

УДК 541.64:543.422

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ p -МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. З. Х. Калажоков*, Х. Х. Калажоков

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: z-kalazh@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.01.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Предложено уравнение изотермы поверхностного натяжения. Данное уравнение применено для расчета изотерм поверхностных свойств бинарных металлических систем p -металлов. Показано, что, как и в случае бинарных систем щелочных металлов, предложенное уравнение позволяет описать изотермы поверхностного натяжения, адсорбций и поверхностных концентраций с высокой точностью во всей концентрационной области независимо от степени идеальности системы. Установлено, что для расчетов поверхностных характеристик и параметров бинарных систем достаточно информации о поверхностном натяжении чистых компонентов и двух расплавов определенных составов. Для бинарных систем идеальных и регулярных растворов получено хорошее совпадение результатов расчетов предложенным и традиционным способами, тогда как для систем, далеких от идеальности, имеется значительное расхождение результатов, что авторы связывают с получением более точных результатов предлагаемым способом.

DOI: 10.31857/S0040364422020223

ВВЕДЕНИЕ

Измерение поверхностного натяжения (ПН) жидких растворов является одним из информативных методов исследования термодинамических свойств поверхностей металлов и сплавов [1–7]. Результаты таких исследований находят широкое применение в разработке экологически безопасных бессвинцовых припоев [8, 9]. Сплавы золота, платины и серебра широко используются в ювелирной промышленности [10, 11], в разработке защитных (от агрессивных сред) покрытий [11], сплавы галлия и серебра применяются в медицине [11]. Измеренные данные по ПН находят широкое применение при решении многих технологических задач в производстве электронной техники, решении технических задач по отведению тепла от нагреваемых при эксплуатации элементов (охлаждение узлов и объектов различных электронных устройств, чипов) [11]. Поверхностные и межфазные свойства системы конструкционная сталь–рабочая жидкость определяют условия наиболее эффективной и безопасной эксплуатации низкотемпературных эвтектических расплавов, используемых в качестве теплоносителей в системах охлаждения атомных энергетических установок [9, 11, 12]. Наконец, низкоплавкие расплавы бинарных и тройных систем являются более удобными объектами при экспериментальном изучении поверхностных свойств металлов и сплавов [1–7]. Результаты таких ис-

следований носят фундаментальный характер и позволяют ответить на многие вопросы, возникающие при изучении расплавов не только легкоплавких, но и тугоплавких металлов [10, 13–15]. Такой широкий интерес к поверхностным и объемным термодинамическим свойствам материалов в науке и технике способствовал развитию основ термодинамики поверхностных явлений и различных методик обработки экспериментальных изотерм ПН и привел к разработке большого количества теоретических и эмпирических уравнений $\sigma(x)$ (x – содержание одного из компонентов бинарного раствора), предназначенных для аналитического описания изотерм ПН. Всего за весь период исследований поверхностных свойств предложено более сорока различных выражений, что говорит об актуальности этого вопроса [1, 3, 10]. Были разработаны методики расчетов важнейшего параметра поверхности – частной производной от функции изотермы ПН по составу – $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ [2, 5], который входит во многие расчетные формулы и позволяет определить ряд других вторичных (или вычисляемых) поверхностных параметров и характеристик вещества [1, 2, 5]. Однако величину $(\partial\sigma/\partial x)_{P,T}$ не всегда удается вычислить достаточно точно [16].

Из предложенных ранее уравнений изотерм ПН наиболее часто используемыми являются различные модификации уравнений Батлера [17–19], Жуховицкого [8, 20], Гуггенгейма [21], Хора–Мелфор-

да [22], Попеля–Павлова [23], Задумкина–Хоконова [24], Эйринга [25, 26] и др. Зарубежные исследователи чаще используют различные модификации уравнения Батлера [27–30], Гуггенгейма [10, 21], Эйринга [25, 26].

Точность определяемых при этом параметров поверхности зависит не только от совершенства экспериментальной техники, но и от методики, используемой для расчетов вторичных поверхностных параметров, например $(\partial\sigma/\partial x)_{p,T}$ [16]. Однако попытки рассчитать из первых принципов неизвестные параметры, содержащиеся в этих уравнениях [1–3, 10, 17, 20–26], не всегда имеют успех или дают достаточно точные результаты [10, 27–33]. Изотермы ПН бинарных систем, принадлежащих области сильного взаимодействия (до образования компонентами химических соединений), к сожалению, описываются известными уравнениями [17–26] недостаточно точно, особенно в области, богатой компонентами. Например, если в [9, 10, 34–38] получены для систем, более близких к идеальным или к регулярным растворам, вполне удовлетворительные результаты, то, к сожалению, нельзя сказать того же об описании изотерм ПН бинарных систем в [13, 39–41] и других работах, в которых рассматриваются системы, достаточно далекие от идеальных и регулярных растворов. Расхождения между расчетными и экспериментальными изотермами ПН здесь могут достигать от 5 до 20%. Сказанное подчеркивает неразрешенность и, следовательно, актуальность вопроса аналитического описания экспериментальных изотерм ПН $\sigma(x)$, и исследования продолжают [5, 42, 43].

УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Изучение литературы по данной теме [1–3, 5, 6, 17–26, 31–33] и проведение классификации известных в литературе экспериментальных изотерм ПН бинарных систем [6, 44–47], а также анализ результатов, полученных после выхода монографии [3], показали, что экспериментальные изотермы ПН можно разделить на две большие группы: 1) изотермы ПН с монотонным (или равномерным, плавным) изменением ПН; 2) изотермы ПН с особенностями – с неравномерным изменением ПН, с изломами, точками перегиба, экстремумами и т.д.

Для более простой, первой группы изотерм ПН задачу аналитического описания экспериментальных изотерм ПН бинарных систем можно решить, и в [48–50] предложено следующее уравнение изотермы ПН:

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

где β и F – параметры уравнения, не зависящие от состава вещества; σ_A, σ_B – ПН чистых компонентов бинарной системы $A-B$; x – концентрация второго компонента B (в молярных долях).

Практическое использование уравнения (1) с 2012 г. [48–52] показало применимость для аналитического описания экспериментальных изотерм ПН первой группы изотерм ПН бинарных систем, куда можно включить идеальные, регулярные и реальные растворы. Указанный предел взаимодействия компонентов включает области слабых ван-дер-ваальсовых, средних физических и достаточно сильных физических (по классификации А. Адамсона) взаимодействий – вплоть до образования устойчивых квазимолекулярных образований типа $A_m B_n$ и описывает экспериментальные изотермы ПН с высокой точностью во всем диапазоне составов. При этом допускаемые отклонения экспериментальных значений ПН от плавной изотермы (1) – не больше 1–2%.

Для нахождения параметров β и F уравнения (1) предложены два способа: способ двух пробных расплавов разных составов (x_1 и x_2) был использован на начальном этапе применения (1) [48, 49]; второй способ основан на преобразованном уравнении (1) [50–52]. Первый способ оказался не всегда достаточно точным, особенно при малых $\Delta x = x_2 - x_1$. Во втором способе при определении β и F системы учитываются вклады всех имеющихся экспериментальных точек рассматриваемой изотермы ПН. Во всех случаях использованы сглаженные методом графической обработки экспериментальные изотермы ПН бинарных систем. Найденные таким способом значения ПН оказываются более точными, чем случайные экспериментальные данные и являются более подходящими для обработки уравнением (1).

Положительными сторонами уравнения (1) являются простота и удобство для практического использования, оно позволяет описать монотонные изотермы ПН $\sigma(x)$ бинарных систем $A-B$ с помощью параметра F [53], который является явной функцией коэффициентов активностей f_i, f_i^ω , стандартных химических потенциалов $\mu_i^0, \mu_i^{0(\omega)}$ и химических потенциалов μ_i, μ_i^ω компонентов раствора в объемной и поверхностной ω -фазах. При этом параметры β и F уравнения (1) вычисляются прямо по данным эксперимента по изучению изотермы ПН. Кроме того, из (1) в качестве частных случаев при различных приближениях можно получить известные уравнения: уравнение Фолькмана [3, 54] для идеальных растворов при $F \approx 1$, уравнение Пригожина–Дэфэ [3, 54] для регулярных растворов при малых F и небольших значениях x .

Уравнение (1) описывает изотермы ПН не только идеальных или регулярных растворов, но и изо-

термы ПН бинарных систем, которые далеки по своим свойствам от идеальности. В последнем случае значения F могут оказаться много большими или, наоборот, меньшими единицы. Такое поведение изменения параметра F полностью описывается выражением для F , полученным в [53]. При добавлении к растворителю поверхностно активного компонента $F > 1$, а при добавлении поверхностно инактивного компонента значения F могут оказаться меньшими единицы, что также очевидно из выражения для параметра F [53]. Наконец, важно заметить, что параметр F может оказаться сильно зависящим от температуры (см. [53]). Что касается температурной зависимости β , можно сказать, что такая задача пока авторами не ставилась, так как в данном случае изотермические явления представляют больший интерес. Однако можно предположить, что β также может изменяться с температурой, уменьшаясь с ее повышением.

Таким образом, уравнение (1) является более общим, чем уравнения Фолькмана и Пригожина–Дэфэ [3, 54], и описывает эксперимент независимо от степени идеальности системы в области взаимодействия компонентов от слабых ван-дер-ваальсовых до значительных физических, но еще не достигающих сильных, химических взаимодействий [54], вплоть до образования химических соединений типа $A_m B_n$.

В то же время важно заметить, что остается непонятным, как влияют на ПН явления деформации в области поверхности электронной и ионной плотностей при образовании свежей поверхности или как поведет себя (1) при уменьшении размера или состава исследуемого расплава.

В связи с изложенным предлагается использовать уравнение (1) для решения части задач, поставленных в решениях оргкомитетов последних двух российских конференций по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14, г. Казань, октябрь 2014 г.) и (РКТС-15, г. Москва, октябрь 2018 г.), об интеграции существующих разрозненных баз данных в единую базу. При этом было отмечено, что одной из важнейших задач является сбор надежных данных по термодинамическим свойствам расплавов металлических систем и что, в частности, требуется более компактное и достаточно точное описание поверхностных свойств расплавов металлических систем для включения в общую базу данных.

В связи с этим уравнение (1) было применено [55] к системам щелочных металлов с одинаковым строением внешних электронных оболочек. Получено, что:

– для систем, близких к идеальным (Rb–Cs и K–Rb), $F = 2.6$ и 4.9 ; для систем щелочных металлов (Na–Cs, Na–Rb и K–Cs), которые относительно далеки от идеальности [56] $F = 27.7, 27.5, 25.0$; для промежуточных систем, например для

Na–K, $F = 9.7$, т.е. параметр F может быть одним из критериев, определяющим степень идеальности системы;

– с использованием нескольких выражений (см. формулы (1), (8), (11) в [55]) и небольшого количества входных данных (см. табл. 1–3 в [55]) можно получить посредством компьютерных расчетов достаточно полные и надежные данные о поверхностных свойствах расплавов систем щелочных металлов.

Далее представляет интерес возможность описания аналогично схеме работы [55] уравнением (1) свойств поверхностей расплавов другого класса веществ – расплавов бинарных систем p -металлов.

УСЛОВИЕ ПРИМЕНИМОСТИ УРАВНЕНИЯ (1) ДЛЯ РАСЧЕТА ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СИСТЕМ p -МЕТАЛЛОВ

Чтобы показать применимость уравнения (1) для описания экспериментальных изотерм ПН бинарных систем p -металлов, его следует преобразовать, как в [50], к виду

$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x, \quad (2)$$

где

$$\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_Bx, \quad (3)$$

– отклонение реальной изотермы ПН $\sigma(x)$ от аддитивной прямой.

Величины $\sigma(x)$, σ_A и σ_B в (3) можно определить из эксперимента, следовательно, значения $y(x) = (1-x)x/\Delta\sigma(x)$ можно вычислить из данных экспериментов для произвольного состава x расплава. Тогда из (2) видно, что при постоянных β и F крайнее правое выражение (2) дает прямую линию.

Таким образом, чтобы показать правомочность применения (1) к системам p -металлов с монотонным изменением ПН, достаточно вычислить для нескольких избранных составов x_i значения выражений $y(x_i)$ и построить график зависимости $y(x_i)$ [50]. Если данные зависимости $y(x_i)$ будут выстраиваться в прямую линию, то можно считать, что уравнение (1) справедливо для данной системы и может быть использовано для расчетов поверхностных характеристик бинарных систем p -металлов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ β И F

Для определения параметров β и F построены прямые (2) с использованием наиболее надежных экспериментальных данных [5, 56–58] о зависи-

Таблица 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации второго компонента для некоторых бинарных расплавов *p*-металлов по данным [5, 56–58]

Система	Концентрация второго компонента <i>x</i>									<i>T</i> , К
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	
Ga–In	630	608	594	584	576	572	566	561	560	473
Ga–Bi	495	450	426	410	397	386	381	376	373	623
Ga–Sn	618	588	570	560	555	550	547	542	538	623
Sn–Tl	520	506	494	487	480	474	470	466	463	623
Tl–Bi	420	400	388	383	381	380	379	377	374	623
In–Tl	520	500	490	484	478	475	473	471	470	623
In–Sb	484	460	440	421	404	386	374	366	358	928
In–Pb	513	494	480	470	464	458	454	450	447	573
Sn–Pb	507	487	476	469	464	458	455	452	448	573
Sn–Bi	464	440	424	412	402	494	487	480	376	573

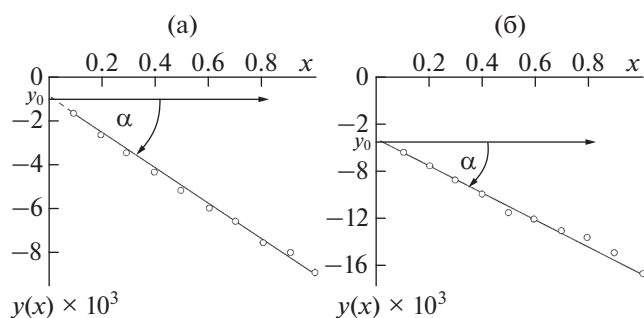


Рис. 1. Примеры прямых (2) для бинарных систем: (а) – Ga–In, 473 К; (б) – Sn–Tl, 623 К.

мости ПН расплавов бинарных систем *p*-металлов от состава (табл. 1).

В качестве примера на рис. 1 представлены прямые *y(x)* бинарных систем Ga–In и Sn–Tl.

Для этих систем значения *y(x_i)* в пределах ошибки экспериментов укладываются в прямую линию, что подтверждает справедливость использования уравнения (1) для этих систем. Для остальных бинарных систем *p*-металлов, представленных в табл. 1, наблюдается аналогичная зависимость *y* от *x*. В таком случае для каждой системы можно найти значения *y₀* и tgα по методике [50] и составить систему уравнений

$$y_0 = \frac{1}{\beta(F - 1)}, \tag{4}$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{1}{\beta}. \tag{5}$$

Разрешая систему уравнений (4) и (5) относительно параметров β и *F*, можно найти их значения (табл. 2).

Таблица 2. Значения ПН чистых металлов σ_A и σ_B и параметров β и *F* для бинарных систем *p*-металлов

Система	σ _A	σ _B	<i>F</i>	β	<i>T</i> , К
Ga–In	700	556	11.2	–122.0	473
Ga–Bi	700	371	15.5	–304.5	623
Ga–Sn	695	533	9.4	–149.3	623
Sn–Tl	534	461	3.6	–55.6	623
Sn–Pb	544	444	7.32	–71.9	573
Sn–Bi	536	376	9.7	–128.0	573
In–Tl	560	443	10.7	–85.5	623
In–Sb	520	468	4.9	–111.1	928
In–Pb	560	350	8.6	–94.3	573
Tl–Bi	464	444	10.62	–87.0	623

СРАВНЕНИЕ ВЫЧИСЛЕННЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПН БИНАРНЫХ СИСТЕМ p -МЕТАЛЛОВ

Получив значения β и F и ПН чистых металлов σ_A и σ_B (табл. 2), можно вычислить по (1) ПН любого бинарного раствора, а следовательно, и построить изотермы ПН каждой системы, приведенной в табл. 2.

В качестве примера на рис. 2 представлены результаты расчетов изотерм ПН для систем In–Pb и Sn–Pb в сравнении с данными экспериментов [5, 56–58].

Уравнение (1) описывает изотермы ПН систем p -металлов In–Pb и Sn–Pb, а следовательно, и других бинарных систем p -металлов, приведенных в табл. 2, достаточно точно.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИЗОТЕРМ ПН БИНАРНЫХ СИСТЕМ С ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ОТКЛОНЕНИЕМ ОТ АДДИТИВНОЙ ПРЯМОЙ

Среди изотерм ПН бинарных систем имеются монотонные изотермы с положительным отклонением изотермы ПН от аддитивной прямой

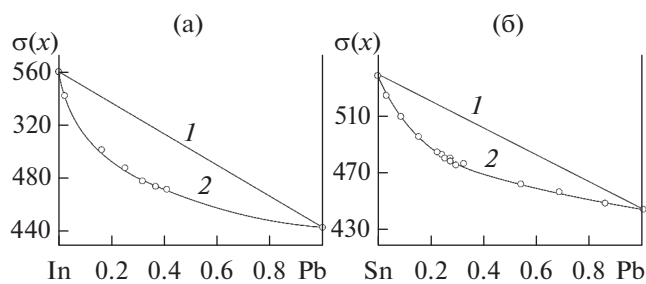


Рис. 2. Изотермы ПН бинарных систем In–Pb (а) и Sn–Pb (б): 1 – аддитивные прямые ПН, 2 – построенные по формуле (1) изотермы ПН, точки – эксперимент [4–7].

$$\sigma_{\text{адд}}(x) = \sigma_A(1-x) + \sigma_B x, \quad (6)$$

например, систем Cd–Sn, Cu–Pd, Pb–Bi и др. [42, 58–60]. На рис. 3 представлены изотерма ПН и прямая бинарной системы Cd–Sn.

По методике [50] построены прямые (2) и для других систем Pb–Bi [42, 58] и Cu–Pd [59] (табл. 3).

Здесь также можно говорить о справедливости уравнения (1) для экспериментальных изотерм ПН Cd–Sn, Cu–Pd и Pb–Bi с положительным отклонением изотерм ПН от аддитивной прямой (6). Хотя в системе Pd–Cu участвуют металлы другого типа, для нее также получена прямая типа (2).

Найденные значения β и F для систем Cd–Sn, Pd–Cu и Pb–Bi представлены в табл. 4. Здесь же приведены необходимые входные данные для расчетов изотерм ПН и других характеристик бинарных систем по (1).

Данные для системы Cd–Sn показывают удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных [60] изотерм ПН (рис. 3). При этом следует отметить, что найденные значения β для этих систем (Cd–Sn, Pd–Cu и Pb–Bi) оказались

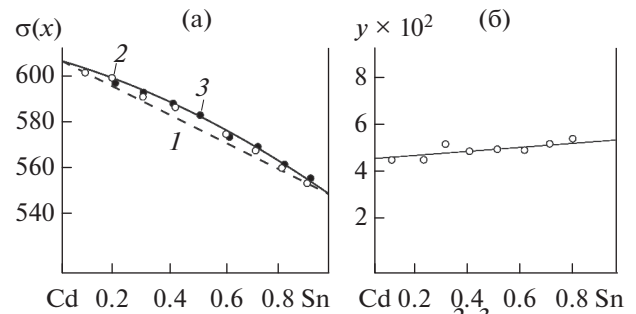


Рис. 3. Изотермы ПН бинарной системы Cd–Sn (а): 1 – аддитивная прямая, 2 – расчет по (1), 3 – эксперимент; (б) – экспериментальная прямая в обработке по (2).

Таблица 3. Экспериментальные данные изотерм ПН бинарных систем Cd–Sn и Pb–Bi

Система	x									T, К
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	
Cd–Sn [60]	545	516	492	480	463	450	443	432	425	723
Pb–Bi [42, 58]	416	410	403	397	392	386	380	375	369	773

Таблица 4. Значения σ_A и σ_B , ρ_A и ρ_B , β и F для трех систем

Система	σ_A	σ_B	ρ_A	ρ_B	β	F
Cd–Sn	610	530	8690	7260	76.9	1.8
Pd–Cu	1470	1300	8960	12000	65.7	3.53
Pb–Bi	420	360	11 300	9790	6.4	1.99

положительными в отличие от значений β для систем с отрицательным отклонением ПН от аддитивной прямой (6).

Таким образом, уравнение (1) также может быть использовано успешно для аналитического описания монотонных изотерм ПН p -металлов с положительными отклонениями от аддитивной прямой.

Расчет адсорбций компонентов в расплавах бинарных систем p -металлов. Расчет адсорбций компонентов проводится двумя способами.

1. В приближении идеальных растворов. Адсорбция второго компонента бинарной системы $A-B$ вычисляется по формуле [48]

$$\Gamma_B^N(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \times \left[\beta \frac{(F-1)(1-2x-(F-1)x^2)}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right]. \quad (7)$$

Значения β и F вычисляются по методике [50].

2. В приближении реальных растворов. Адсорбция второго компонента бинарного расплава вычисляется по формуле [53]

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{1}{\omega_m^\sigma(x)} \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (8)$$

где x – содержание (в молярных долях) компонента B в растворе.

Расчет поверхностных составов расплавов бинарных систем p -металлов. Расчет составов поверхностных растворов бинарных расплавов p -металлов также выполняется двумя способами:

1) в приближении идеальных растворов [57]

$$x_B^\omega = \frac{x + \frac{\bar{\omega}_A \Gamma_B^{(N)}}{n}}{1 + \frac{\bar{\omega}_A - \bar{\omega}_B \Gamma_B^{(N)}}{n}}; \quad (9)$$

2) в приближении реальных растворов [53]

$$x_B^\sigma = \frac{Fx}{1+(F-1)x}. \quad (10)$$

С уточнением параметра F и разработкой методики его определения [50] стало возможным использование точных формул (8) и (10) для расчета адсорбции и состава поверхности.

Расчет молярной поверхности $\omega_m^\sigma(x)$. Как видно из (8), для расчета адсорбции необходимо, кроме параметра F , знать и молярную площадь поверхностного раствора $\omega_m^\sigma(x)$. В расчетах $\omega_m^\sigma(x)$ принимается равенство $\omega_m^\sigma(x) \approx \omega_m(x)$, и для оценки $\omega_m(x)$ используется известное выражение для молярной поверхности [2, 5] раствора

$$\omega_m(x) = \frac{v}{n} (N_A)^{1/3} \left(\frac{M(x)}{\rho(x)} \right)^{2/3}, \quad (11)$$

где N_A – число Авогадро, $M(x) = M_A(1-x) + M_Bx$, M_A , M_B и $\rho(x)$ – молярные массы чистых компонентов и плотность расплава состава x .

Расчет $\omega_m(x)$ выполняется в приближении жесткого раствора [2], т.е. при $v = 1$ и $n = 1$.

Для удобства расчетов известные экспериментальные данные бинарных систем по плотности [56] обработаны методом наименьших квадратов и кривые $\rho(x)$ аппроксимированы уравнением

$$\rho(x) = \rho_A(1-x) + \rho_Bx + C(1-x)x, \quad (12)$$

где ρ_A и ρ_B – плотности чистых компонентов A и B системы в объеме расплава (табл. 5).

Таблица 5. Плотности металлов, используемых при вычислениях $\rho(x)$ по формуле (12)

Система	Ga–In		Sn–Tl		Sn–Pb	
ρ_i [56]	5978	7034	6910	11 160	6953	10734
T, K	473	473	623	623	573	573
Система	Sn–Bi		Tl–Bi		In–Pb	
ρ_i [56]	6953	11 160	11 160	10080	6916	10732
T, K	573	623	623	623	573	573
Система	Ga–Sn		Ga–Bi		In–Tl	
ρ_i [56]	5882	6918	5880	10080	6910	11 160
T, K	623	623	623	623	623	623
Система	In–Sb					
ρ_i [56]	6916	6530				
T, K	923	923				

Таблица 6. Значения C в (12) для некоторых систем

Система	Ga–Bi	In–Tl	Tl–Pb	Sn–Tl	Tl–Bi
C	2080	640	–120	–760	–1155

При этом значения C в уравнении (12) подбирались методом подгонки. Найденные таким образом значения коэффициента C для некоторых систем приведены в табл. 6. Для остальных C считаются равными нулю.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ АДсорбЦИЙ КОМПОНЕНТОВ И СОСТАВОВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ p -МЕТАЛЛОВ

В качестве примера на рис. 4, 5 представлены результаты расчетов изотерм адсорбции компонентов и составов поверхностей некоторых бинарных систем p -металлов.

Из сравнения результатов расчетов адсорбций вторых компонентов расплавов в приближениях идеальных (7) и реальных (8) растворов можно видеть значительные отличия (кривые 1 и 2, 3).

На рис. 5 представлены результаты расчетов изотерм поверхностных концентраций вторых компо-

нентов бинарных систем In–Tl и Cd–Sn, рассчитанные по формуле (9) (кривые 2) и (10) (кривые 3). Прямая 1 представляет содержание второго компонента в поверхностном слое расплава.

Из рис. 5а так же, как и в случае адсорбции (рис. 4), видно, что на состав поверхностного слоя значительно влияет параметр F . При больших F результаты, полученные по (7) и (8), а также по (9) и (10), существенно различаются. При малых F адсорбции поверхностно активных компонентов малы, а составы поверхностного слоя и объема близки друг другу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследований и аналитического описания изотерм ПН бинарных систем показывает, что изотермы ПН можно разделить на две группы: монотонные изотермы без особенностей и изотермы с особенностями. Для аналитического описания изотерм ПН первой группы предложено уравнение (1). Применение данного уравнения к бинарным системам щелочных металлов показало вполне удовлетворительные результаты независимо от степени идеальности систем. Уравнение (1) применено к системам p -металлов. Результаты проведенных исследований показали применимость уравнения (1) к монотонным изотермам ПН бинарных систем p -металлов. Вычислены значения параметров β и F бинарных систем Ga–In, Ga–Bi, Ga–Sn, Sn–Tl, Sn–Pb, Sn–Bi, In–Tl, In–Sb, In–Pb, Tl–Bi, Cd–Sn и Pb–Bi, Tl–Bi. Оказалось, что параметр β имеет отрицательный знак для систем с отрицательным отклонением изотермы ПН от аддитивной прямой, тогда как для изотерм ПН с положительным отклонением от аддитивной прямой β имеет положительный знак (Cd–Sn, Pd–Cu и Pb–Bi). Установлено, что экспериментальные монотонные изотермы ПН бинарных систем p -металлов, независимо от степени идеальности системы, также могут быть описаны с высокой точностью уравнением (1) во всей концентрационной области. При этом значения производной от кривой изотермы ПН также вычисляются с высокой точностью для любых составов.

Показано, что величина параметра F оказывает значительное влияние на характер перераспределения компонентов в системе. При малых F адсорбция поверхностно активного компонента мала, состав поверхностного слоя примерно такой же, что и состав в объеме. При этом результаты, полученные в приближениях идеальных и реаль-

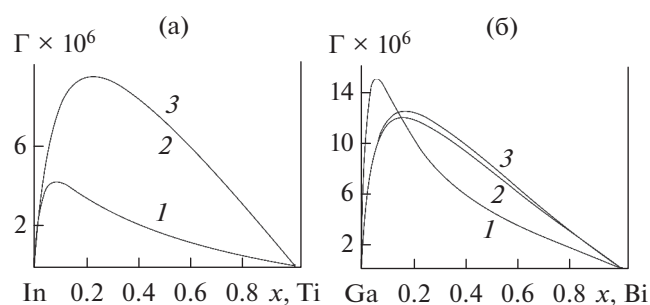


Рис. 4. Примеры расчетов изотерм адсорбций Tl и Bi в системах In–Tl (а) и Ga–Bi (б) в приближениях: 1 – идеальных растворов, по (7); 2 – реальных, по (8); 3 – (11).

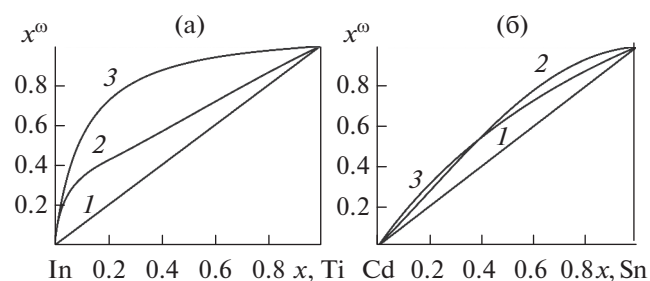


Рис. 5. Результаты расчетов изотерм поверхностного состава расплавов бинарных систем In–Tl (а) и Cd–Sn (б): 1 – $x^0 = x$; 2 – x^0 по (9); 3 – (10).

ных растворов, близки друг другу. При больших F адсорбция поверхностно активного компонента значительная, а составы поверхностного слоя и объема расплава существенно различаются.

Высокая точность получаемых с использованием уравнения (1) результатов позволит решить и обратную задачу – построить методику определения поверхностных характеристик монотонных бинарных систем, имея минимум входных данных: σ_A , σ_B – ПН чистых компонентов бинарной системы $A-B$ и двух расплавов $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ с составами x_1 и x_2 , определяемых с достаточной точностью по соответствующей методике. Такая методика может существенно сократить расходы чистых металлов, затрачиваемые на построение экспериментальных изотерм ПН, и сократить время, необходимое для проведения значительного объема экспериментальных работ, при сохранении точности получаемых результатов.

Преимуществами уравнения (1) являются простота, удобство практического применения, возможность определения параметров уравнения β и F прямо по данным экспериментов, высокая точность при описании изотерм поверхностных свойств бинарных расплавов, возможность описания поверхностных свойств расплавов при слабых ван-дер-ваальсовских, средних и сильных физических взаимодействиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит., 1957. 491 с.
2. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
3. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.
4. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, 1991. № 3(89)–4(90). 180 с.
5. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 280 с.
6. Еременко В.М., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. Аналитическое описание изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов. В кн.: Физическая химия неорганических материалов. В 3-х т. / Под ред. Еременко В.Н. Киев: Наукова думка, 1988. Т. 2. С. 104.
7. Egrý I., Ricci E., Novakovic R., Ozawa S. Surface Tension of Liquid Metals and Alloys – Recent Developments // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 159. P. 198.
8. Dogan A., Arslan H. An Investigation on Surface Tensions of Pb-free Solder Materials // Phil. Mag. 2016. V. 96(27). P. 1.
9. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Gerbeth G., Eckert S., Novakovic R. Surface Tension and Density of Liquid Bi–Pb, Bi–Sn, and Bi–Pb–Sn Eutectic Alloys // Surface Sci. 2011. V. 605. P. 1034.

10. Dogan A., Arslan H. Surface Tension Estimation of High Temperature Melts of the Binary Alloys Ag–Au // Phil. Mag. 2017. V. 97(31). P. 1.
11. Xi Zhao, Shuo Xu, Jing Liu. Surface Tension of Liquid Metal: Role, Mechanism, and Application // Front. Energy. 2017. V. 11(4). P. 535.
12. Красин В.П., Союстова С.И. Термодинамические параметры сплавов литий–олово, важные с точки зрения их использования в токамаках // ТВТ. 2019. Т. 57. № 2. С. 212.
13. Krasovskyy V., Naidich Y. Surface Tension and Specific Volume of Copper–Titanium Melts Measured by the Sessile Drop Method // J. Adhes. Sci. Technol. 2004. V. 18(4). P. 465.
14. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Семенченко В.К. Исследование поверхностного натяжения системы олово–золото // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т, 1965. С. 277.
15. Oleksiak B., Siwiec G., Blacha A., Lipart J. Influence of Iron on the Surface Tension of Copper // Arch. Mater. Sci. Eng. 2011. V. 44. Iss. 1. P. 3942.
16. Алчагиров Б.Б., Афаунова Л.Х., Таова Т.М., Архестов Р.Х., Коков З.А., Алчагирова Л.Г., Тлупова М.М. Расчет адсорбции в сплавах натрий–калий: учет активности компонентов // Вестн. Каб.-Балк. ун-та. Сер. Физ. науки. 2009. Вып. 12. С. 9.
17. Butler J. The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions // Proc. Royal Society A. 1932. V. 135. Iss. 827. P. 348.
18. Yadav S.K., Jha L.N., Jha I.S., Singh B.P., Koirala R.P., Adhikari D. Prediction of Thermodynamic and Surface Properties of Pb–Hg Liquid Alloys at Different Temperatures // Phil. Mag. 2016. V. 96. Iss. 18. P. 1909.
19. Mekler C., Kaptay G. Calculation of Surface Tension and Surface Phase Transition Line in Binary Ga–Ti System // Mat. Sci. Eng.: A. 2008. V. 495. P. 65.
20. Жуховицкий А.А. Поверхностное натяжение расплавов // ЖФХ. 1944. Т. 18. № 5/6. С. 214.
21. Guggenheim E.A. Statistical Thermodynamics of the Surface of a Regular Solution // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 150.
22. Hoar T.P., Melford D.A.A. The Surface Tension of Binary Mixtures Lead + Tin and Lead + Indium Alloys // Trans. Faraday Soc. 1953. V. 53. P. 315.
23. Попель С.И., Павлов В.В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов. В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд., 1965. С. 46.
24. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения многокомпонентных растворов. В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 5.
25. Ree T.S., Ree T., Eyring H. Significant Structure Theory of Surface Tension // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 524.
26. Eyring H., Jhon M.S. Significant Liquid Structures. N.Y.: Wiley, 1969.
27. Tanaka T., Hara S., Iida T., Hara S. Application of Thermodynamic Databases to the Evaluation of Surface Tensions of Molten Alloys, Salt Mixtures and Oxide Mixtures // Z. Metallkd. 1996. V. 87. P. 380.
28. Tanaka T., Hara S., Ogawa M., Ueda T. Thermodynamic Evaluation of the Surface Tension of Molten Salt

- Mixtures in Common Ion Alkali-Halide Systems // *Z. Metallkd.* 1998. V. 89. P. 368.
29. *Tanaka T., Hack K., Hara S.* Use of Thermodynamic Data to Determine Surface Tension and Viscosity of Metallic Alloys // *MRS Bull.* 1999. V. 24. P. 45.
 30. *Tanaka T., Hara S.* Application of Thermodynamic Databases to Evaluation of Interfacial Tension between Liquid Steels and Molten Slags // *Z. Metallkd.* 1999. V. 90. P. 348.
 31. *Хиля Г.П.* Проверка некоторых уравнений изотерм поверхностного натяжения реальных растворов на двойных металлических системах // Сб. науч. тр. / Под ред. Найдича Ю.В. и др. Киев: Наукова думка, 1982. С. 57.
 32. *Тупоридзе Н.И.* Поверхностное натяжение двойных металлических расплавов на основе меди // Сб. науч. тр. / Под ред. Найдича Ю.В. и др. Киев: Наукова думка, 1982. С. 136.
 33. *Кононенко В.И., Сухман А.И., Торокин В.В., Шевченко В.Т., Баусова Н.В., Семенов Е.В., Галактионов В.Н.* Поверхностное натяжение и молярные объемы расплавов алюминия с легкими редкоземельными металлами // Сб. науч. тр. / Под ред. Найдича Ю.В. и др. Киев: Наукова думка, 1982. С. 117.
 34. *Koirala R.P., Adhikari D., Singh B.P.* Surface Tension of Two Weakly Interacting Liquid Alloys // *J. BIBICHANA.* 2013. V. 9. P. 103.
 35. *Yeum K.S., Speiser R., Poirier D.R.* Estimation of the Surface Tensions of Binary Liquid Alloys // *Metall. Trans. B.* 1989. V. 208. P. 693.
 36. *Giuranno D., Novakovic R.* Surface and Transport Properties of Liquid Bi-Sn Alloys // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. P. 5533.
 37. *Koirala R.P., Yadav S.K., Singh B.P., Jha I.S., Adhikari D.* Assessment of Surface Tension and Viscosity of In-Zn Melt // *The Himalayan Physics.* 2017. V. 6–7. P. 15.
 38. *Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I.* Surface, Dynamic, and Structural Properties of Liquid Al-Ti Alloys // *Appl. Surface Sci.* 2012. V. 258. P. 3269.
 39. *Novakovic R., Ricci E., Giuranno D., Lanata T., Amore S.* Thermodynamics and Surface Properties of Liquid Bi-In Alloys // *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2009. V. 33. P. 69.
 40. *Gancarz T.* The Physicochemical Properties of Liquid Ga-Zn Alloys // *Fluid Phase Equilib.* 2017. V. 442. P. 119.
 41. *Costa C., Delsante S., Borzone G., Zivkovic D., Novakovic R.* Thermodynamic and Surface Properties of Liquid Co-Cr-Ni Alloys // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V. 69. P. 73.
 42. *Мехдиев И.Г.* Вывод уравнения изотермы поверхностного натяжения для бинарных растворов // *ЖФХ.* 2001. Т. 75. № 4. С. 749.
 43. *Kaptay G.* Improved Derivation of the Butler Equations for Surface Tension of Solutions // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 33. P. 10987.
 44. *Трифонов Н.А.* Известия сектора // *Физ. хим. анализа.* 1940. Т. 12. С. 103.
 45. *Попель С.И.* Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники, 1971. С. 250.
 46. *Еременко В.И., Василиу П.И.* Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения // *Укр. хим. журн.* 1972. Т. 38. № 2. С. 118.
 47. *Ухов В.Ф., Ченцов В.П., Ватолин Н.А.* Физическая химия поверхности расплава. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 121.
 48. *Калажиков З.Х., Зихова К.В., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Таова Т.М.* Расчет поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных металлических систем // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 3. С. 469.
 49. *Калажиков З.Х., Зихова К.В., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Хоконов Х.Б.* Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов сплавов бинарных систем *p*-металлов // *ТВТ.* 2012. Т. 50. № 6. С. 781.
 50. *Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х., Калажиков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б.* Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем // *Вестн. Казанск. технол. унта.* 2014. Т. 17. № 21. С. 1047.
 51. *Зихова К.В.* Расчет термодинамических характеристик поверхностей расплавов бинарных и тройных систем. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т, 2019. 128 с.
 52. *Шериева Э.Х.* Влияние адсорбции компонентов на поверхностное натяжение расплавов бинарных систем с устойчивыми химическими соединениями типа A_mB_n . Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т, 2020. 171 с.
 53. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. С. 396.
 54. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей / Под ред. Зорина З.М., Муллера В.М. М.: Мир, 1979. 568 с.
 55. *Калажиков З.Х., Калажиков Заур Х., Барагунова З.В., Калажиков Х.Х., Квашин В.А., Реуцкая Н.С., Хоконов М.А.* Поверхностные свойства расплавов бинарных систем щелочных металлов // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 3. С. 377.
 56. *Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б.* Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2011. 214 с.
 57. *Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Чочаева А.М.* Расчеты адсорбций компонентов, состава и толщины поверхностных слоев бинарных металлических растворов. Уч. мет. пособие. Нальчик: КБГУ, 2004. 58 с.
 58. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Спр. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
 59. *Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Дубинин Э.Л.* Поверхностное натяжение жидких сплавов Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Cu. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1969. С. 127.
 60. *Дадашев Р.Х., Кутуев Б.А., Бичуева З.И.* Концентрационная зависимость поверхностного натяжения некоторых двойных систем // *Теплофизические свойства вещества и материалов: Матер. докл. и сообщ. XI Рос. конф. Санкт-Петербург, 2005. Т. 1. С. 65.*