

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

На правах рукописи

ЗИХОВА КАРИНА ВИЛИКОВНА

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТЕЙ
РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ**

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель — доктор физико-математических наук
Калажоков Хамидби Хажисмелович

Нальчик - 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Результаты экспериментальных исследований поверхностного натяжения металлических систем.....	12
1. Результаты экспериментальных исследований изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических систем.....	12
1.2. Изотермы поверхностного натяжения трехкомпонентных систем.....	41
1.3. Аналитическое описание изотерм поверхностного натяжения металлических систем.....	49
1.4. Методики расчетов адсорбций и концентраций компонентов в поверхностном слое расплавов металлических систем.....	54
а) бинарные системы.....	54
б) трехкомпонентные системы.....	56
1.5. Выводы по главе I и постановка цели и задач диссертационной работы.....	59
Глава 2. Аналитическое описание концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов бинарных и трехкомпонентных металлических систем.....	61
2.1. Зависимость поверхностного натяжения бинарного расплава от его состава.....	61
2.2. Методика определения параметров β_2 и F_2	66
2.3. Расчет параметров β_2 и F_2 и изотерм ПН для некоторых бинарных систем.....	67
а) бинарные расплавы.....	67
б) трехкомпонентные расплавы.....	72
2.4. Оценка погрешности аналитического описания изотермы ПН бинарной системы <i>A-B</i>	76
2.5. Выводы по главе 2.....	78

Глава 3. Расчет адсорбции компонентов в бинарных и трехкомпонентных расплавах.....	79
3.1. Расчет адсорбций компонентов бинарных расплавов	79
3.2. Расчет адсорбция компонентов трехкомпонентных расплавов.....	84
3.3. Расчет предельной поверхностной активности компонента по Ребиндеру.....	88
3.4. Выводы по главе 3.....	90
Глава 4. Практические применения полученных выражений.....	91
4.1. Методы расчетов состава поверхностного слоя расплавов.....	91
а) расчет состава поверхностного слоя x_i^o бинарного расплава.....	91
б) расчет состава поверхностного слоя x_i^o трехкомпонентного расплава	92
4.2. Методика построения изотермы поверхностного натяжения бинарной металлической системы.	95
4.3. Методика прогнозирования поверхностных свойств расплавов трехкомпонентных систем.....	97
а) уравнения изотерм ПН боковых двойных систем треугольника составов тройной системы <i>A-B-C</i>	98
б) уравнение изотермы ПН тройной системы при изменении состава по лучевому разрезу концентрационного треугольника	99
в) апробация предложенного метода прогнозирования поверхностных свойств тройных систем.....	101
4.4. Выводы по главе 4.....	104
Общие выводы.....	105
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	108
Список сокращений и условных обозначений.....	109
Список литературы.....	110

Введение

Актуальность темы исследования. К настоящему времени разработаны уникальные приборы и методики для изучения поверхностных свойств твердых тел [1]. К сожалению, они не всегда могут быть использованы для определения свойств веществ в жидком состоянии или систем с легко летучими компонентами. Для решения задач, связанных с определением поверхностных свойств таких веществ приходится возвращаться к традиционным методам определения поверхностных свойств, например, к измерению поверхностного натяжения (ПН) и к определению через него других свойств поверхности. Однако, построение экспериментальной изотермы ПН требует много времени и средств [2-4]. Например, чтобы построить экспериментальную изотерму ПН одной бинарной системы $A-B$, где A и B компоненты системы, требуется несколько месяцев каждодневной напряженной работы группы высококвалифицированных специалистов, а одной трехкомпонентной $A-B-C$ – несколько лет [2-5]. Очевидно, что на все это уходит много времени, труда и средств. К тому же расчеты других параметров поверхности с использованием экспериментальных изотерм ПН в основном проводятся в приближении идеальных растворов [2-8] с применением малопроизводительного и не достаточно точного метода графического дифференцирования экспериментальной изотермы ПН [9-13].

С другой стороны, для вычисления многих свойств поверхности необходимо иметь достаточно точное значение частной производной $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ от кривой изотермы $\sigma(x)$, что в настоящее время определяется вручную, графическим способом также недостаточно точно [9-13]. Использование метода «парабол» или подбор полинома [7, 13] для более точного описания экспериментальных изотерм ПН или определения величины $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$, оставляет наши расчеты в рамках приближения идеальных растворов. К тому же, такие полиномы не имеют физической нагрузки.

Предлагают другой подход для решения отмеченных выше проблем [8] – вывод надежного уравнения изотермы ПН, то есть, функции $\sigma(x)$, описывающей реальные изотермы ПН с достаточной точностью во всем концентрационном интервале, независимо от степени идеальности рассматриваемой системы. Существующие теоретические уравнения изотермы ПН [8], к сожалению, не позволяют описать с достаточной точностью экспериментальные изотермы бинарных систем, далеких от идеальности [2, 7-9, 15-21]. Поэтому остается целая подгруппа бинарных систем, изотермы которых описать известными уравнениями изотерм ПН не удастся. Наличие достаточно точной аналитической изотермы ПН, описывающей экспериментальные изотермы ПН, независимо от степени идеальности, упростило бы существенно расчеты и уменьшило бы ошибки при вычислениях многих параметров поверхности расплавов, приближая последних к реальным их значениям. В связи с изложенным, становится очевидной актуальность установления надежной аналитической зависимости между ПН расплава и его составом, а также усовершенствования на основе такой зависимости методов расчета параметров поверхности.

Степень разработанности темы диссертации. В настоящее время в литературе накопился большой объем информации по экспериментальному изучению ПН расплавов бинарных и трехкомпонентных металлических систем, который требует тщательного анализа [2, 6-8, 10, 11]. Обработка результатов экспериментов по измерению ПН с целью извлечения различной информации о свойствах поверхности проводится на основе термодинамики Гиббса и метода слоя конечной толщины (Е.А. Гуггенгейм, А.И. Русанов) [2, 6-8]. При этом во многие расчеты входят значения частных производных изотерм ПН $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$, которые определяются, как правило, графически. Такая методика определения $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$, как отмечено выше, допускает значительные относительные ошибки до 15% и более [13], а расчеты других параметров поверхности расплавов на основе найденных $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$, проводятся чаще в приближениях идеальных, реже регулярных растворов [2, 6, 8-11, 14-21]. Имеющиеся в литературе уравнения

изотерм ПН [6-8], которые могли быть использованы для расчетов $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$, из-за недостаточно точного определения многих параметров, входящих в эти уравнения (например, x_i^ω , f_i^ω , a_i , a_i^ω , V_i^ω и др.), становятся непригодными для практического их использования. К сожалению, в настоящее время нет надежного уравнения изотермы ПН, которое независимо от степени идеальности рассматриваемой системы, описывало бы экспериментальные изотермы ПН во всей области составов.

Цель диссертационной работы – установить аналитическую зависимость поверхностного натяжения (ПН, σ) от концентрации компонентов в расплавах бинарных металлических систем и на основе полученного выражения $\sigma(x)$ усовершенствовать существующие методы расчетов термодинамических параметров поверхностного слоя расплавов.

Для реализации поставленной цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести критический анализ экспериментальных изотерм ПН, которые появились в литературе после выхода на свет монографии С.И. Попеля (1994г.) [8] и выявить общие закономерности изменения ПН с составом расплава;
2. Получить эмпирическое уравнение для описания аналитической зависимости ПН (σ) бинарного расплава от его состава x – функцию $\sigma(x)$;
3. На основе полученного выражения $\sigma(x)$ разработать простые и надежные методы расчета термодинамических параметров поверхностного слоя двойных и тройных систем (изотерм ПН, адсорбции компонентов, состава поверхностного слоя и предельной поверхностной активности компонента и др.);
4. Разработка надежных и удобных в практическом применении методик прогнозирования поверхностных свойств расплавов бинарных и тройных металлических систем с использованием предложенного соотношения $\sigma(x)$ между ПН и составом расплава.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые получено общее аналитическое выражение $\sigma(x)$, описывающее монотонно меняющиеся изотермы ПН с высокой точностью во всей концентрационной области, независимо от степени идеальности рассматриваемой системы. На основе этого уравнения разработана методика определения параметров β_i и F_i выражения $\sigma(x)$ бинарных систем ($i=2$);
2. Получено уравнение изотермы поверхностного натяжения тройных систем и разработана методика определения параметров β_i и F_i ;
3. Показано что параметры β_i и F_i в полученном уравнении изотермы ПН бинарных ($i=2$) и трехкомпонентных ($i=3$) систем, имеют определенный физический смысл: β_i – изменение ПН, соответствующее выходу на поверхность одного моля поверхностно активного компонента, F_i – константа адсорбционного равновесия или константа обмена частицами свежесформированной поверхности расплава с его объемом, характеризующая распределение частиц между объемом и поверхностным слоем;
4. Разработаны методики для расчетов адсорбций компонентов, содержания компонентов в поверхностном слое (x_i^o) бинарных и трехкомпонентных расплавов, позволяющие обходить при расчетах величины $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ не достаточно точную и трудоемкую методику графического дифференцирования экспериментальной кривой изотермы ПН;
5. Впервые показано, что адсорбция добавляемого компонента зависит не только от разности ПН компонентов расплава, но и от произведения $\beta \times (F - 1)$.
6. Разработаны надежные и удобные в практическом применении методики прогнозирования поверхностных свойств двухкомпонентных и трехкомпонентных расплавов. Показано, что предложенные методики прогнозирования поверхностных свойств расплавов повышают точность определения параметров поверхности по сравнению с известными методами.

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов:

Результаты критического анализа теоретических и экспериментальных изотерм ПН, и сделанные теоретические выводы, новые идеи и гипотезы, на основе которых установлена связь между ПН и составами расплавов бинарных и тройных систем, новые методы расчетов адсорбции компонентов и состава поверхности расплавов могут быть использованы как при развитии теории поверхностных явлений, так и в учебном процессе при преподавании соответствующих спецкурсов на старших курсах физических и химических факультетов университетов.

Предложенные уравнения изотерм ПН двух и трехкомпонентных систем могут быть использованы для построения изотерм ПН с использованием экспериментальных данных по ПН всего-лишь двух пробных расплавов. Полученные выражения для расчетов адсорбций и поверхностных концентраций компонентов расплавов позволяют вычислить перечисленные параметры поверхности расплава с высокой точностью. Предложенная методика прогнозирования поверхностных свойств расплавов трехкомпонентных систем может быть успешно использована для решения соответствующих задач. Данная методика дает значительный экономический эффект – в десятки раз облегчает процесс получения конечных результатов по определению поверхностных характеристик расплавов, позволяет значительно уменьшить время, затрачиваемое на проведение экспериментов, повышает точность получаемых результатов.

Методология и методы исследования. Анализ литературных данных по изучению изотерм ПН, выявление общих закономерностей в рассматриваемых проблемах, установление связи ПН с составом расплава, разработка методики определения параметров уравнения изотермы ПН, теоретический анализ полученного выражения и вывод уравнений изотерм адсорбции и поверхностных концентраций компонентов расплава, расчет с использованием полученных выражений параметров поверхности расплава и сравнение их с данными экспериментов.

Основные положения, выносимые на защиту

Приводимые ниже положения относятся к системам с монотонным изменением поверхностного натяжения (ПН) в зависимости от состава.

1. Абсолютное значение изменения ПН свежееобразованной поверхности расплава $|\Delta\sigma(x)|$ при переходе из неравновесного в равновесное состояние пропорционально Δx^o - изменению содержания поверхностно-активного компонента в поверхностном слое расплава;
2. Введение параметра β - коэффициента пропорциональности между $\Delta\sigma(x)$ и Δx^o позволяет вычислить изменение ПН расплава состава x при переходе неравновесной свежееобразованной поверхности в равновесное состояние;
3. Использование условия равновесия поверхностной и объемной фаз расплава при постоянных β и F позволило установить связь между ПН (σ) раствора и его составом (x);
4. Установленная в настоящей работе зависимость ПН расплава σ от его состава x - $\sigma(x)$ позволяет:
 - описать экспериментальные изотермы ПН идеальных, регулярных и далеких от идеальности бинарных и тройных систем во всей области составов;
 - определить параметры β и F бинарных и тройных систем из данных экспериментов по измерению ПН;
 - вычислить важнейший параметр поверхности расплава $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ с высокой точностью, обходя традиционную и недостаточно точную методику графического дифференцирования экспериментальной изотермы ПН;
 - построить изотермы адсорбции компонентов расплава в приближении реального раствора с использованием значений ПН всего-лишь двух расплавов разных составов.
5. Предложенные в работе новые соотношения между термодинамическими параметрами поверхности и объема расплавов бинарных и тройных систем, содержащие параметры β и F , позволяют получить данные о поверхности расплава, более близкие к реальным их значениям.

6. Разработанные методики прогнозирования поверхностных свойств расплавов позволяют:

- значительно уменьшить объем экспериментальных работ, необходимых для полного изучения двух- и трехкомпонентных систем;
- ускорить процесс получения информации о поверхности;
- экономить материалы необходимые для проведения дорогостоящих экспериментов;
- получить более точные результаты, чем при использовании известных методик.

Степень достоверности результатов подтверждается согласованностью предлагаемых теоретических выкладок существующим теоретическим положениям и удовлетворительным согласием полученных в работе результатов расчетов с данными наиболее надежных известных экспериментов.

Личный вклад автора. Цель и задачи диссертационной работы сформулированы научным руководителем Калажоковым Х.Х. Все выносимые на защиту результаты и положения диссертации получены и разработаны автором лично, либо при ее непосредственном участии. Вывод основных уравнений, расчеты поверхностных параметров расплавов и их обсуждения выполнены совместно с докторантом кафедры физики наносистем КБГУ Калажоковым З.Х.

Апробация результатов. Основные результаты и положения диссертации были представлены на конференциях:

- Второй международный междисциплинарный симпозиум «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» LOW Dimensional System (LDS-2). г. Ростов-на-Дону – п. Лоо, 3-8 сентября 2010 год;

- XIII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием): Тезисы докладов, Новосибирск, 28 июня – 1 июля 2011г.;

- Первый международный междисциплинарный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы», г. Нальчик – п. Лоо, 18-23 сен., 2012;

- 18-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», ОМА-18, Ростов-на-Дону-пос. Южный (п. «Южный»), 10-15 сентября 2015г.;

- Всероссийская научно- практическая конференция «Актуальные проблемы современного материаловедения». ЧГУ, г. Грозный, 2015.

- Национальная университетская научно-практическая конференция, приуроченная к 85-летию со дня основания Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: КБГУ, 2018г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, 7 из них – в журналах, рекомендуемых ВАК РФ.

Объем и структура диссертации Диссертационная работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 71 рисунок и 17 таблиц, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 153 наименований.

Глава 1. Результаты экспериментальных исследований поверхностного натяжения металлических систем

Для достижения поставленной цели необходим анализ всех экспериментальных изотерм ПН бинарных и тройных систем, имеющих в литературе. Из-за ограниченности объема обзорной части диссертации основные результаты, полученные до выхода на свет монографии [8], учтем по работам Семенченко В.К. [6], Трифонова Н.А. [16], Попеля С.И. [8, 12], Еременко В.Н. [17], Ватолина Н.А. [18], Ниженко В.И. [20], Алчагирова Б.Б. и Хоконова Х.Б. [10, 11], Дадашева Р.Х. и др. [2]. Здесь преимущественно будут представлены результаты работ, не попавшие в [8] и, имеющие наиболее важное значение для достижения поставленной нами цели.

1.1. Результаты экспериментальных исследований изотерм поверхностного натяжения бинарных металлических систем

Общее количество измеренных к настоящему времени экспериментальных изотерм поверхностное натяжение (ПН, $\sigma(x)$) металлических систем достигает около 180 [2, 6, 8, 10, 11, 12 и др.]. В прошлом столетии были несколько попыток классифицировать изотермы ПН на основе связи ПН с диаграммой состояния:

1. Классификацию изотерм ПН бинарных систем Н.А. Трифонов [16] проводил по виду особенностей на изотермах ПН. Наличие изломов на изотермах ПН он связывал с образованием химических соединений типа A_nB_m . При наблюдениях частичной диссоциации молекул A_nB_m при температурах измерений ПН изломы на кривых $\sigma(x)$ сглаживаются, переходя в экстремум или в точку перегиба;

2. Идей Н.А. Трифонова были развиты С.И. Попелем [12]. Анализируя изотермы ПН более 50 бинарных систем $A-B$, он делил их на три основные группы:

а) Изотермы ПН с монотонным изменением ПН. Компоненты таких систем A и B не образуют прочных химических соединений типа A_nB_m , последние диссоциируют при температурах измерений ПН.

б) Изотермы ПН, характеризующиеся значительным изменением ПН в небольшом интервале составов.

в) Системы с экстремальными точками (максимум, минимум и перегиб).

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

3. Еременко В.Н. и Василиу П.И. [17] проводили классификацию изотерм ПН сравнивая экспериментальные изотермы ПН $\sigma_3(x)$ с идеальной $\sigma_p(x)$, рассчитываемой по уравнениям А.А. Жуховицкого [21]. Они выделяют три группы: 1. $\sigma_3(x) \approx \sigma_p(x)$, 2. $\sigma_3(x) < \sigma_p(x)$ и $U_{см} > 0$ и 3. $\sigma_3(x) > \sigma_p(x)$ и $U_{см} < 0$ либо появлении на экспериментальных $\sigma_3(x)$ экстремальных точек или точек перегиба. Здесь $U_{см}$ – теплота смещения.

4. Позже Н.А. Ватолиным с сотрудниками [18], подключив как дополнительный признак изотермы молярных объемов, было показано справедливость такой классификации изотерм ПН бинарных систем. По виду концентрационной зависимости ПН и молярных объемов изученные системы разбиты на три группы по следующим признакам:

а) Неограниченная растворимость компонентов друг в друге, наличие эвтектики или перитектики.

б) Системы, с малоустойчивыми химическими соединениями.

в) Системы, в которых наблюдаются образование прочных квазимолекулярных группировок.

Было установлено, что изотермы ПН систем первой группы передаются кривыми, отклоняющимися незначительно в положительную или в отрицательную сторону от идеальной изотермы $\sigma(x)$ А.А. Жуховицкого [21]. Для них характерны незначительные отклонения изотерм мольных объемов от идеальности ($\sim 5\%$) в положительную сторону и отрицательные отклонения экспериментальных $\sigma_3(x)$ от расчетных $\sigma_p(x)$, вычисленных по [21].

Наличие в системах первой группы химических соединений, распадающиеся до линии ликвидус, приводит к небольшим положительным

отклонениям экспериментальных изотерм ПН от идеальных $\sigma_p(x)$, вычисленных по [16]. Рассмотренные системы первой группы близки к идеальным.

Для систем второй группы характерны положительные отклонения экспериментальных изотерм ПН ($\sigma_3(x)$) от расчетных идеальных $\sigma_p(x)$, полученных по [21]. На изотермах $\sigma(x)$ более или менее четко проявляются особенности, связанные с химическими соединениями A_nB_m при уменьшении перегрева над линией ликвидус, что свидетельствует об уменьшении степени диссоциации данных соединений.

Во всех системах третьей группы наблюдаются значительные положительные отклонения $\sigma_3(x)$ от $\sigma_p(x)$, полученных по [21]. Например, на изотермах ПН $\sigma_3(x)$ систем *Ag-La* и *Ag-Pr* наличие двух устойчивых химических соединений Ag_3Pr и $AgPr$ приводит к двум «горбам» в соответствующих местах $\sigma(x)$.

Таким образом, еще в конце 80-х годов прошлого столетия было установлено, что вид изотермы ПН бинарной системы полностью определяется характером взаимодействия составляющих систему частиц.

С тех пор количество экспериментально построенных изотерм ПН бинарных систем примерно удвоилось. Большинство из них приведено в [2, 6, 8, 10-12] и в тех оригинальных работах, которые появились в печати с 1994 года после выхода на свет монографии [8]. Изотермы ПН двойных систем щелочных металлов приведены в [11-12]. Ниже приведены некоторые из них, имеющие на наш взгляд наиболее важные значения для решения поставленных в настоящей работе задач.

При изучении концентрационной зависимости ПН важное значение имеют чистота исходных материалов и вакуумные условия ($P \approx 10^{-8} Pa$). Ярким примером влияния чистоты используемых металлов на результаты экспериментов при определении ПН сплавов бинарных систем является результаты изучения ПН системы *Na-K*. Впервые эта система была изучена в работе [22]. Для измерения ПН бинарного сплава системы натрий-калий был использован гравитационный

усовершенствованный газовый прибор с одной калиброванной трубкой. Методика проведения опытов описана в [23]. На рис. 1.2.1 представлена изотерма ПН системы $Na-K$, которая свидетельствует о поверхностной активности калия. Из рис. 1.2.1 также видно, что в области 0,7 кривая изотермы ПН проходит через минимум.

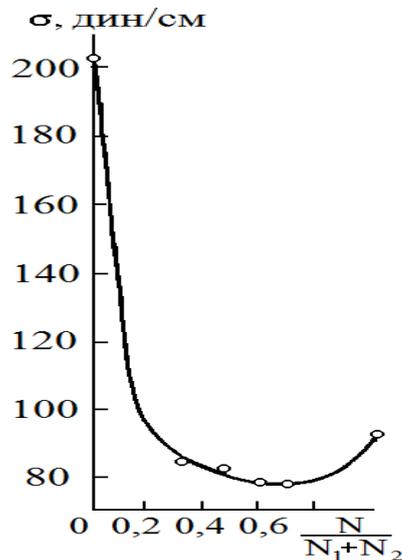


Рисунок 1.2.1 – Изотерма ПН бинарной системы $Na-K$ по [22].

Позднее эта система была изучена в [9, 13] при 743 K . Изотермы ПН сплавов системы натрий-калий по данным [9, 13] показана на рис. 1.2.2 (кривая 1, черные точки) в сравнении с данными работы [22] (светлые точки), которая свидетельствует об удовлетворительном согласии результатов работы [9, 13] с результатами [22]. В обеих работах [9, 13] не нашло подтверждение наличия минимума на изотермах ПН системы $Na-K$ вблизи сплавов эвтектических составов, отмеченное ранее в работе [24-25] (рис. 1.2.2, кривая 3) и в предыдущей работе (рис. 1.2.1).

Также заметим, что результаты теоретических расчетов ПН сплавов (рис. 1.2.2, кривая 2), проведенных электронно-статистическим методом [26, 27], значительно отличаются от приведенных выше данных экспериментов. На наш взгляд наиболее достоверными из них являются данные работ [9, 13, 28], полученные с использованием более чистых металлов.

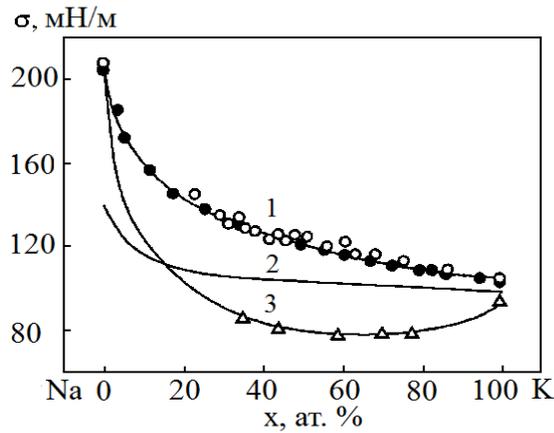


Рисунок 1.2.2 – Изотермы поверхностного натяжения сплавов системы натрий - калий: 1 — эксперимент: • — по данным [9, 13]; о — по данным [28] (Б. Алчагиров и сотр.), $T = 375 \text{ K}$; 2 — теоретические расчеты (А.А. Шебзухов и сотр.) [26, 27], $T = 375 \text{ K}$; 3 - экспериментальные данные (П. Пугачевич и сотр.) [24, 25], $T = 375 \text{ K}$.

Методом большой капли в работе [29] было изучено концентрационная зависимость ПН сплавов системы натрий-цезия в жидком состоянии (рис. 1.2.3). Из рис. 1.2.3 видно, что при малых добавках цезия ПН быстро уменьшается до значения ПН чистого цезия. Отметим, что расхождение данных [29], по мнению авторов [29] от результатов работ [26, 27, 30] связано с изучением в этих работах разных объектов - жидких в [26, 27] и твердых в [30] сплавов.

Заметим, что результаты расчетов ПН сплавов системы $Na-Cs$, полученные в [30] на основе функционала электронной плотности, совпадают с данными экспериментов лишь качественно.

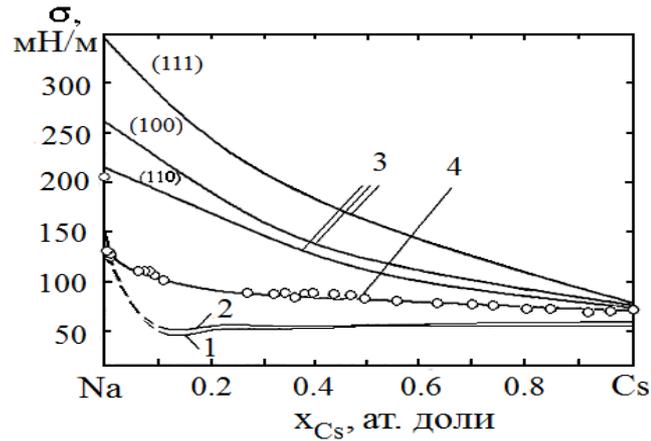


Рисунок 1.2.3 – Результаты теоретических расчетов изотермы поверхностной энергии системы *Na-Cs*: 1 и 2 - теоретические расчеты на основе электронно-статистической теории металлов (А.А. Шебзухов и сотр.) [26, 27], при $T = 375\text{ K}$ и 700 K , соответственно; 3 - расчеты А. Кіејна и К.Ф. Wojciehowski для граней (111), (110) и (100) на основе функционала электронной плотности [30], 4 - данные работы [29], $T = 375\text{ K}$.

Изотерма ПН системы *Li-Na* построена в работах [31, 32] методом большой капли (рис. 1.2.4).

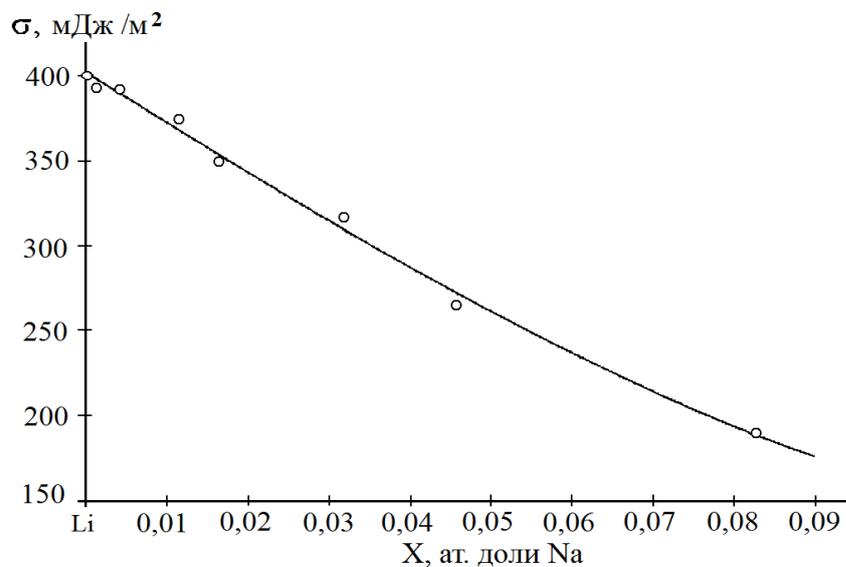


Рисунок 1.2.4 – Изотерма поверхностного натяжения $\sigma(x)$ системы *Li-Na* при 500 K [31, 32].

Как видно из рис. 1.2.4 при малых добавках натрия ПН быстро уменьшается. Полученные в [31, 32] данные хорошо согласуются с результатами, приводимыми в [8].

Б. Б. Алчагировым с сотр. [10, 11, 28, 33-37] экспериментально изучено ПН шести бинарных систем щелочных металлов. Измерения ПН проводились методом большой капли в стеклянных цельнопаянных измерительных ячейках [16].

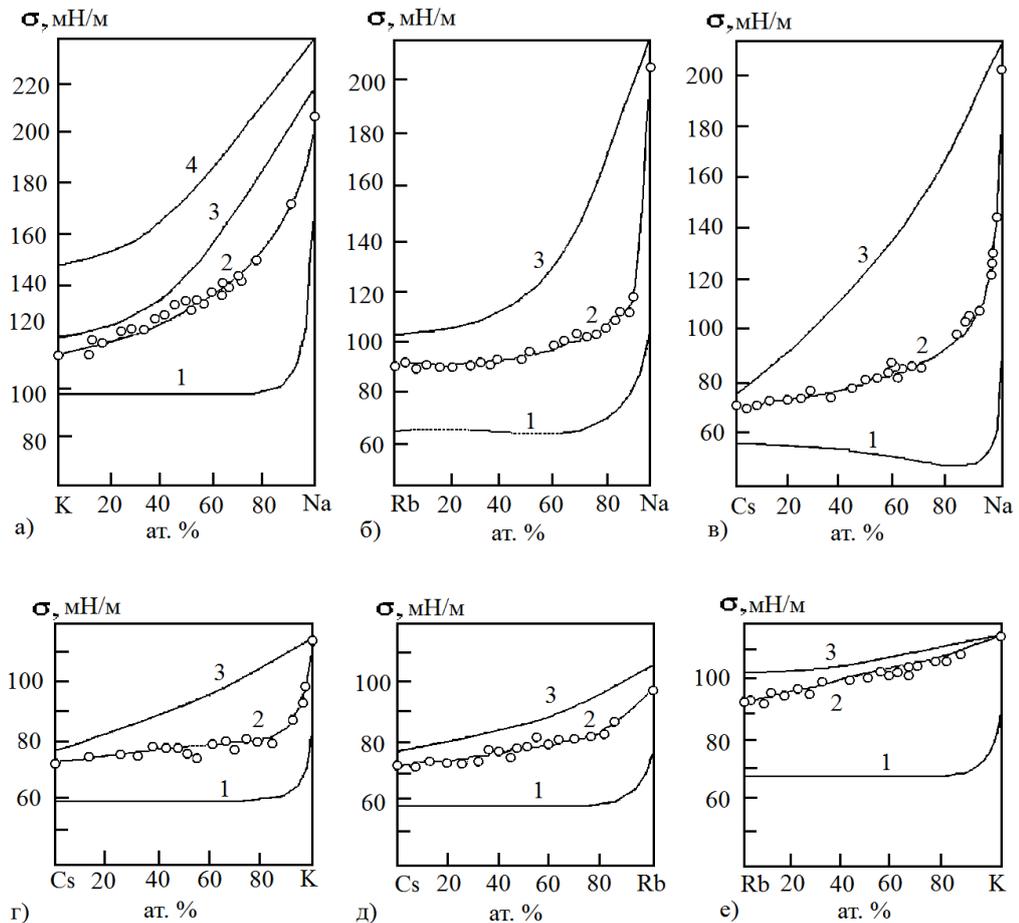


Рисунок 1.2.5 – Изотермы поверхностного натяжения двойных систем щелочных металлов [5]: 1 - расчеты А.Шебзухова и сотр. [26, 38], $T=400\text{ K}$; 2 – эксперимент Алчагиров с сотр. [28, 34-36], $T=400\text{ K}$; 3 - расчеты Войцеховского и сотр. [30], грань (110), $T=0\text{ K}$; 4 - расчеты Дигилова и Созаева [39, 40], грань (110), $T=0\text{ K}$.

Одним из достоинств результатов цитируемых работ [26, 28, 30, 34-36, 38] является то, что они получены при одинаковых условиях, что облегчает сравнение и анализ

результатов. Результаты исследований ПН бинарных систем $Na-K$, $Na-Rb$, $Na-Cs$, $K-Rb$, $K-Cs$ и $Rb-Cs$ приведены на рис. 1.2.5.

Как следует из рис. 1.2.5, a , d , e изотермы ПН систем $Na-K$, $K-Rb$ и $Rb-Cs$ представляют гладкие кривые без минимумов. На рис. 1.2.5, b видно, что рубидий является поверхностноактивным в сплавах с натрием, а в сплавах $Na-Cs$, и $K-Cs$ цезии является поверхностноактивным (рис. 1.2.5, $в$, $з$).

Проведенные теоретические расчеты изотерм ПН систем щелочных металлов показывают, что результаты этих расчетов (рис. 1.2.5, кривые 1, 3 и 4) согласуются с экспериментом (рис. 1.2.5, кривая 2) лишь качественно.

Далее, в следующих работах [42-46] изучена влияние добавок щелочных металлов на ПН p -металлов.

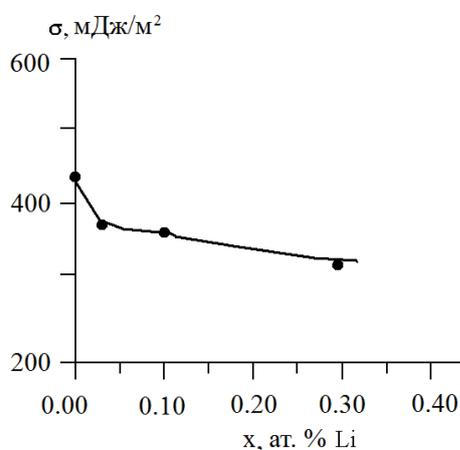


Рисунок 1.2.6 – Изотерма ПН в бинарной системы $Pb-Li$ при $T=973 K$ [41].

В работе [41] измерения ПН системы $Pb-Li$ проводили на высокотемпературной установке методом большой капли [42] в атмосфере гелия с использованием графитовых подложек. На рис. 1.2.6 видно, что при добавлении лития к свинцу ПН последнего уменьшается монотонно.

Методом большой капли в работе [43] было изучено ПН системы $Sn-Li$ при $623 K$ (рис. 1.2.7) На рис. 1.2.7 видно также монотонное уменьшение ПН олова по мере увеличения концентраций лития, что показывает его поверхностную активность, лития по отношению к олову. Здесь заметим, что осталось неизученным изменение ПН при малых содержаниях лития ($x < 5$ ат. % Li).

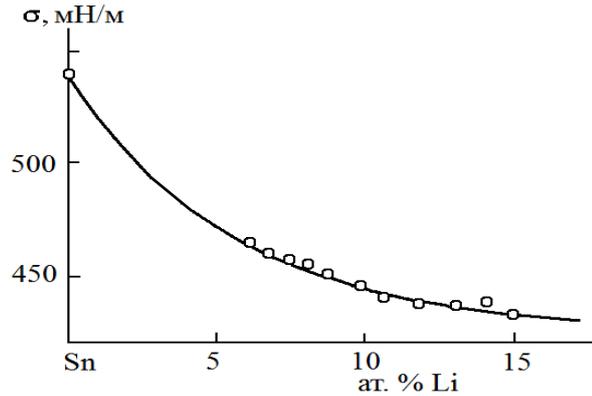


Рисунок 1.2.7 – Изотерма поверхностного натяжения системы олово-литий при 623 K [43].

Для измерения ПН кадмий-натриевых расплавов в работе [44] применялся метод лежащей капли [42] в атмосфере гелия (рис. 1.2.8).

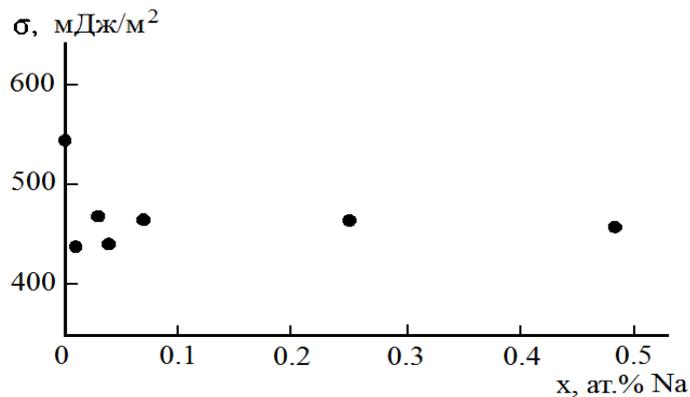


Рисунок 1.2.8 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации натрия кадмий-натриевых расплавов при 673 K [44].

Из рис. 1.2.8 видно, что концентрационная зависимость ПН $\sigma(x)$ системы $Cd-Na$, в области $0 \div 0,05 Na$ сложная. Авторы связывают такой результат с тем, что при малых концентрациях на поверхности расплавов возможны процессы упорядочения [44].

Методом большой капли в работах [45, 46] изучено ПН системы $In-Na$ (рис. 1.2.9). Из рис. 1.2.9 видно, что Na является поверхностно-активной добавкой.

Авторы [45, 46] связывают обнаруженный им минимум (при $x_1=0,02$ и $x_2=0,3$ ат.%) с тем, что при малых добавках натрия к индию на поверхности расплавов происходят процессы упорядочения структуры. Условия проведения экспериментов в [45, 46] не соответствуют приведенным выше необходимым условиям. Вакуум в рабочей камере $\sim 10^{-2}$ Па, что и влияет на результаты работ [45, 46].

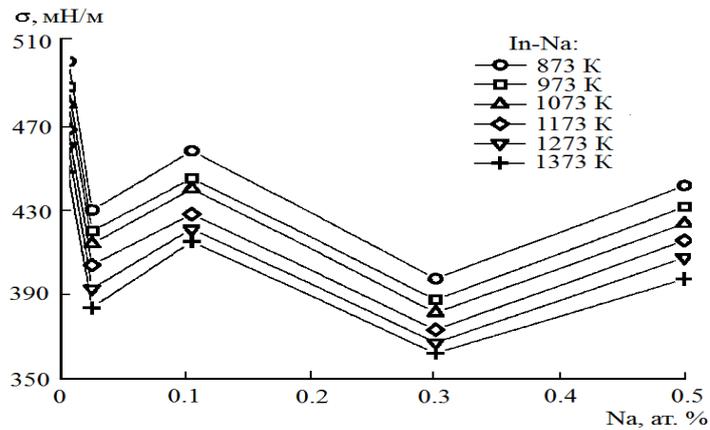


Рисунок 1.2.9 – Изотермы ПН расплавов *In-Na* при $T=973$ К [45, 46].

В работе [41] измерения ПН системы *In-Na* проводили на высокотемпературной установке методом большой капли [42] в атмосфере гелия с использованием графитовых подложек. Из рис. 1.2.10. Видно, что при концентрации 0,02 ат. % на изотерме ПН наблюдается небольшой минимум.

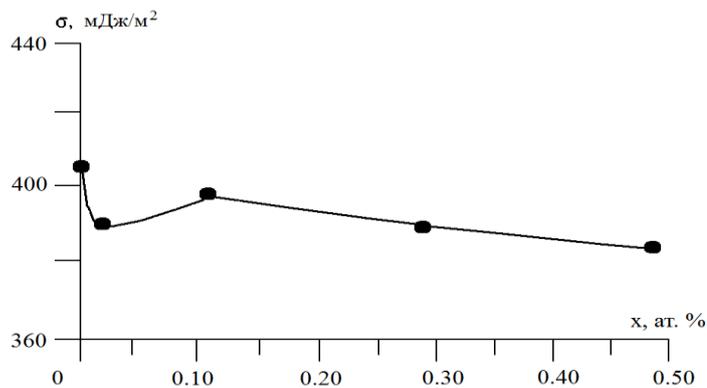


Рисунок 1.2.10 – Концентрационная зависимость ПН в расплавах *In-Na* при $T=1073$ К [41].

Следующая серия работ посвящена изучению ПН бинарных сплавов р-металлов [47-47]. На рис. 1.2.11 представлены изотермы ПН бинарной системы *In-Pb* [47].

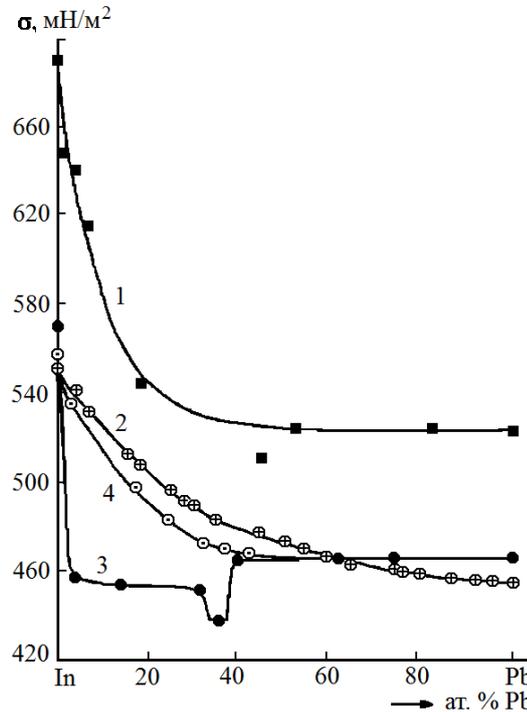


Рисунок 1.2.11 – Изотермы поверхностного натяжения бинарной системы *In-Pb* при 615 К по данным 1 - [48], 2 - [49]. 3 - [50], 4 – [47].

Разные отклонения ПН от плавного хода $\sigma(x)$ (см. рис. 1.2.8-1.2.11, кривая 3) связаны с образованием в системе химических соединений [8].

Концентрационную зависимость ПН сплавов индий-свинец в жидком и твердом состояниях изучалось в работе [47] методом большой капли. Результаты работы [47] представлены на рис. 1.2.11, которое свидетельствует о понижении ПН жидкого индия в области малых концентрации свинца. Отметим, что кривая 3 имеет небольшой минимум, не отмеченный в других исследованиях. На наш взгляд полученное искаженная изотерма ПН сплава можно объяснить наличием примесей в образце или неудачной методикой приготовления образца.

В работе [51] методом большой капли в цельнопаянных стеклянных ячейках [52] изучено ПН систем *In-Li* и *In-K*.

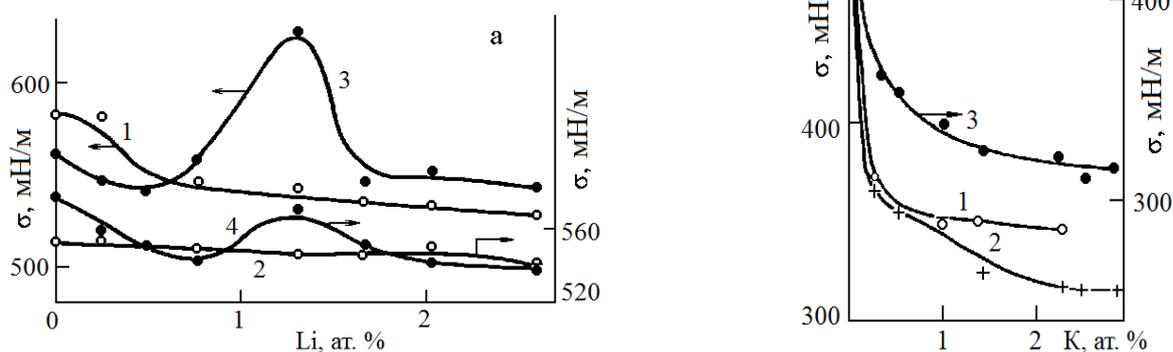


Рисунок 1.2.12 – а) – Изотермы поверхностного натяжения расплавов индий-литий при 473 (1), 573 (2), 633 (3) и 713 К (4), б) – Изотермы поверхностного натяжения расплавов бинарной системы индий-калий при 573 (1), 673 (2) и 713 К (3) [51].

На рис. 1.2.12 а видно, что с увеличением концентраций лития ПН индия уменьшается (кривые 1 и 2). Авторы связывают полученный результат с адсорбцией лития на поверхности расплава. На рис. 1.2.12 б также видно понижение ПН индия при малых добавках калия. Кривые 3 и 4, хотя подчиняются в начале такому закону, при больших содержаниях Li обнаруживают более сложные изменения ПН (кривые 3 и 4).

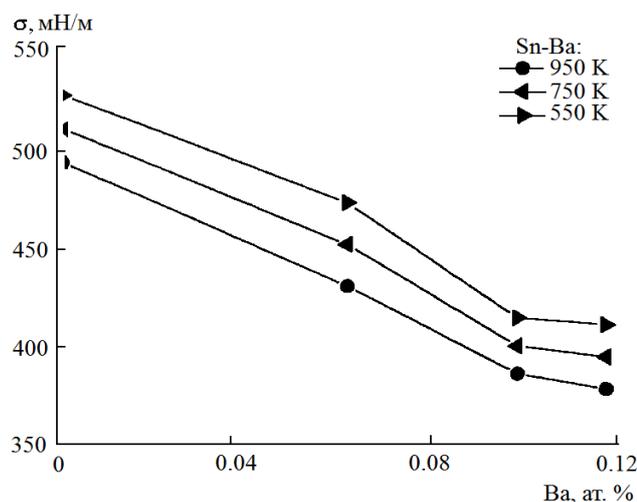


Рисунок 1.2.13 – Изотермы ПН расплавов $Sn-Ba$ при $T=973$ К [45, 46].

Авторами [45, 46] была изучена система *Sn-Ba* методом большой капли (рис. 1.2.13) в атмосфере гелия. Для обработки профиля изображений каплей, использовали автоматизированную систему [53, 54]. Из рис. 1.2.13 видно, что при небольших добавках бария к олову изотерма ПН резко уменьшается. Основным недостатком данной работы является малое количество экспериментальных точек и проведение кривой через эти точки. Приводимая ниже работа [55] в этом смысле является образцовой.

В [55] изучено ПН системы *Sn-Pb* методом максимального давления в капле с использованием модернизированного варианта прибора Пугачевича. Результаты измерений ПН приведены на рис. 1.2.14, которые свидетельствуют о поверхностной активности свинца.

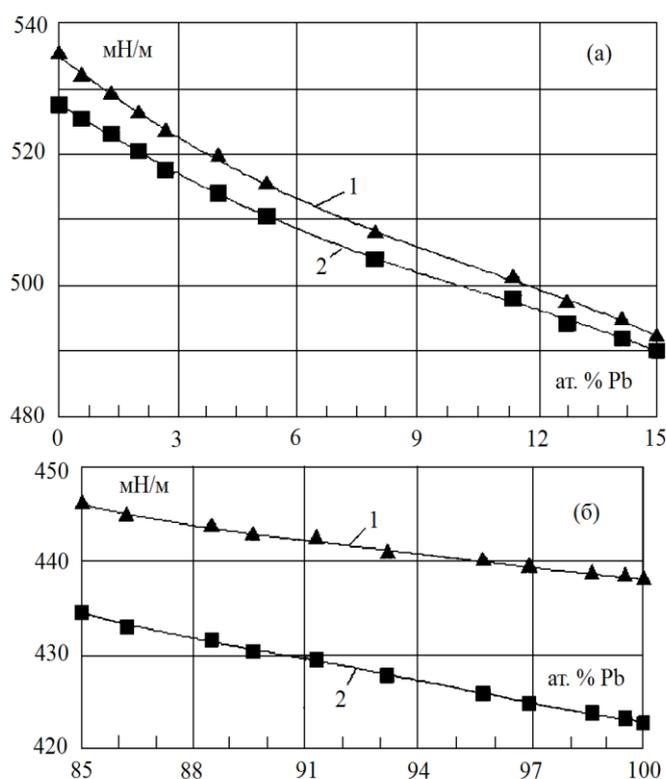


Рисунок 1.2.14 – Изотермы поверхностного натяжения системы олово-свинец в интервалах 0-15 ат.% *Pb* (а) и 85-100 ат. % *Pb* (б) при температурах 620 *K* (1) и 770 *K* (2) [55].

Эта же система была измерена в работе [56] методом большой капли. В опытах использованы металлы высокой чистоты. При небольших добавках свинца к олову изотерма ПН (рис. 1.2.15) быстро понижается.

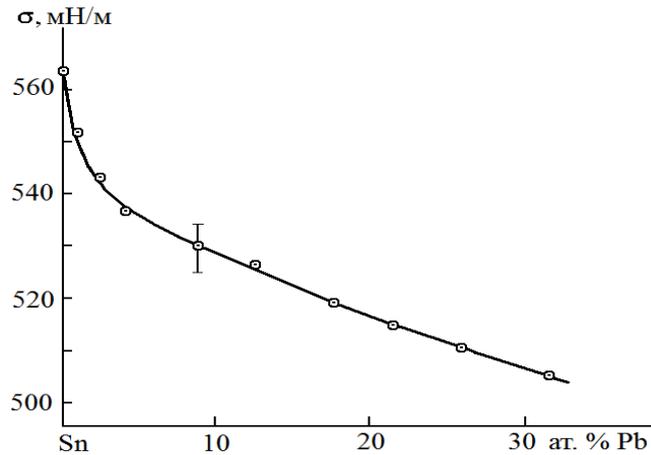


Рисунок 1.2.15 – Изотерма ПН сплавов системы *Sn-Pb* при 573 К [56].

Полученные в этой работе данные выше результатов [8]. Авторы объясняют это тем, что по мере совершенствования вакуумной техники значения ПН чистых металлов несколько «повышается», что, по-видимому, связано с уменьшением влияния остаточного газа в рабочей камере на результаты измерений ПН.

В работе [57] изучена система *Sn-Pb* и *Sn-Bi* «гравитационной» методикой [58]. Данная работа отличается от других тщательностью приготовления сплавов и проведения эксперимента. Результаты измерений представлены на рис. 1.2.16 и 1.2.17, из которого видно, что полученные изотермы не имеют экстремальных точек или точек перегиба. Система *Sn-Pb* также изучена в предыдущих двух работах, в которых также наблюдается плавный ход изотерм. Отметим, что расхождение данных [55] с результатами работ [56] связано с различными методами, используемыми при определений ПН.

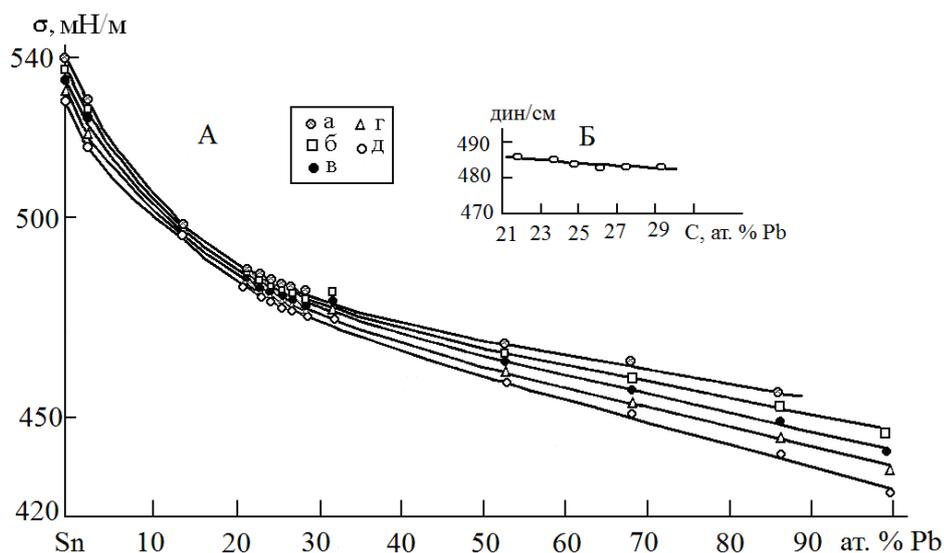


Рисунок 1.2.16 – А — изотермы поверхностного натяжения расплавов $Sn-Pb$ по [57]: а — 573, б — 623, в — 673, с — 723 и д — 773; Б — изотерма поверхностного натяжения, полученная при 473 K, для расплавов эвтектической области.

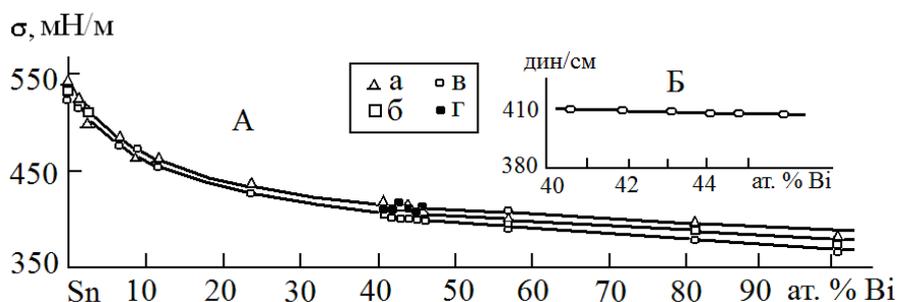


Рисунок 1.2.17 – А — изотермы поверхностного натяжения расплавов $Sn-Bi$ по [57]: а — 573, б — 673, в — 773 K. Б — изотерма поверхностного натяжения, полученная при 423 K для расплавов эвтектической области.

Методом максимального давления пузырьков в работе [59] исследована ПН сплавов системы $Bi-Sn$ и $Bi-Pb$ (рис. 1.2.18). Опыты велись в атмосфере H_2 , а для измерения применялись тонкие капилляры, из нержавеющей стали. Изотермы ПН систем $Pb-Bi$ и $Sn-Bi$ имеют плавный ход и по характерам изменений ПН согласуются с данными предыдущей работы [57].

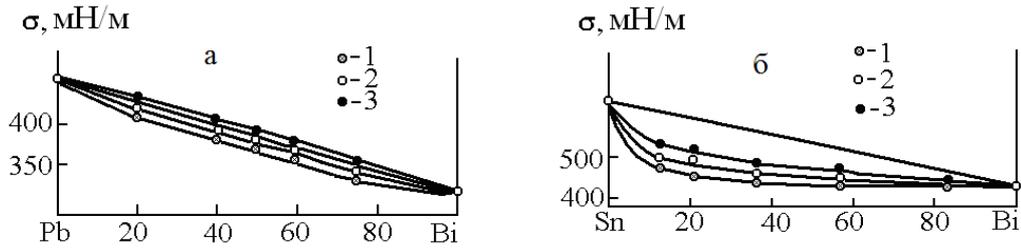


Рисунок 1.2.18 – Концентрационная зависимость поверхностного натяжения сплавов системы *Bi-Pb* (1 – 573 K; 2 – 673 K; 3 – 823 K) и *Bi-Sn* (1 – 523 K; 2 – 623 K; 3 – 723 K) [59].

В работе [60] методом большой капли изучено ПН системы *Ga-Al* и *Ga-Sn* (рис. 1.2.19). Из рис. 1.2.19 видно, что изотерма ПН системы *Ga-Al* и *Ga-Sn* имеют отрицательное отклонение от аддитивной кривой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [61].

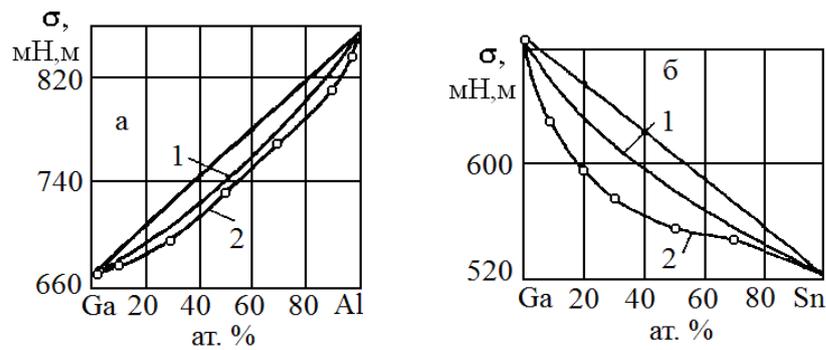


Рисунок 1.2.19 – Зависимость поверхностного натяжения от состава сплавов *Ga-Al* при 1000 K (а) и *Ga-Sn* при 700 K (б): 1 — изотерма, рассчитанная в [21], 2— экспериментальная изотерма [60].

Заметим, что результаты расчетов изотерм *Ga-Al* и *Ga-Sn* с использованием уравнения Жуховицкого [21] согласуются с экспериментом всего лишь качественно.

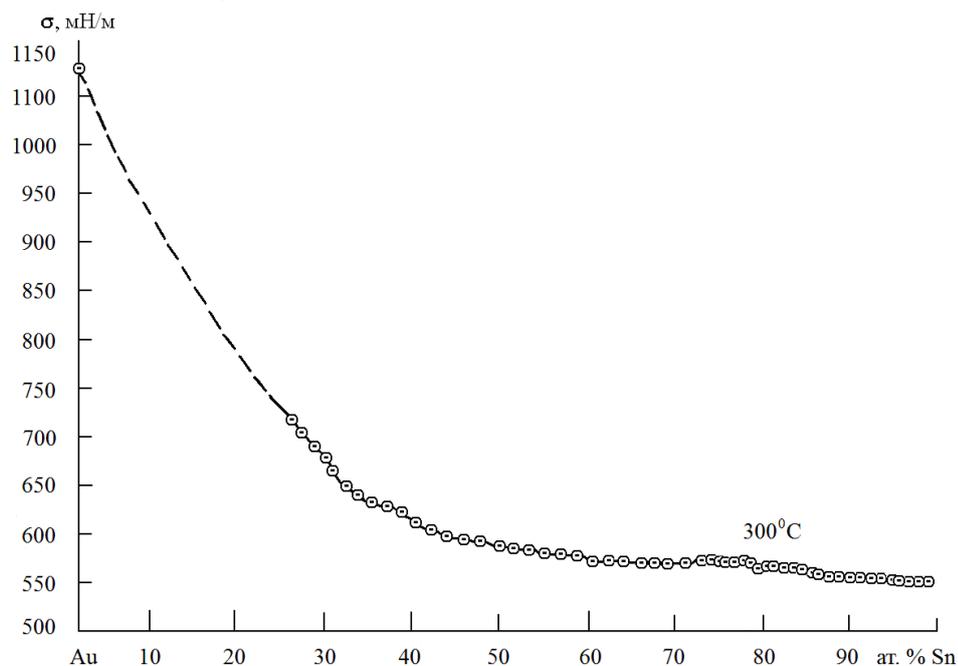


Рисунок 1.2.20 – Изотермы поверхностного натяжения расплавов системы олово-золото при $T=773\text{ K}$ [63, 62].

Авторами [63, 62] изучена концентрационная зависимость ПН $Sn-Au$. ПН измеряли гравитационным методом [64]. Результаты измерений ПН представлены на рис. 1.2.20 из которого видно монотонное уменьшение ПН без особых точек. Здесь остались не изученными сплавы с содержанием олова меньше 25 ат.%.

ПН системы $Au-Sb$ исследована в работе [65] (рис. 1.2.21).

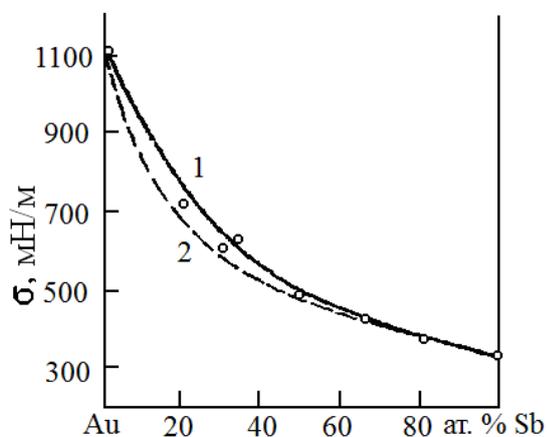


Рисунок 1.2.21 – Изотермы поверхностного натяжения в расплавах $Au-Sb$ при 1373 K : 1 — опытная изотерма [65]; 2 — расчет по уравнению Жуховицкого [21].

Методика эксперимента и установка описаны в [66]. Результаты эксперимента показаны на рис. 1.2.21, которые свидетельствуют о плавном ходе изотермы ПН системы *Au-Sb*. Из рис. 1.2.21 также следуют, что сурьма является поверхностноактивной.

Методом лежащей капли в работе [67] изучено ПН расплавов системы *La-Ce* при 1473 К. Концентрационная зависимость ПН системы лантан-церий (рис. 1.2.22) описывается плавной кривой близкой к аддитивной, без экстремумов. Из рис. 1.2.22 также видно, что рассчитанная идеальная изотерма неплохо описывает экспериментальную изотерму ПН.

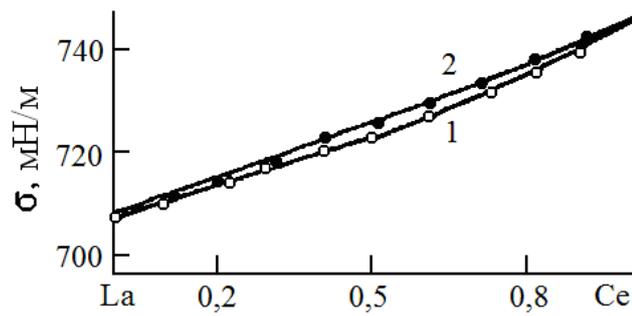


Рисунок 1.2.22 – Поверхностное натяжение расплавов системы лантан — церий при 1473 К: 1 — экспериментальная изотерма σ [67]; 2 — расчетная изотерма σ по уравнению Попеля-Павлова для идеальных растворов [68].

ПН системы талий-висмут изучено в работе [69] при 623К. Для измерения ПН использовался метод лежащей капли. Сплавы готовились из металлов высокой чистоты в рабочей камере оже-спектрометра. Из рис. 1.2.23 видно, что ход изотермы имеет почти гладкий вид.

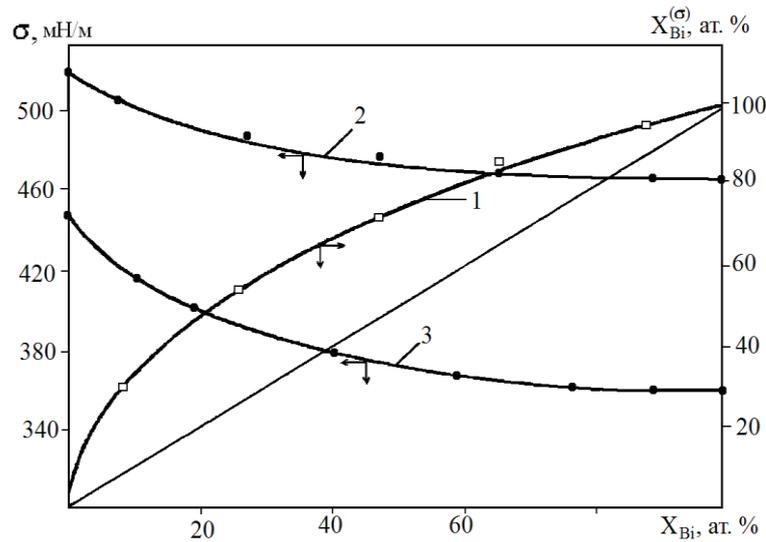


Рисунок 1.2.23 – Поверхностная сегрегация ($T=623K$) в сплавах $Tl-Bi$, рассчитанная с учетом матричных эффектов (кривая 1) Поверхностное натяжение ($T=623K$) сплавов $Tl-Bi$: кривая 2- данные [69], кривая 3 - данные из [70].

Изотерма полученная в работе [69] проходит выше изотермы полученной в работе [70] (рис. 1.2.23, кривая 3). По мнению авторов, причиной такого различия является адсорбция молекул остаточного газа исследовательской камеры на поверхность расплава.

Удивляет то, что результаты, полученные в работах [69] и [70] резко отличаются друг от друга. По-видимому причина кроется в отличии условий проведения экспериментов.

Авторами работы [71] изучено ПН расплавов системы $Al-Sn$ методом большой капли [72]. На рис. 1.2.24 приведена изотерма ПН при 973 и 1373 K из которого видно, что олово является поверхностно-активным.

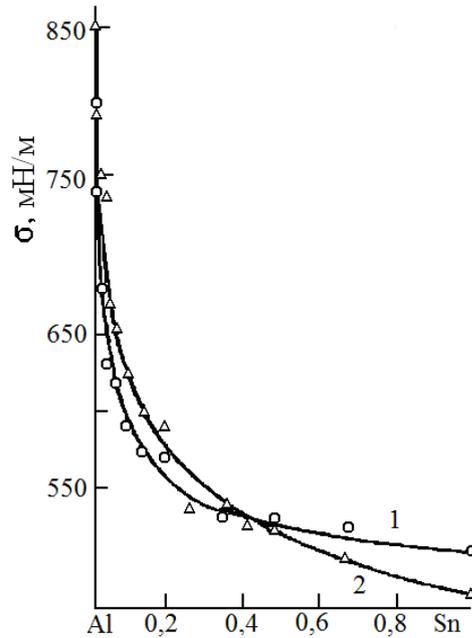


Рисунок 1.2.24 – Изотермы ПН жидких сплавов системы алюминий-олово: 1 – 973, 2 – 1373 K [71].

Из рис. 1.2.24 видно, что температура может сильно повлиять на ход изотермы ПН.

Работа [74] посвящена изучению влияния добавок индия на ПН алюминия. ПН измерялось методом лежащей капли. Изотерма ПН $\sigma(x)$ системы *Al-In* при температуре 973 K представлена на рис. 1.2.25. Из рис. 1.2.25 видно, что при добавлении небольшого количества индия ПН алюминия быстро понижается.

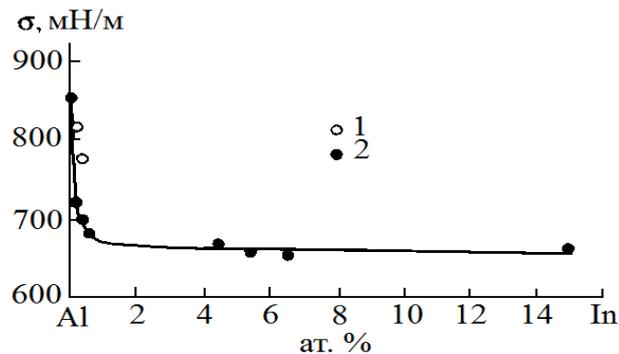


Рисунок 1.2.25 – Изотерма поверхностного натяжения (при 973 K) системы *Al-In*: 1 - расчет по уравнению в [74], 2 - данные работы [73].

Методом большой капли в работе [75] изучена ПН расплавов системы $Fe-Al$ при 428 K.

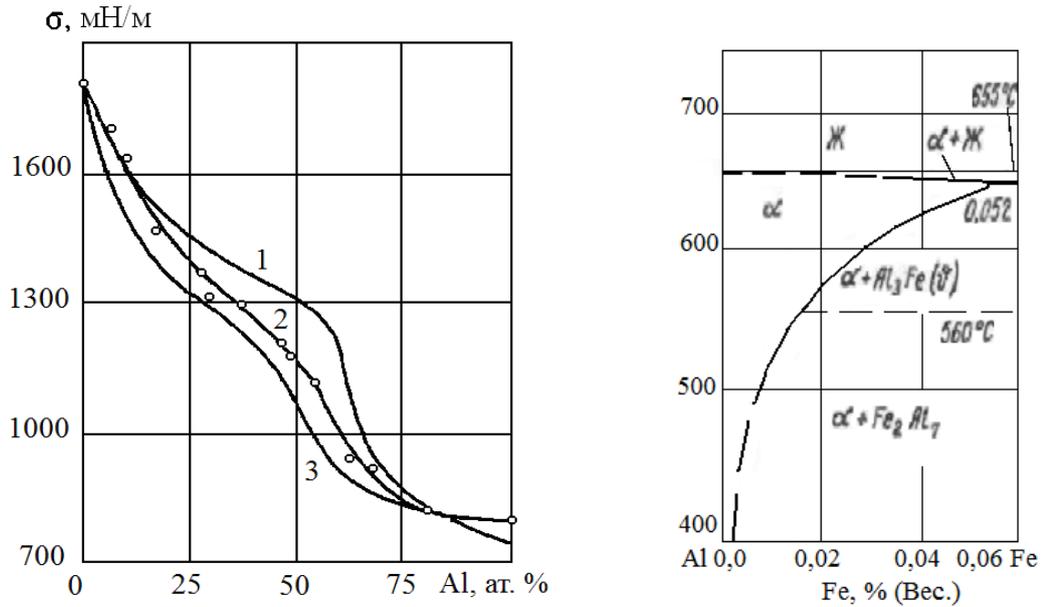


Рисунок 1.2.26 – Поверхностное натяжение расплавов $Fe-Al$: 1 - [76], 2 - [75], 3 – расчет по уравнению Попеля-Павлова [77] при 428 K.

Из рис. 1.2.26 видно, что уравнение Попеля-Павлова описывает изотерму ПН системы $Fe-Al$ только качественно. Также из рис. 1.2.26 видно, что изотерма ПН расплава $Fe-Al$ имеет плавный ход без экстремумов. Здесь заметны некоторые перегибы на изотерме ПН.

Перегибы на $\sigma(x)$ на рис. 1.2.26 могут быть связаны с оксидами на поверхности, которые могут быть образованы в условиях проведения опытов в работе [75].

Авторами [78] методом большой капли изучена ПН системы $Fe-Al$ в среде гелия (рис. 1.2.27). Из рис. 1.2.27 видно, что изотерма ПН расплава $Fe-Al$, в отличие от предыдущей работы, не имеет точек изломов или перегибов.

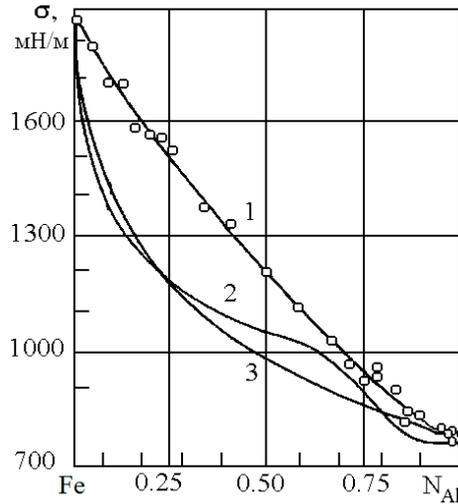


Рисунок 1.2.27 – Свободная поверхностная энергия и адсорбция в расплавах *Fe-Al* при 1823 K: 1 — экспериментальная изотерма свободной поверхностной энергии [78]; 2, 3 - изотермы свободной поверхностной энергии, рассчитанные по уравнениям работ [79, 21] соответственно.

В работе [80] методом большой капли изучена ПН расплавов системы *Fe-Ge* при 1823 K. Результаты работы представлены на рис. 1.2.28. Из которого видно, что концентрационная зависимость ПН имеет плавный ход.

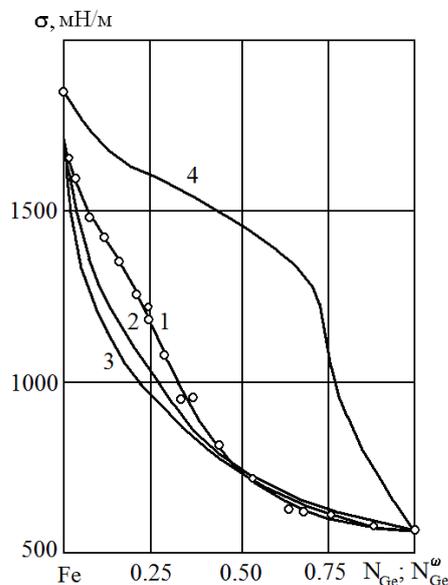


Рисунок 1.2.28 – Свободная поверхностная энергия и адсорбция в расплавах *Fe-Ge* при 1823 K: 1 – экспериментальная изотерма свободной поверхностной

энергий [80]; 2, 3 – изотермы свободной поверхностной энергий, рассчитанные по уравнениям Немченко В.П. – Попеля С.И. [77] и Жуховицкого А.А. [21] для идеального раствора соответственно; 4 – изменения свободной поверхностной энергий от состава поверхностного слоя.

ПН расплавов системы галлий-свинец изучалось в работе [81] методом большой капли при 1100 К.

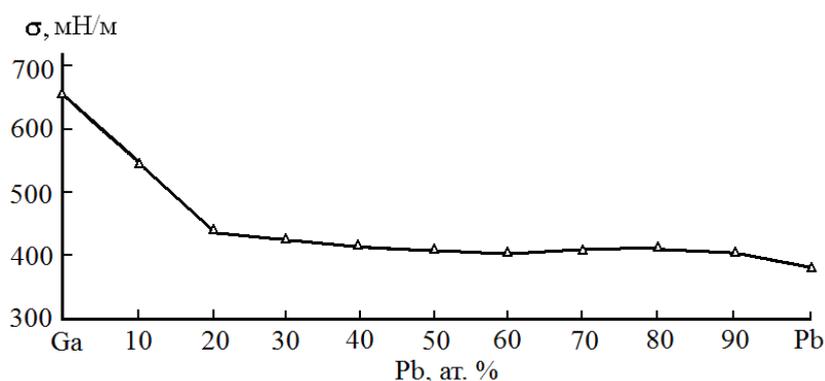


Рисунок 1.2.29 – Изотерма поверхностного натяжения расплавов системы *Ga-Pb* при 1100 К [81].

По мнению авторов на изотерме ПН системы *Ga-Pb* (рис. 1.2.29) наблюдается излом при 20% *Pb*, затем кривая ПН имеет плавный ход до значения ПН чистого *Pb*. Нам кажется, что этот излом – кажущийся, который исчезнет при изучении большего количества сплавов в этой области.

В [82] методом лежащей капли измерено ПН системы *Ga-Pb* при температуре 973 К. Изотерма ПН системы *Ga-Pb* представлена на рис. 1.2.30, как и в предыдущей работе, свидетельствует о поверхностной активности свинца в системе *Ga-Pb*.

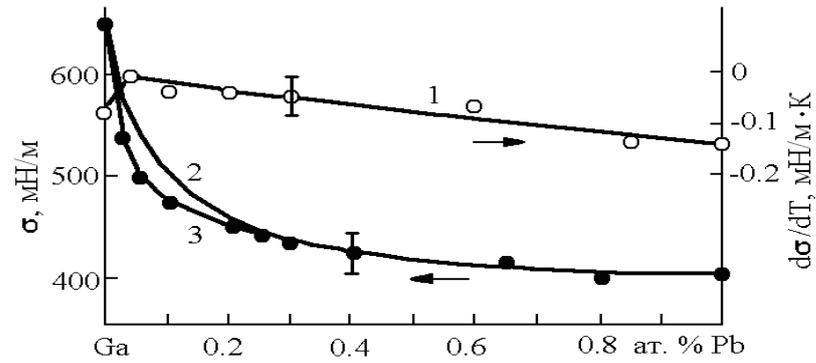


Рисунок 1.2.30 – Поверхностное натяжение в расплавах *Ga-Pb* при 973 К: 2 - расчет по [12]; 3 – опыт [82]; 1 - температурные коэффициенты натяжения.

В работе [83] изучены ПН систем индий-олово и таллий-свинец методом максимального давления в капле. Полученные в работе [83] результаты измерений находятся в хорошем согласии с данными [85, 86]. Из рис. 1.2.31 видно, что изотермы *In-Sn* и *Tl-Pb* имеют пологий минимум, что может быть связано с образованием квазимолекулярных образований (ассоциаций) компонентами сплава.

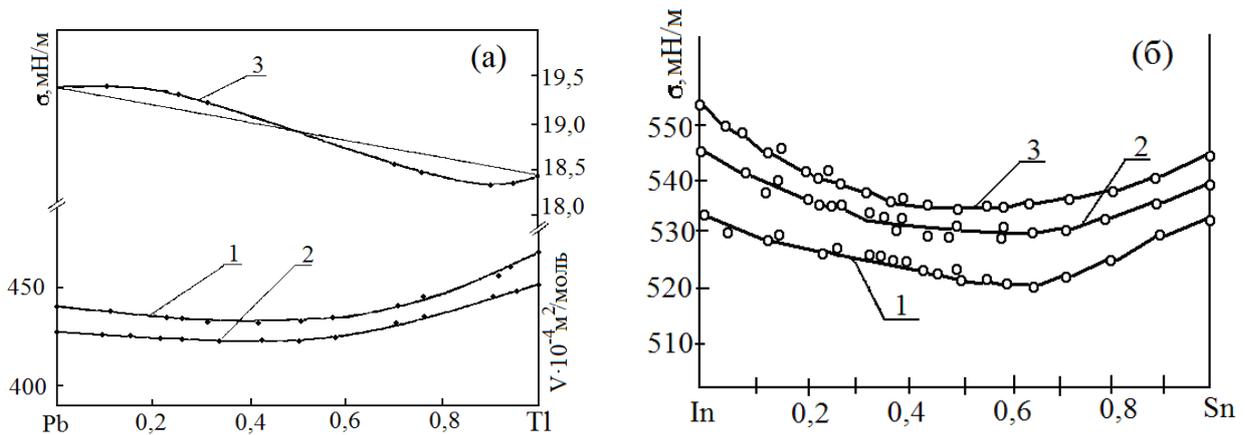


Рисунок 1.2.31 – Изотермы поверхностного натяжения (кривая 1) и молярных объемов (кривая 3) в системе таллий свинец: 1,3 -623 К, 2-773 К (а). Поверхностное натяжение системы индий-олово при 1-773 К, 2-623 К, 3- 523 К (б) [83].

Концентрационная зависимость ПН бинарной системы *In-Bi* изучено в работе [86]. Для приготовления сплавов использовали металлы высокой чистоты. Методика проведения опытов описана в [87]. Изотерма ПН сплавов *In-Bi* показана на рис. 1.2.32, свидетельствует о сходстве изотерм ПН, полученных на границе с электролитом 1 и в вакууме 2.

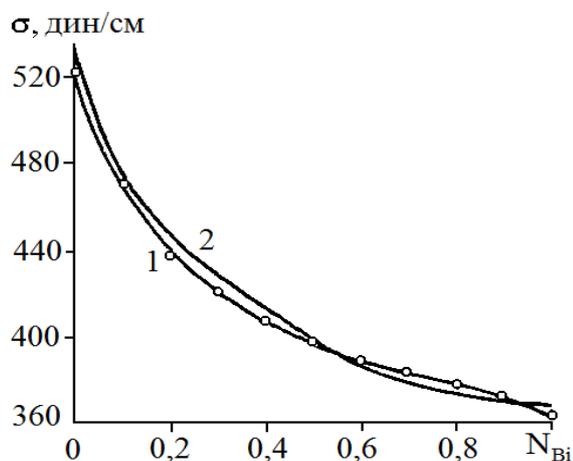


Рисунок 1.2.32 – Изотермы поверхностного натяжения сплавов *In-Bi*: 1 - на границе с электролитом; 2 — в вакууме при 723 K [86].

На рис. 1.2.33 представлены изотермы ПН *Tl-Te* и *Ga-Pb*, построенные в [88] при более высоких температурах. Экспериментальная установка и схема прибора подробно описаны в работе [89]. Из рис. 1.2.33 а видно, что при небольших добавках теллура ПН таллия понижается. Авторы объясняют это тем, что атомы теллура почти полностью заполняют поверхность раствора уже при монотектической концентрации, что ведет к уменьшению ПН раствора до величины теллура. Из рис. 1.2.33 следует, что на изотерме ПН системы *Ga-Pb* наблюдается минимум, который отмечен в работах [81, 82].

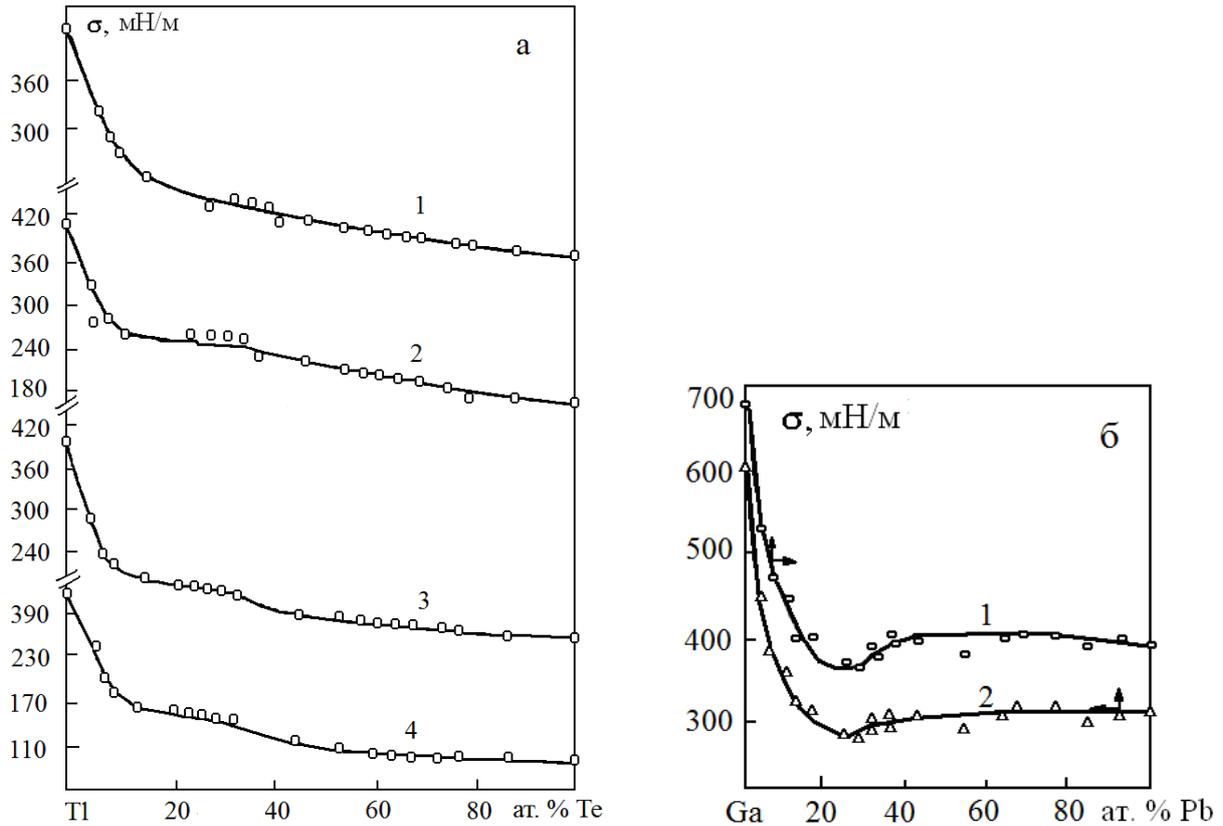


Рисунок 1.2.33 – (а) Изотермы ПН системы таллий-теллур: 1 –873 К, 2 –923 К, 3 – 973 К, 4 –1023 К. (б) Изотермы поверхностного натяжения системы галлий-свинец: 1 –923 К; 2 –973 К; 3 – 1023 К [88].

Заметим, что независимо от температуры ПН сплавов уменьшается постепенно, без особых скачков с добавлением теллура.

Характерным признаком изменений ПН в рассмотренных системах является монотонное изменения ПН с увеличением содержания добавляемого компонента за исключением *Ga-Pb*.

Несколько другой характер имеет изменение ПН бинарных систем с участием ртути или галлия. В работе [90] измерено концентрационная зависимость ПН системы *Hg-Tl* (рис. 1.2.34). Методика работы и схемы подробно описаны в [89]. Результаты измерений описаны на рис. 1.2.34 из которого видно, что изотерма ПН имеет минимум. Наличие минимума на изотермах ПН *Hg-Tl*, авторы связывают с характером взаимодействия компонентов.

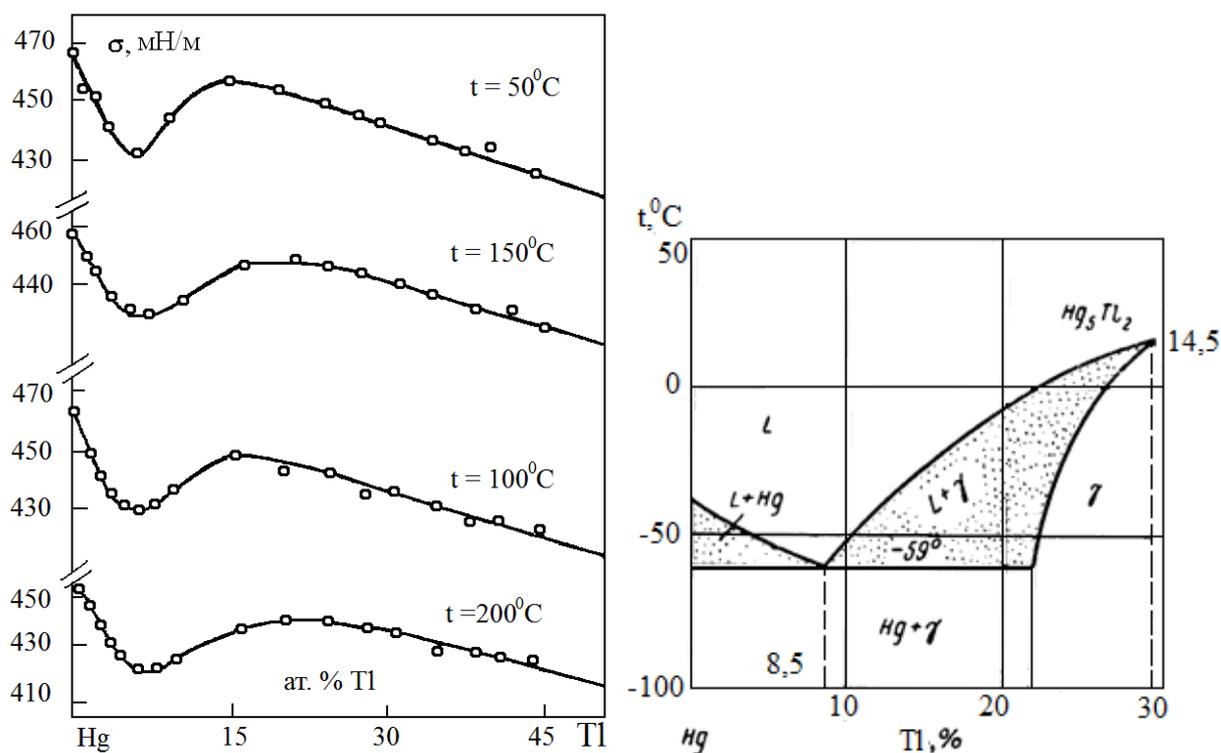


Рисунок 1.2.34 – Изотермы поверхностного натяжения системы ртуть-таллий при 973 K [90].

В работе [91] измерена концентрационная зависимость ПН бинарных систем *Ga-In* и *Ga-Bi* методом большой капли. На изотермах ПН систем *Ga-In* и *Ga-Bi* (рис. 1.2.35) наблюдается наличие небольшого максимума при $x=40$ ат. % In. Авторы связывают это с процессами адсорбции и ближней упорядоченностью в растворе при изменении концентрации компонентов.

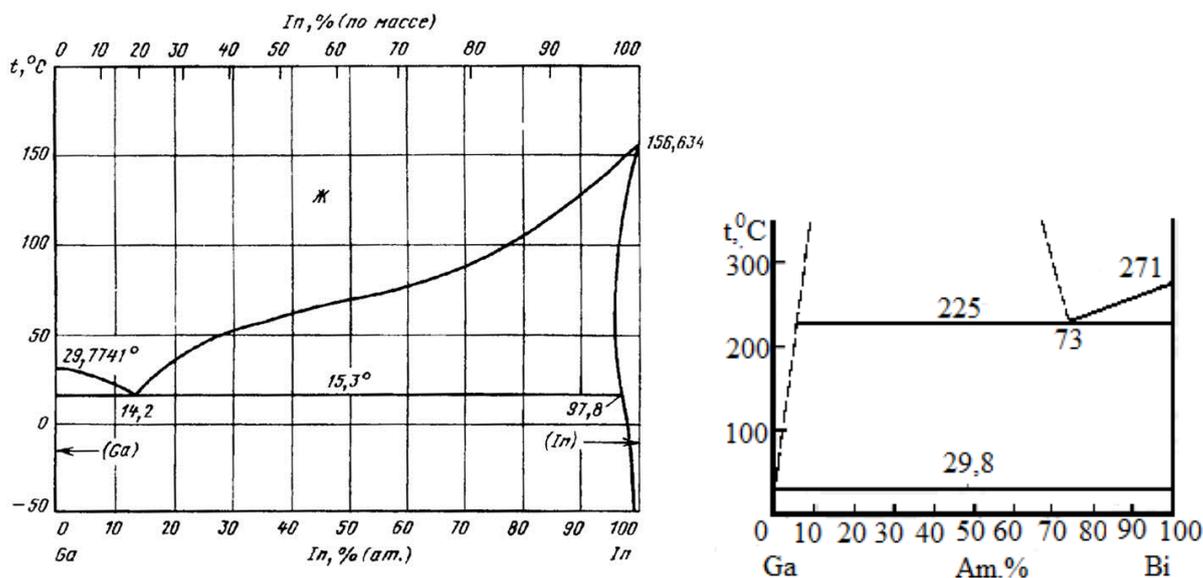


Диаграмма состояния сплавов системы галлий-индий и галлий-висмут

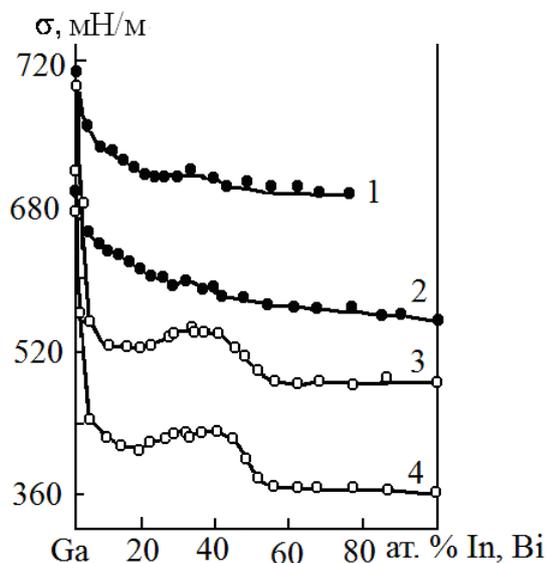


Рисунок 1.2.35 – Изотермы поверхностного натяжения систем *Ga-In* (1 – 373 K, 2 – 473 K) и *Ga-Bi* (3-573 K, 4 – 673 K) [91].

Результаты изучения изотерм этой же системы приведены в [2], где не обнаружены наличия экстремумов на изотермах ПН, говорит о том, что от вакуумных условий измерения ПН может зависеть характер хода изотермы ПН (рис. 1.2.36).

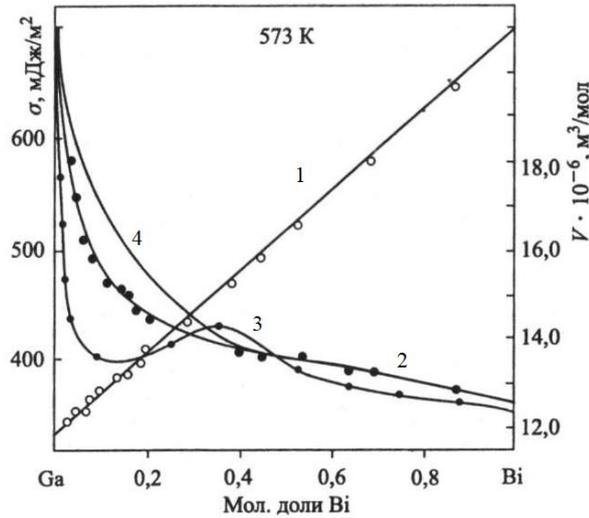


Рис. 1.2.36. Изотермы молярных объемов и поверхностного натяжения системы галлий-висмут при 573 К: 1 — молярные объемы; 2 — изотерма поверхностного натяжения [92]; 3 — литературные данные [91]; 4 — изотерма рассчитанная по уравнению Попеля-Павлова [77].

В работе [93] методом большой капли исследована ПН систем *In-Ga* и *In-Sn*. Концентрационная зависимость ПН систем индий-галлий и индий-олово показана на рис. 1.2.37 которая не имеет каких-либо особых точек.

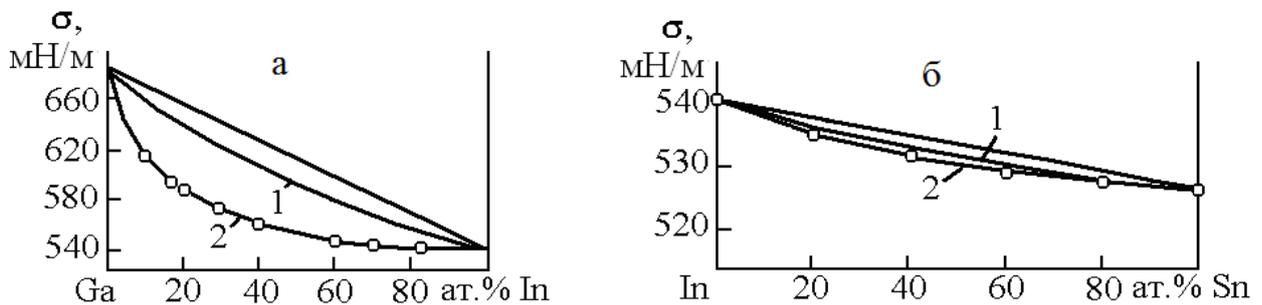


Рисунок 1.2.37 – Зависимости порверхностного натяжения от соства сплава а) *In-Ga* и б) *In-Sn* при 700 К: 1 - изотерма, рассчитанная по уравнению [21], 2 - экспериментальная изотерма [93].

В [94] методом максимального давления в газовом пузырьке изучена ПН сплавов на основе алюминия и цинка в зависимости от их состава. Результаты

изучения изотерм ПН представлены на рис. 1.2.38. Измерения ПН проводились при температурах, превышающих точку плавления металла на 323-353 К.

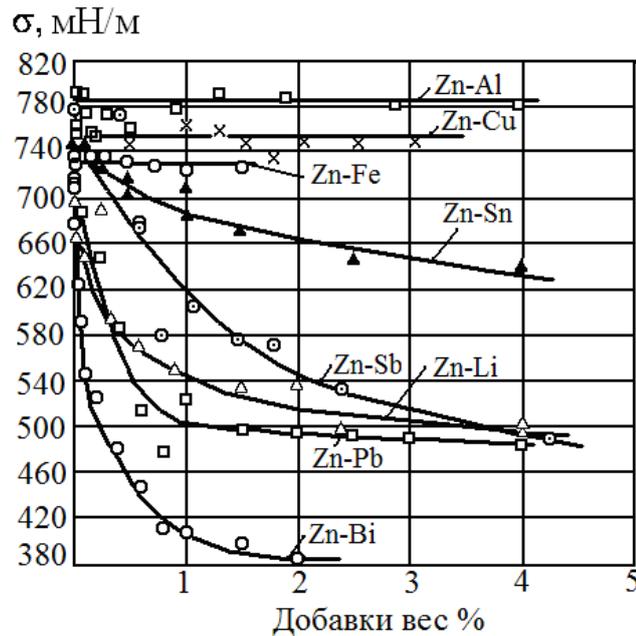


Рисунок 1.2.38 – Изменение поверхностного натяжения сплавов на основе алюминия и цинка в зависимости от их состава [94].

Таким образом, ПН большинства бинарных систем меняется с изменением состава монотонно, если в системе не наблюдаются образование устойчивых химсоединений и квазимолекулярных образований типа A_mB_m .

1.2. Изотермы поверхностного натяжения трехкомпонентных систем

Далее в литературе встречаются работы, в которых изучена концентрационная зависимость ПН тройных сплавов. В [12, 95] впервые экспериментально было изучено ПН 110 сплавов систем $Na-Cs-K$ методом большой капли в работе [12, 95]. Для определения ПН щелочных металлов и их сплавов применяли способ приготовления сплавов, предложенный в работе [96]. Изотерма ПН системы $Na-Cs-K$ ($X_{Na} \cdot X_c = const$) приведены на рис. 1.2.39.

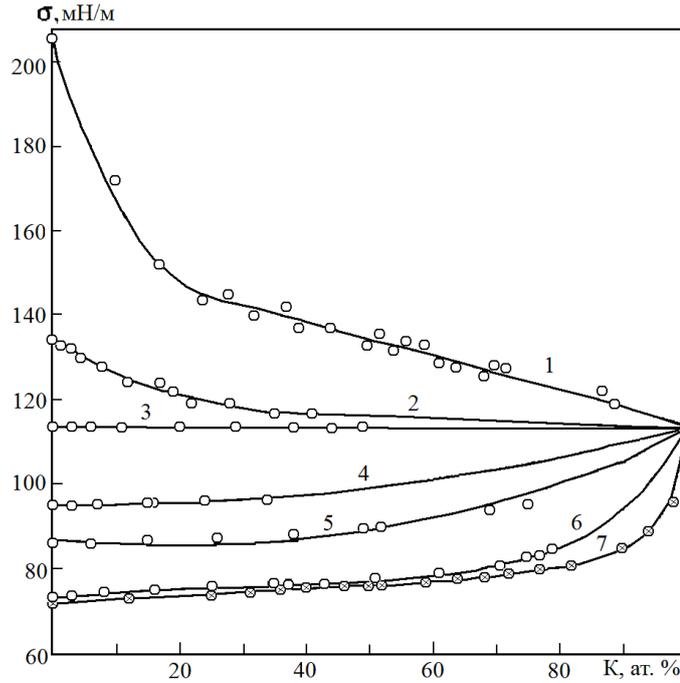


Рисунок 1.2.39 – Изотермы поверхностного натяжения системы $Na-Cs-K$ при 373 K: 1 - $Na-K$; 2 - $Na:Cs=58:1$; 3 - 14:1; 4 - 4:1; 5 – 2:1; 6 - 1:6; 7 – $Cs-K$ [12, 95].

Как видно из рис. 1.2.39, в некоторых сплавах калий ведет себя как поверхностно-активная добавка (кривые 1-2), а в других – как поверхностно-инактивная добавка (кривые 4-7, рис. 1.2.39). На рис. 1.2.39 изотерма 3 показывает, что все тройные сплавы имеют одинаковое ПН, т.е. поверхностная активность калия равна нулю. Подобное явление наблюдалось в [96].

Концентрационные зависимости ПН системы $Na-K-Rb$ в работе [4, 97] измерены методом "лежащей" капли. Изотермы ПН сплавов систем $Na-K-Rb$ представляют собой также гладкие кривые (рис. 1.2.40).

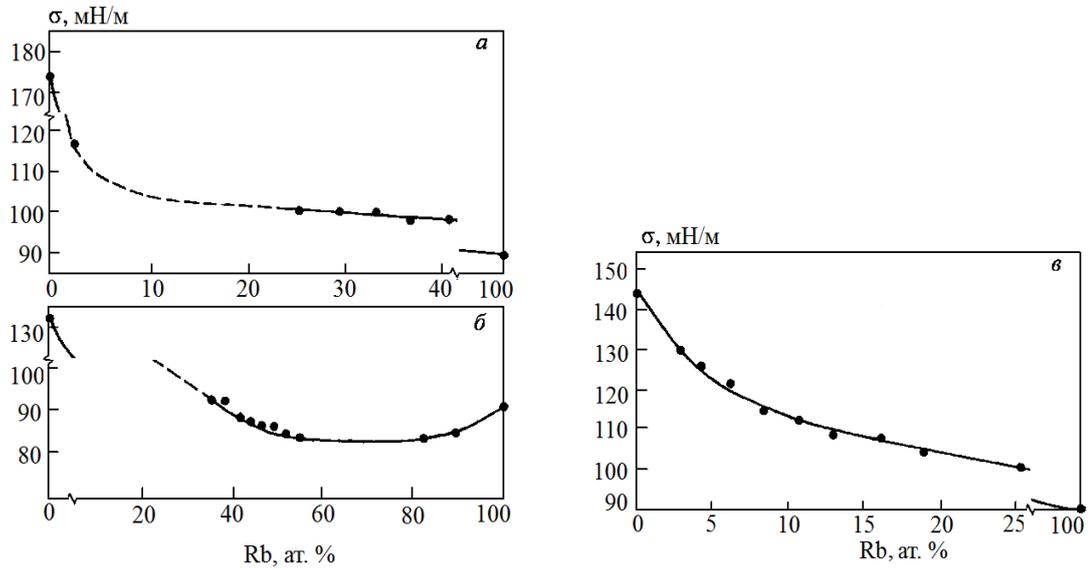


Рисунок 1.2.40 – Изотермы ПН жидких тройных сплавов системы $Na-K-Rb$: a – сплавы сечения $Na/K(x_{Na}:x_K=12:1)+Rb$ при 358 K ; b — сплавы сечения $2 Na/K(x_{Na}:x_K=0,81:1)+Rb$ при 323 K ; v — сплавы сечения $Na/K(x_{Na}:x_K=0,33:1)+Rb$ при 323 K [4, 97].

В работе [3] был предложен способ, позволяющий построить расчетным путем изотермы ПН тройных сплавов $Na-Cs-K$ (рис. 1.2.41).

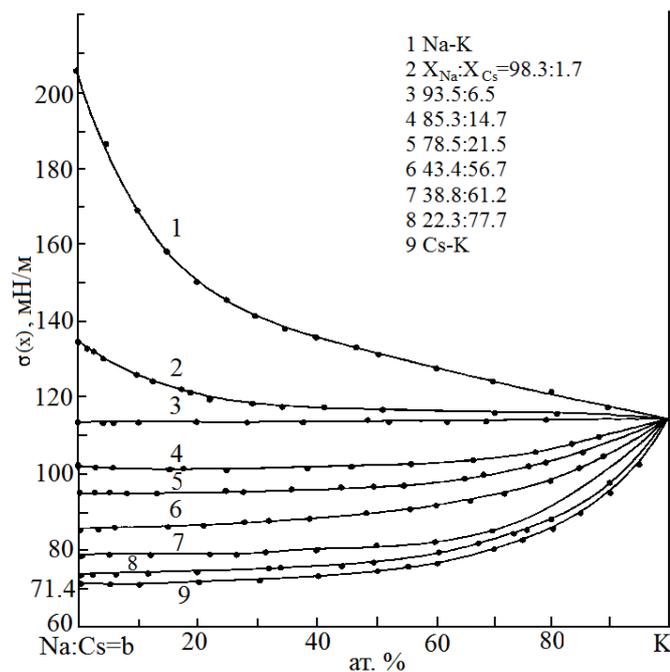


Рисунок 1.2.41 – Поверхностное натяжение системы $Na-Cs-K$ при 373 K . [3].

На рис. 1.2.41. представлены расчетные изотермы по [3] ПН для двойной системы $Na-K$ (кривая 1), для тройных сплавов семи сечений тройной системы $Na-Cs-K$, сходящихся к вершине калия (кривые 2-8), и для двойной системы $Cs-K$ (кривая 9) при $373K$. Из рис. 1.2.41 видно, что калий является поверхностно-активным как в двойных так и в тройных сплавах.

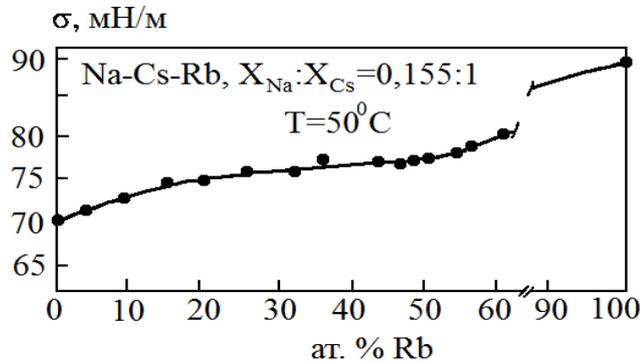


Рисунок 1.2.42 – Изотерма ПН тройных сплавов системы $Na-Cs-Rb$ при $323 K$ [98]

В работе [98] методом «лежащей» капли измерено ПН системы $Na-Cs-Rb$. В опытах использованы металлы высокой частоты. Изотерма ПН сплавов системы $Na-Cs-Rb$ представляет собой гладкую кривую (рис. 1.2.42), слабо возрастающую с увеличением концентрации Rb . По мнению авторов, такой ход изотермы ПН связан с более высокой поверхностной активностью цезия Cs .

В работе [99] методом большой капли в цельнопаянных стеклянных ячейках было изучено ПН сплавов $Na-Cs-Rb$. Из результатов изучения ПН сплавов системы $Na-Cs-Rb$ (табл. 1.2) в области малых концентраций рубидия видно, что рубидий ведет себя как поверхностно инактивный компонент по отношению к сплаву $Na-Cs$.

Табл. 1.2

T, K	Содержание рубидия сплаве (Rb , ат. %)				
	0,34	0,92	1,43	1,99	2,80
363	108,83	107,85	109,09	110,2	111,70
373	111,53	110,75	111,61	112,35	114,07
383	111,24	113,64	114,12	114,01	116,39

Методом максимального давления в капле в работе [100] было изучено ПН системы $Tl-Pb-Bi$ (рис. 1.2.43). Методика проведения опытов описана в [101]. Из рис. 1.2.43 видно, что при увеличении концентрации висмута ПН монотонно уменьшается, т.е. висмут является поверхностно-активным.

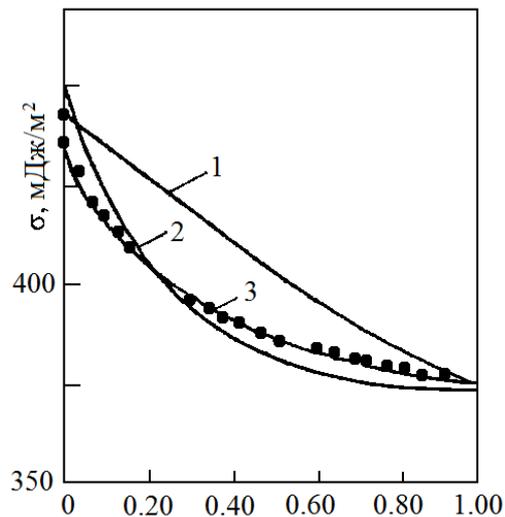


Рисунок 1.2.43 – Изотермы поверхностного натяжения при 773 K: 1 – система свинец-висмут [102]; 2 – разрез $x_{Tl}:x_{Pb}=1:1$; 3 – система таллий-висмут [103].

Методом максимального давления в капле в работе [104, 105] изучена ПН растворов $Hg-Cd-K$ и $Hg-Cd-Cs$ при 295 K (рис. 1.2.44). Из рис. 1.2.44 видно, что при увеличений концентрации ПН тройного раствора монотонно уменьшается.

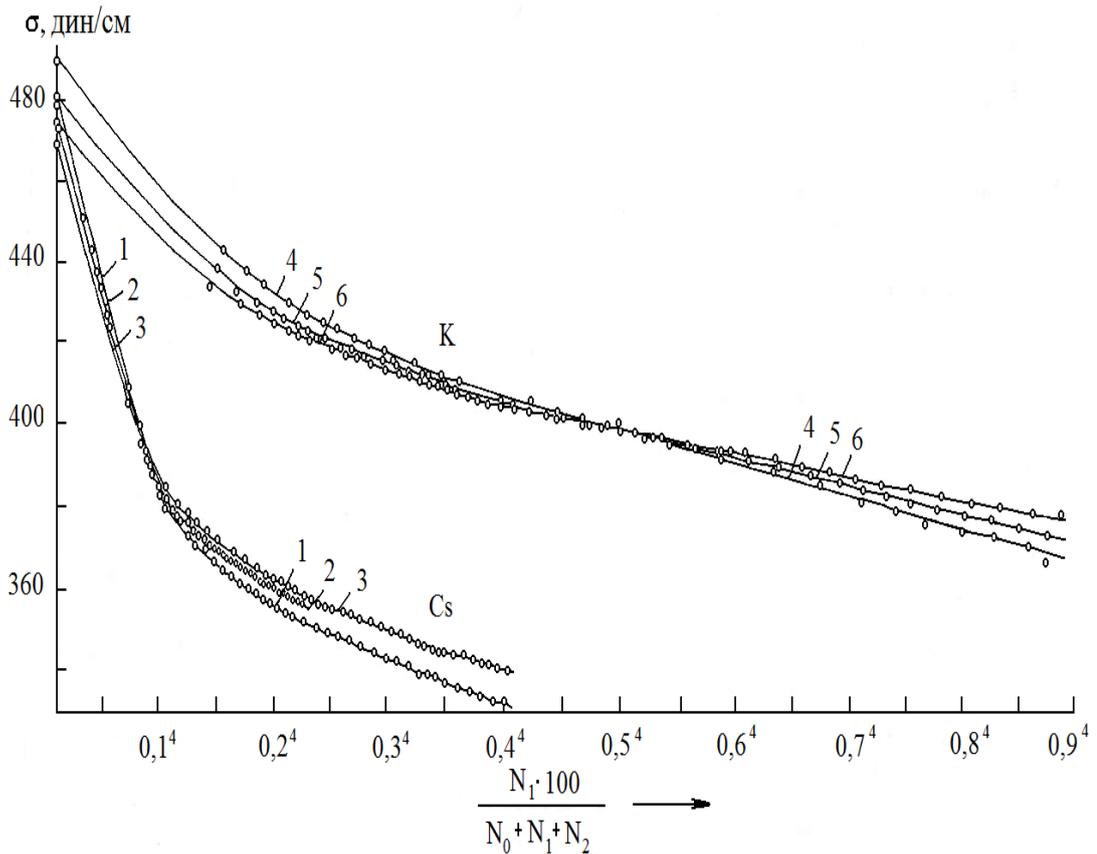


Рисунок 1.2.44 – Поверхностное натяжение растворов *Hg-Cd-K* и *Hg-Cd-Cs* при 295 К. Концентрация кадмия: 1 — 6,98; 2 — 3,78; 3 — 1,32; 4 — 7,13; 5 — 5,52; 6 — 1,61 ат. % [104, 105].

Из анализа состояния исследований концентрационной зависимости ПН следует, что ПН бинарных сплавов измерялись многократно многими исследователями, результаты полученные наиболее надежными методами в основном согласуются между собой.

Интересно сопоставить результаты экспериментальных исследований концентрационной зависимости ПН тройных систем с данными, полученными по уравнению Попеля Павлова [77]. Такие данные приводятся в [2] (см. рис.1.2.45-1.2.48).

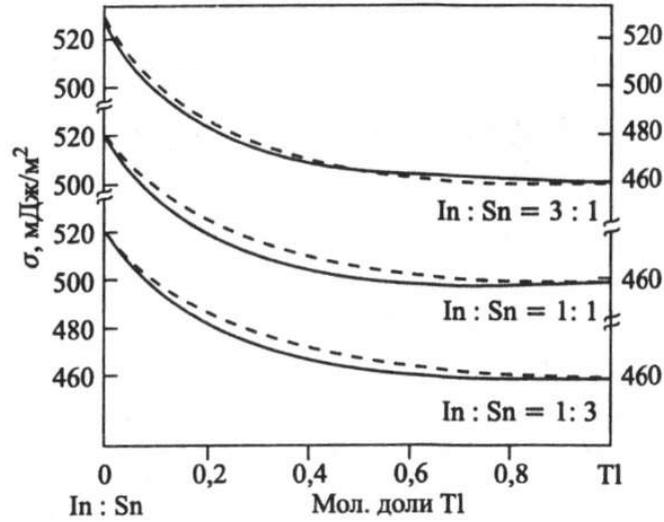


Рисунок 1.2.45. Изотермы поверхностного натяжения расплавов индий-олово-таллий при 623 К [2]. Сплошные линии – экспериментальные кривые, а штриховые линий – вычисленные значения по уравнению Попеля-Павлова [77].

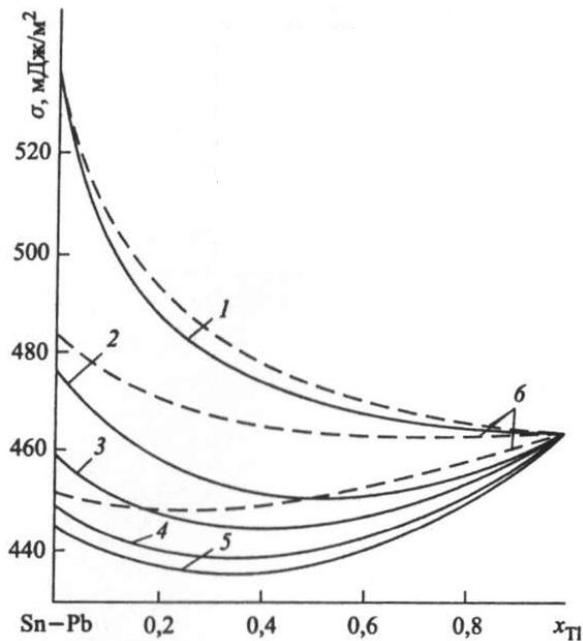


Рисунок 1.2.46. Изотермы поверхностного натяжения при 623 К в системе олово-свинец-таллий [2]. 1 – Sn-Tl, 2 – Sn:Pb=3:1, 3 – Sn:Pb=1:1, 4 – Sn:Pb=1:3, 5 – Sn:Pb=1:9, 6 – по уравнению Попеля-Павлова [77], сплошные линии – эксперимент [106].

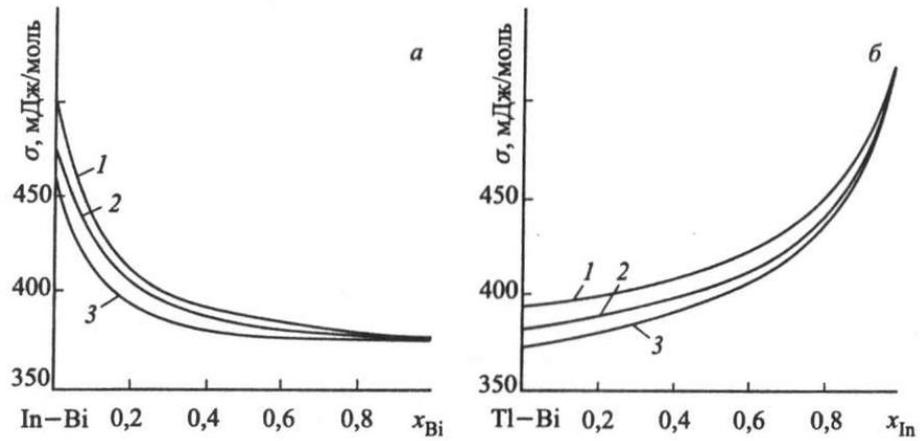


Рисунок 1.2.47. Изотермы поверхностного натяжения (мДж/м^2) при 623 К в системе индий-галлий-висмут [2]. а) 1 – In:Tl=3:1, 2 – In:Tl=1:1, 3 – In:Tl=1:3; б) 1 – Tl:Bi=3:1, 2 – Tl:Bi=1:1, 3 – Tl:Bi=1:3.

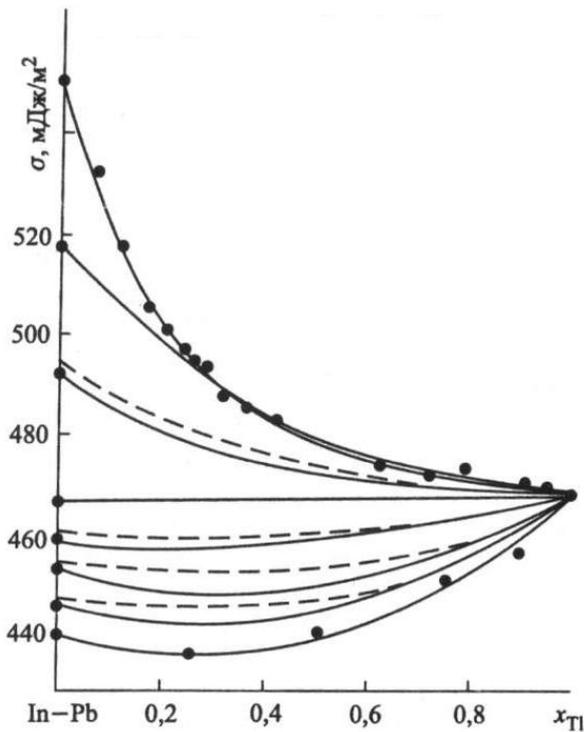


Рисунок 1.2.48. Изотермы поверхностного натяжения при 623 К в тройной системе индий-свинец-галлий [2]. 1 – In-Tl, 2 – In-Pb=9:1, 3 – In-Pb=3:1, 4 – In-Pb=1:1, 5 – In-Pb=1:2, 6 – In-Pb=1:3, 7 – In-Pb=1:3, 8 – Pb-Tl, сплошные линии – экспериментальные кривые, штриховые линии – изотермы, вычисленные по уравнению Попеля-Павлова [77].

Здесь заметим, что ПН трехкомпонентных систем выбранного лучевого разреза меняются с изменением состава аналогично ПН бинарных систем. Резкие изменения на кривой изотермы ПН могут быть при образовании химсоединения A_mB_m или ассоциаций молекул AB_j .

1.3. Аналитическое описание изотерм поверхностного натяжения металлических систем

Одним из важнейших вопросов изучения поверхностных свойств сплавов является построение изотермы ПН рассматриваемой (бинарной, тройной и т.д.) металлической системы. Наличие уравнения, описывающего изотерму ПН или $\sigma(x)$ во всей области концентраций ($0 < x < 1$) позволяет определить многие другие свойства поверхности сплава как адсорбция компонентов Γ_i , поверхностные концентрации x_i^o , парциальные мольные объемы и поверхности компонентов в объеме \bar{V}_i и $\bar{\omega}_i$ и в поверхностном слое \bar{V}_i^o и $\bar{\omega}_i^o$, размеры частиц, которые адсорбируются на поверхности, соотношения энергий отдельных связей и многие другие свойства поверхностного слоя сплавов. В настоящее время разработаны надежные способы определения ПН растворов и построения изотерм ПН, $\sigma(x)$ (см. раздел I). Однако, для выполнения этой довольно тяжелой работы необходимо иметь сложную экспериментальную технику, дорогостоящие материалы, высококвалифицированный персонал – специалистов с хорошим опытом работы. Работа требует много времени и дорогостоящих чистых металлов. Например, для изучения одной бинарной металлической системы требуется несколько месяцев напряженной работы, а тройной системы - несколько лет [2, 4].

В связи с этим, в настоящее время достаточно актуальной задачей представляется разработка теоретических основ описания изотерм ПН и составление соответствующих уравнений, позволяющих с достаточной надежностью и точностью описать изотермы ПН или $\sigma(x)$. В теоретическом плане решение этой задачи началось где-то в 1880 г. и продолжается до сих пор. К

настоящему времени получены различные выражения (около 40), предложенные для описания изотермы ПН и не всегда описывающие экспериментальные изотермы ПН достаточно точно [8]. Обзор основных работ и перечень уравнений изотерм ПН можно найти в [8]. В настоящем разделе рассмотрим наиболее важные из них.

Уравнения $\sigma(x)$ можно разделить на несколько подгрупп [8]. В 1882 г. Фолькманом было предложено одно из первых уравнений для описания линейных изотерм σ бинарных растворов [107]

$$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 . \quad (1.3.1)$$

где σ_1 и σ_2 - натяжение чистых компонентов; x_1 и x_2 - их молярные доли.

Батлер, допуская равенство молярных поверхностей, получил для ПН раствора выражение [108]

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i} , \quad (1.3.2)$$

Здесь σ_i^0 - ПН чистого компонента; $\bar{\omega}_i$ - парциальная площадь, занимаемая молекул данного компонента в поверхностном слое; a_i и a_i^ω - активности в объеме и в поверхностном слое.

Принимая раствор поверхностного слоя идеальным: $\alpha_i^\omega = \gamma_i^\omega x_i^\omega$, $\alpha_i = \gamma_i x_i$, где $\gamma_i^\omega = 1$, $\gamma_i = 1$, из (1.3.2) Жуховицкий А.А. получил для идеального раствора [21]

$$\sigma = \sigma_i^0 + \frac{RT}{\bar{\omega}_i^0} \ln \frac{x_i^\omega}{x_i} . \quad (1.3.3)$$

А.А. Шишковский, из анализа экспериментальных изотерм, предложил

$$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln[1 + (F_2 - 1)x_2] , \quad (1.3.4)$$

Вводя обобщенные моменты m_i , который играет важную роль в качественной оценке капиллярной активности компонентов, Семеченко В.К. [6] выводит это же уравнение,

$$\text{где } F_2 = \exp\left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1\right) .$$

Более общее уравнение, учитывающее изменения активностей и мольных поверхностей с составом было предложено Дефаем и Пригожиным [109]

$$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 - \beta x_1 x_2 \quad (1.3.5)$$

Позднее Хором и Мелфордом в 1957г., [110] было получено уравнение, для регулярных растворов:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{x_1^\omega}{x_1} + \frac{Q_{1:2}}{\omega_1} \left[(x_2^\omega)^2 - x_2^2 \right] = \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{x_2^\omega}{x_2} + \frac{Q_{1:2}}{\omega_2} \left[(x_1^\omega)^2 - x_1^2 \right], \quad (1.3.6)$$

где Q_{ij} - величина, пропорциональная интегральной теплоте смещения.

Их вывод основан на адсорбционном уравнении Гиббса и отыскивании минимальных изменений энергии Гиббса при различных способах образования поверхности.

С.Н. Задумкин [111] предложил уравнение концентрационной зависимости ПН бинарных растворов, которое для очень малых концентраций и большой адсорбции имеет сравнительно простой вид:

$$\sigma = \sigma_1 \left[1 - x_1 \left[\exp \left(-\frac{\Delta q_1}{kT} \right) - 1 \right] \left(1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \right]. \quad (1.3.7)$$

Здесь величина $\Delta q = q_{2,1}^\omega - q_{2,1}$ - разность энергии при замещении атома растворителя атомом примеси в поверхностном слое и в объеме.

В 1964 г. Попелем С.И. [8] совместно с В.В.Павловым [77] и Эриксоном [112] были предложены уравнения для многокомпонентных растворов, в которых учитывается концентрационная зависимость коэффициентов активностей и молярных поверхностей:

$$\sum_{i=1}^k x_i \exp \left(\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right) = \frac{V}{V^\omega}, \text{ где } \Delta_i = \sigma_i \omega_i - \alpha_i RT \ln \gamma_i; \quad (1.3.8)$$

$$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\omega} \exp \left\{ \frac{\sigma \bar{\omega}_i - \sigma_i \omega_i}{RT} \right\} = 1. \quad (1.3.9)$$

Есин О.А., Ухов В.Ф. и Ватолин Н.А. [113] перешли от характеристик отдельных мономолекулярных слоев к усредненным свойствам всего m -молекулярного слоя:

$$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i g_i}{\bar{\omega}_i g_i^\omega} - \frac{RT}{\bar{\omega}_i g_i} \sum_{l=1}^m \lg \frac{a_i^l}{a_i}, \quad (1.3.10)$$

где a_i^l - активность i компонента в l -том слое,

$$g_i = 1 + \left[(\beta_i^\omega)^0 / (2\sigma_i) \right] \sum_{l=1}^m (\Delta\sigma_i^{(l)} / \delta_l)^2 \delta_l \quad \text{и} \quad g_i^\omega = 1 + (\beta_i^\omega / 2\sigma) \sum_{l=1}^m (\Delta\sigma_i^{(l)} / \delta_l)^2 \delta_l \quad (1.3.11)$$

Интересен подход, сделанный автором работы [2] при получении уравнения изотермы ПН. Он решает обратную задачу, то есть использует связь между адсорбцией, молярными долями компонентов в поверхностном слое и молярной площадью

$$x_m^\omega = x_m - \frac{(1-x_m)x_m\omega}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_m} \right)_{K_{ij}} \quad (1.3.12)$$

и выражение [2]

$$x_i^\omega / (1-x_i^\omega) = mx_2 / (1-x_i), \quad (1.3.13)$$

где m -параметр не зависящий от состава раствора.

Из (1.3.12) и (1.3.13) с учетом очевидного соотношения $\sum_{i=1}^n x_i^\omega = 1$ автор работы [2] получил дифференциальное уравнение

$$d\sigma = - \frac{m-1}{1+(m-1)x_i} \frac{RT}{\omega} dx_i. \quad (1.3.14)$$

Интегрирование (1.3.14) проводится для различных случаях:

- 1) при $\omega = (\omega_1 + \omega_2) = const$;
- 2) при $\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i$;
- 3) при $\omega = \sum_{i=1}^n \omega_i x_i$ и $\omega_i = \bar{\omega}_i$, где $\bar{\omega}_i$ - парциально- молярная площадь;
- 4) при использовании выражения $\omega = \sum_{i=1}^n \bar{\omega}_i x_i$ и известной формулы $\mu_i^\omega - \mu_i = \sigma \bar{\omega}_i$.

Таким образом, уравнение (1.3.14) интегрируется при определенных допущениях (см. случ. 1-3) либо при определенных приближениях (см. случ. 4 по

[2]). Тем не менее, оно позволяет описать изотермы некоторых бинарных и тройных систем, например, *Na-Cs*, *Sn-Pb*, *In Sn*, *Cd-Pb*, *Rb-Cs*, *Na-Cs-K*, *In-Sn-Pb*, *Tl-Pb-Bi* с достаточной точностью. Однако методики определения некоторых величин, например, ω , m , K^ω и других, входящих в получаемые выражения, не достаточно разработаны.

В работах [85, 114, 115] представлены результаты расчетов изотерм ПН бинарных систем *Fe-Ni*, *Fe-Pd*, *Fe-Co* [114], *Au-Ge*, *Au-Si* [115], *In-Sn*, *Tl-Pb* [85] и др. с использованием термодинамических уравнений (1.3.2)-(1.3.9) в сравнении с данными экспериментов. Оказалось, что эти уравнения описывают результаты экспериментов если система близка по своим свойствам к идеальным или к регулярным растворам. В противном случае эти уравнения не описывают экспериментальные изотермы достаточно точно.

Из рассмотрения уравнений изотерм ПН $\sigma(x)$ следует, что:

- уравнения Фолькмана, Прилежаева и Дефай и т.п. описывают $\sigma(x)$ идеальных и регулярных растворов, компоненты которых не очень отличаются друг от друга по своим свойствам.
- уравнения Шишковского и другие, подобные ему, описывают узкий класс веществ, идеальных растворов или не значительно отличающихся от идеальных растворов. В них содержатся константы, которые сложно определить.
- уравнения типа Попеля-Павлова, основанные на $\mu_i = \mu_i^\sigma + \sigma_i \omega_i$, также содержат параметры типа ω , $\bar{\omega}_i$, ω_i^ω , x_i^ω , \bar{x}_i^ω , V_i , V_i^ω , \bar{V}_i^ω , f_i , f_i^ω и т.д., которые могут зависеть в свою очередь от состава расплава и ни теоретически, ни экспериментально не оцениваются и не определяются достаточно точно.
- в связи с перечисленными выше недостатками эти уравнения не нашли практического применения за исключением некоторых, которые работают для узкого класса веществ и слабоконцентрированных растворов.

Заключение

Из изложенного материала в данном разделе следует:

- к настоящему времени накопился достаточно большой экспериментальный материал, требующий критического анализа;

- в настоящее время отсутствуют уравнения изотермы ПН, достаточно точно описывающие концентрационную зависимость ПН расплавов во всей области состава;
- анализ литературы по изучению ПН бинарных и многокомпонентных сплавов показывают, что из данных экспериментов извлекаются мало полезной информации;
- величины адсорбций и поверхностных концентраций вычисляются в приближении идеальных растворов. При этом в результаты вкрадываются значительные ошибки, связанные с графическим дифференцированием экспериментальных изотерм ПН.

В принципе можно описать любые экспериментальные изотермы ПН полиномом n -ой степени, однако такой полином не несет физической нагрузки и для каждой системы необходимо подбирать свой полином, что неудобно.

В настоящей работе ставится задача: при расчетах поверхностных свойств расплавов как можно ближе приближаться к результатам реального раствора.

1.4. Методики расчетов адсорбций и концентраций компонентов в поверхностном слое расплавов металлических систем

а) бинарные системы

Известно [6, 7], что на поверхности металлических растворов наблюдается избыток или недостаток одного из компонентов по сравнению с его содержанием в объеме раствора что, связано с адсорбцией этого компонента. Связи между изменениями поверхностной энергий, энтропии и величины адсорбции, можно выразить адсорбционным уравнением Гиббса [8]

$$d\sigma = -S_{\omega} dT - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i . \quad (1.4.1)$$

Здесь σ и S_{ω} – свободная энергия и энтропия поверхности, Γ_i – адсорбция частиц i -го компонента, приходящаяся на единицу площади разделяющей поверхности. Для i -го компонента можно записать химический потенциал в виде [6]

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i , \quad (1.4.2)$$

где a_i – термодинамическая активность i -го компонента. Заменяв активность через концентрацию с использованием выражения $a_i=f_i x_i$, (для идеального раствора $f_i=1$) при постоянной температуре и выборе по Гиббсу разделяющей поверхности фаз, на которой $\Gamma_I=0$, из (1.4.1) с учетом (1.4.2) для двухкомпонентной системы, получим формулу для расчета относительной адсорбции 2-го компонента $\Gamma_{2(I)}$

$$\Gamma_{2(I)} = -\frac{x_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2} \right)_T. \quad (1.4.3)$$

Выражение (1.4.3) используется для вычисления относительной адсорбции 2-го компонента в бинарной системы если известна зависимость ПН раствора от x_2 и по ней можно определить величину $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}$. При этом допускаются ошибки до 13 и более процентов.

В качестве примера рассмотрим результаты работы [2], в которой вычислена адсорбция в N -варианте по Гуггейгему-Адаму с использованием формулы

$$\Gamma_B^{(N)} = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (1.4.4)$$

На рис. 1.4.1 представлены изотермы адсорбции олова, полученные по (1.4.4) в системе $In-Sn$ при 673 и 773 K .

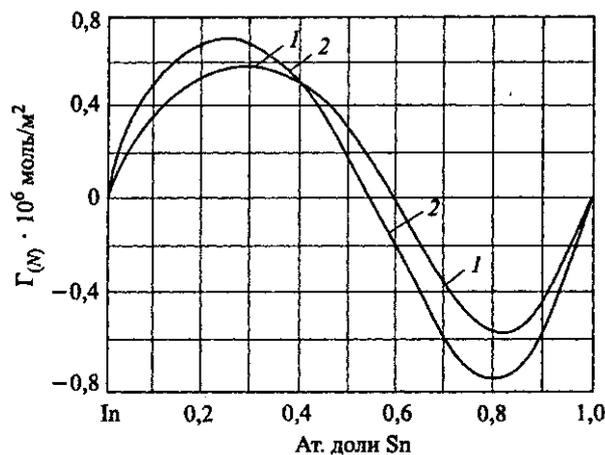


Рисунок 1.4.1 –Адсорбция олова в системе индий-олово при 673 (кривая 1) и 773 K (кривая 2).

Из рис 1.4.1 видно, что в области малых концентраций олова его адсорбция положительна и при 673 K достигает максимального значения $0,72 \times 10^{-6}$ моль/м² в сплаве области $x=0,25$. Дальнейшее увеличение содержания олова в расплаве приводит к постоянному уменьшению адсорбции, которая принимает минимальное значение $-0,75 \cdot 10^{-6}$ моль/м² при $x=0,8$: с повышением температуры адсорбция по абсолютной величине уменьшается, а экспериментальные точки смещаются в сторону олова в зависимости от температуры.

Часто при расчетах поверхностной концентраций x_B^ω бинарной системы А-В используют формулу [2]

$$x_B^\omega = \frac{x_B + \frac{\bar{\omega}_A^\omega \Gamma_B^N}{n}}{1 + \frac{\bar{\omega}_A^\omega - \bar{\omega}_B^\omega}{n} \Gamma_B^N},$$

Заменяв $\bar{\omega}_i^\omega$ соответствующими объемными величинами ω_i^ω , получим

$$x_B^\omega = \frac{x_B + \frac{\bar{\omega}_A \Gamma_B^N}{n}}{1 + \frac{\bar{\omega}_A - \omega_B}{n} \Gamma_B^N}, \quad (1.4.5)$$

где

$$\bar{\omega}_i = \frac{f}{n} (N_A)^{1/3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3}.$$

б) трехкомпонентные системы

При расчетах адсорбций компонентов в сплавах удобно использовать N -вариант адсорбции Гуггейгема - Адама [2, 116]. В случае трехкомпонентной системы (например, $Na-K-Cs$) тройные сплавы сечений, идущих к вершине данного компонента концентрационного треугольника системы $Na-K-Cs$ [2, 12] формируются добавлением i -го компонента к сплавам, содержащим две другие компоненты с постоянными отношениями их концентраций [2, 153]. В этом случае для вычисления N -варианта адсорбции 2-го компонента имеем

$$\Gamma_2^{(N)} = -\frac{x_2(1-x_2)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x_2)}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, T}. \quad (1.4.6)$$

По значениям адсорбций компонентов $\Gamma_i^{(N)}$ вычисляют их поверхностные составы по (1.4.5).

Содержание компонента в поверхностном слое можно вычислить, используя выражение [2, 131] для идеальных систем

$$x_i^\omega = x_i - \bar{\omega}_i \frac{x_i(1-x_i)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{x_m: x_k}, \quad i \neq k \neq m \quad (1.4.7)$$

где $i=K$, Cs и Na , $\omega = \sum \bar{\omega}_i x_i^\omega$ - молярная площадь, $\bar{\omega}_i$ - парциально-молярная площадь i -го компонента.

Заметим, что в формулах (1.4.6) и (1.4.7) величина $(\partial \sigma / \partial x_i)_{T,P}$ определяется также графическим способом с той же ошибкой.

В приближении жесткого раствора молярную площадь ω_i можно вычислить по формуле

$$\omega_i = \frac{f}{n} N_0^{1/3} V_i^{2/3}, \quad (1.4.8)$$

где V_i - молярный объем i -го компонента, f - коэффициент упаковки, n - число устойчивых одноатомных слоев на поверхности раздела фаз, N_0 - число Авогадро.

Величину $\bar{\omega}_A$ в (1.4.5) в случае трехкомпонентной системы заменяют [3, 5, 117, 118] выражением $\bar{\omega}_{AB} = \frac{1}{2}(\omega_A - \omega_B)$.

Приведем в качестве примера результаты изучения системы $Na-K-Cs$ [3, 5, 117, 118].

Результаты расчетов изотерм адсорбции компонентов в системе индий-олово - галлий по [119] представлены на рис. 1.4.2.

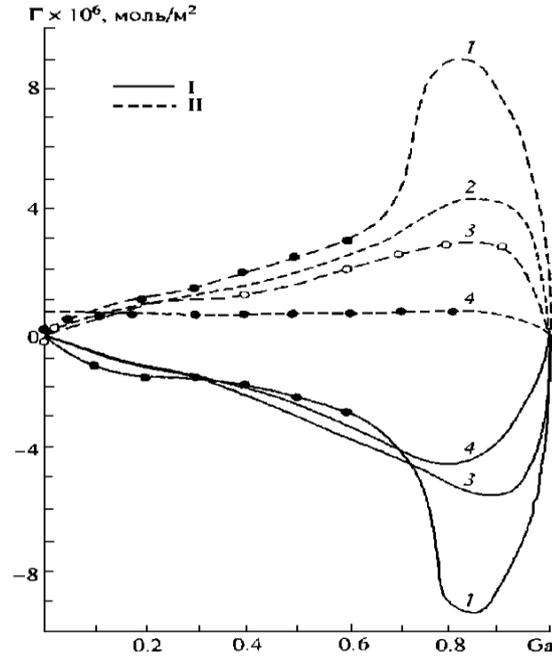


Рисунок 1.4.2 – Концентрационная зависимость адсорбции галлия (I) и олова (II) в системе индий-олово-галлий при 523 K; ($ln: Sn = 1 : 9$ (1), 1:3(2), 1:1(3), 9:1(4)).

Полученные результаты (рис. 1.4.2) показывают, что адсорбция галлия в системе $ln-Sn-Ga$ отрицательна. В сплавах, богатых оловом, адсорбция олова отрицательна. Адсорбция олова становится положительной по мере добавления инертного галлия. По мере уменьшения доли олова в разрезе его адсорбция уменьшается и перестает зависеть от содержания галлия – явление концентрационной буферности [2].

1.5. Выводы по главе I:

1. Изотермы ПН бинарных систем щелочных и *p*-металлов изучены достаточно полно. Изучение изотерм ПН трехкомпонентных и многокомпонентных систем находится в начальной стадий.

2. Изучены изотермы ПН всех бинарных систем щелочных металлов за исключением систем с участием лития. Однако адсорбции компонентов расплавов определены не для всех систем щелочных металлов. По-видимому, это связано с недостаточной точностью и с большой трудоемкостью используемых методов. Вычисления адсорбции и состава поверхностного слоя расплава проводятся с использованием методики графического дифференцирования изотермы ПН, что допускает значительные ошибки – до 13-15 и более процентов.

3. Анализ известных экспериментальных изотерм ПН металлических систем показывает, что их можно разделить на две большие группы:

1-бинарные системы, в которых не наблюдаются образования устойчивых химсоединений и ПН меняется монотонно.

2-бинарные системы, в которых имеет место образование химсоединений, группировок частиц, кластеров и т.п. (или расслоение жидкого расплава на две несмешивающиеся жидкости разных составов). В таких системах кривая $\sigma(x)$ имеет сложный вид.

4. Известные в литературе термодинамические уравнения изотермы ПН описывают экспериментальные изотермы ПН идеальных и регулярных растворов удовлетворительно, а растворы далекие от идеальности и системы, в которых образуются химсоединения, только качественно. В них содержатся параметры, определение которых представляют собой самостоятельную задачу и они определяются исходя из первых принципов недостаточно точно.

Из приведенных выше выводов следуют цель и задачи настоящей диссертационной работы – установление аналитической зависимости ПН расплава от его состава и на основе полученного выражения усовершенствовать

существующие методы расчетов термодинамических параметров
поверхностного слоя расплава

Глава 2. Аналитическое описание концентрационной зависимости поверхностного натяжения расплавов бинарных и трехкомпонентных металлических систем

Настоящий раздел посвящен выводу аналитической зависимости ПН расплава от его состава на основе общих закономерностей изменения ПН, полученных из анализа экспериментальных изотерм ПН. Поставленная задача решается для систем с простыми монотонно меняющимися изотермами ПН во всем интервале составов. Апробация предложенного выражения для зависимости ПН от состав расплава проводится сравнением результатов расчетов изотерм ПН, полученных с использованием предложенного выражения, с наиболее надежными экспериментальными данными.

2.1. Зависимость поверхностного натяжения бинарного расплава от его состава

Анализ экспериментальных изотерм ПН показывает (см. гл. I), что аналитическое выражение изотермы ПН или $\sigma(x)$ должно удовлетворить следующим требованиям:

1 - оно должно содержать параметры, характеризующие индивидуальные свойства исходных чистых компонентов расплава бинарной системы $A-B$, например, σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов A и B ;

2 – оно должно содержать другие параметры, которые могут быть определены из эксперимента или должна быть разработана методика для их надежного определения;

3 – для $\sigma(x)$ должны выполняться следующие условия:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \sigma(x) = \sigma_A \text{ и } \lim_{x \rightarrow 1} \sigma(x) = \sigma_B ; \quad (2.1.1)$$

4 – в выражении $\sigma(x)$ должен быть член, характеризующий характер взаимодействия между компонентами расплава и непосредственно связанный с процессами, происходящими на свежеприготовленной поверхности расплава, например, с перераспределением частиц между свежееобразованной поверхностью расплава и его объемом.

Этим требованиям в «нулевом приближений» соответствует известное выражение Пригожина и Дефай [8, 109, 120] для изотерм ПН, полученное в приближении регулярных растворов

$$\sigma(x) = A_{AB}x_1 \cdot x_2 + \sigma_1x_1 + \sigma_2x_2, \quad (2.1.2)$$

где A_{AB} – некоторая постоянная, зависящая от энергии взаимообмена Q_{AB}

$$A_{AB} = \frac{1}{2} \alpha \cdot \frac{Q_{AB}}{\omega}. \quad (2.1.3)$$

Здесь α - доля недостающих связей в поверхности. Для бинарных растворов системы А-В Жуховицкий А.А. полагает [121], что $A_{AB} = 2\sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B} - (\sigma_A + \sigma_B)$.

Так как энергия взаимообмена Q_{AB} физически обоснована для небольших значений Q_{AB} , формула (2.1.2) передает удовлетворительно слегка искривленные изотермы ПН. К сожалению, уравнение (2.1.2) не описывает целую группу экспериментальных изотерм ПН, которые далеки по свойствам от идеальности и несимметричны относительно CC' - перпендикуляра, проходящего через середину аддитивной прямой 1 (рис.2.1.1)

$$\sigma_{ad}(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_Bx \quad (2.1.4)$$

Из (2.1.2) и (2.1.1.) следуют еще два условия:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} Ax_1x_2 = 0 \text{ и } \lim_{x_2 \rightarrow 1} Ax_1x_2 = 0, \quad (2.1.5.)$$

которым должно удовлетворить первое слагаемое (2.1.2).

Таким образом, для получения уравнения изотермы ПН, мы можем взять как исходное выражение формулу (2.1.2), но нам необходимо заменить первый нелинейный член, который должен обеспечить $\sigma(x)$ (кривой 2, рис. 2.1.1) несимметричность относительно CC' . Каким этот член должен быть подсказывают результаты экспериментов [2, 6, 8, 10, 12]. Экспериментальные данные требуют, чтобы этот член нелинейно и быстро менялся в начале кривой $\sigma(x)$ при добавке поверхностно-активного компонента к растворителю с последующим замедлением изменения ПН.

Более общую формулу изотермы ПН, чем (2.1.2) можно получить, поступая также как и при выводе уравнения изотермы работы выхода электрона (РВЭ)

[122,123], то есть, допуская, что первое слагаемое (2.1.2) пропорционально избыточной концентраций ($x^o - x$) одного из компонентов бинарного раствора [122,123]. Такое допущение мы можем сделать на основе того, что причиной изменения ПН и РВЭ свежееобразованной поверхности расплава может быть одно и то же явление [124].

Для установления зависимости ПН расплава от его состава рассмотрим наиболее общий вид экспериментальной изотермы ПН бинарной системы $A-B$ с монотонным изменением ПН (рис.2.1.1, кривая 2). Рассмотрим разницу между $\sigma(x_i)$ и $\sigma_{ad}(x_i)$ произвольного состава x_i (см.рис. 2.1.1)

$$\Delta\sigma(x_i) = \sigma(x_i) - \sigma_{ad}(x_i) \quad (2.1.6)$$

Подобное выражение было предложено Дадашевым Р.Х. [2], названное им «избыточным поверхностным натяжением»

$$\Delta\sigma(x_i) = \sigma(x_i) - \sigma_{uo}(x_i) \quad (2.1.7)$$

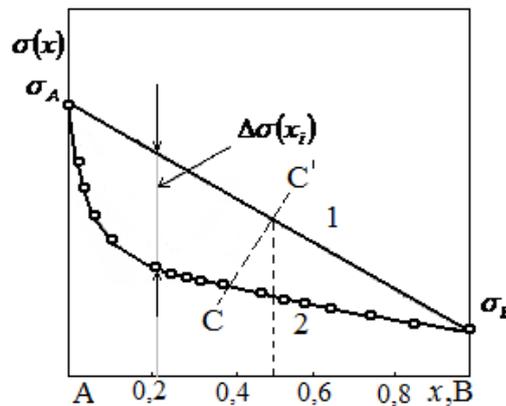


Рисунок 2.1.1 – К выводу уравнения изотермы ПН бинарной системы $A-B$:
1 – аддитивная прямая $\sigma_{ad}(x)$; 2 – экспериментальная кривая $\sigma(x)$.

Значение $\sigma_{uo}(x)$ определяется в [2] уравнением

$$\sigma_{uo} = \sigma_j - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=1}^n x_i \exp \left[\frac{(\sigma_i - \sigma_j)\omega}{RT} \right], \quad (2.1.8)$$

где σ_i и σ_j - ПН чистых компонентов A и B , ω - усредненная по всем компонентам молярная площадь, x_i - молярная доля i -го компонента. Однако

(2.1.8) не является достаточно общим и всегда точным. Поэтому нами предложено использовать для определения величины σ_{u0} «нулевого приближения» [8] выражение (2.1.6), допуская при этом $\sigma_{u0} = \sigma_{ad}$ [7, 8]. Тогда вместо (2.1.7) будем иметь

$$\Delta\sigma(x_i) = \sigma(x_i) - \sigma_{ad}(x_i). \quad (2.1.9)$$

Рассмотрим функцию (2.1.9). Из рис. 2.1.1 видно, что она имеет следующие свойства:

- она, как и кривая 2, может быть несимметричной относительно CC' ;
- для нее выполняется условие (2.1.5):

$$\lim_{x \rightarrow 0} \Delta\sigma(x) \rightarrow 0; \text{ и } \lim_{x \rightarrow 1} \Delta\sigma(x) \rightarrow 0 \quad (2.1.10)$$

Анализ литературных экспериментальных изотерм ПН показывает, что величина $\Delta\sigma(x)$ связана с перераспределением частиц (компонентов) расплава при переходе свежееобразованной поверхности расплава в равновесное состояние [2, 6-8, 10]. То есть, величина $\Delta\sigma(x)$ связана с адсорбцией (отрицательной или положительной) второго компонента или с образованием избыточного содержания поверхностно активного компонента ($x^\omega - x$) в поверхностном слое при переходе неравновесной свежееобразованной поверхности расплава в равновесное состояние.

Для бинарных расплавов определим величину ($x^\omega - x$) из условия равновесия объемной и поверхностной фаз [6, 7 125, 126]. Запишем условие химического равновесия поверхностной и объемной фаз для двухкомпонентного расплава ($i=A, B$) [6, 125, 126] в виде

$$\mu_i^\omega = \mu_i, \quad (2.1.11)$$

где μ_i^ω и μ_i - химические потенциалы i -го компонента в поверхностной и объемной фазах расплава.

Выразим химпотенциалы через молярные доли x_i и коэффициенты активности f_i i -го компонента ($i=A$ и B). При постоянстве давления и температуры (2.1.11) примет вид:

$$\mu_i^{0(\omega)}(P^\omega, T) + kT \ln f_i^\omega x_i^\omega = \mu_i^0(P, T) + kT \ln f_i x_i. \quad (2.1.12)$$

Из системы уравнений (2.1.12) следует:

$$\frac{x_B^\omega}{x_B} \cdot \frac{x_A}{x_A^\omega} = F(T, P, f_A, f_B, f_A^\omega, f_B^\omega, \mu_A^{0(\omega)}, \mu_B^{0(\omega)}, \mu_A^0, \mu_B^0). \quad (2.1.13)$$

Параметр F может быть определен [116, 126] из соотношений (2.1.12) как

$$F = \frac{f_B f_A^\omega}{f_B^\omega f_A} \exp \left[- \frac{(\mu_B^{0(\omega)} - \mu_A^{0(\omega)}) - (\mu_B^0 - \mu_A^0)}{kT} \right]. \quad (2.1.14)$$

Можно допустить, что для простых систем (для систем с гладкими изотермами ПН) параметр F не зависит от концентраций x_A и x_B если предположить, что коэффициенты активности f_i не зависят от концентраций [125].

Имея в виду, что $x_A^\omega + x_B^\omega = 1$ и $x_A + x_B = 1$, из (2.1.13) получим [6, 116, 125, 126]

$$x_B^\omega = \frac{F x_B}{1 + (F - 1) x_B}. \quad (2.1.15)$$

Формула (2.1.15) выражает концентрацию добавляемого компонента в поверхностном слое x_B^ω через его объемную концентрацию x и параметр F . Тогда для избыточной концентрации $(x_B^\omega - x_B)$ компонента B (в мольных долях), опуская индексы « A » и « B » при x , будем иметь [6, 116, 122, 123, 125-127]:

$$\gamma(x) = x^\omega - x = \frac{(F - 1)(1 - x)x}{1 + (F - 1)x}, \quad (2.1.16a)$$

где $\gamma(x_B) = \omega \Gamma_B^{(N)}$, ω – мольная площадь, $\Gamma_B^{(N)}$ – адсорбция по Гуггенгейму в N – варианте. Заметим, что выражение (2.1.16a) с точностью до постоянного множителя соответствует условиям (2.1.10). Поэтому, считая, что $\Delta\sigma(x)$ пропорционально (2.1.16a), можем записать

$$\Delta\sigma(x) = \beta \frac{(F - 1)(1 - x)x}{1 + (F - 1)x}, \quad (2.1.16)$$

где β коэффициент пропорциональности.

Тогда из (2.1.4), (2.1.6) и (2.1.16) получим:

$$\sigma(x) = \beta_2 \frac{(F_2 - 1)(1 - x)x}{1 + (F_2 - 1)x} + \sigma_A(1 - x) + \sigma_B x, \quad (2.1.17)$$

где β_2 и F_2 – некоторые постоянные для рассматриваемого бинарного расплава. Параметр F_2 определяется формулой (2.1.14). Индекс «2» при β и F означает, что параметры β_2 и F_2 соответствуют двухкомпонентным системам.

Из (2.1.16а) и (2.1.16) следует $\Delta\sigma(x) = \beta(x^\omega - x)$, которое позволяет определить параметр β как изменение ПН на моль избыточного содержания $(x_B^\omega - x_B)$ добавляемого компонента в поверхностном слое, то есть $\Delta\sigma(x)$ обусловлено адсорбцией добавляемого компонента.

Параметр F показывает адсорбируемость добавляемого компонента. По [128-130] F – константа адсорбционного равновесия [128] или константа обмена частицами неравновесного свежееобразованного поверхностного слоя расплава с его объемом в процессе установления равновесного состояния в системе. Параметр F характеризует распределение частиц между поверхностным слоем и объемной фазой и определяется выражением (2.1.14), которое является более общим, чем аналогичный параметр, введенный в [6, 7].

Учет f_i^ω , f_i , μ_i^ω , μ_i , $\mu_i^{\omega(\omega)}$ и μ_i° при выводе уравнения (2.1.17) и возможность выделения их в виде параметра F , позволяет нам надеяться на то, что (2.1.17) будет описывать экспериментальные изотермы ПН, независимо от степени идеальности рассматриваемой бинарной системы. То есть, при строгом учете отклонений расплавов от идеальности (учет коэффициентов термодинамических активностей) выражение (2.1.17) может описать экспериментальные изотермы ПН как идеальные при $F \ll 1$, регулярные при F равном нескольким единицам, так и реальные изотермы, далекие от идеальности ($F \ll 1$ либо $0 \leq F \ll 1$).

2.2. Методика определения параметров β_2 и F_2

Для расчета изотермы $\sigma(x_A, x_B)$ по (2.1.17) необходимо найти значения параметров β_2 и F_2 для рассматриваемой бинарной системы [127]. Для этого приготовим два расплава (1 и 2) различных составов: $x_{B1} = x_1$ и $x_{B2} = x_2$. Индексы соответствуют расплавам 1 и 2.

Запишем (2.1.17) для расплавов 1 и 2:

$$\sigma(x_1) = \beta_2 \frac{(F_2 - 1)(1 - x_1)x_1}{1 + (F_2 - 1)x_1} + \sigma_A(1 - x_1) + \sigma_B x_1; \quad (2.2.1)$$

$$\sigma(x_2) = \beta_2 \frac{(F_2 - 1)(1 - x_2)x_2}{1 + (F_2 - 1)x_2} + \sigma_A(1 - x_2) + \sigma_B x_2. \quad (2.2.2)$$

Значения $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ измерим в эксперименте и, разрешив (2.2.1) и (2.2.2) относительно β_2 и F_2 , найдем:

$$\beta_2 = \frac{\Delta\sigma(x_1) \cdot \Delta\sigma(x_2)(x_2 - x_1)}{\Delta\sigma(x_1)f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)f(x_1)}; \quad (2.2.3)$$

$$F_2 = 1 + \frac{\Delta\sigma_1(x_1)}{\beta_2 f(x_1) - \Delta\sigma(x_1)x_1} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_2)}{\beta_2 f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)x_2}, \quad (2.2.4)$$

где введены обозначения:

$$\Delta\sigma(x_1) = \sigma(x_1) - \sigma_A(1 - x_1) - \sigma_B x_1; \quad (2.2.5)$$

$$\Delta\sigma(x_2) = \sigma(x_2) - \sigma_A(1 - x_2) - \sigma_B x_2; \quad (2.2.6)$$

$$f(x_1) = (1 - x_1)x_1; \quad (2.2.7)$$

$$f(x_2) = (1 - x_2)x_2. \quad (2.2.8)$$

Формулы (2.2.5) и (2.2.6) выражают отклонения экспериментальных значений ПН расплавов от их аддитивных значений при соответствующих составах, например x_1 или x_2 .

Итак, параметры β_2 и F_2 двухкомпонентного сплава можно однозначно определить через $\sigma(x_1)$, $\sigma(x_2)$, σ_A , σ_B , x_1 и x_2 . Следовательно, подставляя значения β_2 и F_2 в (2.1.17) можно вычислить $\sigma(x)$ для любого двухкомпонентного расплава во всей концентрационной области.

2.3. Расчет параметров β_2 и F_2 и изотерм ПН для некоторых бинарных систем

а) бинарные расплавы

Покажем справедливость полученной формулы (2.1.17) изотермы ПН для некоторых бинарных систем, имеющих характер монотонного изменения ПН в

зависимости от концентрации добавляемого компонента. Расчеты проведем сначала для некоторых бинарных систем щелочных металлов, а затем для систем *p*-металлов. Для этого воспользуемся наиболее надежными экспериментальными данными работ [2, 3, 5, 10]. Параметры β_2 и F_2 уравнения (2.1.17) для каждой системы будем определять по методике, описанной в разделе 2.2. Входные данные для расчетов β_2 и F_2 , взятые из экспериментов [2, 3, 5, 10], представлены в табл. 2.1. Здесь же приведены вычисленные значения параметров β_2 и F_2 для бинарных *Na-K*, *Na-Cs*, *K-Cs*, *Na-Rb*, *In-Pb*, *In-Sn*, *Tl-Pb* систем.

Таблица 2.1. Входные данные для расчетов параметров β_2 и F_2 для систем *Na-K*, *Na-Cs* и *K-Cs*.

Система	σ_A	σ_B	x_1	$\sigma_B(x_1)$	x_2	$\sigma_B(x_2)$	β_2	F_2
<i>Na-K</i>	205	113,9	0,1	169	0,3	140	-89,4	6,01
<i>Na-Cs</i>	205	71,4	0,1	106	0,3	88	-119,1	40,7
<i>K-Cs</i>	113,9	71,4	0,1	94,6	0,3	80	-50,2	5,9
<i>Na-Rb</i>	205	92	0,2	105	0,6	94	-114,6	28

Результаты расчетов изотерм ПН расплавов по (2.1.17) для систем *Na-K*, *Na-Cs* и *Na-Rb* представлены на рис. 2.3.2.

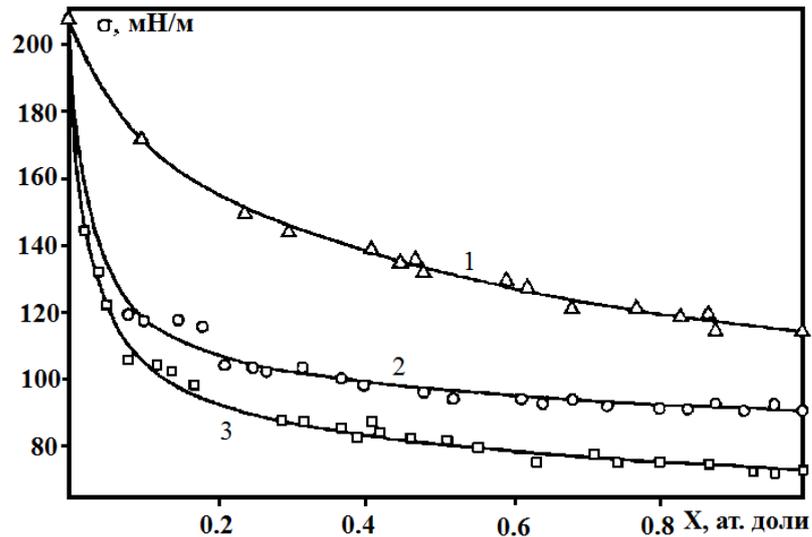


Рисунок 2.3.2 – Концентрационная зависимость ПН бинарных систем по данным [2, 3] (точки) и рассчитанные по формуле (2.1.17) (сплошные линии) при $T=373\text{K}$: 1 - Na-K ; 2- Na-Rb и 3- Na-Cs .

В табл. 2.2 приведены экспериментальные результаты $\sigma(x)$ по работе [3] и данные наших расчетов по формуле (2.1.17) для систем Na-K , Na-Cs и K-Cs .

Таблица 2.2. Сравнение вычисленных значений $\sigma(x)$ полученных по формуле (2.1.17) с приводимыми в работе [3] данными экспериментов

	x	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Na-K	$\sigma_{\text{э}}$	186	169	157	149	140	135	131	127	122	119	116
	$\sigma_{\text{р}}$	185,4	169	158,7	150,9	140	132,6	127,3	123,3	120,1	117,6	115,4
Na-Cs	$\sigma_{\text{э}}$	121	106	99	94	88	84	81	78	75	73	72
	$\sigma_{\text{р}}$	123	106	98,3	93,6	88	84,3	81,5	79,1	77	75	73,2
K-Cs	$\sigma_{\text{э}}$	103	94,5	88,6	85	80	76,2	74,2	73,5	72,8	72,4	72
	$\sigma_{\text{р}}$	102,1	94,5	89,2	85	80	76,7	74,3	73,3	72,4	71,8	71,4

$\sigma_{\text{э}}$ - данные по [3]; $\sigma_{\text{р}}$ - расчет по формуле (2.1.17)

Как видно из рис. 2.3.2 и табл. 2.2, согласие результатов расчетов $\sigma_{\text{р}}(x)$ с литературными данными [3] вполне удовлетворительное. Среднее относительное отклонение вычисленных $\sigma(x)$ от экспериментальных около 1%.

В табл. 2.3 и на рис.2.3 приведены результаты расчетов ПН ($\sigma_{\text{р}}$) по (2.1.17) расплавов бинарных систем Na-K и In-Pb для сравнения с данными экспериментов ($\sigma_{\text{э}}$) [2, 3, 131, 132].

Таблица 2.3. Сравнение вычисленных по формуле (2.1.17) значений ПН или σ_p сплавов бинарной системы *Na-K* с экспериментальными данными σ_3

Калия, моль. доли	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9
σ_p , по(2.1.17)	169	150.1	132.6	123.3	117.6	115.4
σ_3 , эксперимент [3]	169	149	135	127	119	116

Далее в настоящей главе на примере бинарных систем *In-Sn*, *Pb-Tl*, *In-Pb*, *Na-K* и *Na-Cs* (рис. 2.3.2) показано использование формулы (2.1.17) для описания изотерм ПН. Входные данные для расчета $\sigma(x)$ каждой системы по данным σ_i ($i = A, B$) для чистых компонентов и $\sigma(x_k)$ для двух сплавов различных составов x_k ($k = 1, 2$) из [2, 3, 132, 133], а также результаты расчетов параметров β_2 и F_2 представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 . Входные данные для расчетов изотерм ПН бинарных систем по формуле (2.1.17) для расплавов бинарных систем некоторых *p*- металлов.

№	Система	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м	x_1	x_2	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	β_2	F_2	T, K
1	<i>In-Pb*</i> , [132, 133]	560	444	0.171	0.423	502.2	472.9	-93.9	6.56	615
2	<i>Tl-Pb</i> , [2]	454	445	0.2	0.75	430	445	-41,0 (57,1)	2.32 (0,75)	623
3	<i>Na-Cs</i> , [3]	207	71.4	0.05	0.46	122	81.5	-123.2	41.3	373
4	<i>Na-K</i> , [3]	205	131.6	0.1	0.3	169	140	-89.4	6.01	373
5	<i>In-Sn</i> , [2]	556	545	0.259	0.712	539	534	0,0 (-500)	1.0 (0,98)	673

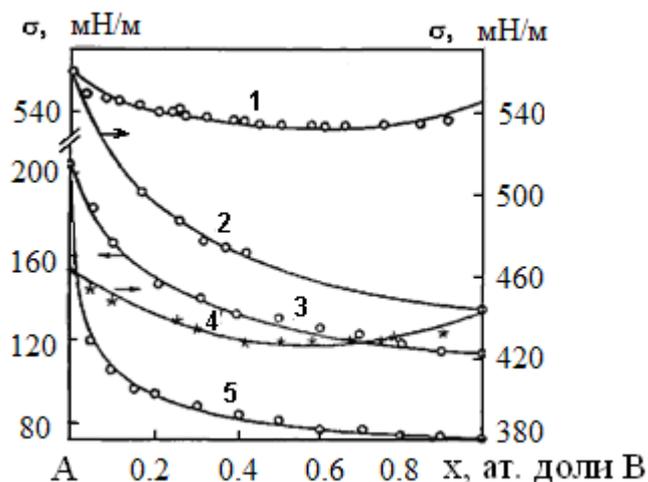


Рисунок 2.3.3 – Концентрационная зависимость ПН бинарных систем $A-B$: 1 - $In-Sn$, 2 - $In-Pb$, 3 - $Na-K$, 4 - $Tl-Pb$, 5 - $Na-Cs$; сплошные линии — расчет по (2.1.17), точки — экспериментальные данные [2, 3, 132, 133]

Таблица 2.5. Сравнение некоторых вычисленных по формуле (2.1.17) значений ПН, (σ_p) расплавов бинарной системы $In-Pb$ с экспериментальными данными σ_e [132, 133]

Свинец, моль. доли	0.033	0.171	0.247	0.323	0.374	0.423
σ_p , по (2.1.17)	542	502	490	482	477	473
σ_e , эксперимент [132, 133]	541	502	489	479	476	473

Как видно согласие расчетных с экспериментом удовлетворительное.

Здесь заметим, что уравнение (2.1.17) может описать системы с монотонным изменением ПН (см. раздел 2.1). Для аналитического описания таких экспериментальных изотерм ПН как $In-Sn$ и $Tl-Pb$, их следует разбить на вторичные составляющие, например: систему $Tl-Pb$ на $Tl-Tl_iPb_j$ и Tl_iPb_j-Pb ; систему $In-Sn$ на $In-In_iSn_j$ и In_iSn_j-Sn и к этим вторичным системам применить уравнение (2.1.17) по отдельности [134]. Полученные при этом значения β и F приведены для первой и второй (в скобках) вторичных систем в табл.2.4. Результаты расчетов ПН по (2.1.17) для некоторых случайно выбранных составов представлены в табл.2.6.

Таблица 2.6. Сравнение результатов расчетов ПН по (2.1.17) с экспериментом

Система	Состав, ат. доли	σ_p	σ_s
Тl-Pb	0,14	449	451
	0,35	441	440
In-Sn	0,3	524	523
	0,8	523	524

Видно, что и в этом случае согласие расчетных ПН с данными экспериментов удовлетворительное.

б) трехкомпонентные расплавы

Для описания изотермы ПН трехкомпонентных сплавов может быть использовано уравнение (2.1.17). Для этого достаточно приготовить сплавы по описанной ниже методике [135].

Пусть имеем двухкомпонентный сплав массой m_{AB} с произвольным составом исходного двухкомпонентного сплава x'_A и x'_B . Сохраняя постоянным отношение $x'_A/x'_B = a$, добавим третий компонент $x_C = x$. Очевидно, что с добавлением третьего компонента x_C к двухкомпонентному сплаву, мольные доли x'_A и x'_B компонентов A и B в трехкомпонентном сплаве будут изменяться. При этом $x'_A + x'_B = 1$ для исходного двухкомпонентного сплава и $x_A + x_B + x_C = 1$ для трехкомпонентного сплава.

Приготовленного таким образом трехкомпонентного расплава для вычисления ПН можем записать выражение, аналогичное (2.1.17):

$$\sigma(x_A, x_B, x_C) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)x_{AB}x_C}{1 + (F_3 - 1)x_C} + \sigma_{AB}x_{AB} + \sigma_Cx_C. \quad (2.3.1)$$

Где β_3 и F_3 – постоянные уравнения изотермы ПН (2.3.1) для трехкомпонентного сплава. Они являются аналогами β_2 и F_2 для двухкомпонентного сплава, x_{AB} –

молярные доля бинарного сплава, характеризующая его содержание в трехкомпонентном сплаве, σ_{AB} – ПН бинарного сплава, σ_C – ПН третьего добавляемого компонента.

Учитывая, что $x'_A/x'_B = x_A/x_B$, $m_{AB} = const$, $x_{AB} + x_C = 1$ и опустив индекс при x_3 , перепишем (2.3.1) в виде:

$$\sigma(x) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1 - x)x}{1 + (F_3 - 1)x} + \sigma_{AB}(1 - x) + \sigma_C x. \quad (2.3.2)$$

Таким образом, при известных β_3 , F_3 и σ_{AB} формула (2.3.2) описывает концентрационную зависимость ПН расплавов при изменении состава по лучевому сечению концентрационного треугольника.

Чтобы проверить справедливость формулы (2.3.2) нами сделан расчет изотерм ПН для некоторых лучевых сечений (рис. 2.3.4), для которых известны экспериментальные значения ПН [5].

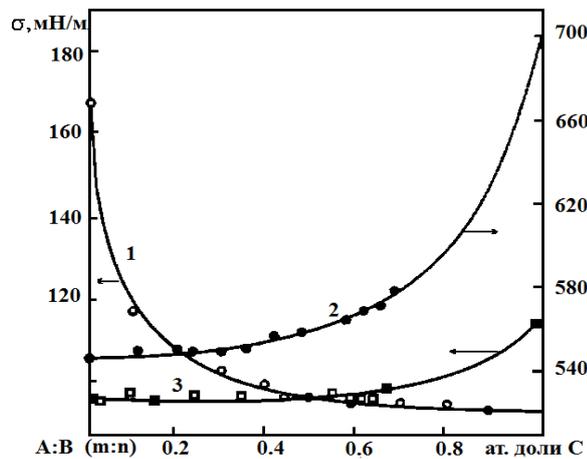


Рисунок 2.3.4 – Изотермы поверхностного натяжения расплавов систем $A:B+C$: 1- $Na:K(9:1)+Cs$, 2- $In:Sn(1:9)+Ga$, 3- $Na:Cs(1:11)+K$. Сплошные линии - расчет по (2.3.2), точки – эксперимент [5]

Таблица 2.7. Значения параметров формулы (2.3.2) для расчета $\sigma(x)$ трехкомпонентных расплавов.

Система	σ_{AB}	σ_C	$\sigma(x_1)$	$\sigma(x_2)$	x_1	x_2	β_3	F_3
$Na:Cs(1:1)+K$	79,2	113,9	79,0	83,5	0,2	0,638	-46,29	0,192
$Na-K(9:1)+Cs$	168	71,4	115,0	86,0	0,100	0,300	-106,15	9,3
$Na:Cs(0,634:1)+K$	76,7	113,9	76,5	81,6	0,193	0,706	-45,05	0,126

Здесь $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ – значения ПН для выбранных сплавов соответствующих составам $x_{C1}=x_1$ и $x_{C2}=x_2$. Результаты расчетов $\sigma(x)$ для трехкомпонентных расплавов $Na:K(9:1)+Cs$, $Na:Cs(1:1)+K$ и $Na:Cs(0,634:1)+K$ представлены на рис. 2.3.5. Исходные данные для расчета $\sigma(x)$ тройных сплавов систем $Na:K(9:1)+Cs$, $Na:Cs(1:1)+K$ и $Na:Cs(0,634:1)+K$ приведены в табл. 2.7.

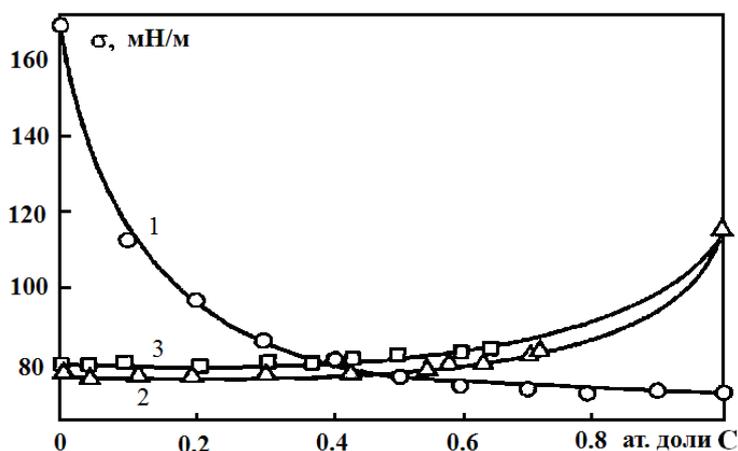


Рисунок 2.3.5 – Зависимость ПН $\sigma(x)$ расплавов лучевых сечений треугольника составов системы Na-K-Cs от концентрации x добавляемых компонентов цезия и калия: 1 - $Na:K(9:1)+Cs$, 2 - $Na:Cs(1:1)+K$ и 3 - $Na:Cs(0,634:1)+K$

Для сравнения результаты расчетов ПН по (2.1.17) и экспериментальные данные по $\sigma(x)$ этих же систем [5] приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8. Сравнение результатов расчета $\sigma(x)$ по формуле (2.3.2) с данными экспериментов [3, 5]

Система	Значения $\sigma(x)$, (σ_p и σ_s)											
Na- K(9:1)+Cs	x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,00
	σ_p	168	115	95,7	86,0	80,4	76,9	74,7	73,2	72,4	71,7	71,4
	σ_s	168	112	96	86	81	76,5	74	72,5	72	71,6	71,4
Na:Cs(1:1)+ K	x	0,00	0,042	0,098	0,198	0,310	0,373	0,431	0,503	0,604	0,642	1,00
	σ_s	79,2	79,1	79,0	79,0	79,7	79,6	80,1	80,9	82,7	83,6	113,9
	σ_p	79,2	78,8	79,4	79,0	79,5	80,0	80,4	81,9	82,0	83,5	113,9
Na- Cs(0,63:1)+ K	x	0,00	0,043	0,113	0,193	0,302	0,426	0,547	0,580	0,633	0,706	1,00
	σ_p	76,7	76,6	76,5	76,5	76,7	77,2	78,3	78,8	79,8	81,6	113,9
	σ_s	76,7	76,4	76,7	76,5	77,0	77,5	78,4	80,0	79,4	81,6	113,9

σ_p - результаты расчетов по (2.1.17); σ_s — данные эксперимента по [3, 5].

Из рис. 2.3.4 и 2.3.5, а также табл. 2.8 видно, что наши расчеты (сплошные линии) вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [5] (точки), что показывает о возможности использования формулы (2.3.2) для описания изотермы $\sigma(x)$ трехкомпонентных систем во всем концентрационном интервале

Авторами [136, 137] с использованием формулы (2.3.2) была рассчитана изотерма ПН трехкомпонентной системы Na-K-Cs.

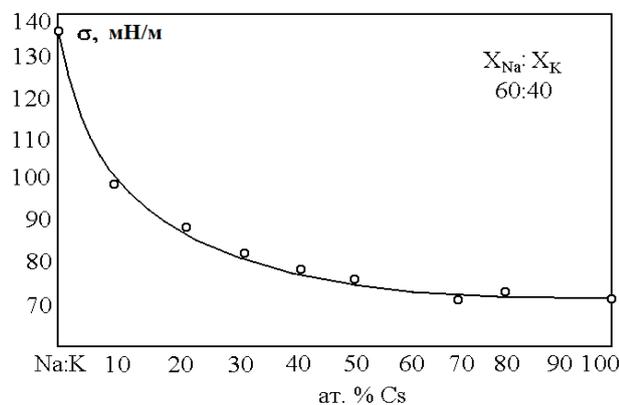


Рисунок 2.3.6 – Изотерма ПН тройной системы натрий калий цезий при изменении состава по лучевому сечению $X_{Na}:X_K=60:40$. Линия - расчет по формуле (2.3.2), точки – данные расчетно-графического метода [3]

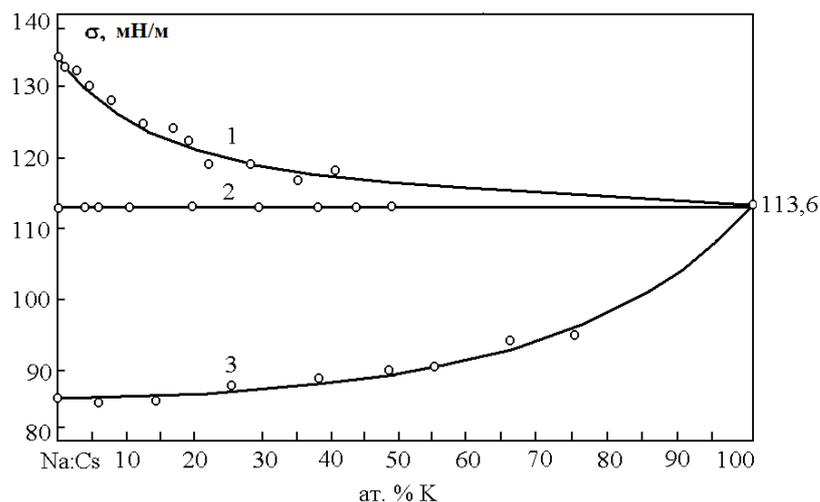


Рисунок 2.3.7 – Изотермы ПН системы $Na-Cs-K$ при 373 K. Сечений: 1 – $X_{Na}:X_{Cs}=98,3:1,7=57,8$; 2 – $93,5:6,5=14,4$; 3 – $63,4:36,6=1,73$. Линия - расчет по формуле (2.3.2), точки - эксперимент [5].

Как видно из рис. 2.3.6 и 2.3.7, расчеты по формуле (2.3.2) (линии) согласуются с данными [3], полученными расчетно-графическим методом (точки), что говорит о возможности, использования формулы (2.3.2) для описания изотерм ПН выбранного лучевого сечения.

2.4. Оценка погрешности аналитического описания изотермы ПН бинарной системы $A-B$

Для оценки погрешности описания экспериментальных изотерм ПН уравнения (2.1.17) вычислим изотерму ПН бинарной системы $Na-K$. В табл. 2.9 и 2.10 табл. приводятся входные данные и результаты расчетов β и F бинарной системы $Na-K$ по формулу (2.1.17).

Таблица 2.9. Входные данные для расчетов β , F и изотермы ПН бинарной системы $Na-K$

Система	σ_A , мН/м	σ_B , мН/м	x_1	x_2	$\sigma(x_1)$, мН/м	$\sigma(x_2)$, мН/м	β , мН/м	F
$Na-K$ [3]	205	113,6	0,1	0,3	169	140	-89,4	6,01

Таблица 2.10. Результаты расчетов $\sigma(x)$ и допускаемой ошибки ε_0 для системы $Na-K$

x , ат. доли K	0,5	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
σ_s , эксперимент [3]	186	169	149	140	135	131	127	122	119	116
σ_p по (2.1.17)	185,4	169	150	140	132	127,3	123,3	120	117,6	115,4
$\Delta\sigma_i$	-0.6	0.0	1.0	0	-3.0	-3.7	-3.7	-1.9	-1.4	-0.4
$\frac{ \Delta\sigma_i }{\sigma_{pi}}$	0.003	0.0	0.007	0	0.02	0.029	0.03	0.02	0.012	0.003

Используя формулы $\Delta\bar{\sigma}_i = \sigma_p(x_i) - \bar{\sigma}_s(x_i)$ и $\varepsilon_i = \frac{1}{n} \sum_i \frac{|\Delta\sigma_i|}{\sigma_i}$ находим среднюю относительную погрешность отклонений σ_s от σ_p , равную около 1%.

Здесь следует отметить, что выбор составов двух пробных расплавов (x_1 и x_2) для определения значений ПН $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ теоретически может быть совершенно произвольным при абсолютно точных измерения ПН. Однако, к сожалению, эксперимент может допустить в определенных пределах ошибки. Чтобы эти ошибки не повлияли на определяемые параметры уравнения (2.1.17) β и F , составы пробных расплавов x_1 и x_2 лучше выбирать не очень близкими к границам области определения состава $0 < x < 1$ и как можно дальше друг от друга.

2.5. Выводы по главе 2:

1. Предложены уравнения для изотерм ПН (2.1.17) и (2.3.1), позволяющие описать экспериментальные изотермы ПН расплавов двух- и тройных систем во всем концентрационном интервале. Разработана методика определения параметров β и F предложенных уравнений изотерм ПН.
2. Результаты расчетов изотерм ПН $\sigma(x)$ двух- и трехкомпонентных расплавов по предложенным уравнениям удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Среднее относительное отклонение расчетных ПН от экспериментальных около 1%.
3. Достаточная точность описания экспериментальной изотермы ПН предложенным уравнением подтверждает справедливость сделанных допущений при выводе этого уравнения, а именно:
 - для простых систем с монотонным изменением ПН (для систем I-группы) β и F не зависят от состава;
 - изменения ПН расплава при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное пропорционально изменению состава поверхностно-активного компонента в поверхностном слое.
 Из п.3. следует решение обратной задачи – предложенное уравнение изотермы ПН позволяет построить всю изотерму ПН системы с монотонным изменением ПН с использованием экспериментальных значений ПН всего – лишь двух опорных (пробных) расплавов различных составов.
4. Разработанная методика построения изотерм поверхностного натяжения и полученные формулы $\sigma(x)$ дают значительный экономический эффект – значительно облегчают труд экспериментатора, экономят дорогостоящие материалы, повышают точность получаемых результатов, сокращают время затрачиваемое на проведение экспериментов, на построение изотермы ПН и на получение результатов.

Глава 3. Расчет адсорбции компонентов бинарных и трехкомпонентных расплавов

3.1. Расчет адсорбций компонентов бинарных расплавов

При расчете адсорбции вторых компонентов бинарных систем традиционно используют выражение N -варианта адсорбции по Гуггенгейму-Адаму [2, 8], которое справедливо для идеальных растворов [8]:

$$\Gamma_m^N(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (3.1.1)$$

Одним из источников ошибок при вычислении адсорбции по (3.1.1) является графическое дифференцирование экспериментальной кривой изотермы ПН $\sigma(x)$. Допускаемые ошибки при этом могут достигать до 13% и более в зависимости от методики определения производной $\sigma(x)$ [138]. Неточности, связанные с методикой графического дифференцирования можно исключить воспользовавшись уравнением (2.1.17). Выражение $(\partial \sigma / \partial x)_{P,T} = (d\sigma / dx)_{P,T}$ считаем справедливым, поскольку при постоянной температуре и давлении P в системе изотерма $\sigma(x)$ является функцией только концентрации добавляемого компонента $x_B = x$ (см. формулу (2.1.17)). Вычислив производную от функции (2.1.17) и, подставляя ее в (3.1.1), получим следующую, удобную для расчетов адсорбции добавляемого компонента в N -варианте [139, 140]:

$$\Gamma_B^N(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left[\frac{\beta(F-1)(1-2x-(F-1)x^2)}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right]. \quad (3.1.2)$$

Из (3.1.2) видно, что адсорбция и ее знак определяются разностью $(\sigma_A - \sigma_B)$ и параметрами F и β .

Рассмотрим расчет адсорбции компонентов в бинарном расплаве [141]. Запишем адсорбцию второго компонента бинарного сплава в N -варианте в виде

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x_B^\omega - x_B}{\omega_0^\omega}, \quad (3.1.3)$$

где ω_0^ω - молярная площадь расплава состава $x_B = x$.

Тогда из (3.1.3) следует:

$$\omega_0^\omega = \frac{x_B^\omega - x_B}{\Gamma_B^{(N)}(x)}, \quad (3.1.4)$$

В формуле (3.1.4) $\Gamma_B^{(N)}(x)$ вычисляется по формуле (3.1.2), а величина x_B^ω для бинарных сплавов определена как

$$x_B^\omega = \frac{F \cdot x_B}{1 + (F_B - 1)x_B} \quad (3.1.5)$$

где x_B - концентрация второго компонента.

Подставляя (3.1.4) в формулу N –варианта адсорбции Гуггенгейма-Адама $\Gamma_{i(x)}^N(x) = \frac{x_i^\omega - x_i}{\omega_0^\omega}$, получим общую формулу для оценки величины адсорбции любого компонента ($i=1$, и 2) бинарного расплавов через адсорбцию добавляемого компонента

$$\Gamma_i^{(N)}(x) = \frac{x_i^\omega - x_i}{x_B^\omega - x_B} \cdot \Gamma_B^{(N)}(x) \quad (3.1.6)$$

При этом $\Gamma_B^{(N)}(x)$ вычисляется по формуле (3.1.2).

В качестве примера применения полученных формул, нами выполнен расчет адсорбции компонентов для некоторых бинарных сплавов, которые представлены на рисунках 3.1.1, 3.1.2 и 3.1.3. При расчетах адсорбции компонента B нами использованы полученные в разделах гл. II значения β и F .

Используя изотермы ПН рассматриваемых систем, нами вычислена адсорбция K , Rb и Cs в системах $Na-K$, $Na-Cs$, $Na-Rb$ по формулам (3.1.2) и (3.1.6) для всей концентрационной области [138-140], которые представлены на рис. 3.1.1. Необходимые параметры σ_i , σ_{Ai} , σ_{Bi} , x_{Ai} , x_{Bi} , β_i и F_i ,

Из рис. 3.1.1 видно, что при малых концентрациях ($x < 0,2$) цезия адсорбция цезия меняется резко. Это означает, что цезий является поверхностно-активным. Адсорбции цезия и калия в рассматриваемых системах положительны во всех случаях.

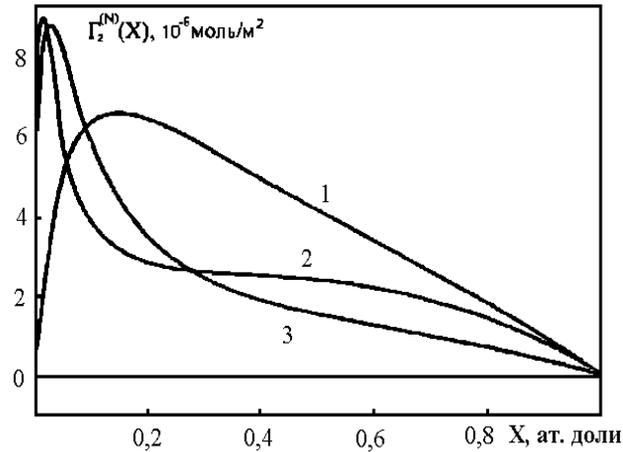


Рисунок 3.1.1 – Концентрационная зависимость адсорбции вторых компонентов бинарных расплавов систем $Na-K$, $Na-Cs$ и $Na-Rb$: 1 - K , 2 - Cs и 3 – Rb .

На рис. 3.1.2. представлены результаты расчетов адсорбции калия в системе $Na-K$ по (3.1.2) в соответствии с данными работы [133].

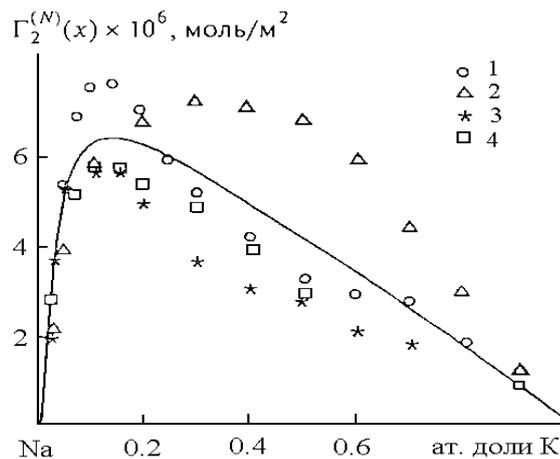


Рисунок 3.1.2 – Сравнение результатов расчета адсорбции калия в системе $Na-K$ по формуле (3.1.2) (сплошная линия) с данными других авторов (точки) по [133]:

- 1 – без учета термодинамической активности калия,
- 2 – с учетом термодинамической активности калия,
- 3 – компьютерный расчет по [133],
- 4 – графическое дифференцирование [5].

Из сравнения результатов наших данных по адсорбции калия $\Gamma_2^{(N)}(x)$ в системе *Na-K* с результатами работы [133] следует удовлетворительное согласие (рис. 3.1.2).

Представляет интерес рассмотрение возможности расчета адсорбции добавляемого компонента, когда на кривой $\sigma(x)$ наблюдается пологий минимум, например, для систем *In-Sn* и *Tl-Pb*. Результаты расчетов Γ_B^N представлены на рис. 3.1.3.

Сравнение результатов расчетов адсорбции свинца по (3.1.3) в системе *In-Pb* (рис. 3.1.3, кривая 1) с данными (точки) экспериментов [132, 133] показывает удовлетворительное их согласие при $x < 0,3Pb$. Однако при $0,3 < x < 0,45Pb$ замечаем значительное их расхождение. Наблюдается такая же ситуация при адсорбции олова и свинца в системах *In-Sn* и *Tl-Pb* [2]. В отличие от результатов, полученных для системы *In-Pb*, в последних двух системах замечаем изменение знака адсорбции олова и свинца (кривые 2 и 3 рис. 3.1.3) в области $x \approx 0,5$, как это следует из анализа кривых 1 и 4 (изотермы ПН имеют минимум) рис. 3.2.2 п. 2.3. Такое изменение адсорбции олова и свинца качественно согласуется с данными, приводимыми в монографии [2].

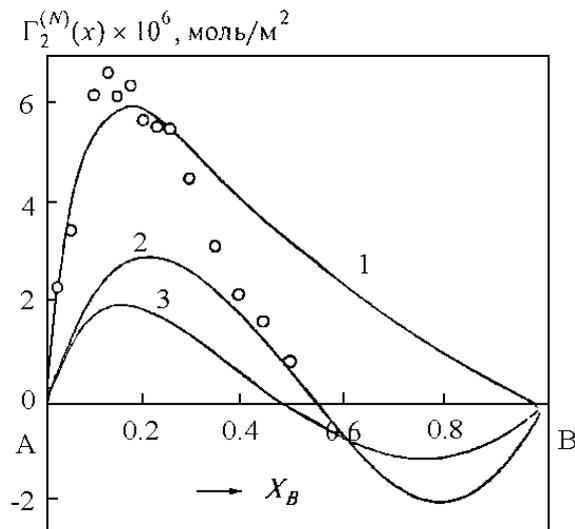


Рисунок 3.1.3 – Расчет адсорбции *Pb* и *Sn* в системах: 1 — *In-Pb*, 2 — *In-Sn*, 3 — *Tl-Pb*, линии расчет по (3.1.2), *B* — добавляемый компонент; точки -эксперимент *In-Pb* [132].

Расхождения результатов расчетов адсорбции свинца и олова с литературными данными, по-видимому, связаны со значительными ошибками, допускаемыми при графическом определении $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial x}\right)_{P,T}$. Также можно заметить, что формула (2.1.17) достаточно точно описывает изотермы ПН рассматриваемых систем (рис. 2.3.2 п. 2.3) и в областях, богатых свинцом расплавов, что показывает справедливость формулы (2.1.17) для всей области концентраций [142]. Поэтому расхождение результатов расчетов работы [132] и результатов полученных по формуле (3.1.2) связаны с тем, что в [132] изотерма ПН имеет минимум, в [133] он отсутствует.

Имея значение параметра F , можно определить зависимость адсорбции в молярных долях [143, 144] от концентрации щелочного металла добавляемого в индий (рис. 3.1.4).

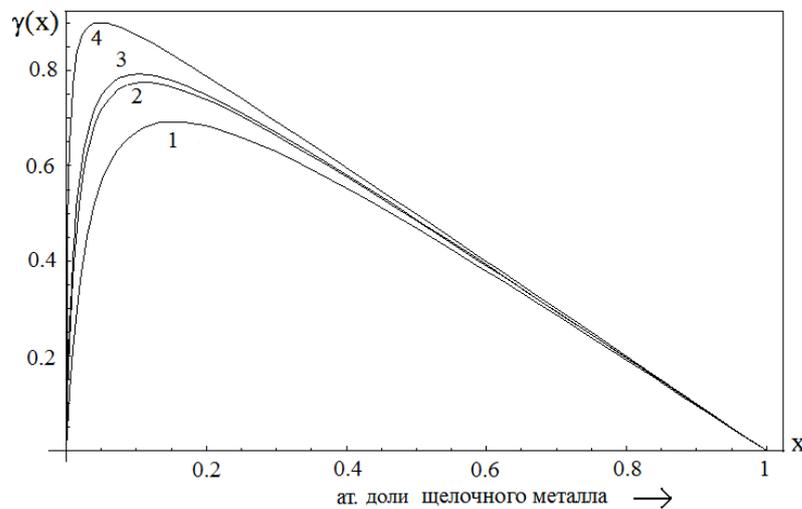


Рисунок 3.1.4 – Зависимость адсорбции щелочного металла от концентрации в системах *In*-щелочной металл. 1 – *In-Na*, 2 – *In-K*, 3 – *In-Rb*, 4 – *In-Cs* [143].

Как видно из рис. 3.1.4 функция $\gamma_2(x) = x_B^{\omega} - x_B$ имеет экстремум. Значения $x_{2Э}$ и $\gamma_{2Э}$ найдем из условия $\frac{d\gamma_2(x)}{dx} = 0$ который соответствует условию экстремума:

$$x_{2Э} = \left(1 + F^{\frac{1}{2}}\right)^{-1} \quad \text{и} \quad \gamma_{2Э} = \left(F^{\frac{1}{2}} - 1\right) / \left(F^{\frac{1}{2}} + 1\right). \quad \text{Значения концентрации } x_{2Э} \text{ и адсорбции}$$

$\gamma_{2Э}$ вычисленные по этим формулам приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Значения объемных концентраций добавляемого компонента $x_{2Э}$ при которых наблюдаются максимумы адсорбции $\gamma_{2Э}$

Система	$x_{2Э}, \%$	$\gamma_{2Э}$	Система	$x_{2Э}, \%$	$\gamma_{2Э}$
<i>In-Na</i>	15,4	0,69	<i>Na-K</i>	34,8	0,3
<i>In-K</i>	11,2	0,78	<i>Na-Rb</i>	3,5	0,89
<i>In-Rb</i>	10,4	0,79	<i>K-Cs</i>	13,0	0,74
<i>In-Cs</i>	4,36	0,90	<i>Na-Cs</i>	11,4	0,77

Таким образом, наибольшей адсорбционной способностью из щелочных металлов по отношению к индию обладает цезий, который следует из анализа данных рис 3.1.4 и табл. 3.1.

3.2. Расчет адсорбция компонентов трехкомпонентных расплавов

Имея функцию $\sigma(x)$ для трехкомпонентных расплавов (2.3.2), можно рассчитать адсорбцию добавляемого к двухкомпонентному сплаву третьего компонента [145, 146].

Адсорбцию 3-го компонента по выбранному направлению сечения концентрационного треугольника ABC формулой

$$\Gamma_C^{(N)}(x) = \frac{x_C^\omega - x_C}{\omega_0^\omega}, \quad (3.2.1)$$

где ω_0^ω - молярная поверхность.

Величину ω_0^ω в приближение жесткого раствора найдем по формуле

$$\omega_0^\omega = \frac{k}{n} N_0^{\frac{1}{3}} \cdot V_m(x)^{\frac{2}{3}}, \quad \text{где } k=1, n=1, N_A - \text{число Авагадро, } V_m(x) - \text{молярный объем}$$

раствора состава x_A, x_B, x_C . Определим адсорбцию третьего компонента $\Gamma_C^{(N)}(x)$

добавляемого к двухкомпонентному расплаву с отношением концентраций $x_A / x_B = a$ в виде (3.1.2).

Из (3.2.1) при $i=C$ и (3.1.2), найдем величину ω_0^ω

$$\omega_0^\omega = \frac{x_C^\omega - x_C}{\Gamma_C^{(N)}(x)}. \quad (3.2.2)$$

Представляя лучевой разрез тройной системы как квазибинарную систему и учитывая (3.2.1), (3.1.2) и (3.2.2), адсорбции остальных двух компонентов можем выразить через адсорбцию третьего компонента (см. (3.1.6)):

$$\Gamma_A^N(x) = \frac{x_A^\omega - x_A}{x_C^\omega - x_C} \cdot \Gamma_C^N(x); \quad (3.2.3)$$

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{x_B^\omega - x_B}{x_C^\omega - x_C} \cdot \Gamma_C^N(x), \quad (3.2.4)$$

где x_A^ω , x_B^ω и x_C^ω определены формулами [147]:

$$x_A^\omega = \frac{a(1-x)}{1+a[1+(F_3-1)x]}; \quad (3.2.5)$$

$$x_B^\omega = \frac{1-x}{[1+(F_3-1)x][1+a[1+(F_3-1)x]]}; \quad (3.2.6)$$

$$x_C^\omega = \frac{F_3 \cdot x}{1+(F_3-1)x}. \quad (3.2.7)$$

Вывод формул (3.2.5) и (3.2.6) приведены ниже в разделе 4.1.

Формулы (3.2.3) и (3.2.4) выражают адсорбции первого и второго компонентов через адсорбцию третьего компонента в трехкомпонентном расплаве.

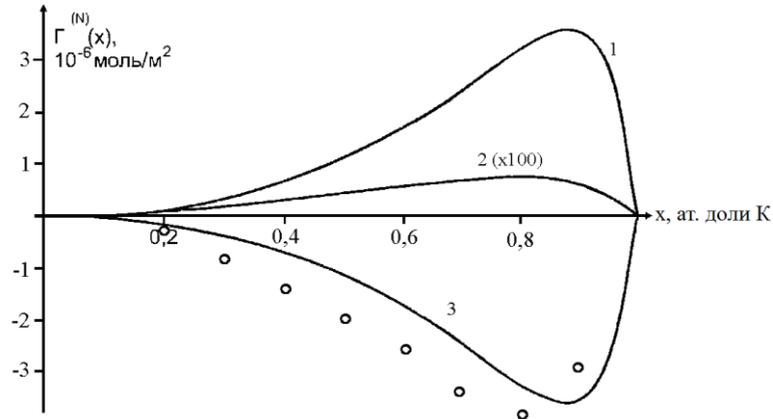


Рисунок 3.2.1 –Изотермы адсорбции компонентов системы $Na/Cs(1:11)+K$: 1-адсорбция цезия; 2-адсорбция натрия ($\Gamma_{Na}^N(x) \times 100$); 3-адсорбция калия (сплошные линии - расчет по формулам (3.2.3)-(3.2.7); точки - расчет традиционным способом). Цифры в скобках ($m:n$) – относительное содержание компонентов в исходных двухкомпонентных расплавах.

Из рис. 3.2.1 видно, что на поверхность трехкомпонентного сплава выходят атомы цезия. Добавляемый компонент - калий уходит в объем. Содержание растворителя - натрия в поверхностном слое практически не меняется, хотя из кривой 2 видно небольшое его увеличение на поверхности. Этот эффект [2] на два порядка меньше изменений поверхностных концентраций остальных компонентов.

Итак, формулы (3.1.2), (3.2.3) и (3.2.4) позволяют вычислить адсорбцию каждого из компонентов трехкомпонентного сплава при определении параметров системы β_3 и F_3 по методике, предложенной в [146, 148].

На рисунках (3.2.2) – (3.2.4) представлены результаты расчетов адсорбций добавляемых компонентов по формулам (3.2.2) – (3.2.7) в сравнении с литературными данными (точки).

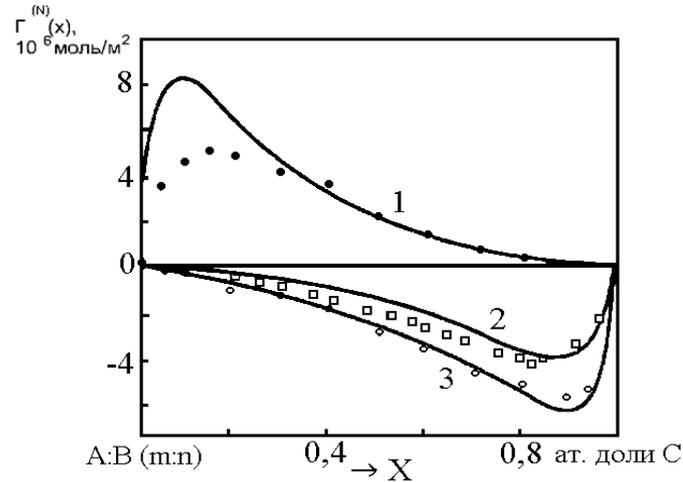


Рисунок 3.2.2 – Расчет адсорбции Cs , K и Ga в трехкомпонентных сплавах систем $A:B$ (т:п) (m:n)+ C : 1- $Na:K(9:1)+Cs$, 2- $Na:Cs(1:11)+K$, 3- $In:Sn(1:9)+Ga$. Сплошные линии - расчет по (3.2.1), (3.2.3) и (3.2.4); точки - эксперимент [2, 3, 10].

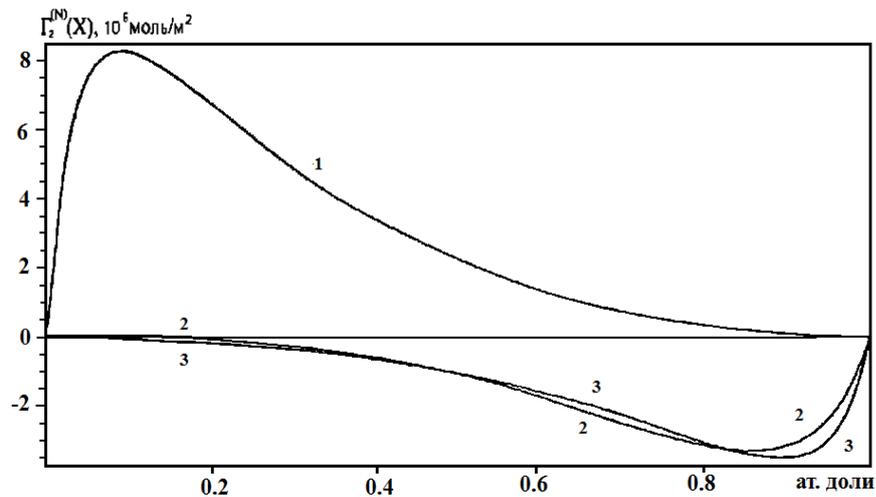


Рисунок 3.2.3 – Адсорбция Cs (1) и K (2 и 3) в трехкомпонентных расплавах в зависимости от концентрации Cs и K : 1 - $Na:K(9:1)+Cs$, 2 - $Na:Cs(1:1)+K$ и 3 - $Na:Cs(0,634:1)+K$.

На рис. 3.2.3 представлены результаты расчетов адсорбции $\Gamma_c^{(N)}(x)$ цезия и калия по (3.1.1) и (3.2.3), (3.2.4) в расплавах систем $Na:K(9:1)+Cs$, $Na:Cs(1:1)+K$ и $Na:Cs(0,634:1)+K$.

Как видно из рис. 3.2.3 при добавлении цезия (кривая 1) к двухкомпонентному $Na:K(9:1)$, а затем к трехкомпонентным расплавам $Na:K(9:1)+Cs$, цезий ведет себя как поверхностноактивное вещество (ПАВ). В зависимости от концентрации цезия адсорбция значительно меняется в области малых его содержаний в расплаве при $x < 0,2$, но она всегда положительна.

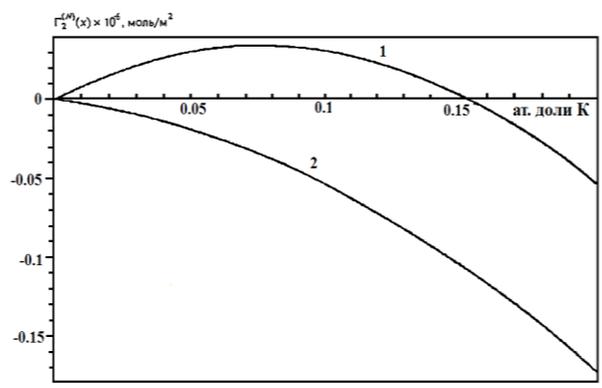


Рисунок 3.2.4 – Адсорбция калия в расплавах $(Na:Cs)+K$ в зависимости от соотношения Na и Cs и концентрации калия: 1 - $Na:Cs(1:1)+K$ и 2 — $Na:Cs(0,634:1)+K$.

Калий в расплавах $Na:Cs$ ведет себя как поверхностно-инактивный компонент: при увеличении содержания калия в расплавах $Na:Cs+K$ последний уходит в объем расплава ($\Gamma_2^{(K)}(x) < 0$). Однако, при концентрациях калия $x_K < 0,15$ в расплаве $Na:Cs$ (1:1) адсорбция калия $\Gamma_2^{(K)}(x) > 0$ т.е. в этой области концентрации калий ведет себя как ПАВ (рис. 3.2.4, кривая 1).

3.3. Расчет предельной поверхностной активности компонента по Ребиндеру

Важным параметром, определяющим поведение добавляемого в раствор компонента является его поверхностная активность, определяемая по Ребиндеру [2, 8]. Выражения (2.1.17) и (2.32) для $\sigma(x)$, полученные выше, позволяют оценить величины предельных поверхностных активностей добавляемых в бинарные и трехкомпонентные сплавы компонентов.

Предельная поверхностная активность добавляемого компонента по Ребиндеру [2, 8] вычисляется по формуле:

$$a_B = -\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{P,T}, \quad (3.3.1)$$

Для вычисления предельной поверхностной активности добавляемого компонента по Ребиндеру для бинарных сплавов воспользуемся уравнением полученной выше (2.1.17). Для этого, вычислив производную функции (2.1.17) по переменной x , получим:

$$\left(\frac{d\sigma}{dx} \right)_{P,T} = \frac{(F-1)\beta[1-2x-(F-1)x^2]}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B). \quad (3.3.2)$$

Тогда, подставляя (3.3.2) в (3.3.1) при $x \rightarrow 0$ будем иметь:

$$a = -(F-1)\beta + (\sigma_A - \sigma_B). \quad (3.3.3)$$

Из (3.3.3) видно, что предельная поверхностная активность a по Ребиндеру определяется алгебраической суммой произведения параметра адсорбции F без единицы на коэффициент β , а также разностью ПН чистых компонентов [146].

Вычисленные нами значения активности a для калия, рубидия и цезия в системах $Na-K$, $Na-Rb$ и $Na-Cs$ равны, соответственно 0,54; 3,21 и 4,9 Н/м.

Вычислив производную (2.3.1) и, подставляя полученное в (3.3.1), будем иметь для тройных систем

$$a_C = -\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{T,P, \frac{x_A}{x_B}} = -\beta_3(F_3 - 1) + (\sigma_{AB} - \sigma_C). \quad (3.3.4)$$

Полученные нами значения активности a_C для трехкомпонентных систем $Na:Cs(1:1)+K$, $Na-K(9:1)+Cs$ и $Na:Cs(0,634:1)+K$ равны соответственно -0,07; 1,0 и -0,08 Н/м.

Таким образом, разработанные методики позволяют значительно сокращать объем экспериментальных работ по изучению поверхностных свойств расплавов бинарных и трехкомпонентных систем. Сокращают время, затрачиваемое на проведение экспериментов, экономят дорогостоящие материалы на приготовление большого количества образцов разных составов, а также повышают точность получаемых данных.

3.4. Выводы по главе 3:

1. Получена формула, позволяющая вычислить адсорбцию добавляемого в бинарный расплав компонента, обходя не достаточно точную и трудоемкую методику графического дифференцирования экспериментальной изотермы ПН.
2. Разработаны простые и надежные методы, вычисления термодинамических параметров поверхностного слоя (адсорбции компонентов, состав поверхностного слоя и предельную поверхностную активность компонентов по Ребиндеру) в бинарных и трехкомпонентных расплавах
3. Вычислена адсорбция поверхностно-активных компонентов в бинарных системах: *Na-K, Na-Cs, Na-Rb, In-Na, In-K, In-Rb, In-Cs, In-Pb, In-Sn, Tl-Pb*; в тройных системах: *Na/Cs(1:11)+K, Na:K(9:1)+Cs, In:Sn(1:9)+Ga, Na:Cs(1:1)+K* и *Na: Cs(0,634:1)+K* во всей области составов.
4. Для лучевого сечения тройной системы *Na:Cs(1:1)+K* установлен эффект «вытягивания на поверхность» поверхностно-активным веществом (*Cs*) одного из инактивных компонентов (*Na*).

Глава 4. Практические применения полученных выражений

4.1. Методы расчетов состава поверхностного слоя расплавов

а) расчет состава поверхностного слоя x_i^{ω} бинарного расплава

При вычислений состава поверхностного раствора x_i^{ω} бинарного расплава ($i=A$ и B) воспользуемся очевидными соотношениями [149]:

$$x_A^{\omega} + x_B^{\omega} = 1; \quad (4.1.1)$$

$$x_A + x_B = 1 \quad (4.1.2)$$

и выражением, которое получается из условия равновесия химпотенциалов компонентов в объемном и поверхностном фазах [113]:

$$\frac{x_B^{\omega} \cdot x_A}{x_B \cdot x_A^{\omega}} = F_2, \quad (4.1.3)$$

Из формул (4.1.1)-(4.1.3) следуют:

$$x_A^{\omega} = \frac{1 - x_B}{1 + (F_2 - 1)x_B}; \quad (4.1.4)$$

$$x_B^{\omega} = \frac{F_2 \cdot x_B}{1 + (F_2 - 1)x_B}. \quad (4.1.5)$$

Эти формулы (4.1.4) и (4.1.5) выражают состав поверхностного раствора бинарного сплава через объемную концентрацию добавляемого компонента $x_2=x$. Формулы (4.1.4) и (4.1.5) были известны давно [113, 117], однако до сих пор не было возможности их использования для расчетов x_A^{ω} и x_B^{ω} из-за неопределенности параметра F_2 . Теперь, после разработки методики определения величины параметра F_2 [150], формулы (4.1.4) и (4.1.5) могут быть использованы для расчетов x_A^{ω} и x_B^{ω} .

Из формул (4.1.4) и (4.1.5) следует, что при $F_2 \gg 1$ содержание второго компонента в поверхностном слое больше, чем содержание первого компонента. При $F \rightarrow 1$ $x_2^{\omega} \cong F_2 x_2$ - содержание второго компонента растет линейно с увеличением содержания второго компонента в объеме.

Результаты расчетов содержания компонентов в поверхностном слое в расплавах бинарных систем $Na-Cs$, $Na-Rb$ и $Na-K$ по (4.1.4) и (4.1.5) представлены на рис. 4.1.1 и 4.1.2.

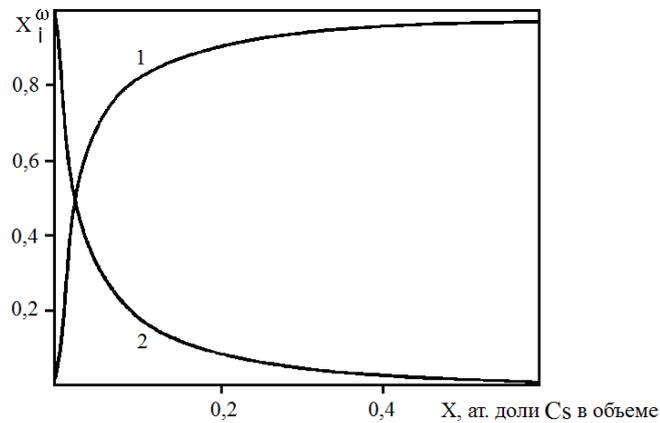


Рисунок 4.1.1 – Изотермы содержания цезия и натрия в поверхностном слое расплавов бинарной системы $Na-Cs$: 1 - Cs , 2 – Na .

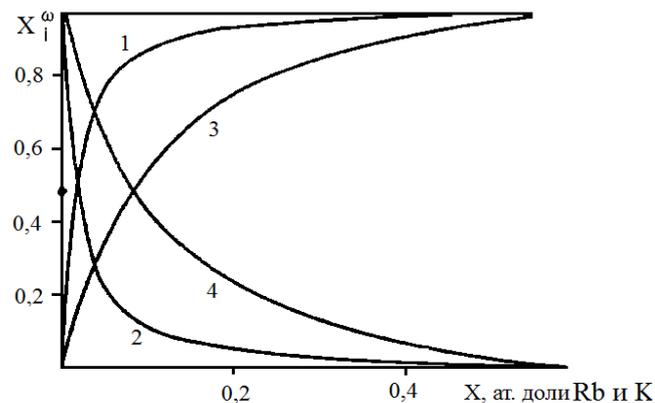


Рисунок 4.1.2 – Изотермы содержания рубидия и калия в поверхностном слое расплавов систем $Na-Rb$ и $Na-K$: 1 – Rb ; 3 - K , 2 и 4— Na .

б) расчет состава поверхностного слоя x_i^{ω} трехкомпонентного расплава

Для вычисления состава поверхностного слоя x_i^{ω} трехкомпонентных сплавов ($i = A, B, C$) [149], рассмотрим приведенной выше способ приготовления трехкомпонентных сплавов рассматриваемой системы $A-B-C$: возьмем двухкомпонентный расплав системы $A-B$ с составом x'_A и x'_B и добавим к нему

третий компонент C . При этом для системы $A-B-C$ справедливы следующие простые соотношения:

$$x_A + x_B + x_C = 1, \quad (4.1.6)$$

$$x'_A / x'_B = x_A / x_B = a, \quad (4.1.7)$$

$$x_C = x_3 = x. \quad (4.1.8)$$

Далее используется очевидное соотношение для поверхностных концентраций

$$x_A^\omega + x_B^\omega + x_C^\omega = 1. \quad (4.1.9)$$

Также имея в виду выражения для трехкомпонентных расплавов [2, 8, 9]:

$$\frac{x_c^\omega}{1 - x_c^\omega} = F_3 \cdot \frac{x_c}{1 - x_c}; \quad (4.1.10)$$

$$\frac{x_C^\omega}{x_C} \cdot \frac{x_B^\omega \cdot x_A}{x_B \cdot x_A^\omega} = F_3, \quad (4.1.11)$$

которые легко получить из условия равновесия фаз в трехкомпонентном расплаве, для состава поверхностного слоя трехкомпонентного расплава [149] будем иметь:

$$x_A^\omega = \frac{a(1-x)}{1 + a[1 + (F_3 - 1)x]}; \quad (4.1.12)$$

$$x_B^\omega = \frac{1-x}{[1 + (F_3 - 1)x][1 + a[1 + (F_3 - 1)x]]}; \quad (4.1.13)$$

$$x_C^\omega = \frac{F_3 \cdot x}{1 + (F_3 - 1)x}. \quad (4.1.14)$$

Формулы (4.1.12)-(4.1.14) выражают поверхностные концентрации x_A^ω и x_B^ω и x_C^ω через объемную концентрацию добавляемого компонента $x_C = x$, и параметры F_3 и a , где F_3 - параметр адсорбции трехкомпонентного сплава, $a = x_A / x_B$ - параметр, определяющий рассматриваемое сечение трехкомпонентного сплава.

При $F_3 \gg 1$ из (4.1.12)-(4.1.14) видно, что содержание первого и второго компонентов в поверхностном слое резко уменьшается, а содержание добавляемого компонента x_C^ω возрастает и превышает x_A^ω и x_B^ω .

Результаты расчетов поверхностных концентрации компонентов по (4.1.12)-(4.1.14) для систем $Na:Cs(1:11)+K$ и $Na:K(9:1)+Cs$, $Na:Cs(1:1)+K$ и $Na:Cs(0,634:1)+K$ представлены на рис. 4.1.3 и 4.1.4.

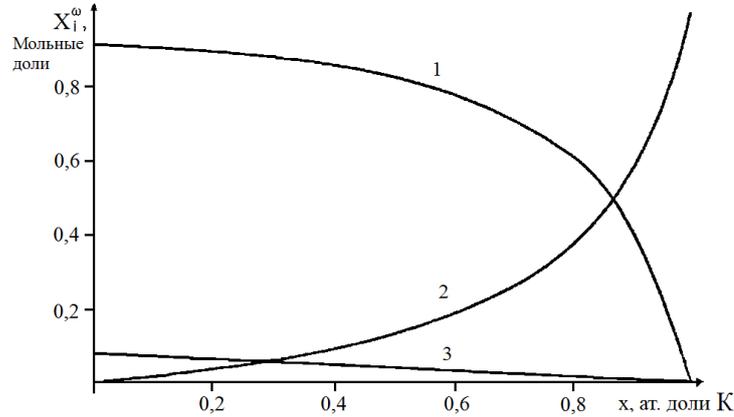


Рисунок 4.1.3 – Изотермы поверхностных составов цезия (1), калия (2) и натрия в расплавах лучевого разреза $Na:Cs(1:11)+K$ тройной системы Na-Cs-K.

Вычисленные нами по (4.1.4), (4.1.5) и (4.1.12)-(4.1.14) кривые зависимостей $x_i^omega = f(x_i)$ для бинарной системы $Na-K$ и направления разреза $Na:Cs+K$ представлены на рис. 4.1.4.

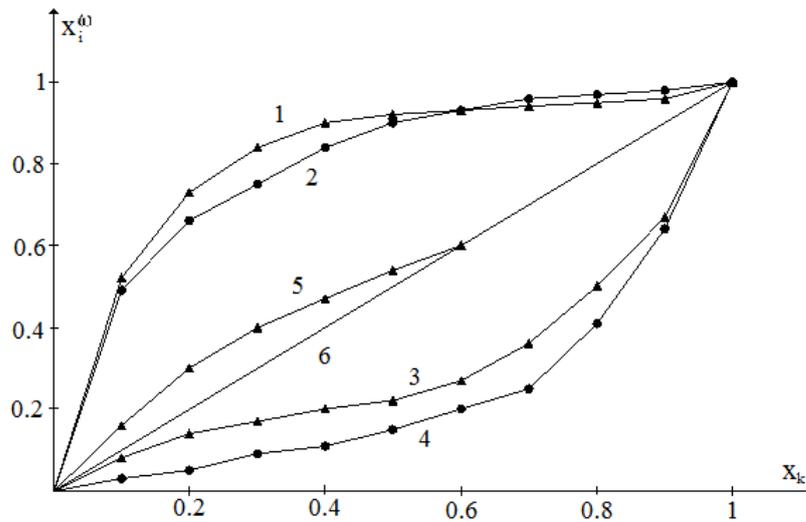


Рисунок 4.1.4 – Сравнение результатов расчетов изотерм адсорбции калия в системах: $Na-K$: 1 - по [5]; 2 – расчет по (4.1.5); $Na-K-Cs$: 3 – в $Na:Cs(0,5:1)+K$ по [5]; 4 – в $Na:Cs(0,63:1)+K$ по (4.1.14); 5 - в $Na:Cs(2:1)+K$ по (4.1.14); 6 - $x_i^omega = x$.

Сравнение результатов наших расчетов с данными работы [5] показывает качественное их согласие. Это связано с тем, что, с одной стороны, в формулы (1.4.5) и (1.4.8) для расчета состава поверхностного слоя входят неизвестные параметры $\bar{\omega}_i$ и $\Gamma_i^{(N)}$. В [5] величина $\Gamma_i^{(N)}$ вычисляется в приближении идеальных растворов с применением методики графического дифференцирования. При этом, как отмечено выше, ошибки могут быть до 13-15%. С другой стороны, в формулах (4.1.12)-(4.1.14) таких неизвестных параметров нет. Поэтому следует полагать, что формулы (4.1.12)-(4.1.14) более точные. С этим могут быть связаны наблюдаемые расхождения полученных в настоящей работе результатов с данными работы [5].

4.2. Методика построения изотермы поверхностного натяжения бинарной металлической системы

Экспериментальное построение изотерм ПН бинарных металлических систем представляет трудоемкую задачу. При этом тратится много дорогостоящего чистейшего материала (металлов). Чтобы построить всю изотерму с необходимой точностью приходится приготовить для измерения ПН достаточно много расплавов различных составов, распределенных более - менее равномерно по всей области составов $0 \leq x \leq 1$. Причем все измерения ПН (или изучение всех расплавов) должны быть проведены строго при одинаковых условиях – при одинаковых T и $P = const$. Для точного построения изотерм ПН данной системы экспериментаторы изучают от 20 до 50-60 расплавов различных составов. На изучение одной бинарной системы уходят месяцы, а на изучение одной трехкомпонентной системы – годы [4, 97]. В связи с этим встает задача разработки менее затратной методики построения изотерм ПН бинарных трехкомпонентных систем. Задача решается достаточно просто если иметь аналитическое выражение позволяющее описать выражение ПН с достаточной точностью. Выше (гл. II, §2.1-2.2) показано, что в качестве подобных соотношений могут быть:

$$\sigma(x) = \beta_2 \frac{(F_2 - 1)(1-x)x}{1 + (F_2 - 1)x} + \sigma_A(1-x) + \sigma_B x ; \quad (4.2.1)$$

$$\sigma(x) = \beta_3 \frac{(F_3 - 1)(1-x)x}{1 + (F_3 - 1)x} + \sigma_{AB}(1-x) + \sigma_C x , \quad (4.2.2)$$

соответственно для расплавов двух и трехкомпонентных систем.

В главе II показано, что эти выражения описывают изотермы ПН с достаточной точностью если ПН системы меняется монотонно и без каких-либо особенностей. Выше показано, что формулы (4.2.1) и (4.2.2) описывают изотерму ПН с ошибкой не большей, чем ошибки допускаемые экспериментом ($\varepsilon \leq 1\%$) для всей области концентрации ($0 \leq x \leq 1$) добавляемого компонента. В таком случае можно предложить следующую методику построения изотерм ПН, для систем с монотонным изменением ПН.

Быстро, один за другим, готовят два расплава произвольных концентраций x_1 и x_2 , измеряя каждый раз их поверхностное натяжение $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$. Имея ПН чистых компонентов вычисляют β_i и F_i по формулам (см. раздел 2.2):

$$\beta_i = \frac{\Delta\sigma(x_1)\Delta\sigma(x_2)(x_2 - x_1)}{\Delta\sigma(x_1)f(x_2) - \Delta\sigma(x_2)f(x_1)} ; \quad (4.2.3)$$

$$F_i = 1 + \frac{\Delta\sigma_1(x_1)}{\beta_i f(x_1) - \Delta\sigma(x_2)x_1} = 1 + \frac{\Delta\sigma(x_2)}{\beta_i f(x_2) - \Delta\sigma(x_1)x_2} . \quad (4.2.4)$$

Выражения для расчетов $\Delta\sigma(x_k)$, $f(x_k)$, $k=1$ и 2 приведены в разделе гл. II, §2.2. Подставляя полученные значения β_i и F_i в (4.2.1) и (4.2.2), получаем формулы для двух и трехкомпонентных расплавов по которым можно построить изотермы ПН $\sigma(x)$ для всей области концентрации $0 \leq x \leq 1$.

Преимущества предлагаемого способа:

- готовим только два расплава, что значительно экономит материал и время;
- два измерения ПН проводятся при очень близких (вакуумных и других) условиях;

- можно получить достаточно точную формулу изотермы ПН $\sigma(x)$, которая позволяет вычислить $\sigma(x)$ при любой концентрации $0 \leq x \leq 1$.
- функция $\sigma(x)$ позволяет исключить необходимость графического дифференцирования экспериментальной изотермы ПН изучаемой системы и тем самым уточняет определяемые значения параметров, вычисляемые с использованием $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$.

Недостатком предлагаемого способа является то, что его можно использовать только для систем с монотонным изменением ПН в зависимости от состава. В обзоре (гл. I) показано, что такими системами могут быть системы, в которых не наблюдаются образование устойчивых химических соединений при температурах измерения ПН.

4.3. Методика прогнозирования поверхностных свойств расплавов трехкомпонентных систем

Вопросом прогнозирования поверхностных свойств трех- и многокомпонентных расплавов занимались многие (см. [2], раздел 5.2). Однако, удобной в практическом применении и достаточно точной методики до сих пор нет.

Уравнения изотерм ПН двух (4.2.1) и трехкомпонентных систем (4.2.2) лучевого сечения треугольника составов тройной системы $A-B-C$, а также методика построения изотерм ПН с использованием экспериментальных данных по ПН двух расплавов разных составов (раздел 4.2) позволили разработать методику прогнозирования термодинамических свойств поверхностей расплавов тройной системы произвольно выбранного лучевого разреза треугольника составов тройной системы $A-B-C$ [151]. Рассмотрим эту методику последовательно.

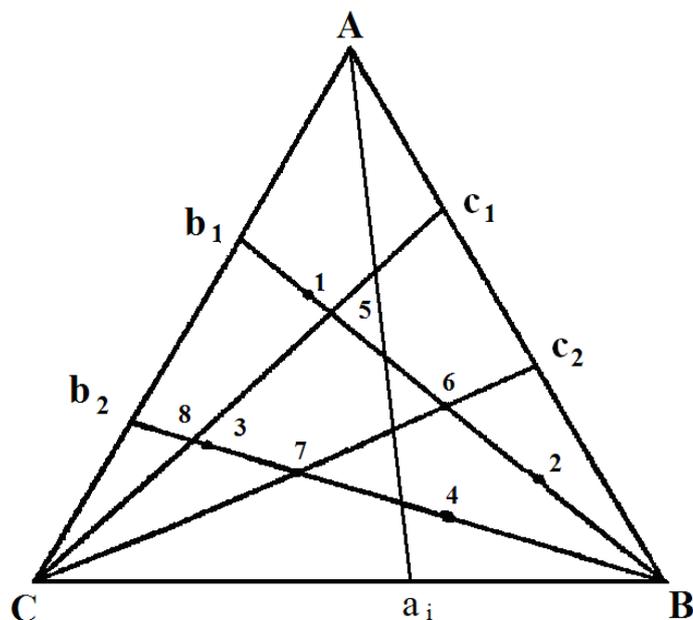


Рисунок 4.3.1 – К расчету поверхностных свойств расплавов тройной системы $A-B-C$.

Наша задача – научиться рассчитать поверхностные свойства расплавов любых составов тройной системы с использованием минимального количества предварительно измеренных опытных данных по ПН. Для решения данной задачи мы должны в первую очередь измерить ПН чистых компонентов σ_A , σ_B и σ_C .

а) уравнения изотерм ПН боковых двойных систем треугольника составов тройной системы $A-B-C$

Выбирая в соответствии с разделом 2.4 составы расплавов боковых бинарных систем $A-B$, $B-C$ и $C-A$ (по два расплава с составами x_1 и x_2 – для каждой боковой системы), определяем ПН каждого из них. Имея эти данные по методике (см. раздел 4.2), составляем уравнение типа (4.2.1) для каждой боковой системы

$$\sigma_{ij} = \beta_{ij} \frac{(F_{ij} - 1)(1 - x_k)x_k}{1 + (F_{ij} - 1)x_k} + \sigma_i(1 - x_k) + \sigma_j x_k. \quad (4.3.1)$$

Здесь $i, j = A, B$ и C , $i \neq j$, $k=1,2$.

Имея эти уравнения, мы можем вычислить ПН любого расплава боковых бинарных систем $A-B$, $B-C$ и $C-A$.

б) уравнение изотермы ПН тройной системы при изменении состава по лучевому разрезу концентрационного треугольника

Выбираем (см. раздел 2.4) на стороне $A-C$ треугольника ABC два расплава с составами x_1 и x_2 ($x_1, x_2 = x$ – концентрация добавляемого (второго) компонента рассматриваемой бинарной системы). Отношения $x_1/(1-x_1)=b_1$ и $x_2/(1-x_2)=b_2$ определяют составы расплавов с составами x_1 и x_2 бинарной системы $A-C$.

Соединив вершину B треугольника составов ABC с точками b_1 и b_2 на стороне $A-C$, получим два лучевых сечения $B-b_1$ и $B-b_2$ треугольника составов системы $A-B-C$. Составим уравнение изотермы ПН одного из этих двух сечений, например, сечения $B-b_1$. Для этого приготовим два расплава с составами x_1 и x_2 , принадлежащих данному сечению $B-b_1$ по следующей методике [149]. Приготовим расплав бинарной системы $A-C$ с составом x_{C1} и добавим к нему определенное количество m_{B1} компонента B . Мы получим трехкомпонентный раствор, принадлежащий сечению $B-b_1$. Измерим его ПН σ_{B1} . Добавим еще к имеющемуся раствору 1 некоторое количество компонента B и получим трехкомпонентный раствор 2 , также принадлежащий сечению $B-b_1$ (см. рис. 4.3.1). Измерим его ПН σ_{B2} . Итак, мы получили полный набор необходимых данных для составления уравнения изотермы ПН данного сечения $B-b_1$: σ_{b1} , σ_B , $\sigma_{B1}(x_1)$, $\sigma_{B2}(x_2)$, x_1 и x_2 . Вычислим значения β_{B-b1} и F_{B-b1} по формулам (2.2.3)-(2.2.8). Подставляя значения β_{B-b1} , F_{B-b1} , σ_{b1} , σ_B в (4.3.1), получим уравнение изотермы ПН сечения $B-b_1$

$$\sigma_{B-b1}(x) = \beta_{B-b1} \frac{(F_{B-b1} - 1)(1-x)x}{1 + (F_{B-b1} - 1)x} + \sigma_{b1}(1-x) + \sigma_B \cdot x . \quad (4.3.2)$$

Поступая также, получим уравнение изотермы ПН сечения $B-b_2$

$$\sigma_{B-b2}(x) = \beta_{B-b2} \frac{(F_{B-b2} - 1)(1-x)x}{1 + (F_{B-b2} - 1)x} + \sigma_{b2}(1-x) + \sigma_B \cdot x . \quad (4.3.3.)$$

Далее, составим уравнения изотерм ПН сечений другого направления, например, $C-c_1$ и $C-c_2$. Для этого, так же, как и выше, выбираем два расплава боковой бинарной системы AB , соответствующих точкам $c_1=x_{B1}/(1-x_{B1})$ и $c_2=x_{B1}/(1-x_{B1})$. Имея составы этих точек (c_1 и c_2), то есть x_{c1} и x_{c2} , вычислим ПН этих расплавов

σ_{c1} и σ_{c2} . Соединим точки c_1 и c_2 с вершиной C треугольника ABC , получим линии сечений $C-c_1$ и $C-c_2$. Эти линии пересекаются с линиями $B-b_1$ и $B-b_2$ в точках 5, 6, 7 и 8 (рис. 4.3.1). Составы расплавов, соответствующих точкам 5, 6, 7 и 8, найдем из очевидных соотношений [152]. Например, для точки 5 будем иметь:

$$\left. \begin{aligned} x_{A5} + x_{B5} + x_{C5} &= 1 \\ x_{A5} / x_{B5} &= c_1 \\ x_{A5} / x_{C5} &= b_1 \end{aligned} \right\} \quad (4.3.4)$$

Из решения системы (4.3.4) найдем значения x_{A5} , x_{B5} и x_{C5} для точки 5 (рис. 4.3.1):

$$\left. \begin{aligned} x_{A5} &= \frac{c_1 b_1}{c_1 + b_1 + c_1 b_1}; \\ x_{B5} &= \frac{b_1}{c_1 + b_1 + c_1 b_1}; \\ x_{C5} &= \frac{c_1}{c_1 + b_1 + c_1 b_1}. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.5)$$

По такой же схеме вычислим концентрации x_{A8} , x_{B8} и x_{C8} компонентов A , B и C в точке 8:

$$\left. \begin{aligned} x_{A8} &= \frac{c_1 b_2}{c_1 + b_2 + c_1 b_2}; \\ x_{B8} &= \frac{b_2}{c_1 + b_2 + c_1 b_2}; \\ x_{C8} &= \frac{c_1}{c_1 + b_2 + c_1 b_2}. \end{aligned} \right\} \quad (4.3.6)$$

Подставляя x_{A5} , x_{B5} , x_{C5} и x_{A8} , x_{B8} , x_{C8} в (4.3.2) и (4.3.3) найдем значения ПН $\sigma_{C-c1}(x_8)$ и $\sigma_{C-c2}(x_8)$ в точках 5 и 8 рис. 4.3.1.

Таким образом, мы получим полный набор данных σ_c , $\sigma_{C-c1}(x_5)$, $\sigma_{C-c1}(x_8)$, σ_{c1} , x_{c5} и x_{c8} для расчетов значений β_{C-c1} и F_{C-c1} . Вычислим значения β_{C-c1} и F_{C-c1} по формулам (2.2.3)-(2.2.8). Имея эти данные и значения σ_{c1} и σ_c , составим уравнение изотермы ПН для сечения $C-c_1$:

$$\sigma_{C-c1}(x) = \beta_{C-c1} \frac{(F_{C-c1} - 1)(1-x)x}{1 + (F_{C-c1} - 1)x} + \sigma_{B1}(1-x) + \sigma_c x. \quad (4.3.7)$$

По такой же процедуре составим уравнение изотермы ПН для направления сечения $C-c_2$:

$$\sigma_{C-c_2}(x) = \beta_{C-c_2} \frac{(F_{C-c_2} - 1)(1-x)x}{1 + (F_{C-c_2} - 1)x} + \sigma_{B_2}(1-x) + \sigma_c x \quad (4.3.8)$$

Направления разрезов $C-c_1$ и $C-c_2$ нами были выбраны совершенно произвольно. Поэтому можем сказать, что данная методика позволяет построить изотермы ПН любого направления разреза не только в направлениях $B-b_i$, $C-c_i$, но и в направлениях $A-a_i$ тройной системы $A-B-C$.

Имея эти уравнения изотерм ПН, а также значения F_{ij} и σ_i , можно рассчитать все другие характеристики поверхностей расплавов тройных систем.

г) апробация предложенного метода прогнозирования поверхностных свойств тройных систем

В качестве примера разработанная методика была применена для описания изотерм ПН изученных в [153] экспериментально тройной системы $Na-K-Cs$ (см.рис. 4.3.1: $A \equiv Na$, $B \equiv K$, $C \equiv Cs$). При этом в качестве опорных брали разрезы b_1-K и b_2-K , где K - калий. Расчеты изотерм ПН проводили для разрезов c_1-Cs , c_2-Cs и c_3-Cs , где $b_1 = 5,8$ и $b_2 = 0,764$, а $a_1 = 4$; $a_2 = 0,428$ и $a_3 = 0,111$ (см. табл. 2 работы [3]).

Входные данные для расчета изотерм ПН боковых систем $Na-K$, $Na-Cs$ и $K-Cs$ по формуле (4.3.8) представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Входные данные для расчетов изотерм ПН бинарных сплавов и полученные значения β_i и F_i

№ ПН	Система	σ_a	σ_b	x_1	$\sigma(x_1)$	x_2	$\sigma(x_2)$	β_i	F_i
1	$Na-K$	205	113,9	0,1	169	0,3	140	-89,4	6,01
2	$Na-Cs$	205	71,4	0,1	106	0,3	88	-119,1	40,7
3	$K-Cs$	113,9	71,4	0,1	94,6	0,3	80	-50,2	5,9

Вычисленные значения ПН в точках b_i и c_i приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Сравнение результатов расчетов значений ПН некоторых бинарных сплавов $Na-Cs$ и $Na-K$, соответствующих точкам b_i и c_i с результатами экспериментов [3]

	$\sigma(b_1)$	$\sigma(b_2)$	$\sigma(c_1)$	$\sigma(c_2)$	$\sigma(c_3)$
Расчет	98,7	79,8	151,0	120,0	115,7
Эксперимент [3]	102,0	79,2	150,0	123,0	116,0

Ниже в таблицах 4.3 и 4.4, приведены результаты расчетов значений ПН трехкомпонентных сплавов $Na-K-Cs$ направлений разрезов b_1-K и b_2-K в точках 5, 6, 7 и 8.

Таблица 4.3. Сравнение результатов расчетов ПН трехкомпонентных сплавов системы $Na-K-Cs$ с данными эксперимента [3] в точках 5, 6, 7 и 8

Точки	5	6	7	8
x_{K_i}	0,176	0,667	0,503	0,098
σ_p	100,0	104,1	80,7	79,3
$\sigma_{э}, [3]$	100,2	103,2	81,0	78,8

Рассчитанные нами значения параметров β_i и F_i для трехкомпонентных расплавов $Na-K-Cs$ представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Вычисленные значения параметров уравнения изотермы ПН β_i и F_i по направлениям различных разрезов системы $Na-K-Cs$

Направление разрезов	b_1-K	b_2-K	c_1-Cs	c_2-Cs	c_3-Cs
β_i	-8,7	-54,0	-71,0	-52,2 ;	-45,8
F_i	0,071	0,251	17,3	8,6	9,31 .

Имея эти данные для систем $Na-K-Cs$ не составляет труда подставить значения $\sigma(c_i)$, β_i , F_i и σ_{Cs} в уравнение типа (4.3.1) и построить изотермы ПН $\sigma(x)$ для каждого направления c_i-Cs . Такие расчеты изотерм ПН для разрезов $c_1=4,00$; $c_2=0,428$ и $c_3=0,111$ в сравнении с данными экспериментов [3, 153], представлены на рис. 4.3.2.

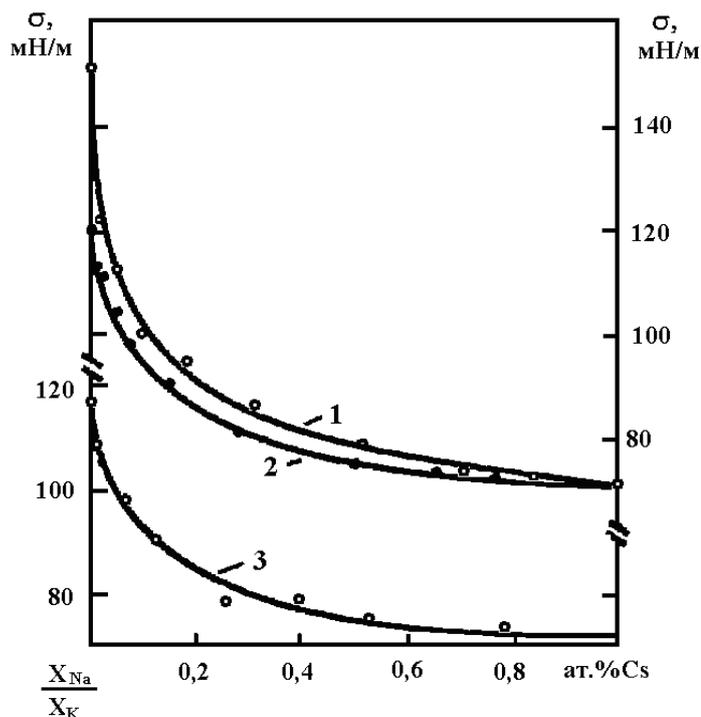


Рисунок 4.3.2 – Сравнение результатов наших расчетов изотерм ПН трехкомпонентных сплавов по разработанной методике (сплошные линии) с данными экспериментов [3, 153] (точки) (1 – c_1 - Cs; 2 – c_2 - Cs; 3 – c_3 - Cs).

Сравнивая результаты расчетов значений ПН по предложенной методике с данными экспериментов [3, 153] (см. табл. 4.2 и 4.3) видим вполне удовлетворительное их согласие. Это означает, что разработанную методику можно использовать для прогнозирования свойств поверхности трехкомпонентных расплавов системы *Na-K-Cs* любых выбранных сечений.

4.4. Выводы по главе 4:

1. Разработана методика построения монотонных изотерм ПН бинарных систем $A-B$ с использованием данных по ПН чистых металлов σ_A и σ_B и двух пробных расплавов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ разных составов x_1 и x_2 .
2. Разработана методика построения изотерм ПН расплавов трехкомпонентных металлических систем выбранных сечений. Показано, что результаты расчетов изотерм ПН выбранного лучевого разреза треугольника составов тройных систем по предложенной методике согласуются с экспериментальными данными в пределах ошибки измерений.
3. Важным параметром, определяющим содержание компонента в поверхностном слое трехкомпонентного расплава является константа равновесия адсорбции F_3 . Если $F_3 > 1$, то поверхность расплава богата добавляемым компонентом.
4. Разработана методика вычисления адсорбций третьего компонента в трехкомпонентном сплаве при неизменном содержании первых двух. Показано, что адсорбция цезия в трехкомпонентном сплаве $Na-K-Cs$ тем меньше, чем больше содержание калия в сплаве.
5. Для построения изотерм ПН любых лучевых разрезов треугольника составов тройной системы достаточно знать значения ПН чистых компонентов, двух бинарных расплавов каждой боковой системы, четырех внутренних расплавов, принадлежащих двум лучевым сечениям и соответствующие им концентрации.

Основные результаты и выводы:

1. Обзор экспериментальных изотерм поверхностного натяжения (ПН) бинарных металлических систем показывает, что по характеру изменения ПН бинарные системы можно разделить на две большие группы:

а) бинарные системы с монотонным изменением ПН (их более половины из известных);

б) бинарные системы с особенностями на изотермах ПН (изломы, экстремумы, точки перегиба и т.п.). Причинами таких изменений ПН являются появление в системе, кроме основных компонентов, молекул химсоединений типа A_nB_m , квазимолекулярных образований: кластеров, группировок атомов и т.п., устойчивых при температурах измерений ПН.

2. Отклонение экспериментальной изотермы ПН ($\sigma(x)$) от изотермы ПН идеальной системы $\sigma_{ид}(x)$, равное $\Delta\sigma(x)$, является важным параметром поверхности реального раствора, характеризующим характер взаимодействия компонентов системы. Величину $\Delta\sigma(x)$ следует определить относительно аддитивной прямой $\sigma_{ад}(x)$.

3. Главной причиной изменения ПН ($\Delta\sigma(x)$) свежееобразованной поверхности расплава является процесс перераспределения компонентов расплава, обусловленный переходом неравновесной в начале системы поверхностный слой-объем расплава в равновесное состояние с минимумом свободной энергии всей системы.

4. Изменение ПН свежееобразованной поверхности бинарного расплава данного состава при его переходе из начального неравновесного состояния поверхности расплава в равновесное состояние ($\Delta\sigma(x)$) пропорционально изменению содержания поверхностно активного компонента (Δx^{σ}) в поверхностном слое расплава того же состава.

5. Для бинарных систем с монотонным изменением ПН (для изотерм группы (а), см. п1) установлена аналитическая зависимость ($\sigma(x)$) между ПН (σ) расплава и его составом (x). Разработана методика определения параметров β и F выражения $\sigma(x)$, позволившая определить из данных экспериментов важнейший параметр поверхности расплава F — константу адсорбционного равновесия. Показана, что предложенное выражение $\sigma(x)$ позволяет описать монотонно меняющиеся изотермы ПН бинарных и трехкомпонентных систем с высокой точностью во всей области составов. Допускаемая относительная погрешность в среднем около 1%.

6. Предложенная аналитическая зависимость ПН от состава расплава $\sigma(x)$ позволяет вычислить величину $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$, обходя малопродуктивную и недостаточно точную методику графического (ручного) дифференцирования изотермы ПН и адсорбции компонентов расплава. Показано, что предложенное уравнение изотермы ПН позволяет значительно уменьшить ошибки (с 15% до 1%), допускаемые при вычислениях адсорбции компонентов и состава поверхностного слоя расплава традиционным способом. Установлено, что величина адсорбции определяется не только разностью ПН чистых компонентов ($\sigma_A - \sigma_B$), но и произведением $\beta(F-1)$. От знаков этих слагаемых и величины $\beta(F-1)$ зависит характер адсорбций добавляемого компонента.

7. Предложены методики построения изотерм ПН, адсорбций $\Gamma_i^N(x)$, состава поверхностного слоя расплавов x_i^o двухкомпонентных систем во всей концентрационной области с использованием экспериментальных значений ПН чистых компонентов и всего-лишь двух расплавов разных составов. Показано, что предложенный метод расчета поверхностных свойств расплавов бинарных систем можно успешно применить и к трехкомпонентным системам.

8. На основе полученных выражений изотерм ПН ($\sigma(x)$) двух и трехкомпонентных систем, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов x_i^o расплава удалось разработать методику прогнозирования

поверхностных свойств трехкомпонентных расплавов произвольно выбранных сечений (например, $B-b_i$) треугольника составов с использованием экспериментальных данных по ПН всего-лишь четырех внутренних трехкомпонентных расплавов.

9. Предложенные способы построения изотерм ПН, адсорбций и поверхностных концентраций во многом облегчают труд экспериментатора, повышают точность определяемых параметров, уменьшают время затрачиваемое на получение информации о поверхности расплавов. Определен минимальный набор входных данных, разработан алгоритм, составлен пакет Программы для расчетов поверхностных свойств расплавов бинарных и трехкомпонентных металлических систем.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В перспективе полученное выражение $\sigma(x)$ может быть использовано для:

- описания изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с положительным отклонением от аддитивной прямой;
- описания изотерм поверхностного натяжения систем с устойчивыми химсоединениями;
- описания изотерм поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных систем органических материалов.

Список сокращений и условных обозначений

ПН – поверхностное натяжение.

ПАВ – поверхностно-активное вещество.

РВЭ – работа выхода электрона.

$\sigma(x)$ – изотерма поверхностного натяжения.

a_i – термодинамическая активность i – го компонента.

$\Gamma_i(x)$ – адсорбция i – го компонента.

x_i – поверхностная концентрация i – го компонента.

f^{ω} – коэффициент термодинамической активности i – го компонента.

V^{ω} – молярный объем поверхностного раствора.

ω_i – молярная площадь i – го компонента.

$\varphi(x)$ – изотерма работы выхода электрона.

μ_i – химпотенциал i – го компонента.

x_i^{ω} – поверхностная концентрация i – го компонента.

a_i^{ω} – термодинамическая активность i – го компонента в поверхностном слое.

$B-b_i$ – направление разреза в концентрационном треугольнике тройной системы A - B - C .

a_i, b_i, c_i – параметры, определяющие составы исходных бинарных растворов $A+B$, используемых при приготовления трехкомпонентных растворов $(A/B)+C$.

A, B, C – компоненты бинарной и тройной систем.

Список литературы

1. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности / Д.Вудраф, Т.Делчар – Москва: «Мир», 1989. - 568 с.
2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р.Х.Дадашев. – М.: Физматлит, 2007. - 280с.
3. Таова Т.М. К расчету поверхностного натяжения системы Na-K-Cs с использованием данных для сплавов, лежащих на линиях разрезов, идущих к одной из вершин треугольников составов / Т.М.Таова // Расплавы. – 2007. - №1. - С.68-75.
4. Таова Т.М. Поверхностное натяжение жидких сплавов системы натрий-калий-рубидий / Т.М.Таова, Т.А.Сижажев, Б.Б.Алчагиров, Х.Б.Хоконов // Перспективные материалы. - 2007. - №6. - С.35-38.
5. Архестов Р.Х. Поверхностные свойства растворов тройной системы натрий-калий-цезий: дис.канд.физ.-мат.наук / Архестов Руслан Хусенович.- Нальчик, 2001. - 140 с.
6. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К.Семенченко. - М.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1957. - С. 491.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И.Русанов - Л.: Химия, 1967. - 388 с.
8. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И.Попель - М.: Metallurgy, 1994. - 440 с.
9. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение и адсорбция компонентов в сплавах системы натрий-калий, перспективных как эффективные жидкометаллические теплоносители в ядернокосмической энергетике / Б.Б.Алчагиров, Л.Х.Афаунова, Ф.Ф.Дышекова, З.А.Кегадуева, А.Г.Мозговой, Р.Х.Архестов, Т.М.Таова, Х.Б.Хоконов // Известие КБГУ. – 2011. - №2. - С. 34-41.

10. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием / Б.Б.Алчагиров // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - М.: ИВТАН СССР. – 1991. - №3(89), №4(90). – С.180.
11. Алчагиров Б.Б. Плотность и поверхностные свойства щелочных и легкоплавких металлов и сплавов / Б.Б.Алчагиров, Б.С.Карамурзов, Т.М.Таова, Х.Б.Хоконов. – Нальчик: КБГУ, 2011. – 214 с.
12. Попель С.И. Теория металлургических процессов. Итоги науки и техники./ Попель С.И. – М.: ВИНТИ, 1971. – 131с.
13. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов системы натрий-калий / Б.Б.Алчагиров, Л.Х.Афаунова, З.А.Кегадуева, Р.Х.Архестов, Т.М.Таова, Х.Б.Хоконов // Известие КБГУ. – 2010. - №1. - С. 59-65.
14. Задумкин С.Н. Уравнение изотермы поверхностного натяжения многокомпонентных растворов. / Х.Б.Хоконов // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: Инст. Металлургии, 1977. – С.5-12.
15. Хиля Г.П. Проверка некоторых уравнений изотерм поверхностного натяжения на двойных металлических системах // Поверхностные свойства сплавов. – Киев: Наукова думка, 1982. – С.57-66.
16. Трифонов Н.А. Известия сектора // Физ. хим. анализа. – 1940. – Т.12. – С.103.
17. Еременко В.Н. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения / М.И.Василиу // Укр. хим. Журнал. – 1972. – Т.38, №2. – С.118-121.
18. Ухов В.Ф. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов на основе палладия и серебра. / В.П.Ченцов, Н.А.Ватолин // Физическая химия поверхности расплавов. – Тбилиси: «Мецниереба», 1977. – С.121-126.
19. Мехдиев И.Г. Вывод уравнения изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов // ЖФХ. – 2001. –Т.75, №4. – С.745-751.
20. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов / Л.И.Флока – М.: Металлургия, 1981. – 208с.
21. Жуховицкий А.А. Поверхностное натяжение растворов / А.А. Жуховицкий // ЖФХ. – 1944. - Т. 18, Вып. 5-6. - С. 214-238.

22. Лебедев Р.Х. Поверхностное натяжение в расплавах щелочных металлов и их растворах / Р.Х.Лебедев, П.П.Пугачевич, С.Н.Задумкин // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. - 1971. - С. 157-159.
23. Лебедев Р.В. Поверхностные явления в расплавах / Р.В.Лебедев, П.П.Пугачевич. - Наукова думка, 1968. – 110с.
24. Лебедев Р.В. Поверхностное натяжение и адсорбция в растворах щелочных металлов / Р.В.Лебедев, П.П.Пугачевич // ЖФХ. - 1969. - Т. 43, № 5. - С. 1286-1287.
25. Лебедев Р.В. Измерение межфазного натяжения сплавов натрия с калием / Р.В.Лебедев // Изв. ВУЗов. Физика. - 1972. -№ 12. - С. 155-158.
26. Шебзухов А.А. К электронно-статической теории поверхностной энергии бинарных металлических сплавов / А.А.Шебзухов, Т.П.Осико // Физика межфазных явлений. - 1977. - Вып. 2. - С. 17-24.
27. Шебзухов А.А. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и сплавов / А.А.Шебзухов, Т.П.Осико, Ф.М.Кожокова, А.Г.Мозговой // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. - 1980. - № 5 (31). – С. 142.
28. Осико Т.П. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы натрий-калий / Т.П.Осико, Б.Б.Алчагиров // ТВТ. - 1987. - Т. 25, № 4. - С. 809-812.
29. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов системы натрий-цезий / Б.Б.Алчагиров, З.А.Кегадуева, Л.Х.Афаунова, Ф.Ф.Дышекова, Р.Х.Архестов, Т.М.Таова, Х.Б.Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (LDS-2). - 19-23 сен. 2011. - С. 16-19.
30. Kijna A. Surface properties of alkali metal alloys / A.Kijna, K.F.Wojcechowski // Journal of Physics. - Solid state physics. - 1983. - v. 16. - p. 6883-6896.
31. Алчагиров Б.Б. Плотность, поверхностное натяжение и работа выхода электрона сплавов натрия на основе лития / Б.Б.Алчагиров, Л.Х.Афаунова, Р.Х.Архестов, З.А.Кегадуева // Доклады Адыгской (Черкесской) Международной академии наук. - 2009. - Т. 11, №2. - С. 78-80.

32. Афаунова Л.Х. Расчет адсорбции натрия в сплавах на основе лития / Л.Х.Афаунова, Б.Б.Алчагиров, З.А.Кегадуева, Р.Х.Архестов, А.М.Чачаева // Вестник академии наук Чеченской Республики. - 2012. - №2 (17). - С.40-44.
33. Осико Т.П. Поверхностное натяжение бинарных расплавов щелочных металлов. Сплавы калий-цезий / Т.П.Осико, Б.Б.Алчагиров, М.Д.Шебзухов // ТВТ.- 1987. – Т. 25, №5.- С. 1020-1021.
34. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов бинарных систем натрий-калий, натрий-рубидий, рубидий-калий и рубидий-цезий / Б.Б.Алчагиров, Т.П.Осико // Физика межфазных явлений. КБГУ. - 1985. - С. 78-89.
35. Осико Т.П. Поверхностное натяжение расплавов щелочных металлов. Сплавы рубидий-натрий, рубидий-цезий, рубидий-калий / Т.П.Осико, Б.Б.Алчагиров // Теплофизика высоких температур. - 1987. - Т.25, №3. - С. 609-611.
36. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов бинарных систем натрий-цезий и натрий-рубидий / Б.Б.Алчагиров, М.Д.Шебзухов // Физика-химия межфазных явлений. КБГУ. - 1986. - С. 48-60.
37. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение и плотность щелочных металлов и их сплавов / Б.Б.Алчагиров // Известие СКНЦ ВШ. Сер. естественные науки. - 1986. - №4(56). - С. 51-58.
38. Задумкин С.Н. К статистической электронной теории поверхностной энергии бинарных сплавов простых металлов / С.Н.Задумкин, А.А.Шибзухов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. - 1976. - С. 3-9.
39. Дигилов Р.М. Поверхностная энергия и работа выхода электрона сплавов щелочных металлов / Р.М.Дигилов, В.А.Созаев // Физика-химия межфазных явлений. - 1986. - С.3-13.
40. Дигилов Р.М. К теории поверхностной сегрегации сплавов щелочных металлов / Р.М.Дигилов, В.А.Созаев // Физика-химия межфазных явлений. - 1988. - №7. - С.42-46.
41. Созаева А.Б. Поверхностное натяжение жидких индия, свинца, кадмия с малыми добавками лития и натрия и смачиваемость ими конструкционной стали

- 12X18H9T: Дисс.канд.физ.-мат.наук / Созаев Азамат Борисович. - Нальчик, 2007. - 122 с.
42. Губжоков М.М. Поверхностное натяжение и плотность свинцово-литиевых расплавов и смачивание ими стали 12X18H9T / М.М.Губжоков, Х.И.Ибрагимов, В.З.Канчуков, М.Х.Понежев, В.А.Созаев, А.Б.Созаева, А.И.Хасанов // Вестник КБГУ. Сер. Физич. Науки. – 2005.- вып. 10. - С. 8-11.
43. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение сплавов олово-литий / Б.Б.Алчагиров, А.М.Чачаева, В.Б.Бекулов, Х.Б.Хоконов // ЖФХ. – 2003. - том 77, №7. - С 1338-1340.
44. Далакова Н.В. Политермы плотности и поверхностного натяжения системы кадмий-натрий / Н.В.Далакова, М.Х.Понежев, А.Б.Созаева, В.А.Созаев // ТВТ. - Т.46, №1. - С. 144-146.
45. 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. - №5. - 2013. - С.66-77.
46. Кашежев А.З. Влияние щелочных, щелочноземельных и адгезионно-активных элементов на поверхностное натяжение свинца, олова и индия. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / А.З.Кашежев, А.Г.Мозговой, М.Х.Понежев, В.А.Созаев // Межвуз. сб. науч. тр. - 2010. - Вып.2. - С.44-63.
47. Таова Т.М. Поверхностное натяжение системы индий-свинец в жидком и в твердом состояниях / Т.М.Таова, Б.Б.Алчагиров, О.И.Куршев, Х.Б.Хоконов // Журнал физической химии. - 2007. - Т. 81, № 4. - С. 695-698.
48. Ашхотов О.Г. / О.Г.Ашхотов, М.В.Здравомыслов, Р.В.Плющенко, А.В.Сардлишвили // Журн. физ. химии. - 1997. - Т.71, №1. С.129.
49. Покровский Н.Л. Исследование поверхностного натяжения системы In-Pb / Н.Л.Покровский, П.П.Пугачевич, Н.А.Голубев // Докл. АН СССР. - 1968. - Т.181, №1. - С. 80-83.

50. Грацианский Н.Н. Поверхностные явления при коррозии твердых растворов металлов / Н.Н.Грацианский, А.К.Рябов // Журн. физ. химии. - 1959. - Т.33, №6. - С.1253-1255.
51. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов индий-литий и индий-калий / Б.Б.Алчагиров, Х.Б.Хоконов, М.Д.Шебзухов // Расплавы. – 1989. - №5. - С. 102-105.
52. Алчагиров Б.Б. Прибор для измерения поверхностного натяжения и работы выхода электрона металлов и сплавов / Б.Б.Алчагиров, Х.Б.Хоконов, С.Н.Задумкин // Завод. Лаборатория. – 1974. - №5. - С. 558-559.
53. Директор Л.Б. Автоматизированный программный комплекс для обработки цифрового изображения в статических методах определения коэффициента поверхностного натяжения жидкости / Л.Б. Директор, И.Л.Майков, А.З.Кашежев // "Физические свойства металлов и сплавов". - 16—18 ноября 2009. - ч. 1. - С. 109-112.
54. Директор Л.Б. Усовершенствованный метод лежащей капли для определения поверхностного натяжения жидкостей / Л.Б.Директор, В.М.Зайченко, И.Л.Майков // Теплофизика выс. темпер. – 2010. - Т.48, №2. - С. 193-197.
55. Ибрагимов Х.И. Поверхностное натяжение и адсорбция компонентов бинарной системы олово-свинец / Х.И.Ибрагимов, Т.М.Таова // Вестн. КБГУ. Сер. Физ. н. – 1997. - № 2. - С. 25-29.
56. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение олова и его сплавов со свинцом / Б.Б.Алчагиров, О.И.Куршев, Т.М. Таова // ЖФХ. – 2007. - том 81, №8. - С. 1453-1457.
57. Ибрагимов Х.И. Исследование поверхностного натяжения систем: олово-висмут и олово-свинец / Х.И.Ибрагимов, Н.Л.Покровский, П.П.Пугачевич, В.К.Семенченко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - 1965. - С. 269-276.
58. Пугачевич П.П. / П.П.Пугачевич, О.А.Тимофеевича // ДАН СССР. – 1951. - № 79. – С. 831.

59. Бакрадзе Р.В. Поверхностное натяжение двойных металлических сплавов Pb-Sn, Bi-Pb, Bi-Sn и Bi-Cd / Р.В.Бакрадзе, Б.Я.Пинес // Журнал технической физики. - 1953. - Т. 23, вып. 9. - С. 1548-1550.
60. Сухман А.Л. Плотность и поверхностные характеристики сплавов Ga-Al и Ga-Sn / А.Л.Сухман, С.П.Яценко, В.И.Кононенко // Известия АН СССР. Металлы. - 1972. - №3. - С. 56-57.
61. Офицеров А.А.. Поверхностное натяжение сплавов олово-галлий / А.А.Офицеров, П.П.Пугачевич, Г.М. Кузнецов // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия. – 1968. - №2.
62. Ибрагимов Х.И. К изучению поверхностного натяжения расплавов системы олово-золото / Х.И.Ибрагимов, Н.Л.Покровский, П.П.Пугачевич // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. СОГУ. - 1974. - С. 37-43.
63. Ибрагимов Х.И. Исследование поверхностного натяжения системы олово-золото / Х.И.Ибрагимов, Н.Л.Покровский, П.П.Пугачевич, В.К.Семенченко // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - 1965. - С. 277-280.
64. Пугачевич П.П. / П.П.Пугачевич, В.А.Константинов // ДАН СССР. – 1947. – Т. 57, № 8. - С. 797.
65. Ченцов В.П. Поверхностные и объемные свойства расплавов золота с сурьмой /В.П.Ченцов, В.М.Денисов, Н.В.Корчемкина, Э.А.Постухов, Ю.А.Лисиченок // Расплавы. – 1989. - №2. - С. 112-113.
66. Ченцов В.П. Плотность и поверхностное натяжение сплавов германий-паладий / В.П.Ченцов, В.М.Денисов, Э.А.Пастухов и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1984. - Вып.13. - С. 33-34.
67. Безукладникова Л.Л. Поверхностные свойства расплавов лантан-церий / Л.Л.Безукладникова, В.И.Кононенко // Расплавы. - 1989. - №5. - С. 111-113.
68. Хиля Г.П. Расчет изотерм свободной поверхностной энергий идеальных жидких металлических растворов / Г.П.Хиля // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1980. - №5. - С. 11-18.

69. Альтудов Ю.К. Поверхностная концентрация и натяжение двойных расплавов таллий-висмут [Электронный ресурс] / Ю.К.Альтудов, О.Г.Ашхотов, Х.Т.Шидов // Электронный журнал "Исследовано в России". - 1998. - №3. – С. 10-14. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/1999/022.pdf> (bytes).
70. Кукзнецов В. / В.Кукзнецов, И.Попова, Л.Дуплина / ЖФХ. - 1962. - №36. - С. 880-884.
71. Ниженко В.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы алюминий-олово / В.И.Ниженко, Ю.И.Смирнов // Расплавы. – 1995. - №1. - С. 3-8.
72. Найдич Ю.В. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В.Найдич, В.Н.Еременко // ФММ. – 1961. – 11. - №6. - С. 883-888.
73. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение расплавов бинарной системы алюминий-индий / Б.Б.Алчагиров, А.М.Чачаева, В.Б.Бекулов, Х.Б.Хоконов // Теплофизика высоких температур. – 2003. - том 41, №4. - С. 540-544.
74. Lang C. Giesseigenschaften und Oberflächenspannung von Aluminium und binaren Aluminium egrungen Teil III. Oberflächenspannung / C.Lang // Aluminium. - 1973. – Bd.49. - № 3. - S. 231.
75. Попель С.И. Поверхностные свойства расплавов Fe-Al-Ag / С.И.Попель, В.Н.Кожурков, А.А. Жуков // Известия АН СССР. Металлы. - 1975. - №5. - С.69-73.
76. Аюшина Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностные энергии расплавов железа с алюминием / Г.Д.Аюшина, Е.С.Левин, П.В.Гельд // ЖФХ. – 1968. – Т.40, №11. - С. 2799.
77. Попель С.И. Термодинамический расчет поверхностного натяжения расплавов / Попель С.И., Павлов В.В. //В сб. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. - 1965. – С. 46-60.
78. Ниженко В.И. Плотность и поверхностные свойства расплавов Fe-Al / В.И.Ниженко, Л.И. Флока // Известия АН СССР. Металлы. - 1974. - №2. - С. 53-56.

79. Немченко В.П. Оценка размеров адсорбирующихся частиц по изотермам поверхностного натяжения и плотности / В.П.Немченко, С.И.Попель // ЖФХ. – 1969. – Т.43, №7. - С. 1822.
80. Ниженко В.И. Поверхностные свойства жидких сплавов Fe-Ge / В.И.Ниженко, Л.И.Флока // Известия АН СССР. Металлы. - 1975. - №6. - С. 83-86.
81. Шевченко В.Г. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы галлий-свинец / В.Г.Шевченко, В.П.Ченцов, А.И.Киселев, А.Г.Мозговой // Расплавы. - 2011. - № 4. - С. 47-52.
82. Жуков А.А. Поверхностные свойства расслаивающихся расплавов галлий-свинец / А.А.Жуков, А.Г.Квашнина // Расплавы. - 1995. - №3. - С. 31-34.
83. Дадашев Р.Х. Особенности изотерм поверхностных свойств расплавов некоторых двойных систем / Р.Х.Дадашев, Р.А.Кутуев, Д.З.Элимханов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. -2008. - №10 (9). (<http://ptosnm.ru>).
84. Ковальчук В.Ф. Плотность и поверхностные свойства жидких сплавов индий-олово, индий-висмут, таллий-свинец и таллий-олово: автореф. дис. канд. хим. Наук / Ковальчук В.Ф. - Свердловск УПИ, 1969. - 24 с.
85. Ковальчук В.Ф. Поверхностное натяжение сплавов индий-олово и таллий-свинец. / В.Ф.Ковальчук, Б.А.Кузнецов // Поверхностные явления в расплавах. - 1968. - С.187-191.
86. Конюхова Н.П. Электрокапиллярные явления на сплавах индий-висмут / Н.П.Конюхова, В.А.Кузнецов, Н.А.Дудина // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. - 1971. - С. 64-67.
87. Кузнецов В.А. / В.А.Кузнецов, Т.Д.Дьякова, В.П.Мальцева // ЖФХ. – 1959. - Т. 33. - С. 1551.
88. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение и плотность бинарных металлических систем галлий-свинец и таллий-теллур / Б.Б.Алчагиров, М.Б.Коков, Х.Б.Хоконов // Физика межфазных явлений. - 1976. - С. 42-52.
89. Хоконов Х.Б. / Х.Б.Хоконов, С.Н.Задумкин, Б.Б.Алчагиров, Б.С.Карамурзов // Изв. СКНЦВШ, серия естественных наук. – 1973. - №2. - С. 60.

90. Алчагиров Б.Б. Некоторые физико- химические свойства амальгам таллия / Б.Б.Алчагиров, А.А.Карашаев, М.Б.Коков, В.К.Кумыков, А.Ашхотов // Физика межфазных явлений. - 1976. - С. 113-118.
91. Хоконов Х.Б. Работа выхода электрона и поверхностное натяжение бинарных систем галлий-индий и галлий-висмут / Х.Б.Хоконов, С.Н.Задумкин, Б.Б.Алчагиров // Электрохимия. - 1974. - Т. 10, вып. 6. - С. 911-916.
92. Арсемиков У.В. Поверхностное натяжение и плотность расплавов галлий-висмут / Р.У.Гойтемиров, Р.Х.Дадашев // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова думка, 1991. – Вып.25. – С. 26-29.
93. Кононенко В.И. Поверхностные свойства сплавов индий-галлий и индий-олово / В.И.Кононенко, С.П.Яценко, А.Л. Сухман // Журнал физической химии. - 1972. - Т.46, №6. - С. 1589-1590.
94. Корольков А.М. Поверхностное натяжение металлов и сплавов / А.М.Корольков, А.А.Бычкова // АН СССР. – 1960. - Т.2. - С. 122-134.
95. Иващенко Ю.Н. К вопросу о расчете ПН жидкости по размерам лежащей капли / Ю.Н.Иващенко, Б.Б.Богатыренко, В.Н.Еременко // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. АН УССР. - 1963. - С. 391-417.
96. Дадашев Р.Х. Концентрационная буферность поверхностного натяжения тройных систем / Р.Х.Дадашев // Химики Северного Кавказа – народному хозяйству. Тейзисы докл. II региональной конференции. 1989. - С. 201.
97. Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов системы натрий-калий-рубидий / Т.М.Таова, Т.А.Сижажев, Б.Б.Алчагиров // Теплофизические свойства веществ. Труды международного семинара. – 2006. - С. 61-65.
98. Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов системы Na-Cs-Rb / Т.М.Таова, Т.А.Сижажев, Б.Б.Алчагиров // Теплофизические свойства веществ. Труды международного семинара. – 2006. - С.65-67.
99. Кибишева Д.М. Поверхностное натяжение сплавов натрий-цезий с малым содержанием рубидия / Д.М.Кибишева, Т.А.Сижажев // Тезисы докладов Северо-

- Кавказский региональной научной конференций студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-99». - 23-26 апреля. 1999. - С. 339-340.
100. Дадашев Р.Х. Поверхностное натяжение расплавов таллий-свинец-висмут / Р.Х.Дадашев, Р.А.Кутуев, Р.Ю.Дукаева, З.И.Бичуева // Теплофизические свойства веществ. Труды международного семинара. – 2006. - С. 196-198.
101. Ибрагимов Х.И. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов / Х.И.Ибрагимов, Р.Х.Дадашев // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. – 1974. – С. 68-71.
102. Покровский Н.Л. Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец-висмут / Н.Л.Покровский, П.П.Пугачевич, Н.П.Голубев // ЖФХ. – 1969. - №8. - С. 2158-2159.
103. Дадашев Р.Х. Поверхностные свойства расплавов индий-олово и таллий-висмут / Р.Х.Дадашев, Х.И.Ибрагимов, С.М.Юшаев // Изв. Вузов. Цветная металлургия. - 1984. - №1. - С. 121-122.
104. Пугачевич П.П. Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg-Cd-K, Hg-Cd-Cs при 22⁰С / П.П.Пугачевич, В.Б.Лазарев // Доклады АН СССР. - 1957. - Т.117, №3. - С. 445-447.
105. Пугачевич П.П. Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg-Cd-K и Hg-Cd-Cs при 22⁰С / П.П.Пугачевич, В.Б.Лазарев // ЖФХ. - 1961. - Т.XXXV. - С. 530-534.
106. Дадашев Р.Х. Поверхностное натяжение и адсорбция в многокомпонентных системах: дис.докт. физ-мат. наук / Дадашев Райком Хасимханович. – Екатеринбург, 1993. – 24с.
107. Volkmann / Wied. Ann. - 1882. - Bd. 16. - S. 321.
108. Butler J.A. Thermodynamics of the surface of solutions / J.A.Butler // Proc. Roy. Soc. (London). - 1932. - A. 135. - P. 348-363.
109. Traite de thermodynamique / R.Defay, I. Prigogine // Т. III Tension superficielle et adsorption. H. Dunod. - 1951. – P. 295.
110. Hoard B. / B.Hoard, D.Melford // Trans Faraday Soc. - 1957. - V. 53. - P. 315-326.

111. Задумкин С.Н. К статистической электронной теорий свободной поверхностной энергий бинарных металлических растворов / С.Н.Задумкин // Украинский физический журнал. - 1962. - Т. 7, № 7. - С. 715-719.
112. Ericsson J.Ch. /Advances Chem. Phys - 1964. - V.6. - P. 145-174.
113. Есин О.А. Изотермы свободной поверхностной энергий с учетом полиатомности и сжимаемости поверхностного слоя / О.А.Есин, В.Ф.Ухов, Н.А.Ватолин // Научные сообщения межвузовской научной конференций по физике межфазных явлений. - 1972. - С. 22-27.
114. Церцвадзе Т.Г., Хантадзе Д.В., Тавадзе Ф.Н.. Плотность и поверхностное натяжение расплавов железа с металлами VIII группы. Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: «МЕЦНИЕРЕБА» С.159-167.
115. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Обущак Л.П. Поверхностные свойства германиевых и золото-кремниевых расплавов. Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: «МЕЦНИЕРЕБА» 1977. С. 113-121.
116. Задумкин С.Н. Физика межфазных явлений. Адсорбция./ С.Н.Задумкин, Х.Б.Хоконов Нальчик: КБГУ. 1982, - 46с.
117. Таова Т.М. Жидкометаллические теплоносители для ядерных реакторов на быстрых нейтронах. Поверхностное натяжение в жидкой фазе / Т.М.Таова, Б.С.Карамурзов, Б.Б.Алчагиров, Р.Х.Архестов, Х.Б.Хоконов // Перспективные материалы. – 2009. - №2. - С.25-31.
118. Таова Т.М. Адсорбции и поверхностные концентрации цезия, калия и натрия в трехкомпонентных сплавах системы Na-K-Cs / Т.М.Таова, Ф.М.Мальсургенова, Х.Б. Хоконов // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2011. - №2. - С. 250 - 258.
119. Дадашев Р.Х. Поверхностное натяжение в расплавах индий-олово-галлий / Р.Х.Дадашев, Р.А.Кутуев, Д.З.Элимханов, З.И.Бичуева // Журнал физической химии. - 2007. - Т. 81, № 11. - С. 1938-1941.
120. Адамсон А. Физическая химия поверхности / Адамсон А. – Москва: «Мир»,1979, - 568 с.

121. Жуховицкий А.А. Поверхностное натяжение регулярного раствора // ЖФХ. 1945. Т.19, вып. 7-8. С. 337-340.
122. Зихова К.В. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов / К.В.Зихова, З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков // Известие вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2010. - №6. - С.47-49.
123. Зихова К.В. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона сплавов трехкомпонентных систем / К.В.Зихова, Заур Х.Калажоков, З.Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков // Журнал Известие вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2010. - №6. - С. 53-55.
124. Лазарев В.Б. О связи между поверхностными свойствами расплавов и образующихся из них твердых фаз / Лазарев В.Б., Семенченко В.К., Малов Ю.И. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик. - 1965. – С. 185-189.
125. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики / В.К.Семенченко. - М.: Просвещение, 1966.
126. Калажоков Замир Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем / Замир Х.Калажоков, К.В.Зихова, З.Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков, Т.М.Таова // ТВТ. - 2012. - Т.50, №3. - С.469-472.
127. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов / Толмачев А.М. - Москва: Граница, 2012. - С. 239.
128. Герасимов Я.И., Древинг В.П.,Еремин Е.Н., Киселев А.В.,Лебедев,В.П., Панченков В.П., Шлыгин А.И.. Курс физической химии. Т1 /Под ред. чл. кор. АН СССР. проф. Я.И. Герасимова./ . М-Л., Изд-во «Химия» , 1964г. 624с.
129. Киселев А.В.,Павлова Л.Ф. Известия АН СССР, Серия хим.,1965, С18. (по Ларионов О.Г., КурбанбековЭ.К вопросу об уравнении изотермы адсорбции из растворов. Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. /Труды Второй всерос. конф.по теор. вопросам адс./ . Москва. Изд-во «НАУКА», 1972г. С.85-95.
130. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М: Химия, 1988.-464с.

131. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Гойтемиров Р. У. Адсорбционные процессы на границе расплав-вакуум в многокомпонентных системах //ЖФХ, 1982. - Т.56, №10. - С. 2492-2495.
132. Алчагиров Б.Б. Расчеты адсорбции компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов / Б.Б.Алчагиров Х.Б.Хоконов, А.М.Чачаева - Уч.-метод. Пособие. Нальчик: КБГУ, 2004. - 58с.
133. Алчагиров Б.Б. Расчет адсорбции свинца в сплавах на основе индия / Б.Б.Алчагиров, О.И.Куршев, Т.М.Таова, А.М.Чачаева, З.А.Коков, Ф.Ф.Дышекова, З.А.Кегадуева // Вестник КБГУ. Сер. Физич. – 2009. - №12. - С. 8-9.
134. Калажоков З.Х. Аналитическое описание экспериментальных изотерм поверхностного натяжения бинарных систем с широким минимумом. / З.Х. Калажоков, К.В. Зихова, Л.Х. Мусова, Х.Х. Калажоков // Университетский научный сборник №2. Сборник научных трудов национальной университетской научно-практической конференции, приуроченной к 85-летию со дня основания Кабардино-Балкарского государственного университета. – Нальчик: КБГУ, 2018г. – С. 23-26.
135. Калажоков З.Х. Расчет поверхностных концентраций и адсорбций компонентов бинарных и трехкомпонентных металлических сплавов / З.Х.Калажоков, А.Альсурайхи, К.В.Зихова, Заур.Х.Калажоков, М.А.Дзакуреев, Б.С.Карамурзов, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». - 18-23 сен. - 2012г. - С.39-42.
136. Мальсургенова Ф.М. Расчет адсорбций компонентов и состава поверхностного слоя трехкомпонентных сплавов системы натрий-калий-цезий / Ф.М.Мальсургенова // Известие КБГУ. - 2011. - Том 1, №3. - С. 60-65.
137. Хоконов Х.Б. Расчет изотермы поверхностного натяжения и адсорбции компонентов тройных сплавов системы натрий-калий-цезий / Х.Б.Хоконов, Б.С.Карамурзов, Б.Б.Алчагиров, Т.М.Таова, Ф.М.Мальсургенова // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы» - 19-23 сент. 2011. - С. 162-166.

138. Алчагиров Б.Б. Расчет адсорбции калия в сплавах натрий-калий: учет активности компонентов / Б.Б.Алчагиров, Л.Х.Афаунова, Т.М.Таова, Р.Х.Архестов, З.А.Коков, Л.Г.Алчагирова, М.М.Тлупова // Вестник КБГУ. Сер. Физич. - 2009. - №12, С. 9-11.
139. Калажоков З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции бинарных сплавов металлических систем / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Заур Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов // XIII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Тезисы докладов. - 28 июня – 1 июля 2011. – С.225-226.
140. Калажоков З.Х. К расчету адсорбций компонентов бинарных расплавов металлических систем / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Зур Х.Калажоков, З.В.Барагунова, Х.Х.Калажоков // Теплофизика высоких температур. - 2016. - Том 54, №4. - С. 636-639.
141. Калажоков З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции компонентов в расплавах металлических систем / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Зур Х.Калажоков, Н.С.Реуцкая, Х.Х.Калажоков, Т.М.Таова, Х.Б.Хоконов // Известие КБГУ. - 2011. - Том I, №2. - С.15-22.
142. Калажоков З.Х. Расчет адсорбций компонентов в двух- и трехкомпонентных расплавах / З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, Б.С.Карамурзов, Х.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Х.Б.Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». - 19-23 сен., 2011. - С.75-78.
143. Калажоков З.Х. Расчет адсорбций компонентов бинарных сплавов систем щелочных металлов / З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, З.В.Карданова, Н.С.Реуцкая, А.Альсурайхи, К.В.Зихова, М.А.Дзакуреев, Х.Х.Калажоков, Т.М.Таова // Вестник ТвГУ. Серия Физика. - 2013. - Выпуск 21. - С. 49-52.
144. Калажоков З.Х. Об одном уравнении изотермы поверхностного натяжения расплавов бинарных металлических систем / З.Х.Калажоков, Зур Х.Калажоков, Э.Х.Шериева, К.В.Зихова, З.В.Барагунова, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов //

Всероссийская научнопрактическая конференция «Актуальные проблемы современного материаловедения». - 2015. - С. 108-115.

145. Калажоков З.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбций бинарных систем р-металлов / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Заур Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов // Теплофизика высоких температур. - 2012. - Том 50, №6. - С.781-784.
146. Барсокова К.В. Расчет адсорбции и активности поверхностно-активного компонента в бинарных металлических системах / К.В.Барсокова, З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, Х.Х.Калажоков // Труды 2-го международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем и поверхностей». - 2010 — С. 108-110.
147. Калажоков З.Х. Расчет изотерм адсорбции компонентов бинарных расплавов систем щелочных металлов / З.Х.Калажоков, Зур Х.Калажоков, К.В.Зихова, З.В.Барагунова, Н.С.Реуцкая, Э.Х.Шериева, Х.Х.Калажоков // Сборник научных трудов академии наук Чеченской республики. - 2016. - №5. - С. 211-219.
148. Калажоков З.Х. Методика прогнозирования поверхностных свойств сплавов, используемых в электронной технике в качестве основы фотокатодов / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, М.А.Дзакуреев, Заур Х.Калажоков, Б.С.Карамурзов, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов // Известие КБГУ. - 2011. - Том I, №3. - С.38-43.
149. Калажоков З.Х. Расчет составов поверхностных растворов бинарных и трехкомпонентных расплавов металлических систем / З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, Б.С.Карамурзов, Х.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Х.Б.Хоконов // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». - 19-23 сен., 2011г. - С. 79-81.
150. Калажоков З.Х., Барсокова К.В., Калажоков Заур Х., К расчету концентрационной зависимости поверхностного натяжения сплавов металлических систем / З.Х.Калажоков, К.В.Барсокова, Заур Х.Калажоков, Т.М.Таова // Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика межфазных границ и фазовые переходы». - 2010 — С. 104-107.

151. Калажоков З.Х. Прогнозирование поверхностных свойств трехкомпонентных расплавов / З.Х.Калажоков, К.В.Зихова, Заур Х.Калажоков, Б.С.Карамурзов, Х.Х.Калажоков, Х.Б.Хоконов // Вестник академии наук Чеченской Республики. - 2011. - №1 (14) - С.26-32.
152. Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур.Х., Реуцкая Н.С., Таова Т.М., Калажоков Х.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции многокомпонентных сплавов / К.В.Зихова, З.Х.Калажоков, Заур Х.Калажоков, Н.С.Реуцкая, Т.М.Таова, Х.Х.Калажоков // XIII Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ. Тезисы докладов. - 28 июня – 1 июля 2011. – С. 220-221.
153. Архестов Р.Х. К расчету поверхностного натяжения тройных систем по данным поверхностного натяжения сплавов соответствующих разрезам к одной из вершин треугольника составов / Р.Х. Архестов, А.А.Нижников, Х.Б.Хоконов // Вестник КБГУ, серия физич. Науки. - 2000. - С.17-19.