

УДК 532.6

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ  
РАСПЛАВОВ ТАЛЛИЙ–СВИНЕЦ–ВИСМУТ**© 2022 г. Р. Х. Дадашев<sup>a, b, \*</sup>, Д. З. Элимханов<sup>a, b</sup>, З. И. Дадашева<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия<sup>b</sup>Академия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

\*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 09.02.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по поверхностному натяжению (ПН) и плотности тройных расплавов Tl–Pb–Bi. Измерения проводились в комбинированном приборе, в котором ПН измеряется в вакууме  $10^{-6}$  Па методом максимального давления в капле, а плотность – усовершенствованным ареометром. При измерении плотности учитывалось влияние капиллярных сил и теплового расширения ареометра на измеряемое значение плотности. Погрешность измерения плотности 0.2%. Экспериментально изучена зависимость плотности, молярных объемов и ПН расплавов Tl–Pb–Bi от концентрации висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов  $X_{Tl} : X_{Pb} = 1 : 9$  и  $9 : 1$ . Максимально погрешность измерения ПН, с учетом влияния эллиптичности измерительного капилляра, при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%. При измерении поверхностного натяжения одним и тем же капилляром разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения составляет всего 0.2%. Сплавы готовились в вакууме из металлов высокой чистоты: свинец Pb-0000; таллий Tl-00; висмут Bi-000. По полученным значениям плотностей были определены зависимости молярных объемов тройных расплавов Tl–Pb–Bi от содержания висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов. Сравнительный анализ изотерм молярных объемов в тройных и боковых двойных системах показал, что по мере замены в сечении концентрационного треугольника таллия свинцом (от сечения Tl : Pb = 1 : 9 до сечения Tl : Pb = 9 : 1) изотермы молярных объемов постепенно меняют вид от изотерм в боковой двойной системе таллий–висмут к изотермам молярных объемов системы свинец–висмут. Выявлено, что изотермы ПН по разрезу Tl : Pb = 1 : 9 практически не отличаются от изотерм ПН двойной системы свинец–висмут. Изотермы ПН по разрезу Tl : Pb = 9 : 1 по форме совпадают, но расположены чуть ниже изотерм ПН боковой двойной системы таллий–висмут. Таким образом, изотермы молярных объемов и ПН по секущим разрезам тройной системы близки к изотермам ПН боковых двойных систем, что является подтверждением сделанного нами ранее вывода о том, что концентрационные зависимости ПН и молярных объемов многокомпонентных систем можно прогнозировать по изотермам этих свойств граничных бинарных систем.

*Ключевые слова:* расплавы таллий–свинец–висмут, поверхностное натяжение, плотность, многокомпонентные расплавы, политермы и изотермы поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0235010622040028

## ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования теплофизических и поверхностных свойств металлов и сплавов привлекают внимание ученых давно, и обусловлено это тем, что получаемые данные необходимы для решения многих практически важных технологических задач. В последние годы некоторые легкоплавкие жидкие металлы и их расплавы нашли применение, а другие рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей в современных атомных реакторах [1–3], что диктует необходимость изучения физико-химических и поверхностных свойств этих расплавов.

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) и плотность ( $\rho$ ) являются важными характеристиками термодинамических систем. Плотность напрямую связана с атомной структурой жидкостей. Концентрационная и температурная зависимости поверхностного натяжения позволяют найти многие практически важные свойства поверхности жидкости. Помимо этого, поверхностное натяжение играет решающую роль в процессах смачивания и растекания [4, 5].

Экспериментальному исследованию поверхностного натяжения и плотности металлов и бинарных расплавов посвящено много работ, критический обзор которых дается в [6–8]. Авторами указанных работ показано, что результаты экспериментальных исследований зависимости поверхностного натяжения от температуры ( $\sigma(t)$ ) и состава ( $\sigma(x)$ ) расплавов некоторых бинарных систем, полученные разными экспериментаторами, заметно отличаются друг от друга. При этом по поверхностным свойствам (поверхностное натяжение, адсорбция, состав и эффективная толщина поверхностного слоя) расплавов с большим числом компонентов в научной литературе имеются весьма ограниченные данные. Обусловлено это тем, что экспериментальные исследования поверхностных свойств многокомпонентных систем связаны с необходимостью измерения свойств огромного числа расплавов различных концентраций [9]. Поэтому экспериментальные исследования поверхностного натяжения и плотности (молярных объемов) бинарных, и в особенности многокомпонентных расплавов, точными и достоверными методами остается важной и актуальной задачей.

Нами изучены зависимости  $\sigma$  и  $\rho$  расплавов таллий–свинец–висмут от состава и температуры (табл. 1). Измерения проводились в широкой области составов от температуры ликвидус до 773 К. В связи с большим объемом трудоемких экспериментальных исследований (необходимостью проведения большого числа измерений) эти исследования продолжались длительное время, и некоторые промежуточные итоги, представляющие, на наш взгляд, самостоятельный интерес, были опубликованы ранее [10, 11]. Экспериментальные данные, представленные в данной статье, являются продолжением этих исследований.

Общеизвестно, что графики уступают по точности таблицам и неудобны для строгих количественных расчетов. Однако графики более наглядно представляют функциональные зависимости изучаемых свойств от различных параметров. Поэтому полученные экспериментальные данные приведены в таблицах и только некоторые из них для наглядности представлены в виде графиков.

Выбор расплавов Tl–Pb–Bi в качестве объекта исследования был обусловлен тем, что кроме широкого применения этих металлов и их сплавов в различных отраслях промышленности, изучение концентрационной зависимости поверхностного натяжения и молярных объемов в этой системе представляет определенный теоретический интерес. Связано это с тем, что на концентрационной зависимости  $\sigma$  двойной системы таллий–свинец обнаружен пологий минимум в области средних составов, природа которого окончательно не выяснена. Предполагается, что в определенной степени результаты исследования влияния третьего компонента – висмута, который проявляет поверхностную активность как на свинце [12], так и на таллии [13], будут способствовать выявлению природы этого минимума. С другой стороны, изучение особенностей

Таблица 1. Поверхностное натяжение и плотность расплавов таллий–свинец–висмут

Tl–Pb	Мол. доли висмута	523 К		533 К		573 К		583 К		623 К		633 К	
		$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$
1 : 9	0					444.3	10.615					440.4	10.648
	0.045									433	10.617		
	0.104											426.9	10.566
	0.148					427	10.596			424.4	10.549		
	0.194					422	10.551					421.1	10.528
	0.223			423	10.561	420.5	10.528			415	10.441		
	0.227	418	10.505			416.6	10.464			412.4	10.404		
	0.318	414	10.474			410.7	10.421			408.5	10.379		
	0.373	409.5	10.429			409	10.423			403.8	10.327		
	0.429	408.9	10.428			404.2	10.389			402	10.292		
	0.471	407.9	10.391					404.8	10.335	404	10.328		
	0.487					403.4	10.306			398.3	10.222		
	0.500			402.8	10.294	402.3	10.305			399.7	10.265		
	0.557	401.5	10.316			397.6	10.248			396.6	10.221		
	0.619	398.3	10.268			395.7	10.213					391.7	10.147
	0.682	393.9	10.206			392	10.156			387.1	10.066		
	0.732	391.1	10.163			387.9	10.090			385.1	10.035		
	0.798	388.2	10.147			383.7	10.055					381.1	10.026
	0.874	383.5	10.080					380.67	10.007	377.7	9.974		
	0.945			378.6	9.996	376.3	9.952			375	9.936		
1					371	9.863							
Tl–Pb	Мол. доли висмута	663 К		673 К		713 К		723 К		743 К		753 К	
		$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$
1 : 9	0			438.3	10.615			434.1	10.55	430.5	10.533		
	0.045			431.3	10.561	429.6	10.567					426	10.496
	0.104			425.2	10.540	422	10.486						
	0.148			418.6	10.468	416.8	10.434					409	10.345
	0.194			415.9	10.449	411.2	10.364						
	0.223	415	10.439			410.6	10.380					406.2	10.306
	0.272			409.5	10.390	405.2	10.307					405.6	10.254
	0.318			404.4	10.340	402.7	10.286			399.3	10.242		
	0.373			399.1	10.260	398.1	10.233			395.4	10.209		
	0.429			397	10.224	395.3	10.185					393.3	10.165
	0.471	396.5	10.221										
	0.487	396.4	10.200			390.2	10.134					388.2	10.115
	0.500	394.2	10.150			391.5	10.122			388.8	10.079		
	0.557			391.2	10.122	389.2	10.095			385.6	10.077		
	0.619			388.4	10.099	385.9	10.066			381.5	10.007		
	0.682			384.2	10.049	382	10.007					380.1	9.982
	0.732			381.7	9.982	379.4	9.975			376.9	9.928		
	0.798			378.6	9.952	376	9.932			373.3	9.881		
	0.874	375	9.914					372.8	9.871				
	0.945			372.6	9.895	368.3	9.822			368	9.798		
1			368.5	9.835	365.5	9.781			364.1	9.768	362	9.707	

Таблица 1. Окончание

Тl–Pb	Мол. доли висмута	573 К		623 К		673 К		723 К		773 К	
		$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$\sigma$	$\rho \cdot 10^{-3}$
9 : 1	0			456	11.110	454	11.080	451	11.030	448	11.010
	0.052			451.8	11.051	444.7	10.987	443.4	10.964	441.1	10.924
	0.104			428.5	10.931	426.3	10.900	423.9	10.877	421	10.848
	0.157			420	10.897	416	10.850	412	10.728	407	10.685
	0.199	412	10.860	410	10.761	404	10.695	401	10.624	397	10.597
	0.264	405	10.713	401	10.661	397	10.589	395	10.558	390	10.488
	0.346	395	10.603	392	10.526	389	10.481	385	10.430	383	10.418
	0.412			386	10.498	382	10.439	379	10.413	376	10.346
	0.494	383	10.350	380	10.313	377	10.271	371	10.182	369	
	1	374	10.130	371	10.080	368.5	9.835	364	9.960	360	9.910

влияния на этот экстремум третьего компонента представляет самостоятельный интерес, в контексте разработки полуэмпирических и теоретических методов прогноза концентрационной зависимости поверхностного натяжения многокомпонентных систем [14].

Исходя из вышеизложенного, нами экспериментально исследована функциональная зависимость поверхностного натяжения и молярных объемов трехкомпонентной системы Тl–Pb–Bi от температуры и молярных долей висмута при изменении состава расплава по двум сечениям концентрационного треугольника, заданных условиями Тl : Pb = 1 : 9, 9 : 1.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Температурная и концентрационная зависимости поверхностного натяжения и плотности расплавов Тl–Pb–Bi исследованы нами с помощью комбинированного прибора, который подробно описан в работе [15]. Отличительной особенностью этого прибора является то, что в нем предусмотрена возможность приготовления расплавов различных составов без нарушения в нем вакуума, что позволяет существенно сократить трудоемкость и время проведения эксперимента. Важно также и то, что при этом сохраняется достигнутая точность измерения поверхностного натяжения и плотности. Измерения проводились от температуры ликвидус до 773 К. Следует отметить, что верхняя граница температурного интервала ограничена температурой размягчения стекла, из которого изготовлен прибор. В наших исследованиях использованы приборы, изготовленные из молибденового стекла, которое выдерживает температуру до 800 К. Плотность расплавов в этом приборе измеряется ареометрическим методом. Ареометрический метод измерения плотности по точности измерения уступает пикнометру. Однако при корректном учете влияния капиллярных сил и теплового расширения материала, из которого изготовлен ареометр, можно существенно повысить точность измерения плотности и в особенности температурного коэффициента плотности.

Использованный нами прибор позволяет, при сохранении достигнутой точности измерения поверхностного натяжения и плотности, на порядок понизить трудоемкость и во столько же раз повысить производительность экспериментальных исследований. Эти качества комбинированного прибора крайне важны при изучении свойств многокомпонентных систем, так как для определения зависимости исследуемых свойств многокомпонентного расплава от состава и температуры необходимо изме-

ритель значение этого свойства для большого числа расплавов различных концентраций, а процедура предварительной подготовки прибора к измерениям поверхностного натяжения и плотности каждого сплава в отдельности (промывка, сушка, термовакуумная обработка) занимает много времени и труда. Немаловажным является также и то, что термовакуумные условия проведения измерения физико-химических свойств сплавов различных концентраций в этом приборе остаются одинаковыми.

Подробно конструкционные особенности и порядок проведения экспериментальных исследований в этом приборе описаны в работе [15]. Поэтому остановимся кратко на принципиально важных аспектах, касающихся точности и надежности получаемых экспериментальных данных. Предварительно подготовленный прибор при температуре 800 К откачивают до давления  $10^{-6}$  Па, для достижения которого, кроме паромасляных диффузионных насосов, используются азотные ловушки. С целью дегазации прибора и чистых металлов проводится предварительная термовакуумная обработка прибора и металлов. Термовакуумная обработка проводилась в течение 10–15 часов в режиме непрерывной откачки при давлении остаточных газов  $10^{-6}$  Па и температуре 800 К. После этого прибор отпаивают от вакуумной системы и помещают в специальный термостат, предназначенный для регулирования температуры от комнатной до 1000 К. Перед проведением измерений поверхностного натяжения и плотности при данной температуре измерительную ячейку с расплавом при этой температуре выдерживают не менее 2 ч. Принятые меры (предварительная откачка и дегазация прибора при высокой температуре, ее отпайка от вакуумной системы и длительное термостагирование) позволяют минимизировать влияние посторонних газов и паров масел на измеряемое свойство и проводить измерения в условиях термодинамического равновесия расплава с собственным паром.

Расчеты погрешностей измерения поверхностного натяжения и плотности показали, что максимально возможная суммарная погрешность измерения поверхностного натяжения при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%. Для определенности необходимо сделать некоторые пояснения по поводу того, что мы подразумеваем под максимально возможной ошибкой измерения поверхностного натяжения. Обычно при вычислении погрешности измерения поверхностного натяжения методом максимального давления в капле исследователи указывают существенно меньшее значение. Эта погрешность у них колеблется в интервале от 0.1 до 0.2%. Действительно, расчеты показывают, что погрешности измерения поверхностного натяжения без учета влияния эллиптичности капилляра на измеряемое значение  $\sigma$  дают такие значения. Однако используемые для определения  $\sigma$  измерительные капилляры, через которые продавливается капля, несмотря на тщательный отбор, имеют эллиптичность, значение которой (разность между максимальным и минимальным значением диаметров эллипса) существенно выше погрешности измерения радиуса капилляра. При расчетах  $\sigma$  экспериментатор вынужден использовать среднее значение радиуса, что существенно повышает погрешность измерения поверхностного натяжения.

К сожалению, до настоящего времени, несмотря на важность и актуальность, никак не проведены специальные исследования по выявлению степени влияния эллиптичности капилляра на измеряемое значение  $\sigma$ . Поэтому при расчетах погрешности определения  $\sigma$  мы исходили из того, что погрешность измерения внутреннего радиуса измерительного капилляра равна разности между максимальным и минимальным значением радиуса эллипса. Безусловно, такое предположение почти на порядок повышает значение вычисленной погрешности измерения поверхностного натяжения, которая в нашем случае составляет 0.8%. При этом необходимо учесть, что реальная ошибка измерения поверхностного натяжения может быть значительно ниже, так как большая часть максимально возможной погрешности измерения поверхностного натяжения обусловлена эллиптичностью измерительного капилляра.

Важно также отметить, что при измерениях  $\sigma$  одним и тем же прибором, с одним и тем же капилляром, разброс экспериментальных данных вокруг среднего значения определяется не систематической, а случайной составляющей и составляет всего 0.2% или  $\pm 1$  мН/м. Ошибка измерения  $\rho$  ареометром составляет 0.2%.

Расплавы готовились в вакууме из предварительно обезгаженных металлов высокой чистоты: свинец Pb-0000; таллий Tl-00; висмут Bi-000. Комбинированный прибор, использованный нами для экспериментальных исследований, позволяет менять состав многокомпонентного (в нашем случае трехкомпонентного) по разным сечениям концентрационного треугольника. При исследовании концентрационной зависимости поверхностного натяжения от состава в исследуемой тройной системе мы к двойному расплаву таллий–свинец добавляли чистый висмут, что соответствует изменению состава, по лучевым сечениям концентрационного треугольника с постоянным отношением молярных долей таллия к свинцу  $X_{Tl} : X_{Pb} = 1 : 9$  и  $9 : 1$ . При этом концентрация висмута менялась от 0 до 100 ат. %, что позволило определить зависимость поверхностного натяжения тройных расплавов от молярных долей висмута при изменении состава по указанному сечению.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Как отмечено выше, некоторые экспериментальные данные по  $\sigma$  и  $\rho$  расплавов таллий–свинец–висмут, представляющие самостоятельный интерес, были опубликованы нами ранее [10, 11]. В этих исследованиях, как и в данной работе, состав расплава менялся по лучевым сечениям концентрационного треугольника. Как показано в [9], в этом случае значительно облегчаются расчеты термодинамических параметров поверхностного слоя по концентрационной зависимости поверхностного натяжения. Существует и второй способ изменения состава многокомпонентной системы, когда постоянным остается содержание одного из компонентов. Эти разрезы изображаются в треугольнике составов прямыми, параллельными стороне концентрационного треугольника, который расположен напротив вершины, соответствующей компоненту, содержание которого постоянно. Сравнительный анализ этих методов изменения состава показал, что каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, т.е. они равнозначны и могут быть использованы при исследовании свойств многокомпонентных систем [9].

Концентрационная зависимость молярных объемов дает ценную информацию о строении растворов. Поэтому по полученным экспериментальным данным нами определены зависимости молярных объемов тройных расплавов Tl–Pb–Bi от содержания висмута при изменении состава по лучевым сечениям треугольника составов. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2. Изотермы молярных объемов в двойной системе таллий–висмут [12] имеют положительные отклонения от аддитивных прямых. При этом максимальные отклонения молярных объемов от аддитивности наблюдаются при 0.5 молярных долей висмута. В системе свинец–висмут молярные объемы практически совпадают с аддитивными значениями [13], что свидетельствует о близости этих растворов к аддитивным. Сравнительный анализ полученных изотерм молярных объемов в двойных системах и по лучевым сечениям концентрационного треугольника позволяет выявить некоторую закономерность. В частности, по мере замены в сечении концентрационного треугольника таллия свинцом (от разреза Tl : Pb = 1 : 9 до Tl : Pb = 9 : 1) изотермы молярных объемов переходят от изотерм в боковой двойной системе таллий–висмут (положительные отклонения от аддитивных прямых) к изотермам системы свинец–висмут (практически аддитивная прямая).

Поверхностное натяжение и плотность боковых двойных систем изучены достаточно полно. Показано, что изотермы поверхностного натяжения двойной системы таллий–висмут характеризуются гладкими кривыми, вогнутыми к оси составов. Соглас-

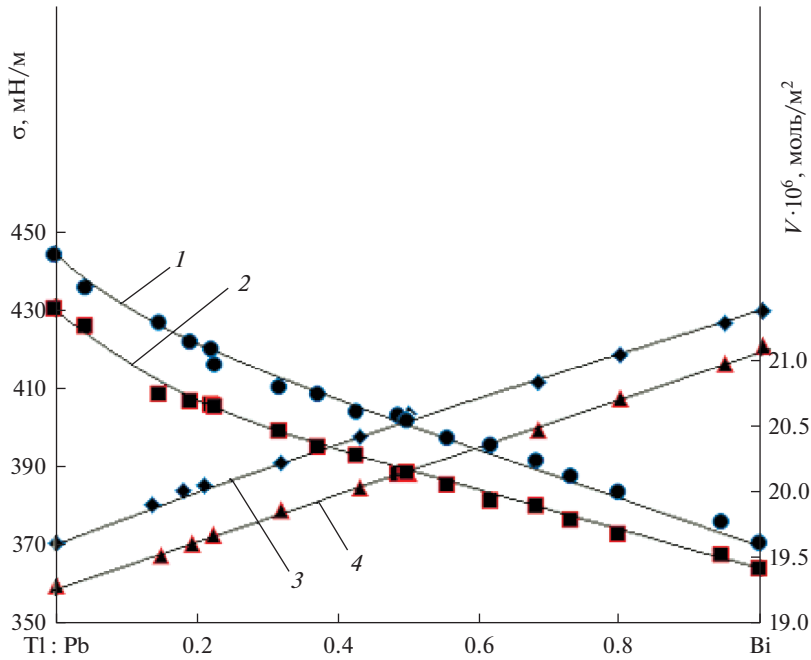


Рис. 1. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов таллий–свинец–висмут по лучевому сечению Tl : Pb = 1 : 9: 1, 3 – 573, 2 – 753, 4 – 773 К.

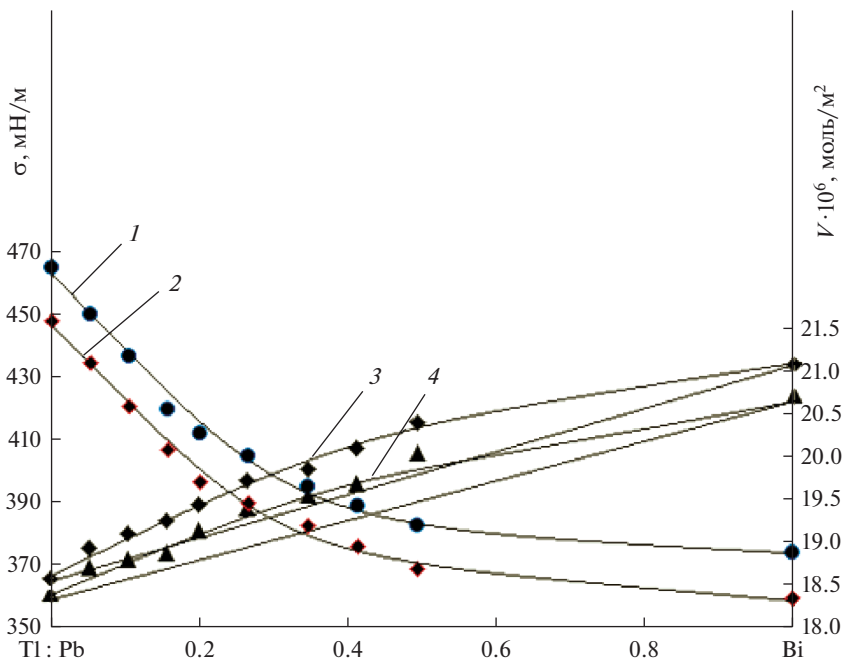


Рис. 2. Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов таллий–свинец–висмут по лучевому сечению Tl : Pb = 9 : 1: 1 – 573; 2, 4 – 773; 3 – 623 К.

но полученным экспериментальным данным, концентрационная зависимость ПН этой системы близка к изотерме ПН идеальных растворов [17].

Концентрационная зависимость поверхностного натяжения по секущим разрезам треугольника составов по форме близка к изотермам  $\sigma$  боковых двойных систем таллий–висмут и свинец–висмут. Выявлено, что изотермы  $\sigma$  по разрезу П1 : Pb = 1 : 9 практически не отличаются от изотерм  $\sigma$  двойной системы свинец–висмут (изотермы  $\sigma$  как двойной системы, так и секущего разреза описываются уравнением для идеальных растворов [17, 18]). Секущий разрез П1 : Pb = 9 : 1 расположен в треугольнике составов ближе к бинарной системе таллий–висмут и, как видно из рисунков, изотермы  $\sigma$  по этому разрезу по форме совпадают, но расположены чуть ниже изотерм  $\sigma$  боковой двойной системы таллий–висмут.

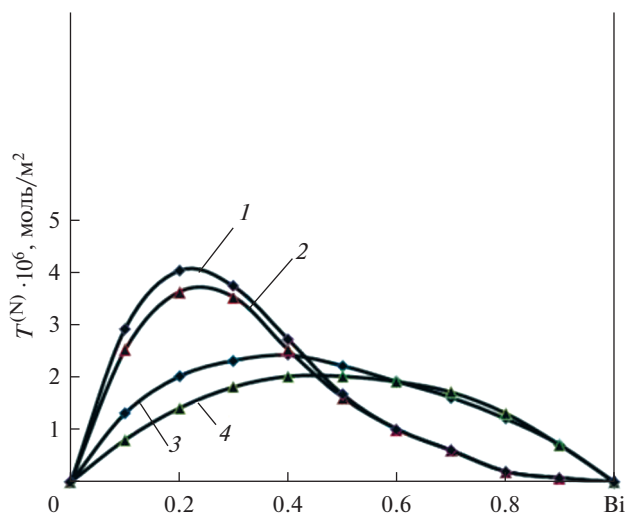
Небольшие добавки висмута понижают поверхностное натяжение как чистых металлов свинец, висмут, так и расплавов таллий–свинец, т.е. висмут проявляет поверхностную активность в исследуемой тройной системе. При этом величина предельной поверхностной активности висмута на таллии больше, чем на свинце. По мере увеличения содержания таллия в двойном расплаве таллий–свинец предельная активность висмута линейно увеличивается. Следует отметить, что в работе [9] на основе анализа различных способов изменения состава многокомпонентного раствора были уточнены понятия поверхностной и предельной поверхностной активности компонента в многокомпонентной системе. Предельная поверхностная активность  $i$ -го компонента в многокомпонентной системе определяется пределом:

$$G_{0i} = - \lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{\frac{x_i}{x_r}}$$

Полученные экспериментальные данные по изотермам и политермам  $\sigma$  позволяют вычислить такие свойства поверхностного слоя, как избыточная энтропия, адсорбция компонента, состав и эффективная толщина поверхностного слоя. В качестве примера, используя полученные экспериментальные данные, нами определены изотермы  $N$ -варианта адсорбции висмута по изученным разрезам тройной системы таллий–свинец–висмут в предположении идеальности этих растворов, что обусловлено отсутствием в литературе экспериментальных данных по коэффициентам термодинамической активности компонентов в этих растворах. О степени отклонения трехкомпонентных растворов от идеальности можно судить по изотермам термодинамических активностей компонентов в боковых двойных системах. Как отмечено выше, растворы свинец–висмут незначительно отличаются от идеальных [21], что подтверждается и аддитивностью изотерм молярных объемов. Близки к идеальным и растворы П1–Pb [22], которые характеризуются незначительными знакопеременными отклонениями термодинамических активностей от закона Рауля, а молярных объемов от аддитивности [9]. Заметные отклонения растворов от идеальности обнаружены в боковой двойной системе П1–Bi. Согласно результатам [23], изотермы термодинамических активностей компонентов в этих растворах имеют отрицательные отклонения от закона Рауля, а изотермы молярных объемов, согласно нашим результатам [13], характеризуются положительными отклонениями от аддитивных прямых.

Таким образом, в исследуемых тройных расплавах две двойные системы близки к идеальным, а растворы таллий–висмут характеризуются отрицательными отклонениями от идеальности, что дает нам основание предположить, что трехкомпонентные растворы таллий–свинец–висмут, за исключением небольшой области составов, прилегающей к двойной системе таллий–висмут, близки к идеальным. Поэтому при расчетах адсорбции компонентов нами использованы формулы, полученные в предположении об идеальности этих растворов [9]. Полученные кривые представлены на рис. 3.





**Рис. 3.** Изотермы адсорбции висмута (N-вариант по Гуггенгейму и Адаму) в расплавах таллий–свинец–висмут  $T = 773$  К: 1 – Tl–Bi; 2 – Tl : Pb = 9 : 1; 3 – Tl : Pb = 1 : 9, 753 К; 4 – Pb–Bi.

Для сравнительного анализа изотерм адсорбции висмута в тройной и боковых двойных системах Tl–Bi и Pb–Bi, на рис. 3, наряду с изотермами адсорбции висмута в тройной системе Tl–Pb–Bi, приведены изотермы адсорбции висмута двойных систем Tl–Bi и Pb–Bi. Как видно из этих графиков, изотермы адсорбции висмута в двойной системе свинец–висмут симметричны относительно оси, проходящей вертикально эквимольному составу (максимум изотермы адсорбции висмута достигается при 0.5 мол. долей висмута). В двойной системе таллий–висмут максимальная точка на изотерме адсорбции висмута смещается в сторону меньших значений концентрации висмута (максимум на кривой наблюдается при 0.2 мол. долей висмута). При этом, по мере увеличения в разрезе отношения молярных долей Tl : Pb = 1 : 9, 9 : 1, максимум на изотермах адсорбции смещается в сторону сплавов, обедненных содержанием висмута.

Таким образом, при изменении состава тройного расплава по секущим разрезам Tl : Pb = 1 : 9 и 9 : 1 зависимость молярных объемов и поверхностного натяжения от молярных долей висмута так же, как и в граничных бинарных системах таллий–висмут и свинец–висмут, характеризуются гладкими кривыми без экстремальных точек. При этом, по мере замены в сечении таллия свинцом, изотермы молярных объемов и ПН постепенно переходят от изотерм этих свойств в двойной системе таллий–висмут к их изотермам в расплавах свинец–висмут. Полученный результат является экспериментальным подтверждением сделанного ранее вывода о том, что ПН и молярные объемы многокомпонентных систем можно прогнозировать по физико-химическим свойствам граничных двойных систем [14].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изложены результаты экспериментальных исследований температурной и концентрационной зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов тройной системы таллий–свинец–висмут.

Показано, что температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения изученных тройных расплавов в пределах погрешности измерения описывается линейной функцией с отрицательным температурным коэффициентом.

Изотермические поверхности молярных объемов тройной системы при разных температурах имеют небольшие положительные отклонения от аддитивной плоскости в области концентрации, прилегающей к стороне таллий–висмут. В остальной части треугольника составов изотермические поверхности молярных объемов близки или практически (в пределах погрешности эксперимента) совпадают с аддитивными плоскостями.

Изотермы поверхностного натяжения по секущим разрезам концентрационного треугольника с постоянным соотношением молярных долей таллий и свинца, как и в боковых двойных системах таллий–висмут и свинец–висмут, гладкие, без каких-либо особенностей.

Сравнительный анализ изотерм поверхностного натяжения и молярных объемов боковых двойных систем и секущих разрезов концентрационного треугольника показал, что на концентрационной зависимости поверхностного натяжения и молярных объемов тройной системы отсутствуют какие-либо особенности, не предсказуемые изотермами этих свойств в боковых двойных системах, что является подтверждением сделанного ранее вывода о том, что концентрационную зависимость физико-химических свойств многокомпонентных систем можно предсказать по свойствам боковых двойных систем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlov Yu., Martynov P., Gulevski V. Issues of lead coolant technology, Power reactor and sub-critical blanket systems with lead and lead–bismuth as coolant and/or target material, IAEA, Vienna, 2001. P. 95–98.
2. Gromov B.F., Belomiteev Yu.S., Yefimov E.I., Leonchuk M.P., Martinov P.N., Orlov Yu.I., Pankratov D.V., Pashkin Yu.G., Toshinsky G.I., Chekunov V.V., Shmatko B.A., Stepanov V.S. Use of lead–bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems // Nuclear Engineering and Design. 1997. **173**. № 1–3. P. 207–217.
3. Bauer G., Salvatores M., Heusener G. // J. Nucl. Sci. 2001. **9**. P. 183–189.
4. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания Химия, 1976.
5. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Наука, 2016.
6. Keene V.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. **38**. № 4. P. 157–192.
7. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.
8. Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Дышекoва Ф.Ф., Таова Т.М. Поверхностное натяжение сплавов с участием щелочных металлов // Теплофизика высоких температур. 2013. **51**. № 2. С. 210–223.
9. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Наука, 2008.
10. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий–свинец–висмут по лучевым сечениям ( $Tl : Pb = 1 : 3, 3 : 1$ ) // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. **10**. № 1. С. 25–33.
11. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Кутуев Р.А. Поверхностное натяжение и плотность системы таллий–свинец–висмут // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2012. **17**. № 2. С. 712–713.
12. Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Голубев Н.П. Исследование поверхностного натяжения растворов системы свинец–висмут // ЖФХ. 1969. **48**. № 8. С. 2158–2159.
13. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М. Поверхностные свойства расплавов индий–олово и таллий–висмут // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121–122.
14. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Прогноз поверхностного натяжения многокомпонентных систем // Поверхностные свойства расплавов. 1982. С. 7–11.
15. Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. Комбинированный прибор для комплексных исследований металлических расплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. 1975. С. 62–68.
16. Офицеров А.А., Жуховицкий А.А., Пугачевич П.П. Поверхностное натяжение тройных идеальных металлических растворов // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1966. № 9. С. 5–9.

17. Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. Concentration dependence of the surface tension for binary systems // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. **71**. № 2. P. 257–259
18. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov Dj.Z. Analytical description of concentration dependence of surface tension in multicomponent systems // J. Physics: Conference Series. 2008. **98**. № 6. P. 062029(5).
19. Губжоков М.М., Ибрагимов Х.И., Канчуков В.З., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. Политермы поверхностного натяжения сплавов свинец-висмут и угла смачивания свинцово-висмутовой эвтектикой стали 12Х18Н9Т // Вестник КБГУ. Серия физические науки. 2003. № 8. С. 21–22.
20. Алчагиров Б.Б., Чочаева А.М., Мозговой А.Г., Арнольдов М.Н., Бекулов В.Б., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение жидких околоэвтектических сплавов системы свинец–висмут // ТВТ. 2003. **41**. № 6. С. 852–859.
21. W. Jin, Weiliang J., Qian K., Xiaohong F., Saijun X., Jun Zh. Thermodynamics of liquid Bi–Pb alloys – Experiment vs Modeling Int. // J. Electrochem. Sci. 2020. **15**. P. 3836–3845.
22. Mikuni O., Shimoji M., Niwa K. Thermodynamic studies of Tl–Bi liquid alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1961. **2**. № 4. P. 210–212.
23. Hildebrand J.H., Sharma J.N. The activities of molten alloys of thallium with tin and with lead // J. American Chemical Society. 1929. **51**. № 2. P. 462–471.

## SURFACE PROPERTIES AND MOLAR VOLUMES OF THALLIUM–LEAD–BISMUTH MELTS

**R. Kh. Dadashev<sup>1, 2</sup>, D. Z. Elimkhanov<sup>1, 2</sup>, Z. I. Dadasheva<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>*Chechen State University named after A.A. Kadyrova, Grozny, Russia*

<sup>2</sup>*Academy of Sciences of the Chechen Republic, Grozny, Russia*

The paper presents experimental data on surface tension (ST) and density of Tl–Pb–Bi ternary melts. The measurements were carried out in a combined instrument, in which the ST is measured in a vacuum of  $10^{-6}$  Pa by the method of maximum pressure in a drop, and the density is measured by an improved hydrometer. When measuring the density, the effect of capillary forces and thermal expansion of the hydrometer on the measured density value was taken into account. Density measurement error 0.2%. The dependence of the density, molar volumes, and ST of Tl–Pb–Bi melts on the concentration of bismuth was experimentally studied with a change in the composition along the ray sections of the triangle of compositions  $X_{Tl} : X_{Pb} = 1 : 9$  and  $9 : 1$ . The maximum measurement error of ST, taking into account the influence of the ellipticity of the measuring capillary, at a confidence level of 0.95 is 0.8%. When measuring surface tension with the same capillary, the scatter of experimental data around the average value is only 0.2%. Alloys were prepared in vacuum from high purity metals: lead Pb-0000; thallium Tl-00; bismuth Bi-000. Based on the density values obtained, the dependences of the molar volumes of the Tl–Pb–Bi ternary melts on the bismuth content were determined with a change in the composition along the ray sections of the composition triangle. Comparative analysis of molar volume isotherms in ternary and side binary systems showed that as thallium is replaced by lead in the section of the concentration triangle (from section Tl : Pb = 1 : 9 to section Tl : Pb = 9 : 1), molar volume isotherms gradually change the form from isotherms in the thallium-bismuth side binary system to molar volume isotherms in the lead-bismuth system. It was revealed that the ST isotherms along the Tl : Pb = 1 : 9 section practically do not differ from the ST isotherms of the lead-bismuth binary system. The ST isotherms along the Tl : Pb = 9 : 1 section coincide in shape, but are located just below the ST isotherms of the lateral thallium–bismuth binary system. Thus, the isotherms of molar volumes and ST along the cross sections of the ternary system are close to the ST isotherms of lateral binary systems, which confirms our earlier conclusion that the concentration dependences of ST and molar volumes of multicomponent systems can be predicted from the isotherms of these properties of boundary binary systems.

*Keywords:* thallium-lead-bismuth melts, surface tension, density, multicomponent melts, surface tension polytherms and isotherms

## REFERENCES

1. Orlov Yu., Martynov P., Gulevski V. Issues of lead coolant technology, Power reactor and sub-critical blanket systems with lead and lead–bismuth as coolant and/or target material, IAEA, Vienna, 2001. P. 95–98.
2. Gromov B.F., Belomitcev Yu.S., Yefimov E.I., Leonchuk M.P., Martinov P.N., Orlov Yu.I., Pankratov D.V., Pashkin Yu.G., Toshinsky G.I., Chekunov V.V., Shmatko B.A., Stepanov V.S. Use of lead–bismuth coolant in nuclear reactors and accelerator-driven systems // Nuclear Engineering and Design. 1997. **173**. № 1–3. P. 207–217.
3. Bauer G., Salvatores M., Heusener G // J. Nucl. Sci. 2001. **9**. P. 183–189.
4. Summ B.D., Goryunov Yu.V. Fiziko-himicheskie osnovy smachivaniya i rastekaniya [Physical and chemical bases of wetting and spreading]. M.: Himiya. 1976. [In Russian].
5. Dadashev R.H., Kutuev R.A., Sozaev V.A. Poverhnostnye svoystva splavov na osnove svinca, olova, indiya, kadmiya [Surface properties of alloys based on lead, tin, indium, cadmium]. M.: Nauka, 2016. [In Russian].
6. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. 1993. **38**. № 4. P. 157–192.
7. Nizhenko V.I., Floka L.I. Poverhnostnoe natyazhenie metallov i splavov [Surface tension of metals and alloys] M.: Metallurgiya, 1981. [In Russian].
8. Alchagirov B.B., Arhestov R.H., Dyshekova F.F., Taova T.M. Poverhnostnoe natyazhenie splavov s uchastiem shchelochnykh metallov [Surface tension of alloys with alkali metals], Teplofizika vysokih temperatur. 2013. **51**. № 2. P. 210–223. [In Russian].
9. Dadashev R.H. Termodinamika poverhnostnykh yavlenij [Thermodynamics of surface phenomena] M.: Nauka. 2008. [In Russian].
10. Dadashev R.H., Elimhanov D.Z. Koncentracionnaya zavisimost' poverhnostnogo natyazheniya rasplavov tallij–svinec–vismut po luchevym secheniyam (Tl : Pb = 1 : 3, 3 : 1) [Concentration dependence of the surface tension of thallium–lead–bismuth melts along the beam cross sections (Tl : Pb = 1 : 3, 3 : 1)] // Izvestiya Kabardino–Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. 2020. **10**. № 1. P. 25–33. [In Russian].
11. Dadashev R.H., Elimhanov D.Z., Kutuev R.A. Poverhnostnoe natyazhenie i plotnost' sistemy tallij–svinec–vismut [Surface tension and density of the thallium–lead–bismuth system] // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki. 2012. **17**. № 2. P. 712–713. [In Russian].
12. Pokrovskij N.L., Pugachevich P.P., Golubev N.P. Issledovanie poverhnostnogo natyazheniya rastvorov sistemy svinec–vismut [Investigation of the surface tension of solutions of the lead–bismuth system] // Zhurnal fizicheskoy himii. 1969. **48**. № 8. P. 2158–2159. [In Russian].
13. Dadashev R.H., Ibragimov H.I., Yushaev S.M. Poverhnostnye svoystva rasplavov indij–olovo i tallij–vismut [Surface properties of indium–tin and thallium–bismuth melts] // Izv. vuzov. Cvetnaya metallurgiya. 1984. № 1. P. 121–122. [In Russian].
14. Dadashev R.H., Ibragimov H.I., Savvin B.C. Prognoz poverhnostnogo natyazheniya mnogokomponentnykh sistem [Surface tension prediction of multicomponent systems] // Poverhnostnye svoystva rasplavov. 1982. P. 7–11. [In Russian].
15. Ibragimov H.I., Dadashev R.H. Kombinirovannyj pribor dlya kompleksnykh issledovaniy metallicheskikh rasplavov [Combined instrument for complex studies of metal melts] // K izucheniyu poverhnostnykh yavlenij v metallicheskih rasplavah. 1975. P. 62–68. [In Russian].
16. Oficerov A.A., Zhuhovickij A.A. Pugachevich P.P. Poverhnostnoe natyazhenie trojnykh idealnykh metallicheskih rastvorov [Combined instrument for complex studies of metal melts] // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. 1966. № 9. P. 5–9. [In Russian].
17. Dadashev R.Kh., Khokonov Kh.B., Elimkhanov Dj.Z., Bichueva Z.I. Concentration dependence of the surface tension for binary systems // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2007. **71**. № 2. P. 257–259
18. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov Dj.Z. Analytical description of concentration dependence of surface tension in multicomponent systems // J. Physics: Conference Series. 2008. **98**. № 6. P. 062029(5).
19. Gubzhokov M.M., Ibragimov H.I., Kanchukoev V.Z., Ponezhev M.H., Sozaev V.A., Hasanov A.I. Politermy poverhnostnogo natyazheniya splavov svinec–vismut i ugla smachivaniya svincovo–vismutovoj evtektikoj stali 12H18N9T [Polytherms of surface tension of lead–bismuth alloys and con-

- tact angle of lead-bismuth eutectic of steel 12Kh18N9T] // Vestnik KBGU. Seriya fizicheskie nauki. 2003. № 8. P. 21–22. [In Russian].
20. Alchagirov B.B., Chocheva A.M., Mozgovoy A.G., Arnoldov M.N., Bekulov V.B., Khokonov Kh.B. Surface tension of liquid near-eutectic alloys of the lead–bismuth system // TVT. 2003. **41**. № 6. P. 852–859. [In Russian].
  21. Jin W., Weiliang J., Qian K., Xiaohong F., Saijun X., Jun Zh. Thermodynamics of liquid Bi–Pb alloys – Experiment vs Modeling Int. // J. Electrochem. Sci. 2020. **15**. P. 3836–3845.
  22. Mikuni O., Shimoji M., Niwa K. Thermodynamic studies of Tl–Bi liquid alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. 1961. **2**. № 4. P. 210–212.
  23. Hildebrand J.H., Sharma J.N. The activities of molten alloys of thallium with tin and with lead // J. American Chemical Society. 1929. **51**. № 2. P. 462–471.