплавов Pb-Na.

Из рис. 3.5 можно увидеть, что температурный коэффициент плотности расплавов Pb-Na сложным образом зависит от концентрации. В режиме нагревания и охлаждения на зависимостях наблюдаются два максимума при концентрациях 0,18 и 0,249 ат.% натрия. Проявление экстремумов на

экспериментальных зависимостях температурных коэффициентов плотности свидетельствует об идущих с изменением концентрации натрия структурных изменениях в объёме расплава. Причём структурные изменения происходят вплоть до 0,46 ат. % натрия и протекают в режимах нагрева и охлаждения, скорее всего, по-разному. Здесь проявляется тенденция к образованию интерметаллидов и микрогруппировок в этой системе. Механизм такого явления описан в разделе 3.4 данной диссертационной работы. Из сравнения концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности полученных авторами [26], которые приводят данные по плотности расплавов Na-Pb с небольшими добавками Pb можно заметить, что полученные ими зависимости температурного коэффициента плотности от составов в области богатой натрием резко отличаются от зависимостей полученных нами для расплавов богатых свинцом. Из сравнения характера этих зависимостей (рис. 3.5 и 3.6) видно, что небольшие добавки свинца в натрий практически не меняют структуру в объёме расплава и только при содержании свинца равном 10 ат.% на концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности появляется угловая точка (рисунок 3.6). Но малые добавки натрия в расплав свинца, наоборот, оказывают сильное воздействие на структуру (рисунок 3.6). При этом, как уже отмечалось, структурные изменения в объёме расплава происходят в очень узком интервале концентраций.

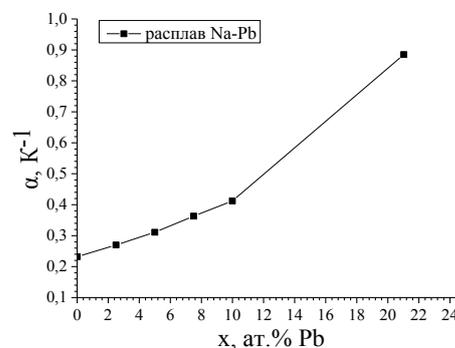


Рисунок 3.6 – Концентрационная зависимость температурного коэффициента плотности в системе Na-Pb [26]

О сильном влиянии на структуру расплавов малых добавок щелочных металлов говорят и результаты работы [54]. По данным работы [54] нами рассчитаны температурные коэффициенты плотности системы Pb-Li (рисунок 3.7). Как видно, значительные изменения температурного коэффициента плотности наблюдаются уже при добавках лития примерно 0,05 ат.%. В этой области концентраций лития в свинце температурный коэффициент плотности расплавов Pb-Li резко снижается по абсолютной величине (практически в два раза), проходит через минимум в области концентраций ~ 0.05 ат.% лития и начинает повышаться.

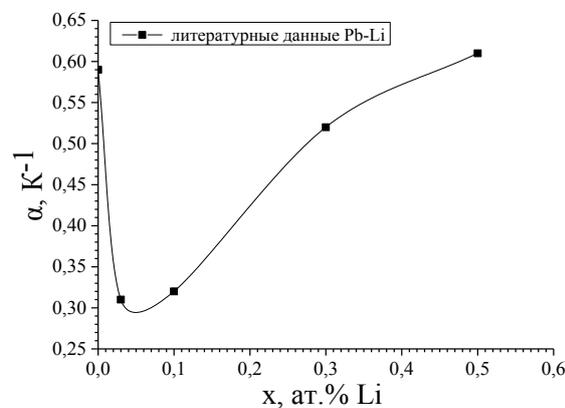


Рисунок 3.7 – Концентрационная зависимость температурного коэффициента плотности в системе Pb-Li [54]

Дальнейшее увеличение содержания лития приводит к росту и даже превышению по абсолютной величине значения температурного коэффициента свинца.

Это указывает на то, что при добавках к свинцу небольших количеств щелочных металлов в объёме расплава происходят структурные изменения, не нашедшие отражения на диаграммах состояния таких систем. Следовательно, для уточнения диаграммы состояния двойных систем свинец-щелочные металлы в области малых концентраций щелочных металлов требуются более тщательные исследования с использованием современных методов исследования морфологии сплавов. По-видимому, особенности строения расплавов на основе свинца при небольших концентрациях щелочных металлов скажутся и на морфологии

поверхностных слоёв этих систем. Поэтому, возрастает актуальность исследований поверхностных свойств расплавов на основе свинца с малыми добавками щелочных металлов, в частности, натрия.

3.2. Молярные объёмы расплавов свинца с малым содержанием натрия

В связи с обнаруженным (раздел 3.1) влиянием на плотность исследованных сплавов малых добавок натрия, представляет интерес выявление поведения молярных объёмов в этой области диаграммы состояния системы Pb-Na. Как известно, молярные объёмы так же являются структурно чувствительными параметрами. Поэтому по экспериментальным значениям плотностей нами были рассчитаны молярные объёмы расплавов Pb-Na. Результаты расчётов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Температурная зависимость молярного объема расплавов Pb-Na

| | | Молярный объем расплавов Pb-Na, *10 ⁻⁶ м ³ /моль (режим нагревания) | | | | | | | | | |
|------|-----------|---|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|-----------|-------|
| Т, К | Чистый Pb | 0,18 ат%. | | 0,203 ат%. | | 0,214 ат%. | | 0,249 ат%. | | 0,46 ат%. | |
| | | Т, К | Na | Т, К | Na | Т, К | Na | Т, К | Na | Т, К | Na |
| 632 | 19,45 | 633 | 16,02 | 637 | 16,32 | 633 | 16,45 | 633 | 16,25 | 626 | 13,31 |
| 649 | 19,38 | 652 | 16,05 | 654 | 16,37 | 659 | 16,61 | 655 | 16,31 | 644 | 13,36 |
| 672 | 19,36 | 669 | 16,19 | 673 | 16,42 | 674 | 16,69 | 672 | 16,39 | 670 | 13,42 |
| 698 | 19,24 | 693 | 16,26 | 691, | 16,48 | 696 | 16,80 | 692 | 16,46 | 694 | 13,44 |
| 729 | 19,21 | 712 | 16,24 | 704 | 16,53 | 708 | 16,85 | 713 | 16,52 | 713 | 13,47 |
| 753 | 19,19 | 732 | 16,37 | 713 | 16,56 | 723 | 16,90 | 721 | 16,57 | 732 | 13,53 |
| 793 | 19,13 | 753 | 16,47 | 723 | 16,58 | 733 | 16,92 | 733 | 16,60 | 755 | 13,57 |
| 823 | 19,02 | 769 | 16,62 | 732 | 16,61 | 743 | 16,95 | 751 | 16,63 | 773 | 13,63 |
| 868 | 18,96 | 796 | 16,62 | 744 | 16,66 | 751 | 16,98 | 763 | 16,68 | 777 | 13,60 |
| 884 | 18,94 | 827 | 16,86 | 751 | 16,69 | 763 | 17,01 | 774 | 16,75 | 793 | 13,59 |
| 903 | 18,89 | 833 | 16,88 | 763 | 16,73 | 774 | 17,05 | 783 | 16,81 | 812 | 13,62 |
| 923 | 18,83 | 856 | 16,88 | 774 | 16,76 | 783 | 17,08 | 795 | 16,90 | 832 | 13,72 |
| 933 | 18,78 | 871 | 16,92 | 783 | 16,81 | 795 | 17,12 | 802 | 16,94 | 853 | 13,75 |
| | | 893 | 16,96 | 795 | 16,83 | 802 | 17,13 | 813 | 16,98 | 870 | 13,80 |
| | | 912 | 17,09 | 802 | 16,86 | 813 | 17,17 | 823 | 17,00 | 892 | 13,79 |
| | | 931 | 17,19 | 813 | 16,89 | 823 | 17,22 | 833 | 17,04 | 913 | 13,86 |
| | | | | 823 | 16,93 | 833 | 17,23 | 843 | 17,08 | 931 | 13,88 |
| | | | | 833 | 16,96 | 843 | 17,26 | 855 | 17,12 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|--|--|-----|-------|-----|-------|-----|-------|--|--|
| | | | | 843 | 1700 | 855 | 17,30 | 864 | 17,16 | | |
| | | | | 855 | 17,01 | 864 | 17,35 | 873 | 17,19 | | |
| | | | | 864 | 17,03 | 873 | 17,38 | 884 | 17,18 | | |
| | | | | 873 | 17,06 | 884 | 17,41 | 892 | 17,23 | | |
| | | | | 884 | 17,08 | 892 | 17,48 | 903 | 17,27 | | |
| | | | | 892 | 17,10 | 903 | 17,50 | 913 | 17,31 | | |
| | | | | 903 | 17,11 | 913 | 17,55 | 923 | 17,35 | | |
| | | | | 913 | 17,14 | 923 | 17,59 | 933 | 17,36 | | |
| | | | | 923 | 17,15 | 932 | 16,83 | | | | |

Таблица 3.5 Температурная зависимость мольного объема расплавов Рb-На

| | | Мольный объем расплавов Рb-На, *10 ⁻⁶ м ³ /моль (режим охлаждения) | | | | | | | | | |
|------|-----------|--|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Т, К | Чистый Рb | Т, К | 0,18 | Т, К | 0,203 | Т, К | 0,214 | Т, К | 0,249 | Т, К | 0,46 |
| | | | ат%. | | ат%. | | ат%. | | ат%. | | |
| | | | Na | | Na | | Na | | Na | | Na |
| 933 | 19,45 | 931 | 17,19 | 923 | 16,65 | 932 | 16,83 | 933 | 17,36 | 931 | 13,88 |
| 923 | 19,38 | 923 | 16,58 | 913 | 16,62 | 915 | 16,86 | 923 | 16,98 | 913 | 13,86 |
| 903 | 19,36 | 903 | 16,53 | 903 | 16,60 | 895 | 16,84 | 913 | 16,93 | 892 | 13,79 |
| 880 | 19,24 | 883 | 16,49 | 893 | 16,56 | 878 | 16,91 | 903 | 16,91 | 870 | 13,80 |
| 868 | 19,21 | 863 | 16,46 | 883 | 16,55 | 855 | 16,85 | 893 | 16,89 | 853 | 13,75 |
| 823 | 19,19 | 843 | 16,42 | 873 | 16,52 | 833 | 16,80 | 883 | 16,86 | 832 | 13,72 |
| 793 | 19,13 | 823 | 16,37 | 863 | 16,50 | 813 | 16,79 | 873 | 16,79 | 812 | 13,62 |
| 753 | 19,02 | 803 | 16,34 | 853 | 16,48 | 795 | 16,70 | 863 | 16,77 | 793 | 13,59 |
| 733 | 18,96 | 793 | 16,30 | 843 | 16,46 | 769 | 16,64 | 853 | 16,75 | 777 | 13,60 |
| 698 | 18,94 | 783 | 16,27 | 833 | 16,42 | 754 | 16,61 | 843 | 16,72 | 773 | 13,63 |
| 671 | 18,89 | 773 | 16,24 | 823 | 16,40 | 732 | 16,60 | 833 | 16,64 | 755 | 13,57 |
| 649 | 18,83 | 782 | 16,33 | 813 | 16,38 | 713 | 16,51 | 823 | 16,62 | 732 | 13,53 |
| 633 | 18,78 | 793 | 16,34 | 803 | 16,34 | 695 | 16,45 | 813 | 16,55 | 713 | 13,47 |
| | | 784 | 16,28 | 792 | 16,33 | 673 | 16,44 | 803 | 16,53 | 694 | 13,44 |
| | | 764 | 16,24 | 775 | 16,31 | 653 | 16,37 | 793 | 16,51 | 670 | 13,42 |
| | | 742 | 16,16 | 749 | 16,30 | 632 | 16,28 | 783 | 16,48 | 644 | 13,36 |
| | | 724 | 16,12 | 733 | 16,21 | | | 773 | 16,46 | 626 | 13,31 |
| | | 703 | 16,05 | 715 | 16,16 | | | 763 | 16,42 | | |
| | | 683 | 16,04 | 695 | 16,11 | | | 753 | 16,38 | | |
| | | 650 | 15,97 | 673 | 16,12 | | | 743 | 16,33 | | |
| | | 640 | 15,95 | 653 | 16,03 | | | 733 | 16,29 | | |
| | | 622 | 15,90 | 627 | 15,92 | | | 713 | 16,25 | | |
| | | | | 615 | 15,90 | | | 701 | 16,30 | | |
| | | | | | | | | 693 | 16,25 | | |
| | | | | | | | | 683 | 16,31 | | |
| | | | | | | | | 675 | 16,20 | | |
| | | | | | | | | 665 | 16,16 | | |
| | | | | | | | | 653 | 16,08 | | |
| | | | | | | | | 641 | 15,88 | | |
| | | | | | | | | 633 | 15,82 | | |
| | | | | | | | | 624 | 15,81 | | |

Результаты расчетов структурно чувствительных параметров – мольных объемов – в изучаемой области диаграммы состояния системы Pb-Na в виде политерм представлены на рисунке 3.8.

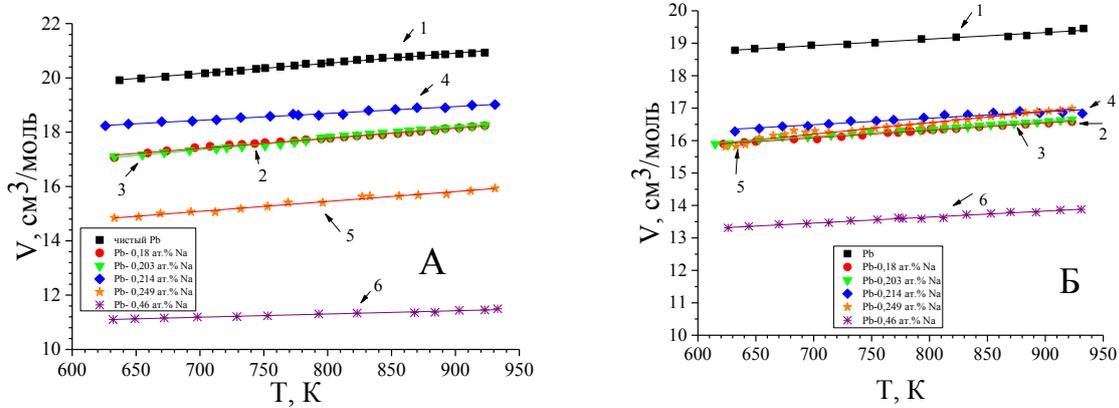


Рисунок 3.8 – Политермы мольного объема расплавов Pb-Na в режиме нагревания (А) и режиме охлаждения (Б); 1 – чистый Pb, 2 – Pb-0,18 ат.% Na, 3 – Pb-0,203 ат.% Na, 4 – Pb-0,214 ат.% Na, 5 – Pb-0,249 ат.% Na, 6 – Pb-0,46 ат.% Na.

Как видно из представленных на рисунке 3.8 политерм мольного объема сплавов свинца с малыми добавками натрия практически линейны и имеют положительный температурный коэффициент. Все политермы мольных объемов расплавов свинца с малыми добавками натрия практически линейны и имеют положительный температурный коэффициент. С уменьшением концентрации Na в расплаве значения мольных объемов растут - имеет место декомпрессия. Однако значения мольных объемов, полученные при разных режимах, отличаются друг от друга. Это служит подтверждением того, что в объеме расплавов при разных температурных режимах по-разному проходят реакции образования и разрушения квазихимических соединений и процессы формирования и разрушения различных типов и размеров КМО, которые и меняют структуру расплавов. На происходящие структурные изменения в объеме расплава указывает и то, что политермы расплава Pb-0,214 ат.% Na как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения расположены выше, чем политермы Pb-0,18 ат.% Na и Pb-0,203 ат.% Na. Данный факт подтверждает наблюдаемое на изотерме плотности данных

расплавов резкое изменение хода концентрационной зависимости плотности – появление на этой зависимости перегиба.

По данным таблиц 3.4 и 3.5 были построены концентрационные зависимости мольного объема в расплавах Pb-Na (рисунки 3.9 а,б,в,г,д,е).

Ход изотерм мольного объема полученных в разных температурных режимах (нагревание или охлаждение) представлен на рисунке 3.9. Видно, что во всех случаях на изотермах мольных объемов в режиме нагревания проявляется максимум, а на изотермах мольных объема полученных в режиме охлаждения имеются точки перегиба. При обоих режимах на изотермах мольных объемов фиксируются области, где идут процессы компрессии и декомпрессии. Причём в очень узком концентрационном интервале происходит инверсия мольных объемов. Такой сложный ход изотерм мольных объемов, в отсутствие на диаграмме состояния исследуемой системы химических соединений, может иметь место только при протекании квазихимических реакций и формировании микрокластеров, то есть установления ближней упорядоченности. Характер протекания и направленность этих процессов зависят от состава расплава и температурного режима (нагревания или охлаждения) проведения измерений.

Из рисунка 3.9 видно, что малые добавки натрия до $\sim 0,18$ ат.%. уменьшают значение мольного объема. При дальнейшем увеличении концентрации натрия в объеме расплава до 0,21-0,24 ат. % Na на концентрационной зависимости мольного объема чётко проявляются - в режиме нагревания при $x \approx 0,19$ ат. % Na, максимум, а в режиме охлаждения при $x \approx 0,21$ ат. % Na - перегиб. При этом значения мольных объемов увеличиваются с ростом температуры, что говорит о декомпрессии в объеме расплава вследствие происходящих структурных изменений. Натрий вступая в квазихимическую реакцию, образует квазимолекулярные образования (КМО). Полученный нами результат хорошо согласуется с литературными данными. Для выяснения поведения температурного коэффициента мольного объема с изменением содержания натрия в свинце нами были обработаны экспериментальные данные.

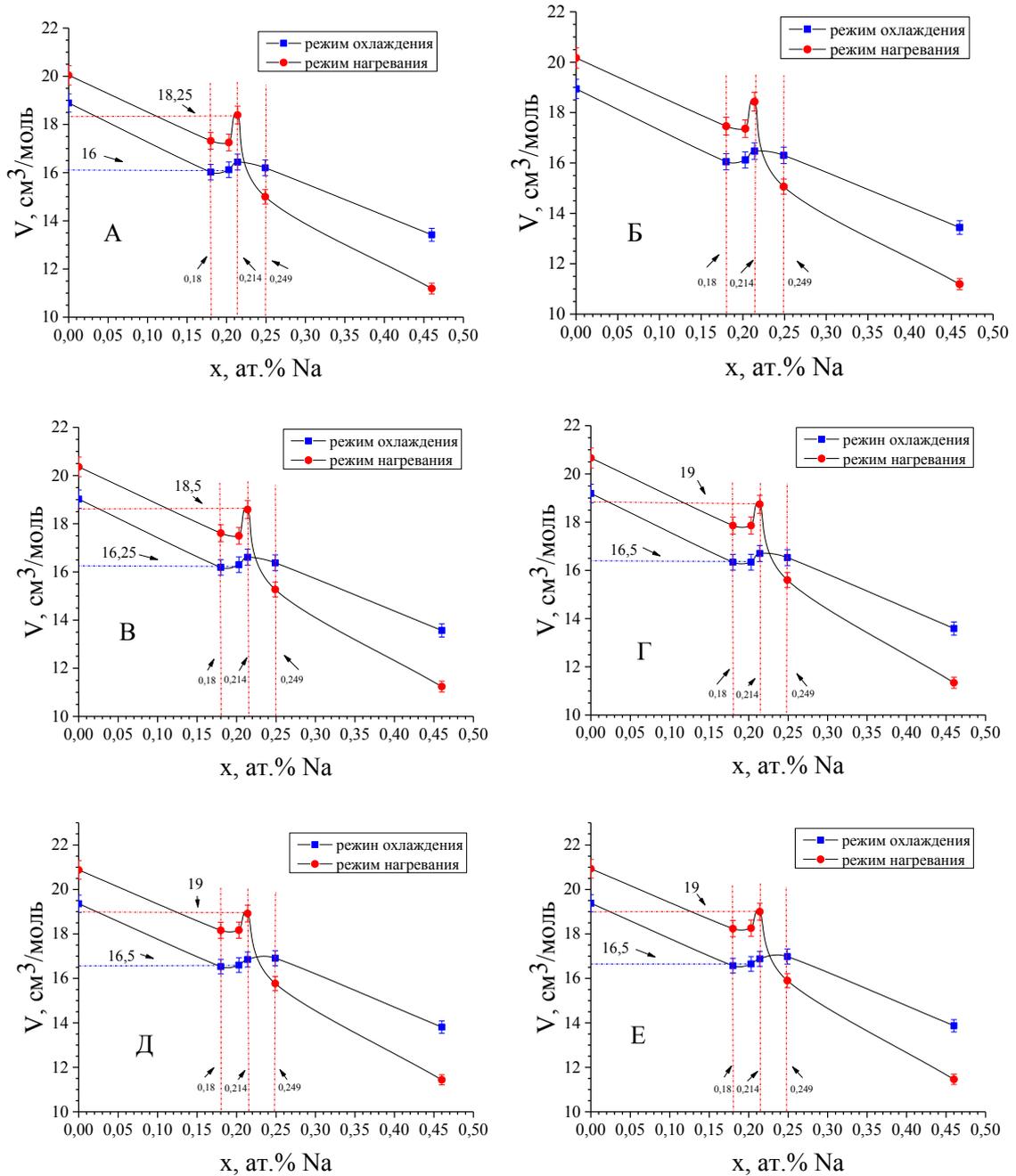


Рисунок 3.9 – Изотермы мольного объема расплавов Pb-Na в режиме нагревания и охлаждения при: а) $T=673$ К, б) $T=703$ К, в) $T=753$ К, г) $T=823$ К, д) $T=903$ К, е) $T=923$ К.

Методом наименьших квадратов были получены линейные аппроксимационные уравнения политерм мольных объемов $V(T)$ расплавов Pb-Na, представленные в таблице 3.6. Из данных, представленных в таблице 3.6, следует: во-первых, в исследованном концентрационном интервале с увеличением

содержания натрия заметно уменьшается мольный объём – имеет место компрессия;

во-вторых, на концентрационных зависимостях температурных коэффициентов мольных объёмов при содержании натрия в расплаве около 0,21 ат.% наблюдаются отклонения от линейности – в объёме расплава происходят структурные изменения, скорее всего, устанавливается ближняя упорядоченность и образуются квазихимические «соединения» типа Pb_nNa_m . Последнее утверждение наиболее наглядно проявляется при анализе концентрационной зависимости температурного коэффициента мольного объёма.

Таблица 3.6 Параметры уравнений линейной аппроксимации температурной зависимости мольных объёмов расплавов Pb-Na

| Сплав | V , см ³ /моль режим нагревания | V , см ³ /моль режим охлаждения |
|------------------|--|--|
| Чистый Pb | $17,6+0,0037*(T-T_{пл})$ | $17,5+0,0037*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.18 ат.% Na | $14,8+0,00369*(T-T_{пл})$ | $14,5+0,00232*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.203 ат.% Na | $14,5+0,00414*(T-T_{пл})$ | $14,5+0,00233*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0,214 ат.% Na | $16,7+0,00253*(T-T_{пл})$ | $15,1+0,00199*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.249 ат.% Na | $12,5+0,00364*(T-T_{пл})$ | $13,7+0,00351*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.46 ат.% Na | $12+0,00184*(T-T_{пл})$ | $12,2+0,00185*(T-T_{пл})$ |

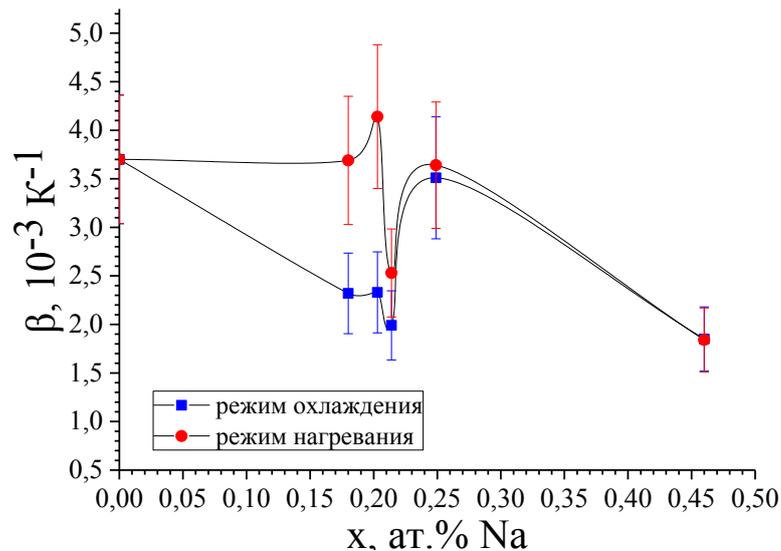


Рисунок 3.10 – Концентрационная зависимость температурного

коэффициента $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ мольного объёма расплавов Pb-Na.

На наш взгляд, из хода концентрационной зависимости температурного коэффициента мольного объема следует (рисунок 3.10), что резкие структурные изменения в расплаве свинец – натрий происходят уже при достижении в объеме расплава содержания Na порядка 0,21 ат. % как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения. Погрешность определения температурного коэффициента мольного объема расплавов Pb-Na составила 17,9%.

3.3. Влияние малых добавок натрия на температурную зависимость поверхностного натяжения расплавов на основе свинца

В работе [93] отмечается, что легирование свинца до 8 ат.% Na в одинаковой степени снижает поверхностное натяжение и работу выхода электрона, что хорошо согласуется с нашими данными [92]. В [94] отмечается, что небольшие добавки щелочных металлов проявляют высокую поверхностную активность.

Таблица 3.7 Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов Pb-Na в режиме нагревания

| Поверхностное натяжение расплавов Pb-Na, Н/м | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------|--------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|------|--------------|
| Т, К | Чистый Pb | Т, К | 0,18 ат%. Na | Т, К | 0,203 ат%. Na | Т, К | 0,214 ат%. Na | Т, К | 0,249 ат%. Na | Т, К | 0,46 ат%. Na |
| 633 | 0,43751 | 633 | 0,42496 | 626 | 0,40935 | 633 | 0,39331 | 633 | 0,36568 | 626 | 0,29373 |
| 649 | 0,43522 | 652 | 0,4236 | 644 | 0,40627 | 659 | 0,38995 | 655 | 0,36052 | 644 | 0,29248 |
| 672 | 0,43369 | 669 | 0,41857 | 663 | 0,40195 | 674 | 0,38608 | 672 | 0,35727 | 670 | 0,29115 |
| 698 | 0,43144 | 693 | 0,4154 | 681 | 0,39786 | 696 | 0,38358 | 692 | 0,3543 | 694 | 0,2909 |
| 729 | 0,42949 | 712 | 0,41447 | 695 | 0,39568 | 708 | 0,37813 | 713 | 0,34809 | 713 | 0,28954 |
| 753, | 0,42469 | 732 | 0,41105 | 715 | 0,3941 | 723 | 0,37549 | 721 | 0,3465 | 732 | 0,28815 |
| 793 | 0,42094 | 753 | 0,40335 | 724 | 0,393 | 743 | 0,3723 | 743 | 0,3421 | 755 | 0,28695 |

| | | | | | | | | | | | |
|-----|---------|-----|---------|------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|---------|
| 823 | 0,4163 | 769 | 0,40521 | 743 | 0,391 | 763 | 0,3699 | 763 | 0,3369 | 773 | 0,28232 |
| 868 | 0,41053 | 796 | 0,40052 | 763 | 0,3889 | 784 | 0,3667 | 784 | 0,3331 | 777 | 0,28161 |
| 884 | 0,40944 | 827 | 0,39649 | 784, | 0,3841 | 804 | 0,3631 | 804 | 0,3271 | 793 | 0,28223 |
| 903 | 0,40797 | 833 | 0,39623 | 804 | 0,3796 | 823 | 0,3597 | 823 | 0,3221 | 812 | 0,2838 |
| 923 | 0,40306 | 856 | 0,39352 | 823 | 0,3771 | 843 | 0,355 | 843 | 0,3199 | 832 | 0,28237 |
| 933 | 0,39966 | 871 | 0,39497 | 843 | 0,3734 | 863 | 0,3523 | 863 | 0,3156 | 853 | 0,27356 |
| | | 893 | 0,38989 | 863 | 0,3701 | 883 | 0,3481 | 883 | 0,31 | 870 | 0,26903 |
| | | 912 | 0,38663 | 883 | 0,3699 | 903 | 0,342 | 903 | 0,309 | 892 | 0,26905 |
| | | 931 | 0,38572 | 903 | 0,3678 | 923 | 0,338 | 923 | 0,305 | 913 | 0,26954 |
| | | | | 923 | 0,365 | | | | | 931 | 0,27179 |

Таблица 3.8 Политермы поверхностного натяжения расплавов Рb-На в режиме охлаждения

| Поверхностное натяжение расплавов Рb-На, Н/м | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|------|--------------|------|---------------|------|---------------|------|---------------|--------|--------------|
| Т, К | Чистый Рb | Т, К | 0,18 ат%. Na | Т, К | 0,203 ат%. Na | Т, К | 0,214 ат%. Na | Т, К | 0,249 ат%. Na | Т, К | 0,46 ат%. Na |
| 923 | 0,40306 | 923 | 0,4 | 923 | 0,38999 | 915 | 0,3781 | 923 | 0,3499 | 913,15 | 0,27854 |
| 903 | 0,40797 | 903 | 0,40213 | 913 | 0,39009 | 895 | 0,37979 | 913 | 0,351 | 892,15 | 0,27905 |
| 884 | 0,40944 | 883 | 0,4051 | 893 | 0,39258 | 878 | 0,37893 | 903 | 0,3524 | 870,15 | 0,27903 |
| 868 | 0,41053 | 863 | 0,408 | 873 | 0,39453 | 855 | 0,38041 | 893 | 0,3535 | 853,15 | 0,27956 |
| 823 | 0,4163 | 843 | 0,4101 | 853 | 0,39546 | 833 | 0,38345 | 883 | 0,3555 | 832,15 | 0,28237 |
| 793 | 0,42094 | 823 | 0,41291 | 833 | 0,3971 | 813 | 0,38442 | 873 | 0,3563 | 812,15 | 0,2838 |
| 753 | 0,42469 | 803 | 0,41419 | 813 | 0,3982 | 795 | 0,38664 | 863 | 0,3569 | 793,15 | 0,28223 |
| 729 | 0,42949 | 784 | 0,41374 | 792 | 0,39963 | 769 | 0,38992 | 853 | 0,3575 | 773,15 | 0,28232 |
| 698 | 0,43144 | 764 | 0,41522 | 775 | 0,39953 | 754 | 0,39089 | 843 | 0,3581 | 755,15 | 0,28695 |
| 672 | 0,43369 | 742 | 0,41878 | 749 | 0,3994 | 732 | 0,39491 | 833 | 0,3594 | 732,15 | 0,28815 |
| 649 | 0,43522 | 724 | 0,41891 | 733 | 0,40096 | 713 | 0,39329 | 823 | 0,36008 | 713,15 | 0,28954 |
| 632 | 0,43751 | 703 | 0,42011 | 715 | 0,40453 | 695 | 0,39594 | 813 | 0,3611 | 694,15 | 0,2909 |
| | | 683 | 0,42014 | 695 | 0,4083 | 673 | 0,39722 | 803 | 0,3624 | 670,15 | 0,29115 |
| | | 650 | 0,43057 | 673 | 0,40385 | 653 | 0,39893 | 793 | 0,3633 | 644,15 | 0,29248 |
| | | 640 | 0,43161 | 653 | 0,41032 | 632 | 0,40033 | 783 | 0,3646 | 626,15 | 0,29373 |
| | | 622 | 0,43077 | 627 | 0,40973 | | | 773 | 0,36511 | | |

| | | | | | | | | | | | |
|--|--|-----|---------|--|--|--|--|-----|---------|--|--|
| | | 923 | 0,4 | | | | | 763 | 0,3681 | | |
| | | 903 | 0,40213 | | | | | 753 | 0,3694 | | |
| | | 883 | 0,4051 | | | | | 743 | 0,37 | | |
| | | | | | | | | 733 | 0,3718 | | |
| | | | | | | | | 713 | 0,37226 | | |
| | | | | | | | | 701 | 0,37538 | | |
| | | | | | | | | 693 | 0,37633 | | |
| | | | | | | | | 683 | 0,37545 | | |
| | | | | | | | | 675 | 0,37805 | | |
| | | | | | | | | 665 | 0,37349 | | |
| | | | | | | | | 653 | 0,37976 | | |
| | | | | | | | | 641 | 0,37398 | | |
| | | | | | | | | 633 | 0,37136 | | |
| | | | | | | | | 624 | 0,3724 | | |

По экспериментальным данным приведенным в таблицах 3.7 и 3.8 были построены температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов Pb–Na в режимах нагрева и охлаждения (рисунки 3.11 и 3.12).

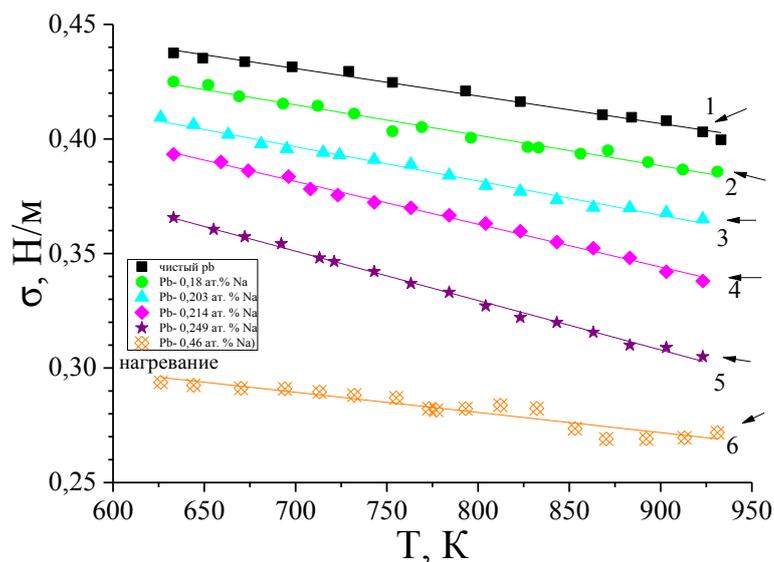


Рисунок 3.11 – Политермы поверхностного натяжения расплава Pb-Na различной концентрации в режиме нагрева: 1–чистый Pb; 2–Pb-0,18 ат.% Na, 3–Pb-0,203 ат.% Na, 4–Pb-0,214 ат.% Na, 5–Pb-0,249 ат.% Na, 6–Pb-0,46 ат.% Na. [92].

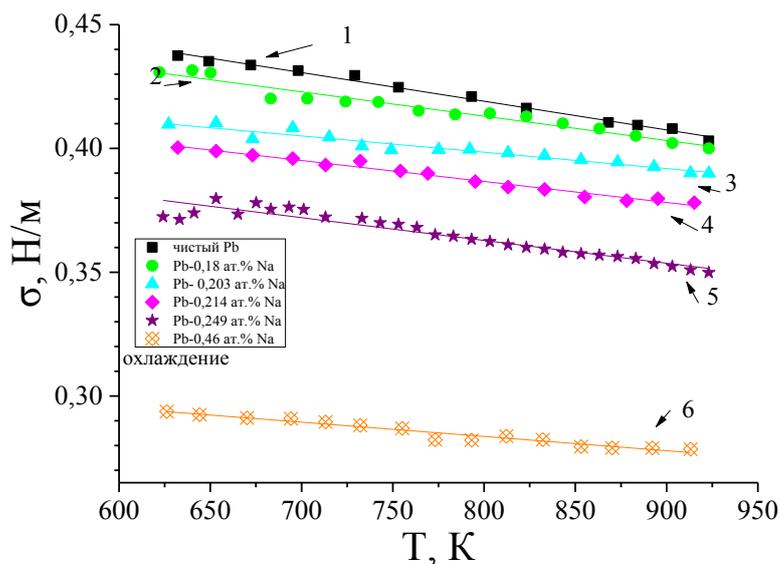


Рисунок 3.12 – Политермы поверхностного натяжения расплава Pb-Na различной концентрации в режиме охлаждения; 1 – чистый Pb; 2 – Pb-0,18 ат.% Na, 3 – Pb-0,203 ат.% Na, 4 – Pb-0,214 ат.% Na, 5 – Pb-0,249 ат.% Na, 6 – Pb-0,46 ат.% Na [92].

Полученные данные ПН для чистого свинца хорошо согласуются с работой [47], где измерения проводились в условиях высокого вакуума в цельнопаянной стеклянной измерительной ячейке.

Из сравнения хода политерм ПН, полученных в режимах нагревания и охлаждения (рисунки 3.11, 3.12) видно, что проявляется чёткая зависимость от режимов. Это свидетельствует о том, что наряду с адсорбционно десорбционными процессами в поверхности расплавов системы Pb-Na протекают процессы формирования микрогруппировок типа квазимолекулярных образований.

Как мы видели при анализе температурного коэффициента мольного объёма, структурные изменения расплава свинца с малыми добавками натрия, не нашедшие отражения на диаграмме состояния, происходят даже в объёме. Процесс образования КМО происходит и в поверхностном слое исследуемых расплавов. При этом процессы изменения структуры поверхностного слоя вследствие образования КМО конкурируют с одновременно идущей адсорбцией натрия в поверхностный слой расплава. Но при формировании в поверхностном слое квазимолекулярные образования включают в себя часть адсорбированных

атомов натрия. Таким образом, путём вхождения в КМО происходит «связывание» части атомов натрия и, следовательно, изменяется количество адсорбированного в поверхностном слое натрия.

С другой стороны, хорошо известно, что щелочные металлы являются поверхностно активными по отношению к другим металлам [54,83,91,97,98]. Полученные нами экспериментально зависимости поверхностного натяжения от концентрации и температуры говорят о протекании таких процессов в поверхностных слоях, которые, на наш взгляд, являются полиатомными, расплавов системы Pb-Na. Этот вывод подтверждается и исследованиями морфологии поверхностей этих расплавов разными методами, описанными в разделе 3.5. Результаты исследований строения и состава поверхностных слоёв сплавов системы Pb-Na микроструктурными и электронно-спектроскопическими методами (РФЭС, ЭОС, СЭМ) и проведенный химический анализ изученных образцов показали, что структура поверхности является неоднородной, многослойной с неравномерно распределёнными компонентами. При охлаждении расплава происходит перераспределение атомов в поверхностном слое, что приводит, соответственно, к образованию или разрушению микрокластеров типа A_nB_m . Эти образовавшиеся структуры разрушаются при охлаждении медленно и остаются в поверхностном слое расплава. По этой причине, в разных режимах (нагревание и охлаждение) структуры поверхностного слоя различаются, а процессы адсорбции и десорбции протекают с различными скоростями. Этим и объясняется расхождение значений ПН в режиме нагревания и охлаждения. В случае с ПН расплавов Pb – Na (рисунок 3.13), так же как и на изотермах плотности и мольного объёма в разных режимах, ход изотерм имеет одинаковый характер.

По экспериментальным данным приведенным в таблице 3.7 и 3.8 были построены изотермы ПН расплавов Pb-Na (рисунок 3.13).

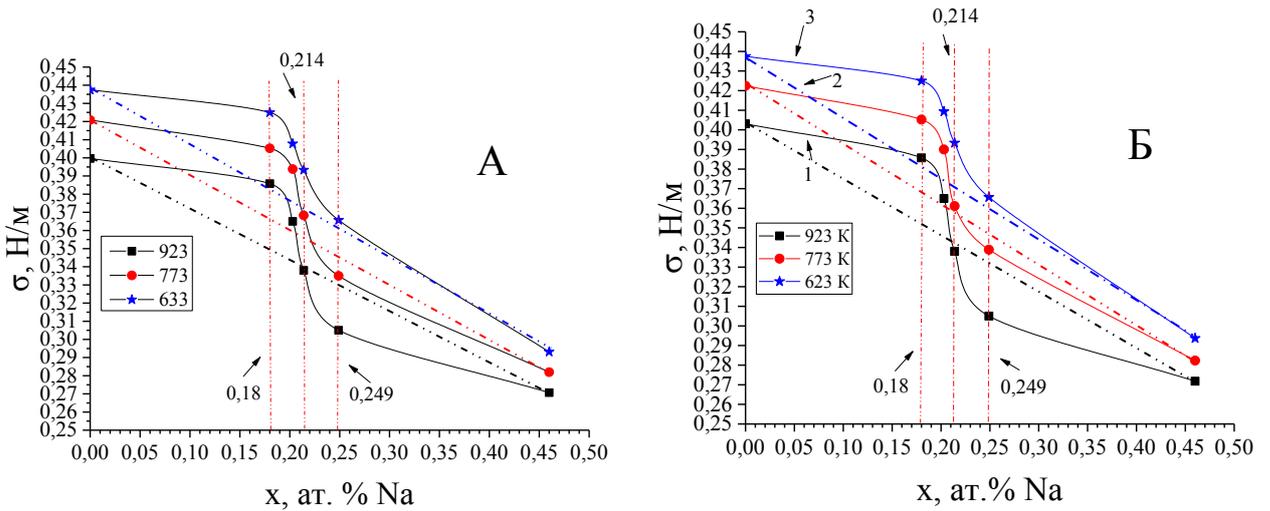


Рисунок 3.13 – Изотермы ПН расплавов Pb – Na в разных режимах: а – режим нагревания; б – режим охлаждения [92].

В связи с этим интересно посмотреть на концентрационные зависимости, являющихся структурно чувствительными, температурных коэффициентов поверхностного натяжения в режимах нагревания и охлаждения. По результатам обработки экспериментальных данных были определены параметры аппроксимационных уравнений для уравнений политерм поверхностного натяжения свинца и пяти его сплавов с малым содержанием натрия (от 0.18 ат.% до 0.46 ат.% натрия) для режимов нагревания и охлаждения. Результаты представлены ниже в виде таблицы.

Таблица 3.9 Линейные аппроксимационные уравнения поверхностного натяжения расплавов Pb-Na в режиме нагревания и охлаждения

| Сплав | σ (нагревание), Н/м | σ (охлаждение), Н/м |
|------------------|----------------------------|----------------------------|
| Чистый Pb | $0,515-0,012*(T-T_{пл})$ | $0,512-0,012*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.18 ат.% Na | $0,508-0,013*(T-T_{пл})$ | $0,492-0,001*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.203 ат.% Na | $0,501-0,015*(T-T_{пл})$ | $0,451-0,006*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0,214 ат.% Na | $0,512-0,019*(T-T_{пл})$ | $0,454-0,008*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.249 ат.% Na | $0,502-0,022*(T-T_{пл})$ | $0,436-0,009*(T-T_{пл})$ |
| Pb-0.46 ат.% Na | $0,351-0,08*(T-T_{пл})$ | $0,330-0,058*(T-T_{пл})$ |

По приведенным в таблице 3.9 данным построены концентрационные зависимости температурных коэффициентов ПН в режимах нагревания и

охлаждения. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 3.14. В обоих режимах наблюдается сложный ход изотерм температурного коэффициента поверхностного натяжения.

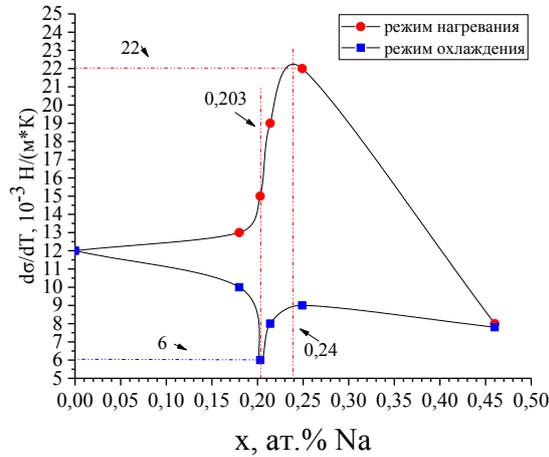


Рисунок 3.14 - Концентрационная зависимость $d\sigma/dT$ в режиме нагревания и охлаждения.

Сложный ход зависимостей $d\sigma/dT$ (рисунок 3.14) указывает на одновременно проходящие в поверхностном слое сложные структурные и адсорбционные процессы при изменениях концентрации и температуры. С одной стороны, они обусловлены структурными изменениями в поверхностном слое – формированием и разрушением квазимолекулярных образований, с другой, идущими одновременно с ними изменениями морфологии поверхности и адсорбционно десорбционными процессами. Это следует из анализа адсорбционного уравнения Гиббса:

$$d\sigma = -s^\omega dT - \Gamma_2^{(1)} d\mu, \quad (3.1)$$

которое с учётом выражения для химического потенциала может быть записано в виде:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -s^\omega + \Gamma_2^{(1)} R \left(|\ln a_2| + \frac{T}{a_2} \left| \frac{da_2}{dT} \right| - \frac{1}{R} \frac{d\mu_2^{(1)}}{dT} \right), \quad (3.2)$$

где поверхностная энтропия в условиях равновесия $s^\omega \geq 0$ и $\Gamma_2^{(1)} \geq 0$. Отсюда видно, что поверхностное натяжение чистых веществ ($\Gamma_2^{(1)} = 0$) с повышением температуры всегда будет уменьшаться, благодаря слагаемому s^ω . В растворах

наличие второго слагаемого в (3.2) может привести в целом к эффекту роста поверхностного натяжения с повышением температуры, что и наблюдалось в наших экспериментах. По мнению авторов [97-99] такое поведение температурного коэффициента связано с тем, что в области небольших концентраций поверхностно активного компонента повышение температуры сопровождается процессом его десорбции из поверхностного слоя в объем раствора, а в области больших концентраций этот процесс заторможен и в целом $\frac{d\sigma}{dT} < 0$. Таким образом, изменение температурного коэффициента поверхностного натяжения с изменением концентрации и температуры дает определенную качественную информацию о происходящих в поверхностном слое раствора структурных изменениях и адсорбционно десорбционных процессах.

Анализ концентрационных зависимостей температурного коэффициента поверхностного натяжения (рисунок 3.14) указывает на идущие в поверхностном слое изученных сплавов структурные изменения в зависимости от режимов нагрева и охлаждения. Явно видно, что в процессе нагревания и последующего охлаждения характер концентрационных зависимостей (изотерм) поверхностного натяжения различны. Различие хода концентрационных зависимостей температурного коэффициента поверхностного натяжения в разных режимах можно объяснить тем, что и в поверхностном слое образуются квазимолекулярные соединения. Их образование компонентами расплава в объеме и поверхностном слое в сочетании с адсорбционно-десорбционными процессами, происходящими между объемом и поверхностным слоем, и определяют наблюдающуюся сложную зависимость поверхностного натяжения на изотермах в области концентраций 0,21 – 0,24 ат.% Na.

Аналогичное явление обнаружено Коливердовым В.Ф. [99], который изучил поведение температурного коэффициента поверхностного натяжения в солевых растворах. Он приводит попытку объяснения наличия максимумов и минимумов на концентрационных зависимостях температурного коэффициента ПН. Для этого Коливердов В.Ф. вводит понятие парциальной энтропии и приводит качественные

объяснения экспериментальным данным по поверхностному натяжению солевых растворов. Отмечается, что температурный коэффициент ПН чувствителен к изменению структуры. Активные добавки в растворе влияют на взаимное расположение между частицами матрицы, поэтому на графиках зависимости температурного коэффициента ПН имеются максимумы и минимумы.

Авторы работы [100] исследовали влияние Na на поверхностное натяжение Sn и Bi во всей области концентрации. На концентрационных зависимостях поверхностного натяжения систем Sn-Na и Bi-Na они обнаружили проявление особенностей в виде максимумов и минимумов. Авторы [101] объясняют это тем, что при концентрациях натрия в областях, где проявляются минимумы на изотермах $\sigma(x)$, по мере добавления Na в расплав Bi начинается процесс формирования комплексов или интерметаллических соединений типа Na_3Sn и Na_3Bi . Поэтому, на начальной стадии при малых добавках натрия он, будучи поверхностно - активным, понижает поверхностное натяжение. По мере образования большего числа комплексов и интерметаллидов наблюдается последующий рост поверхностного натяжения. Авторы работы отмечают, что образующиеся интерметаллические соединения являются поверхностно инактивными, что и приводит после достижения минимума к последующему росту значения поверхностного натяжения сплавов в отмеченной области. Реализацией такого механизма, по нашему мнению, объясняется резкое изменение значения поверхностного натяжения на изотермах в области концентрации 0,21 – 0,24 ат.% Na обнаруженное в настоящей работе.

3.4 Адсорбция натрия в расплавах системы свинец-натрий с малым содержанием натрия

Полученные экспериментальные данные указывают на одновременное протекание в поверхностных слоях исследованных расплавов, с одной стороны структурных изменений, а с другой, адсорбционно десорбционных процессов.

Исходя из этого, можно сделать заключение о важности определения характера адсорбционных процессов в исследованных расплавах. Обработка полученных экспериментально изотерм поверхностного натяжения системы свинец – натрий позволяет это сделать достаточно корректно.

Расчёты адсорбции натрия были проведены нами по известной формуле Гуттенгейма-Адама в N-варианте по методике изложенном в [101]. На рисунке 3.15 представлены концентрационные зависимости адсорбции Na в системе Pb–Na для трёх температур 623, 773 и 923 К при разных температурных режимах.

О сложном характере адсорбционно – десорбционных процессов натрия в поверхностных слоях при малых концентрациях натрия в свинце можно судить и по ходу изотерм поверхностного натяжения и адсорбции (рисунок 3.15). Расчёты адсорбции натрия проводились по известной формуле Гуттенгейма-Адама в N-варианте. На рисунке 3.15 представлены концентрационные зависимости адсорбции Na в системе Pb-Na для трёх температур 623, 773 и 923 К. Из анализа представленных на рисунке 3.15 изотерм адсорбции видно, что при нагревании значения максимумов на изотермах адсорбции значительно выше, чем в режиме охлаждения.

Следовательно, при нагревании поверхностно-активный натрий заполняет поверхность более интенсивно. В режиме нагревания максимум на изотерме адсорбции приходится на температуру – 623 К, а минимум на $T=773$ К. По изотермам адсорбции, построенным для температур 623 и 773 в интервале концентраций 0,15-0,27 ат.% натрия в объёме видно, что его количество в поверхности достигает максимума и начинает убывать. Кроме того, для этих температур (623 и 773 К) максимальная величина адсорбции натрия в поверхностном слое достигается при концентрациях натрия в объёме расплава равных $\sim 0,215$ ат.%. Как видно, положения и значения максимумов на изотермах адсорбции зависят от температуры и с изменением концентрации натрия в объёме меняют свои значения и положения.

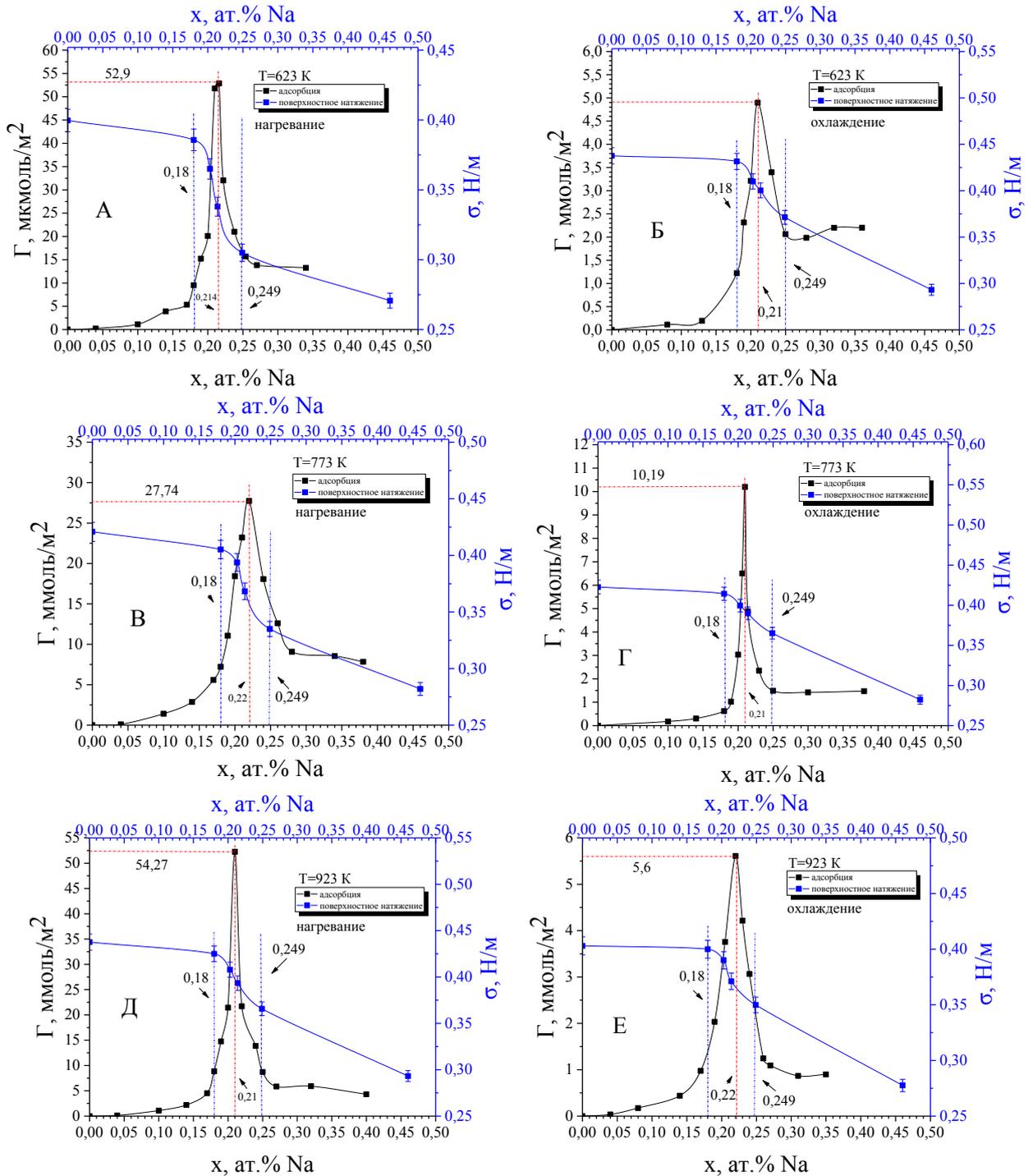


Рисунок 3.15 – Изотермы адсорбции натрия и ПН в расплавах Pb-Na при $T=623\text{ K}$, $T=773\text{ K}$, $T=923\text{ K}$ в разных режимах: А, В, Д – режим нагревания; Б, Г, Е – режим охлаждения [92].

Для температуры $T=623\text{ K}$ максимум на изотерме адсорбции (рисунок 3.15 а,б), равный $52,9\text{ ммоль}/\text{м}^2$ достигается в режиме нагревания при содержании натрия в объёме расплава – $0,214$ ат.%. В режиме охлаждения максимальная

адсорбция натрия ($4,9 \text{ ммоль/м}^2$) достигается при её концентрации в объёме расплава равной $0,21 \text{ ат.}\%$. Таким образом, наблюдается сильное (практически на порядок) различие в величинах максимумов адсорбции в зависимости от режимов (нагрева и охлаждения). При повышении температуры до $T = 773 \text{ К}$ (рисунок 3.15 в,г) в режиме нагрева максимум на изотерме адсорбции снижается до $27,74 \text{ ммоль/м}^2$ и приходится уже на концентрацию натрия – $0,22 \text{ ат.}\%$, а в режиме охлаждения повышается до $10,19 \text{ ммоль/м}^2$. В режиме охлаждения при данной температуре смещения положения максимума адсорбции относительно концентрационной оси не наблюдается. Дальнейшее повышение температуры до $T = 923 \text{ К}$ (рисунок 3.15 д, е) приводит к изменению значений максимумов адсорбции натрия как в режиме нагрева (увеличение до $52,27 \text{ ммоль/м}^2$) так и в режиме охлаждения (снижение до $5,6 \text{ ммоль/м}^2$). Смещение максимумов адсорбции по оси концентраций наблюдается не только в режиме нагрева, но и в режиме охлаждения. Максимальное значение адсорбции в режиме нагрева снова приходится в область $0,21 \text{ ат.}\% \text{ Na}$, а в режиме охлаждения – $0,22 \text{ ат.}\% \text{ Na}$. Таким образом ход изотерм поверхностного натяжения и адсорбции подтверждает сложность процессов происходящих в поверхностном слое. Анализ совокупности исследованных как объёмных так и поверхностных параметров позволяет сделать вывод об одновременном протекании в поверхности расплавов Рb-Na в области малых добавок натрия адсорбционно десорбционных процессов и структурных изменений.

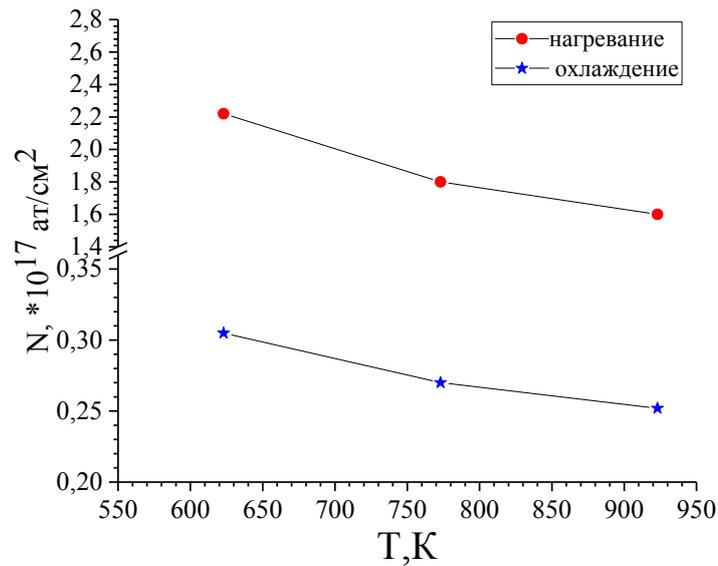


Рисунок 3.16 - Температурная зависимость количества адсорбированного натрия в поверхностном слое расплава Pb-Na в режимах нагревания и охлаждения.

Как следует из хода, представленных на рисунке 3.16 политерм, проявляется значительная зависимость от температуры количества адсорбированного натрия. В изученном интервале температур наблюдается уменьшение количества адсорбированного натрия в режиме нагревания и в режиме охлаждения. Интересно отметить, что десятиминутная выдержка между режимами нагревания и последующего охлаждения почти в семь раз уменьшает количество натрия на поверхности расплава и эта разница сохраняется в течение всего периода проведения измерений.

Хорошо известно, что на изотермах адсорбции ПА компонента могут быть экстремумы - максимумы, минимумы и точки перегиба. Обычно экстремумы на изотермах поверхностного натяжения связывают с наличием химических соединений между компонентами. В то же время, имеется достаточно большое количество экспериментальных данных, которые свидетельствуют о проявлении экстремумов на изотермах двухкомпонентных систем, хотя на диаграммах состояний в этих системах нет химических соединений, например In-Sn, Tl-Pb, Au-Cu, Vi-Hg, Al-Zn, Ga-Vi и многие другие бинарные растворы. Проявление

экстремумов на изотермах поверхностного натяжения связывают с образованием в расплаве атомных группировок различных типов. Металлические растворы не претерпевают полного плавления при их ликвидусных температурах и образуют периодичность ближнего порядка. Во многих случаях размеры этих областей могут быть настолько малыми что не обнаруживаются, используемыми при построении диаграмм методами. Вместе с тем, хорошо известно, что поверхностные свойства очень чувствительны к составу и структуре поверхностных слоёв. Таким образом, появление таких группировок (кластеров) аналогично появлению примеси, которая в этом случае будет представлять собой некоторые агрегаты атомов. О реализации такого механизма многократно указывали в своих работах и Баум Б.А., и Попель С.И. Эти квазимолекулярные образования (КМО) и обуславливают появление экстремумов на изотермах поверхностного натяжения, меняя морфологию и состав поверхностного слоя. Экстремумы на изотермах поверхностного натяжения соответствуют максимальному заполнению поверхности расплава в общем случае КМО типа $A_m B_n$. В простейших случаях, как показано в [53], когда в растворах образуются группировки типа А-А, В-В, и А-В или же А-А, В-В и $A_2 - B$, а константа равновесия принимает соответственно значения 0; 0,4550; 1 и ∞ удаётся рассчитать наибольшие вероятности образования этих типов группировок.

Автором [47] изучались поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона легкоплавких бинарных систем на основе галлия (это системы с большой областью расслоения). В работе получено уравнение изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов в приближении жесткого монослоя в виде:

$$x_2 = \sigma_0^{(i)} + \frac{RT}{\omega_i} \ln X_i \quad (3.15), \text{ где}$$

$$\sigma_0^{(i)} = \sigma_i^{(0)} \frac{\omega_i^{(0)}}{\omega_i} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} \quad (3.16);$$

$$x_i = \frac{C_i^\omega X_i}{C_i X_i^\omega}, \quad (3.17),$$

C_i и C_i^ω - равновесные концентрации в объемном и поверхностном растворе соответственно. По результатам проведенных в работе расчетов наибольшая вероятность образования упорядоченности типа (А-В) приходится на концентрацию $X_2=0,5$, а в случае комплексов типа (А₂-В) – на концентрацию $X_2=0,33$. Так же отмечается, что в системе галлий-цинк компоненты этой системы обнаруживают взаимную капиллярную активность, а также в системах с расслоением малая добавка компонента, которая имеет меньшее значение поверхностного натяжения (галлий) снижает ПН растворителя почти до значения поверхностного натяжения добавки (цинк). При экспериментальном исследовании поверхностного натяжения на изотермах были обнаружены экстремумы, образования которых автор работы связывает с процессами адсорбции и ближней упорядоченностью в растворе. Механизм взаимодействия, описанный в работе [101] подходит и в случае системы Рb-Na. Это хорошо заметно на концентрационной зависимости адсорбции. На рассматриваемых изотермах адсорбции максимум наблюдается в области концентрации 0,21 – 0,24 ат.% Na. До достижения значений объёмной концентрации 0,21 ат.% натрия заполняет поверхность расплава, а при дальнейшем увеличении концентрации Na в расплаве, последний вступает в реакцию со свинцом, образуя интерметаллические соединения и КМО, которые могут «включать» и атомы натрия, что приводит к снижению величины адсорбции натрия. Подтверждением образования интерметаллических соединений являются результаты исследований морфологии поверхностного слоя капли расплава, которые приводятся в разделе 3.5. Как следует из этих исследований, при анализе морфологии капли были обнаружены интерметаллические соединения в виде грибовидных образований и игольчатых структур.

3.5 Результаты исследования расплавов свинец – натрий методами РФЭС, ЭОС, СЭМ

Анализ результатов приведенных в разделах 3.3 и 3.4 приводит к необходимости проведения исследований поверхностей расплавов свинец – натрий методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Исследования этими методами проводились в лаборатории КБГУ №146 (Институт физики и математики) на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре системы "K-Alpha" фирмы Thermo Scientific. Как известно, без ионной очистки поверхности можно увидеть только компоненты загрязняющего слоя – углерод и кислород в различных состояниях. На рисунке 3.17 представлен обзорный РФЭС – спектр поверхности расплава Pb-0,18 ат% Na, записанный после ионной (Ar^+) очистки поверхности.

Очистка поверхности образца проводилась в режиме:

- вакуум порядка $1 \cdot 10^{-7}$ Па;
- энергия ионов 500 эВ;
- время бомбардировки ионами Ar^+ 20 минут.

Прежде всего, после ионной очистки был получен обзорный спектр исследуемой поверхности, который представлен на рисунке 3.17. Как видно, из обзорного спектра, на поверхности образца присутствуют: кислород (O_{1s} , 44,52 ат.%), углерод (C_{1s} , 39,35 ат.%), свинец (Pb_{4f} , 8,42 ат.%), хлор (Cl_{2p} , 5,51 ат.%) и натрий (Na_{1s} , 2,22 ат.%).

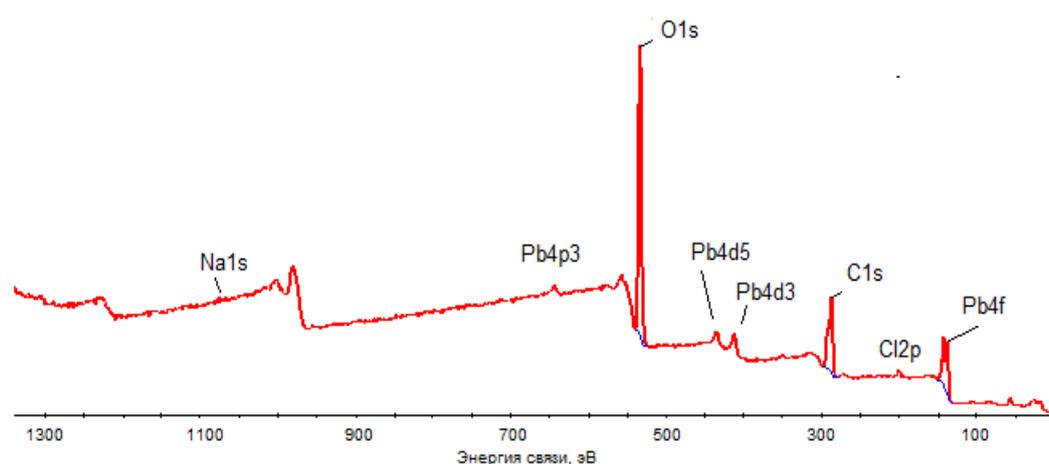


Рисунок 3.17. Обзорный спектр поверхности Pb-0,18 ат% Na после ионной очистки.

Как следует из обзорного спектра в поверхности фиксируются наличие свинца в четырёх состояниях, кислород в состоянии 1s (O1s) и Na в состоянии 1s (Na1s). Так как метод РФЭС определяет состав самого поверхностного слоя, то можно сделать заключение о содержании в нём, в основном, свинца, натрия и кислорода. Для устранения влияния эффекта зарядки поверхности, энергия связи электронов с ядром атома углерода на уровне C_{1s} калибровалась с использованием пика высокого разрешения относительно C-H (284 эВ).

На рисунке 3.18 представлен спектр высокого разрешения свинца в области уровня Pb_{4f}. Энергия связи основных пиков Pb_{4f_{3/2}} и Pb_{4f_{5/2}} равны соответственно 136,6 и 137,7 эВ. Анализ спектра Pb_{4f_{3/2}} показывает, что он состоит из двух максимумов, смещённых друг относительно друга на расстоянии 1,1 эВ. Расстояние между уровнями Pb_{4f_{3/2}} и Pb_{4f_{5/2}} равно 4,9 эВ. Эти данные свидетельствуют о том, что свинец находится в двух состояниях: в металлическом (Pb_{4f_{3/2}}, 136,6 эВ) и в состоянии оксида (Pb_{4f_{5/2}}, 137,7 эВ). [102]

Для более детального выяснения состояния свинца в поверхности был рассмотрен спектр высокого разрешения свинца (Pb4f).

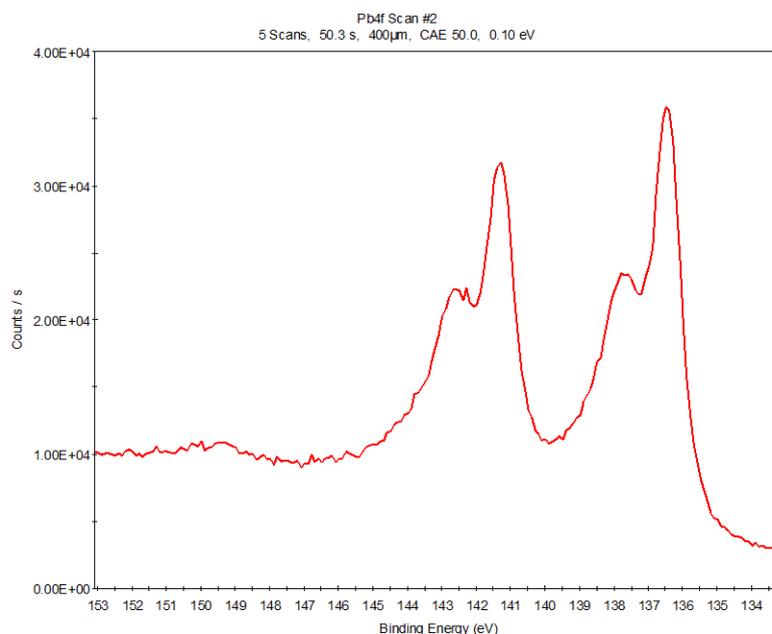


Рисунок –3.18. Спектр высокого разрешения пика Pb_{4f} свинца.

Спектр высокого разрешения $Pb4f_{3/2}$ (рисунок 3.18) показывает, что он состоит из двух максимумов, смещенных друг относительно друга на расстоянии 1,1 эВ. Эти данные говорят, что свинец находится в двух состояниях: в металлическом ($Pb4f_{3/2}$, 136,6 эВ) и в состоянии оксида ($Pb4f_{5/2}$, 137,7 эВ). [103].

Низкая интенсивность сигнала линии Na_{1s} не позволяет точно идентифицировать химическое состояние атомов натрия. Чрезмерно умеренный пик и значительное смещение его в область высоких энергии связи позволяет предположить образование атомами натрия соединений Na_2O (1072,5 эВ), $NaOH$ (1072,6 эВ) [104].

Как видно из рисунка 3.19 на поверхности углерод находится в виде осколков загрязняющего слоя: CO , CO_2 , CN и тд.

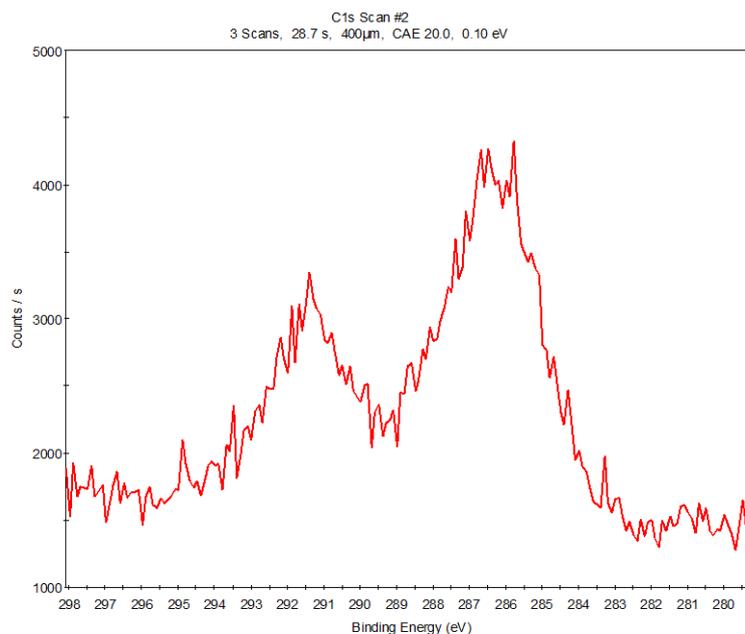


Рисунок –3.19. Спектр высокого разрешения пика C_{1s} углерода.

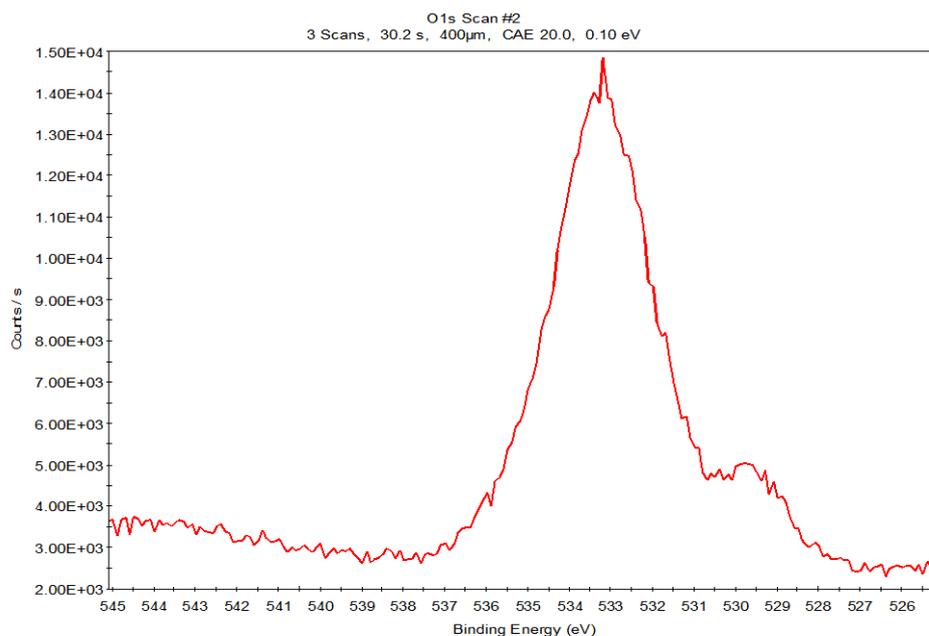


Рисунок –3.20. Спектр высокого разрешения пика O_{1s} кислорода.

Спектр высокого разрешения кислорода O_{1s} представлен на рисунке 3.20. Анализ спектра углерода показывает, что кислород находится в составе соединений: OH, CO, CO_2 , PbO, PbO_2 , Na_2O , NaOH. Кроме того, обнаруживается решеточный кислород.

В таблице 3.10 приведены результаты определения составов поверхностей расплавов Pb-0.18 ат. %Na и Pb-0.46 ат. %Na

Таблица 3.10. Результаты определения методом РФЭС составов поверхностей сплавов Pb-Na

| Сплав | Содержание | O | C | Cl | Pb | Na |
|--------------------|--------------------|-------|-------|------|-------|------|
| Pb–0.18 ат. %Na | x^σ , ат. % | 44,52 | 39,33 | 5,5 | 8,42 | 2,22 |
| | x, ат. % | - | - | - | 99,82 | 0,18 |
| Pb–0.46 ат. %Na | x^σ , ат. % | 36,66 | 42,14 | 9,91 | 9,45 | 1,84 |
| | x, ат. % | - | - | - | 99,56 | 0,44 |

Из полученных методом РФЭС данных видно, что на поверхности образца в большом количестве присутствует кислород, а так же, углерод, хлор, свинец и натрий. Углерод присутствует, в основном, в составе осколков органических соединения загрязняющего слоя. Кислород – в составе оксидов CO, CO_2 , PbO, PbO_2 и т.д. На поверхности обнаружено немалое количество хлора. Часть свинца

находится в состоянии оксидов: PbO , PbO_2 , а другая часть свинца в металлическом состоянии. Натрий, в основном фиксируется на поверхности, но использованными методами анализа практически не фиксируется в объёме. Это связано с тем, что натрий, как поверхностно активное вещество, в результате адсорбции выходит из объёма и, в основном, концентрируется в поверхностном слое расплава.

Содержание свинца на поверхности образцов кажется малым, вследствие того, что анализирующие электроны, проходя через толстый слой оксидов углерода (CO , CO_2) испытывают значительные потери – уменьшая интенсивность потока электронов основных элементов – свинца и натрия. Тем не менее, эксперименты по РФЭС показывают избыточное содержание натрия в поверхностном слое, хотя содержание натрия в объёме очень мало (0,18 и 0,46 ат.% Na в свинце). При таких малых концентрациях натрия в объёме свинца в поверхностном слое расплава его содержится 2,22 и 1,84 ат.%. Таким образом, концентрация натрия в поверхностном слое расплава с объёмным содержанием 0,18 ат.% превосходит объёмную более чем в 12 раз. Интересно отметить, что такое малое содержание натрия в объёме расплава, как показали наши исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения, приводит к значительному уменьшению поверхностного натяжения, даже несмотря на фиксируемое спектроскопическими методами загрязнение поверхности образца. В таблице 3.11 приведены результаты изучения поверхности свинца с различным содержанием натрия методом СЭМ (ЭОС). Результаты полученные и этим методом показывают, что на поверхности образца в большом количестве присутствуют кислород и свинец. Судя по спектрам (таблица 3.10) на поверхности присутствует и углерод, хотя в таблице 3.11 не приводится его содержание.

Таблица 3.11 Результаты исследования методом СЭМ (ЭОС) составов поверхностей системы Pb-Na

| Сплав | Элементы, ат.% | | | | | | | | | | | |
|--------------------|----------------|---|------|----|-----|----|------|------|-----|-----|-----|-----|
| | O | C | Pb | Na | Ca | Cl | Ni | Cr | Fe | Al | Ti | Si |
| Pb-0,18 ат.%Na | 66,4 | - | 23,6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 67 | - | 33 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| | 61,8 | - | 38 | - | 0,2 | - | - | - | - | - | - | - |
| Pb-0,203 ат.%Na | 90,1 | - | 9,9 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pb-0,18 ат.%Na | 76,8 | - | 23,2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| Pb-0,214 ат.%Na | 22,1 | - | 77,1 | - | 0,9 | - | 0,5 | 0,2 | 0,2 | - | - | - |
| Pb-0,214 ат.%Na | 37,3 | - | - | - | 1,0 | - | 31,3 | 15,3 | 1,4 | 5,2 | 4,2 | 4,0 |

Такое противоречие, по нашему мнению, связано с тем, что углерод локализован в тонком поверхностном слое, а кислород – как в приповерхностном слое, так и объеме образца. Для понимания и интерпретации этих результатов можно воспользоваться формулой Сиха и Денга, которая выражает связь между средней длины пробега фотона и оже-электронов

$$\lambda_{\text{cp}} = 0,41 \cdot a^{\frac{3}{2}} \cdot E^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

где a – размер атома, определяемый из соотношения

$$1000\rho_m \cdot N_a \cdot a^3 = A_m, \quad (3.2)$$

Здесь E – кинетическая энергия анализирующих электронов – фото- и оже-электронов;

ρ_m – плотность основы; N_a – число Авагадро, A_m – средний атомный вес атомов кристаллической решетки вещества.

Из (1) видно, что $\lambda_{\text{cp}} \sim E^{\frac{1}{2}}$.

При анализе образца методом РФЭС используются фотоны с энергиями, например, для альфа алюминия 1486,6 эВ. При использовании метода ЭОС (-оже)

используются наиболее интенсивные линии оже–переходов, которые могут возбуждаться привычными электронами с энергиями до 25000 эВ. То есть, энергии анализирующих электронов E в случае ЭОС могут быть значительно больше энергии анализирующих электронов в случае РФЭС. Например, для свинца они равны примерно 2400 эВ и 136 эВ. Тогда из (3.1) имеем, что $\lambda_{\text{ср}}^{\phi} < \lambda_{\text{ср}}^{\circ}$, где $\lambda_{\text{ср}}^{\phi}$ и $\lambda_{\text{ср}}^{\circ}$ – средняя длина пробега фотоэлектронов и оже-электронов. Это означает, что в данном случае толщина анализируемого слоя l_{ϕ} методом РФЭС меньше, чем толщина анализируемого слоя l_0 методом ЭОС.

Изложенное описание особенностей использованной методики поясняет, почему спектры ЭОС свидетельствуют о присутствии в большом количестве свинца и других элементов Ca, Fe, Ti, Si, Ni, которые, видимо, попадают в зону анализа из подложки (таблица 3.11), а содержание натрия в поверхностном слое этим методом представляется нулевым. Или другими словами: в случае ЭОС анализируем более толстый слой поверхности образца по сравнению с методом РФЭС. Отсюда понятно, почему такая разница в результатах по РФЭС (таблица 3.10) и ЭОС (таблица 3.11).

3.6 Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы алюминий-медь

Как известно, для оптимизации производства изделий из нашедших широкое практическое применение сплавов Al-Cu необходимы тщательные и корректные исследования физико-химических свойств этой системы. Вместе с тем, диаграмма состояния (рисунок 3.21) этой системы достаточно сложная и по последним данным [13] содержит до 15 фаз, которые, в основном приходятся на области с содержанием меди более 30 ат. %.

Как следует из диаграммы состояния, со стороны меди наблюдается широкая область твердых растворов, а со стороны алюминия – вязкая область твердых растворов.

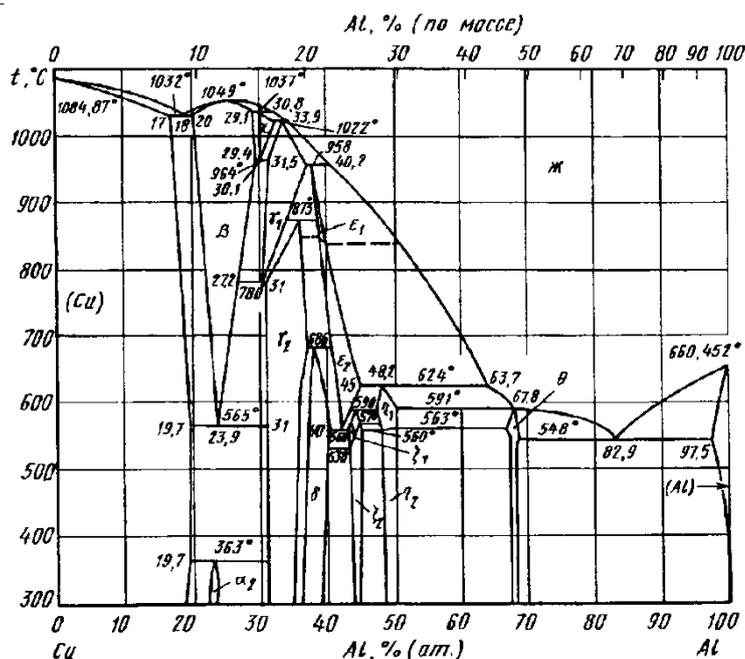


Рисунок 3.21 – Диаграмма состояния системы медь алюминий [13].

Анализ имеющихся данных по плотности и поверхностному натяжению сплавов системы Al-Cu свидетельствует о том, что со стороны алюминия практически они не исследовались, а имеющиеся литературные данные по этой системе различаются. В частности, со стороны меди в работах [75, 76] изучались плотность, поверхностное натяжение и вязкость системы Al-Cu. В целом, анализ имеющихся в литературе данных по плотности и поверхностному натяжению этой системы свидетельствует о том, что они сильно различаются. Кроме того, необходимо отметить, что со стороны алюминия поверхностное натяжение системы Al-Cu практически не исследовалось. Вместе с тем, имеется необходимость в тщательных и корректных исследованиях физико-химических свойств этой системы. Поэтому определение плотности и поверхностного натяжения расплавов этой системы со стороны алюминия представляет и теоретический, и практический интерес. Исходя из этого, нами проведены исследования плотности и поверхностного натяжения расплавов со стороны алюминия. Результаты измерений представлены в таблице 3.12 и графически в виде политерм и изотерм плотности на рисунках 3.22а и 3.22б. Все измерения

проводились в режиме охлаждения. Скорость охлаждения составляла 1К в минуту, а выдержка при температуре проведения измерений – 10 минут.

Таблица 3.12 Температурная зависимость плотности расплавов Al-Cu

| Плотность расплавов Al-Cu, кг/м ³ | | | | | | |
|--|---------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| T, К | Al [75] | 13 ат.% Cu | 20,7 ат.% Cu | 54 ат.% Cu | 66 ат.% Cu | 71 ат.% Cu |
| 923 | 2699,3 | 2871,9 | 3079,1 | 3141,8 | 3223,4 | 3353,4 |
| 953 | 2708,6 | 2881,3 | 3053,9 | 3144,9 | 3204,5 | 3358,3 |
| 973 | 2683,5 | 2839,9 | 3059,6 | 3125,6 | 3226,5 | 3336,4 |
| 993 | 2661,6 | 2825,4 | 3044,5 | 3119,8 | 3195,1 | 3355,2 |
| 1013 | 2680,4 | 2831,1 | 3041,3 | 3121,8 | 3213,9 | 3358,3 |
| 1033 | 2674,6 | 2829,1 | 3024,5 | 3112,5 | 3212,1 | 3342,5 |
| 1053 | 2649,1 | 2827,9 | 3006,8 | 3097,8 | 3210,8 | 3336,7 |
| 1073 | 2630,2 | 2793,4 | 2989,7 | 3081,2 | 3198,5 | 3320,7 |
| 1093 | 2658,4 | 2784,5 | 2987,9 | 3088,5 | 3173,2 | 3301,8 |
| 1113 | 2620,8 | 2799,7 | 3003,7 | 3063,3 | 3170,2 | 3326,9 |
| 1133 | 2592,5 | 2766,3 | 2975,4 | 3056,1 | 3141,8 | 3304,1 |
| 1153 | 2614,4 | 2768,3 | 2961,2 | 3047,6 | 3179,4 | 3270,5 |
| 1173 | 2586,2 | 2750,1 | 2972,3 | 3028,8 | 3129,2 | 3289,3 |
| 1193 | 2576,8 | 2765,1 | 2950,5 | 3040,2 | 3144,9 | 3298,7 |
| 1223 | 2579,9 | 2749,4 | 2937,8 | 3016,2 | 3116,7 | 3276,7 |
| 1233 | 2557,9 | 2724,9 | 2922,1 | 3003,7 | 3119,8 | 3273,6 |

Из рисунка 3.22 видно, что плотность расплавов Al-Cu всех изученных составов уменьшается с температурой практически линейно. В таблице 3.13 представлены линейные аппроксимационные уравнения для политерм плотности изученных сплавов. Кроме того, из анализа политерм следует, что с повышением концентрации меди плотность расплавов на основе алюминия увеличивается.

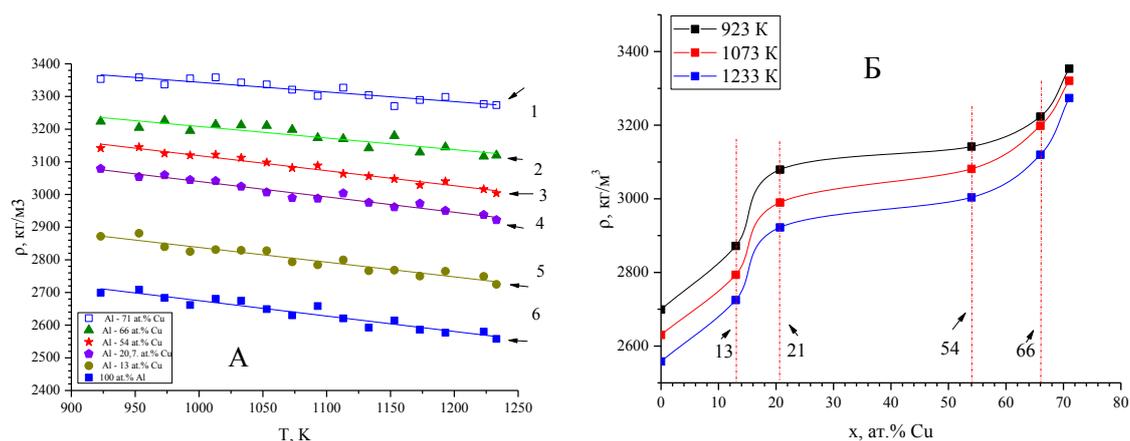


Рисунок 3.22 – Политермы (А) и изотермы (Б) плотности системы Al-Cu разных концентраций. 1 – Al-71 ат. %Cu, 2 – Al-66 ат. %Cu, 3 – Al-54 ат. %Cu, 4 – Al-20,7 ат. %Cu, 5 – Al-13 ат. %Cu, 6 – Al (чистый Al по данным [75]).

Обработка методом наименьших квадратов результатов температурной зависимости плотности исследованных сплавов при разном содержании меди позволила определить для них соответствующие линейные аппроксимационные уравнения (таблица 3.13).

Данные приведенные в таблице 3.13 позволяют построить зависимость температурных коэффициентов плотности от концентрации меди в расплавах Al-Cu. Графически эта зависимость представлена на рисунке 3.23.

Таблица 3.13 Линейные аппроксимационные уравнения плотности расплавов системы Al-Cu

| Расплавы | ρ , кг/м ³ |
|-----------------|----------------------------|
| Чистый Al [75] | $3138,2-0,46*(T-T_{пл})$ |
| Al-13 ат. %Cu | $3288,7-0,37*(T-T_{пл})$ |
| Al-20,7 ат. %Cu | $3510,3-0,47*(T-T_{пл})$ |
| Al-54 ат. %Cu | $3577,9-0,46*(T-T_{пл})$ |
| Al-66 ат. %Cu | $3562,9-0,35*(T-T_{пл})$ |
| Al-71 ат. %Cu | $3641,7-0,3*(T-T_{пл})$ |

Для сравнения здесь же показан ход температурного коэффициента плотности, полученный по результатам обработки нами литературных данных,

приведенных в работе [75] (по сведениям авторов [75] ошибка определения температурного коэффициента плотности составляла 12,5 %).

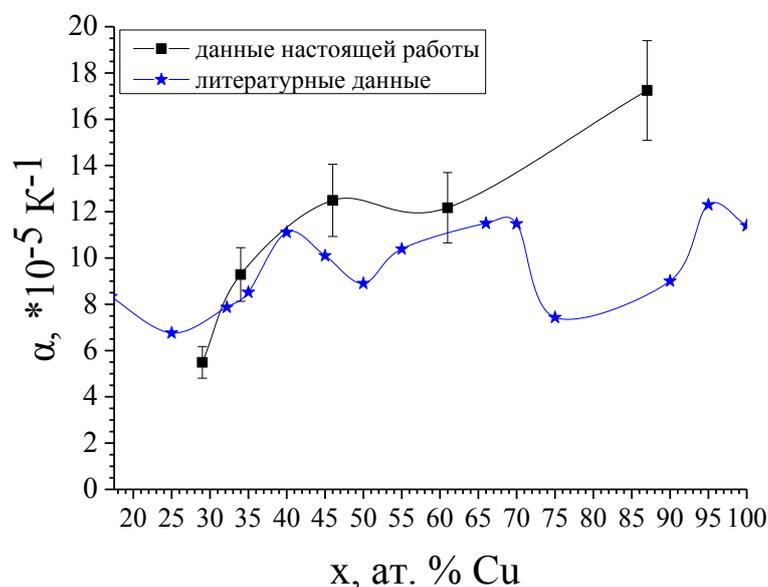


Рисунок 3.23 – Температурный коэффициент плотности $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ по нашим экспериментальным данным и литературным данным [75] системы Al-Cu.

Полученная в данной работе зависимость температурных коэффициентов плотности от содержания позволяет сделать заключение о том, что в объёме расплавов идут структурных изменения, проявляющиеся как процессы компрессии или декомпрессии. Из сравнительного анализа полученной в данной работе зависимости температурных коэффициентов расплавов Al-Cu с литературными данными можно заключить, что ход полученной нами концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности качественно согласуются с литературными данными и подтверждают проявление структурных изменений в изученных расплавах с увеличением содержания в объёме меди. Как хорошо известно, мольные объёмы являются наиболее структурно чувствительными к проявлению в объёме расплавов (или растворов) процессов компрессии или декомпрессии, которые вызваны структурными изменениями.

В связи с этим, по результатам экспериментальных измерений плотности расплавов Al-Cu были рассчитаны молярные объёмы данной системы, которые представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 Температурная зависимость молярного объёма расплавов Al-Cu

| Молярный объём расплавов Al-Cu, см ³ /моль | | | | | | |
|---|----------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| T, K | Al [75] | 13 ат.% Cu | 20,7 ат.% Cu | 54 ат.% Cu | 66 ат.% Cu | 71 ат.% Cu |
| 923 | 9,99592 | 11,05018 | 11,22114 | 14,87268 | 15,85717 | 15,78786 |
| 953 | 9,9616 | 11,01413 | 11,31373 | 14,85802 | 15,95069 | 15,76482 |
| 973 | 10,05478 | 11,17469 | 11,29265 | 14,94977 | 15,84193 | 15,8683 |
| 993 | 10,13751 | 11,23204 | 11,34866 | 14,97756 | 15,99762 | 15,77939 |
| 1013 | 10,06641 | 11,20942 | 11,3606 | 14,96797 | 15,90404 | 15,76482 |
| 1033 | 10,08824 | 11,21735 | 11,42371 | 15,01269 | 15,91295 | 15,83934 |
| 1053 | 10,18535 | 11,22211 | 11,49095 | 15,08393 | 15,9194 | 15,86687 |
| 1073 | 10,25854 | 11,36071 | 11,55668 | 15,1652 | 15,98062 | 15,94333 |
| 1093 | 10,14971 | 11,39702 | 11,56364 | 15,12935 | 16,10803 | 16,03459 |
| 1113 | 10,29533 | 11,33514 | 11,50281 | 15,25381 | 16,12327 | 15,91361 |
| 1133 | 10,40771 | 11,472 | 11,61222 | 15,28975 | 16,26902 | 16,02343 |
| 1153 | 10,32053 | 11,46371 | 11,6679 | 15,33239 | 16,07662 | 16,18804 |
| 1173 | 10,43307 | 11,53958 | 11,62433 | 15,42756 | 16,33453 | 16,09552 |
| 1193 | 10,47113 | 11,47698 | 11,71022 | 15,36971 | 16,25298 | 16,04966 |
| 1223 | 10,45854 | 11,54252 | 11,76084 | 15,49201 | 16,40004 | 16,15741 |
| 1233 | 10,5485 | 11,6463 | 11,82403 | 15,55648 | 16,38374 | 16,17272 |

Политермы и изотермы молярного объёма построенные по результатам, приведенными в таблице 3.14, представлены графически на рисунке 3.24.

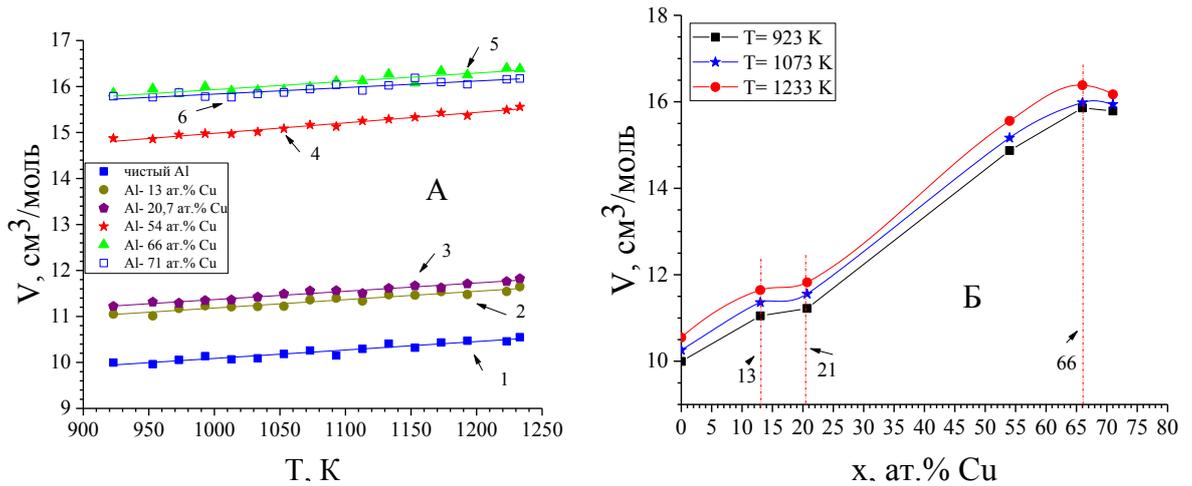


Рисунок 3.24 – Политермы (А) и изотермы (Б) мольного объема расплавов Al-Cu; 1 – чистый Al, 2 – Al – 13 ат.% Cu, 3 – Al – 20,7 ат.% Cu, 4 – Al – 54 ат.% Cu, 5 – Al – 66 ат.% Cu, 6 – Al – 71 ат.% Cu.

Как следует из хода изотерм мольных объёмов расплавов системы алюминий – медь (рисунок 3.24), в интервале концентраций меди от 13 до 21 ат.%, проявляется наличие области, где мольные объёмы испытывают значительные изменения: имеет место компрессия и последующая декомпрессия, происходящих в объёме расплава вследствие «квазихимических» реакций и формирования микрогруппировок. А в области составов порядка 66 ат.% меди на изотермах мольных объёмов наблюдаются максимумы, которые говорят о протекании в объёме расплава процессов, приводящих к декомпрессии. Обработка результатов вычислений мольных объёмов позволила определить параметры уравнений линейной аппроксимации политерм мольных объёмов (таблица 3.15). В частности, определены температурные коэффициенты мольных объёмов, которые также являются структурно чувствительными параметрами. По их значениям построена концентрационная зависимость температурных коэффициентов мольных объёмов, которая представлена на рисунке 3.25.

Таблица 3.15 Параметры уравнений линейной аппроксимации температурной зависимости мольных объемов расплавов Al-Cu

| Сплав | $V, \text{см}^3/\text{моль}$ |
|-----------------|-----------------------------------|
| Чистый Al | $8,25+0,00184*(T-T_{\text{пл}})$ |
| Al-13 ат.% Cu | $9,36+0,00182*(T-T_{\text{пл}})$ |
| Al-20.7 ат.% Cu | $9,56+0,00182*(T-T_{\text{пл}})$ |
| Al-54 ат.% Cu | $12,71+0,00227*(T-T_{\text{пл}})$ |
| Al-66 ат.% Cu | $14,41+0,00142*(T-T_{\text{пл}})$ |
| Al-71 ат.% Cu | $14,13+0,0018*(T-T_{\text{пл}})$ |

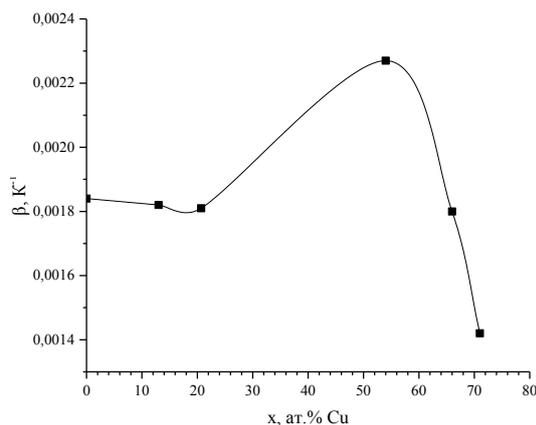


Рисунок 3.25 – Концентрационная зависимость температурного коэффициента мольного объема расплавов Al-Cu.

Как следует из хода концентрационной зависимости температурного коэффициента мольного объема, на ней проявляются две экстремальные точки, которые соответственно, находятся в области концентраций меди от 13 до 21 ат.% -минимум и в области концентраций от 21 до 66 ат.% - максимум. Обнаруженные на концентрационной зависимости температурного коэффициента мольного объема свидетельствуют о протекании в интервале указанных концентраций структурных изменений, которые могут быть результатами «квазихимических» реакций или (и) образования микрогруппировок типа Al_mCu_n .

Результаты измерений поверхностного натяжения расплавов системы Al-Cu представлены в таблице 3.16 и графически, в виде политерм (а) и изотерм (б) ПН на рисунке 3.26. Погрешность измерений ПН составила 2 %.

Данные по поверхностному натяжению чистого алюминия приведены по результатам работы [76].

Таблица 3.16 Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов Al-Cu

| Поверхностное натяжение расплавов Al-Cu, Н/м | | | | | | |
|--|------------|------------|--------------|------------|------------|------------|
| T, К | Al по [76] | 13 ат.% Cu | 20,7 ат.% Cu | 54 ат.% Cu | 66 ат.% Cu | 71 ат.% Cu |
| 923 | 0,860 | 0,915 | 0,981 | 1,001 | 1027 | 1,069 |
| 953 | 0,863 | 0,918 | 0,973 | 1,002 | 1021 | 1,070 |
| 973 | 0,855 | 0,903 | 0,978 | 1,007 | 1028 | 1,063 |
| 993 | 0,848 | 0,897 | 0,970 | 0,994 | 1018 | 1,069 |
| 1013 | 0,854 | 0,902 | 0,969 | 0,998 | 1024 | 1,070 |
| 1033 | 0,851 | 0,901 | 0,963 | 1,001 | 1022 | 1,067 |
| 1053 | 0,844 | 0,901 | 0,958 | 0,987 | 1021 | 1,063 |
| 1073 | 0,838 | 0,890 | 0,943 | 0,990 | 1018 | 1,058 |
| 1093 | 0,847 | 0,884 | 0,952 | 0,984 | 1011 | 1,052 |
| 1113 | 0,835 | 0,892 | 0,957 | 0,976 | 1010 | 1,060 |
| 1133 | 0,826 | 0,875 | 0,948 | 0,981 | 1001 | 1,053 |
| 1153 | 0,833 | 0,882 | 0,939 | 0,971 | 1013 | 1,042 |
| 1173 | 0,824 | 0,873 | 0,947 | 0,965 | 997 | 1,048 |
| 1193 | 0,821 | 0,881 | 0,934 | 0,975 | 1002 | 1,051 |
| 1223 | 0,822 | 0,876 | 0,936 | 0,961 | 993 | 1,044 |
| 1233 | 0,815 | 0,865 | 0,931 | 0,957 | 994 | 1,043 |

По данным таблицы 3.16 были построены политермы и изотермы поверхностного натяжения расплавов Al-Cu (рисунок 3.26).

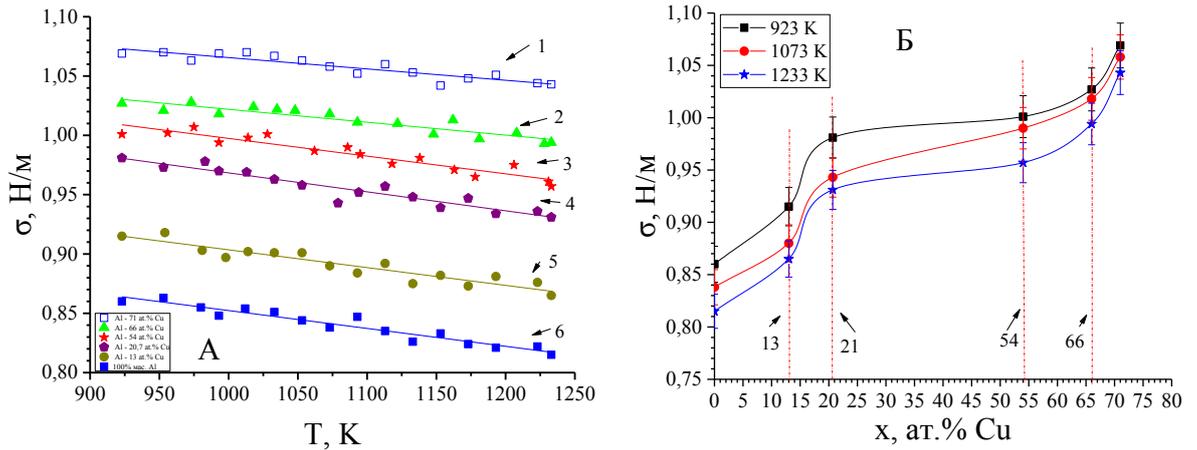


Рисунок 3.26 – Политермы (А) и изотермы (Б) поверхностного натяжения расплавов системы Al-Cu разных концентраций; 1 – Al-71 ат.%Cu, 2 – Al-66 ат.%Cu, 3 – Al-54 ат.%Cu, 4 – Al-20,7 ат.%Cu, 5 – Al-13 ат.%Cu, 6 – Al (данные по поверхностному натяжению чистого алюминия приведены по работе [76]).

Из анализа представленных на рисунке 3.26 политерм видно, что с увеличением концентрации меди поверхностное натяжение сплавов увеличивается.

Таблица 3.17 Линейные аппроксимационные уравнения ПН расплавов системы Al-Cu

| Расплавы | σ , Н/м |
|----------------|-------------------------|
| Чистый Al [75] | $1,001-0,14*(T-T_{пл})$ |
| Al-13 ат.%Cu | $1,051-0,15*(T-T_{пл})$ |
| Al-20,7 ат.%Cu | $1,127-0,16*(T-T_{пл})$ |
| Al-54 ат.%Cu | $1,149-0,15*(T-T_{пл})$ |
| Al-66 ат.%Cu | $1,136-0,11*(T-T_{пл})$ |
| Al-71 ат.%Cu | $1,161-0,1*(T-T_{пл})$ |

В таблице 3.17 приведены линейные аппроксимационные уравнения политерм ПН расплавов системы Al-Cu разных концентрации. Построенная по этим данным концентрационная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения представлена на рисунке 3.27. Из анализа хода концентрационной зависимости температурного коэффициента поверхностного

натяжения следует, что температурный коэффициент ПН зависит от содержания меди в расплаве и в области 40-50 ат.% проходит через небольшой максимум и заметно понижается при дальнейшем увеличении концентрации Cu.

Такой ход концентрационной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения (погрешность определения которого составила 9,1%) подтверждает наличие сложных структурных изменений и в поверхностном слое системы медь – алюминий (рисунок 3.27),

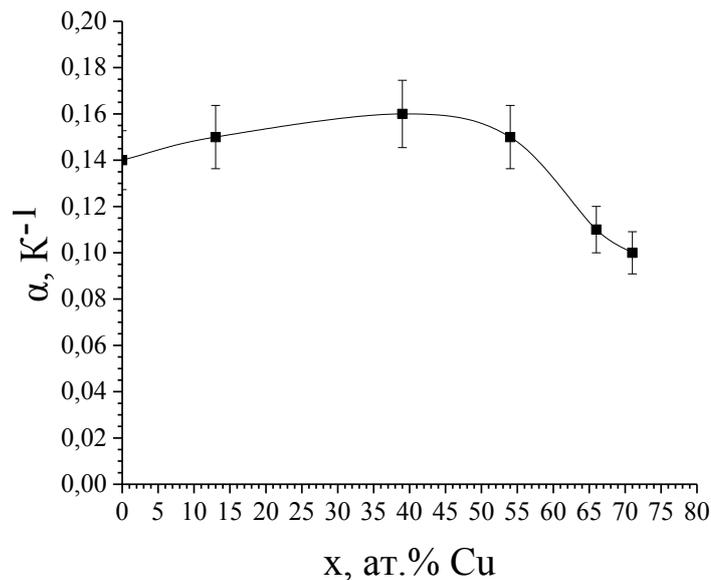


Рисунок 3.27 – Концентрационная зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения $\frac{d\sigma}{dT}$ расплавов Al-Cu.

Таким образом, на представленных зависимостях температурных коэффициентов плотности и поверхностного натяжения от концентрации меди в расплаве Al-Cu (рисунки 3.23 и 3.27), проявляются особенности. Это указывает на то, что в расплавах Al-Cu как в объеме, так и в поверхностном слое происходят структурные изменения. На построенных изотермах поверхностного натяжения (рисунки 3.26), при содержании меди в объеме расплава от 15 до 25 ат.%, фиксируются области перегиба, в которых ход концентрационной зависимости ПН претерпевает резкое изменение. Следовательно, в поверхностном слое наряду с адсорбционно десорбционными процессами идут структурные изменения.

Указанные процессы происходят в узкой области концентраций меди в объёме расплава - от 13 до 20,7 ат.%. Таким образом, если на концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности максимум проявляется только в районе 40-45 ат.% меди, но на изотерме температурного коэффициента мольного объёма обнаруживается наличие двух областей составов где имеются особенности – минимум при содержании от 13 до 20,7 ат.% меди в объёме расплава и максимум в интервале концентраций от 21 до 65 ат.%.

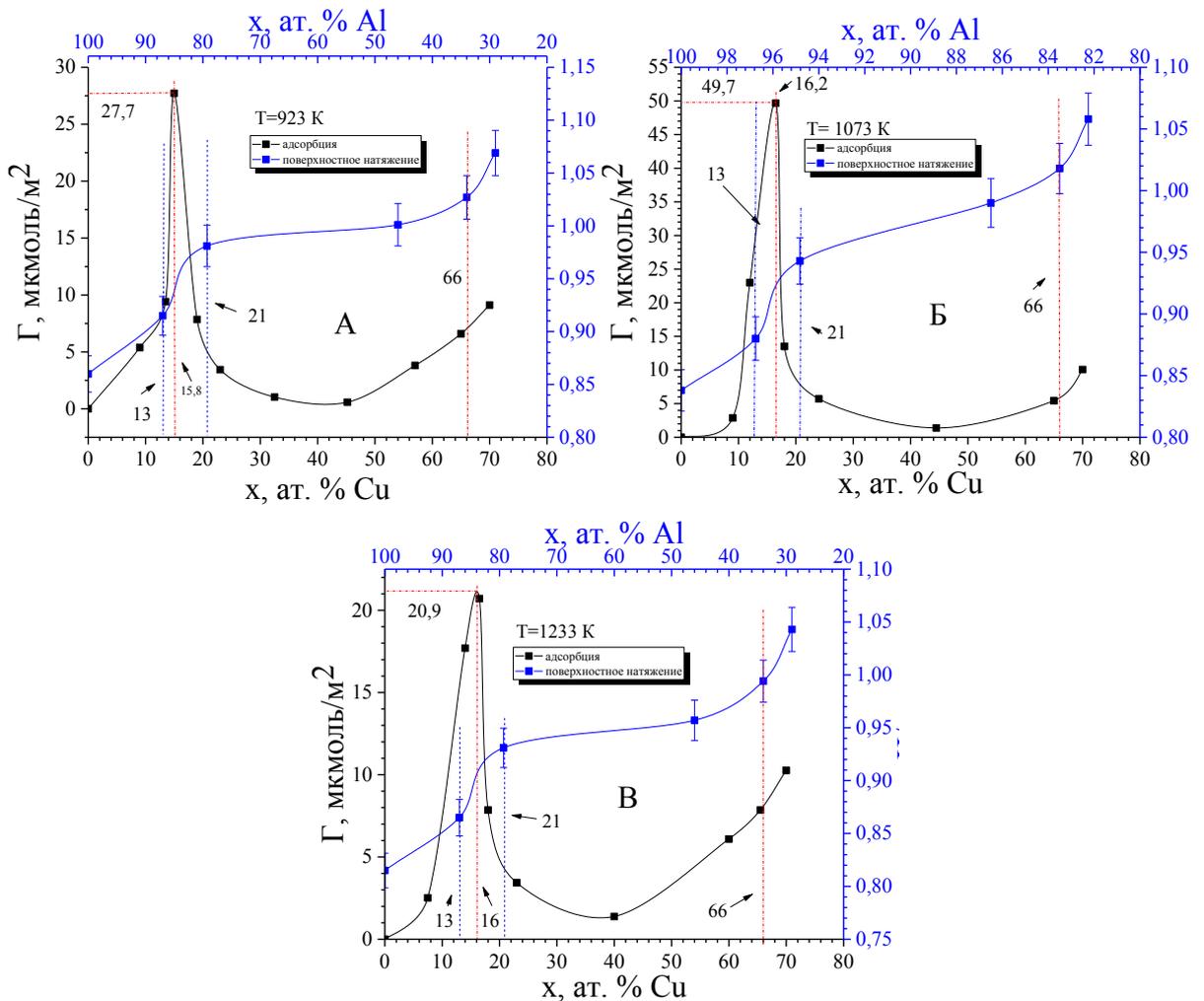


Рисунок 3.28 - Изотермы поверхностного натяжения и адсорбция Al в расплавах Al-Cu при $T=923\text{K}$ (А), $T=1073\text{K}$ (Б) и $T=1223\text{K}$ (В).

По результатам анализа данных по ПН и адсорбции, представленных на рисунке 3.28, можно сделать заключение о том, что в поверхностном слое адсорбционные процессы и изменение морфологии поверхностного слоя

начинаются уже при 13-20,7 ат.% в объёме. Как и в случае системы Pb-Na, максимальные значения адсорбции зависят от температуры. Так при температуре $T=923$ К, максимум адсорбции алюминия достигает $20,9$ мкмоль/ m^2 , при $T=1073$ К – $\Gamma = 49,7$ мкмоль/ m^2 , а для $T=1233$ К максимум адсорбции алюминия снижается до $20,9$ мкмоль/ m^2 .

Следовательно, уже при концентрации меди в объёме расплава равной примерно 13-20,7 ат.%, в поверхностном слое его содержание может достигать 40%, т.е. концентрация меди в поверхности расплава данной концентрации может превышать её величину в объёме в 2,5-3,5 раза. Подобный вывод был сделан и по результатам исследований состава поверхности в системе Pb-Na методом РФЭС. При определении содержания натрия в поверхности было показано, что при концентрации всего 0,18 ат.% в объёме расплава его содержание в поверхностном слое в 12 раз выше и достигает 2,2 ат.%.

С повышением температуры количество адсорбированного алюминия уменьшается. Таким образом, представленные на рисунке 3.28 зависимости иллюстрируют что с повышением температуры и содержания меди в поверхностном слое расплава Al-Cu начинаются структурные изменения, приводящие к протеканию процессов типа квазихимических реакций и образованию микрогруппировок типа A_mB_n . С учётом установленных на основании результатов исследований особенностей на изотермах плотности и температурного коэффициента плотности можно утверждать, что в интервале концентраций в объёме расплава от 13 до 20,7 ат.% меди в поверхностное слое происходят структурные изменения, которые, скорее всего, связаны с протеканием в исследованных расплавах «квазихимических» реакций, приводящих к образованию в поверхностном слое комплексов кластерного типа. Как следует из описания диаграммы состояния в системе Al-Cu [13] при концентрациях меди больше 30 ат.% фиксируется до 15 фаз. В разделе 3.4 отмечалось, что по мнению многих авторов [19, 77, 80, 84, 95] в таких сложных системах структуру бинарных и многокомпонентных жидких сплавов можно

рассматривать как смесь кластеров, которые погружены в жидкий преобладающий компонент. Вследствие этого, металлические растворы становятся микронеоднородными, т.е. такие растворы являются неоднородными в микроскопическом масштабе. Данные кластеры не имеют четких границ, а постепенно изменяются и на расстоянии 1-2 нм от центрального атома совпадают с составом и структурой матрицы бинарной системы [95]. Именно из-за необратимых разрушений таких микрокластерных образований, по мнению авторов работы [95], на температурных зависимостях плотности, при проведении ими измерений в разных температурных режимах, обнаруживался гистерезис. Такие образования – агрегаты атомов – аналогичны появлению примеси – «псевдокомпонента. Таким образом, квазимолекулярные образования (КМО) действуют как «третий компонент» в бинарном расплаве, обуславливая появление экстремумов на изотермах поверхностного натяжения.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают наличие гистерезиса плотности, мольного объёма и сложной зависимости температурных коэффициентов этих величин. Эти результаты указывают на протекание процессов образования в расплавах агрегатов атомов аналогичных появлению примеси – «псевдокомпонента». Образующиеся квазимолекулярные микрогруппировки (КМО) действуют как «третий компонент» в бинарном расплаве, обуславливая появление экстремумов на изотермах поверхностного натяжения. При этом, одновременно с этим процессом, меняются морфология и состав поверхностного слоя. При чём, изменение морфологии поверхностного слоя расплавов начинаются уже при 13-20,7 ат.% в объёме, т.е. состав поверхностного слоя может существенно отличаться от состава в объёме расплава.

Совокупность полученных результатов исследований структурно чувствительных параметров (мольный объём, температурные коэффициенты плотности и мольных объёмов) указывают на наличие структурных образований в объёме расплавов системы Al-Cu, несмотря на то, что они не отражаются на

диаграмме состояния выше линии ликвидуса. Причем, такие структуры, вероятнее всего, образуются при концентрациях в объеме $\sim 21 - 40$ ат.% Си, где по ходу изотерм плотности, её температурного коэффициента и мольных объемов и можно заключить о наличии компрессии и декомпрессии в расплавах. При этом, как показывают исследования поверхностного натяжения, с изменением концентрации Си в объеме расплава в поверхности, наряду со структурными изменениями интенсивно идут адсорбционно десорбционные процессы.

Выводы по третьей главе

1. Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей плотности и поверхностного натяжения расплавов Pb-Na в интервале температур от 623 К до 923 К в атмосфере гелия (марки А). Выявлено, что плотность и поверхностное натяжение изученных сплавов уменьшаются с увеличением добавки натрия.

2. Политермы поверхностного натяжения расплавов Pb-Na полученные в режиме нагревания и в режиме охлаждения обнаруживают значительные различия - имеет место гистерезис ПН. Обнаруженное различие хода политерм поверхностного натяжения при разных температурных режимах является следствием того, что на поверхности капли расплава системы Pb-Na при нагревании образуются интерметаллические соединения и группировки типа $A_m - B_n$, которые выступают как псевдокомпоненты.

3. Исследована зависимость адсорбции натрия от состава расплава и температуры эксперимента. Показано что на изотермах адсорбции натрия имеются чётко проявляющиеся максимумы. Выявлено влияние температуры на количество адсорбирующегося натрия в поверхностном слое расплавов свинец - натрий при малых добавках натрия.

4. Методами РФЭС, ОЭС и СЭМ исследованы поверхности сплавов Pb-Na. Обнаружено, что практически весь Na в результате адсорбции концентрируется в поверхностном слое. Увеличение температуры приводит к уменьшению количества адсорбированного в поверхностном слое натрия.

5. Измерены плотность и ПН расплавов Al-Cu различной концентрации в широкой области температур при давлении остаточной паровой фазы 0,01 Па. Обнаружено, что плотности и ПН изученных расплавов повышаются с увеличением концентрации Cu в расплаве, а политермы плотности и поверхностного натяжения имеют отрицательный температурный коэффициент.

6. Исследованы концентрационная и температурная зависимости содержания меди в поверхностях расплавов Al-Cu с разной концентрацией меди в объёме. Обнаружено, что процессы протекающие в поверхностях расплавов системы алюминий-медь имеют сложный характер, который связан с образованием в поверхностном слое комплексов кластерного типа и идущими одновременно с ними адсорбционно десорбционными процессами.

Глава 4. Смачиваемость расплавами на основе свинца металлических поверхностей (твёрдых сплавов Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2)

4.1. Об особенностях взаимодействия на межфазных границах расплав –твёрдая металлическая подложка.

При взаимодействии металлических расплавов с поверхностями твёрдых металлических фаз, важную и определяющую роль играют процессы растворения и образования химических соединений. Это означает, что в таких системах протекают необратимые процессы. Но необратимость процесса адгезии не учитывается ни в одном из существующих термодинамических уравнений межфазного натяжения. В зоне контакта жидких и металлов и сплавов и протекают два вида явлений:

1. В некоторых системах исходное состояние не является равновесным, а лишь стремится к равновесию;
2. В других процессы протекают под действием внешних сил.

В случае реальных поверхностей необходимо учитывать и её шероховатость. Для этого применяются различные методики, основанные, например, на уравнениях Вентцеля-Дерягина или Касси-Бакстера [85].

А.А. Жуховицкий со своей группой рассмотрел двухфазную систему в отсутствии химического равновесия, в которой рассматривалось превращение только одного компонента. Авторами было найдено соотношение для изменения межфазного натяжения:

$$\Delta\sigma = M \cdot \Delta\mu, \quad (4.1)$$

где $\Delta\sigma$ - изменение межфазного натяжения, $\Delta\mu$ - разность химических потенциалов, M – число поверхностного переноса.

Из (2.6) следует, что межфазное натяжение меняется при протекании химического процесса при условии, что $M \neq 0$. Увеличение поверхности раздела в условиях химического равновесия приводит к увеличению числа молей

поверхностно активного соединения.

Пригожин предложил принцип наименьшего производства энтропии, что является более удобным способом решения практических задач. Он нашел соотношение для поверхностного натяжения в равновесной системе:

$$\sigma = f_{\omega} - \sum_i \mu_i^{\omega} \Gamma_i \quad (4.2)$$

Все встречающиеся на практике случаи изменения межфазного натяжения в металлических системах можно, по нашему мнению, разделить на четыре типа. Рассмотрим их подробнее. В начальный период формирования межфазной области в реакцию вступают частицы только поверхностной зоны. Поэтому уменьшение свободной межфазной энергии приводит к уменьшению удельной межфазной энергии, что вызывает уменьшение межфазного натяжения (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1. Изменение межфазного натяжения со временем.

1 — при протекании на межфазной границе процессов, например,

физической адсорбции компонентов, контактирующих фаз; 2 – при наличии массопереноса компонентов одной из контактирующих фаз через границу раздела фаз; 3 – при взаимной растворимости компонентов контактирующих фаз и 4 – при наличии сильного взаимодействия фаз, например, интенсивного массопереноса через межфазную границу или протекании интенсивных химических реакций на границе раздела фаз.

Из представленной на рисунке 4.1.качественной картины можно сделать следующие важные для практики выводы:

1. При протекании на границе раздела фаз чисто физической адсорбции, имеет место монотонное стремление межфазного натяжения к статическому значению.

2. При наличии массопереноса через границу раздела фаз (протекании диффузионных процессов) межфазное натяжение системы проходит через незначительный минимум и стремится к своему статическому значению.

3. При протекании же на межфазной границе интенсивного массопереноса или химических реакций разной степени интенсивности между компонентами контактирующих фаз, межфазные натяжения в таких системах проходят через глубокий минимум (иногда достигая даже отрицательных значений) и возвращаются к статическому значению.

4. При протекании на межфазной границе интенсивных химических реакций (кривая 4 на рисунке 4.1) межфазное натяжение становится отрицательным, что даже приводит в некоторых случаях к диспергированию межфазного слоя. Это означает, что структура межфазного слоя в таких системах (системах с протеканием сильных химических реакций) будет сильно неоднородной.

Приведенный краткий анализ позволяет интерпретировать на качественном уровне процессы, протекающие при взаимодействии металлических расплавов с твёрдыми металлическими подложками. Это означает, что данный качественный подход применим при интерпретации результатов смачивания выбранных нами

объектов исследования.

4.2. Смачивание расплавами свинец – натрий тугоплавких металлических пластин (Ni–Cr, Co–Cr и стали 25X18H9C2)

Актуальность изучения характера и степени взаимодействия свинцовых расплавов с тугоплавкими материалами Ni-Cr, Co-Cr и сталью 25X18H9C2 определяется использованием сплавов на основе свинца в качестве жидких теплоносителей. Вместе с тем, физико-химические свойства сплавов на основе свинца и закономерности их взаимодействия с материалами теплообменников ядерных реакторов практически не изучены. Наибольший практический интерес представляет собой выявление закономерностей смачивания расплавами свинец – натрий тугоплавких материалов Ni-Cr, Co-Cr и сталью 25X18H9C2. Ниже приводятся (таблица 4.1) составы исследованных нами подложек.

Таблица 4.1 Химический состав исследуемых подложек

| Подложка | Ni-Cr | Co-Cr | 25X18H9C2 |
|--------------|--|--|---|
| Состав, ат.% | Ni – 72 Cr – 12 Mo – 9 Co – 3 Ti – 2 Остальные примеси менее 1 % | Co – 67 Cr – 27 Ni – 2 Mo – 2 Mn – 0,5 Si – 0,5 Fe – 0,5 C – 0,2 Остальные примеси менее 0,1% | Fe – 71 Cr – 18 Ni – 9 Mn – 1,5 Si – 0.2 C – 0,25 Остальные примеси менее 0,1% |

Краевые углы смачивания определялись по методике, изложенной в разделе 2.4 настоящей работы. Результаты исследований в виде политерм краевых углов смачивания чистого свинца на подложках никель-хром, кобальт-хром и стали 25X18H9C2 представлены на рисунке 4.2. Из сравнения температурных зависимостей краевых углов смачивания свинца на разных подложках следует,

что свинец имеет наименьшие значения краевых углов смачивания на стали 25Х18Н9С2. Однако, даже при температурах выше 970 К, смачивание ($\theta < 90^\circ$) не достигается, что определяется наличием на поверхности расплава свинца оксидной плёнки.

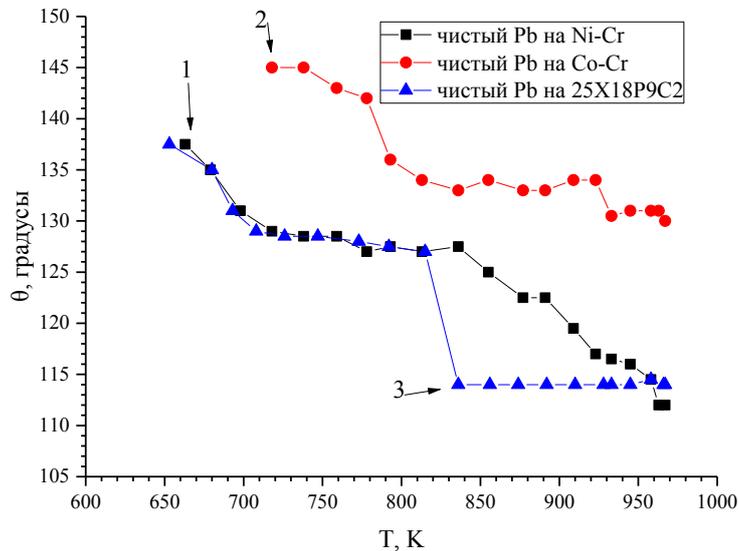


Рисунок 4.2 – Политермы углов смачивания чистым Pb подложек из Ni-Cr (1), Co-Cr (2) и нержавеющей стали 25Х18Н9С2 (3) [106,107].

При добавлении 0,18 ат.% натрия характер взаимодействия меняется существенно. На политермах краевых углов смачивания не зависимо от подложки проявляются «пороги» смачивания. Во всём изученном интервале температур наименьшие значения краевых углов смачивания наблюдаются соответственно на подложке из нержавеющей стали. Вместе с тем, значения краевых углов смачивания остаются больше 90 градусов. Это означает, что не имеет место переход к смачиванию, несмотря на добавки поверхностно - активного натрия и нагрев практически до 1050 К.

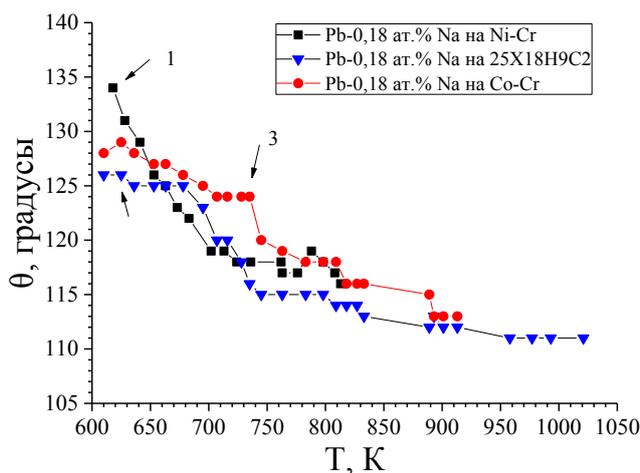


Рисунок 4.3 – Политермы углов смачивания расплавом Pb-0,18 ат.% Na подложек из Ni-Cr (1), нержавеющей стали 25X18H9C2 (2) и Co-Cr (3) [106,107].

Увеличение концентрации поверхностно активного натрия до 0,214 ат.% (рисунок 4.4.), как и в предыдущем случае, не привело к уменьшению краевых углов смачивания до значений меньших 90 градусов. Таким образом, даже увеличение концентрации натрия в свинце до 0,214 ат.% не приводит к переходу в режим смачивания ($\theta < 90$ градусов).

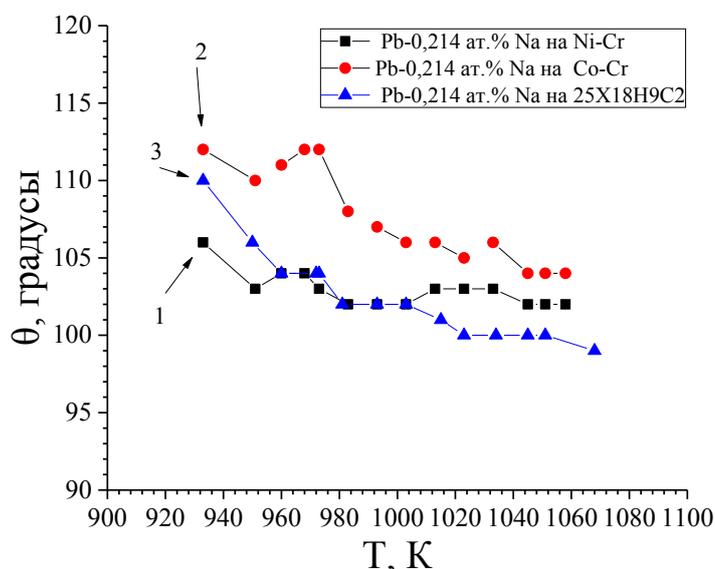


Рисунок 4.4 – Политермы углов смачивания расплавом Pb-0,214 ат.% Na подложек из Ni-Cr (1), Co-Cr (2) и нержавеющей стали 25X18H9C2 (3) [106,107].

Из анализа политерм на рисунках 4.2–4.4 видно, что с увеличением концентрации натрия в расплаве существенно уменьшаются значения краевых углов смачивания. Так же, на политермах обнаруживаются «пороги» смачивания, что связано с характером взаимодействия расплава с подложкой. В изученном концентрационном интервале не наблюдается перехода к режиму смачивания (когда краевые углы имеют значения меньше 90 градусов). Эти результаты свидетельствуют о наличии на поверхностях исследованных расплавов устойчивых оксидных плёнок. Такой вывод подтверждается результатами микроструктурного, химического (сканирующим электронным микроскопом Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа) и спектроскопических (СЭМ, РФЭС, ОЭС) исследований проведенных нами и представленных в разделах 4.3 и 4.4.

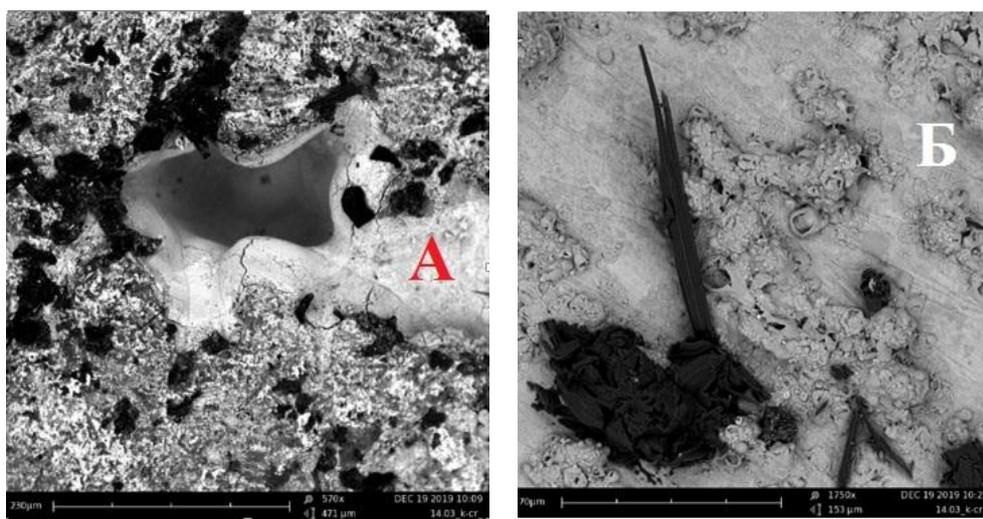
4.3. Результаты микроструктурного, химического и электронно-спектроскопического анализа областей контакта расплавов свинец – натрий с поверхностями Co-Cr и Ni-Cr

Микроструктурные, химические и электронно-спектроскопические исследования области контакта расплавов Pb-Na с твёрдыми металлическими поверхностями Co-Cr, Ni-Cr образцы были исследованы на наличие микроструктурных и фазовых изменений с помощью сканирующего электронного микроскопа Phenom (FEI) (ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт» г. Владикавказ).

Результаты исследования морфологии и состава областей контакта изученных подложек и расплавов показывают, что на поверхностях подложек проявляется наличие игольчатых образований – фаз с содержанием натрия и дендритов. При изучении элементного состава образцов выявлено, что в поверхностном слое натрий не обнаруживается при малом содержании

последнего в изученных расплавах, но видно, что даже такое малое содержание натрия в расплаве заметно влияет на морфологию поверхности.

На рисунках 4.5 – 4.7 представлены фотографии (с увеличениями соответственно 570, 1750, 2750, 3200 и 4600 крат) подложки Co-Cr после контакта с ней расплава свинца с содержанием 0,214 ат.% натрия. На подложке образуются ленточные структуры с вкраплениями игольчатых структур. Такой характер образующихся структур определяется влиянием натрия, содержащегося в расплаве.



а)

б)

Рисунок 4.5 – Морфология поверхности подложки из Co-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na: А - увеличение 570 раз; Б - увеличение 1750 раз.

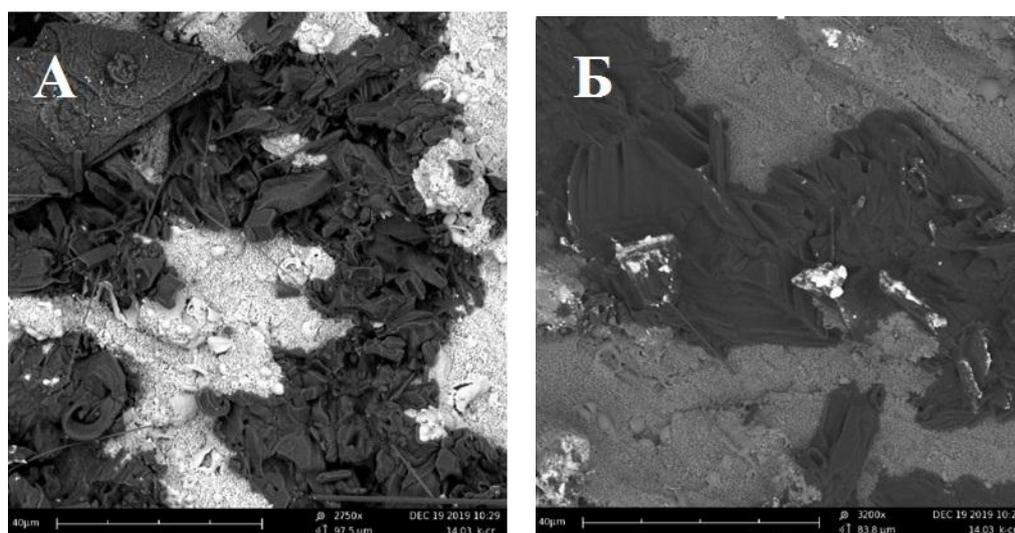
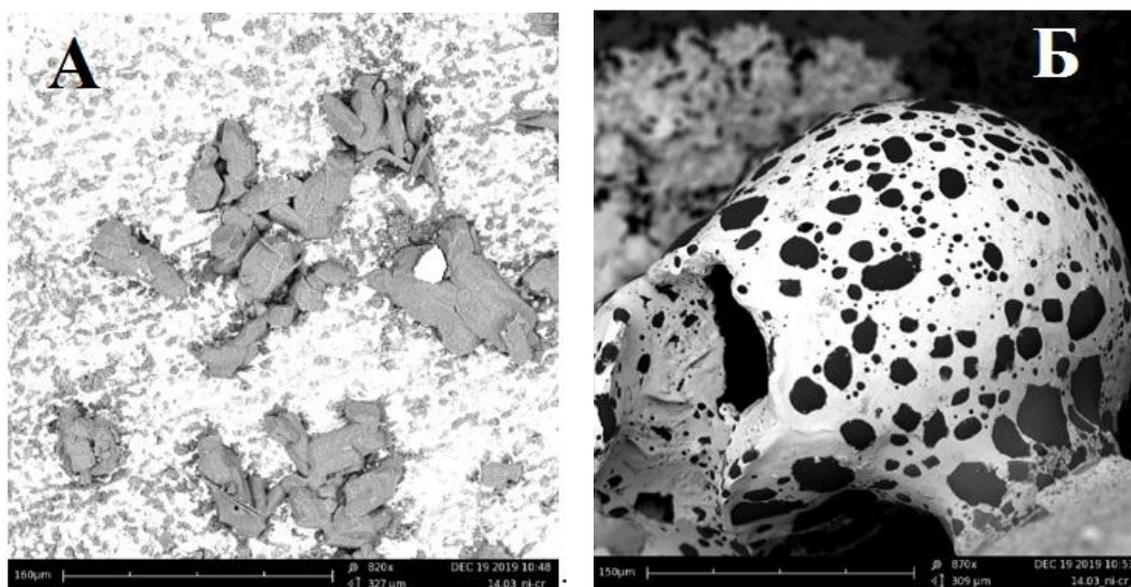


Рисунок 4.6 – Морфология поверхности подложки из Co-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na: А - увеличение 2750 раз; Б - увеличение 3200 раз.



Рисунок 4.7 – Морфология поверхности подложки из Co-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na (увеличение 4600 раз).

Несколько иной характер имеют структуры образующиеся при кристаллизации сплавов Pb-0,214 ат.%, после их контакта с поверхности подложки из Ni-Cr (рисунки 4.8 – 4.10)



а)

б)

Рисунок 4.8 – Морфология поверхности подложки из Ni-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na: А -увеличение 820 раз; Б - увеличение 870 раз.

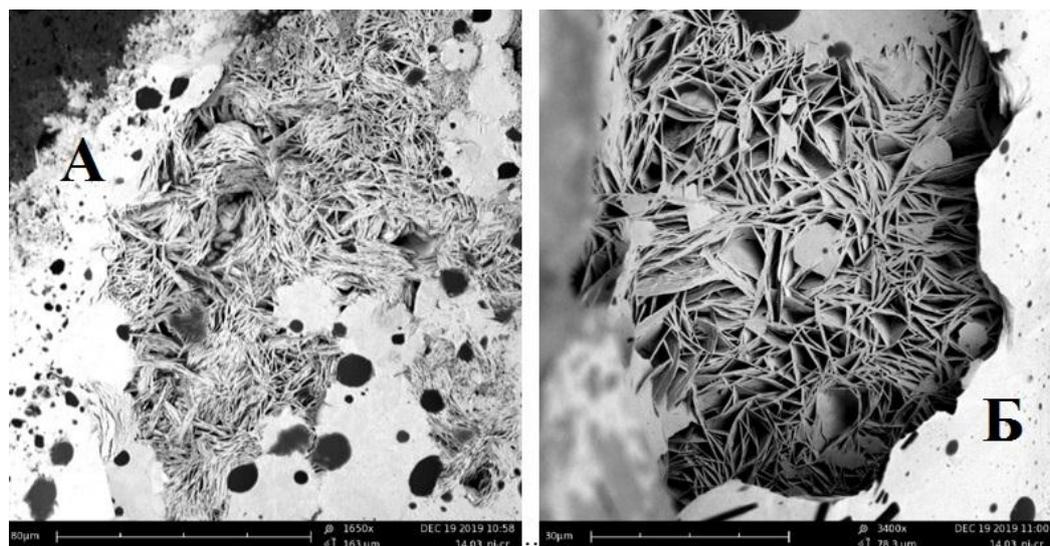


Рисунок 4.9 – Морфология поверхности подложки из Ni-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na: А – увеличение 1650 раз; Б – увеличение 3400 раз.



Рисунок 4.10 – Морфология поверхности подложки из Ni-Cr после контакта с расплавом Pb-0,214 ат.% Na (увеличение 880 раз).

Из сравнения фотографий видно, что в расплавах Pb-Na, закристаллизованных на подложках Ni-Cr, образуются игольчатые структуры, что является следствием образования фаз с содержанием натрия.

Морфология и элементный состав этих образцов исследованы нами так же и на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3LMH с EDX микрозондом для химического анализа в лаборатории ФГБОУ Кабардино-

Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик) [109].
Результаты анализа представлены на рисунках 4.11–4.29.

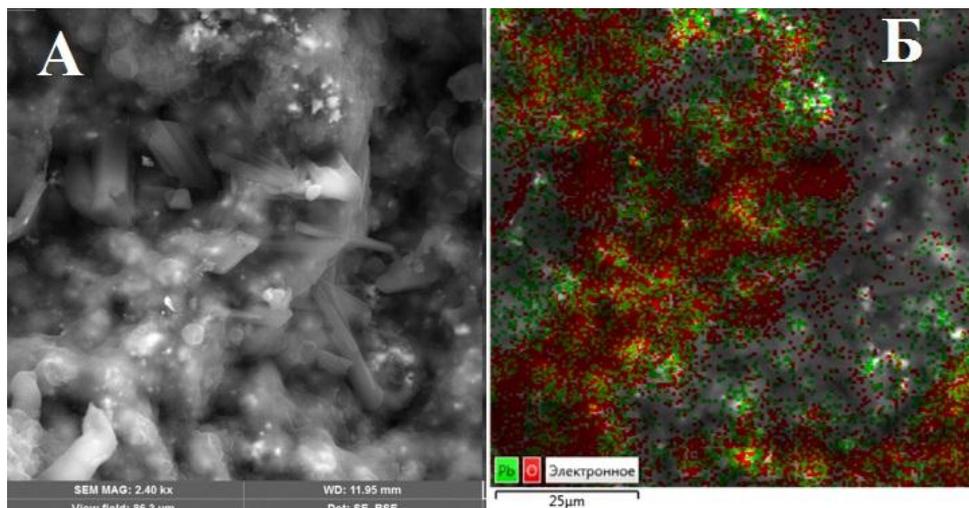


Рисунок 4.11 – Морфология (А) и карта химических элементов поверхности (Б) капли расплава Pb-0,18 ат.% Na (увеличение 2400 раз)

Карта химических элементов показывает наличие в поверхностном слое расплава Pb-0,18 ат.%Na, в основном, свинца и кислорода. При этом необходимо отметить, что их распределение в поверхностном слое неравномерное, а сам поверхностный слой неоднороден. Естественно предположить, что фиксируемый в поверхностном слое в большом количестве кислород входит, в основном, в состав оксидов свинца. И количественный анализ (рисунок 4.12) это подтверждает. Как видно из суммарного спектра карты свинец определяется на уровне 33,6 весовых %, а кислород на уровне 66, 4 весовых%.

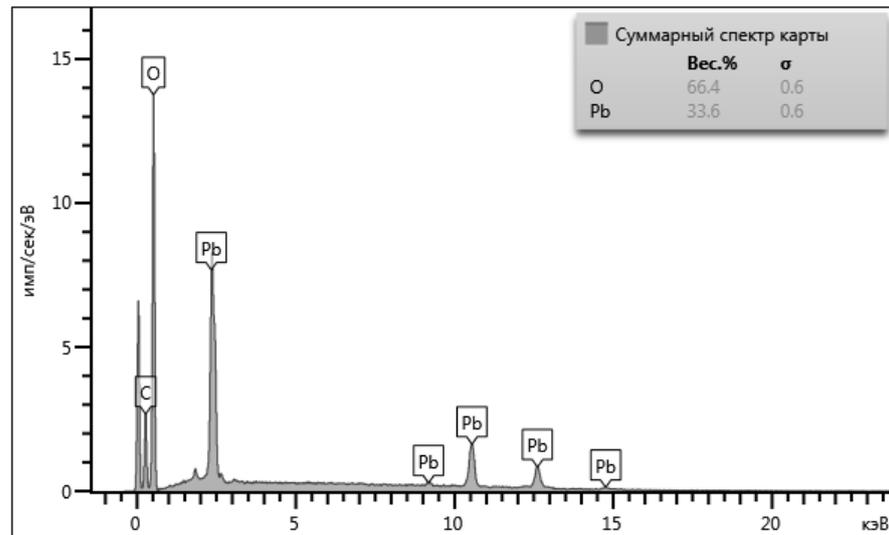


Рисунок 4.12– Количественный анализ расплава Pb-0,18 ат.% Na данной области.

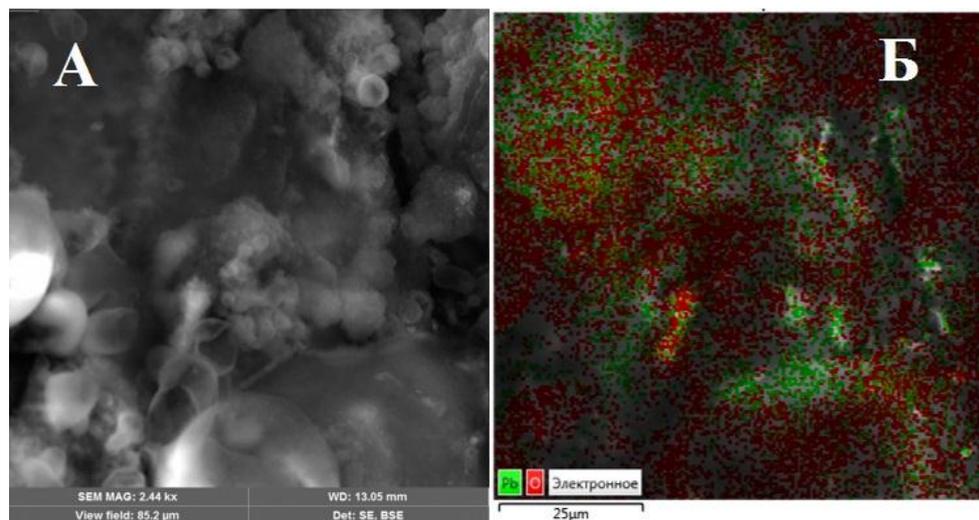


Рисунок 4.13 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) поверхности капли расплава Pb-0,18 ат.% Na (увеличение 2440 раз)

При выборе другой области поверхности мы получаем иное соотношение регистрируемых элементов. Результаты химического анализа этой области представлены на рисунке 4.14. В этом случае соотношение другое – свинца содержится 33 вес.%, а кислорода 67 вес.%.

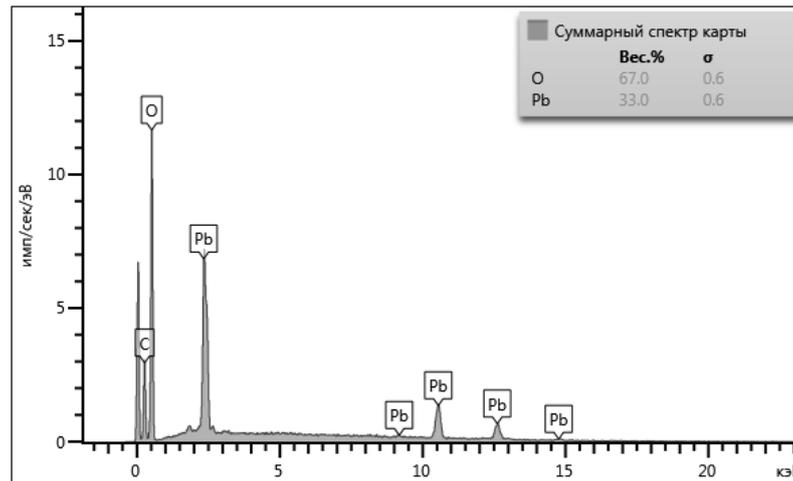


Рисунок 4.14– Количественный анализ расплава Pb-0,18 ат.% Na данной области.

Из рисунков 4.11б и 4.13б можно увидеть, что поверхность исследуемых образцов насыщена кислородом, входящим в состав оксидов свинца. Это свидетельствует о том, что поверхность исследованного сплава подверглась сильному окислению. Можно заметить, что во всех проанализированных случаях заметны неоднородность поверхности, неравномерное распределение элементов в поверхностном слое и его полислойность. Это следует из анализа представленных на рисунках 4.15б, 4.19б, 4.21б, 4.23б, 4.25б, 4.28б многослойных изображений исследованных областей. Как видно из фото на рисунках 4.15 – 4.18 увеличение содержания натрия в свинце до 0,203 ат. % заметно сказывается на морфологии поверхности капли расплава.

Такой же результат мы получаем при химическом анализе этой области, что очень хорошо представлено на рисунках 4.16. Кроме того, при добавлении в расплав 0,203 ат.% натрия, в составе поверхности расплава фиксируется появление кальция и углерода (4.16).

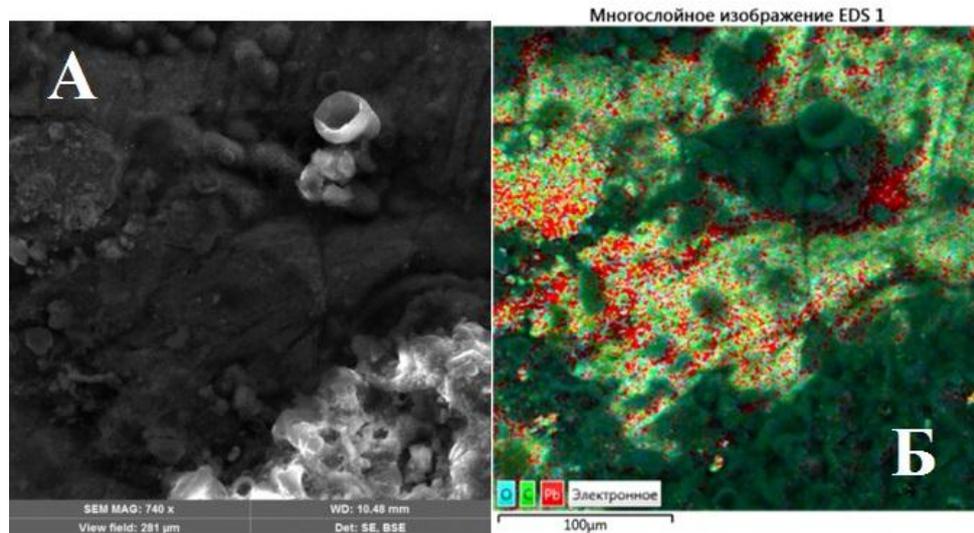


Рисунок 4.15 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) поверхности капли расплава Pb-0,203 ат.% Na (увеличение 740 раз).

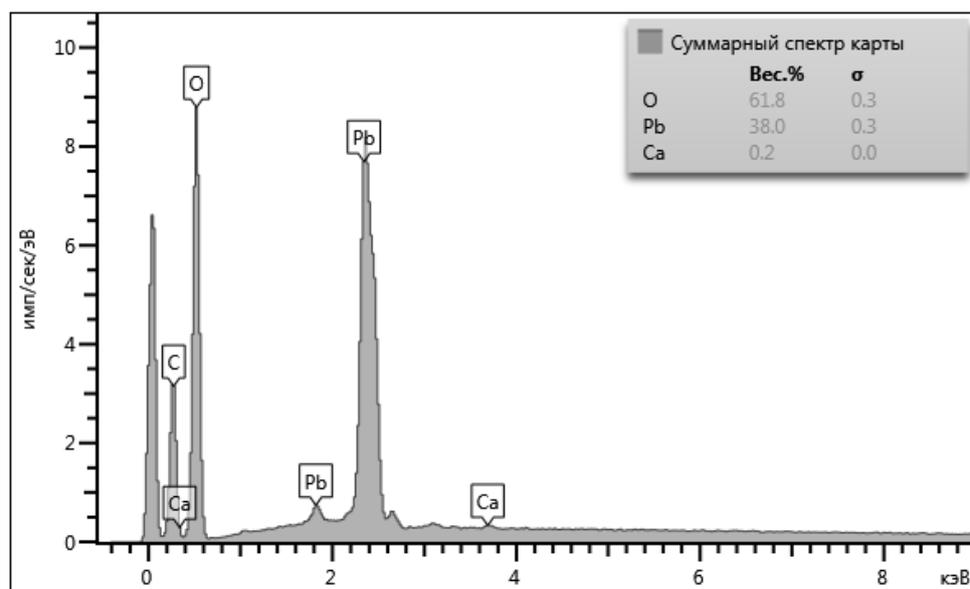


Рисунок 4.16 – Количественный анализ расплава Pb-0,203 ат.% Na в области, представленной на рисунке 4.15.

Таким образом, химический анализ структурного образования на капле расплава показал, что в поверхностном слое исследованной капли расплава фиксируется большое количество кислорода, входящего в состав окислов свинца и натрия, а так же фиксируются углерод и кальций (рисунок 4.16).

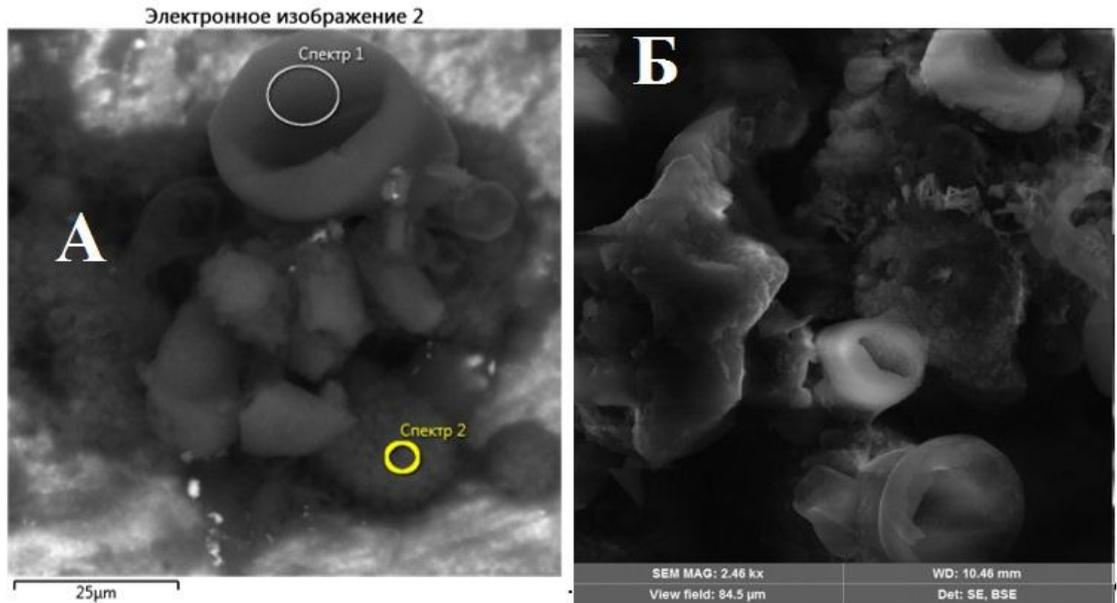


Рисунок 4.17 – Морфология поверхности капли расплава Pb-0,203 ат.% Na (увеличение 1740 раз (А) и 2480 раз (Б))

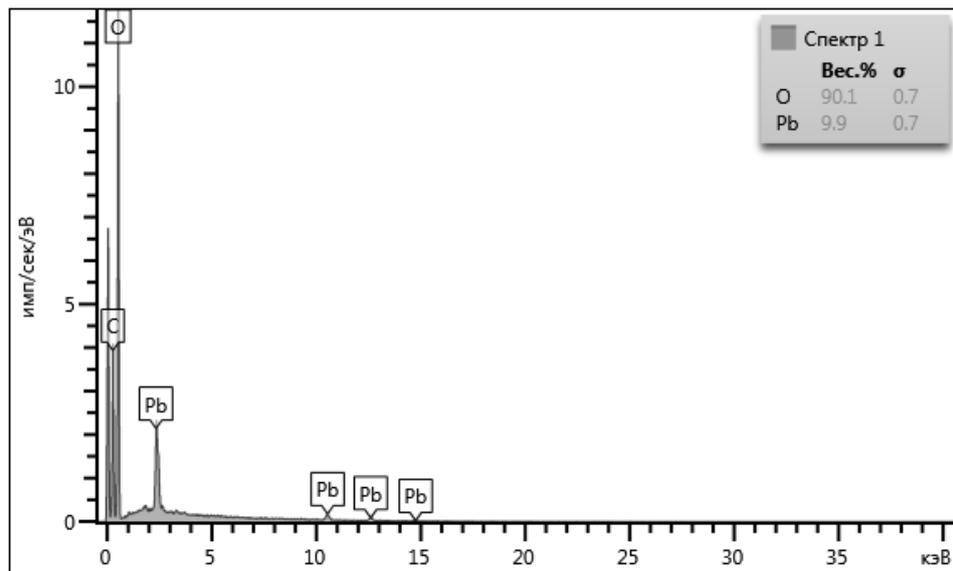


Рисунок 4.18а – Количественный анализ расплава Pb-0,203 ат.% Na в области, представленной на рисунке 4.17а.

Количественный анализ при этом даёт нам соотношения кислорода и свинца на поверхности соответственно – 90,1 вес. % и 9,9 вес. %

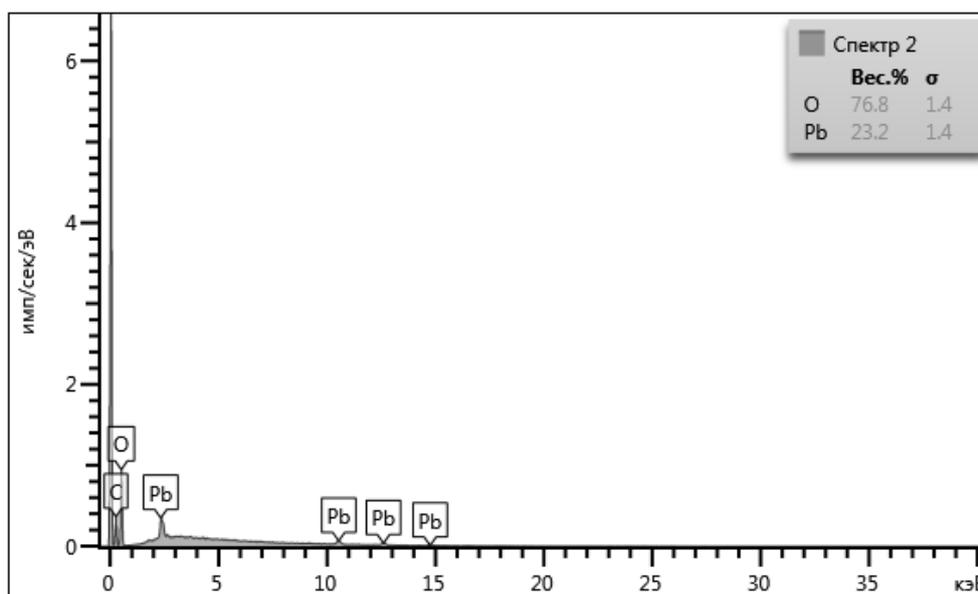


Рисунок 4.18б – Количественный анализ расплава Pb-0,203 ат.% Na в области, представленной на рисунке 4.17б.

Повышение содержания натрия всего на 0,011 ат. % сильно меняет морфологию и состав поверхностного слоя (рисунки 4.19 – 4.22). Так соотношения кислорода и свинца в поверхностном слое меняются и составляют при содержании натрия в объёме расплава соответственно 76,8 вес.% и 23,2 вес.%. Более того, и из анализа результатов приведенных на рисунке 4.19б следует вывод о полислойности поверхностных слоёв изученных межфазных границ и неравномерном распределении фиксируемых химических элементов и соединений на этой границе. Таким образом, подтверждаются выводы, сделанные на основании исследований плотности и поверхностного натяжения исследованных расплавов о полислойности поверхностных слоёв. Кроме того дальнейшее увеличение содержания натрия, как показывает анализ, после взаимодействия расплава Pb-0,214 ат.% Na с подложкой на поверхности исследуемой подложки продолжают доминировать свинец и кислород, но уже определяются Ca, Ni, Cr и Fe, однако не фиксируется натрий. Это означает, что поверхностно-активный натрий не является межфазно активным. Данный

результат является весьма важным. Его необходимо учитывать при разработке различных технологий и подборе металлических теплоносителей.

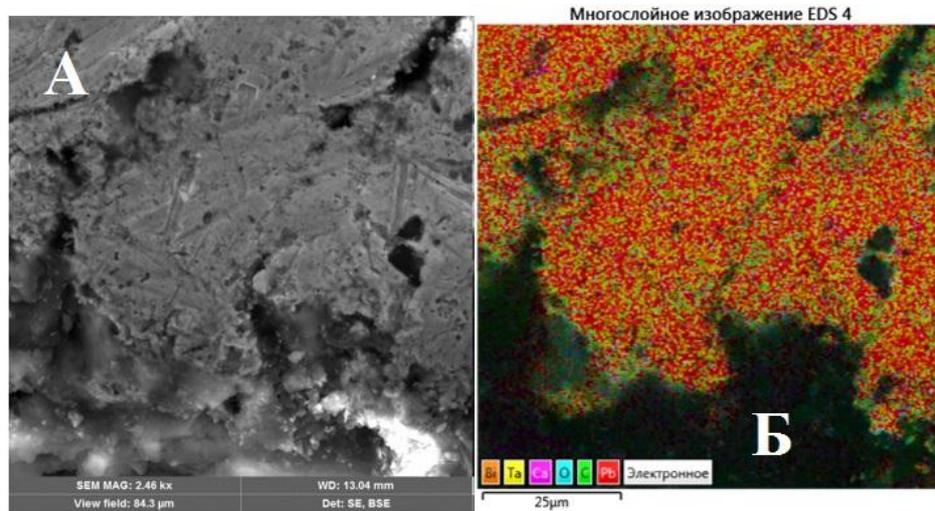


Рисунок 4.19 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) расплава Pb-0,214 ат.% Na на подложке Ni-Cr при увеличении 2460 раз (место контакта подложки и капли расплава)

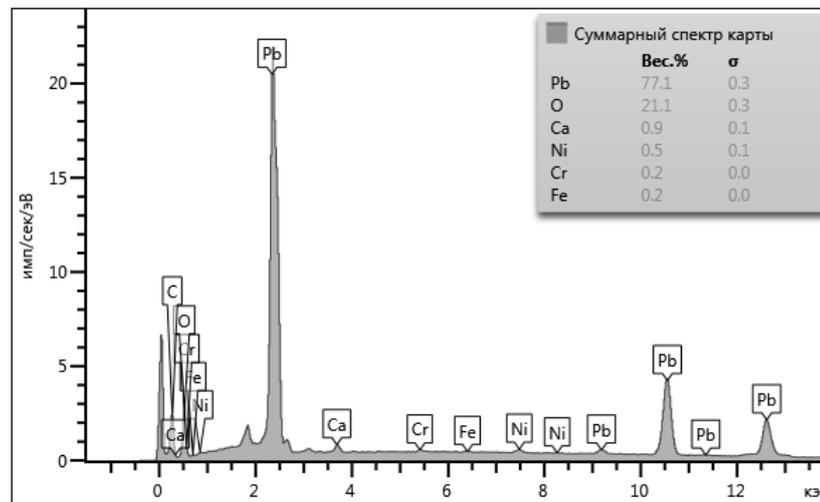


Рисунок 4.20 – Количественный анализ расплава Pb-0,214 ат.% Na в области, представленной на рисунке 4.19.

На рисунке 4.20 приведены результаты количественного анализа капли расплава на подложке Co-Cr в области представленной на рисунке 4.19. Как следует из результатов анализа, суммарный спектр карты химических элементов содержит Pb, O, Cr, Ca, Ni и Fe. Причём свинец находится в пяти различных состояниях, а никель, железо и хром находятся в трёх различных состояниях каждый. При этом свинец и кислород в сумме составляют 98,2 весовых %.

Вместе с тем, хорошо известно, что щелочные металлы, в частности натрий, подвержены интенсивному окислению [100, 128-131, 137-142]. Из сравнения рисунка 4.8 и 4.19 можно заключить, что игольчатые образования больше не обнаруживаются на подложке.

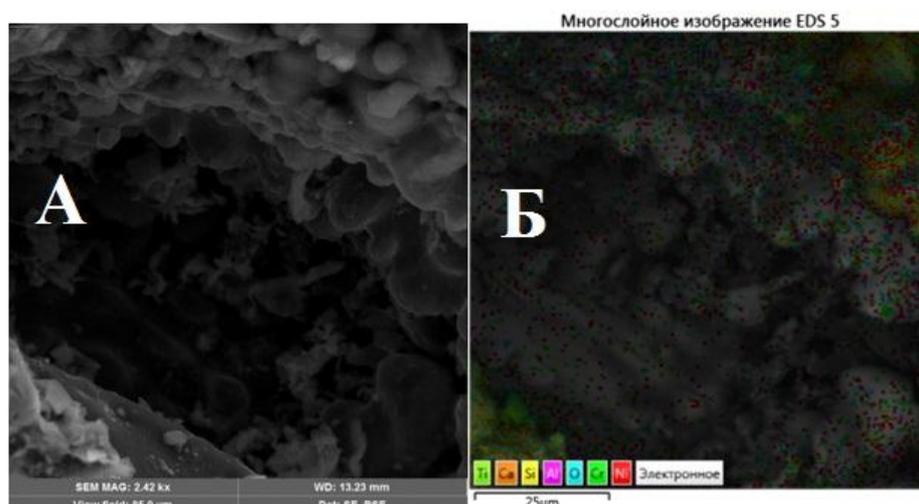


Рисунок 4.21 – Морфология (А) карта химических элементов (Б) и расплава Pb-0,214 ат.% Na на подложке Ni-Cr при увеличении 2420 раз (место контакта подложки и капли расплава)

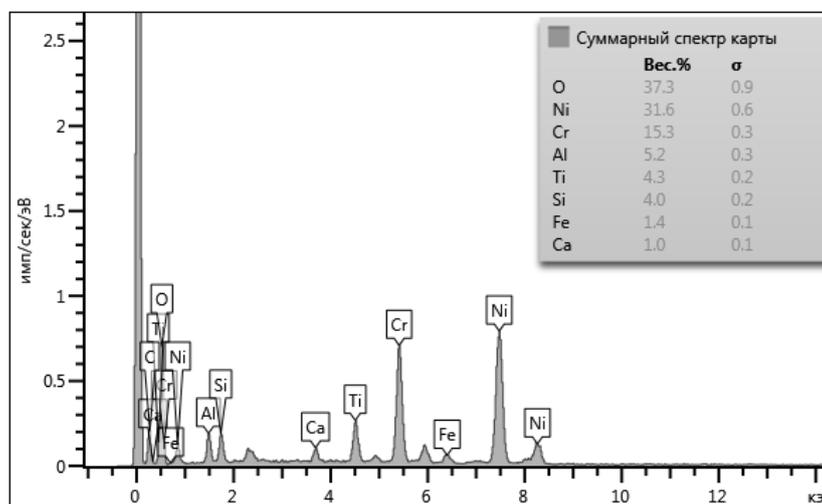


Рисунок 4.22 – Количественный анализ расплава Pb-0,214 ат.% Na в области, представленной на рисунке 4.21.

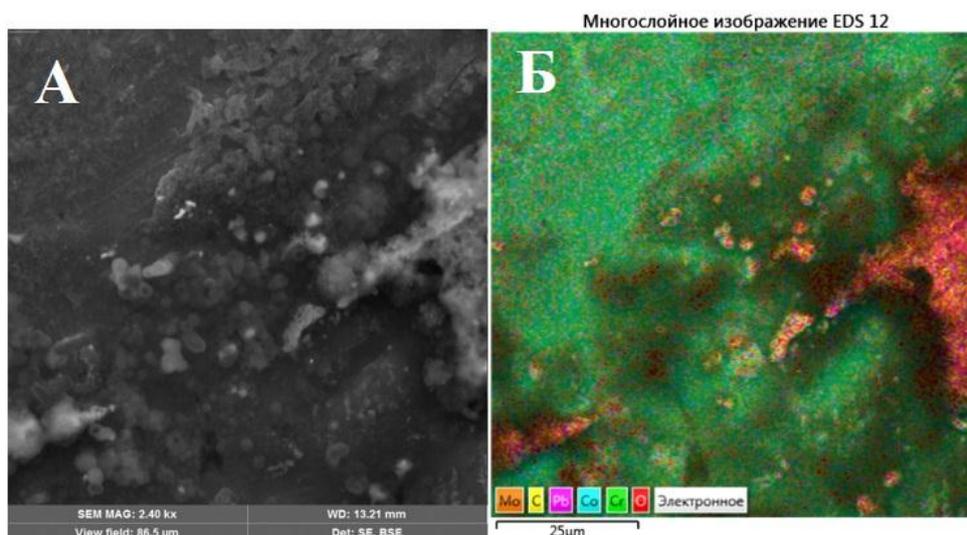


Рисунок 4.23 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) данной области расплава Pb-0,249 ат.% Na на подложке Co-Cr при увеличении 2400 раз (место контакта подложки и капли расплава)

Морфология области контакта расплава Pb-0,249 ат.% с подложкой Co-Cr с увеличением 2400 раз (рисунок 4.23а) приведена вместе с картой химических элементов этой же области (рисунок 4.23б). Легко видеть, что поверхность неоднородная и многослойная с неравномерным распределением элементов и химических соединений как по поверхности так и по глубине.

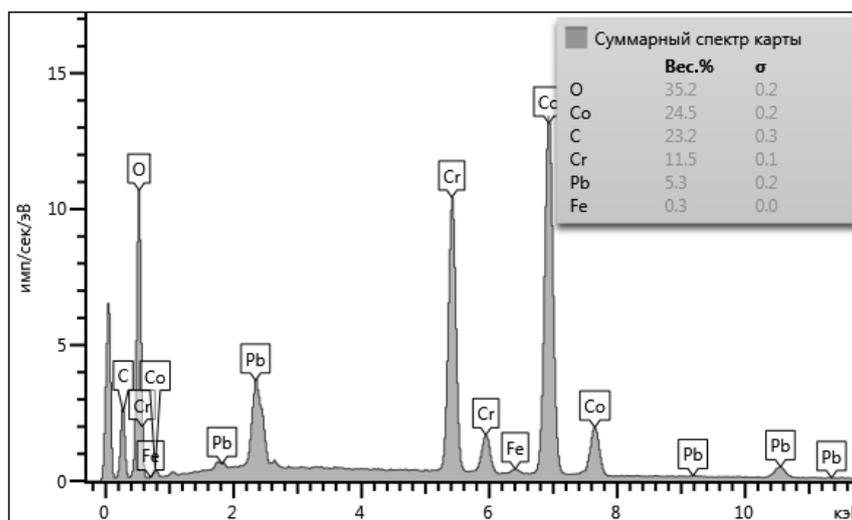


Рисунок 4.24 – Количественный анализ расплава Pb-0,249 ат.% Na (после контакта с подложкой Co-Cr) в области представленной на рисунке 4.23.

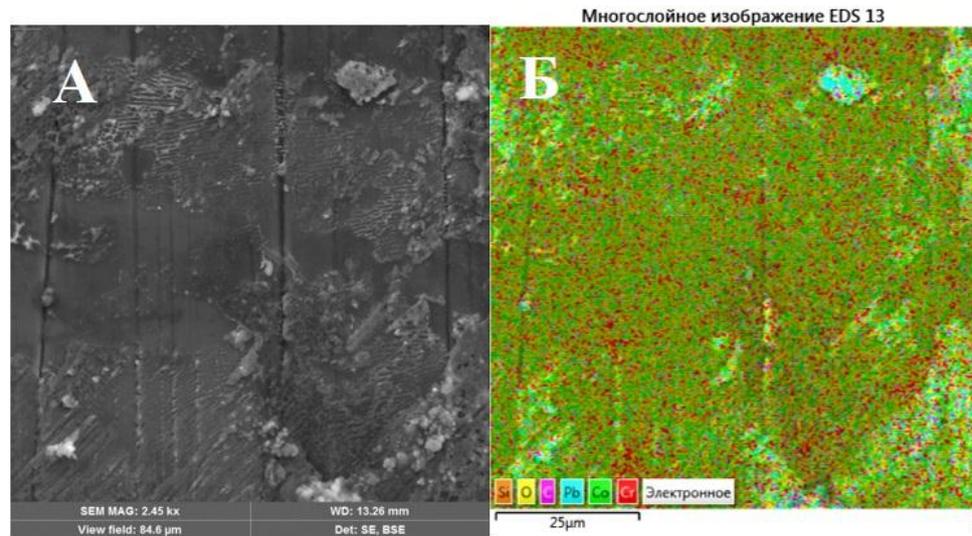


Рисунок 4.25 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) подложки Co-Cr при увеличении 2450 раз (место контакта подложки и капли расплава Pb–0,249 ат.% Na)

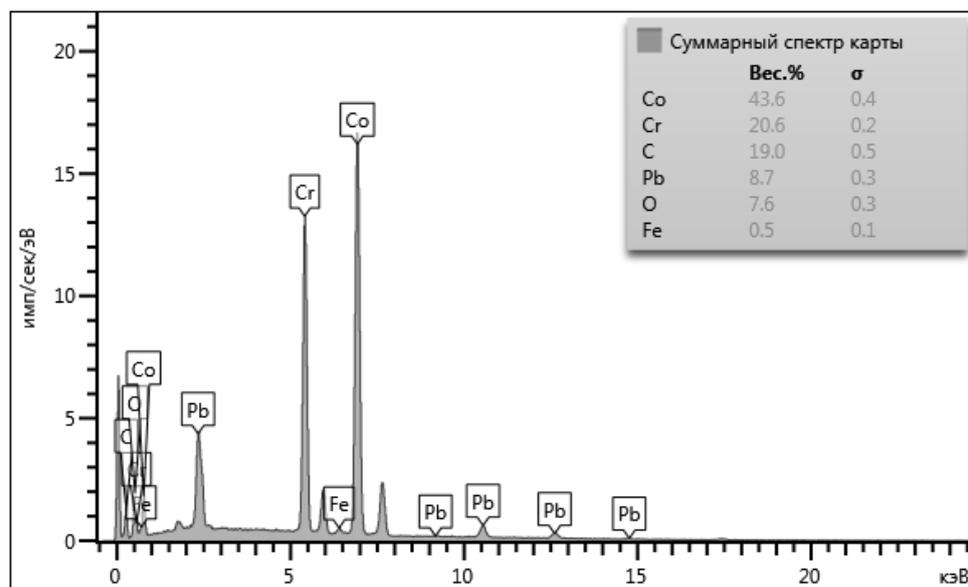


Рисунок 4.26 – Количественный анализ расплава Pb-0,249 ат.% Na (после контакта с подложкой Co-Cr) в области, представленной на рисунке 4.25.

Т.к. при исследовании морфологии поверхности подложки Co-Cr обнаружено, что на поверхности контактировавшей с подложкой каплей расплава с содержанием натрия 0,249 ат.%, свинец содержится в относительно малых количествах (рисунки 4.24 и 4.26) появилась необходимость в изучении

распределения компонентов состава расплава в поперечном разрезе исследуемой подложки (рисунки 4.27а и 4.27б).

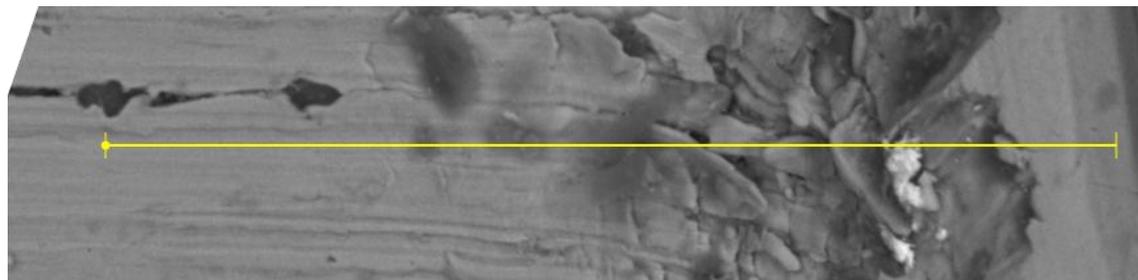


Рисунок 4.27а – Морфология поперечного разреза подложки из Co-Cr после взаимодействия с расплавом Pb-0,249 ат.% Na (место контакта с каплей расплава) (увеличение 400 раз)

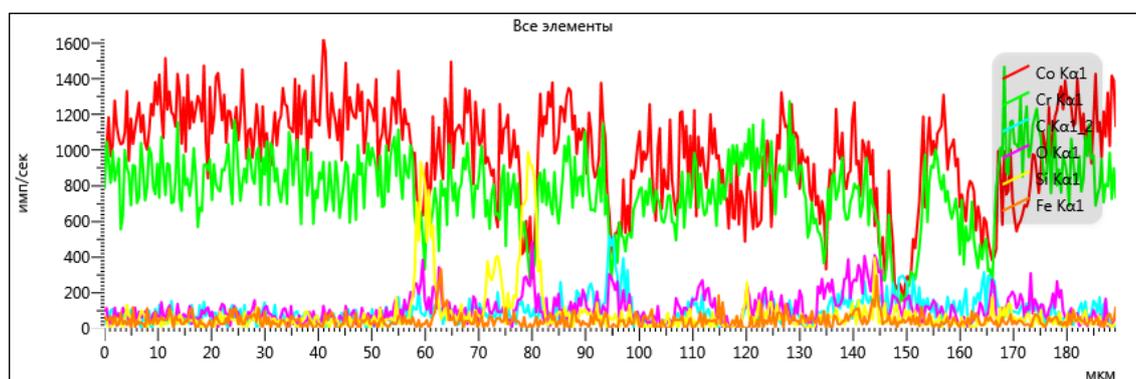


Рисунок 4.27б – Количественный анализ состава поперечного разреза подложки из Co-Cr после взаимодействия с расплавом Pb-0,249 ат.% Na (место контакта с каплей расплава).

Из рисунков 4.27а и 4.27б видно, что в поперечном разрезе отсутствуют как свинец, так и натрий. Это указывает на то, что расплав Pb-0,249 ат.% Na не взаимодействует с подложкой. А содержание других элементов на предыдущих рисунках, определяется химическим составом исследуемых подложек (таблица 4.1). При дальнейшем повышении концентрации натрия в расплаве заметно меняется морфология поверхности (рисунок 4.27а).

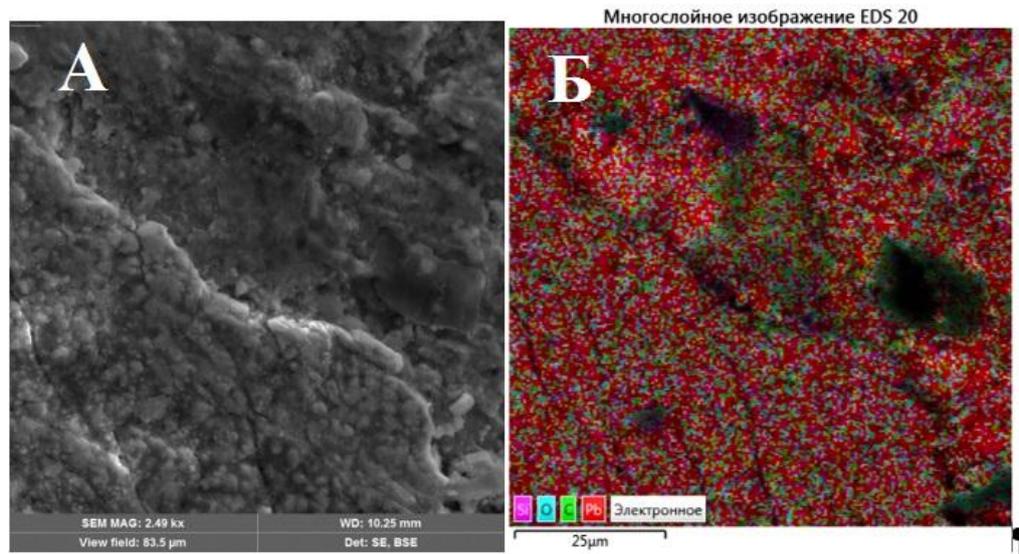


Рисунок 4.28 – Морфология (А) и карта химических элементов (Б) поверхности подложки расплава Pb-0,46 ат.% Na после контакта с подложкой Co-Cr при увеличении 2490 раз

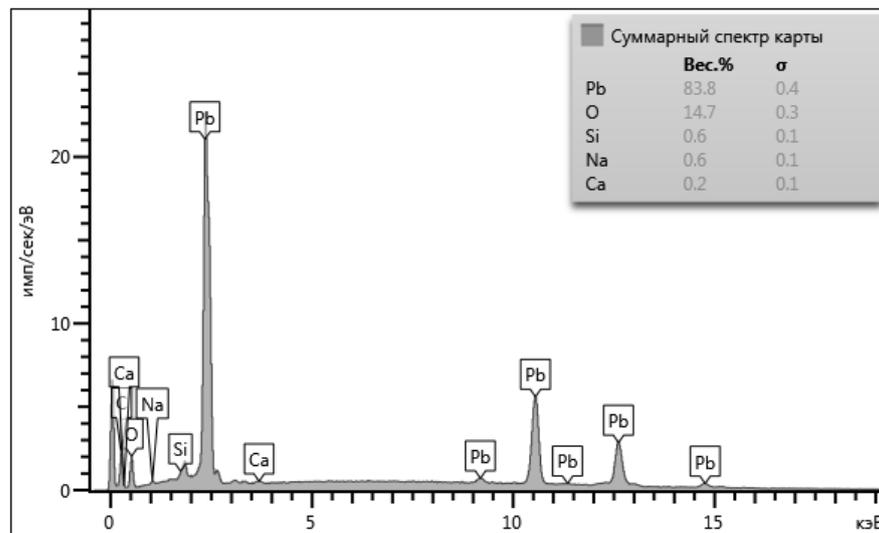


Рисунок 4.29 – Количественный анализ поверхности капли расплава Pb-0,46 ат.% Na после контакта с подложкой Co-Cr в области, представленной на рисунке 4.28.

Увеличение содержания натрия до 0,46 ат.% меняет распределение элементов в поверхности и её морфологию (рисунки 4.28 и 4.29). Поверхность становится более однородной с практически равномерным распределением по ней

химических элементов. Количественный анализ этой области показал, что состав поверхности для сплава Pb-0,46 ат.% Na идентичен составу поверхности расплава Pb-0,249 ат.%Na. В поверхности регистрируются свинец в четырёх состояниях и также кислород, натрий, кальций. Появляются следы кремния. Однако уже меняется соотношения концентрации свинца и кислорода. Доля свинца увеличивается и становится равной 83,8 вес.%, а кислорода уменьшается до 14,7 вес.%. В сумме эти два элемента в поверхности изученного состава составляют 98,5 вес.%.

В случае контакта расплава свинца с содержанием натрия 0,46 ат.%, химический анализ показал уже присутствие незначительного количества натрия на подложке Co-Cr (рисунок 4.29). Это означает, что в системе расплав Pb-0,46 ат.%Na на подложке Co-Cr натрий уже проявляет межфазную активность.

Выводы по четвертой главе

1. В процессе установления связей между контактирующими фазами на их границе раздела меняется межфазное натяжение, которое проходя через минимум, выходит со временем к статическому значению.

2. Расплавы Pb-Na не смачивают ($\theta > 90^\circ$) подложки из Ni-Cr, Co-Cr, 25X18H9C2.

3. На политермах краевого угла смачивания расплавами Pb-Na подложек из Ni-Cr, Co-Cr, 25X18H9C2 обнаруживаются пороги смачивания, что связано с наличием на поверхностях расплавов оксидных плёнок и характером взаимодействия капли расплава с подложками.

4. При исследовании морфологии подложек из Ni-Cr, Co-Cr и стали 25X18H9C2 после взаимодействия с расплавами Pb-Na различного состава на поверхностях исследованных объектов обнаружены образования, преимущественно, состоящие из оксида свинца.

5. После взаимодействия расплава Pb-0,46 ат.% Na с подложкой Co-Cr в области контакта фиксируется незначительное количество натрия, что служит доказательством проявления межфазной активности натрия уже при его содержании в объёме расплава равном 0.46 ат.%.

6. На политермах угла смачивания Pb-Na подложек из Ni-Cr, Co-Cr, 25X18H9C2 обнаруживаются пороги смачивания, что связано с наличием оксидных плёнок на поверхностях расплавов и характером взаимодействия капли расплава с подложками.

Глава 5. Смачиваемость расплавами на основе свинца и алюминия поверхностей алюминия, меди, конструкционных и реакторных сталей.

5.1. Температурные зависимости углов смачивания расплавами свинец – никель поверхностей алюминия и меди

В работах [52, 60] изучалось поверхностное натяжение свинца с малыми добавками никеля, где показано, что Ni является инактивной добавкой к свинцу.

Температурная зависимость угла смачивания спрессованных никелевых подложек и никелевых пластинок марки НП-2 расплавом Pb-Ni изучалась в работе [110]. Показано, что смачивание расплавами подложек начинается при 723 К и более. Диаграмма состояния системы никель свинец представлена на рисунке 5.1 Как видно, она характеризуется широкой областью несмешиваемости от 13,8 ат.% Pb до 50 ат.% Pb при температуре 1613 К.

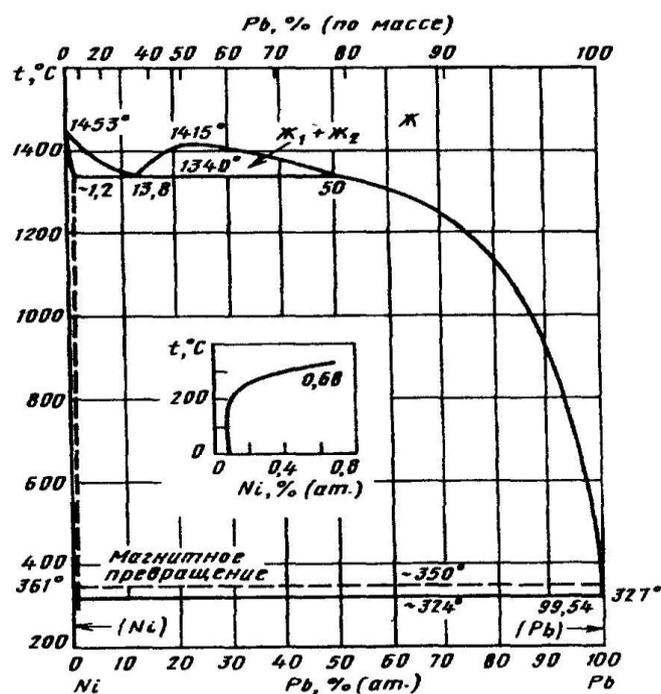


Рисунок 5.1 Диаграмма состояния системы никель – свинец [13].

При $T=1613$ К растворимость свинца в твердом никеле составляет $\sim 1,2$ ат.% [13]. В данной системе имеется также и эвтектическая температура равная 597 К.

Нами была изучена температурная зависимость краевых углов смачивания

расплавами Pb-Ni подложек из алюминия и меди [111,112]. Из анализа политерм краевых углов смачивания сплавами Pb-Ni медных подложек (рисунок 5.2), видно, что все расплавы их смачивают и переход от не смачивания к смачиванию происходит уже при температуре ~640 К. На политерме расплава Pb-0.01 ат.% Ni проявляются два «порога» смачивания: первый при 730 К, второй при 873 К. А расплав Pb-0.03 ат.% Ni при 943 К полностью растекается по подложке. По политерме угла смачивания расплавом Pb-0.05 ат.% Ni – легко определяется температура «порога» смачивания равная $T=653$ К. Так же из рисунка 5.2 видно, что ход политерм краевых углов смачивания Pb с малыми добавками Ni практически совпадает с ходом политермы для чистого Pb на медной подложке.

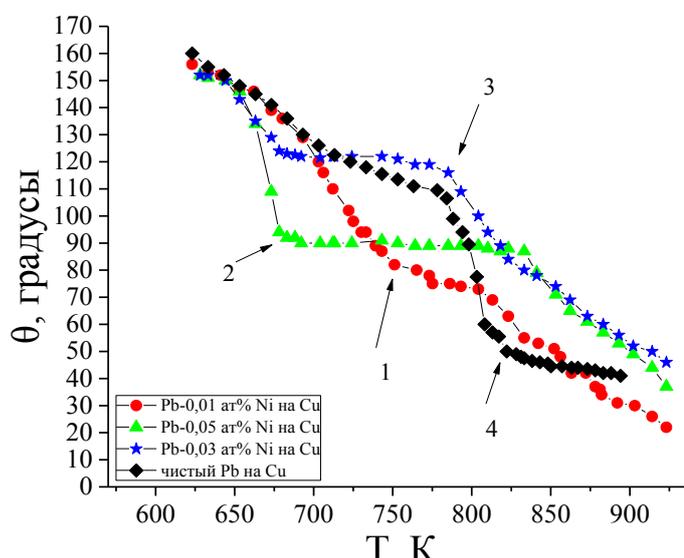


Рисунок 5.2 – Политермы угла смачивания расплавами Pb-Ni и чистым Pb подложки из Cu; 1 - Pb-0,01 ат.% Ni, 2 - Pb-0,05 ат.% Ni, 3 - Pb-0,03 ат.% Ni, 4 – чистый Pb [111].

Во всех случаях обнаруживаются «пороги» смачивания, которые связаны с разрушением оксидных плёнок на поверхностях расплавов. При этом интересным является тот факт, что переход от несмачивания к смачиванию зависит от содержания никеля в расплаве и температуры.

Изучена также температурная зависимость смачивания расплавами Pb-Ni пластин из алюминия.

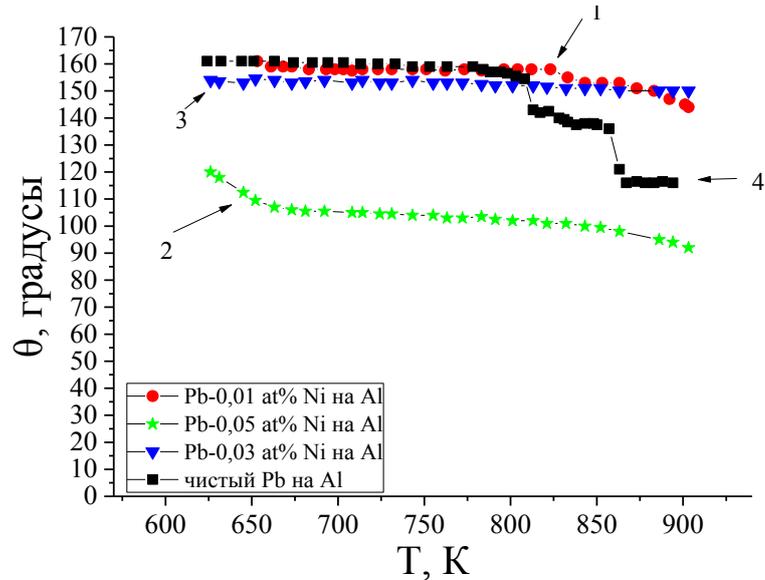


Рисунок 5.3 – Политермы угла смачивания расплавами Pb-Ni и чистым Pb подложки из Al; 1 - Pb-0,01 ат.% Na, 2 - Pb-0,05 ат.% Na, 3 - Pb-0,03 ат.% Na, 4 – чистый Pb [111].

Из рисунка 5.3 видно, что исследованные расплавы не смачивают алюминиевых подложек. Это объясняется тем, прежде всего наличием устойчивой оксидной плёнки на поверхности алюминиевой подложки и тем, что чистый свинец и алюминий имеют широкую область не смешиваемости (рисунок 5.4).

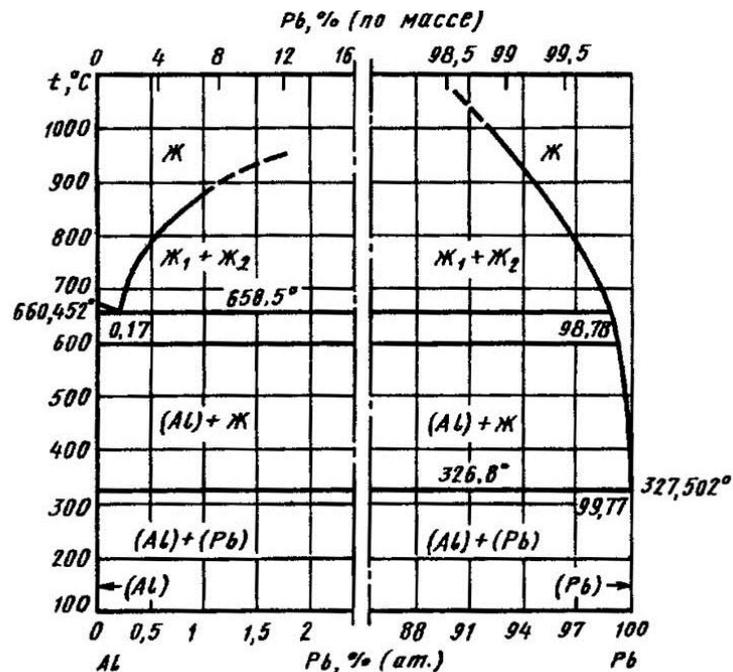


Рисунок 5.4 – Диаграмма состояния системы алюминий-свинец [13].

Но расплав Pb-0.05 ат. % Ni при температуре 623 К “садится” на подложку (рисунок 5.3). При увеличении температуры краевой угол уменьшается. Измерения проводились только до 923 К, поскольку при температуре 933 К алюминиевая подложка плавится.

5.2 Смачиваемость подложек из тугоплавких металлов (Ni-Cr, Co-Cr, Ti и нержавеющей стали 25X18H9C2) расплавами системы алюминий - медь.

Из рисунка 5.5 видно, что расплав Al-39 ат% Cu смачивает подложки Ni-Cr и Co-Cr, нержавеющей стали 25X18H9C2 и Ti. На подложке Ni-Cr переход от не смачивания к смачиванию происходит при $T \sim 1100$ К в то время, как на политерме смачивания подложки Co-Cr данным расплавом имеется «порог» смачивания при $T \sim 1030$ К.

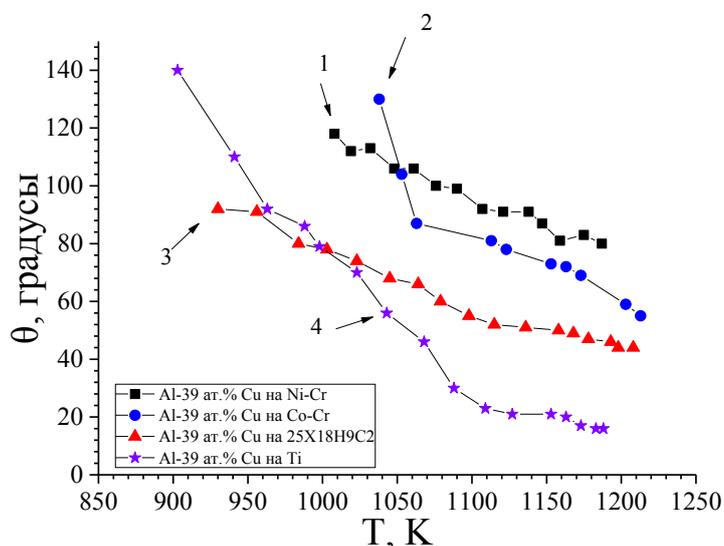


Рисунок 5.5 – Политермы углов смачивания расплавом Al-39 ат.%Cu подложек из 1 - Ni-Cr, 2 – Co-Cr, 3 - нержавеющей стали 25X18H9C2 и 4 – Ti [5].

При $T \sim 1190$ К расплав эвтектики системы Al-Cu полностью растекается на всех исследованных подложках кроме подложки из Ni-Cr (Рисунок 5.6).

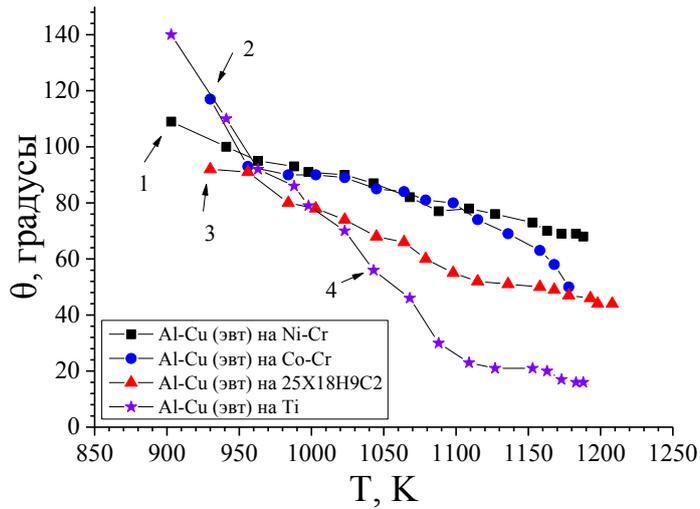


Рисунок 5.6 – Политермы углов смачивания расплавом Al-Cu эвтектического состава подложек из 1 – Ni-Cr, 2 – Co-Cr, 3 - нержавеющей стали 25X18H9C2 и 4 – Ti [5].

На политермах краевых углов смачивания подложек из Ni-Cr и титана расплавом Al-70,2 ат.% Cu проявляются «пороги» смачивания при 925 К и 1025 К соответственно. Из рисунка 5.7 видно, что расплав полностью растекается на всех изученных подложках. Переход от не смачивания к смачиванию происходит в интервале температур от 920 К до 1020 К.

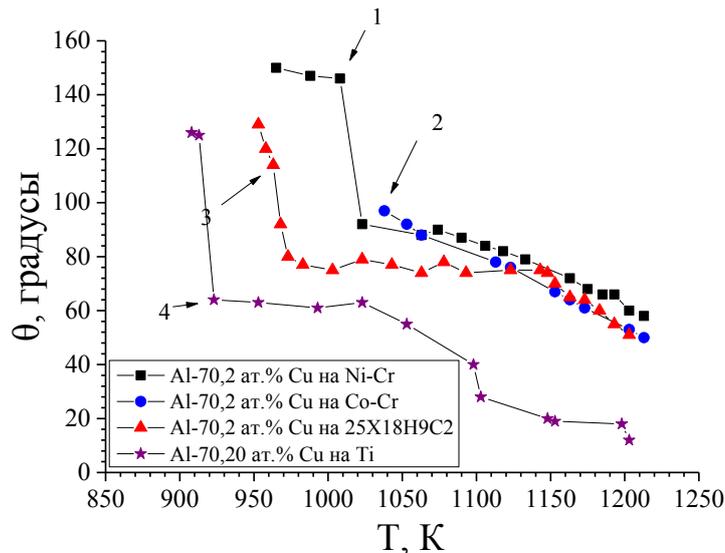


Рисунок 5.7 – Политермы углов смачивания расплавом Al-70,2 ат.%Cu подложек из 1– Ni-Cr, 2 – Co-Cr, 3 - нержавеющей стали 25X18H9C2 и 4 – Ti [5].

5.3. Исследование смачиваемости реакторных сталей свинец-висмутовыми сплавами.

Исследования выполнены в соавторстве с к.ф.-м.н. Камболовым Дзамболатом Аркадьевичем [113-117].

В работе [113] нами исследовалась температурная зависимость краевого угла смачивания пяти марок реакторных сталей расплавами Рb-Vi.

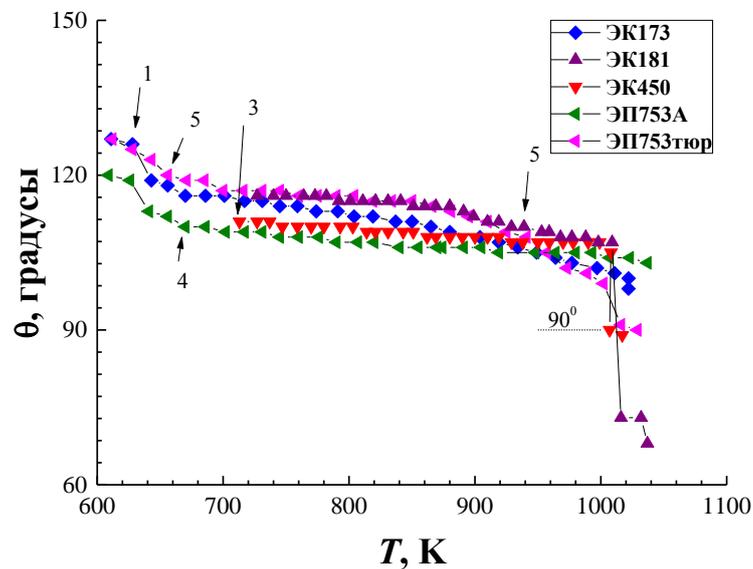


Рисунок 5.8 – Политермы углов смачивания расплавами Рb-10,7 ат.% Vi реакторных сталей марок 1 - ЭК173, 2 - ЭК181, 3 - ЭК450, 4 - ЭП753А, 5 - ЭП753тюр.

Из хода температурных зависимостей краевых углов смачивания (рисунок 5.8) видно, что на политермах θ обнаруживаются пороги смачивания. В случае подложек из сталей ЭК181, ЭК450 и ЭП753А порог смачивания обнаруживается при $T \sim 1000$ К. Это объясняется тем, что при температурах свыше 900 К на сталях разрушаются оксидные пленки хрома.

Результаты исследований температурной зависимости степени смачивания подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т расплавом эвтектического состава

системы свинец – висмут различного приготовления представлены на рисунках 5.9, 5.10, 5.13, 5.14, 5.16, 5.17, 5.18, и 5.19.

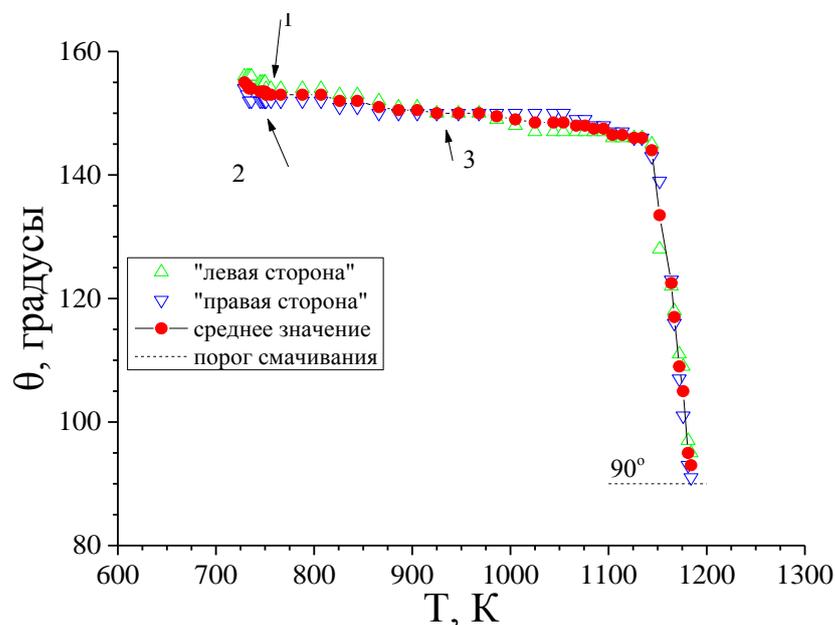


Рисунок 5.9 – Угол смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектикой свинец-висмут (образец №1) при давлении остаточной паровой фазы $\sim 0,01$ Па; 1 – левая сторона; 2 – правая сторона; 3 – среднее значение угла смачивания [118].

Из рисунка 5.9 видно, что в вакууме $\sim 0,01$ Па на политерме угла смачивания стали 12Х18Н9Т расплавом эвтектики свинец-висмут при температурах выше 600 °С наблюдается снижения краевого угла смачивания от 145° до «порога» смачивания (92°), что объясняется, прежде всего, испарением висмута (в условиях вакуума $0,01$ Па) с поверхности расплава.

Для уточнения влияния условий проведения эксперимента на ход политермы угла смачивания опыт был повторен с этим же расплавом, но в инертной атмосфере (гелий марки А, рисунок 5.13) и так же с образцом №2 (рисунок 5.10 – вакуум, рисунок 5.13 – гелий).

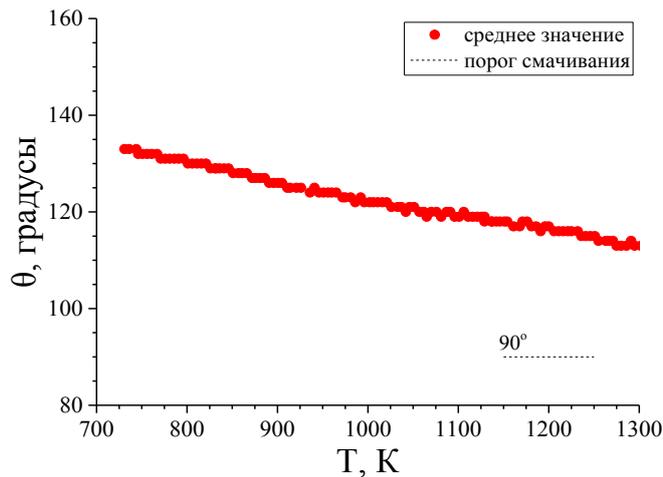


Рисунок 5.10 – Угол смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектикой свинец-висмут (образец №2) при давлении остаточной паровой фазы $\sim 0,01$ Па

Из рисунков 5.9, 5.10 видно, что в изученном интервале температур при давлении остаточной паровой фазы в рабочей камере $\sim 0,01$ Па смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектическим сплавом свинец-висмут не наблюдается. В первом случае (рисунок 5.9) имеется падение угла смачивания, а во втором (рисунок 5.10) изменение угла смачивания монотонно линейное. Таким образом, различие в ходе политерма θ , очевидно, связано с качеством свинец-висмутовой эвтектики.

На рисунке 5.11 представлен результат исследования химического состава свинец-висмутовой эвтектики (образец №2), а на рис. 5.12 – расшифровка состава (рисунок 5.11). Видно наличие фаз свинца, висмута и эвтектики.

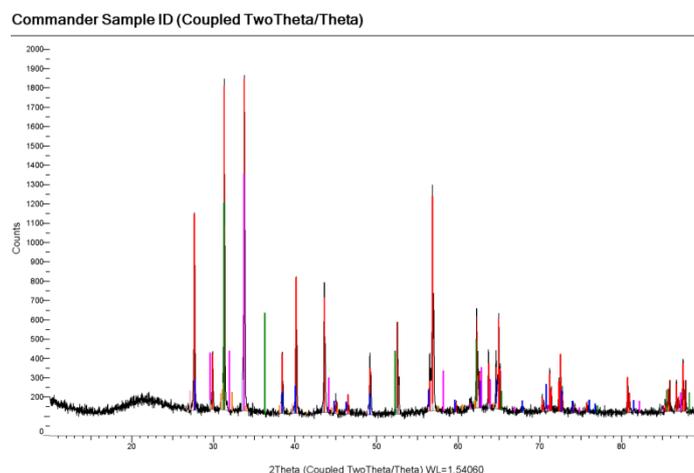


Рисунок 5.11 – Химический анализ образца №2

Таблица 5.1 Расшифровка данных представленных на рисунке 5.11

| Show | Icon | Color | Index | Name | Parent | Scan | Pattern # |
|------|---|---|-------|-----------------------|-----------------|--------------------|-----------------------|
| Yes |  |  | 1 | DIF (10-12-2014.brml) | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | DIF (10-12-2014.brml) |
| Yes |  |  | 2 | PDF 00-002-0518 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 00-002-0518 |
| Yes |  |  | 3 | PDF 01-077-3192 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 01-077-3192 |
| Yes |  |  | 4 | PDF 00-001-0972 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 00-001-0972 |
| Yes |  |  | 5 | PDF 00-026-0215 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 00-026-0215 |
| Yes |  |  | 6 | PDF 01-077-7140 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 01-077-7140 |
| Yes |  |  | 7 | PDF 01-077-7141 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 01-077-7141 |
| Yes |  |  | 8 | PDF 00-001-0688 | Pattern List #3 | 10-12-2014.brml #1 | PDF 00-001-0688 |

| Compound Name | Formula | Y-Scale | I/Ic DB | I/Ic User | S-Q | Added Reference | d x by | Scan WL |
|---------------------|----------------|------------|---------|-----------|-----|-----------------|--------|---------|
| Commander Sample ID | | 100.0000 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth | Bi | 9.0813 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Lead | Pb | 70.6329 % | 24.140 | | | | 1.0000 | Yes |
| Lead | Pb | 54.8320 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth Lead | Pb Bi | 7.9961 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth Lead | (Bi Pb4)0.8 | 61.7345 % | 25.630 | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth Lead | (Bi2 Pb3)0.4 | 11.3590 % | 24.030 | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth | Bi | 5.8455 % | | | | | 1.0000 | Yes |

| Wavelength | System | Space Group | a | b | c | alpha | beta | gamma | Z | Volume |
|------------|---------------|---------------|---------|---|----------|-------|------|-------|----|---------|
| 1.54060 | | | | | | | | | | |
| 1.54060 | Rhombo.H.axes | R-3m (166) | 4.57400 | | 11.80000 | | | | 2 | 213.80 |
| 1.54060 | Hexagonal | P63/mmc (194) | 3.48000 | | 5.59000 | | | | 2 | 58.63 |
| 1.54060 | Cubic | Fm-3m (225) | 4.93960 | | | | | | 4 | 120.52 |
| 1.54060 | Tetragonal | P (0) | 9.93100 | | 14.99000 | | | | 24 | 1478.39 |
| 1.54060 | Cubic | Fm-3m (225) | 4.94500 | | | | | | 1 | 120.92 |
| 1.54060 | Hexagonal | P63/mmc (194) | 3.48300 | | 5.75100 | | | | 1 | 60.42 |
| 1.54060 | Rhombo.H.axes | R-3m (166) | 4.55000 | | 11.85000 | | | | 6 | 212.46 |

| Density | Cell Tuned | F (N) |
|---------|------------|------------------------|
| | Invalid | |
| 9.770 | No | F30= 3.4(0.1660, 54) |
| 11.737 | No | F30= 999.9(0.0001, 32) |
| 11.370 | No | F7= 12.4(0.0710, 8) |
| 11.219 | No | F17= 1.0(0.0910, 183) |
| 11.401 | No | F13= 999.9(0.0002, 13) |
| 11.428 | No | F30= 999.9(0.0001, 32) |
| 9.770 | No | F17= 4.6(0.1040, 36) |

Из таблицы 5.1 видно, что свинец находится в двух состояниях и в расплаве образуются два соединения $(\text{BiPb}_4)_{0.8}$ и $(\text{Bi}_2\text{Pb}_3)_{0.4}$.

Для выяснения влияния остаточной паровой фазы были повторно проведены исследования с образцами свинец-висмутовой эвтектики в инертной атмосфере гелия марки А (рисунки 5.13 и 5.14). Из сравнения хода политерма θ , полученных в условиях вакуума и инертной атмосферы, следует, что для образца №3 (идентичного образцу №1) снова обнаружилось резкое снижение краевого угла смачивания, но уже при более высокой температуре – порядка 925 К, в то время как для образца №4 (идентичного образцу №2) подобного скачка угла

смачивания, вновь, обнаружено не было. Следует отметить, что наличие инертной атмосферы (гелия) привело, в наших исследованиях, к понижению абсолютных значений угла смачивания, в среднем, на 15 градусов, но перехода к смачиванию не фиксировалось.

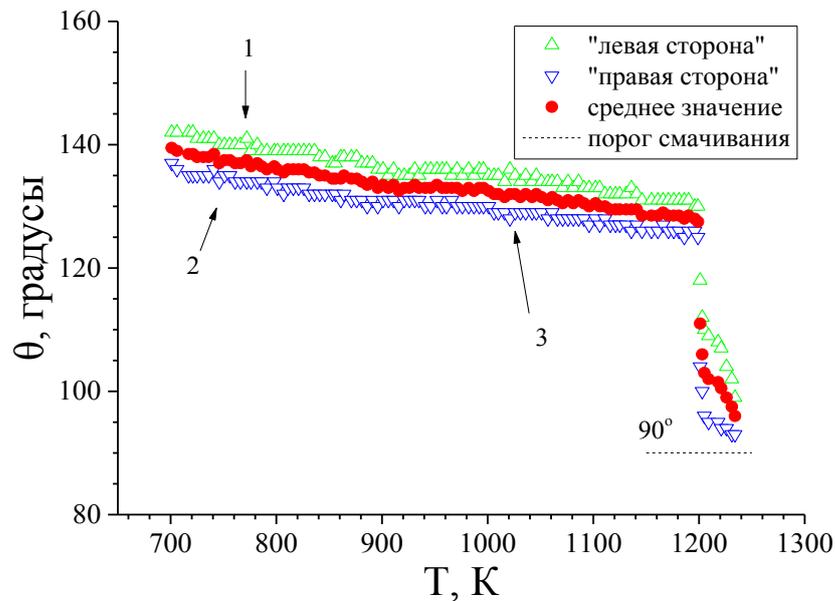


Рисунок 5.12 – Угол смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектикой свинец-висмут (образец №1) в инертной атмосфере (гелий марки А); 1 – левая сторона; 2 – правая сторона; 3 – среднее значение угла смачивания.

Причём, как и в случае экспериментов в вакууме, при наличии инертной атмосферы перехода к смачиванию (меньше 90 градусов) подложки из конструкционной стали 12Х18Н9Т эвтектическим расплавом Pb-Bi [119] обнаружено не было.

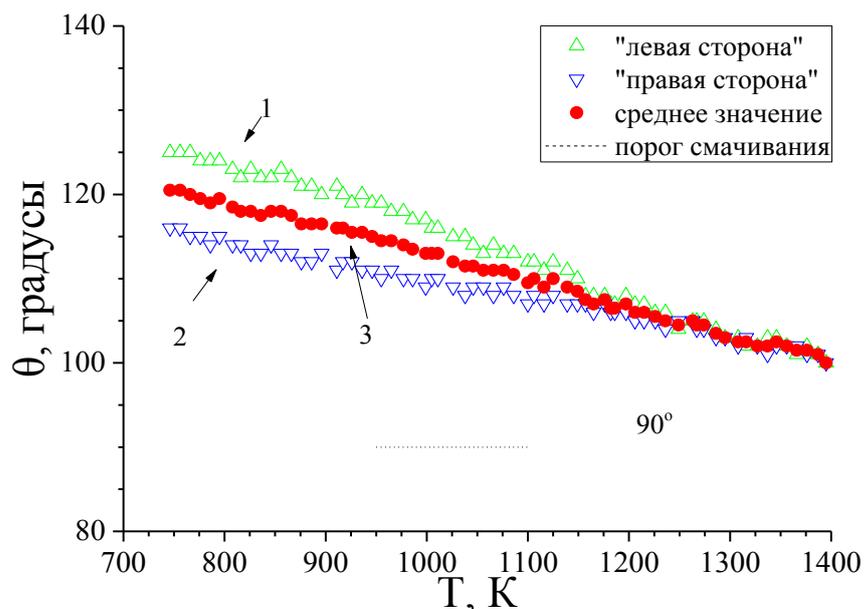


Рисунок 5.13 – Угол смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектикой свинец-висмут (образец №2) в инертной атмосфере (гелий марки А); 1 – левая сторона; 2 – правая сторона; 3 – среднее значение угла смачивания.

Для выяснения причины различия в ходе политерм, проведен анализ состава поверхности капли. Результаты анализа свидетельствуют о том, что наличие резкого спада угла смачивания свыше 923 К обусловлено тем, что на ней не обнаруживаются фазы свинца – т.е. атомы висмута полностью заполняют собой поверхность капли эвтектического сплава (см. таблицу 5.2).

Для проверки результатов представленных на спектрограмме, исследования по смачиваемости повторены в инертной атмосфере для свинец-висмутовой эвтектики. Результаты экспериментов представлены на рисунке 5.14. Как и ожидалось, и в этом случае при температуре свыше 873 К на политерме краевого угла смачивания расплавом свинец – висмутовой эвтектики на стали 12Х18Н9Т проявился «порог» краевого угла смачивания. Однако, как и во всех остальных изученных случаях, смачивание ($\theta < 90^{\circ}$) обнаружено не было.

Таблица 5.2 Расшифровка элементного анализа конечного образца №3.

| Show | Icon | Color | Index | Name | Parent | Scan | Pattern # |
|------|------|-------|-------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|
| Yes | | | 1 | DIF (n1.brml) | Pattern List #6 | n1.brml #1 | DIF (n1.brml) |
| Yes | | | 2 | PDF 00-044-1246 | Pattern List #6 | n1.brml #1 | PDF 00-044-1246 |
| Yes | | | 3 | PDF 00-005-0519 | Pattern List #6 | n1.brml #1 | PDF 00-005-0519 |
| Yes | | | 4 | PDF 00-001-0688 | Pattern List #6 | n1.brml #1 | PDF 00-001-0688 |

| Compound Name | Formula | Y-Scale | I/Ic DB | I/Ic User | S-Q | Added Reference | d x by | Scan WL |
|------------------|---------|------------|---------|-----------|-----|-----------------|--------|---------|
| Commander Sample | | 100.0000 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth, syn | Bi | 35.2769 % | 2.570 | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth, syn | Bi | 30.3108 % | | | | | 1.0000 | Yes |
| Bismuth | Bi | 28.7612 % | | | | | 1.0000 | Yes |

| Wavelength | System | Space Group | a | b | c | alpha | beta | gamma | Z | Volume |
|------------|---------------|-------------|---------|---|----------|-------|------|-------|---|--------|
| 1.54060 | | | | | | | | | | |
| 1.54060 | Rhombo.H.axes | R-3m (166) | 4.54700 | | 11.86160 | | | | 6 | 212.38 |
| 1.54060 | Rhombo.H.axes | R-3m (166) | 4.54600 | | 11.86000 | | | | 6 | 212.26 |
| 1.54060 | Rhombo.H.axes | R-3m (166) | 4.55000 | | 11.85000 | | | | 6 | 212.46 |

| Density | Cell Tuned | F (N) |
|---------|------------|-----------------------|
| | Invalid | |
| 9.803 | No | F30= 60.4(0.0166, 30) |
| 9.765 | No | F30= 47.1(0.0187, 34) |
| 9.770 | No | F17= 4.6(0.1040, 36) |

В таблице 5.2 представлена расшифровка результатов рентгенофазового анализа исследуемого образца системы Рb-Ві. Очевидно отсутствие свинца и полное доминирование в поверхности висмута, причем, Ві находится в нескольких стабильных состояниях.

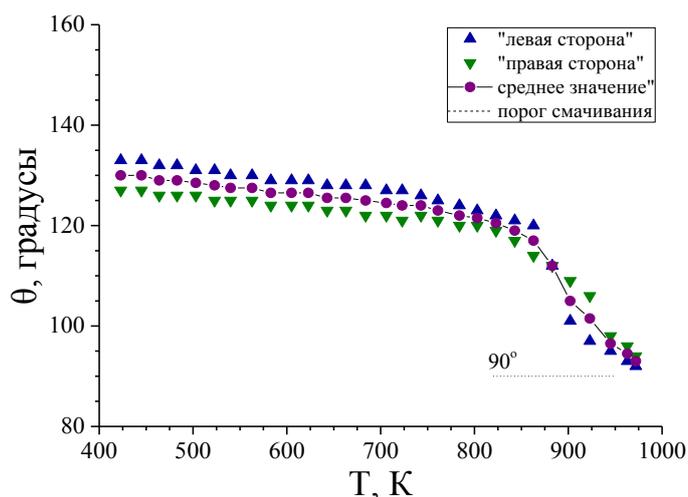


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость краевого угла смачивания расплавом эвтектики свинец-висмут на стали 12Х18Н9Т в инертной атмосфере (гелий марки А)

Сравнение полученных нами результатов можно провести с данными нескольких работ. Например, в работе [120], приводится следующий график изменения краевого угла смачивания стали 12Х18Н9Т жидкой свинец-висмутовой эвтектикой (рисунок 5.15). Измерения θ проводились в интервале от 400 К до 775 К при повышении температуры, длившемся в течение 10 часов. Исходные образцы для приготовления сплавов содержали не менее 99,999% основного элемента. Анализ готового слитка-сплава на наличие металлических и газовых примесей в сертификационном центре Гиредмета (протокол №9681.2 от 01.03.2002 г.) составил не более 10^{-4} и 10^{-5} масс.%, соответственно [120].

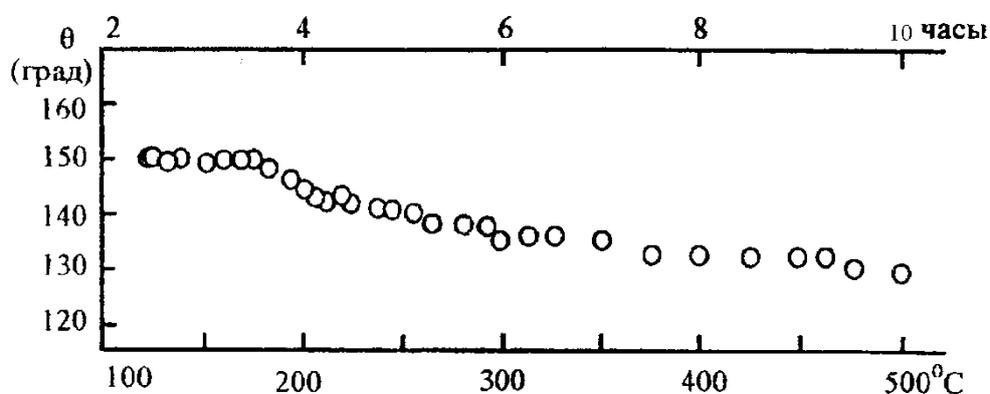


Рисунок 5.15 – Политерма угла смачивания стали 12Х18Н9Т свинец-висмутовой эвтектикой, по данным работы [120]

Из рисунка 5.15 видно, что краевой угол смачивания поверхности стали исследуемым сплавом вблизи эвтектической температуры составил 150° . По мере повышения температуры до 430 К, продолжавшегося в течение 3,5 часа, степень смачивания практически остаётся неизменным. При дальнейшем повышении температуры краевой угол смачивания монотонно понижался и через 6 часов, по достижении 775 К, составил 130° . Отсюда следует, что для достижения хорошей смачиваемости ($\theta < 90^\circ$) в изученной системе необходим значительный перегрев эвтектического сплава над температурой ликвидуса.

По оценкам [120], основанным на экстраполяции полученной зависимости $\theta(T)$ и данным о температурном коэффициенте поверхностного натяжения сплава

Pb–Bi эвтектического состава, «порог» смачиваемости должен быть достигнут при температурах около 1200 К.

С другой стороны, в работе [59] изучается этот же случай, но в более широком интервале температур (рисунок 5.16).

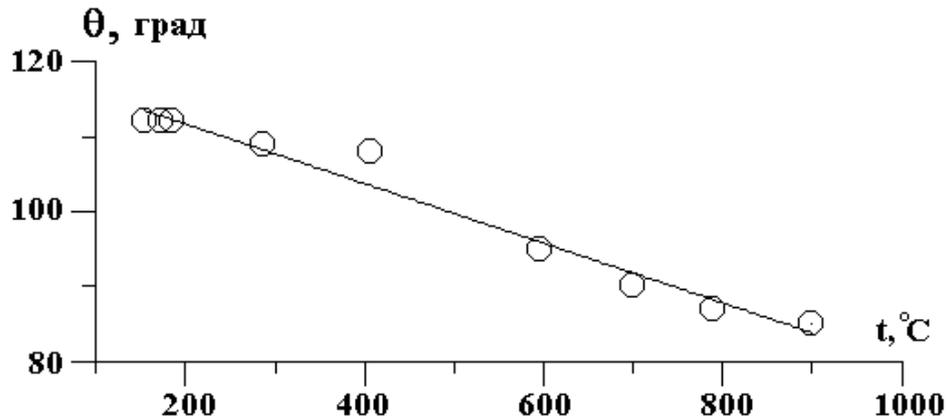
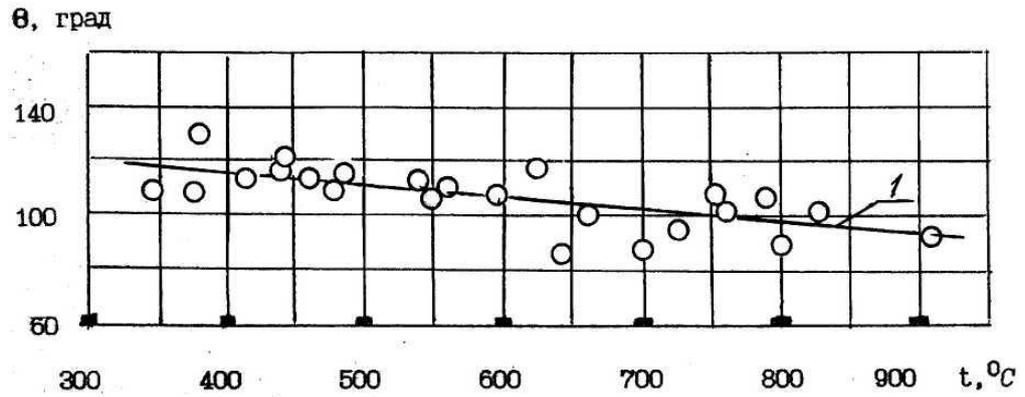


Рисунок – 5.16 – Политерма угла смачивания стали 12Х18Н9Т свинец-висмутовой эвтектикой, данные работы [59]

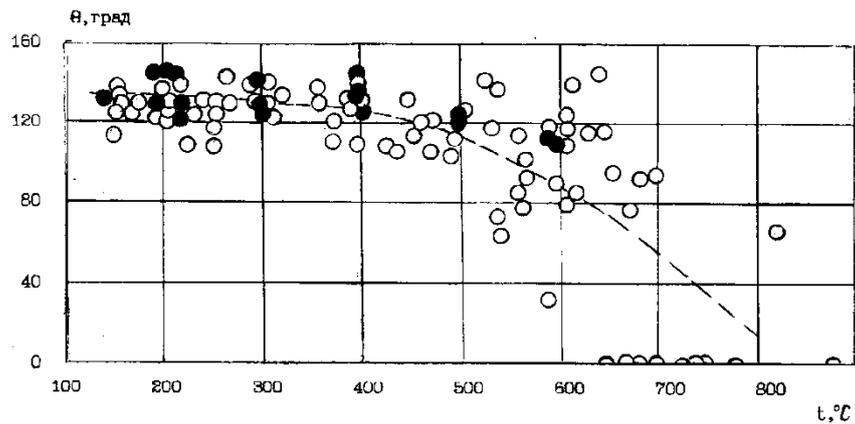
Измерения в [59] проводились методом лежащей капли с погрешностью не более 2% в интервале температур от $T_{\text{пл}}$ до 1000°C . Зависимость $\theta(T)$ оказалась близкой к линейной. Данные [59] в сравнении с данными [120] оказались на 10–15 градусов ниже при соответствующих температурах. В интервале от 150°C до 170°C в работе [120] наблюдается небольшой максимум, в то время как в работе [59] подобный максимум отсутствует. Обработка методом наименьших квадратов политермы $\theta(T)$ в [59] приводит к уравнению $\theta = 119,7 - 0,0399 \cdot t, ^\circ\text{C}$. Таким образом, при переходе к более широкому температурному интервалу линейные зависимости политерм смачивания стали 12Х18Н9Т эвтектическим расплавом Pb–Bi сохраняются (линейные политермы угла смачивания стали 12Х18Н9Т другими расплавами системы Pb–Bi (Pb–{0.1; 0.5; 1.0} ат.% Bi) были обнаружены в [121]).

Сравнение наших данных можно также произвести и с работами группы Смирнова Л.С., Кокорева А.А., Харитонова В.С. [121] (Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет),

которые исследуют смачивание расплавами системы свинец-висмут подложек из стали 1X18Н9Т, т.е. стали, содержащей в 12 раз меньше хрома (рисунок 5.17). Видно, что снижение количества хрома понижает угол смачивания, в среднем, на 10 градусов. А в целом, характер смачивания эвтектикой, практически тот же.



(a)



(б)

Рисунок – 5.17 – Смачиваемость поверхности стали 12X18Н9Т чистым свинцом (а) и расплавом свинец-висмут эвтектического состава (б) [121].

Выводы по пятой главе

1. При изучении степени смачивания расплавами Pb-Ni твёрдых металлических поверхностей алюминия и меди установлено, что все изученные расплавы смачивают подложку из меди, но практически не взаимодействуют с алюминиевой подложкой.

2. Исследования смачивания металлических подложек Ni-Cr, Co-Cr, стали 25X18H9C2 расплавом Al-Cu различной концентрации показали, что данные расплавы смачивают подложки, а на политермах краевых углов смачивания обнаруживаются пороги смачивания.

3. При изучении степени смачивания расплавами Pb-Bi реакторных сталей типа ЭК, ЭП и стали 12X18H9Т, так же, обнаружены пороги смачивания. Установлено, что расплавы висмутистого свинца смачивают подложки из стали ЭК, ЭП и 12X18H9Т.

Заключение

В работе методом большой капли с использованием современных информационных технологий получены температурные зависимости плотности, поверхностного натяжения расплавов Pb-Na, Al-Cu и изучена смачиваемость ими поверхностей Cu, Al, подложек тугоплавких сплавов Co-Cr, Ni-Cr, Ti, конструкционных (12X18H9T и 25X18H9C2) и ряда реакторных сталей (ЭК 173, ЭК 181, ЭК 450, ЭП 753А, ЭП 753тюр). Система Pb-Na исследовалась в области малых (до 0.5 ат.%) концентраций натрия в температурном интервале 623 – 923 К. До настоящего времени поверхностные свойства расплавов системы Pb-Na в указанном интервале концентраций не изучались, хотя они представляют теоретический и практический интерес. Исследования температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения этой системы при малых содержаниях натрия проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения, что позволило сделать выводы относительно особенностей строения объёмной фазы и поверхностного слоя. Полученные результаты показали, что в изученном концентрационном интервале на изотермах плотности и поверхностного натяжения проявляются особенности в виде чётко выраженных точек перегиба. Во всех случаях проявляется зависимость хода изотерм плотности и мольного объёма от режимов нагрева. Эти особенности демонстрируют, что в указанном выше интервале концентраций в объёме расплава идут процессы компрессии и декомпрессии, которые могут быть обусловлены структурными изменениями. В частности, они могут являться следствием образования и разрушения как интерметаллидов, так и квазимолекулярных образований (КМО), не нашедших отражения на диаграмме состояния этой системы при малых концентрациях (до 0,5 ат.%) натрия. Концентрационные зависимости температурных коэффициентов плотности и мольного объёма позволяют определить интервал концентраций натрия, при которых происходят эти структурные изменения в объёме расплавов системы Pb-Na. Обнаруженное

явление зависимости температурных коэффициентов плотности и мольного объёма от структурных изменений в объёме расплава имеет важное практическое применение и является подтверждением того, что в металлических расплавах эти параметры являются структурно чувствительными.

Результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей поверхностного натяжения расплавов на основе свинца с малыми добавками натрия показали:

1. Температурные коэффициенты поверхностного натяжения исследованных сплавов системы Pb-Na, оставаясь отрицательными, меняются по абсолютной величине в зависимости от содержания в расплаве натрия;

2. Концентрационные зависимости температурных коэффициентов поверхностного натяжения в сильной степени зависят от того в каком режиме (нагрева или охлаждения) проводятся измерения поверхностного натяжения. Так максимальных значений изотерма температурного коэффициента поверхностного натяжения достигает в режиме нагревания при 0,249 ат.% натрия, а в режиме охлаждения при 0.203 ат.%.

3. На ход изотерм поверхностного натяжения расплавов оказывают влияние несколько факторов: перераспределение Na между объёмом и поверхностным слоем капли расплава вследствие адсорбционно-десорбционных процессов, образование микрокластеров типа Pb_mNa_n , а также изменение морфологии поверхностного слоя.

На рассчитанных для разных режимов (нагревания и охлаждения) изотермах адсорбции проявляются максимумы, величины которых разнятся в несколько раз, что является подтверждением наличия различий в механизме протекания адсорбционно-десорбционных процессов при разных режимах. Хотя в обоих режимах максимумы адсорбции располагаются в узком концентрационном интервале, положения максимумов определённых в режиме охлаждения сдвигаются в область больших концентраций натрия в объёме расплава.

Количество адсорбированных атомов натрия в поверхностном слое в режиме нагревания в несколько раз больше чем в режиме охлаждения.

Результаты исследований поверхностей расплавов свинца с малыми добавками натрия микроструктурными, химическими и электронно-спектроскопическими (РФС, ОЭС, СЭМ) методами показали, что поверхности являются неоднородными, полислойными, с неравномерным распределением химических элементов и соединений. Обнаружено, что свинец в поверхностях изученных расплавов Pb-Na находится в различных состояниях: металлическом и в составе оксидов.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований и анализа полученных результатов можно заключить, что в расплавах свинец-натрий, в интервале концентраций натрия от 0 до 0,5 ат.%, образуются микрогруппировки атомов, которые оказывают заметное влияние на температурный коэффициент плотности. Совокупность результатов, проведенных по исследованию поверхностей расплавов свинца с малыми добавками натрия, позволяет сделать вывод о значительном влиянии концентрации натрия в объеме расплавов на изменение морфологии и состава поверхностных слоев. При этом поверхностный слой этих расплавов обогащен атомами натрия по сравнению с объемной фазой (содержание натрия в поверхности больше примерно в 12 раз), что, в свою очередь, способствует формированию микрогруппировок из атомов свинца и натрия в поверхностном слое. Сформировавшиеся вследствие этих процессов в поверхностном слое КМО, наряду с адсорбционно-десорбционными процессами, оказывают заметное влияние на температурную зависимость поверхностного натяжения. Результаты исследований плотности и поверхностного натяжения системы алюминий – медь показали: в объеме сплавов богатых алюминием с изменением содержания меди протекают структурные изменения, что подтверждается ходом температурных коэффициентов плотности. Сравнительный анализ полученных в работе зависимости температурных коэффициентов плотности расплавов Al-Cu с литературными данными показал,

что полученная нами концентрационная зависимость температурного коэффициента плотности качественно согласуется с литературными данными, и подтверждает появление структурных изменений в изученных расплавах с увеличением содержания алюминия в объеме расплава. Наличие сложных структурных изменений и в поверхностном слое системы алюминий – медь подтверждается ходом концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности в области концентраций 45-62 ат.% меди. На изотермах поверхностного натяжения в области концентраций в объеме от 13 до 20,7 ат.% Cu фиксируются области перегиба, в которых ход концентрационной зависимости ПН претерпевает резкое изменение. Это означает, что в поверхностном слое одновременно идут структурные изменения и адсорбционно десорбционные процессы. Указанные процессы происходят в узкой области концентраций меди в объеме расплава - от 13 до 20,7 ат.% Cu. Таким образом, если на концентрационной зависимости температурного коэффициента плотности максимум проявляется только в районе 45-62 ат.% меди, то в поверхностном слое адсорбционные процессы и изменение морфологии поверхностного слоя наблюдаются уже при 13-20,7 ат.% Cu в объеме. Следовательно, уже при 13-20,7 ат.% Cu в объеме расплава в поверхностном слое содержание меди соответствует тем значениям (около 40 ат.%), при которых в объеме начинаются структурные изменения. Таким образом, концентрация меди в поверхности расплава может превышать его содержание в объеме 2,5-3,5 раза. Подобный вывод был сделан и по результатам исследований состава поверхности в системе Pb-Na методом РФЭС. При определении содержания натрия в поверхности было показано, что при концентрации всего 0,18 ат.% Na в объеме расплава его содержание в поверхностном слое в 12 раз выше и достигает 2,2 ат.% Na.

При взаимодействии металлических расплавов с поверхностями твердых металлических фаз, важную и определяющую роль играют процессы растворения и образования химических соединений. Это означает, что на межфазных границах в таких системах протекают необратимые процессы.

Анализ условий установления адгезионных связей между металлическими расплавами и поверхностями твёрдых металлических тел показал, что, в общем случае, в процессе установления связей между контактирующими фазами, на их границе раздела меняется межфазное натяжение, которое проходя через минимум, выходит со временем к статическому значению.

Исследования температурных зависимостей смачиваемости металлических подложек сплавами на основе свинца, алюминия и висмутистого свинца показало, что на всех экспериментально построенных политермах краевого угла смачивания проявляются «пороги» смачивания, наличие которых определяется во всех изученных системах образованием и разрушением оксидных плёнок на поверхностях расплавов.

Расплавы Ni-Cr смачивают все исследованные подложки за исключением алюминиевой, на поверхности которой имеется устойчивая оксидная плёнка.

Список использованной литературы

1. Дадашев, Р.Х. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. Монография / Р.Х. Дадашев, Р.А. Кутуев, В.А. Созаев // М: Физматлит, 2016. – 208 с. – ISBN 978-5-9221-1669-5.
2. Кашежев, А.З. Политермы углов смачивания пористых Ni и Cu расплавами Sn-Ba и In-Na / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55. – № 5. – с. 850-853.
3. Карамурзов, Б.С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов свинец-натрий / Б.С. Карамурзов, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов, А.А. Шокаров //8 Междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». PSP&PT8. 12-16 сентября 2018 г. Труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Шепси, –2018. – Вып.8. – С. 207-210.
4. Карамурзов, Б.С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов свинец-натрий / Б.С. Карамурзов, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов, А.А. Шокаров // Известия РАН. Серия Физическая. – 2019. – Т. 83. – № 6. – С. 845-847.
5. Карамурзов, Б.С. Политермы углов смачивания расплавами тугоплавких материалов / Б.С. Карамурзов, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов, А.А. Шокаров // Труды межвузовского сборника «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –Тверь, ТГУ. – 2020. – Вып. 12.
6. Kozyrev, E.N. Development of Diamond-Metal Composition for Diamond Tools/ E.N. Kozyrev, V.K. Kumykov, A.S. Kushhabiev, A.R. Manukyants, Y.N. Kasumov, V.A. Sozaev // Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. –2020. – Т. 14. – № 13. – p. 639-642.

7. Кузьмин, А.М. Исследование характеристик внутренней самозащитности быстрого реактора с натриево-свинцовым охлаждением активной зоны/ А.М.Кузьмин, В.С. Окунев // Изв. вузов. Ядерная энергетика. - – 2000. - №2.
8. Delofree, P. Corrosion and deposition of ferrous alloys in molten lead-bismuth/ P. Delofree, A. Terlain, F. Barbier // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 301. – p. 35.
9. Benamati, G. Corrosion behaviour of steels and refractory metals in flowing Lead-Bismuth Eutectic at low oxygen activity / G. Benamati, A. Gessi, G. Scadozzo // Journal of Materials Science, – vol. 40, – issue 9-10, – pp. 2465-2470.
10. Субботин, В. И. Жидкометаллические носители в ядерной энергетике // В сб.: Материалы докладов Российской межотраслевой конференции «Тепломассообмен и свойства жидких металлов». – Обнинск: ФЭИ. – 2002. – Т. 1. – С. 15-16.
11. Дриц, М.Е. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов / Л.А. Зусман – М.: Металлургия –1986.
12. Чуларис А.А. Исследование переходной зоны взаимодействия никеля с алюминием в условиях пайки / А.А. Чуларис, Г.В.Чумаченко, П.И. Селезнев // Вестник ДГТУ, – 2006. – Т.6. – №2(29).
13. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем –М.: Машиностроение, – 2001, – книга 1, – т. 3. – с. 31.
14. Захаров, А.М. Справочник по пайке: М., –1984, –2 изд.
15. Шокаров, А.А. Политермы угла смачивания металлических поверхностей системой алюминий-медь /А.А. Шокаров, А.Х. Шерметов, М.Х. Понежев, Б.С. Карамурзов, В.А. Созаев //8 Междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». PSP&PT8. 12-16 сентября 2018 г. Труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Шепси. – 2018. – Вып.8. – с. 199-202.

16. Molina, J. M. The surface tension of liquid aluminium in high vacuum: The role of surface condition/ J. M. Molina, R. Voytavych, E. Louis, N. Eustathopoulos //International Journal Of Adhesion and Adhesives, Vol. 27, – 2007, – pp.394-401.
17. Витюнин М.А. Растекание расплавов на основе алюминия по поверхности твердых тел и особенности микроструктуры закристаллизованных материалов: диссертация кандидата химических наук: 02.00.21 – 2009. – 124 с.
18. Egry, I. Density and Thermal Expanction of liquid binary Ai – Ag and Al – Cu alloys / J. Wespal // Int. J. Mat. Res. – 2008, – p.162.
19. Константинова, Н.Ю. Вязкость расплавов медь – алюминий / Н.Ю. Константинова, А.Р. Курочкин, А.В. Борисенко, В.В. Филиппов, П.С. Попель // Расплавы. – Том 2. – 2016, – с. 157-164.
20. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов // – М. – 2 изд., – 1970.
21. Шпичинецкий, Е.С., Свинцовые сплавы: справочник по машиностроительным материалам / Е.С. Шпичинецкий, Г.Е. Шпичинецкий – М. – 1959, – т. 2.
22. Засорин, И.И. Исследование свойств сплава натрий-свинец с целью выбора состава пожаробезопасного теплоносителя / И.И. Засорин, Л.М. Кузнецова, В.В. Кумской и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов. – 2008. № 4. – с.72-77.
23. Окунев, В.С. Сравнительный анализ безопасности быстрых реакторов, охлаждаемых сплавами жидких металлов// Известия вузов. Ядерная энергетика. - 2001. - №1. - С.57.
24. Матвеев, В.И. Выбор основных параметров и характеристики перспективного быстрого энергетического реактора с натриевым теплоносителем/ В.И. Матвеев, В.А. Елисеев, И.В. Малышева // Известия вузов. Ядерная энергетика, – 2000, – №2, – с. 84-93.

25. Кашежев, А. З. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца / А. З. Кашежев, Р. А. Кутуев, В. А. Созаев. // Грозный: Изд-во Чеченского гос. ун-та, – 2013. – 142 с.
26. Хайрулин, Р.А. Плотность и тепловое расширение жидких сплавов системы Na–Pb с малым содержанием свинца. / Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус, Р.Н. Абдуллаев // Теплофизика и аэромеханика, –2013, – том 20, – № 2. –с. 225-228.
27. Engelbrecht, G.J. A fundamental study of the influence of aluminium on the white rusting of galvanized steel – Proefschrift ... Doctor in de Technische Wetenschap. – 1983. TE 2 UUR. – 96p.
28. Srinivasan, S. Selective surface oxidation and segregation upon short term annealing of model alloys and industrial steel grades // Dissertation ... Doktor der Naturwissenschaften / Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität / Bochum. – 2007, – 136 p.
29. Radu T. Obtaining and characterizing Zn-Al-Bi coatings on steel band / T. Radu, A. Ciocan, F. Potecasu, L. Balint // Proceedings of the International Conference METAL-2012, 23 - 25 May 2012, Brno, Czech Republic. – 2012. – P.1-6.
30. Colmenero J.C. Discontinuous precipitation in a Zn-1,6wt.%Al Alloy / J.C. Colmenero, K. Akune // Materials Characterization, – Vol. 37, – Iss. 2-3, – 1996, – pp.123-130.
31. Akune, K. Effect of continuous cooling on the decomposition processes in 1,6wt.%Al Alloy / K. Akune, J.C. Colmenero // Journal of Alloy and Compounds, – Vol.280, – 1998, – pp.131-137.
32. Кашежев, А.З. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей / А.З. Кашежев, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. Нальчик: КБГУ. – 2008. – Вып. 11. – С. 7-8.
33. Кашежев, А.З. Смачивание расплавленным свинцом, висмутом и свинец-висмутовой эвтектикой новых реакторных сталей / А.З. Кашежев, А.Г. Мозговой, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, М.Н. Арнольдov // Материалы XII

Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (РКСТ-12). 7-10 октября 2008, М.: ОИВТ РАН. – С. 74-75.

34. Куршев, О.И. Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона легкоплавких металлов и сплавов: диссертация канд. физ.-мат. наук. – Нальчик: КБГУ, – 2005.

35. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение сплавов индий-свинец / М.В. Здравомыслов, Р.В. Плющенко, А.В. Сардлишвили // ЖФХ. – 1997. – Т. 71, – №1, – с. 129-132.

36. Покровский, Н.Л. Исследование поверхностного натяжения системы In-Pb / П.П. Пугачевич, Н.А. Голубев // ДАН СССР. 1968. Т.181, №1, – с. 80-83.

37. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / Л.И. Флока // - М.: Металлургия. – 1981. – 208 с.

38. Goumiri, L. Tensions superficielles d'alliades liquids binaries presentant un character dimmiscibilite Al-Pb, Al-Bi, Al-Sn et Sn-Bi / J.C. Joud, P. Desre, J.M. Hitcher // Surface Sci. – 1979, – V. 83, – pp. 471-478.

39. Shucla, R.K. Excess surface tension and molecular interections of Pb-Sn molten mixture at elevated tempratures / Dubey Ashish Narain, Awasthi Piyush // J. Moltcular Liquids. – 2007. – V. 135, –pp. 1-4.

40. Chason, E. Whisker formation in Sn and Pb-Sn coating: Role of intermetallic growth, stress evolution, and Plastic deformation process / N. Jadhav, W.L. Chan, L. Reinbold, K.S. Kumar // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V. 92, – p. 17 1901-R3.

41. Chun-Chong, Fu. Investigations of wetting properties of Ni-V and Ni-Co alloys by Sn, Sn-Pb, Sn-Cu, and Sn-Ag-Cu solders / Chin-Chi Chen // J. of the Taiwan Ins. Of Chem. Eng. – 2011. – V. 42, – pp. 350-355.

42. Алчагиров, Б.Б. Влияние малых примесей свинца на поверхностное натяжение олова / А.М. Чочаева, Т.М. Таова // Вестник КБГУ. Сер. Физические науки. – 2001. – Нальчик: КБГУ, – с. 269-276.

43. Саввин В.С. Поверхностные свойства амальгам таллия, свинца и висмута: дисс. канд. физ.-мат. наук, –Грозный, ЧИГУ – с.187.
44. Ибрагимов, Х.И. Термодинамические свойства поверхностного слоя расплавов системы ртуть-свинец / С.З. Караева, Б.Х. Паскачева // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2004, – вып. 37, – с. 16-21.
45. Шевченко, В.Г. Плотность и поверхностное натяжение расплавов галлий-свинец / В.П. Чеченцев, А.И. Киселев, А.Г. Мозговой // Расплавы, – 2011, –№4, – с. 47-52.
46. Чеченцов, В.П. Политермы плотности и поверхностного натяжения расплавов системы галлий – свинец / В.Г. Шевченко, А.И. Киселев // ТВТ, – 2012, – Т.50, – №1, – с. 42.
47. Карамурзов Б.С. Поверхностное натяжение, плотность и работа выхода электрона легкоплавких бинарных систем на основе галлия: автореферат диссертации кандидата физико-математических наук: 01.04.15. – 1975. – с.19.
48. Дадашев, Р.Х. Поверхностные свойства и плотность расплавов таллий-свинец / Р.А.Кутуев, Х.И. Ибрагимов // Российская межотраслевая конф. «Тепломассоперенос и свойства жидких металлов. – Обнинск. – 2002. – с.105-107.
49. Ковальчук, В.Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-олово и таллий-свинец / Б.А. Кузнецов // Поверхностное явление в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968, – с. 187-191.
50. Butler, J.A. Thermodynamics of the surface of solutions // Proc. Roy. Soc. (London), 1932, v.135. – pp. 348-363.
51. Губжоков, М.М. Влияние малых примесей на поверхностное натяжение свинца / М.М. Губжоков, Х.Н. Ибрагимов, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Расплавы. – 2006, – №3, –с. 76-79.
52. Кашежев, А.З. Политермы плотности и поверхностного натяжения сплавов на основе свинца / Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Известия РАН. Серия физическая. –Т. 76(6). – 2012. – с. 881-883.

53. Дадашев, Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, – 280 с.

54. Кашежев, А.З. Влияние щелочных и щелочноземельных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев // Расплавы. – 2013. – №5. – с. 66-77.

55. Кашежев, А.З. Экспериментальное исследование смачивания реакторных сталей расплавленными свинцом и висмутом / М.Х. Понежев, А.Г. Мозговой, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48. – № 5. – с. 793–796.

56. Алчагиров, Б. Б. Изучение смачиваемости поверхности нержавеющей стали 12Х18Н9Т эвтектическим расплавом висмут-свинец вблизи температуры плавления / Б. Б. Алчагиров, Т. М. Таова, М. М. Тлупова, Х. Б. Хоконов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик: КБГУ. – 2002. – В. 7. – с. 7-8.

57. Кашежев, А.З. Поверхностные свойства сплавов свинец-висмут и свинец-кальций / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Труды 14-го Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-14). – 2011. - Т.1. - с. 152-155.

58. Кашежев, А.З. Плотность и поверхностное натяжение свинец-висмутовой эвтектики / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Труды научно-технической конференции «Теплофизические экспериментальные и расчётно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах», Теплофизика 2011. Обнинск. – с. 83-84.

59. 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 КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик: КБГУ. – 2003. – В. 8. – С. 21-22.

60. Кашежев, А.З. Поверхностные свойства свинца с малыми добавками никеля / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов // Труды 19-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Г. Ростов-на-Дону – пос. Южный, 5-10 сентября 2016, – с. 320-323.

61. Елекоева, К.М. Политермы углов смачивания расплавом Pb-0.49 ат.% Na пористого никеля / К.М. Елекоева, Ю.Н. Касумов, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов// Труды 19-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Г. Ростов-на-Дону – пос. Южный, 5-10 сентября 2016, – с. 282-285.

62. Алчагиров, Б.Б. Экспериментальное исследование плотности жидких галлия, индия, висмута и свинца / А.Г. Мозговой, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Перспективные материалы, – №3, – 2007, – с. 33-36.

63. Станкус, С.В. Плотность свинца в твердой и жидкой фазах при температурах 300-1800 К / Р.А. Хайрулин, А.Г. Мозговой, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин // Перспективные материалы, – 2004, №6, – с. 30-35.

64. Ji S. Extruded microstructure of Zn–5 wt-%Al eutectic alloy processed by twin-screw extrusion / S. Ji, Z. Fan // Materials Science and Technology, – 2012. – Vol.28. №11. – p.1287-1294

65. Yao hua Zhu. General Rule of Phase Decomposition in Zn-Al Based Alloys (II) – on Effect Of External Stresses on Phase Transformation // Materials Transaction, – Vol. 45, – №11 (2004), – pp. 3083-3097.

66. Ares, A.E. The effect of structure on tensile properties of directionally solidified Zn-based alloys / A.E. Ares, C.E. Schvezov // Journal of Crystal Growth. – 2011. – Vol. 318. – P.59-65.

67. Lan, C.J. Zn-Al alloy as a new anode-metal of a zinc-air battery / C.J. Lan, T.S. Chin, P.H. Lin, T.P. Perng // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2006. – Vol.9. – P.27-32.

68. Фридляндер, Н. Старение алюминиевых сплавов систем Al-Zn-Mg и Al-Zn-Mg-Cu. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1965, –№ 8, –с. 43-48.
69. Zhang, L. Effect of quenching rate on the microstructure of a rapidly solidified Zn- 18.5 at.%Al alloy / L.Zhang, Y. Wu, X. Bian, Zh. Xing// *Journal of Materials science letters*,– 1999, – Vol. 18, – pp. 1969-1672.
70. Anyanwu, I.A. Heat Resistance of Mg-Zn-Al-Ca Alloy Castings / I.A.Anyanwu, S. Komado, T. Honda, T. Kajima, S. Takeda, T. Ishida. // *Mater.Sci. Forum*, –2000, – pp.73-78.
71. Bourgeois L. Characterization of quasicrystalline primary intermetallic particles in Mg-8 wt% Zn-4 wt% Al casting alloy/ L. Bourgeois, C. L. Mendis, B. C. Muddle, J. F. NiePhiLas // *Philosophical Magazine Letters*, – V. 81, – issue 10, –2001, – pp. 709-718.
72. Бродова И.Г., Попель П.С., Барбин Н.М., Ватолин Н.А. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов/ И.Г. Бродова, П.С. Попель, Н.М. Барбин, Н.А. Ватолин // *Екатеринбург: УрО РАН*, – 2005. – 370 с.
73. Zhihang, W. The 450 °C Isothermal Section of the Zn-Al-Mo Phase Diagram/ W. Zhihang, W. Jianhua, T. Nai-Yaung, L. Yi Hui and S. Xuping // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. Vol. 27.№5. – 2006. – P. 469-476.
74. Wojewada-Budka, J. TEM characterization of the reaction products formed in Al-Cu/ SiO₂ complexes due to high temperature interaction / J. Wojewada-Budka, N. Sobezak, L. Litynska-Dobrzynka, B. Onderka, R. Nowak // *J. Mater sci.* (2012) DOI 10.1007/s10853-012-6798-z.
75. Курочкин, А. Р. Плотность сплавов медь–алюминий при температурах до 1400 °С по результатам измерений гамма – методом / А. Р. Курочкин, П. С. Попель, Д. А. Ягодин, А. В. Борисенко, А. В. Охалкин // *Теплофизика высоких температур*, – 2013, т. 51, №2, – с. 224-232.

76. Schmitz, J. Surface tension of liquid Al-Cu and wetting at the Cu/ J. Schmitz, J. Brillo, I. Egry // Sapphire solid-liquid interface. The European Physical Journal Special Topics, V. 223, Issue 3, – 2014, – pp 469–479.

77. Попель, П.С. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al-In / О.А. Чикова, И.Г. Бродова, И.В. Поленц // ФММ. – 1992, – №9. –с. 111-115.

78. Plevachuk, Y. Density, Viscosity and Electrical Conductivity of Hypoeutectic Al–Cu Liquid Alloys/ V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, S. Eckert, B. Willers, K. Eigenfeld // Metallurgical and materials transactions. 2008. – V. 39a. – P. 3040.

79. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах // Справ, издание. М.:Металлургия, –1989. – 384 с.

80. Баум, Б.А. Металлические жидкости // М.: Наука, – 1979 – с. 120.

81. Физика и химия соединений АИВVI / Пер. с англ. Под. ред. Медведева С.А. М.: – 1970. – 625 с.

82. Assael, M.J., Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Aluminum and Liquid iron / K. Kakosimos // J. Phys. Chem. Ref. Data – 2006. – V. 35. – № 1. – P. 285.

83. Smithells, C.J. Metals Reference Book. 5th. ed. London – Boston: Butterworths, – 1976.

84. Ягодин, Д.А. Исследование структурной неоднородности расплавов Ga–Bi и Pb–Si методами акустометрии и гаммаденситометрии: Диссертация канд. физ.мат. наук. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУУПИ, 2007. 157 с.

85. Дмитриев, А.С. Введение в нанотеплофизику // М.: Бином. Лаборатория знаний. – 2015. – 790 с.

86. Понежев, М.Х. Поверхностные свойства некоторых жидкометаллических систем на основе меди, алюминия: Автореферат канд. ф.-м. наук. Нальчик: КБГУ, – 2001, – 25 с.

87. Борнацкий, И.И. Основы физической химии (второе издание) // изд. «Металлургия», М. – 1971, – с. 248–258.

88. Bashforth, F. An Attempt to test the Theories of Capillary Action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. With an explanation of the method of integration employed in constructing the tables which give the theoretical forms of such drops/ F. Bashforth, J. C. Adams, Cambridge, – 1883.

89. Stalder, A.F. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles / A.F. Stalder, G. Kulik, D. Sage, L. Barbieri, P. Hoffmann // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2006. –V. 286. – P. 92.

90. Директор, Л. Б. Вычислительный комплекс для определения теплофизических свойств жидкостей / Л. Б. Директор, А. З. Кашежев, И. Л. Майков, А. Г. Мозговой, М. Х. Понежев, В. А. Созаев // Тезисы докладов Межведомственного семинара «Технология щелочных жидкометаллических теплоносителей» (Теплофизика-2009), 28–30 октября 2009. – Обнинск. – 2009. – с. 46–47.

91. Абдулаев, Р.Н. Плотность сплава калий – свинец эвтектического состава/ Р.Н. Абдулаев, Р.А. Хайрулин, С.В. Станкус // Теплофизика и аэромеханика, – 2013, – т. 20, – №1, – с. 89-94.

92. Карамурзов, Б.С. Изотермы плотности, поверхностного натяжения и адсорбции Na в расплавах Pb – Na / Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Известия РАН. Серия физическая, – 2021, –т. 85, №9, – с. 1309-1313.

93. Быстров, П.И. и др. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. – М.: Наука, – 1988.

94. Шматко, Б.А. Диагностика коррозии и контроль технологических процессов методами активометрии в теплоносителе свинец-висмут/ Б.А. Шматко, А.Л. Шимкевич, В.А. Блохин // Сб. докл. конф. «Тяжёлые жидкометаллические

теплоносители в ядерной технологии». - Обнинск, ГНЦ РФ-ФЭИ. – Т. 2 – 1999. – с. 741.

95. Попель, П.С. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок. / П.С. Попель, В.Е. Сидоров, И.Г. Бродова, М. Кальво-Дальборг, У. Дальборг // Расплавы. – №1. – 2020, - с. 3-36.

96. Стиг. М. Натрий, его производство, свойства и применение.//М.: ГОСАТОМИЗДАТ. – 1961 г.

97. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов /Р.Х. Архестов, Ф.Ф. Дышекова, Т.М. Таова // Теплофизика высоких температур, – 2013, том 51, №2, – с. 210-223.

98. Найдич, Ю.В. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. // АНУССР: Ин-т пробл. материалов, -Киев: Наукова Думка, – 1991. – 280 с.

99. Коливердов, В.Ф. связь температурного коэффициента поверхностного натяжения и диаграмм состояния // журнал физической химии, – 2010, – т. 84, – №8, – с. 1427-1433.

100. Anusionwu, B.C. Surface Properties of Some Sodium Based Binary Liquid Alloys // J. alloys Comp. – 2003, – V. 359, – № 1-2, – p. 172.

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

102. <https://xpssimplified.com/>

103. Gokagac G., Kennedy B.J. // Electroanal. Chem. 355. 71 (1993)

104. <http://www.spsfitting.com/>

105. Карамурзов, Б.С. Политермы поверхностных свойств сплавов медь-алюминий / Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, – 2021, №6, – с. 109-112.

106. Карамурзов, Б.С. Температурная зависимость угла смачивания тугоплавких металлов расплавов расплавами Pb – Na / Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Инженерный вестник Дона, – 2020, №2, – с. 9.

107. Карамурзов, Б.С. Политермы угла смачивания тугоплавких металлов расплавов расплавами Pb – Na / Кутуев Р.А., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х., Шокаров А.А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, – 2020, вып. 12, – стр. 113-119.

108. Шерметов, А.Х. Смачивание расплавом свинец – никель подложек из никеля / К.М. Елекоева, П.К. Коротков, Р.А. Кутуев, А.Р. Манукянц, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // Труды 8-го Международной научно-технической конференции «микро-и нанотехнологии в электронике», 30 мая-4 июня 2016, Нальчик, – с. 92-98.

109. <http://uniid.kbsu.ru>

110. Шерметов, А.Х. Политермы углов смачивания расплавом Pb-Ni (0,3 ат. %) никелевых подложек / Елекоева К.М., Коротков П.К., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, – 2017, №12, – с. 62-65.

111. Шерметов, А.Х. Смачивание расплавом свинец-никель подложек из алюминия и меди / А.Х. Шерметов, А.А. Шокаров, М.Х. Понежев, Б.С. Карамурзов, В.А. Созаев // 8 Междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». PSP&PT8. 12-16 сентября 2018 г. Труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Шепси. – 2018. – Вып.8. – с.203-206.

112. Шерметов, А.Х. Смачивание расплавом свинец – никель подложек из алюминия и меди / А.Х. Шерметов, А.А. Шокаров, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, Б.С. Карамурзов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, – 2018. – Вып. 10. – с. 671-676.

113. Камболов, Д.А. Смачивание сталей висмутистым свинцом / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х.Шерметов // Конференция «Теплофизические, экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в обоснование характеристик и безопасности ядерных реакторов на быстрых нейтронах», Обнинск. – 2012. – с. 65-67.

114. Камболов, Д.А. Политермы углов смачивания висмутистым свинцом реакторных сталей классов ЭК и ЭП / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // Международный междисциплинарный симпозиум "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы" (ФПЯ и ФП) "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). 23-27 сентября 2012 г. Нальчик - п. Лоо. – с. 53-58.

115. Камболов, Д.А. Смачивание высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей висмутистым свинцом / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // Известия РАН. Сер. Физическая. – 2012. – Т. 76, 13, с. 59-61.

116. Камболов, Д.А. Поверхностное натяжение свинца с малыми добавками металлов и свинец-висмутовой эвтектики / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И.Хасанов // Международный междисциплинарный симпозиум "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы" (ФПЯ и ФП). "Physics of surface phenomena, interfaces boundaries and phase transitions" (PSP & PT). 17-21 сентября 2013 г. г. Нальчик – г. Туапсе. – с. 139-153.

117. Камболов, Д.А. Политермы плотности, поверхностного натяжения висмутистого свинца и угла смачивания им высоконикелевых и ферритно-мартенситных сталей сплавом Pb-Bi / Д.А. Камболов, А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.Х. Шерметов // Теплофизика высоких температур. – 2014. – №3. – Т. 52. – с. 392-396.

118. Кашежев, А.З. Смачивание стали 12X18H9T свинец-висмутовой эвтектикой / Кутуев Р.А., Созаев В.А., Хасанов А.И., Шерметов А.Х. // Вестник Академии наук Чеченской республики. № 4(29), – 2015. – с. 22-25.

119. Кашежев, А.З. Политермы углов смачивания поверхности стали 12X18H9T расплавом свинец-висмут эвтектического состава / А.З. Кашежев, Р.А. Кутуев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, А.И. Хасанов, А.Х. Шерметов // Коллективная монография участников Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного материаловедения», – 2015г. г. Грозный. – С. 115-123.

120. Алчагиров, Б.Б. Изучение смачиваемости поверхности нержавеющей стали 12X18H9T эвтектическим расплавом висмут-свинец вблизи температуры плавления / Т.М. Таова, М.М. Тлупова, Х.Б. Хоконов // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик, КБГУ, - 2002 – В 7. с. 7-8.

121. Смирнов, Л.С. Смачивание сплавом свинец-висмут образцов из конструкционной нержавеющей стали / Л.С. Смирнов, А.А. Кокорев, В.С. Харитонов, – М: МИФИ. – 2005.

122. Шерметов, А.Х. Политермы углов смачивания висмутистым свинцом новых реакторных сталей: квалификационная работа. Нальчик, – 2012. – с. 45.

123. Breakey J.W.M. Co-deformation of an aluminum zinc alloy processing and mechanical testing: Thesis Master of Applied Science / University of Alberta. – 2005. – pp.1– 21 p.

124. Иващенко, Ю. Н. / Ю. Н. Иващенко / В сб.: Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова Думка. – 1972. – С. 69-71.

125. Привалова, Т. П. Определение кривизны поверхности капель с помощью интерференционной картины / Т. П. Привалова, Н. И. Ширяева, А. М. Панфилов, Г. П. Вяткин // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка. – 1984. – В. 13. – С. 25-27.

126. Гребенник, И. П. Определение малых краевых углов смачивания / И. П. Гребенник // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка. – 1990. – В. 23. – С. 23-25.

127. Алчагиров, Б. Б. Смачиваемость расплавами щелочных металлов поверхностей твердых тел. Теория и методы / Б. Б. Алчагиров, Х. Б. Хоконов // ТВТ. – 1994. – Т. 32, №4. – С. 590 – 626.

128. Efanov, A.D. Investigation of thermodynamic properties of sodium–lead system / A.D. Efanov, N.I. Loginov, V.A. Morozov, A.V. Morozov, A.S. Mikheyev // J. Phys.: Conf. Ser. – 2008. Vol. 98, Pt 3. Paper № 032013. – 4 p.

129. Ruppertsberg, H. Determination of the heat capacity of liquid alloys according to the $(\partial p/\partial T)_S$ procedure: Pb/Na / H. Ruppertsberg, J. Jost // Thermochim. Acta. – 1989, Vol. 151, – P. 187–195.

130. McAlister, S.P. The compressibility of liquid sodium alloys // Philos. Mag. – 1972. Vol. 26. – P. 853–863.

131. Чудаков, И.П. Исследование катодного процесса при изучении сплава свинец – натрий электролизом расплавленного хлорида натрия. / И.П. Чудаков, А.Г. Морачевский // Сборник материалов 3-го Всесоюзного совещания. Изд-во Химия, – с. 281-286.

132. Lang, G. Messung der Oberflaechenspannung einiger fluessiger Reinmetalle mit verschiedenen Methoden / G. Lang, P. Laty, J–C. Joud, P.Desre // Z. Metallkunde. –1977. Bd.68. №.2,– P.113-116.

133. Андреев, Л. А., Физ. Химия. Поверхностные явления на межфазных границах «жидкость-газ» и «жидкость-твердое тело». – Учебное пособие по выполнению домашнего задания. М., из-во МИСиС, – 2011, – 49с.

134. Калажоков, Х. Х. Поверхностное натяжение расплава чистого алюминия/ Х. Х. Калажоков, З. Х. Калажоков, Х. Б. Хоконов //Журнал технической физики, – 2003, том 73, вып. 2.

135. Ашхотов, О.Г. Поверхностное натяжение жидких металлов / О.Г. Ашхотов, А.О. Ашхотов // Расплавы. – 2006. №1. – С.22-35.

136. Ricci, E. Further development of testing procedure for high temperature surface tension measurements / E. Ricci, D. Giuranno, N. Sobczak – JMEPEG. – 2013. DOI: 10.1007/S11665-013-0624.

137. Пискунов, И.Н. Металлургия свинца. Универсальный процесс / И.Н.Пискунов, А.К.Орлов. Ленинградский горный ин-т. Л., 1978. 94 с.

138. Loginov, N. On Concept of Heat-Pipe Emergency Core Cooling System for Fast Sodium Fission Reactors/ N. Loginov, A. Mikheyev // Proceedings of the 12-th International Heat Pipe Conference. Russia. – 2002. – P. 444-447.

139. Calaway, W. Electrical Resistivity of the Na-Pb System: Measurements and Interpretation/ W. Calaway, M.L. Sabougi // J.Phys.F: Met.Phys. – 1983. – V.13. – P. 1213.

140. Субботин, В.И. Физико-химические основы применения жидкометаллических теплоносителей / В.И. Субботин, М.Н. Ивановский, М.Н. Арнольдов // - М.: Атомиздат, – 1970.

141. Кузьмин, А.М. О физических характеристиках быстрых реакторов, охлаждаемых сплавом Na-Pb/ А.М. Кузьмин, В.С. Окунев, А.Н. Шмелев// Известия вузов. Ядерная энергетика, 2000, №2, с. 84-93.

142. Таова, Т.М. Плотность и мольный объем жидкометаллических теплоносителей системы натрия – калий – цезий для ядерной энергетике / Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Х.Б. Хоконов // Перспективные материалы, – 2006, – №6, – с. 53-58.