

УДК 532.64:546.311

ИЗОТЕРМЫ ПЛОТНОСТИ, ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И АДсорбЦИИ Na В РАСПЛАВАХ Pb–Na

© 2021 г. Б. С. Карамурзов¹, Р. А. Кутуев², М. Х. Понежев¹,
В. А. Созаев^{3, *}, А. Х. Шерметов¹, А. А. Шокаров¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова”, Нальчик, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Чеченский государственный университет”, Грозный, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)”,
Владикавказ, Россия

*E-mail: sozaeff@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Изучение влияния малых добавок натрия на поверхностное натяжение (ПН) бинарных расплавов Pb–Na показало резкое уменьшение ПН в области 0.2–0.25 ат. % Na. Расчет изотермы адсорбции натрия показывает в этой же области состава наличие максимума. Предложено объяснение такому ходу изотермы адсорбции натрия. Показано, что состав расплава, при котором наблюдается максимум адсорбции натрия, определяется произведением коэффициента вытеснения γ и параметра обмена поверхностного слоя расплава с его объемом F . Оказалось, что увеличение температуры расплава приводит к частичному распаду квазимолекулярных образований с участием натрия, заполняющих поверхность расплава и к перемещению положения максимума адсорбции в сторону увеличения содержания натрия.

DOI: 10.31857/S0367676521090155

ВВЕДЕНИЕ

При использовании жидкого металла как теплоносителя в случае плохого смачивания стенок теплообменника наступает пленочный режим кипения, что резко снижает теплоотвод. Поэтому изучение степени смачиваемости жидкими металлами поверхности теплообменников в атомных реакторах является практически важной задачей. С другой стороны, изучение степени смачиваемости позволяет определить энергетический параметр взаимодействия между данной конкретной парой веществ – работу адгезии.

Учитывая, что по сравнению с чистым натрием теплоноситель на основе бинарного сплава натрия со свинцом обладает более низкой замедляющей способностью и меньшим сечением захвата нейтронов, становится еще более понятным важность исследований поверхностных и межфазных характеристик систем с участием натрия и свинца [1–8]. Изучение поверхностных свойств важно и в связи с необходимостью оптимизации многих практически важных технологий: литья, лужения и пайки, металлизации, разработки жидко-

металлических теплоносителей высокоэнергетических установок, получения новых сплавов и композиционных материалов. К их числу можно отнести сплавы на основе свинца. При решении многих практических и теоретических задач важно также знание величины адсорбции компонента [9]. Поэтому актуальной задачей является всестороннее изучение поверхностных свойств данной системы.

Цель работы состоит в построении концентрационной зависимости адсорбции расплавов Pb–Na на основании экспериментальных данных поверхностного натяжения данных расплавов. Для этого на основе экспериментальных данных изотерм поверхностного натяжения расплавов Pb–Na была исследована концентрационная зависимость адсорбции натрия и проанализированы полученные на ней максимумы.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты по изучению зависимости поверхностного натяжения (ПН) от состава (содер-

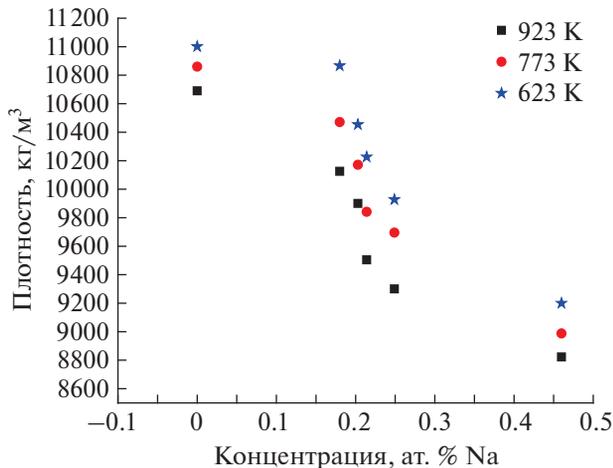


Рис. 1. Изотермы плотности расплавов Pb–Na при температурах 623, 773 и 923 К.

жания натрия в системе Pb–Na) были проведены с использованием высокотемпературной вакуумной установки с водоохлаждаемым корпусом из нержавеющей стали. В вакууме (10^{-2} Па) в атмосфере чистого гелия марки А методом большой капли измеряли поверхностное натяжение (ПН) расплавов. Фотографии профиля исследуемой капли были получены с помощью цифрового фотоаппарата. Фотографии обрабатывались с помощью программного комплекса SigmaC [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изотермы плотности и ПН бинарных систем Pb–Na, построенные нами при температурах 623,

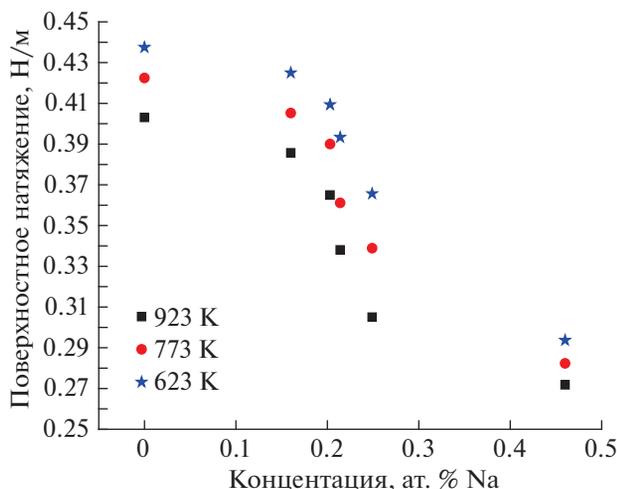


Рис. 2. Изотерма ПН расплавов Pb–Na при температурах 623, 773 и 923 К.

773 и 923 К, представлены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что значения ПН и плотности убывают с увеличением концентрации натрия.

На рис. 2 показаны все три изотермы ПН, построенные на одной координатной системе. Здесь мы видим относительные смещения изотерм ПН в зависимости от температуры. Чтобы ярче выделить этот эффект, нами были вычислены адсорбции натрия для каждой изотермы ПН при температурах 623, 773 и 923 К, а на рис. 3 показаны все три изотермы на одной координатной сетке. Адсорбцию вычисляли по формуле Гиббса в N -варианте [5]

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

Из рис. 3 видно, что все три изотермы адсорбции натрия имеют сложный вид с максимумами. Адсорбция натрия сначала быстро растет, а затем, приняв максимальное значение, медленно убывает. При этом максимумы адсорбции при температурах 623 и 773 К расположены в области 0.21 ат. % Na, тогда как максимум адсорбции натрия при температуре 923 К наблюдается в области 0.24 ат. % Na (рис. 3). Другими словами, с увеличением содержания натрия в объеме, положение максимума адсорбции натрия смещается в область более богатых натрием.

В [9] выполнен расчет адсорбции компонентов бинарных металлических систем при образовании устойчивых химических соединений типа A_mB_n . Отмечается, что адсорбция комплексов, которые образуются при химических реакциях в бинарных системах, влияет на ход изотерм ПН и адсорбции компонентов в расплаве, что хорошо согласуется с результатами нашего исследования.

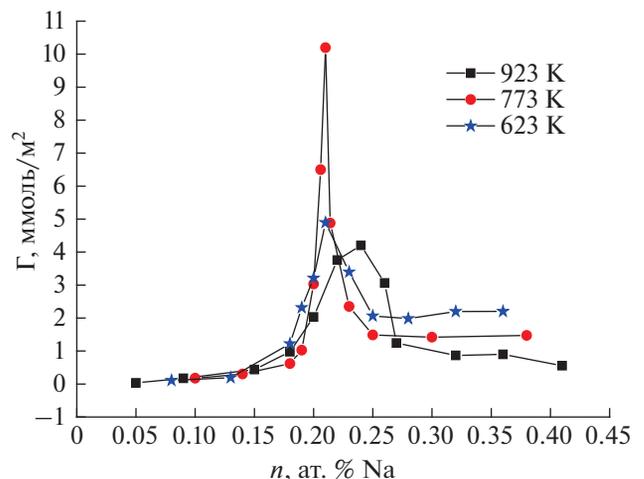


Рис. 3. Концентрационная зависимость адсорбции расплавов Pb–Na с малым содержанием Na при различных температурах.

**ОБЪясНЕНИЕ ВИДА
ИЗОТЕРМЫ АДсорБЦИИ НАТРИЯ**

Для объяснения такого вида концентрационной зависимости адсорбции сначала надо убедиться в том, что на кривой изотермы адсорбции может быть максимальная точка. Для этого запишем адсорбцию в N -варианте Гугенгейма-Адама [6]

$$\Gamma_B^{(N)}(x) = \frac{x^\sigma - x}{\omega(x)}, \quad (2)$$

где x^σ и x – поверхностная и объемная концентрации компонента B в бинарной системе $A-B$, $\omega(x)$ – молярная площадь расплава состава x .

Молярную площадь расплава состава x определим в виде

$$\omega(x) = \omega_A(1-x) + \omega_B(x), \quad (3)$$

где ω_A и ω_B – молярные площади чистых компонентов A и B .

Избыточную концентрацию компонента B запишем в виде (4):

$$x^\sigma - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (4)$$

Здесь F – параметр постоянный для данной системы $A-B$. Его часто называют параметром обмена частицами поверхностного слоя расплава с его объемом при переходе свежесформированной поверхности в равновесное состояние. Подставляя (3) и (4) в (2), получим

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{1}{\omega_A(1-x) + \omega_B x} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}. \quad (5)$$

Необходимым условием существования экстремума на кривой адсорбции (5) является равенство нулю производной, то есть, условия

$$\frac{d\Gamma_B^N(x)}{dx} = 0, \quad (6)$$

Из (5) и (6) получим квадратное уравнение

$$\left(\frac{\omega_B}{\omega_A} F - 1\right)x^2 + 2x - 1 = 0, \quad (7)$$

решениями которого являются

$$x_{1,2} = \frac{-1 \pm \sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F}}{\frac{\omega_B}{\omega_A} F - 1}, \quad (8)$$

Характер изменения поверхностного натяжения нашей системы $Pb-Na$ показывает, что $F \gg 1$ и $\omega_B > \omega_A$.

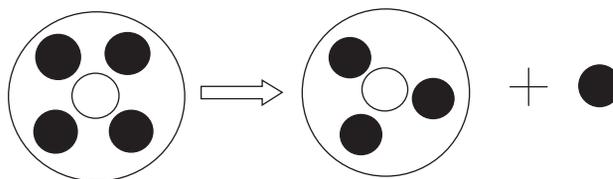


Рис. 4. Схема диссоциации квазимолекулярных образований (КМО).

В этом случае

$$\frac{\omega_B}{\omega_A} F \gg 1, \quad (9)$$

поэтому корень x_1 не подходит по условию $0 \leq x \leq 1$. Корень

$$x_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F + 1}} \quad (10)$$

подходит по условию $0 \leq x \leq 1$ нашей задачи. Можно показать для конкретной системы в области

$x = \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F + 1}}$ на кривой изотермы адсорбции существует максимальная точка. Из (10) видно,

что чем больше отношение $\frac{\omega_B}{\omega_A}$ и величина F , тем положение максимума ближе к началу области $0 \leq x \leq 1$.

Разобьем область $0 \leq x \leq 1$ на две области (рис. 4): I область $0 \leq x \leq \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F + 1}}$;

II область $\frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F + 1}} \leq x \leq 1$. Рассмотрим эти области. При

добавлении к растворителю A поверхностно активного (ПА) компонента B , последний выходит на поверхность, увеличивая $(x^\sigma - x)$ и обогащая поверхность ПА компонентом (I область). Разница $(x^\sigma - x)$ растет довольно быстро до тех пор, пока поверхность расплава не заполнится ПА компонентом. В области $x = \frac{1}{\sqrt{\frac{\omega_B}{\omega_A} F + 1}}$ мы имеем

максимум $\Gamma_B^N(x)$. При дальнейшем добавлении ПА компонента в расплав (II область) увеличение x^σ замедляется, а x (объемное содержание ПА компо-

нента) растет, что приводит к уменьшению адсорбции ПА компонента.

Если сравнить скорости увеличения и ($x^o - x$) в первой области со скоростью уменьшения ($x^o - x$) во второй области, то первая превалирует над второй. Поэтому адсорбция Na в конце второй области больше адсорбции Na в начале первой области. Таким образом, на изотермах адсорбции ПА компонента могут быть экстремумы – максимумы, которые соответствуют максимальному заполнению поверхности расплава квазимолекулярным образованием (КМО) типа $A_m B_n$. Какое КМО образуется – это сложный вопрос, зависящий от вакуума в камере. При $p = 10^{-2}$ Па образуются КМО одного вида, а при $p = 10^{-8}$ Па образуются КМО другого вида.

Положение максимума соответствует составу $x_B \approx 0.2$. Т.е. $x_B = 0.2$, $x_A = 1 - 0.2 = 0.8$ или $\frac{m}{m+n} = 0.8$; $0.8m + 0.8n = m$; $0.8n = 0.2m \rightarrow \frac{m}{n} = 4$; $\frac{n}{m+n} = 0.2$; $0.2m + 0.2n = n$; $0.2m = 0.8n$; $0.2(4n) = 0.8n \rightarrow n = 1$, т.е. $n = 1$, $m = 4$. В КМО 4 атома свинца и 1 атом натрия. Такие КМО заполняют поверхность расплава полностью. При этом адсорбция КМО максимальная при $T = 623$ К и 773 К. Когда $T = 923$ К КМО начинает диссоциироваться по схеме, показанной на рис. 4.

Новое КМО содержит 3 атома свинца и 1 атом натрия. Максимуму адсорбции теперь будет соответствовать состав Pb + 0.25 ат. % Na. При этом будет наблюдаться частичный распад Pb_4Na и, в это же время, будут образовываться КМО типа Pb_3Na_1 . Они будут адсорбироваться на поверхности расплава. Таким образом, расплавляющиеся Pb_4Na , адсорбируясь на поверхности одновременно, являются причиной образования широкого максимума.

Подобное изменение адсорбции Na в системе Bi–Na было описано в [3]. Указанное объяснение подходит и в случае системы Pb–Na. Это хорошо заметно на концентрационной зависимости адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены концентрационные зависимости ПН бинарных растворов системы Pb–Na с малым содержанием натрия при температурах 623, 773 и 923 К. В области 0.2–0.25 ат. % Na обнаружено резкое падение ПН расплава. Расчет адсорбции натрия показывает, что в области 0.2–0.25 ат. % Na наблюдается максимальная адсорбция – максимум на изотерме адсорбции, которая смещается с увеличением температуры в область составов, богатых натрием. Анализ наличия экстре-

мума адсорбции натрия в начальной области системы Pb–Na показывает, что возрастание адсорбции натрия до максимума и уменьшение адсорбции натрия после максимума связаны с разными механизмами изменения адсорбции в системе. Показано, что положение максимума адсорбции x_m зависит от коэффициента вытеснения (ω_B/ω_A) и параметра F обмена компонентами поверхностного слоя расплава с его объемом. Чем больше (ω_B/ω_A) и F , тем меньше величина x_m . Смещение максимума адсорбции с увеличением температуры в область растворов, богатых натрием, зависит от нескольких факторов. Одним из них может быть частичный распад квазимолекулярных образований (КМО) на поверхности расплава на составляющие. В зависимости от ПА фрагментов КМО пик адсорбции смещается в правую или в левую сторону по оси составов.

Авторы выражают благодарность д. ф.-м. н., профессору Калажокову Хамидби Хажисмеловичу (КБГУ им. Х.М. Бербекова) за плодотворное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуггенгейм Э., Пру Дж. Физико-химические расчеты. М.: Изд. ИЛ, 1958. 489 с.
2. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
3. Алчагиров, Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М. Расчеты адсорбции компонентов состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических расплавов. Нальчик: КБГУ, 2004. 58 с.
4. Директор Л.Б., Кашежев А.З., Майков И.Л. и др. Тезисы. докл. семина. “Теплофизика-2009”. (Обнинск, 2009). С. 46.
5. Карамурзов Б.С., Кутуев Р.А., Понезhev М.Х. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 845; Karaturzov B.S., Kutuev R.A., Ponezhev M.H. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 771.
6. Камболов Д.А. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Нальчик: Сев.-Кав. горн.-мет. ун-т, 2014. 27 с.
7. Хасанов А.И. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т им. Х.М. Бербекова, 2017. 23 с.
8. Русанов А.И., Левичев С.А., Жаров В.Т. Поверхностное разделение веществ: Теория и методы. Л., 1981. 184 с.
9. Шериева Э.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 680; Sherieva E.Kh., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Zaur Kh. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 6. P. 771.

Isotherms of density, surface tension and Na adsorption in Pb–Na melts**B. S. Karamurzov^a, R. A. Kutuev^b, M. Kh. Ponezhev^a, V. A. Sozaev^{c, *},
A. H. Shermetov^a, A. A. Shokarov^a**^a*Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia*^b*Chechen State University, Grozny, 364907 Russia*^c*North Caucasian Mining and Metallurgical Institute, Vladikavkaz, 362021 Russia***e-mail: sozaeff@mail.ru*

A study of the effect of small sodium additions on the surface tension (ST) of Pb–Na binary melts showed a sharp decrease in ST in the range 0.2–0.25 at % Na. Calculation of the sodium adsorption isotherm shows the presence of a maximum in the same region of the composition. An explanation is proposed for this effect. It is shown that the composition of the melt at which the maximum sodium adsorption is observed is determined by the product of the displacement coefficient γ and the exchange parameter of the surface layer of the melt with its volume F . It turned out that an increase in the temperature of the melt leads to a partial decomposition of quasi-molecular formations with the participation of sodium, filling the surface of the melt and to a shift in the position of the adsorption maximum towards an increase in the sodium content.