

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВАХ

С. И. ПОПЕЛЬ



Поверхностные явления в расплавах. Попель С.И. — М.: Металлургия, 1994. 440 с.

Приведены методы описания поверхностных свойств жидкостей на границе с насыщенным паром и другой конденсированной фазой. С привлечением модельного термодинамического метода обсуждены изотермы поверхностного и межфазного натяжения металлических, оксидных и солевых расплавов, оценены адсорбции компонентов и адгезия фаз. Рассмотрены электрохимические свойства границ раздела, процессы растекания расплавов по твердым и жидким поверхностям, капиллярной пропитки и сцепления частиц жидкими прослойками. Предназначена для исследователей и инженеров, работающих в области высокотемпературной физической химии, металлургии, силикатной технологии, а также студентам и аспирантам. Ил. 140. Табл. 21. Библиогр. список: 843 назв.

Издание финансировано Уральским государственным университетом, фирмой "Барботаж" и докт. техн. наук Мановым В.П.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Станислав Иосифович ПОПЕЛЬ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВАХ

Редактор издательства В.К.Полторацкая
Художественный редактор С.К.Девин
Технический редактор В.А.Лыкова, М.И.Терехова
Корректоры В.С.Колганова, И.М.Мартынова, Ю.И.Ковалева
Обложка художника Е.Н.Ханьжовой

Лицензия ЛР № 010157 от 04.01.92 Подписано в печать 23.08.94
Усл.печ.л. 26,46 Уч.-изд.л. 26,42 Усл.кр.-отт. 26,67
Формат бумаги 60×88 1/16 Бумага типографская № 2
Тираж 1000 экз. С-027 Заказ 1365 Изд. № 2413

Набрано в издательстве "Металлургия" оператором О.М.Лебедевой
Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"
119857 Москва, ГСП, Г-34, 2-й Обыденский пер., 14

Московская типография № 9
при Комитете Российской Федерации по печати
109033, Москва, ул. Волочаевская, 40

П 26020000 00-027 без объявления
040(01)—94

ISBN 5-229-01037-1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. Основные характеристики межфазных границ 6

Глава 1. Поверхностное натяжение однокомпонентных расплавов . 8

1.1. Модельно-термодинамические расчеты поверхностного натяжения жидкостей	8
1.2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры	21
1.3. Зависимость поверхностного натяжения от давления	22
1.4. Молекулярно-статистические теории поверхностного натяжения металлов	25
1.5. Другие соотношения для расчета σ	28
1.6. Толщина поверхностного слоя	31
1.7. Характеристика экспериментальных методов определения поверхностного натяжения расплавов	35
1.8. Результаты измерений и расчета поверхностного натяжения металлов	39
1.9. Поверхностное натяжение оксидов и солей	44
1.10. Оценка избыточных термодинамических функций вещества в поверхности	47

Глава 2. Аналитическое описание поверхностных свойств растворов 48

2.1. Адсорбция компонентов в растворах	48
2.2. Адсорбционное уравнение Гиббса и его применение	54
2.3. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора и температуры	58
2.4. Виды изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов	68
2.5. Концентрационная буферность поверхностного натяжения	71
2.6. Влияние химических реакций на вид изотерм поверхностного натяжения	73
2.7. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Температурная буферность	78
2.8. О критериях поверхностной активности компонентов	80
2.9. Приближенный расчет поверхностного натяжения растворов	81
2.10. Приближенные расчеты адсорбции в многокомпонентных растворах	88
2.11. Связь поверхностного натяжения с работой выхода электрона	90

Глава 3. Результаты экспериментального определения поверхностного натяжения металлических растворов 92

3.1. Поверхностное натяжение амальгам	92
3.2. Влияние различных компонентов на поверхностное натяжение галлия	95
3.3. Влияние металлов на поверхностное натяжение алюминия	96
3.4. Влияние компонентов на поверхностное натяжение железа	97
3.5. Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем	105
3.6. Оценка размеров адсорбирующихся частиц	112
3.7. Трехкомпонентные и более сложные металлические расплавы	114
3.8. Зависимость поверхностного натяжения от температуры	118
3.9. Сплавы металлов с серой, селеном и теллуром	119
3.10. Поверхностное натяжение технических сплавов	120

© Попель С.И., издательство
"Металлургия", 1994

Глава 4. Поверхностное натяжение двух- и многокомпонентных оксидных, сульфидных и солевых расплавов 121

4.1. Оксидные расплавы	122
4.2. Сульфиды	132
4.3. Расплавы солей	134

Глава 5. Свойства границ раздела металлов с оксидными, солевыми и металлическими расплавами 142

5.1. Термодинамическое рассмотрение	142
5.2. Молекулярно-статистические уравнения	152
5.3. Экспериментальные методы определения межфазного натяжения	154
5.4. Опытные данные	157

Глава 6. Электрохимические свойства границ раздела металлов с оксидными и солевыми расплавами 190

6.1. Электрокапиллярные кривые и их анализ	191
6.2. Экспериментальные методы снятия ЭКК	200
6.3. Анализ экспериментальных данных	207

Глава 7. Электрокапиллярное движение капель металла и штейна в оксидных и солевых расплавах 222

7.1. Сущность явления	222
7.2. Математическое описание	223
7.3. Движение капель металла в электролитах в гравитационном и электрическом полях	230
7.4. Экспериментальные методы исследования электрокапиллярных движений (ЭКД)	232
7.5. Результаты экспериментального изучения электрокапиллярных движений	235
7.6. Применение электрокапиллярного эффекта для регулирования размеров металлических капель, формирующихся в электролите	243
7.7. Научное и практическое значение ЭКД	245

Глава 8. Границы раздела трех фаз (статика) 247

8.1. Растекание одного расплава по поверхности другого	247
8.2. Свойства границ раздела расплавов с твердыми фазами	250
8.3. Влияние промежуточных пленок на адгезию фаз	254
8.4. Методы определения углов смачивания	257

Глава 9. Кинетика растекания расплавов по твердым и жидким поверхностям и кинетика смачивания 273

9.1. Механизм распространения жидкости по твердой поверхности	274
9.2. Причины растекания и возможные режимы процесса	276
9.3. Общее уравнение растекания	287
9.4. Учет массообмена между расплавом и подложкой	290
9.5. Растекание расплавов в различных внешних полях	292
9.6. Методы экспериментального определения скоростей растекания и смачивания	294
9.7. Опытные данные	300
9.8. Кинетика смачивания	319

Глава 10. Пропитка капиллярно-пористых тел расплавами 321

10.1. Термодинамический анализ	321
10.2. Кинетические уравнения	325
10.3. Экспериментальные методы определения скоростей пропитки	337
10.4. Опытные данные	339
10.5. Пропитка при наличии градиента температур	353

Глава 11. Сцеplение твердых частиц жидкими манжетами 354

11.1. Природа сил и их математическое определение	355
11.2. Методы экспериментального определения капиллярных сил	363
11.3. Экспериментальная проверка уравнений	366
11.4. Капиллярные силы, создаваемые манжетами солевых и оксидных расплавов	367
11.5. Капиллярные силы, создаваемые манжетами металлических расплавов	370
11.6. Притяжение частиц манжетами расплавов в жидкой среде	372
11.7. Капиллярное взаимодействие частиц, плавающих на поверхности жидкости	375

Приложение 1. Сводка основных уравнений, выражающих зависимость поверхностного натяжения растворов от состава и температуры 379

Приложение 2. Изотермы поверхностного натяжения бинарных металлических систем 384

Библиографический список 394

ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

В объеме конденсированных фаз любая частица (атом, ион, молекула) находится в силовом поле окружающих ее соседей. В изотропной среде за промежуток времени большой по сравнению с периодом колебаний частиц это поле симметрично по всем направлениям. На поверхности раздела фаз поле асимметрично: притяжение частиц со стороны одной фазы не уравновешивается полностью притяжением соседней. Под действием результирующей силы, направленной нормально к поверхности, частицы преимущественно втягиваются в объем фазы. Если атом B (рис.) начнет удаляться с поверхности, то между соседними атомами A и C появятся силы притяжения, вызывающие самопроизвольное сокращение поверхности. Эти тангенциальные силы, вызывающие сокращение поверхности, относятся к единице длины отрезка, перпендикулярного перемещению, и называют *поверхностным натяжением* γ (Н/м).

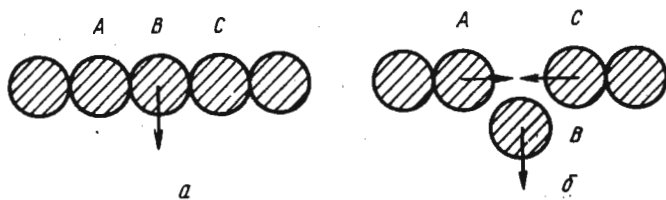


Схема сил и перемещений атомов, ведущих к сокращению поверхности

Увеличение поверхности раздела фаз на $d\omega$ сопровождается затратами работы — δA против сил межчастичного притяжения. При обратимом изотермическом ($T = \text{const}$) увеличении поверхности эта работа численно равна возрастанию свободной энергии системы на dF_ω (при постоянном объеме V) и энергии Гиббса на dG_ω (при постоянном давлении p). Избыточная свободная энергия, отнесенная к единице поверхности, равна, мДж/м²:

$$\sigma = (dF_\omega / d\omega)_T, \quad \nu = (\delta G_\omega / d\omega)_T, \quad p \quad (1)$$

является одной из основных характеристик границы раздела фаз. В изотропных средах (жидкости, стекла, аморфные вещества) величина γ не зависит от направления и численно равна σ , поэтому обычно свободную энергию единицы поверхности для краткости называют *поверхностным натяжением*. отождествление этих понятий для изотропных сред вошло в научную и техническую литературу. Однако оно недопустимо для кристаллов, так как поверхностное натяжение является величиной тензорной, а свободная энергия — скалярной.

Когда речь идет об изотропных средах, и в данной монографии величина σ (мДж/м²) называется *поверхностным натяжением*. Работу обратимого изотермического разделения столбика жидкости сечением в 1 м² на две части с образованием 2 м² поверхности называют *работой когезии* или *когезией* W_K . Очевидно $W_K = 2\sigma$. Таким образом, поверхностное натяжение характеризует прочность сцепления частиц в данной фазе. Причем увеличение свободной энергии системы при образовании единицы поверхности (м²) складывается из возрастания внутренней энергии ΔU_ω и обусловленного этим изменения в упорядочении частиц,

вызывающего возрастание энтропии ΔS_ω : $\sigma = \Delta U_\omega - T\Delta S_\omega$. На границе раздела двух конденсированных фаз имеется избыток энергии со стороны каждой из них σ' и σ'' , а результирующая избыточная свободная энергия: $\sigma_{1,2} = \sigma' + \sigma''$. Чтобы подчеркнуть зависимость этой энергии от составов обеих фаз, ее называют *межфазной свободной энергией*. Для изотропных сред межфазную энергию также называют *межфазным натяжением*.

Работу обратимого изотермического разделения двух фаз, отнесенную к единице поверхности их раздела, называют *работой адгезии* или *адгезией* W_a . Если до разделения фаз избыточная свободная энергия единицы поверхности равна $\sigma_{1,2}$, а после разделения появятся две поверхности: первой фазы, свободная энергия которой на границе с насыщенным паром σ_1 , и второй — с насыщенным паром σ_2 , то адгезия фаз, равная увеличению свободной энергии, определяется равенством:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (2)$$

Величины σ_1 и σ_2 в этом уравнении характеризуют поверхностное натяжение (свободную энергию) взаимно насыщенных фаз. Межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ может быть как меньше, так и больше поверхностного натяжения каждой из взаимно насыщенных жидкостей σ_1 и σ_2 . Определяется это не только значениями σ_1 и σ_2 , но согласно приведенному выше равенству, и величиной адгезии фаз. Поскольку при заданных температуре и объеме процессы самопроизвольного протекания в сторону убыли свободной энергии $dF_\omega = d(\sigma\omega) \leq 0$ или $\sigma d\omega + \omega d\sigma \leq 0$, то при $\sigma = \text{const}$ любой процесс сопровождается самопроизвольным сокращением поверхности $d\omega \leq 0$, а при фиксированной поверхности ($\omega = \text{const}$) $d\sigma \leq 0$, т.е. перераспределение различных частиц между объемом и поверхностным слоем фазы осуществляется так, чтобы избытки энергии σ_1 , σ_2 и $\sigma_{1,2}$ были по возможности малыми. Сказанное приводит к тому, что в растворах составы пограничных слоев в общем случае отличны от составов равновесных фаз в объеме. Вещества, вызывающие снижение поверхностного натяжения, имеют повышенную концентрацию в поверхности. Их называют *поверхностно- или капиллярно-активными*. Вещества, вызывающие повышение поверхностного натяжения, имеют на границе более низкую концентрацию, чем в объеме. Их называют *поверхностно- или капиллярно-инактивными*. Отличие поверхностных концентраций от глубинных характеризуется адсорбцией Γ_i (моль/см²).

Неэквивалентный переход частиц из одной фазы в другую, например, из металла в оксидный или солевой расплав, различная их адсорбция и другие процессы порождают накопление избыточных электрических зарядов одного знака на поверхности металла плотностью $\pm q$ и противоположного $\mp q$ — со стороны электролита. С появлением двойного электрического слоя электрические потенциалы фаз становятся различными, поэтому границу раздела фаз уподобляют конденсатору с определенным скачком потенциала ϕ и емкостью c .

Таким образом, поверхностные слои характеризуются совокупностью свойств: γ , σ , U^ω , S^ω , $\sigma_{1,2}$ (σ' , σ''), Γ_i (Γ_i^s , Γ_i^l), W_a , c , ϕ . На границе раздела трех фаз к этим характеристикам добавляются еще углы смачивания ν . Эти свойства взаимосвязаны, и изменение одного может влиять на значения других. Например, изменение потенциала ϕ вызывает увеличение или снижение плотности заряда q , адсорбции веществ, межфазного натяжения и адгезии фаз. Отмеченные избытки энергии, массы и других свойств при небольших перегревах над температурой ликвидуса сосредоточены обычно в слоях толщиной 10^{-8} – 10^{-7} см. Даже в массивных фазах нельзя объяснить многие процессы, не учитывая поверхностных свойств. С повышением дисперсности систем возрастает доля частиц, находящихся на границах раздела, а вместе с ней повышается и роль поверхностных

свойств. Начиная с размеров частиц порядка $\leq 10^{-5}$ см, указанные свойства, а не объемные, начинают определять поведение систем. Дальнейшее выявление связей поверхностных свойств с особенностями строения веществ, а также связи поверхностных свойств с объемными, интересно в научном плане и необходимо для анализа процессов в металлургии, сварке, химической и силикатной технологии. Раскрытию этих связей и исследованию поверхностных свойств расплавов посвящено большое число статей. Их обобщение и систематизация составляют основное содержание данной монографии. В ней изложен, в частности, модельно-термодинамический вариант теории поверхностных явлений, развиваемый в Уральском политехническом институте под руководством автора, обобщены опытные данные по поверхностным свойствам металлических и оксидных расплавов, и дано приложение результатов к анализу процессов растекания расплавов по поверхностям, капиллярной пропитки пористых тел, сцепления твердых частиц прослойки расплавов, отрыва и движения металлических капель в оксидных расплавах в электрическом поле. Анализ этих вопросов будет способствовать скорейшему совершенствованию процессов получения металлов, созданию композиционных материалов, защиты изделий от коррозии.

Глава 1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

Величины поверхностного натяжения жидкостей сравнительно давно привлекают к анализу различных процессов. Разработано большое число методов его экспериментального определения, и для многих жидкостей получены надежные данные. Значительно меньшие успехи в теоретических расчетах натяжения, хотя известно немало попыток выразить его через физические константы атомов и молекул (размеры частиц, потенциалы межатомного взаимодействия) или через термодинамические свойства (теплоты испарения, свободную энергию и молярные поверхности). Сдерживаются расчеты главным образом тем, что в общем случае неизвестны изменения в распределении атомов и валентных электронов, а следовательно, и энергии взаимодействия при выходе частиц в поверхностный слой, поэтому теоретически удастся найти лишь приближенные значения σ . Ниже рассматриваются некоторые методы таких расчетов.

1.1. Модельно-термодинамические расчеты поверхностного натяжения жидкостей

Расчет по теплотам испарения

В первых работах [1–4] выражали поверхностное натяжение жидкостей через теплоты испарения. Теплота испарения моля вещества из большого объема при $p = \text{const}$ равна изменению энтальпии ΔH . При испарении такого же количества жидкости из поверхностного слоя $\Delta H_{\text{п}}$ она оказывается меньшей. Если число соседей у частицы, расположенной в объеме фазы, Z^V , а в поверхности — Z^{ω} , то, учитывая взаимодействие только ближайших соседей и допуская аддитивность энергии связи,

можем записать $\Delta H^{\omega} = (Z^{\omega}/Z^V)\Delta H$. Разность этих теплот $\Delta H - \Delta H^{\omega}$ определяет изменение энтальпии при выводе моля вещества из объема жидкости в поверхностный слой, т.е. избыточную энтальпию поверхности H_{ω} , обусловленную недостающими связями у каждой частицы. Эту величину, отнесенную к молярной поверхности ω , приравнивали к поверхностному натяжению, т.е. принимали

$$\sigma = \left[1 - \frac{Z^{\omega}}{Z^V} \right] \frac{\Delta H}{\omega} = \alpha_U \frac{\Delta H}{\omega}. \quad (1.1)$$

Величину $\alpha_U = (Z^V - Z^{\omega})/Z^V$, характеризующую долю недостающих связей у частицы в поверхности по сравнению с объемом, в первом приближении находят, используя квазикристаллические модели жидкости. Например, в модели простой кубической структуры каждый атом имеет 6 соседей в объеме и 5 в поверхности, поэтому $\alpha_U = (6-5)/6 = 0,167$. В гранцентрированной кубической структуре $Z^V = 12$, а Z^{ω} для густозаселенной грани равно 9 и $\alpha_U = 0,25$. Однако строение жидкостей отлично от квазикристаллического [5, 6]. Можно отметить лишь близость координационных чисел (к.ч.) в жидком и твердом состоянии металлов с плотной структурой предплавления и в других простых жидкостях. У рыхлых металлов (Si, Ge, Sn, Bi) координационные числа при плавлении существенно возрастают [7–8]. При перегреве над температурой ликвидуса расположение атомов обычно приближается к случайной упаковке сфер, поэтому для более точных расчетов σ необходимо использовать к.ч. и потенциал межатомного взаимодействия в жидкостях, но этот подход разработан еще слабо. В разделе (1.3) рассмотрены некоторые уточнения в определении α_U . Для расчета молярной поверхности ω также требуется определенное допущение о толщине поверхностного слоя и о заполнении его атомами. Располагая атомы в виде монослоя по модели, приведенной на рис. 1.1, а, имеем $\omega = N_A d^2$ (N_A — число Авогадро; d — диаметр атома). Выражая диаметр через молярный объем V для этой модели $d = (V/N_A)^{1/3}$, получим $\omega = N_A^{1/3} V^{2/3}$. При ином расположении атомов, например, модель б (см. рис. 1.1) поверхность окажется несколько другой. Наряду с этим у каждой жидкости имеется своя доля мест,

влияет на потенциальную, термодинамические свойства вещества (внутреннюю энергию U , энтропию S , свободную энергию F , энергию Гиббса G и др.) можно представить в виде суммы двух слагаемых: энергии (энтропии) идеальной системы, составленной из невзаимодействующих частиц, которая при данном давлении и температуре занимает такой же объем, что и реальная (соответственно $U_{ид}$; $S_{ид}$; $F_{ид}$; $G_{ид}$), и энергии (энтропии) взаимодействия ($U_{вз}$; $S_{вз}$; $F_{вз}$; $G_{вз}$);

$$\left. \begin{aligned} U &= U_{ид} + U_{вз}; \quad S = S_{ид} + S_{вз} \\ F &= F_{ид} + F_{вз}; \quad G = G_{ид} + G_{вз} \end{aligned} \right\} \quad (1.7)$$

Каждая из этих функций имеет четкий физический смысл и может быть сравнительно легко рассчитана. Например, $U_{вз}$ характеризует среднюю потенциальную энергию межчастичного взаимодействия и может быть рассчитана по теплоте испарения. Для этого выразим изменение внутренней энергии при испарении жидкости равенством $\Delta U_{исп} = U_{пар} - U_{ж} = (U_{ид} + U_{вз})_{пар} - (U_{ид} + U_{вз})_{ж}$. Ограничиваясь случаем, когда пар можно считать идеальным газом, имеем:

$$\begin{aligned} (U_{вз})_{пар} &= 0; \quad (U_{ид})_{пар} = (U_{ид})_{ж}; \quad (U_{вз})_{ж} = -\Delta U_{исп} = \\ &= -\Delta H_{исп} + RT. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Энтропия взаимодействия характеризует ограниченность возможных положений центров частиц в жидкости по сравнению с их расположением в идеальном газе, занимающем при данной температуре тот же объем. Ее можно оценить по отношению свободного объема V_c к молярному объему жидкости $V_{ж}$ [16]:

$$S_{вз} = R \ln(V_c/V_{ж}). \quad (1.9)$$

Свободный объем определяется той частью пространства, в пределах которой могут перемещаться центры частиц. Вследствие проявления сил отталкивания он составляет некоторую долю от общего объема. В пределах применимости уравнения Ван-дер-Ваальса эта доля при $p = 10^5$ Па оказывается близкой к 0,1 [16], т.е.

$$V_c/V_{ж} \approx 0,1; \quad S_{вз} = -2,3R = -19,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

В общем случае энтропию взаимодействия можно выразить через независимые параметры системы. Для этого воспользуемся определительным уравнением $S_{вз} = S_{ж} - S_{ид}$. Прибавляя к правой части энтропию насыщенного пара $S_{пар}$ и вычитая ее, получаем: $S_{вз} = (S_{ж} - S_{пар}) - (S_{ид} - S_{пар})$, учитывая далее, что при равновесии $S_{пар} - S_{ж} = \Delta H/T$, и считая пар идеальным газом, можем записать: $S_{пар} - S_{ид} = R \ln(V_{п}/V_{ж}) = R \ln(RT/pV_{ж})$ (p — давление насыщенного пара при температуре T), тогда

$$S_{вз} = R \ln(RT/pV_{ж}) - (\Delta H/T). \quad (1.10)$$

Свободная энергия взаимодействия $F_{вз}$ определяется работой обратимого изотермического снятия всех межатомных связей в моле вещества. Поскольку функции взаимодействия подчиняются тем же уравнениям, что и обычные термодинамические свойства, то $F_{вз} = U_{вз} - TS_{вз}$, или с учетом соотношений (1.8) и (1.10):

$$F_{вз} = RT[1 - \ln(RT/pV_{ж})]. \quad (1.11)$$

Если пар заметно отклоняется от законов идеального газа, то $(F_{вз})_{п} \neq 0$. В этом случае изменение свободной энергии взаимодействия при испарении моля вещества $\Delta F_{вз} = (F_{вз})_{п} - (F_{вз})_{ж}$ можно определить из равенства: $\Delta F_{вз} = \Delta F_{исп} - \Delta F_{ид}$. Поскольку $\Delta F_{исп} = -p(V_{п} - V_{ж})$ определяется давлением насыщенного пара p и молярными объемами пара $V_{п}$ и жидкости $V_{ж}$, а $\Delta F_{ид} = -RT \ln(V_{п}/V_{ж})$, то изменение свободной энергии взаимодействия при испарении моля вещества:

$$\Delta F_{вз} = p(V_{ж} - V_{п}) + RT \ln(V_{п}/V_{ж}). \quad (1.12)$$

*Расчет поверхностных свойств
по свободной энергии взаимодействия*

В равновесном состоянии системы кинетическая энергия частицы, приходящаяся на каждую степень свободы в объеме

фазы и в поверхностном слое одинаковы, поэтому при неизменном числе степеней свободы одинаковые и идеальные составляющие $U_{ид}$, $S_{ид}$, $F_{ид}$. Все изменение свойств при формировании поверхности обусловлено изменением функций взаимодействия. В частности, изменение свободной энергии $\Delta F_{вз}$ при образовании поверхности определяется работой против сил межчастичного взаимодействия. Когда энергией взаимодействия частиц в паре можно пренебречь, то поверхностное натяжение определяется только изменением свободной энергии взаимодействия при выводе частиц из объема конденсированной фазы в поверхностный слой, отнесенным к единице поверхности. Считая, что вследствие отключения части связей при выводе атомов в поверхностный слой, избыток свободной энергии взаимодействия в поверхности $(F_{вз})_{\omega}$, подобно внутренней, составляет часть α_F от объемной $F_{вз}$, можем записать:

$$\sigma = -\alpha_F(F_{вз}/\omega). \quad (1.16)$$

Величины $F_{вз}$ и $U_{вз}$ — отрицательные. Заменяя $F_{вз}$ из уравнения (1.11) и ω из равенства (1.2), получим:

$$\sigma = \alpha_F \frac{RT \left(\ln \frac{RT}{pV_{ж}} - 1 \right)}{f N_A^{1/3} V_{ж}^{2/3}}. \quad (1.17)$$

Когда давление пара велико и его нельзя считать идеальным газом, то при расчете поверхностного натяжения необходимо учитывать также вклад в поверхностную свободную энергию взаимодействия частиц в паре. В этом случае свободная энергия взаимодействия моля вещества в поверхности: $(F_{вз})_{\omega} = (1 - \alpha_F)(F_{вз})_{ж} + \alpha_F(F_{вз})_{п}$, а ее избыточное значение над энергией взаимодействия в объеме жидкости:

$$(F_{вз})_{\omega} = (F_{вз})_{\omega} - (F_{вз})_{ж} = \alpha_F[(F_{вз})_{п} - (F_{вз})_{ж}].$$

Свободная энергия единицы поверхности, отождествляемая с натяжением:

$$\sigma = -(F_{вз})_{\omega}/\omega \quad (1.18)$$

или с учетом уравнений (1.2) и (1.12):

$$\sigma = \alpha_F \frac{RT \ln(V_{п}/V_{ж}) - p(V_{п} - V_{ж})}{f N_A^{1/3} V_{ж}^{2/3}}. \quad (1.19)$$

В общем случае, пока не прибегают к модельному определению ω , отношение $F_{вз}^{(\omega)}/\omega$ не зависит от толщины поверхностного слоя, поэтому уравнение (1.18) является общим. В равенстве (1.19) при указанных выше значениях коэффициента f молярная поверхность определена для монослоя. Ее уменьшение по мере приближения к критической температуре, обусловленное утолщение поверхностного слоя, можно учитывать соответствующим изменением множителя f . В частности, в соединениях, молекулы которых образует в расплаве $2N_A$ частиц, множитель $f_1 = 2^{1/3}f$. Утолщение поверхностного слоя вызовет и соответствующее изменение коэффициента α_F . Надежность значений σ , найденных из уравнений (1.17) и (1.19), определяется достоверностью данных по давлениям паров p ; молярных объемов жидкости $V_{ж}$ и пара $V_{п}$, используемых при расчетах, а также корректностью определения коэффициентов α_F и f . Поскольку величины $U_{вз}$, $S_{вз}$ и $F_{вз}$ являются термодинамическими, а расчеты коэффициентов α_U ,

α_F обычно базируются на определенных моделях строения вещества, то рассмотренные уравнения называют модельно-термодинамическими.

В первых расчетах [12, 13] коэффициент α_F принимали равным α_U . Однако в поверхностном слое движение частиц стеснено в двух направлениях вместо трех в объеме [17], и энтропия взаимодействия здесь составляет $\approx 2/3$ от объемной, поэтому $(S_{вз})_{\omega} = -1/3 S_{вз}$ и $\alpha_S = 1/3$, т.е. в общем случае α_S может не совпадать с α_U . Точнее отыскивать коэффициент α_F из соотношения:

$$\alpha_F F_{вз} = \alpha_U U_{вз} - \alpha_S T S_{вз} \quad (1.20)$$

по известным значениям α_U , α_S , $F_{вз}$, найденным из уравнения (1.11) и $S_{вз}$ из равенства (1.10). В общем виде уравнения (1.16)–(1.19) справедливы для любых жидкостей: молекулярных, ионных, металлических. Специфика жидкости

сказывается лишь при расчете коэффициентов α и молярных поверхностей ω . Во многих случаях не выполняется аддитивность энергии связей, особенно в ионных расплавах и вследствие слабого изменения с расстоянием энергии электростатического притяжения существенно возрастает доля межмолекулярного взаимодействия в поверхности, поэтому остановимся на расчете α_U подробнее. Прежде всего, оценим доли электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействий в поверхностной энергии ионных расплавов [14]. Примем распределение ионов в расплаве таким же, как в кристалле NaCl. Энергия электростатического взаимодействия любого иона в объеме фазы со всеми ионами моля вещества $U_e = Me^2/r$ (M — постоянная Маделунга; e — заряд иона; r — расстояние между ближайшими ионами). Если разделить расплав подобно кристаллу по грани (100), то поверхностная энергия, приходящаяся на каждую единицу площади обеих половин, по расчетам Маделунга ([18], с. 110) $2U_e^\omega = 0,0520e^2/a^3$, где $a = 2r$, а на площадь, приходящуюся на каждый атом в этой грани $U_e^\omega = 0,0325e^2/r$ [18]. При значении постоянной Маделунга для кристаллов типа NaCl, равном 1,748, доля поверхностной энергии составит $\alpha_e = U_e^\omega/U_e = (0,0325e^2/r)/(1,748e^2/r) = 0,0186$. Межмолекулярное взаимодействие характеризуется аддитивностью энергии связи. При выводе в поверхность он теряет одного соседа из шести (для грани 100), следовательно, $\alpha_b = (6-5)/6 = 0,167$, а отношение $\alpha_b/\alpha_e = 0,167/0,0186 \approx 9$, поэтому в принятых допущениях для простейших ионных расплавов

$$\alpha_U = (1 + 8\beta)\alpha_e, \quad (1.21)$$

где $\beta = \frac{U_b}{U_e + U_b}$ — доля ван-дер-ваальсового взаимодействия в общей энергии электростатических U_e и межмолекулярных U_b связей. При расчете молярной поверхности расплавов типа NaCl необходимо учитывать, что в моле вещества содержится $2N_A$ ионов, поэтому $\omega = f(2N_A)^{1/3}V^{2/3} \approx 1,26fN_A^{1/3}V^{2/3}$.

Если пар состоит из молекул типа NaCl, а расплав из ионов, то $(F_{вз})_{\Pi} \neq 0$, и в первом приближении

$$\frac{(F_{вз})_{\text{ж}}}{(F_{вз})_{\Pi}} = M. \text{ Преобразуем это уравнение к виду:}$$

$$(F_{вз})_{\text{ж}} = \frac{M}{M-1} [(F_{вз})_{\text{ж}} - (F_{вз})_{\Pi}] = \frac{M}{M-1} \Delta F_{вз} = \frac{M}{M-1} (\Delta F - \Delta F_{\text{ид}}). \quad (1.22)$$

Изменение свободной энергии при испарении моля вещества $\Delta F = -RT$. При определении $\Delta F_{\text{ид}}$ учтем, что в отсутствие межчастичных связей имели бы $2N_A$ невзаимодействующих частиц как в жидкости, так и в паре, следовательно,

$$\Delta F_{\text{ид}} = -2RT \ln \frac{V_{\Pi}}{V_{\text{ж}}} = -2RT \ln(RT/pV_{\text{ж}}), \text{ где } p - \text{давление насыщенного пара. Подставляя } \Delta F \text{ и } \Delta F_{\text{ид}} \text{ в равенство (1.22), получим:}$$

$$-(F_{вз})_{\text{ж}} = \frac{2M}{M-1} RT \left[\ln \frac{RT}{pV_{\text{ж}}} - \frac{1}{2} \right], \quad (1.23)$$

и для расчета поверхностного натяжения простейших ионных расплавов уравнение (1.17) преобразуем к виду:

$$\sigma = 0,0186(1 + 8\beta) \frac{1}{1,26} \cdot \frac{2M}{M-1} \times \frac{RT[\ln(RT/pV_{\text{ж}}) - 1/2]}{fN_A^{1/3}V_{\text{ж}}^{2/3}}. \quad (1.24)$$

Изменяя постоянную Маделунга, можем распространить это уравнение и на другие упорядочения ионов в расплаве. В расчете параметра α_U для металлов и других жидкостей с короткодействующим взаимодействием, обладающим сферической симметрией, имеется несколько подходов. В.В.Павлов рассчитал α_U [14] в предположении, что жидкость представляет собой непрерывную среду, а энергия межчастичного взаимодействия $U_{вз}$ изменяется с расстоянием по закону:

$$U = -(A/r^6) + (B/r''), \quad (1.25)$$

где A и B — постоянные.

Разделим все пространство, окружающее частицу, выбранную в качестве центральной, на три части: поверхностный слой толщиной $2r_0$, содержащий данную частицу, радиуса r_0 и два полупространства A и A' бесконечной протяженности, лежащие по одну и другую стороны от плоского слоя B . Энергию взаимодействия выбранной частицы со всеми частицами областей A , B и A' обозначим соответственно U_A , U_B и $U_{A'}$. Очевидно, что для любой частицы суммарная энергия связи $U_V = 2U_A + U_B$. При рассмотрении границы раздела конденсированной фазы с вакуумом $U_{A'} = 0$ и избыточная

энергия $U_\omega = |U_A| = \frac{U_V - U_B}{2}$. В соответствии с этим величина α_U , характеризующая долю избыточной энергии в поверхности $\alpha_U = \frac{U_V - U_B}{2U_V}$. При расчете значений U_V и U_B учтем, что энергия взаимодействия выбранной молекулы со всеми другими, расположенными в шаровом слое радиуса r и толщиной dr , $dU = U(r)\rho_0 4\pi r^2 dr$, где $\rho_0 = \text{const}$ — плотность атомного распределения. Тогда $U_V = \int_r^\infty U(r)\rho_0 4\pi r^2 dr$,

а энергия взаимодействия выбранной молекулы с частицами поверхностного слоя B , толщиной $2r_0$ $U_B = \int_{r_1}^\infty U(r)\rho_0 4\pi r r_0 dr$.

Определив соотношение между A и B из условия, что при равновесии $\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 0$ (при $r = r_0$) и найдя r_1 из уравнения $U(r_1) = 0$ после вычисления интегралов, получим $\alpha_U = 0,31$.

Поскольку функция распределения атомов $\rho_0 = \text{const}$ далека от реальности, М.Шац выполнил аналогичные расчеты для дискретного размещения частиц [19]. Для полной упаковки с координационным числом $k_4 = 12$, учитывая взаимодействие ближайших соседей, он получил значение $\alpha_U = 0,316$, т.е. близкое к предыдущему. Для ОЦК-подобной структуры $\alpha_U = 0,290$, а для простой кубической — 0,179. В

предыдущих выводах не учитывали наличия вакансий и дырок в жидкости. Предполагалось, что все вакансии заняты атомами, и в поверхность выходят грани, наиболее плотно заполненные атомами [21]. Однако даже у металлов с плотными структурами предплавления координационные числа в расплаве оказываются меньшими 12, поэтому В.Н.Кожурков [20] попытался учесть различия в работе выхода в поверхность атома данной грани в зависимости от того, где около него локализуется вакансия: со стороны пара, в монослое или со стороны второго слоя. В частности, выход в поверхность атомов, лежащих в сечении $\{110\}$ у металлов с ОЦК структурой предплавления связан с удалением двух ближайших соседей и двух, отстоящих на расстоянии $r_2 = 1,15r_1$, поэтому для данной грани с учетом распределения валентностей между ближайшими и отдаленными соседями по Полингу [22]: $\alpha_U = (4v - z)/12v$, где v — валентность металла по Полингу; z — число валентных электронов, приходящихся на ближайшую сферу радиуса r_1 . Принимая для грани $\{110\}$ коэффициент упаковки $f = 1,12$, имеем:

$$\sigma = \frac{[(4v - z)/12v] U_{B3} - 1/3TS_{B3}}{1,12N_A^{1/3}V_{\text{ж}}^{2/3}}$$

или после подстановки значений U_{B3} и S_{B3} из соотношений (1.8) и (1.10)

$$\sigma = \frac{RT \left[\ln \frac{RT}{pV_{\text{ж}}} + \frac{z}{12v} - 1 \right] + \frac{z}{4v} \Delta H}{3,36N_A^{1/3}V_{\text{ж}}^{2/3}}. \quad (1.26)$$

Результаты расчета σ по уравнению (1.26) сопоставлены в табл. 1.1 с опытными данными и удовлетворительно представляются линией в координатах $\sigma - (G_{B3}/\omega)$, которую можно представить уравнением [20]:

$$\sigma = -0,231(G_{B3}/\omega) \approx 0,206 \left[RT \ln \left(\frac{RT}{pV_{\text{ж}}} \right) \right] / (N_A^{1/3}V_{\text{ж}}^{2/3}). \quad (1.27)$$

Для других структур предплавления расчеты оказываются более сложными. Отсылая интересующихся к работам [20], заметим, что рассчитанные величины σ и для них обычно удовлетворительно согласуются с более надежными опытными (см. табл. 1.2, расчет по уравнению (1.17)).

Существенно большие значения натяжения получены расчетами лишь для металлов, обладающих высоким химическим сродством к кислороду (Ba, Zr, Cr, Mn, V, Al и др.). По-видимому, опытные величины σ этих металлов занижены вследствие неизбежного присутствия кислорода, незначительные концентрации которого вызывают очень интенсивное снижение натяжения (см. гл. 3). Однако модельные расчеты являются приближенными, поскольку требуют дальнейшего уточнения потенциалы межчастичного взаимодействия и функции распределения атомов. Ближе соответствуют опытным данным результаты расчета поверхностного натяжения плотных металлов со значениями α_U , находящимися в пределах 0,25–0,31, а рыхлых – 0,17–0,19.

Уравнение (1.19) проверено Гольдом и Огле [23–24] почти на 800 молекулярных жидкостях. Для всех расчетов авторы приняли значение коэффициента $\alpha_F = 0,31$, а множитель $f = 1$. Для 116 неполярных молекулярных жидкостей среднее отклонение рассчитанных значений σ от опытных составило +5%, для 170 полярных малоассоциированных – (+9,7%), а для полярных сильно ассоциированных жидкостей расхождения оказались еще большими. Одной из причин того, что авторы [23] получили завышенные значения σ , послужило игнорирование коэффициента f , характеризующего упаковку частиц в поверхности. В полярных многоатомных жидкостях молярная поверхность может существенно изменяться в зависимости от ориентации молекул, тогда как из уравнения (1.2) находим усредненную величину. В ассоциированных жидкостях возможно также изменение потенциальной энергии частиц с изменением кинетической, поэтому для полярных ассоциированных жидкостей расчеты структурных коэффициентов α и молярных поверхностей требуют дальнейших уточнений.

1.2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры

Зависимость поверхностного натяжения однокомпонентных жидкостей от температуры обусловлена рядом причин. Прежде всего увеличение расстояния между частицами при нагревании вызывает соответствующее уменьшение энергии межатомных связей. Снижение потенциальной и увеличение кинетической энергии приводит к разупорядочению частиц, определяющему возрастание энтропии. Последнее складывается из ее идеальной составляющей и энтропии взаимодействия. Идеальная составляющая определяется отличием молярного объема в глубине жидкости $V_{\text{ж}}$ и в поверхностном слое V^{ω} :

$$(\partial F_{\text{ид}}^{(\omega)} / \partial T)_V = -S_{\text{ид}}^{(\omega)} = -R \ln (V^{\omega} / V_{\text{ж}}). \quad (1.28)$$

Энтропия взаимодействия зависит от соотношения свободных объемов в поверхностном слое и в глубине жидкости. Согласно уравнению (1.9) можем записать:

$$(S_{\text{вз}})_{\omega} = S_{\text{вз}}^{\omega} - S_{\text{вз}} = R \ln (V_c / V)^{\omega} - R \ln (V_c / V). \quad (1.29)$$

Когда различием молярных объемов в глубине жидкости и в поверхности можно пренебречь, то

$$(\partial F_{\text{вз}}^{(\omega)} / \partial T)_V = -S_{\text{вз}}^{(\omega)} \approx -R \ln (V_c)^{\omega} / V_c, \quad (1.30)$$

т.е. по изменению свободной энергии взаимодействия в зависимости от температуры можно оценить различие свободных объемов в глубине жидкости V_c и в поверхности $(V_c)^{\omega}$. Как отмечалось выше, для этого случая избыточная энтропия в поверхностях $(S_{\text{вз}})_{\omega} = -1/3 S_{\text{вз}}$. Таким образом, изучение температурной зависимости поверхностного натяжения чистых жидкостей позволяет оценить соотношение свободных объемов в поверхности и в глубине фазы. Заметим, что уравнение (1.30), как и другие соотношения, рассмотренные выше, применимы к закрытым системам, т.е. состоящим из постоянного числа частиц. Поскольку с изменением температуры изменяется не только доля свободного объема V_c / V , но и число частиц, приходящихся на единицу поверхности, то следует применять выведенные уравнения к молярной свободной

энергии и молярной энтропии. Из уравнения (1.17) при некоторых допущениях можно получить зависимость поверхностного натяжения жидкостей от температуры, установленную Этвешом. Зависимость давления насыщенного пара от температуры характеризуется равенством:

$$\lg p = -A/T + B, \quad (1.31)$$

в котором A и B — постоянные. Пренебрегая слабым изменением $\ln(T/V_{\text{ж}})$ с температурой, получаем:

$$\sigma V_{\text{ж}}^{2/3} \approx C - KT, \quad (1.32)$$

где C и K постоянные. Величина B для молекулярных жидкостей и расплавленных солей имеет значения 7,8–8, а $\ln T/V_{\text{ж}}$ слабо изменяясь с температурой, находится в пределах 0,3–0,4 для молекулярных жидкостей, 1,3–1,5 для расплавленных солей. Принимая $B=7,8$, а $\lg T/V_{\text{ж}}=0,4$ из уравнения (1.17), получаем постоянную Этвеша для молекулярных жидкостей $K=2,13$, а для расплавленных солей ($B=8,0$; $\lg T/V_{\text{ж}} \approx 1,42$) $K=0,39$. Для жидких металлов постоянная Этвеша оказывается еще меньшей ($\sim 0,25$). Приведенное рассмотрение выявляет и небольшое изменение постоянной K с температурой, неоднократно отмечавшееся ранее [25].

1.3. Зависимость поверхностного натяжения от давления

В земных глубинах, а также в ряде технических аппаратов и лабораторных установок вещества находятся под давлением, достигающим десятков и сотен тысяч атмосфер, поэтому интересно проследить за изменением их поверхностного натяжения с давлением. В работе [26] проведено рассмотрение в предположении, что внешнее давление производится нейтральным газом, практически нерастворимым в жидкости, или другим полем. В этих случаях даже при фиксированной температуре система остается многовариантной. Уплотнение конденсированной фазы с повышением давления обуславливает возрастание натяжения, а уплотнение насыщенного пара — его уменьшение. Чтобы установить, какой из этих факторов

окажется преобладающим при тех или иных условиях, приведем количественное рассмотрение. Если в равновесной системе из жидкости и ее пара повысить давление на dp , то объем жидкости изменится на $dV_{\text{ж}}$, а объем пара на $dV_{\text{п}}$. Поскольку $dF_{\text{ж}} = -pdV_{\text{ж}}$ и $dF_{\text{п}} = -pdV_{\text{п}}$, то, когда структура вещества существенно не меняется с изменением давления ($\alpha = \text{const}$), имеем:

$$(dF_{\text{вз}})_{\omega} = -\alpha_F [pdV_{\text{ж}} - p(dV_{\text{ж}})_{\text{ид}} - pdV_{\text{п}} + p(dV_{\text{п}})_{\text{ид}}]. \quad (1.33)$$

При изменившихся условиях поверхностная энергия моля вещества станет равной $F_{\omega} + dF_{\omega}$, а его натяжение составит $\sigma + d\sigma$, где

$$d\sigma = \frac{(dF_{\text{вз}})_{\omega}}{\omega} - \frac{(F_{\text{вз}})_{\omega}}{\omega} \frac{d\omega}{\omega}. \quad (1.34)$$

Изменение свободной энергии взаимодействия с увеличением давления от исходного давления насыщенного пара p до P определится интегрированием уравнения (1.33). Выражая величину ω через объем жидкости при любом давлении P из уравнения (1.2) и обозначая объем пара и жидкости при давлении p соответственно $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$, а при давлении P — $V'_{\text{п}}$ и $V'_{\text{ж}}$ после интегрирования и несложных преобразований, приходим к равенству:

$$\sigma_P = \frac{\alpha_F}{f N_A^{1/3} (V'_{\text{ж}})^{2/3}} \left[RT \ln \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} - p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}) - \int_{V_{\text{ж}}}^{V'_{\text{ж}}} pdV_{\text{ж}} + \int_{V_{\text{п}}}^{V'_{\text{п}}} pdV_{\text{п}} + RT \ln \frac{V_{\text{ж}} V'_{\text{п}}}{V'_{\text{ж}} V_{\text{п}}} \right] \quad (1.35)$$

или когда пар подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$\sigma_P = \frac{\alpha_F}{f N_A^{1/3} (V'_\Sigma)^{2/3}} \left[RT \ln \frac{V_\Pi}{V_\Sigma} - p(V_\Pi - V_\Sigma) - \int_{V_\Sigma}^{V'_\Sigma} p dV_\Sigma - RT \ln \frac{(V_\Pi - b) V_\Sigma V'_\Pi}{(V'_\Pi - b) V'_\Sigma V_\Pi} \right]. \quad (1.36)$$

Поскольку сжимаемость жидкости относительно невелика и убывает по мере повышения давления, а пар сжимается более интенсивно, то интеграл, относящийся к жидкости в уравнениях (1.35) и (1.36), меньше по абсолютной величине интеграла, относящегося к пару, а последнее слагаемое уравнения (1.35) отрицательно. Следовательно, молярная свободная энергия $(F_P)_\omega$ с повышением давления убывает, причем интенсивность ее убыли определяется в основном уплотнением пара. Убывает и молярная поверхность. Относительное изменение этих величин для бромбензола при различных приведенных температурах $\tau = T/T_{кр}$ иллюстрирует рис. 1.3. При относительно небольших давлениях $P < P'$ поверхность убывает несколько интенсивнее, чем F_ω , а при более высоких — наоборот, интенсивнее убывает F_ω . В соответствии с этим при давлениях $P < P'$ поверхностное натяжение слабо возрастает, а при $P > P'$ начинает убывать, и, когда плотность пара сравнивается с плотностью жидкости, оно обратится в нуль.

С повышением температуры от τ' до τ'' существенно возрастает давление пара, вследствие чего давление P' убывает, а различие в интенсивностях снижения величин F и ω — усиливается, поэтому поверхностное натяжение обращается в нуль при меньших значениях P . В частности, вблизи критической температуры $T_{кр}$ величина $\sigma = 0$ при давлении насыщенного пара p . Изменение поверхностного натяжения бромбензола с давлением и температурой иллюстрирует рис. 1.4. Для любой изобары характерно уменьшение натяжения при повышении температуры, а для изотермы — небольшое повышение до давления P' и последующий спад с повышением давления. Сведения о сжимаемости расплавленных металлов, оксидов и солей в широком интервале давлений, необходимые для оценки влияния P на σ , неизвестны. По-

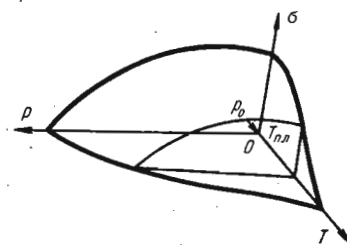


Рис. 1.3. Зависимость поверхностного натяжения от давления и температуры

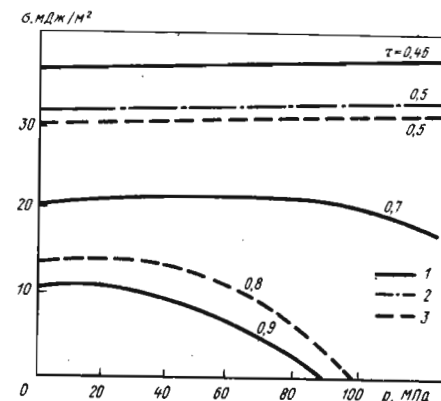


Рис. 1.4. Зависимость поверхностного натяжения от давления при различных приведенных температурах

скольку коэффициенты сжимаемости расплавов значительно меньше, чем органических жидкостей, то можно ожидать монотонного снижения поверхностного натяжения с повышением давления в результате уплотнения пара.

1.4. Молекулярно-статистические теории поверхностного натяжения металлов

Первые статистические теории поверхностного натяжения металлов учитывали только избыточную энергию электронов на границе с вакуумом, игнорируя вклад ионной составляющей, или определяли его избыточной энергией поверхностных ионов, пренебрегая вкладом валентных электронов (подробнее см. [27, 28]). Переоценка доли одной составляющей, игнорирование второй и другие приближения расчетов приводили к тому, что найденные из теоретических уравнений значения σ слабо согласовывались с опытными.

Более обоснованный учет энергии электронной и ионной подрешеток в поверхностном натяжении металлов дан в варианте статистической теории, разработанном С.Н.Задумкиным [21, 29, 30]. Он выбрал Гиббсову поверхность раздела металла с вакуумом на таком расстоянии $r+x$ от центров катионов радиуса r в пограничном слое, чтобы дефицит

электронов по одну сторону от нее равнялся их избытку по другую. Выделяя для атома многогранник по методу Вигнера-Зейтца и заменяя его шаром равного объема, автор рассчитал для каждого из них избыток энергии в поверхности, обусловленный: 1) свободной энергией электронного газа (кулоновской, нулевой, обменной, корреляционной); 2) энергией взаимодействия электронов с ионами (кулоновской, электростатической энергией перекрытия), кинетической, обусловленной проникновением валентных электронов в электронное облако иона, обменной и корреляционной; 3) отличием колебательной энергии ионов переходного слоя от энергии объемных (с поправкой на ангармоничность колебаний); 4) энергией электронов, расположенных за поверхностью Гиббса, и энергией взаимодействия ячеек Вигнера-Зейтца. Не останавливаясь на самих расчетах отдельных составляющих, отметим, что их анализ привел автора к выводу [21], что основной вклад в поверхностное натяжение вносится тремя составляющими: собственной энергией электронов (кулоновской, Ферми и корреляционной), отличием электростатической энергии их взаимодействия с ионами в поверхности и энергией взаимодействия ячеек Вигнера-Зейтца. Внешний электронный газ, расположенный за поверхностью Гиббса, дает отрицательное слагаемое в натяжении. Значение поправки Вейцзеккера к энергии Ферми оказывается малым. В переходных металлах, по мнению автора работы [21], существенна также доля обменной энергии $s-d$ и $d-d$ электронов, а также заметна энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия. Конечные формулы С.Н.Задумкина имеют следующий вид [31]:

для поверхностного натяжения

$$\sigma = \alpha_U \bar{N}^{(\omega)} \left\{ (\Delta H_0)_c - \Delta H_{пл} - \left[3k_B T \ln 2 + 3 \frac{A}{N_A} \left[\frac{k_B}{h} \alpha_l d \theta \right] \right] \right\}, \quad (1.37)$$

для его температурного коэффициента, определяемого в основном изменением энергии колебательного движения ионов поверхностного слоя

$$\frac{d\sigma}{dT} \approx - \left\{ \alpha_U \bar{N}^{(\omega)} \left[3k_B \ln 2 + 6 \frac{A}{N_A} T \left(\frac{k_B}{h} \alpha_l d \theta \right)^2 + 2\alpha_l \sigma \right] \right\}, \quad (1.38)$$

где α_U — средняя доля недостающих соседей у частицы в поверхности металла; $\bar{N}^{(\omega)}$ — среднее число атомов на 1 см² поверхности; $(\Delta H_0)_c$ — теплота сублимации расплава, переохлажденного до $T=0$, отнесенная к одному атому; $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления; d — среднее расстояние между атомами; θ — характеристическая температура по Дебаю; α_l — термический коэффициент линейного расширения.

Для оценки доли связей, недостающих в поверхности кубических структур, С.Н.Задумкин воспользовался ионной моделью металла, размещая валентные электроны на середине стороны куба. Согласно его данным [21] комплекс $\alpha_U \bar{N}^{(\omega)}$ в зависимости от структуры предплавления равен: 0,186N (100) — для гранецентрированного куба (а), 0,217N (100) — для объемноцентрированного (б) и 0,25N (0 001) — для гексагональной решетки (в). Число частиц на единице поверхности для структур а, б и в находится соответственно из уравнений: а) $N(100) = 5,67 \cdot 10^{15} (\rho/A)^{2/3}$; б) $N(100) = 4,48 \cdot 10^{15} (\rho/A)^{2/3}$; в) $N(0001) = 6,56 \cdot 10^{15} (\rho/A)^{2/3}$, где ρ — плотность; A — атомная масса металла. Результаты расчетов, выполненных С.Н.Задумкиным по уравнениям (1.37) и (1.38), также приведены в колонках 8 и 9 табл. 1.1. Сопоставление их с наиболее надежными величинами показывает, что, несмотря на приближенность модельных расчетов, значения σ в большинстве случаев совпадают с точностью до нескольких процентов. Совпадение величин температурного коэффициента $d\sigma/dT$ оказывается худшим, однако расхождения могут обуславливаться не только приближениями расчетов, но и невысокой точностью многих опытных значений $d\sigma/dT$. В целом расчеты С.Н.Задумкина лучше согласуются с опытом, чем известные ранее и проведенные позднее [32] определения из других модельных или феноменологических уравнений, что обусловлено отчасти введением в теорию эмпирических поправок. Широкий анализ уравнений С.Н.Задумкина сдерживается сложностью расчетов отдельных компонент энергии.

1.5. Другие соотношения для расчета σ

В ряде работ подходят к определению поверхностного натяжения жидкостей, используя концепцию свободного объема [33–36]. Идея такого подхода проста: в соответствии с уравнением (1.16) поверхностное натяжение определяется свободной энергией взаимодействия $F_{вз} = U_{вз} - TS_{вз}$. Энтропия взаимодействия связана со свободным объемом равенством (1.9), а энергия взаимодействия — уравнением [35]:

$$V_c = \int_{V_\Phi} \exp [(U_{вз} - U_{вз}^0)/RT] dV, \quad (1.39)$$

где $U_{вз}^0$ — нулевая энергия взаимодействия, а интегрирование ведется по объему фазового пространства. Таким образом, через свободный объем и нулевую энергию взаимодействия можно выразить $F_{вз}$ и поверхностное натяжение. Однако количественные расчеты встречают затруднения. Прежде всего, уравнение (1.9) является приближенным. Большие трудности возникают при отыскании интеграла (1.39), поэтому в расчетах σ обычно используют модельные представления, вносящие дополнительные погрешности в результаты. В частности, А.Н.Соловьев [33] рассматривает свободный объем V_c как совокупность микрополостей, появляющихся в жидкости при тепловом расширении, которые также подчиняются больцмановскому распределению. Принимая энергию равной произведению внутреннего давления p_i на объем полости и считая число полостей равным числу частиц, он пришел к равенству $p_i = RT/V_c$. Определяя далее поверхностное натяжение через межатомное расстояние d и величину p_i равенством $\sigma = 1/2 p_i d$ и допуская линейное изменение натяжения с плотностью ρ до критической температуры, а также используя соотношение $\rho/\rho_{кр} = 3$, автор после ряда преобразований [33] получил приближенное уравнение

$$\sigma = 0,247T(\rho/M)^{2/3}[(3\rho/\rho_0 - 1)/(1 - \rho/\rho_0)], \quad (1.40)$$

где M — молярная масса жидкости; ρ_0 — ее плотность при $T=0$. В работе [34], исходя из тех же представлений о свободном объеме, оценили его по разности между молярным

объемом жидкости V и собственным объемом частиц V' , т.е. $V_c = V - V'$, выражая свободную энергию жидкости в объеме и в поверхности через статистические суммы и принимая

свободный объем в поверхности $V_c^{(\omega)}$ вдвое большим, чем в глубине, они получили расчетную формулу:

$$\sigma = \frac{RT \ln V_c/V_c^{(\omega)}}{N_A^{1/3} V^{2/3}} + \frac{R[2VV_c(V-V_0) - (V-V_0)^2(V+V') - V_c^3]}{\alpha \pi V_c^2 V_A^{1/3} V^{2/3}}, \quad (1.41)$$

где V_0 и V — объем вещества при абсолютном нуле и при данной температуре; α — коэффициент термического расширения. По существу в уравнении (1.41) первая дробь отражает изменение энтропии взаимодействия при образовании единицы поверхности, а вторая — изменение энергии. Однако определяют последнюю авторы неоправданно сложно и с рядом допущений, огрубляющих результат. В работе [36] определено поверхностное натяжение как отношение работы образования свободного объема к поверхности, ограничивающей этот объем. Полученное автором уравнение можно представить в виде:

$$\sigma = [(RT)/(2N_A V_c^{2/3})][\rho/\rho_0 - \rho], \quad (1.42)$$

где ρ_0 , ρ — плотность вещества соответственно при 0 К в твердом состоянии и при T К — в жидком.

Результаты расчетов поверхностного натяжения металлов по уравнениям, использующим концепцию свободного объема, нередко существенно расходятся с опытными. Например, натяжение жидкого натрия вблизи точки плавления составляет 208 мДж/м², и по уравнению (1.7) получено значение $\sigma = 206$ мДж/м². Из равенств (1.40), (1.41) и (1.42) получаются соответственно 194; 133 и 192 мДж/м. Известны и другие подходы к расчету поверхностного натяжения.

В частности, В.В.Демченко [37] исходит из того, что работа, затраченная на образование поверхности в металле $\sigma\omega$, совершается против давления электронного газа $p_e \Delta V$, т.е. $\sigma\omega = h\omega p_e$. Принимая далее, что толщина поверхностного слоя h составляет 20 % от радиуса атома r и определяя

давление p_3 через коэффициент изотермической сжимаемости из соотношения $p_3 = 0,6/\alpha$, он получил формулу:

$$\sigma = 0,12r/\alpha, \quad (1.43)$$

расчеты по которой для жидких металлов K, Rb, Cs, Zn, Cd, Hg, Sn, В вблизи температуры плавления привели к следующим значениям натяжения: 95, 64, 52, 730, 594, 450, 539, 385 мДж/м². Учитывая связь коэффициента α со скоростью звука u в среде плотности $(\rho)u = (\gamma'/\alpha\rho)^{1/2}$, где $\gamma' = C_p/C_V$ равно отношению теплоемкостей при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_V , он, выражая r в ангстремах (А), пришел к соотношению, мДж/м²:

$$\sigma = 12gru^2/\alpha, \quad (1.44)$$

где α — коэффициент объемного расширения.

Дифференцируя последнее равенство по температуре в предположении постоянства γ' и принимая приближенное равенство $\frac{1}{u} \frac{du}{dT} : \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \approx -3$, автор дает следующее выражение температурного коэффициента:

$$d\sigma/dT = -(20/3)\alpha\sigma. \quad (1.45)$$

Как следует из самих выводов, эти расчеты являются приближенными. Е.С.Филиппов и С.И.Филиппов [38] предложили упрощенный модельный расчет поверхностного натяжения металлов. В нем свободная энергия отождествляется с потенциальной, а натяжение определяется избытком энергии электростатического взаимодействия ионов в поверхности по сравнению с объемом σ_n . К этому авторы добавляют энергию притяжения частично связанных валентных электронов ионами σ_k в полусфере эффективного радиуса $r_{3\phi}$. Последний для ионов находится по теплоте испарения ΔH из соотношения $r_{3\phi} = 1/2(e^2 z^2)/(4\pi\epsilon_0 \Delta H)$, где e — элементарный заряд; z — валентность.

Расчетная формула Е.С. и С.И.Филипповых

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_k = (1,15 \cdot 10^{-11} \cdot 1/r_{3\phi} +$$

$$+ 0,458 \cdot 10^{-12} \cdot 1/d) N^\omega \frac{z^2 N_V'}{N_V}. \quad (1.46)$$

включает также числа атомов внутри сферы эффективного радиуса N_V , в диаметральной поясе этой сферы N_V' и на единице поверхности $N^\omega = 1/d^2$, где d — межатомное расстояние при температуре плавления. Найденные ими величины σ для 19 металлов обычно несколько превышают опытные. Не слишком отличаются от опытных и температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ (см. табл. 1.1). Известна также попытка [39] связать поверхностное натяжение с энергией дислокаций. Принимая свободный объем жидкого металла таким же, как твердого, и уподобляя каждый атом на поверхности дислокации, автор приравнял величину σ суммарной энергии поверхностных дислокаций:

$$\sigma = 2/3 N^\omega \mu r b^2, \quad (1.47)$$

где N^ω — число атомов на 1 см² поверхности; μ — модуль упругости; r — радиус атома; b — вектор Бюргерса. Расчеты автора для девяти металлов (Ag, Au, Al, Bi, Cd, Pb, Cu, Sn, Zn) дали результаты более или менее близкие к опытным. Для свинца, висмута и олова расчетные величины занижены соответственно в 2,8; 2,6 и 1,5 раза. По-видимому, эти расчеты можно рассматривать как несколько видоизмененную форму оценки σ по энергиям взаимодействия (теплотам испарения).

1.6. Толщина поверхностного слоя

В предыдущих расчетах исходили из мономолекулярной толщины поверхностного слоя. Поскольку такое допущение не всегда оправдано, остановимся на этом вопросе подробнее. Толщина поверхностного слоя, например, между жидкостью и ее насыщенным паром (или инертным газом) зависит от дальности действия межатомных связей и от температуры. При одинаковом перегреве над температурой ликвидуса в веществах с короткодействующими силами — молекулярные жидкости, вещества с ковалентными связями, энергия притяжения в которых убывает обратно пропорционально расстоянию в

пятой—шестой степени, толщина поверхностного слоя оказывается значительно меньшей, чем в ионных расплавах, где энергия межионного взаимодействия убывает обратно пропорционально расстоянию в первой степени. Короткодействующим является взаимодействие и в металлах, для которых характерен осциллирующий потенциал быстро убывающий с расстоянием. Поскольку непосредственное измерение толщины поверхностного слоя затруднено, имеется несколько различных подходов к ее косвенной оценке.

Один из первых методов состоял в оценке поляризации света, отраженного от поверхности жидкости. Когда естественный луч попадает из воздуха на поверхность среды с показателем преломления n под углом Брюстера $\varphi = \arctg n$, то отраженный свет оказывается плоско поляризованным лишь в том случае, если показатель преломления скачкообразно изменяется от 1 до n . Если этот переход осуществляется плавно, то отраженный свет оказывается поляризованным эллиптически. Чувствительность метода позволяет выявить слои толщиной порядка молекулярного диаметра [40]. Измерения, проведенные различными авторами, показали, что свет, отраженный от многих жидких и твердых поверхностей, почти не имеет эллиптичности. Это позволило заключить, что толщина переходного слоя имеет порядок "одной молекулы" [40]. В работах [41—43] для определения толщины поверхностного слоя использован метод молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие в жидком аргоне характеризовали потенциалом Леннарда—Джонса (1.25). Расчеты показали, что при 100 К расстояние между первым и вторым атомными слоями составляет 0,283 нм, между вторым и третьим 0,273 нм, и далее оно имеет значение практически равное 0,272 нм. Соответственно энергия взаимодействия атомов в первом слое равна 6,7 условных единиц, во втором — 9,7, а в последующих — с небольшими флуктуациями близка к 10,1. Для жидкого свинца [42] приняли осциллирующий потенциал $\varphi(r) = 0,218 \exp(-0,4r_1) \cos(2,09r_1 - 4,18)$, действие которого простиралось до 10,25 нм. При 823 К значения энергии взаимодействия по мере удаления от поверхности составили: 8,6 условных единиц для первого слоя, 13,7 — для второго и далее — 14,7—14,8 единиц. Для расплавленного хлорида калия при 1050 и 1294 К изменение профиля плотности от жидкости к пару по данным [43] осу-

ществляется в слое толщиной 0,7 нм, что немногим превышает удвоенную сумму радиусов ионов $r_K + r_{Cl^-} = 0,314$ нм.

Таким образом, по рассмотренным данным для аргона и свинца основное различие энергии взаимодействия атомов в поверхности от глубинных приходится на первый слой (соответственно 32 и 42 %), для второго слоя это различие составляет 4 и 7 %, а в третьем — энергия взаимодействия оказывается практически совпадающей с энергией глубинных слоев. Соответственно межплоскостные расстояния в аргоне для наружной грани (100) на 4 % больше, чем в объеме, для второй — на 0,4 %, т.е. основное изменение энергии и межплоскостных расстояний приходится на первый слой. Различия параметров второго слоя немногим выходят на пределы ошибок определения натяжения. В ионных соединениях переходный слой охватывает два ионных диаметра. Интересен подход к определению толщины поверхностного слоя в растворах, предложенный А.И.Русановым [44, 45]. Из условия устойчивости поверхностного слоя по толщине он получил для бинарного раствора неравенство:

$$(dX_2^{(\omega)}/dX_2)_T \geq 0, \quad (1.48)$$

в котором $X_2^{(\omega)}$ и X_2 соответственно мольные доли компонента в поверхностном слое и в глубине фазы. Поскольку $X_2^{(\omega)}$ связана с адсорбцией $\Gamma_2^{(I)}$, которую оценивают, привлекая толщину поверхностного слоя δ , то для несжимаемой жидкости из условия (1.48) следует:

$$\delta \geq \bar{V}_2 \cdot \Gamma_2^{(I)}, \quad (1.49)$$

где $\bar{V}_2$ — парциально-молярный объем второго компонента в жидкой фазе; $\Gamma_2^{(I)}$ — его адсорбция, рассчитанная по Гиббсу (см. гл. 2). Знак равенства в соотношениях (1.48) и (1.49) определяет минимально возможную толщину δ поверхностного слоя, как функцию состава раствора. Хотя различные методы определения толщины дают значения δ , зависящие от того, по какому параметру ее фиксируют (по энергиям частиц, по межатомным расстояниям, по концентрациям компонентов), однако с достаточным приближением из них следует, что для металлических и молекулярных жидкостей

1365

вблизи температуры ликвидуса толщина слоя δ близка к мономолекулярной, в ионных расплавах — к бимолекулярной. По мере перегрева расплава толщина поверхностного слоя возрастает и при критической температуре она простирается на всю глубину фазы. Для количественной оценки этих изменений предложен ряд уравнений, связывающих величину δ с плотностями контактирующих фаз ρ' и ρ'' и с температурой. В частности, В.К.Семенченко [27] для сравнительно небольших перегревов приводит соотношение:

$$\delta = \text{const}/(\rho' - \rho'')^2, \quad (1.50)$$

а А.И.Русанов [45] — равенство:

$$\delta = \text{const}/(1 - T/T_{\text{кр}})^{1/6}. \quad (1.51)$$

Тогда как вблизи критической температуры по Ван-дер-Ваальсу толщина слоя с температурой изменяется в соответствии с уравнением:

$$\delta = \text{const}/(T_{\text{к}} - T)^{1/2}. \quad (1.52)$$

Не останавливаясь на других соотношениях, принадлежащих классикам, заметим, что Э.В.Вейцман развивает иной подход к оценке толщины поверхностного слоя [46]. Он проводит в каждой из двух контактирующих фаз поверхности на расстоянии δ одну от другой, выделяя межфазную область раздела (МОР). Двигаясь от гомогенной фазы к МОР, автор определяет граничную точку как первую точку, в которой плотность $\rho(x)$ отличается от средней плотности в этой фазе ρ не более чем на величину флуктуации $|\Delta\rho_{\Phi}|$; $|\rho(x) - \rho| \leq |\Delta\rho_{\Phi}|$. Для растворов в аналогичном неравенстве можно использовать концентрации. По мере перегрева системы разность плотностей $|\rho(x) - \rho|$ убывает, а величина флуктуации $|\rho_{\Phi}|$ возрастает, что вызывает сближение поверхностей. Вблизи $T_{\text{кр}}$ размер флуктуации становится настолько большим, что $\delta \rightarrow 0$ или к некоторой постоянной величине, а при $T \rightarrow 0$, по мнению автора, напротив, $\delta \rightarrow \infty$. По-видимому, вывод о небольшой величине δ при $T \rightarrow T_{\text{кр}}$ заслуживает внимания. Противоположное мнение о возрастании δ при $T \rightarrow T_{\text{кр}}$ обычно подкрепляли сильным рассеиванием

света вблизи критической температуры. Но такое рассеяние свидетельствует только о возрастании флуктуации. Вывод автора относительно низких температур не представляется очевидным. Вблизи абсолютного нуля флуктуации практически исчезают, а однородность фаз повышается, поэтому толщина переходного слоя невелика.

1.7. Характеристика экспериментальных методов определения поверхностного натяжения расплавов

Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения расплавов рассмотрены в работах [27, 47, 48–53], посвященных физико-химическим методам исследования расплавов, поэтому здесь ограничимся лишь некоторыми методическими замечаниями. Большинство надежных измерений поверхностного натяжения относительно легкоплавких металлов выполнено методом максимального давления в пузыре или капле, а более тугоплавких — методом капли, лежащей на подложке, заполняющей чашку или висящей на конце стержня. Для определения поверхностного натяжения солевых и оксидных расплавов наибольшее распространение получил метод максимального давления в пузыре.

В совершенствовании этого метода и разработке приборов большие успехи достигнуты В.К.Семенченко, Н.Л.Покровским, П.П.Пугачевичем, Х.И.Ибрагимовым и их сотрудниками, а метод лежащей капли существенно усовершенствован В.Н.Еременко, Ю.Н.Ивашенко, В.И.Ниженко, Ю.Н.Наидичем и сотрудниками.

Метод максимального давления в пузырьке или в капле прост в экспериментальном осуществлении и отличается высокой точностью. Его применение к расплавам осложняет герметизацию печного пространства и вносит дополнительные погрешности вследствие взаимодействия расплава с материалом капилляра и рабочим газом. Наиболее совершенные приборы для измерения поверхностного натяжения металлов этим методом разработаны П.П.Пугачевичем [54–56]. Некоторые из них позднее модернизированы другими исследователями [57, 58]. Эти приборы являются герметичными, имеют причудливые формы, не содержат кранов и резиновых уплотнений, позволяют очень точно дозировать составы расплавов и исследо-

вать натяжение большого числа образцов без нарушения герметичности, поэтому работать с ними можно в открытой печи. Такие приборы удается выполнить только из стекла, что снижает температурный интервал их применений (~ до 1000 K).

В высокотемпературных установках, реализующих метод максимального давления в пузырьке, при несовершенном смачивании возможно несколько значений максимального давления в зависимости от того, где формируется пузырь; на внутренней поверхности капилляра, на наружной или на неровностях торца [54]. В связи с этим в опытах с металлами конец капилляра обычно стачивают на нож. Сравнительно совершенная установка, в которой метод максимального давления в пузыре применен к металлам выше 1800 K, описана в работе [59]. К оксидным и солевым расплавам этот метод применяется сравнительно широко, так как их натяжение менее чувствительно к небольшим примесям кислорода в газовой фазе, они положительно смачивают стенки корундовых, платиновых и других капилляров, и некоторые из них сравнительно слабо взаимодействуют с огнеупорными припасами [59–60].

Метод неподвижной капли прост в экспериментальном осуществлении. При его реализации с расплавом контактирует только подложка или чашечка. Для никеля, железа, многих сплавов вблизи температуры ликвидуса удовлетворительной стойкостью обладают корундовые подложки, а при перегревах до 2000 K и более — подложки из оксида бериллия. В этом методе легко герметизировать печное пространство с каплей. Для расчета натяжения необходимо точное определение размеров капли (максимального диаметра и его расстояния от вершины) и плотности вещества. Размеры капель обычно определяют по фотографиям, в связи с чем для получения надежных результатов необходимы доброкачественная оптическая система, создание четырех-пятикратного увеличения, точные методы последующего обмера капель и обработки результатов. Анализ методов определения размеров капли и последующих расчетов σ приведен в работах [48–49]. В частности, для придания капле формы тела вращения ее рекомендовано формировать в специальных чашечках или на небольших подложках круглого сечения. Срезая боковые стенки подложки под острым углом к несущей поверхности, можно

сформировать каплю с экватором даже когда жидкость положительно смачивает материал подложки [61]. Для уменьшения ошибок в определении расстояния h от вершины капли до экватора лучше применять способ Дорсея, в котором вместо h находят расстояние h' по оси капли от ее вершины до точки пересечения касательных к контуру (рис. 1.5) и максимальный диаметр $2L$.

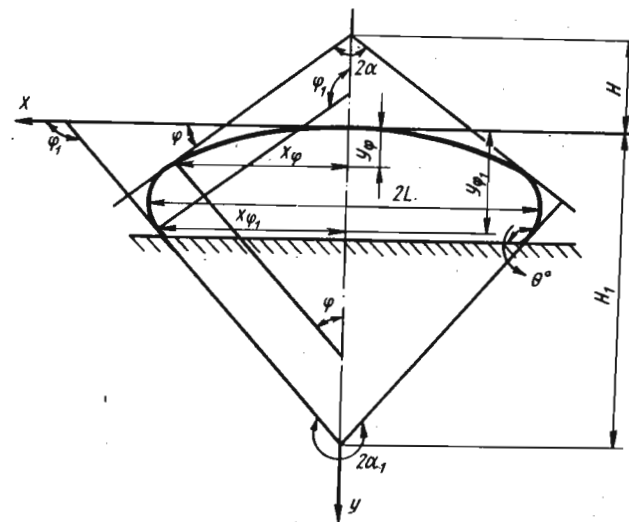


Рис. 1.5. К расчету поверхностного натяжения по методу Дорсея

Наиболее надежным методом расчета поверхностного натяжения по размерам капли при $L/h \leq 2,1$ являются таблицы Башфорта и Адамса [62] и их последующие видоизменения [63–65]. Достаточную точность для капель практически любых размеров, интересующих экспериментаторов, можно получить при помощи графиков [66]. Точность графиков для определенных размеров может быть повышена до любой заданной величины. Недостатком метода является то, что поверхность капли в процессе опыта не обновляется, поэтому ее загрязнение веществами, поступающими из подложки или из газовой фазы, может вызвать существенное снижение натяжения. В вязких жидкостях, например в оксидных расплавах, возможна задержка в капле мелких пузырей газа, искажающих ее размеры.

Метод висящей капли наиболее широко используется для определения поверхностного натяжения тугоплавких металлов [67]. Его обычно дополняют определением массы открывающихся капель. Если капля формируется на конце оплавленного стержня, то в методе висящей капли исключается контакт расплава с огнеупорными припасами, что является его несомненным достоинством. Однако в этом методе неизбежен градиент температуры между основанием и вершиной капли, вызывающий конвективные токи, и имеет место преимущественный переход примесей в жидкую фазу, где их растворимость выше, чем в твердой части образца, поэтому достоверность результатов, получаемых методом висящей капли, понижена. Применимость метода ограничена также возможностью получения результатов только при температуре плавления.

Поскольку надежность результатов, получаемых по размерам лежащей или висящей капли, зависит от погрешностей определения плотности, то заслуживает внимания сравнительно простой и достаточно точный метод расчета объема капли по ее размерам, предложенный Д.В.Хантадзе [48]. В нем находят отклонения истинного объема капли от объема эллипсоида вращения при различных углах смачивания. Еще более высокую точность измерения плотности можно получить по ослаблению интенсивности излучения, проникающего через тигель с расплавом [69]. Дальнейшее совершенствование методов определения поверхностного натяжения должно происходить в направлении повышения чистоты и точности аттестации образцов, перехода к более высокому вакууму (10^{-3} – 10^{-5} Па, особенно при работе с металлами), использования более чистых, инертных газов, повышения химической стойкости огнеупорных материалов, разработки безконтактных методов, исключаящих взаимодействие расплавов с огнеупорными материалами, а также автоматизации дозировки составов, измерений и обработки экспериментальных данных. При хорошем техническом осуществлении рассмотренных методов ошибки в определении поверхностного натяжения расплавов близки к 0,2 % в методе максимального давления, к 1,0 % в методе лежащей капли и к 2,0 % – в методе висящей капли.

Для определения поверхностного натяжения оксидных расплавов небольшой вязкости использован также метод

отрыва цилиндра [70]. В некоторых работах поверхностное натяжение определяли, измеряя давление, при котором прекращается вытекание металла из отверстия определенного радиуса [71], или измеряя усилие, с которым вытягивается в расплав тонкая пластинка [72]. Однако эти методы уступают по надежности методу максимального давления в капле и методу лежащей капли. Независимо от применяемого метода необходимыми условиями получения достоверных значений σ жидких металлов являются: высокая чистота или достоверная аттестация исходных образцов, нейтральность газовой атмосферы и устранение химического взаимодействия расплава с материалом прибора (подложки, чашечки, капилляра, кольца), так как присутствие одного-двух атомов кислорода или серы на 10^5 атомов металла (например, железа) вызывает снижение поверхностного натяжения.

1.8. Результаты измерений и расчета поверхностного натяжения металлов

Наиболее надежные результаты экспериментального определения поверхностного натяжения металлов и их температурных коэффициентов сопоставлены с рассчитанными по различным уравнениям. (Приложение 1). Большинство их заимствовано из работы [73]. При рассмотрении этих данных следует иметь в виду, что даже наиболее чистые металлы обычно содержат заметные количества примесей (колонка 2). Одни примеси поверхностно инактивны или слабо активны и, присутствуя в небольших количествах в основном металле, практически не влияют на его натяжение. Другие, обладая высокой капиллярной активностью, даже при небольших концентрациях могут вызвать существенное снижение поверхностного натяжения. Так, наиболее чистые образцы железа (марок В-3 и А-2) содержат 0,002–0,003 % S и примерно такие же количества кислорода. Учет их влияния (см. гл. 3) показывает, что в отсутствие этих примесей натяжение железа составило бы ~2200 вместо 1850 мДж/м², полученного в опытах. Аналогичное влияние капиллярно-активных примесей возможно и в других металлах, особенно обладающих большим химическим сродством к кислороду и сере. Только в таких металлах, натяжение которых не превы-

шает натяжение их оксидов, влияние кислорода менее существенно. К ним относятся, например, щелочные металлы, поэтому, сравнивая опытные значения σ с расчетными, не во всех случаях можно отдавать предпочтение экспериментальным данным. С повышением температуры поверхностное натяжение большинства металлов убывает линейно:

$$\sigma = \sigma_0 - (d\sigma/dT)(T - T_{пл}). \quad (1.53)$$

Причем значения температурных коэффициентов $d\sigma/dT$ (табл.1.1, колонки 4, б) составляют $-(0,05-0,40)$ мДж/(м²·К). Снижение обусловлено в основном увеличением межчастичных расстояний, соответствующим ослаблением взаимодействий и разупорядочением структуры. Наряду с этим возможно неконтролируемое влияние десорбции поверхностно-активных примесей, которое не удается учесть количественно. Им, по-видимому, объясняются положительные значения $d\sigma/dT$ цинка. Политермы поверхностного натяжения ртути и щелочных металлов оказались нелинейными. Для ртути согласно данным [74] в широком интервале температур соблюдается равенство:

$$(\sigma\omega)^{2/3} = 1,223 - 8,342 \cdot 10^{-4} (T - 273), \quad (1.54)$$

согласно которому σ обращается в нуль вблизи 1730 К. Отмеченные особенности (нелинейность σ и высокие значения $d\sigma/dT$) Х.И.Ибрагимов [74] объяснил слабым перекрытием s - p энергетических зон электронного спектра ртути. При нагреве имеет место дальнейшее понижение плотности состояний (увеличение энергетической псевдощели по Мотту и более интенсивное снижение σ , чем это следует из теории С.Н.Задумкина (уравнение (1.38)). Обобщая опытные данные, автор работы [74] выявил корреляцию между фактором g , равным отношению фактической плотности состояний на уровне Ферми к плотности состояний в модели свободных электронов, и молярным поверхностным натяжением $g \approx 0,77(\sigma\omega)^{1/3}$. Изменение натяжения щелочных металлов в зависимости от температуры описано [75-76] многочленами третьей степени:

Таблица 1.1. Поверхностное натяжение σ (мДж/м) металлов вблизи точки плавления и температурный коэффициент $d\sigma/dT$ [мДж/(м²·К)]

№ п/п	Металл (чистота, %)	σ	$-d\sigma/dT$	σ (1.37)	$-d\sigma/dT$ (1.38)	σ (уравнения)
Опытные значения				Расчетные значения по уравнению		
1	Li (99,5)	406	0,14	392	0,15	526 (1.46)
2	Na (99,96)	208	Переменная	196	0,105	413 (1.40)
3	K (99,98)	102	Переменная	95	0,071	226 (1.46)
4	Rb	86	0,06	77	0,068	194 (1.40)
5	Cs (99,99)	72	0,05	60	0,056	120 (1.46)
6	Cu (99,999)	1350	0,24	1320	0,023	205 (1.40)
7	Ag (99,99)	910	0,125	898	0,123	102 (1.46)
8	Au	1170	0,10	1078	0,11	82 (1.40)
9	Be	1100	He опр.	1150	0,156	71 (1.46)
10	Mg (99,94)	580	0,18	563	0,31	71 (1.40)
11	Ca	337	0,068	312	0,062	1340 (1.17)
12	Sr	285	0,06	230	0,06	1380 (1.40)
13	Ba	224	0,095	197	0,047	860 (1.17)
14	Zn (99,9999)	806	-0,25	754	0,208	910 (1.40)
15	Cd (99,999)	642	0,20	540	0,10	1125 (1.17)
16	Hg	484	$0,212-9,5 \times 10^{-5} (T-273)$	480	0,25	1280 (1.40)
17	Sc	940	0,12	1050	0,103	600 (1.46)
18	La	730	0,10	720	0,09	356 (1.25)
19	B (99,8)	1060	—			351 (1.46)
20	Al (99,99)	860	0,14	837	0,13	275 (1.25)
21	Ga (99,9999)	1100*	0,10	727	0,084	292 (1.25)
22	In (99,999)	556	0,10	586	0,12	321 (1.46)
23	Tl (99,999)	462	0,09	412	0,135	782 (1.40)
24	Ti (99,92)	1650	0,26	1280	0,115	622 (1.40)
25	Zr (99,92)	1480	0,20	1380	0,106	460 (1.40)
26	Hf (97,5)	1630	0,21	1830	0,13	1470 (1.46)
27	Th	Неизвестно		1180	0,105	1850 (1.25)
28	Si (99,999)	725	0,14	710	0,095	2100 (1.25)
29	Ge (99,9999)	616	0,094	620	0,092	1620 (1.25)
30	Sn (99,999)	580	0,09	525	0,076	702 (1.40)

Продолжение табл. 1.1.

№№ п/п	Металл (чистота, %)	σ	$-d\sigma/dT$	σ (1.37)	$-d\sigma/dT$ (1.38)	σ (уравнения)
31	Pb (99,999)	470	0,085	462	0,10	454 (1.17) 475 (1.40)
32	V (99,8)	1950	0,31	1790	0,117	2370 (1.25)
33	Nb (99,95)	2010	He опр.	2060	0,17	2340 (1.25)
34	Ta (99,94)	2150	0,25	2210	0,17	2700 (1.25)
35	As	He опр.		128	0,040	—
36	Sb (99,995)	350	0,034	358	0,051	—
37	Bi (99,9999)	390	0,076	398	0,052	—
38	Cr (99,98)	1520	He опр.	1490	0,14	1630 (1.25) 1570
39	Mo (99,99)	2250	He опр.	1900	0,18	2560 (1.25) 2290
40	W (99,996)	2500	0,29	2440	0,17	2870 (1.25) 2910
41	U	1550	0,14	1270	0,17	1580 (1.25)
42	Te	180	He опр.	260	0,046	—
43	Mn (99,93)	1100	0,315	1030	176	1200 (1.25) 1140 (1.46)
44	Rc	2610	He опр.	2480	0,18	—
45	Fe (99,99)	1850	0,35	1680	0,13	1850 (1.25) 2080 (1.46)
46	Ru (99,98)	2250	0,31	2430	0,23	—
47	Os (99,98)	2500	0,33	2350	0,20	—
48	Co (99,99)	1850	0,40	1860	0,17	1845 (1.17) 2070 (1.46)
49	Rh (99,85)	1915	0,66	1850	0,125	—
50	Ir (99,8)	2250	0,31	2220	0,15	—
51	Ni (99,99)	1770	0,39	1870	0,16	1900 (1.17) 2080 (1.46)
52	Pd (99,8)	1500	0,28	1340	0,14	—
53	Pt (99,8)	1800	0,17	1740	0,13	1710 (1.17) 1815 (1.46)
54	Ce	707	0,08	—	—	—
55	Nd	688	0,5	600	0,05	937 (1.25)
56	Pr	690	0,07	680	0,047	940 (1.25)
57	Sm	430	0,07	400	—	636 (1.25)
58	Eu	263	0,05	250	0,041	339 (1.25)
59	Gd	665	0,06	640	—	870 (1.25)
60	Tb	670	0,06	620	—	945 (1.25)
61	Yb	320	0,10	268	0,59	338 (1.25)
62	Lu	940	0,07	934	0,058	1090 (1.25) 970 (1.25)
63	Y	872	0,09	—	—	—
64	Dy	650	0,13	—	—	—
65	Ho	650	0,12	—	—	—
66	Er	640	0,12	—	—	—

$$\sigma_{Na} = 210,12 - 8,105 \cdot 10^{-2} (T - T_{пл}) - 8,064 \cdot 10^{-5} (T - T_{пл})^2 + 3,38 \cdot 10^{-8} (T - T_{пл})^3 \quad (1.55)$$

$$\sigma_{Na} = 245,45 - 0,99868 + 6,4479 \cdot 10^{-3} - 1,52 \cdot 10^{-5} \quad (1.56)$$

$$\sigma_K = 116,95 - 6,74 \cdot 10^{-2} (T - T_{пл}) - 3,836 \cdot 10^{-5} (T - T_{пл})^2 + 3,707 \cdot 10^{-8} (T - T_{пл})^3 \quad (1.57)$$

$$\sigma_K = 105,58 - 6,73 \cdot 10^{-3} - 5,42 \cdot 10^{-4} + 1,68 \cdot 10^{-6} \quad (1.58)$$

$$\sigma_{Rb} = 91,17 - 9,189 \cdot 10^{-2} (T - T_{пл}) + 7,228 \cdot 10^{-5} (T - T_{пл})^2 - 3,83 \cdot 10^{-8} (T - T_{пл})^3 \quad (1.59)$$

$$\sigma_{Cs} = 73,74 - 1,791 \cdot 10^{-2} (T - T_{пл}) - 9,61 \cdot 10^{-5} (T - T_{пл})^2 + 6,629 \cdot 10^{-8} (T - T_{пл})^3 \quad (1.60)$$

Большинство температурных коэффициентов поверхностного натяжения металлов требует тщательной проверки на чистейших образцах в широком температурном интервале. Получение надежных значений $d\sigma/dT$ необходимо для отыскания избыточной энтропии в поверхности, для проверки достоверности теоретических уравнений, а также для установления надежных корреляций σ с другими свойствами. Значения поверхностного натяжения металлов, полученные при небольшом перегреве над ликвидусом, близки к наиболее обоснованным расчетным и, как следует из рис. 1.6, изменяются периодически в соответствии с особенностями электронного строения.

В частности, у металлов II и III периодов Периодической системы элементов Д.И. Менделеева поверхностное натяжение возрастает с увеличением атомного номера до середины периодов, а, начиная с В и Si, снова идет на убыль. У элементов IV, V и VI периодов оно возрастает до 6-й группы, а у 7-й и 8-й групп — убывает. Выявляется также снижение значений σ с увеличением главного квантового числа для элементов 1-й и 3-й групп. Некоторые из этих особен-

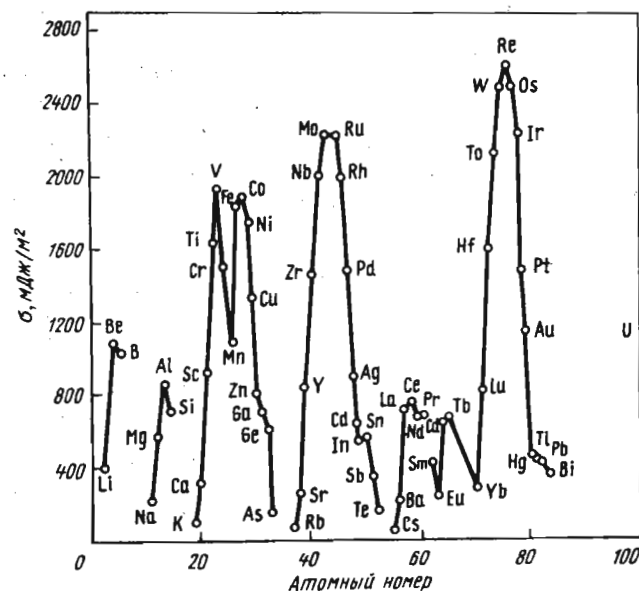


Рис. 1.6. Периодичность изменений поверхностного натяжения металлов

ностей качественно обсуждаются в работе [78]. Например, уменьшение натяжения с повышением главного квантового числа авторы увязывают со снижением устойчивости s^2 и соответственно s^2p^6 конфигураций электронов у свободных атомов. У металлов с ds электронами нарастание стабильности конфигураций до d^5 и последующий спад также, в основном, коррелирует с изменением величин σ . Подчеркивается параллелизм в повышении стабильности d^5 конфигураций с увеличением главного квантового числа и возрастанием натяжения. Однако эти попытки анализа нуждаются в дальнейших обобщениях. Корреляция поверхностного натяжения с атомным объемом и другими физико-химическими свойствами металлов подробно обсуждены В.Н.Еременко [53, 79]. Они выявляются менее четко, чем с работой выхода электронов и теплотами испарения (см. рис. 1.2).

1.9. Поверхностное натяжение оксидов и солей

Вследствие высоких температур плавления большинства оксидов к настоящему времени определено поверхностное натяже-

ние немногих из них. Известные нам результаты приведены в табл. 1.2.

Как отмечалось ранее [87, 88], эти величины качественно согласуются с теплотами испарения оксидов [уравнение (1.1)] и с соотношением энергий связи $Me-O$, вычисленных с учетом различной доли гемео- и гетеросполярного взаимодействия. Для более точных количественных расчетов по урав-

Таблица 1.2. Поверхностное натяжение оксидов

Оксид	T, K	σ , мДж/м ²	Метод, источник
P ₂ O ₅	373	60	Неподвижной капли [80]
B ₂ O ₃	1373	90	Отрыва кольца [82]
K ₂ O	1673	156	Максимального давления [82]
GeO ₂	1423	250	Неподвижной капли [81]
SiO ₂	2023	400	То же [83]
	2063	390	— " — [83]
Al ₂ O ₃	2323	690	— " — [84]
	3103	350	— " — [84]
	T _{пл}	680	Висящей капли [89]
FeO	T _{пл}	670	Веса капель [85]
	1673	590 ^{*1}	Максимального давления [86]
MnO	1673	630 ^{*2}	То же [83]
	2123	620	Максимального давления и неподвижной капли [83]
TiO ₂	T _{пл}	380	Висящей капли [85]
Ta ₂ O ₅	T _{пл}	360	Веса капель [85]
	T _{пл}	280	Висящей капли [85]
Fe ₃ O ₄	T _{пл}	260	Веса капель [85]
	T _{пл}	400	Висящей капли [85]
WO ₃	T _{пл}	360	Веса капель [85]
	T _{пл}	100	Висящей капли [85]
MoO ₃	T _{пл}	90	Веса капель [85]
	T _{пл}	70	Висящей капли [85]
V ₂ O ₅	T _{пл}	65	Веса капель [85]
	T _{пл}	94	Максимального давления [105]
V ₂ O ₅		90	Висящей капли [85]
		95	Веса капель [85]
Nb ₂ O ₅	1273	86	Максимального давления [82]
	1773	220	— " — [82]

*¹ 2,2 % (мол.).

*² 1,5 % (мол.).

нениям (1.17)–(1.19) недостает данных по давлению паров оксидов. В работе [89] выполнены приближенные расчеты для четырех оксидов и двух сульфидов. Для FeO и MnO получены соответственно значения 715 и 710 мДж/м², которые превышают опытные ~ на 15 %. Расхождения обусловлены приближенной оценкой структурного коэффициента α_F и отчасти недостаточно точными значениями давлений паров. Значительно надежнее можно рассчитать по уравнению (1.23) поверхностное натяжение расплавленных солей. Результаты расчетов [14] для галогенидов щелочных металлов сопоставлены с опытными данными в табл. 1.3.

Большинство вычислительных значений оказалось несколько большим экспериментальных. Если ввести поправочный множитель 0,96, то максимальное расхождение экспериментальных и рассчитанных значений σ составит ~ 6 %. Необходимость введения такого множителя обусловлена тем, что коэффициенты α_e и β рассчитывали по энергиям кристаллов. При плавлении увеличивается расстояние между ионами, вследствие чего убывает доля ван-дер-ваальсовых сил в общем избытке энергии. В галогенидах щелочных металлов высока доля гетерополярного взаимодействия, и число зарядов каждого иона близко к единице (см. табл. 1.3). Обобщенные моменты ионов (e/r_i), характеризующие прочность электростатического взаимодействия, находятся в обратной зависимости от их радиусов, поэтому в солях с данным катионом переход от фторидов к хлоридам и далее к бромидам и иодидам сопровождается возрастанием r_i и соответствующим снижением поверхностного натяжения. Аналогично в солях с данным анионом с увеличением ионного радиуса катионов в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ также имеет место уменьшение значений σ .

Таблица 1.3. Поверхностное натяжение некоторых галогенидов щелочных металлов

Соль	T, K	$\sigma_{\text{оп}}$ мДж/м ²	$\sigma_{\text{расч}}$ мДж/м ²	Соль	T, K	$\sigma_{\text{оп}}$ мДж/м ²	$\sigma_{\text{расч}}$ мДж/м ²
LiF	1102	250	260	KF	1583	105	115
LiCl	887	138	133	KCl	1073	96	100
NaF	1283	200	200	KBr	1048	86	83
NaCl	1076	114	118	KI	1146	66	67
NaBr	1034	106	99	RbF	1076	127	128
NaI	1134	78	77	RbCl	1023	96	99

1.10. Оценка избыточных термодинамических функций вещества в поверхности

Имея опытные данные по плотности, поверхностному натяжению жидкостей и их температурным коэффициентам, с одной стороны, и по давлению паров – с другой, можно рассчитать избыточные функции взаимодействия веществ в поверхности: свободную энергию F_ω , энергию Гиббса G_ω , энтропию S_ω , внутреннюю энергию $U_\omega = F_\omega + TS_\omega$ и с меньшей степенью точности оценить теплоемкость. Поскольку рассчитанные и опытные значения σ и $d\sigma/dT$ (см. табл. 1.1) различаются для многих металлов не слишком сильно, найденные из этих соотношений функции дают объективную информацию о состоянии поверхностных слоев и некоторых особенностях их строения. В частности, сравнивая величины F_ω и U_ω соответственно с $F_{\text{вз}}$ и $U_{\text{вз}}$, найденными из уравнений (1.11) и (1.12), можно независимым методом рассчитать структурные коэффициенты α_F и α_U .

Далее, энтропия взаимодействия, как отмечалось в разделе (1.1), определяется отношением свободного объема жидкости, т.е. объема V_c , доступного для перемещения частиц, к ее общему объему V [уравнение (1.9)] $S_{\text{вз}} = R \ln(V_c/V)$. Применяя это уравнение к молю вещества в поверхности и в глубине расплава для случая $V^\omega \approx V$, легко получить соотношение

$$V_c^\omega/V_c = \exp(S^\omega/R), \quad (1.61)$$

из которого определяется отношение свободных объемов. Таким методом определены [90] функции U^ω , F^ω и S^ω и отношение V_c^ω/V_c для железа, никеля, олова и свинца. Оказалось, что объем, в котором могут перемещаться атомы в поверхности V_c^ω , ~ в три раза превышает объем V_c , доступный для смещения в глубине расплава, причем это отношение мало изменяется при перегреве металлов, например, никеля до 2133 К. Меньшая величина отношения V_c^ω/V_c для кремния (1.3) обусловлена, по-видимому, большей жесткостью ковалентных связей.

2.1. Адсорбция компонентов в растворах

Частицы со слабыми силовыми полями преимущественно вытесняются в поверхностный слой раствора, вследствие чего состав поверхностного слоя отличен от состава в объеме фазы. Это различие концентраций при равновесии, отнесенное к единице поверхности, характеризуют адсорбцией Γ_i (моль/см²). Расчеты адсорбции и поверхностных концентраций по объемным имеют важное научное и техническое значение, поэтому им уделяют большое внимание. Однако при количественном определении адсорбции и ее расчетах встречаются затруднения, вызывающие неоднозначность результатов и неточности в их истолковании.

Рассмотрим границу раздела жидкости с ее насыщенным паром или другой конденсированной фазой. В общем случае эта граница представляет собой физически неоднородную область, в пределах которой изменяются состав и физико-химические свойства со стороны каждой фазы. Ее обычно заменяют геометрической поверхностью. Если учесть, что в растворах размеры молекул и атомов различного сорта неодинаковы, то встает вопрос, как провести эту поверхность. Гиббс назвал эту поверхность *разделяющей* и предложил [91] проводить ее так, чтобы избыток (или недостаток) концентрации одного из компонентов, например, первого со стороны одной фазы компенсировался его недостатком (избытком) со стороны второй. На рис. 2.1 показано положение разделяющей поверхности при различном изменении концентрации c_i (моль/см³) в адсорбционном слое. По оси ординат отложено расстояние h по нормали к поверхности раздела, а по оси абсцисс — концентрации c_i' и c_i'' в каждой фазе. Здесь же отложена толщина δ переходного слоя. В случае (а) концентрация плавно убывает от значения в первой фазе c_i' к значению во второй c_i'' . В случае (б) она повышена в поверхностном слое со стороны обеих фаз, а в случае (в) — повышена со стороны первой фазы и понижена

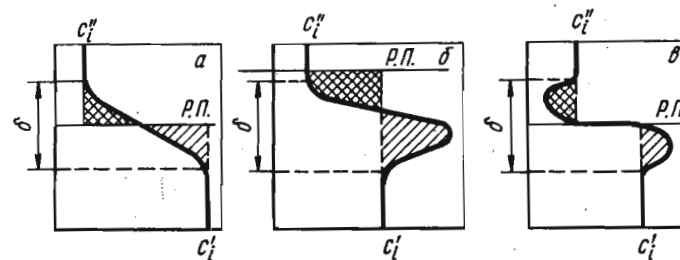


Рис. 2.1. Различные положения разделяющей поверхности между двумя фазами

со стороны второй. В соответствии с этим изменяется и положение разделяющей поверхности (РП) по Гиббсу. В случае (б) она оказывается даже за пределами адсорбционного слоя. Вторая особенность метода Гиббса состоит в том, что концентрация c_i всех компонентов и термодинамические свойства считаются в каждой фазе неизменными вплоть до разделяющей поверхности, а их избытки относят к этой поверхности. Отнесение избытков концентраций и свойств не к объему V^ω переходного слоя, а к разделяющей поверхности придает большую общность методу Гиббса, в частности, позволяет применять его как к плоским, так и к искривленным поверхностям.

В простейшем случае на границе конденсированной фазы с паром, когда концентрации компонентов в паре пренебрежимо малы ($c_i'' \ll c_i' = c_i$), адсорбцию находят, сравнивая состав поверхностного слоя c_i^ω и глубинного раствора c_i . Концентрации в поверхностном слое усредняют по его толщине δ , которую принимают одинаковой для всех компонентов, и адсорбцию любого из них определяют равенством, моль/см²:

$$\Gamma_i = (c_i^\omega - c_i)\delta. \quad (2.1)$$

Когда разделяющая поверхность выбрана так, что $c_i^\omega = c_i$, то $\Gamma_i = 0$. Если изменить ее положение, принимая адсорбцию другого компонента равной нулю, то изменятся значения Γ_i всех остальных веществ. Чтобы подчеркнуть эту зависимость, отмечают $\Gamma_i^{(1)}$, где верхний индекс означает, что адсорбция i -того компонента рассчитана относительно такой разделяющей поверхности, для которой $\Gamma_i = 0$. С изменением

состава раствора и температуры изменяется распределение концентраций в поверхностном слое, а вместе с ним изменяется и положение разделяющей поверхности. В частности, изменение поверхностных концентраций и положения разделяющей поверхности могут соответствовать переходу от случая *а* к случаю *б* или *в* (см. рис. 2.1), поэтому адсорбция других компонентов при изменении состава раствора изменяется не только вследствие их большего или меньшего вытеснения в поверхностный слой, но и вследствие изменения положения разделяющей поверхности. Наряду с этим метод Гиббса не позволяет оценить адсорбцию со стороны каждой фазы, что необходимо для решения многих задач.

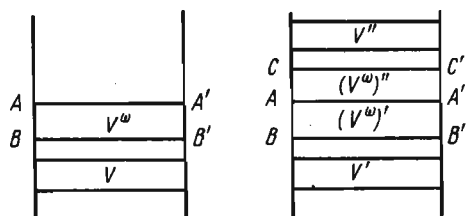


Рис. 2.2. К расчету адсорбции: объемы сравнения в поверхности V^ω и в глубине раствора V .

Когда можно отвлечься от искривления поверхностей и считать границу раздела фаз плоской, то удобен иной подход к определению адсорбции. Пусть AA' (рис. 2.2) является геометрической поверхностью раздела. Проведем в растворе мысленно поверхность BB' эквидистантно AA' так, чтобы она по возможности ближе примыкала к переходному слою. Объем этого слоя, выделенного поверхностями $AA'BB'$, обозначим $V^\omega = \omega\delta$, а числа молей компонентов в нем — $n_1^\omega, n_2^\omega, \dots, n_k^\omega$. Выберем в глубине раствора для сравнения объем V , содержащий такое же число молей одного из компонентов, например, первого $n_1 = n_1^\omega$. Числа молей других компонентов в нем обозначим $n_2, n_3, \dots, n_k$. Тогда отличие числа молей любого i -го компонента в объеме V^ω от числа молей его в объеме V , отнесенное к единице поверхности, и определяет адсорбцию по Гиббсу:

$$\Gamma_i^{(1)} = (n_i^\omega - n_i)/\omega. \quad (2.2)$$

Определение адсорбции по уравнениям (2.1) и (2.2) —

тождественны, так как $c_i = n_i/V = n_i/\omega\delta$. Физическое истолкование адсорбции Гиббса и ее применение к решению технических задач встречает затруднения. В частности, вблизи чистого второго компонента, где состав поверхностного слоя и объема бинарного раствора практически одинаковы, предельное значение величины $\Gamma_2^{(1)}$ оказывается существенно отличным от нуля. В связи с этим часто характеризуют отличие состава граничного слоя от глубины раствора адсорбциями, рассчитанными по Гугенгейму и Адаму [92, 93]. Они определили три варианта величин Γ_i , в зависимости от того, какой объем V принимается для сравнения

в глубине раствора. По первому из них адсорбция $\Gamma_i^{(n)}$ есть разность числа молей i -го компонента в объеме жидкости, прилежащем к единице свободной поверхности, и в глубине раствора, содержащем такое же общее число молей всех компонентов. В этом варианте объем V в глубине раствора выбирается так, чтобы $\sum_{i=1}^k n_i = \sum_{i=1}^k n_i^\omega$, поэтому $\sum_{i=1}^k \Gamma_i^{(n)} = 0$. В частности, в бинарном растворе $\Gamma_1^{(n)} = -\Gamma_2^{(n)}$. Во втором

варианте определяют адсорбцию Γ_i как разность числа молей компонента i в объеме, прилежащем к единице свободной поверхности, и числом его молей в таком же объеме в глубине раствора ($V = V^\omega$). Из исходного условия $V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i = \sum_{i=1}^k n_i^\omega \bar{V}_i$ в предположении равенства парциальных молярных объемов компонентов в поверхности и в глубине раствора, т.е. $\bar{V}_i = \bar{V}_i^\omega$ для этого варианта, получаем $\sum_{i=1}^k \Gamma_i \bar{V}_i = 0$. В третьем варианте адсорбция $\Gamma_i^{(M)}$

отражает разность числа молей компонента i в некоторой массе раствора, прилежащей к единице свободной поверхности, и в такой же массе в глубине раствора. С учетом молекулярных масс M_i компонентов для одинаковой массы m в поверхности и в глубине раствора можем записать:

$$m = \sum_{i=1}^k M_i n_i = \sum_{i=1}^k M_i n_i^\omega, \quad \text{откуда в отсутствие поверхностных}$$

$$\text{реакций имеем } \sum_{i=1}^k \Gamma_i^{(M)} M_i = 0.$$

Поскольку для некоторых вариантов, например $\Gamma_i^{(V)}$, в общем случае не соблюдается равенство $\Gamma_i^{(V)} = \left[\frac{d\sigma}{d\mu_i} \right]_{\mu_{j \neq i, p, T}}$, то в работе [93] получено соотношение,

позволяющее производить соответствующие пересчеты. Для бинарного раствора из равенства 2.2 при помощи уравнения Гиббса–Дюгема легко получить следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \Gamma_2^{(I)} &= \Gamma_2^{(n)} \left[1 + \frac{x_2}{x_1} \right] = \Gamma_2^{(V)} \left[1 + \frac{x_2 \bar{V}_2}{x_1 \bar{V}_1} \right] = \\ &= \Gamma_2^{(M)} \left[1 + \frac{x_2 M_2}{x_1 M_1} \right], \end{aligned} \quad (2.3)$$

из которого следует, что только в разбавленных растворах

$$\Gamma_2^{(I)} = \Gamma_2^{(n)} = \Gamma_2^{(V)} = \Gamma_2^{(M)}. \quad (2.4)$$

При изучении поверхностных свойств расплавов из опытных данных σ — состав рассчитывают обычно адсорбцию по Гиббсу $\Gamma_2^{(I)}$ или по варианту n Гуггенгейма и Адама $\Gamma_2^{(n)}$, однако во многих работах не указано, о какой из них идет речь, что затрудняет сравнение результатов. Когда вторая фаза является сжатым паром или конденсированным веществом, необходимо учитывать адсорбции компонентов со стороны каждой фазы Γ_i' и Γ_i'' . Для этого проведем через центры наиболее крупных частиц (ионов, атомов, молекул) в наружном слое каждой фазы по поверхности, а между ними на расстоянии, пропорциональном отношению усредненных радиусов этих частиц, разместим разделяющую поверхность AA' . Все атомы, центры тяжести которых расположены по одну сторону этой поверхности, отнесем к фазе', а по другую — к фазе''.

Проведем в фазе' поверхность BB' (см. рис. 2.2, б) так, чтобы она находилась в растворе постоянной концентрации, но по возможности ближе примыкала к переходному слою, а в фазе'' так же проведем поверхность CC' . Пусть объем, заключенный между разделяющей поверхностью и по-

верхностью BB' (V^{ω})', содержит $(n_1^{\omega})'$, $(n_2^{\omega})'$... $(n_k^{\omega})'$ молей каждого компонента, а объем между разделяющей поверхностью и CC' (V^{ω})'' содержит $(n_1^{\omega})''$... $(n_k^{\omega})''$ молей. В зависимости от способа определения адсорбции (по Гиббсу или по Гуггенгейму–Адаму) выбираем в глубине каждой фазы соответствующие объемы сравнения V' и V'' и находим адсорбции $\Gamma_i^{(I)} = [(n_i^{\omega})' - n_i']/\omega$ и $\Gamma_i^{(n)} = [(n_i^{\omega})'' - n_i'']/\omega$ по одному из рассмотренных вариантов. Суммарная адсорбция i -го компонента на межфазной границе определится равенством:

$$\Gamma_i = \Gamma_i' + \Gamma_i'' = \frac{(n_i^{\omega})' - n_i' + (n_i^{\omega})'' - n_i''}{\omega}, \quad (2.5)$$

где ω — поверхность раздела фаз. При определении адсорбции по Гуггенгейму–Адаму (вариант $\Gamma_i^{(n)}$) целесообразно в поверхностном слое и в глубине каждой фазы взять по одному молю раствора. Тогда числа молей n_i равны мольным долям x_i компонентов. Обозначая ω' и ω'' — молярные поверхности растворов, можем определить адсорбцию:

$$\Gamma_i^{(n)} = (\Gamma_i^{(n)})' + (\Gamma_i^{(n)})'' = \frac{(x_i^{\omega})' - x_i'}{\omega'} + \frac{(x_i^{\omega})'' - x_i''}{\omega''}. \quad (2.6)$$

По-видимому, для границы раздела жидкости с насыщенным паром, когда адсорбцией пара можно пренебречь, разделяющую поверхность целесообразно проводить через центры наиболее крупных частиц наружного слоя раствора и все частицы, попадающие в сечение этой поверхностью и расположенные у нее в конденсированной фазе, относить к этой фазе. При таком выборе положение разделяющей поверхности будет меньше изменяться с составом раствора и температурой, чем в рассмотренном выше методе Гиббса. Заметим, что и при определении адсорбции по Гуггенгейму–Адаму можно, как и в методе Гиббса, отвлечься от определенной толщины поверхностного слоя и выделения объемов сравнения V и V^{ω} ,

а избытки масс относить к разделяющей поверхности. При этом каждому способу выражения адсорбции определяют свое положение разделяющей поверхности. Например, для варианта $\Gamma_i^{(n)}$ в бинарном растворе разделяющую поверхность размещают не при $\Gamma_1 = 0$, как в методе Гиббса, а при $\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0$, т.е. где избыток одного компонента компенсируется недостатком другого. Соответствующее смещение разделяющей поверхности несложно рассчитать [95].

2.2. Адсорбционное уравнение Гиббса и его применение

Свободная энергия F^ω вещества, заключенного в объеме V^ω (см. рис. 2.2), зависит от этого объема, температуры T , чисел молей компонентов $n_1^\omega, n_2^\omega, \dots, n_k^\omega$ и поверхности ω :

$$F^\omega(V^\omega, T, n_1^\omega, n_2^\omega, \dots, n_k^\omega, \omega) = U^\omega - TS^\omega. \quad (2.7)$$

Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (2.7) и определим из полученного уравнения $dU_{\text{пов}}^\omega$:

$$dU^\omega = -pdV^\omega + TdS^\omega + \sum_{i=1}^k \mu_i^\omega dn_i^\omega + \sigma d\omega, \quad (2.8)$$

где μ_i^ω — химические потенциалы компонентов в поверхностном слое. После интегрирования этого уравнения при постоянных T, p и составе имеем:

$$U^\omega = -pV^\omega + TS^\omega + \sum_{i=1}^k \mu_i^\omega n_i^\omega + \sigma\omega. \quad (2.9)$$

Постоянная интегрирования равна нулю, так как при $n_1^\omega = 0, n_2^\omega = 0, \dots, n_k^\omega = 0$ все слагаемые обращаются в нуль. Возьмем полный дифференциал от обеих частей равенства (2.9). Сравнивая его с выражением (2.8) при постоянных V и T , можем записать

$$-\omega d\sigma = \sum_{i=1}^k n_i^\omega d\mu_i^\omega. \quad (2.10)$$

Для химических потенциалов компонентов в объеме сравнения в глубине раствора справедливо уравнение Гиббса—Дюгема:

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0. \quad (2.11)$$

При равновесии раствора в глубине фазы и в поверхностном слое $d\mu_i^\omega = d\mu_i$, поэтому, вычитая из уравнения (2.10) равенство (2.11) с учетом соотношения (2.1), получим одно из общих уравнений термодинамики поверхностных явлений:

$$-d\sigma = \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i \quad (2.12)$$

— адсорбционное уравнение Гиббса [91], которое связывает изменения σ с адсорбциями компонентов Γ_i и их химическими потенциалами μ_i . Как следует из вывода, это уравнение справедливо для любого способа определения адсорбции. Однако расчет ее приводит к единому значению независимо от способа определения Γ_i только для разбавленных растворов, где добавление i -го компонента не вызывает заметных изменений концентрации других. Выражая для них химический потенциал через концентрацию c_i (моль/см³):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i \quad (2.13)$$

из равенства (2.13), получим:

$$\Gamma = -(c_i/RT)(d\sigma/dc_i). \quad (2.14)$$

Из этого уравнения по зависимости σ от c_i рассчитываем адсорбцию i -го компонента. В концентрированных растворах изменение химического потенциала одного компонента в соответствии с уравнением Гиббса—Дюгема неизбежно сказывается на значениях химических потенциалов других, поэтому уравнение (2.12) удастся сравнительно просто применить лишь для определения адсорбции компонентов в бинарных растворах.

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2. \quad (2.15)$$

Учитывая, что химический потенциал μ_i связан с активностью компонента в растворе равенством $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, а адсорбция по Гиббсу $U_i^{(1)} = 0$, получим:

$$d\mu_2 = RT(da_2/a_2); \quad \Gamma_2^{(1)} = -(a_2/RT)(d\sigma/da_2). \quad (2.16)$$

Для идеального раствора активности компонентов a_i равны мольным долям x_i , следовательно:

$$\Gamma_2^{(1)} = (x_2/RT)(d\sigma/dx_2). \quad (2.17)$$

В частности, при линейном изменении поверхностного натяжения с составом раствора $d\sigma/dx_2 = \text{const}$ и $\Gamma_2^{(1)}$ достигает наибольшего значения при $x_2 \rightarrow 1$, что лишено физического смысла, так как при этом $n_2^\omega \approx n_2$. При расчете адсорбции по Гуггенгейму-Адаму (вариант $\Gamma_i^{(n)}$) $\Gamma_1^{(n)} = -\Gamma_2^{(n)}$ и

$$d\sigma = -\Gamma_2^{(n)}(d\mu_1 - d\mu_2). \quad (2.18)$$

Согласно уравнению Гиббса-Дюгема $d\mu_1 = -(x_2/x_1)d\mu_2$. Выражая μ_2 через активность после подстановки в уравнение (2.18) и несложных преобразований, имеем:

$$\Gamma_2^{(n)} = -\left\{ [a_2(1 - x_2)]/(RT) \right\} (d\sigma/da_2) \quad (2.17)$$

или для идеального раствора:

$$\Gamma_2^{(n)} = -\left\{ [x_2(1 - x_2)]/(RT) \right\} (d\sigma/dx_2). \quad (2.18)$$

Из равенства (2.18) следует, что $\Gamma_2^{(n)} = 0$ при $x_2 = 0$ и $x_2 = 1$.

Переходя к многокомпонентным растворам, заметим, что их состав можно изменять различными способами. Расчеты адсорбции упрощаются, если фиксировать поверхностное натяжение, заменяя один компонент, например, первый поочередно вторым, третьим и т.д., либо добавляя к раствору

последовательно по одному компоненту, оставляя отношение мольных долей других постоянным. По первому варианту рассмотрим расчет адсорбции по Гиббсу, а по второму — по Гуггенгейму и Адаму. Примем в уравнении (2.12) $\Gamma_1 = 0$ и вместо химических потенциалов используем активности $a_i = x_i \gamma_i$, тогда уравнение (2.12) можно записать:

$$d\sigma = -RT \left[(d \ln x_2 + d \ln \gamma_2) \Gamma_2^{(1)} + \dots + (d \ln x_k + d \ln \gamma_k) \Gamma_k^{(1)} \right].$$

Заменяя сначала первый компонент вторым и оставляя концентрации остальных неизменными ($dx_3 = dx_4 = \dots dx_k = 0$), запишем:

$$\begin{aligned} \partial \sigma_2 = -RT & \left[\left(d \ln x_2 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2} d \ln x_2 \right) \Gamma_2^{(1)} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial \ln x_2} d \ln x_2 \right) \Gamma_3^{(1)} + \dots + \left(\frac{\partial \ln \gamma_k}{\partial \ln x_2} d \ln x_2 \right) \Gamma_k^{(1)} \right]. \end{aligned}$$

Разделим обе части равенства на $RT d \ln x_2$, обозначая $(\partial \sigma_2 / \partial \ln x_2)_{\text{var } x_1} = \sigma_2^{(1)}$ и вводя параметры взаимодействия: $\partial \ln \gamma_i / \partial \ln x_2 = x_2 \epsilon_i^{(2)}$, перепишем последнее уравнение в виде: $-\sigma_2^{(1)} / RT = -\Gamma_2^{(1)} + x_2 (\epsilon_2^{(2)} \Gamma_2^{(1)} + \epsilon_3^{(2)} \Gamma_3^{(1)} + \dots + \epsilon_k^{(2)} \Gamma_k^{(1)})$. Заменяя далее последовательно первый компонент третьим ($dx_2 = dx_4 = \dots = dx_k = 0$), четвертым и т.д. и вводя аналогичные обозначения, получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} -\sigma_3^{(1)} / (RT) &= \Gamma_3^{(1)} + x_3 (\epsilon_2^{(3)} \Gamma_2^{(1)} + \epsilon_3^{(3)} \Gamma_3^{(1)} + \dots + \epsilon_k^{(3)} \Gamma_k^{(1)}) \\ &\dots \dots \dots \\ -\sigma_k^{(1)} / (RT) &= \Gamma_k^{(1)} + x_k (\epsilon_2^{(k)} \Gamma_2^{(1)} + \epsilon_3^{(k)} \Gamma_3^{(1)} + \dots + \epsilon_k^{(k)} \Gamma_k^{(1)}) \end{aligned} \right\}, \quad (2.19)$$

позволяющую по составу раствора ($x_1, x_2, \dots, x_k$), экспериментально или теоретически найденным величинам $\sigma_2^{(1)}$,

$\sigma_3^{(1)}$... и значениям параметров взаимодействия $\epsilon_i^{(j)}$ расчитать адсорбции всех компонентов. Если состав раствора изменять по лучевым сечениям, т.е. добавлением одного из компонентов, например, m -го, то для всех i и j , не равных m , отношение мольных долей $x_i/x_j = c_{ij}$ равно постоянно величине. Тогда из уравнения (2.12) имеем:

$$-\left[\frac{\partial \sigma}{\partial x_m}\right]_{c_{ij}} = \sum_{i=1}^k \Gamma_i^{(n)} \left[\frac{\partial \mu_i}{\partial x_m}\right]_{c_{ij}},$$

или, переходя к активностям:

$$(-1/RT)(\partial \sigma / \partial x_m)_{c_{ij}} = \sum_{i=1}^k \Gamma_i^{(n)} (\partial \ln a_i / \partial x_m)_{c_{ij}}. \quad (2.20)$$

Придавая последовательно значения $m = 1, 2, \dots, k$, получим систему k -уравнений для определения адсорбции $\Gamma_i^{(n)}$ всех компонентов по известной зависимости σ и μ_i от состава раствора.

2.3. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора и температуры

Наличие достаточно обоснованных уравнений, связывающих поверхностное натяжение с концентрациями, температурой и свойствами, зависящими от размеров частиц и их энергетических характеристик, позволило бы прогнозировать изотермы и политермы еще не изученных систем и делать интересные выводы из имеющихся экспериментальных данных о соотношении энергий отдельных связей, о составе поверхностных слоев, о размерах адсорбирующихся частиц и о других особенностях строения. Для описания концентрационной и температурной зависимости натяжения предложено большое число соотношений, которые все же сравнительно редко привлекаются к анализу опытных данных, так как не передают многих особенностей реальных систем.

В гл. 2 рассмотрены основные уравнения, выражающие зависимость поверхностного натяжения растворов от состава и температуры, обсуждены исходные посылки их вывода. Для наиболее общих и распространенных уравнений даны выводы и

рассмотрены следствия из них. Сводка основных уравнений приведена в приложении (табл. П.1). Нами не рассматриваются дифференциальные уравнения и неравенства, характеризующие равновесия поверхностных слоев с объемными фазами, строгому изложению и анализу которых посвящены работы [27, 45, 91, 94]. Рассмотрим сначала частный случай равновесия раствора с насыщенным паром или инертным газом, влиянием которых на поверхностное натяжение можно пренебречь. Общий случай границы раздела двух фаз рассмотрен в гл. 4. Одно из первых уравнений было предложено Фолькманом в 1882 г. Для описания линейных изотерм σ бинарных растворов

$$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2. \quad (2.21)$$

Это уравнение (назовем его нулевым приближением идеальных растворов) легко обобщается на случай многокомпонентных систем:

$$\sigma = \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i. \quad (2.22)$$

Оно обосновано, когда в идеальном растворе можно пренебречь изменением энтропии и молярной поверхности при смешении компонентов. Близкие к линейным изотермы σ выявляются в ряде оксидных (Fe-SiO_2 , CaO-SiO_2 , MnO-SiO_2), солевых ($\text{SrCl}_2\text{-LiCl}_2$, $\text{BaCl}_2\text{-KCl}$, $\text{CaCl}_2\text{-LiCl}$ и др.) и металлических (Fe-Co , Fe-Ni , Co-Ni и др.) расплавов. В этом же нулевом приближении получают обоснование изотермы поверхностного натяжения регулярных растворов, которые имеют вид:

$$\sigma = x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2 + A x_1 x_2, \quad (2.23)$$

для бинарного раствора и

$$\sigma = \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \neq i}^k A_{ij} x_i x_j \quad (2.24)$$

— для многокомпонентного. Величины A_{ij} в теории регуляр-

ных растворов пропорциональны энергиям взаимнообмена Q [96–98]. Согласно [97, 98]:

$$A_{ij} = \frac{Z_V^\omega - Z^\omega}{2Z_V^\omega} Q_{ij} = \frac{\alpha}{2\omega} Q_{ij}, \quad (2.25)$$

где Z_V^ω и Z^ω — координационные числа у частицы, расположенной в объеме раствора и в поверхностном слое; α — доля недостающих связей в поверхности. А.А.Жуховицкий [96] принял $A = 2\sqrt{\sigma_1\sigma_2} - (\sigma_1 + \sigma_2)$. Уравнения (2.23) и (2.24) также немногим расширяют круг описываемых систем, так как в этом приближении физически обоснованы сравнительно небольшие энергии взаимнообмена Q_{ij} , и, следовательно, они передают только монотонные, слегка искривленные изотермы σ . Не останавливаясь на обосновании ряда следующих уравнений сводки, так как оно возможно лишь для частных случаев, и эти уравнения имеют ограниченное применение, отметим, что большинство последующих выводов базируется на уравнении Гиббса (2.12).

Выразив адсорбцию $\Gamma_2^{(1)}$ через концентрацию c_2 равенством $\Gamma_2^{(1)} = a[c_2/(1+bc_2)]$ (a , b — константы) и приняв $\Gamma_1 = 0$, Лангмюр проинтегрировал соотношение (2.12) и в 1917 г. теоретически обосновал уравнение Шишковского [99], А.Н.Фрумкин [100] раскрыл смысл константы b и ввел в уравнение дополнительный квадратичный член, учитывающий взаимодействие адсорбированных частиц. Батлер [101], допуская равенство молярных поверхностей, вывел соотношение типа Шишковского для многокомпонентных разбавленных растворов. А.А.Жуховицкий [102] выразил константу F_2 , характеризующую поверхностную активность, через величины поверхностного натяжения растворителя σ_1 и растворенного вещества σ_2 соотношением $F_2 = \exp[(\sigma_1 - \sigma_2)/(RT)]\omega$, а В.К.Семенченко [27] ввел обобщенные моменты m_i , которые с последующим уточнением С.Н.Задумкина [103] играют важную роль в качественной оценке капиллярной активности компонентов. Он выразил также величину F_2 через обобщенные моменты и коэффициенты активности в поверхности γ_i^ω и в объеме γ_i :

$$F_2 = \exp\left\{\frac{m_1 - m_2}{RT}\right\} = \frac{\gamma_1^\omega \gamma_2^\omega}{\gamma_1^\omega \gamma_2} = \exp\frac{(U_2^\omega - U_2) - (U_1^\omega - U_1)}{RT}, \quad (2.26)$$

где $U_i^\omega - U_i$ — разность средних потенциальных энергий частицы в поверхности и в объеме раствора. В работах [27, 101] рассмотрена применимость уравнения Шишковского к концентрированным бинарным растворам, а в работе [104] — к трехкомпонентным. Позднее В.К.Семенченко [27] и В.В.Павлов с соавторами [105–106] распространили уравнение Шишковского на концентрированные многокомпонентные растворы. Причем в работах [105–106] уточнено выражение констант $F_i = \exp[\alpha(\mu_{Bzi} - \mu_{Bzi})/RT]$ через потенциалы химического взаимодействия $\mu_{Bzi} = u_{Bzi} - TS_{Bzi}$ и структурные коэффициенты α . Как показано ниже, применимость различных по форме уравнений типа Шишковского (№ 4, 11, 12, 14, 19, 22, 23, 24, 27, 29 сводки) оправдана в тех случаях, когда работа выхода каждого компонента из объема в поверхностный слой

$\Delta_i = \mu_{Bzi}^\omega - \mu_{Bzi}$ и молярная поверхность раствора $\omega = fN^{1/3}V^{2/3}$ не зависят от состава. В широком интервале концентраций эти условия более или менее выполняются в растворах, близких к идеальным, поэтому они описывают лишь плавные изотермы σ .

Следующая группа уравнений (13, 17, 18, 21, 25*, 27 сводки) базируется на нулевом приближении регулярных растворов, в которых в отличие от идеальных учитывается энергетическая неравноценность частиц. Однако в них игнорируется упорядоченность и изменение молярной поверхности в зависимости от состава. Вследствие этого, отсутствия энергий взаимнообмена для многих растворов и неизвестных членов x_i^ω в формулах 13, 19, 25 сводки, уравнения регулярных растворов также применяются сравнительно редко. Кроме того, как отмечают Дефай и Пригожин [107], соотно-

*Уравнение (2.25) учитывает изменение поверхности с составом, однако это изменение выходит за рамки регулярности раствора, а учет является недостаточно точным, так как исходит из аддитивности молярных объемов чистых компонентов.

шение (2.13) приводит к следствиям, противоречащим уравнению Гиббса, так как автор принял состав второго слоя промежуточным между объемом и наружным монослоем, в который включены все избыточные концентрации поверхностно-активных веществ. Более общие уравнения, учитывающие изменение активностей и молярных поверхностей с составом, базируются на следующем условии равновесия поверхностного слоя и объема:

$$(\bar{\mu}_i^\omega - \bar{\mu}_i)/\bar{\omega}_i = \sigma. \quad (2.27)$$

В определении химических потенциалов компонентов в поверхности $\bar{\mu}_i^\omega$ и в истолковании этого соотношения нет единого мнения [96, 108, 109]. Равенство (2.27) оправдано, если определяют $\bar{\mu}_i^\omega$ по изменению энергии Гиббса при введении моля i -го компонента в поверхностный слой без изменения площади поверхности. Он отличается от парциально-молярной энергии Гиббса в поверхности $\bar{g}_i^\omega$, определяемой равенством $\bar{g}_i^\omega = (\partial G^\omega / \partial n_i)_{P,T, n_{j \neq i}}$ слагаемым $\bar{\sigma}\bar{\omega}_i$, т.е. $\bar{\mu}_i^\omega = \bar{g}_i^\omega + \bar{\sigma}\bar{\omega}_i = \bar{\mu}_i + \bar{\sigma}\bar{\omega}_i$. Условие равновесия поверхностного слоя и объема раствора по i -му компоненту определяется равенством $\bar{\mu}_i^\omega = \bar{\mu}_i$ или (2.27):

Введение величины $\bar{\mu}_i^\omega$, как аналога химического потенциала в глубине раствора, допускает обычный выбор стандартного состояния и переход к активностям a_i^ω . Заменяя в уравнении (2.27) $\bar{\mu}_i^\omega = (\bar{\mu}_i^\omega)^\circ + RT \ln a_i^\omega$, $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln a_i$ и приравнявая разность $(\bar{\mu}_i^\omega)^\circ - \bar{\mu}_i^\circ = \sigma_i^\omega \bar{\omega}_i$ молярной поверхностной энергии чистого компонента, простым преобразованием переходим к соотношению:

$$\sigma = (\omega_i/\bar{\omega}_i)\sigma_i + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{a_i^\omega}{a_i}, \quad (2.28)$$

являющемуся основой всех последующих (10, 15, 25, 30, 36–38 уравнений сводки). В частности, переходя от активностей a_i^ω к молярным долям $x_i^\omega = a_i^\omega/\gamma_i^\omega$, привлекая очевидное равенство $\sum_{i=1}^k x_i^\omega = 1$, получим уравнение 30 сводки:

$$\sum_{i=1}^k x_i^\omega \frac{\gamma_i^\omega}{\gamma_i^\omega} \exp \left\{ \frac{\sigma\bar{\omega}_i - \sigma_i^\omega \bar{\omega}_i}{RT} \right\} = 1. \quad (2.29)$$

Первое соотношение этого типа (10 сводки) получено Батлером для разбавленных бинарных растворов еще в 1931 г. [101]. В качестве стандартного состояния он выбрал чистый растворитель ($a_1 = x_1 = 1$) и состояние растворенного вещества в разбавленном растворе ($a_2 = x_2$ при $x_2 \rightarrow 0$). А.А.Жуховицкий принял за стандартное состояние для растворителя и растворенного вещества чистые компоненты и вывел уравнения (15 сводки), передающие изменение поверхностного натяжения бинарного раствора во всем интервале концентраций от $x=1$ до $x=0$. Они явились значительным шагом вперед, так как учитывали изменение с составом коэффициентов активности и неравенство размеров атомов (молекул) при помощи величин ω_1, ω_2 и коэффициента вытеснения $\beta = \bar{V}_1/\bar{V}_2$. Однако в соотношении (15 сводки) менее точно учитывается изменение "поверхности с концентрацией, чем в (25 сводки), полученном позднее Хором и Мелфордом [110]. Их вывод основан на равенстве (2.12) и отыскивании минимальных изменений энергии Гиббса при различных способах образования поверхности. С.Н.Задумкин [82], используя статистические закономерности упорядочения атомов в растворах и электронную теорию поверхностного натяжения металлов (см. гл. 1), предложил уравнение концентрационной зависимости поверхностного натяжения бинарных растворов, которое для очень малых концентраций и большой адсорбции имеет сравнительно простой вид [см. уравнение (29 сводки)]. Уравнения, описывающие изменение поверхностного натяжения многокомпонентных растворов с составом и температурой, в которых учитывается концентрационная зависимость коэффициентов активности молярных поверхностей, предложены в 1964 г. нами совместно с В.В.Павловым [111] и Эриксоном [108],

соответственно равенства 31 и 30 сводки. В 1966 г. тождественное с (2.31) соотношение выведено Спров и Прау-зницем [112], а А.А.Офицеров [113] распространил уравнение А.А.Жуховицкого на многокомпонентные растворы. Наш вывод основан на привлечении потенциалов межчастичного взаимодействия и соотношения (2.27).

Расчленим в уравнении (2.27) химический потенциал i -го компонента на две составляющие: потенциал взаимодействия $\mu_{взi}^{\omega}$ и идеальный $\mu_{идi}^{\omega}$, относящийся к такой же системе невзаимодействующих частиц, считая $\mu_i = \mu_{взi}^{\omega} + \mu_{идi}^{\omega}$ и $\mu_i^{\omega} = \mu_{взi}^{\omega} + \mu_{идi}^{\omega}$. Тогда

$$\mu_{взi}^{\omega} - \mu_{взi} + \mu_{идi}^{\omega} - \mu_{идi} = \sigma \bar{\omega}_i. \quad (2.30)$$

Учитывая отличие состава поверхностного слоя от глубинного раствора и вызванного этим различия молярных объемов V и V^{ω} , можно записать:

$$\mu_{идi}^{\omega} - \mu_{идi} = RT \left[\ln \frac{x_i^{\omega}}{x_i} + \ln \frac{V}{V^{\omega}} \right], \quad (2.31)$$

где x_i^{ω} и x_i — мольные доли i -го компонента соответственно в поверхностном слое и в объеме раствора. Разность потенциалов взаимодействия $\mu_{взi}^{\omega} - \mu_{взi} = \Delta_i$ численно равна работе, затрачиваемой против межчастичных сил при выводе моля i -го компонента в поверхностный слой. Последняя составляет часть α_i от $\mu_{взi}$ и с учетом равенства:

$$\mu_{взi} = \mu_{взi}^0 + RT \ln \gamma_i, \quad (2.32)$$

в котором $\mu_{взi}^0$ — потенциал взаимодействия чистого i -го компонента, определяется из приближенного выражения (подробнее см. раздел 2.8)

$$\Delta_i = \Delta_i^0 - \alpha_i RT \ln \gamma_i. \quad (2.33)$$

Подставляя разности (2.31) и (2.33) в выражение (2.30),

получим $\Delta_i + RT \ln (x_i^{\omega}/x_i)(V/V^{\omega}) = \sigma \bar{\omega}_i$, откуда после потенцирования находим величины

$$x_i^{\omega} = x_i \frac{V^{\omega}}{V} \exp \left[\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right]. \quad (2.34)$$

Суммируя их по всем k -компонентам и учитывая, что $\sum_{i=1}^k x_i^{\omega} = 1$, имеем:

$$\sum_{i=1}^k x_i \exp \left\{ \frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right\} = \frac{V}{V^{\omega}}. \quad (2.35)$$

Этим уравнением определяется поверхностное натяжение многокомпонентного раствора σ как неявная функция концентраций компонентов x_i и температуры T . Наряду с этими независимыми переменными в него входят еще парциальные поверхности $\bar{\omega}_i$, объемы V и V^{ω} и работа выхода компонентов, которые в свою очередь являются функциями состава раствора и температуры.

Уравнение (2.35) позволяет получить и другую информацию. Например, имея опытные значения σ и поверхности $\bar{\omega}_i$, найденной по парциально-молярному объему $\bar{V}_i$ из равенства $\bar{\omega}_i = f_i N_A^{1/3} V_i^{2/3}$, можно независимо оценить работу выхода

Δ_i моля i -го компонента в поверхностный слой. Последняя величина, отнесенная к одной частице i -го компонента

Δ_i/N_A , в сочетании с парциальной поверхностью $\bar{\omega}_i = \bar{\omega}_i/N_A$ в ряде случаев дает информацию о молекулярной форме (атом, ион, молекула, комплекс) частиц в поверхности. Примеры такой оценки приведены в гл. 3. По величине Δ_i и извест-

ным значениям Δ_i и γ_i можно из соотношения (2.35) уточнить структурный параметр α_i . И наконец, определяя величину Δ_i по формулам (2.33), а σ — из опытных данных, можно из уравнения (2.35) определить параметр $\bar{\omega}_i$, а следовательно, и $\bar{\omega}_i$ — увеличение поверхности от выхода в нее одной частицы i -го компонента, что позволяет вскрыть ее молекулярную форму, а иногда и ориентацию.

Таким образом, уравнения (2.29) и (2.35) (соответственно 2.30, 2.31 сводки) являются достаточно общими и выводятся из одного и того же исходного равенства (2.27). При определенном выборе стандартного состояния компонентов для поверхностного и глубинного растворов одно из них сводится к другому. В самом деле, работа выхода

$$\Delta_i = \mu_{\text{вз}i}^{\omega} - \mu_{\text{вз}i} = (\mu_{\text{вз}i}^0)^{\omega} - \mu_{\text{вз}i}^0 + RT \ln \frac{(\gamma_i)^{\omega}}{\gamma_i} = \sigma_i \omega_i + RT \ln \frac{(\gamma_i)^{\omega}}{\gamma_i}. \quad (2.36)$$

Пересчитывая коэффициент активности в поверхностном слое на то же стандартное состояние, что и в глубине раствора, т.е. чистый компонент, занимающий в поверхности такой же объем, как и в глубине $\gamma_i^{\omega} = (\gamma_i)^{\omega} \cdot V^{\omega}/V$, простыми преобразованиями переходим от уравнения (2.35) к (2.29) или для бинарного раствора — к уравнению (2.24), поэтому уравнения 24, 30, 31 сводки могут с одинаковой точностью описывать зависимость поверхностного натяжения от состава, температуры, а при желании и от давления, так как величины V , ω_i и Δ_i изменяются с давлением.

Что касается уравнения 2.34 сводки, то оно отличается несколько меньшей общностью, так как получается из уравнения (2.35) в предположении равенства парциально-молярного объема каждого компонента в поверхности и в глубине раствора, т.е. $\bar{V}_i = \bar{V}_i^{\omega}$. В самом деле, деля обе части равенства (2.35) на V^{ω} и умножая на $\bar{V}_i = \bar{V}_i^{\omega}$, имеем

$$(x_i \bar{V}_i^{\omega})/V^{\omega} = [(x_i \bar{V}_i)/V] \exp[(\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i)/RT]. \quad \text{Поскольку} \quad \frac{(x_i \bar{V}_i^{\omega})}{V^{\omega}} = \nu_i^{\omega} \quad \text{и} \quad \frac{x_i - V_i}{V} = \nu_i \quad \text{представляют собой объемные доли}$$

i -го компонента, соответственно в поверхностном слое и в глубине раствора, то

$$\nu_i^{\omega} = \nu_i \exp \left[\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right]. \quad (2.37)$$

Учитывая, что сумма объемных долей всех k -компонентов равна 1, получим:

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \exp \left[\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right] = 1. \quad (2.38)$$

В работе [114] обобщены уравнения 30 и 31 сводки, учтена полиатомная толщина поверхностного слоя и его возможная сжимаемость. Для любого l -го слоя толщиной δ_l в поверхности они записали уравнение, аналогичное (2.27), в виде:

$$\tilde{\mu}_i^{(l)} - \mu_i^{(l)} = \Delta \sigma_l \bar{\omega}_i^{(l)} \left[1 + (\beta_i^{(l)} \Delta \sigma^{(l)}) / 2 \delta_l \right],$$

где $\tilde{\mu}_i^{(l)}$ и $\mu_i^{(l)}$ — химические потенциалы i -го компонента в поверхностном слое l и в равновесном с ним слое в объеме расплава; $\Delta \sigma_l$ — вклад l -го слоя в поверхностное натяжение; $\bar{\omega}_i^{(l)}$ — парциально-молярная поверхность i -го компонента в слое l ; $\beta_i^{(l)}$ — изотермическая сжимаемость i -го компонента в слое l . Переходя от химического потенциала к активности i -го компонента в слое l : $\mu_i^{(l)} = (\mu_i^0)^{(l)} + RT \ln a_i^{(l)}$ и суммируя по всем m слоям в поверхности, авторы получили уравнение (подробнее в работе [114]):

$$\sigma = \sigma_i \eta_i + (RT / \bar{\omega}_i g_i) \sum_{l=1}^m \ln (a_i^{(l)} / a_i), \quad (2.39)$$

где $\eta_i = (\omega_i g_i) / (\bar{\omega}_i g_i)$, $g_i = 1 + \left[(\beta_i^{\omega})^0 / (2 \sigma_i) \right] \times \sum_{l=1}^m (\Delta \sigma_i^{(l)} / \delta_l)^2 \delta_l$; $\bar{\omega}_i^{\omega} = 1$ + $(\beta_i^{\omega} / 2 \sigma) \sum_{l=1}^m (\Delta \sigma^{(l)} / \delta_l)^2 \delta_l$ и $(\beta_i^{\omega})^0$ — сжимаемость поверхностного слоя чистого i -го компонента. Хотя уравнение (2.39) является более общим, чем (2.30) и (2.31), но учесть в количественных расчетах

внесенные авторами работы [114] усложнения (активности компонентов по слоям, сжимаемости слоев и др.) в настоящее время не представляется возможным, поэтому О.А.Есин, В.Ф.Ухов и Н.А.Ватолин [115] перешли от характеристик отдельных мономолекулярных слоев к усредненным свойствам всего m -молекулярного слоя. В соответствии с этим их уравнение отличается от уравнения (2.39) заменой суммы активностей по слоям активностью всего поверхностного слоя a_i , т.е.

$$\sigma = \left[(\omega_i g_i) / (\bar{\omega}_i g_i) \right] \sigma_i + \left[(RT) / (\bar{\omega}_i g_i) \right] \lg (a_i / a_i). \quad (2.40)$$

Однако вдали от критической температуры усложнения, вносимые уравнениями (2.39) и (2.40), вряд ли оправданы, так как модель жесткого поверхностного слоя является вполне достаточным приближением [116], поэтому в дальнейшем остановимся на выводах из уравнений (2.35) и (2.28) или 24, 30 и 31 сводки.

2.4. Виды изотерм поверхностного натяжения бинарных растворов

Допустим сначала, что коэффициент активности γ_i и работа выхода Δ_i постоянны, и проследим за изменением натяжения с концентрацией вследствие различной зависимости от нее объема. Если парциально-молярные поверхности $\bar{\omega}_i$ и объемы $\bar{V}_i$ компонентов одинаковы и постоянны, т.е. $\bar{V}_1^\omega = \bar{V}_1 = \bar{V}_2^\omega = \bar{V}_2 = \dots$, то уравнения (2.34) и (2.35) сводятся соответственно к виду:

$$\sigma = - (RT/\omega) \ln \sum_{i=1}^k x_i \exp(-\Delta_i/RT) \quad (2.41)$$

$$x_i^\omega = \left[x_i \exp(-\Delta_i/RT) \right] / \left[\sum_{i=1}^k x_i \exp(-\Delta_i/RT) \right]. \quad (2.42)$$

Сделав преобразование $\exp(-\Delta_i/RT) = \exp \left[-(\Delta_i - \Delta_1)/(RT) \right] \times \exp(-\Delta_1/RT) = F_i \exp(\Delta_1/RT)$, в котором $F_i = \exp[-(\Delta_i -$

$-\Delta_1)/RT]$, и заменив $\Delta_1/\omega \neq \sigma_1$, переходим к уравнению типа Шишковского для многокомпонентных растворов:

$$\sigma = \sigma_1 - (RT/\omega) \ln \sum_{i=1}^k F_i x_i. \quad (2.43)$$

В бинарной системе оно описывает плавные изотермы 1 (для $\omega_1 = \omega_2$) и 2 (для $\omega_1 < \omega_2$) рис. 2.3, а). Прежде чем

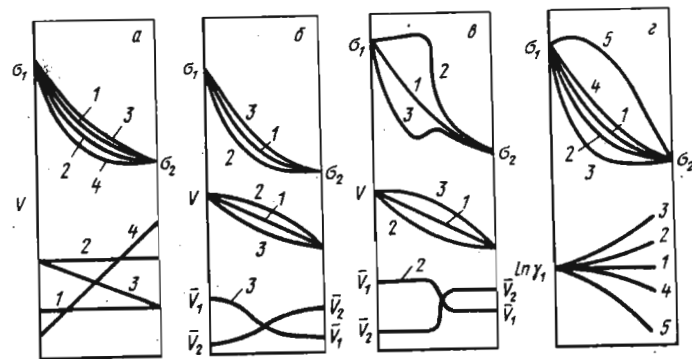


Рис. 2.3. Виды изотерм поверхностного натяжения σ растворов при различной зависимости молярного объема V (а-в) и коэффициентов активности γ_i (г) от состава

переходить к более общим случаям, преобразуем уравнение (2.35). Обозначим работу, затраченную на изменение объема идеальной системы от V до V^ω

$$A = RT \ln V^\omega/V, \quad (2.44)$$

и введем параметр

$$\bar{\sigma}_i = \Delta_i + A/\bar{\omega}_i, \quad (2.45)$$

который характеризует работу выхода моля i -го компонента из объема раствора в поверхность. Из уравнения (2.35) получим

$$\sum_{i=1}^k x_i \exp \left[\frac{\sigma - \bar{\sigma}_i}{RT} \bar{\omega}_i \right] = 1, \quad (2.46)$$

а из уравнения (2.34)

$$x_i^\omega = x_i \exp \left[\frac{\sigma - \bar{\sigma}_i}{RT} \bar{\omega}_i \right]. \quad (2.47)$$

Возьмем из уравнения (2.46) частную производную от натяжения по $\bar{\omega}_i$ с учетом соотношения (2.47) $\omega = \sum_{i=1}^k x_i^\omega \bar{\omega}_i$, после простых преобразований имеем:

$$\partial \sigma / \partial \bar{\omega}_i = \left[x_i^\omega (\sigma - \bar{\sigma}_i) \right] / \omega. \quad (2.48)$$

Из этого равенства следует, что $\partial \sigma / \partial \bar{\omega}_i > 0$ при $\bar{\sigma}_i > \sigma$ и $\partial \sigma / \partial \bar{\omega}_i < 0$ при $\bar{\sigma}_i < \sigma$, так как согласно равенству (2.47), первый случай соответствует капиллярно-инактивному веществу, а второй активному (предполагается $\bar{\omega}_i > 0$), то поверхностное натяжение раствора возрастает вместе с увеличением парциальной молярной поверхности инактивного вещества или убыли активного. Если объем раствора получается сложением объемов чистых компонентов, которые различаются ($V_2 > V_1$ и $\omega_2 > \omega_1$), то натяжение возрастает с увеличением мольного объема инактивного компонента V_1 и уменьшается с увеличением активного V_2 , поэтому изотермы поверхностного натяжения изменяют кривизну (см. рис. 2, линии 3, 4).

Распространенными являются зависимости молярного объема от состава, приведенные на рис. 2.3, в. В них парциально-молярные объемы почти постоянны в широком интервале составов и претерпевают изменение вблизи концентрации x'_2 . При $x_2 < x'_2$ $\bar{V}_1 \approx V_1$, а $\bar{V}_2 < V_2$. При достаточно большом отрицательном отклонении объема от аддитивной прямой $\omega_2 < \omega_1$ и для рассматриваемого диапазона концентраций $\sigma_2 = (\Delta_2 + A_2) / \omega_2 > \sigma_1$, а для второго $x_2 > x'_2$, $\sigma_2 = \sigma'_2$. Переход от больших значений σ_2 к малым осуществ-

ляется в узком диапазоне составов, поэтому и поверхностное натяжение раствора претерпевает интенсивное изменение в этом интервале (рис. 2.3, в, линия 2). При положительном отклонении объема имеем изотерму натяжения 3 (см. рис. 2.3, в). Равномерным искривлением изотерм молярных объемов будут соответствовать плавные изменения натяжения с составом (см. рис. 2.3, б).

Раскрывая влияние коэффициентов активности γ_i на вид изотерм поверхностного натяжения, для простоты примем отношение V/V^ω постоянным. Производная

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta_i} = \frac{x_i^\omega \exp \left[\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right]}{\omega} \quad (2.49)$$

всегда положительна, следовательно, натяжение возрастает с увеличением работы выхода i -го компонента в поверхность. Если с увеличением его концентрации коэффициент активности γ_i убывает (активность нарастает медленнее концентрации), то $d\Delta_i = -\alpha RT d \ln \gamma_i > 0$ и $d\sigma > 0$, т.е. с уменьшением коэффициента активности натяжение раствора возрастает, а с возрастанием — убывает. Соответствующие изменения натяжения с коэффициентами γ_i (см. рис. 2.3, г) рассмотрены А.И. Русановым [45]. В общем случае, когда изменяются с составом коэффициенты активности γ_i и парциально-молярные объемы $\bar{V}_i$, эти зависимости налагаются. Изотермы поверхностного натяжения могут представлять собой достаточно сложные линии с экстремальными точками и точками перегиба (см. Приложение 2).

2.5. Концентрационная буферность поверхностного натяжения

Рассмотрим изменение натяжения при замене в растворе i -го компонента j -м. В этом случае $dx_i = -dx_j$, и из уравнения (2.35) имеем [105]:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{\text{var } x_i, x_j} = - \frac{RT}{\omega} \left[\exp \left(\frac{\sigma - \bar{\sigma}_i}{RT} \bar{\omega}_i \right) - \exp \left(\frac{\sigma - \bar{\sigma}_j}{RT} \bar{\omega}_j \right) \right]. \quad (2.50)$$

Если выражение в скобке правой части положительно, или $(\sigma - \bar{\sigma}_i)\bar{\omega}_i > (\sigma - \bar{\sigma}_j)\bar{\omega}_j$, то замена i -го компонента j -м приведет к понижению поверхностного натяжения, т.е. из двух компонентов более поверхностно-активен тот, для которого величина $(\sigma - \bar{\sigma}_i)\bar{\omega}_i$ больше. С учетом соотношения (2.45) последнее неравенство можно представить в виде: $\sigma\bar{\omega}_i - \Delta_i > \sigma\bar{\omega}_j - \Delta_j$. Если $\bar{\omega}_i = \bar{\omega}_j$, то i -й компонент более поверхностно-активен, когда $\Delta_i < \Delta_j$, а при равных α_i , когда $\mu_{\text{вз}i} < \mu_{\text{вз}j}$, т.е. при неизменной координации частиц в растворе и постоянстве парциальных молярных поверхностей, более поверхностно-активен компонент с меньшим потенциалом взаимодействия. При $\bar{\omega}_i < \bar{\omega}_j$ сохранится большая поверхностная активность i -го компонента ($\Delta_i < \Delta_j$) только при достаточно малых значениях σ , удовлетворяющих условию: $\Delta_i - \Delta_j < \sigma(\bar{\omega}_i - \bar{\omega}_j)$. При высоком натяжении более активен j -й компонент, даже, если его работа выхода в поверхность меньше, чем i -го.

Таким образом, когда $\Delta_i < \Delta_j$ и $\bar{\omega}_i < \bar{\omega}_j$ замена i -го компонента j -м сопровождается снижением натяжения при малых значениях σ и его возрастанием при больших, поэтому найдется такой состав раствора, для которого

$$\Delta_i - \Delta_j = \sigma(\bar{\omega}_i - \bar{\omega}_j) \text{ и } \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_{\text{var } x_i, x_j} = 0, \quad (2.51)$$

т.е. компоненты изменяются ролями по поверхностной активности, а на кривой $\sigma = f(x_i)$ появляется экстремум. В этом состоит явление буферности натяжения, наблюдавшееся в ряде экспериментальных работ. Когда величины Δ_i и $\bar{\omega}_i$ не зависят от присутствия других веществ в растворе, то в уравнение (2.46) входят только характеристики i -го и j -го

компонентов. В этом случае буферная точка соответствует одному значению σ , независимому от природы других компонентов [27]. Для трехкомпонентного раствора, имеющего $\Delta_2 < \Delta_3$ и $\bar{\omega}_2 < \bar{\omega}_3$, равенство (2.51) достигается при меньших концентрациях второго компонента, если его поверхностная активность выше. Аналогичное снижение буферной концентрации вызывает охлаждение системы, сопровождающееся повышением влияния капиллярно-активного компонента. Явление концентрационной буферности в разбавленных растворах электролитов рассмотрено также А.И.Русановым и соавторами [45, 117].

2.6. Влияние химических реакций на вид изотерм поверхностного натяжения

Если отдельные компоненты раствора образуют соединения, то могут появиться особенности, не охватываемые уравнениями (2.29) и (2.35). В частности, если соединение обладает высокой капиллярной активностью, то при малой его концентрации в объеме раствора концентрация в поверхности сравнительно велика. В соответствии с этим степень диссоциации соединения в объеме может быть гораздо больше, чем в поверхности. В этом случае вывод компонентов в поверхность сопровождается образованием соединения, поэтому работа выхода отличается от рассмотренной ранее Δ_i на величину изменения энергии Гиббса (ΔG) при образовании соединения. Вместе с тем станет другой координация частиц в поверхности, учитываемая множителем α_i , и величина молярной поверхности $\bar{\omega}_i$. Влияние химических реакций на вид изотерм поверхностного натяжения рассматривалось рядом авторов [101, 108]. При этом выяснилось, что прочность соединения в поверхности в общем отлична от прочности в объеме. Причем в зависимости от прочности и капиллярной активности соединения может оказывать различное влияние на форму изотерм σ . Остановимся на этих вопросах подробнее. Записывая условие равновесия реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu_k A_k + \dots$, в объеме раствора:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0, \quad (2.52)$$

или с учетом равенства (2.27)

$$\sum \nu_i (\bar{\mu}_i^\omega - \sigma \bar{\omega}_i) = 0. \quad (2.53)$$

Заменяя $\mu_i^\omega = (\mu_i^\circ)^\omega + RT \ln a_i^\omega$ и выражая константу равновесия в поверхности K^ω через активности a_i^ω , имеем:

$$RT \ln K^\omega = - \sum \nu_i (\mu_i^\circ)^\omega + \sigma \sum \nu_i \bar{\omega}_i. \quad (2.54)$$

Поскольку константа равновесия в объеме расплава K удовлетворяет условию

$$RT \ln K = - \sum \nu_i \mu_i^\circ, \quad (2.55)$$

то, вычитая из равенства (2.54) последнее и учитывая соотношение (2.27), получим:

$$\ln (K^\omega/K) = \frac{1}{RT} \sum \nu_i (\sigma \bar{\omega}_i - \sigma_i \omega_i). \quad (2.56)$$

При данной температуре чем значительнее величина $\sum \nu_i \sigma \bar{\omega}_i$, превышает $\sum \nu_i \sigma_i \omega_i$ тем больше отношение K^ω/K и, следовательно, тем сильнее смещено равновесие в сторону образования соединения в поверхности, и когда $K^\omega < K$ (соответственно $\sum \nu_i \sigma \bar{\omega}_i < \sum \nu_i \sigma_i \omega_i$) полнота протекания реакции в поверхности меньше чем в объеме. В первом случае обрыв части связей в поверхности способствует упрочнению соединения, а следовательно, большим отклонениям раствора от идеального по сравнению с объемом. Во втором возможно приближение его к идеальному.

Таким образом, в расплавах с различными энергиями отдельных взаимодействий не всегда поверхностный слой находится ближе к идеальному раствору, чем объем. Применение уравнения (2.56) к описанию изотерм поверхностного натяжения сдерживается тем, что заранее неизвестна величина K^ω . Образование химического соединения может сопровождаться появлением на изотермах поверхностного натяжения особых точек: максимума, минимума и перегиба [118].

Термодинамический анализ условий, при которых появляется тот или иной вид особых точек на изотермах σ бинарных растворов, приведен О.А.Есиным [119]. Сводя простыми преобразованиями уравнение (2.18) к виду

$$d\sigma/dx_1 = - \left\{ [\Gamma_1^{(n)}] / (1 - x_1) \right\} (d\mu_1/dx_1) \quad (2.57)$$

и учитывая, что $d\mu_1/dx_1 > 0$, а $x_1 < 1$, видим, что $d\sigma/dx_1 = 0$, только тогда $\Gamma_1^{(n)} = 0$ или $x_1^\omega = x_1$. Условием существования точек экстремума или перегиба (с горизонтальной касательной) на изотерме натяжения является равенство составов поверхностного слоя и объема раствора, что соответствует химическому соединению, имеющему одинаковый состав в глубине раствора и в поверхности. Знак второй производной в точке $\Gamma_1^{(n)} = 0$

$$\left[\frac{d^2\sigma}{dx_1^2} \right]_{\Gamma_1^{(n)}=0} = - \frac{1}{1 - x_1} \cdot \frac{d\mu}{dx_1} \cdot \frac{d\Gamma_1^{(n)}}{dx_1} \quad (2.58)$$

определяется знаком производной $d\Gamma_1/dx_1$. Следовательно, изотерма натяжения имеет максимум, если

$$(d\Gamma_1^{(n)}/dx_1)_{\Gamma_1^{(n)}=0} > 0, \quad (2.59)$$

а, так как $d\Gamma_1^{(n)} = -d\Gamma_2^{(n)}$ и $dx_1 = -dx_2$, то и

$$(d\Gamma_2^{(n)}/dx_2)_{\Gamma_2^{(n)}=0} > 0, \quad (2.60)$$

т.е. при отклонении в одну ($dx_1 > 0$) или другую ($dx_2 > 0$) сторону от состава, соответствующего максимуму σ , адсорбция первого и второго компонента возрастает. В этом случае они оба поверхностно-активны по отношению к соединению. В точке минимума изотермы σ

$$(d\Gamma_1^{(n)}/dx_1)_{\Gamma_1^{(n)}=0} < 0 \text{ и } (d\Gamma_2^{(n)}/dx_2) < 0 \quad (2.61)$$

адсорбции обоих компонентов при смещении от соединения убывают с возрастанием их концентраций, и соединение является капиллярно-активным по отношению к ним. В точке перегиба, где производная $d\Gamma_1/dx_1 = 0$ и изменяет знак, например, так, что в точке $\Gamma_1^{(n)} = 0$ переходит от отрицательных значений к положительным с увеличением x_1 , первый компонент в растворе с соединением адсорбируется положительно, а второй — отрицательно. Состав поверхностного слоя раствора в особой точке соответствует составу соединения ($x_1^\omega = x_1$) только в том случае, когда оно не диссоциирует, но адсорбируемость обоих компонентов при этих концентрациях одинакова. В общем случае, в точке экстремума натяжения $x_1^\omega \neq x_1$, и отклонение состава раствора в поверхности, соответствующего особой точке, от состава соединения в объеме тем больше, чем оно сильнее диссоциировано и чем дальше отстоят компоненты друг от друга до адсорбируемости.

Количественно этот сдвиг концентраций Δx_1 для соединения, диссоциирующего по схеме $A_{\nu_1} B_{\nu_2} \rightleftharpoons \nu_1 A + \nu_2 B$, можно оценить следующим образом [119]: концентрации первого компонента на поверхности x_1^ω и в объеме x_1 , равны:

$$x_1^\omega = \frac{x_A^\omega + \nu_1 x_C^\omega}{x_A^\omega + x_B^\omega + (\nu_1 + \nu_2)x_C^\omega};$$

$$x_1 = \frac{x_A + \nu_1 x_C}{x_A + x_B + (\nu_1 + \nu_2)x_C},$$

где x_A и x_B — мольные доли веществ A и B в растворе; x_C — мольная доля их соединения. Исключим концентрации соединения в поверхности x_C^ω и в объеме, используя соотношения:

$$x_A^\omega + x_B^\omega + x_C^\omega = 1; \quad x_A + x_B + x_C = 1, \quad (2.62)$$

$$x_A^\omega/x_A = k_1; \quad x_B^\omega/x_B = k_2. \quad (2.63)$$

Тогда получим [119]:

$$\Delta x_1 = x_1 - \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \times$$

$$\times \frac{x_B(k_1 - k_2)}{(\nu_1 + \nu_2)(1 - k_1) + (\nu_1 + \nu_2 - 1)(k_1 - k_2)x_B}. \quad (2.64)$$

Из этого соотношения видно, что $\Delta x_1 = 0$, когда соединение не диссоциировано ($x_B = 0$), или когда адсорбируемость обоих компонентов, определяемая равенствами (2.63), одинакова ($k_1 = k_2$). В общем случае отклонение состава особой точки от состава соединения (Δx_1) оказывается тем большим, чем сильнее диссоциация (больше x_B) и чем существеннее отличаются адсорбируемости веществ A и B (k_1 и k_2). Особая точка при этом сдвигается в сторону того компонента, адсорбируемость которого больше. Влияние соединения на вид изотерм поверхностного натяжения многокомпонентных растворов рассмотрено Кауфманом [120]. Определяя соединение как самостоятельный компонент, он выразил его адсорбцию $\Gamma_C = (n_C^\omega - n_C)/\omega$ и записал уравнение (2.12)

в виде:

$$d\sigma = -(\Gamma_1 - \nu_1 \Gamma_C)d\mu_1 - \dots - (\Gamma_k - \nu_k \Gamma_C)d\mu_k -$$

$$- \Gamma_C d\mu_C. \quad (2.65)$$

Ограничившись случаем малой концентрации соединения в объеме расплава, автор допустил пропорциональную зависимость между адсорбцией Γ_C и мольной долей x_C , т.е. $\Gamma_C = \epsilon x_C$ и $d\mu_C = RT d \ln x_C$. Тогда $d\sigma = -\Gamma_C d\mu_C = -\epsilon RT dx_C$. Записывая подобные уравнения для всех k -компонентов и интегрируя их, получим: $\sigma = \sigma_1 - \epsilon_1 RT x_C = \dots = \sigma_k - \epsilon_k RT x_C$. Максимальной концентрации соединения в расплаве $x_C^{\max}$ соответствует σ_C , причем для всех i : $-\epsilon_i RT = (\sigma_C - \sigma_i)/x_C^{\max}$. Умножая каждое из этих уравнений на x_i и суммируя по всем k -компонентам, получим:

$$\sigma = \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i + (x_C/x_C^{\max})(\sigma_C - \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i).$$

Определяя x_C из условий равновесия $x_C = K_C \prod_{i=1}^k X_i^{\nu_i} \gamma_i$, отыскивая $x_C^{\max}$ и подставляя их значения в уравнение (2.67), автор получил:

$$\sigma = \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i + \prod_{i=1}^k \left(\frac{x_i}{\nu_i} \right) \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\max}} \right)^{\nu_i} (\sum \nu_i) \left[\sigma_C - \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i \right]. \quad (2.66)$$

Как следует из вывода, это уравнение не является общим, однако автор работы [120] описал им ряд изотерм σ с особыми точками (Cu-Al, Al-Zn, Au-Sn, Fe-Cr-C) и получил удовлетворительное согласие с опытными данными.

2.7. Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Температурная буферность

Найдем производную $d\sigma/dT$ из уравнения (2.46), учитывая зависимость величин σ_i и ω_i от температуры [105, 106]:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dT} &= \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i \omega_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dT} - \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k (\sigma - \bar{\sigma}_i) \frac{d\bar{\omega}_i}{dT} + \\ &+ \frac{1}{T\omega} \sum_{i=1}^k x_i \omega_i (\sigma - \bar{\sigma}_i). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Из полученного равенства следует, что температурный коэффициент поверхностного натяжения раствора $d\sigma/dT$ в общем случае складывается из трех групп членов, из которых

первая $\left[\frac{d\sigma}{dT} \right]_1 = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i \omega_i \frac{d\bar{\sigma}_i}{dT}$ — учитывает изменение с температурой работы выхода компонентов из глубины раствора в поверхностный слой, отнесенной к единице поверхности; вторая — $\left[\frac{d\sigma}{dT} \right]_2 = \frac{1}{\omega} \sum_{i=1}^k x_i (\sigma - \bar{\sigma}_i) \frac{d\bar{\omega}_i}{dT}$ — изменение

парциально-молярных площадей вследствие теплового расширения, а третья: $\left[\frac{d\sigma}{dT} \right]_3 = \frac{1}{T\omega} \sum_{i=1}^k x_i \omega_i (\sigma - \bar{\sigma}_i)$ — изменение

адсорбции компонентов. С повышением температуры адсорбция убывает, и изотермы поверхностного натяжения, уменьшая кривизну, приближаются к аддитивным прямым. Вследствие этого натяжение растворов возрастало бы при постоянстве остальных членов в уравнении (2.67). В частности, для бинарного раствора это возрастание при постоянстве величин σ_1 и σ_2 передает пунктирная кривая на рис. 2.4. Поскольку величины σ_1 и σ_2 при нагревании убывают, то (рис. 2.4), на участках aa' и bb' имеет место снижение натяжения раствора с повышением температуры, а на участке $a'b'$ — повышение. Вследствие непрерывности функции $\sigma = f(x_i)$ имеются составы, соответствующие точкам a' и b' , для которых $d\sigma/dT = 0$. Это явление называется температурной буферностью натяжения. Величина $(d\sigma/dT)_1$, близка к средней из температурных коэффициентов поверхностного натяжения чистых компонентов, она отрицательна и согласно опытным данным вдали от критической температуры практически постоянна. Второй отрицательный член $(d\sigma/dT)_2$, сравнительно мал по абсолютной величине. Как показано в работе [106] для простейших бинарных систем, член $(d\sigma/dT)_3$ положителен и с понижением температуры возрастает, поэтому в общем случае для раствора имеется темпе-

ратура T_0 , при которой $-(d\sigma/dT)_3 = \left[\frac{d\sigma}{dT} \right]_1 + \left[\frac{d\sigma}{dT} \right]_2$. При этом на одной из политерм поверхностного натяжения появляется точка температурной буферности, для которой $d\sigma/dT = 0$ (точка M , рис. 2.5). Дальнейшее снижение температуры обусловит появление интервала концентраций, в котором $d\sigma/dT$ положительно и имеет тем большие значения, чем ниже температура, поэтому политермы поверхностного натяжения раствора имеют вид, представленный на рис. 2.5 с положительными и отрицательными значениями $d\sigma/dT$. Однако в некоторых системах область положительных коэффициентов располагается ниже температуры ликвидус, в других она находится при небольшом перегреве над ликвидусом, но область отрицательных значений $d\sigma/dT$ может уходить в зону высоких температур, поэтому оба эти случая не для всякой системы выявлены экспериментально. Отыскание сплавов с

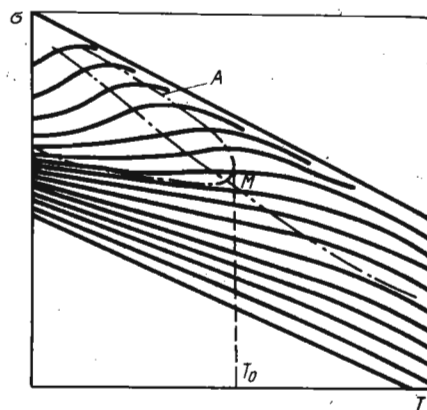
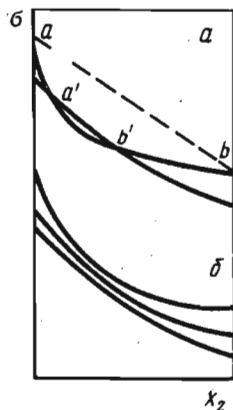


Рис. 2.4. Изотермы поверхностного натяжения при $T < T_0$ (а) и $T > T_0$ (б)

Рис. 2.5. Политермы поверхностного натяжения бинарных растворов: А — линия, ограничивающая область положительных температурных коэффициентов $d\sigma/dT$

низкими температурными коэффициентами поверхностного натяжения может иметь, по-видимому, и прикладное значение. Поскольку величина поверхностного натяжения характеризует прочность межчастичных связей, то составы, соответствующие высокой когезии и имеющие $d\sigma/dT = 0$, лучше других сохраняют прочностные характеристики с изменением температуры.

2.8. О критериях поверхностной активности компонентов

Поскольку экспериментальное выявление капиллярной активности компонентов в расплавах (особенно металлических) является трудоемким, то желательна хотя бы качественная оценка ее по другим физическим свойствам веществ. Известно несколько критериев, различающихся полнотой обобщений. Один из первых критериев предложен П.А.Ребиндером. Согласно ему из двух компонентов смеси поверхностно-активен тот, температура плавления которого ниже. Этот критерий оправдан в тех пределах, в которых существует корреляция между энергией (точнее свободной энергией) связи и температурой плавления. Нередки отклонения от него. Например, калий, натрий, цезий и другие имеют более высокую температуру плавления, чем ртуть, но капиллярно-активны в ней. Наиболее распространенным является метод обобщенных моментов В.К.Семенченко, предложенный еще в 1932 г. Поверхностно-активен в смеси тот компонент, атомы (ионы) которого имеют меньший обобщенный момент $m = ze/r$, где z — число электронов; e — заряд электрона; r — радиус атома (иона). Однако заряды и радиусы ионов (атомов) в расплавах зависят от электроотрицательностей соседних атомов и заранее неизвестны. С.Н.Задумкин [103] устранил эту не-

определенность для металлов, введя понятие статистического обобщенного момента m_c , под которым он предложил понимать потенциал атома на расстоянии от ядра, равном атомному радиусу Гольдшмидта для координационного числа 12. Однако и значение m_c не является универсальным. В частности, в обычной интерпретации он не применим к оценке капиллярной активности компонентов в сплавах, изотермы натяжения которых проходят через максимум или минимум. К таким системам неприменим и критерий А.А.Жуховицкого [96], согласно которому поверхностно-активен в смеси тот компонент, который в чистом виде при данной температуре имеет меньшее поверхностное натяжение. Сравнительно небольшую общность имеют и критерии, предложенные А.М.Корольковым [122]. Один из них утверждает, что инактивен в растворе металл с меньшим объемом, а второй — с меньшей энтропией в стандартном состоянии. Однако атомный объем не отражает полностью даже энергетических характеристик атома. Не может считаться достаточным критерием поведения компонента в растворе и энтропия чистого вещества. В.И.Ниженко и В.Н.Еременко [123] предложили определять поверхностную активность компонента по теплоте сублимации в точке плавления ΔH , отнесенной к молярному объему V при этой температуре, или по полному потенциальному барьеру на поверхности металла:

$$\psi = \frac{h^2}{2m_e} \left[\frac{3N_A}{8\pi} \right]^{2/3} (VZ)^{2/3} + \varphi, \quad (2.68)$$

где h — постоянная Планка; m_e — масса электрона; N_A — число Авогадро; Z — число свободных электронов на атом; φ — работа их выхода. Капиллярно-активен компонент с меньшими значениями $\Delta H/V$ или ψ . Отклонения от этих критериев связаны с тем, что за основу берется удельная энергия чистых веществ. При этом не учитывается энтропийный член и эффекты смешения. Из уравнения (2.41) следует более общий критерий [105]. В данном растворе поверхностно-активен тот компонент, для которого параметр σ_i меньше, чем натяжение раствора, и инактивен, если $\sigma_i > \sigma$. Из двух компонентов i и j в растворе капиллярная активность больше у того, для которого величина σ_i больше. Поскольку величины σ_i определяются из независимых уравнений (2.33), (2.44), (2.45), то они могут служить критериями капиллярной активности. Причем эти критерии применимы к металлическим, ионным, молекулярным и другим растворам с любым числом компонентов. Имея большую общность, чем другие, эти критерии требуют знания активностей компонентов и структурных коэффициентов α_i . В разбавленных бинарных металлических растворах С.Н.Задумкин и В.А.Звягина [124] считают добавку капиллярно-активной, если разность энергии замещения атома растворителя атомом примеси на поверхности и в объеме $\Delta q \leq 0$ при $V_2 < V_1$, и инактивной, если $\Delta q > 0$ при $V_2 > 0$. Ими проверено около 200 систем и в 99,5 % случаев оценка совпадала с опытными данными.

2.9. Приближенный расчет поверхностного натяжения растворов

Уравнения четвертой группы, по крайней мере 24, 30, 31 сводки, с одинаковой точностью могут описать концентрационную и температурную зависимость поверхностного натяжения бинарных и многокомпонентных растворов. Однако соотношения 24 и 30 содержат величины коэффициентов

активности γ_i^ω (или активностей a_i^ω) в поверхности, которые в рамках предложенных теорий не определяются. Не известна и молярная поверхность ω , пока не оговорены толщина и состав поверхностного слоя, поэтому по выражению А.А.Жуховицкого [102] эти уравнения являются лишь формой, в рамках которой удобно формулировать различные физические теории. Обычно рассчитывают поверхностное натяжение, вводя то или иное допущение о характере поверхностного раствора (идеальный, регулярный и т.д.). Однако, привлекая к поверхности модель, например, регулярных растворов, необходимо иметь в виду, что вследствие отсутствия части связей энергии смещения, и коэффициенты активности компонентов даже при одинаковом составе отличны от соответствующих параметров в глубине раствора. Приближенное соотношение между активностями компонентов в поверхности a_i^ω и в глубине a_i бинарного раствора предложил А.А.Жуховицкий $a_1^\omega/(a_2^\omega)^2 = a_1/(a_2)^2 \exp[(\sigma_2 - \sigma_1)/(RT)] \omega_1$, где коэффициент вытеснения $\beta = \bar{V}_1/\bar{V}_2$, а молярная поверхность $\omega_1 = f N_A^{1/3} V_1^{2/3}$. Позднее данный метод распространен на трехкомпонентные растворы [113]. При приближенном решении уравнения (2.35) вводят ряд упрощающих допущений: парциально-молярную поверхность i -го компонента ω_i определяют по его парциально-молярному объему из соотношения:

$$\bar{\omega}_i = f_i N_A^{1/3} \bar{V}_i^{2/3}. \quad (2.69)$$

В предположении одноатомной толщины поверхностного слоя коэффициент упаковки f_i в металлических растворах оказывается близким к единице. В солевых и оксидных расплавах он может быть существенно иным. Например, моль типа NaCl или оксида FeO содержит $2N_A$ частиц. Тогда в этот коэффициент в дополнение к факторам, отмеченным в гл.1, войдет и множитель $2^{1/3}$. В последнее время Р.Х.Дадашев уточнил [128] определение парциально-молярных поверхностей по молярному объему раствора в поверхности V^ω и парциально-молярным объемам компонентов $\bar{V}_i^\omega$:

$$\bar{\omega}_i = N_A^{1/3} \left\{ (V^\omega + 2\bar{V}_i^\omega) / [3(V^\omega)^{1/3}] \right\}. \quad (2.70)$$

Поскольку величины V^ω и $\bar{V}_i^\omega$ заранее неизвестны, то, огрубляя расчеты, их можно заменить значениями V и $\bar{V}_i$ в объеме раствора:

$$\bar{\omega}_i = f_i N_A^{1/3} [(V + 2\bar{V}_i) / (3V^{1/3})]. \quad (2.71)$$

Равенство (2.71) при $V = \bar{V}_i$ переходит в выражение (2.69). Анализ [128] показал, что результаты расчетов ω_i по уравнению (2.70) обычно отклоняются от точных не более, чем на 5%. Величины σ , рассчитанные с привлечением значений ω_i , найденных из уравнения (2.69) и (2.71), практически совпадают. При расчете работы выхода компонентов в поверхность Δ_i по уравнению (1.33) для чистого вещества $\Delta_i = \sigma \omega_i$, а коэффициент α_i в растворе обычно принимается постоянным. Эти допущения, как и равенство парциально-молярных объемов $\bar{V}_i^\omega = \bar{V}_i$, вносят в расчет погрешности тем больше, чем сильнее различаются компоненты по энергиям межчастичных связей. Для уточнения расчетов В.Н.Кожурковым [73] предложено при определении коэффициента α_{ii} учитывать различие в энергиях межчастичных связей ϵ_{ii} и ϵ_{ij} . Поскольку при выходе частицы в поверхностный слой исчезают преимущественно слабые связи, то вместо уравнений гл.1 в растворах

$$\alpha_{ii} = \left[\sum_{i=1}^k Z_i \epsilon_{ij} - \sum_{i=1}^k Z_i^\omega \epsilon_{ij} \right] / \left[\sum_{i=1}^k Z_i \epsilon_{ij} \right]. \quad (2.72)$$

Если обозначить координационное число раствора Z , число соседей в поверхностном монослое Z_m , число соседей у поверхностной частицы во втором слое — Z_2 , а молярные доли компонентов в объеме x_i и в поверхности x_i^ω , то, ограничиваясь взаимодействием ближайших соседей, вместо $\alpha_u = \frac{Z_V - Z_\omega}{Z_V}$ можно записать:

$$\alpha_{wi} = \frac{Z - Z_2}{Z} - \frac{Z_M}{Z} \frac{\sum_{i=1}^k x_i \epsilon_{ij}}{\sum_{i=1}^k x_i \epsilon_{ij}} \quad (2.73)$$

В частности, для бинарного раствора:

$$\alpha_{wi} = \frac{Z - Z_2}{Z} - \frac{Z_M}{Z} \frac{x_1 \epsilon_{1,1} + x_2 \epsilon_{1,2}}{x_1 \epsilon_{1,1} + x_2 \epsilon_{1,2}} \quad (2.74)$$

Принимая приближенно $\alpha_{si} = 1/3$ при всех i , можем найти

$$\alpha_i = \frac{\alpha_{wi} \mu_{Bzi} - 1/3 TS_{Bzi}}{\mu_{Bzi}} \quad (2.75)$$

и для Δ_i вместо равенства (2.33) записать:

$$\Delta_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_i^0} \sigma_i \omega_i - \alpha_i RT \ln \gamma_i \frac{V}{V_i} \quad (2.76)$$

где α_i^0 — относится к чистому i -му компоненту; V — молярный объем раствора; V_i — объем моля чистого i -го компонента.

Как показывают результаты расчета [125, 126], переход от мономолекулярного слоя к бимолекулярному для регулярных и идеальных растворов приводит практически к одинаковым значениям σ . Решение уравнений (2.35)–(2.38) можно выполнить методом последовательных приближений [105], принимая вначале $V^\omega = V$, а затем, после отыскания x_i , уточнить V^ω из равенства $V^\omega = \sum_{i=1}^k x_i \bar{V}_i$. Поскольку расчеты оказываются трудоемкими, то для их упрощения предложены графики [127, 129]. В работах Т.Г.Церцвадзе, Д.В.Хантадзе и Ф.Н.Тавадзе [126, 127] приведены графики для решения

уравнений 15 и 31 сводки. В частности, преобразовав уравнение А.А.Жуховицкого для идеальных растворов (уравнение 15 сводки) к виду

$$\frac{x_1^\omega}{x_1} = \frac{(1 - x_1^\omega)^\beta}{(1 - x_1)^\beta} \exp \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right] \quad (2.77)$$

где $\beta = \omega_2/\omega_1$ — коэффициент вытеснения, и обозначая $\exp \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right] = K$, авторы работы [126] построили для различных значений x_1 (0,2; 0,4; 0,6; 0,8) и K (от 1,5 до 500) графики (рис. 2.6). По этим графикам сравнительно просто определить x_1^ω/x_1 , а затем по уравнению

$$\sigma = \sigma_1 + (RT/\omega_1) \ln x_1^\omega/x_1 \quad (2.78)$$

по известным значениям σ_1 , ω_1 и T рассчитать σ . Аналогич-

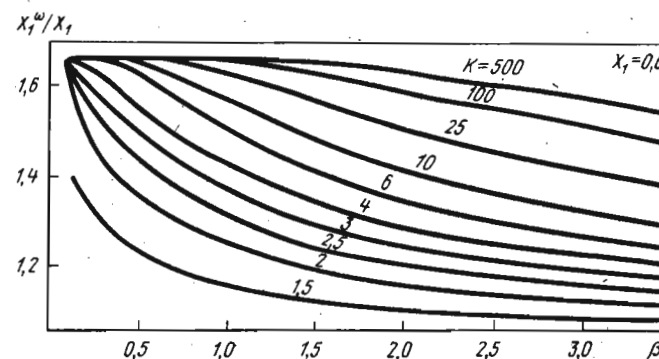


Рис. 2.6. График для расчета поверхностных концентраций по уравнению (2.77)

ный прием авторы использовали и при решении уравнения 31 сводки, обозначив

$$(\sigma \omega_1 - \Delta_1)/(RT) = X; \quad (2.79)$$

$$(\sigma \omega_2 - \Delta_2)/(RT) = Y; \quad (2.80)$$

$\bar{V}_2/\bar{V}_1 = \beta$ они привели его к виду [127]

$$e^X x_1 + \beta e^Y x_2 = x_1 + \beta x_2 \quad (2.81)$$

и для различных значений x_1 и β , построили графики (подробнее в работе [127]).

Ниже приводится графическое решение [129] уравнения (2.38). Сведем его при помощи соотношений (2.44) и (2.45) к виду:

$$\sum v_i \exp \left\{ [(\sigma - \bar{\sigma}_i)/RT] \bar{\omega}_i \right\} = 1, \quad (2.82)$$

где параметр $\bar{\sigma}_i = \sigma_i(\omega_i/\bar{\omega}_i) - (\alpha_i/\bar{\omega}_i)RT \ln \gamma_i$ определяется по поверхностному натяжению σ_i чистого i -го компонента, его молярной поверхности ω_i , коэффициенту активности в объеме раствора γ_i и структурному коэффициенту α_i . Удобнее расчет вести в логарифмических координатах, так как при этом линии на графиках спрямляются. Применяя $f=1$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$; $R = 8,31$ Дж/(моль · К) и выражая V_i (см³/мол), получим:

$$\sum_{i=1}^k v_i \exp [(\sigma - \sigma_i)/(0,985T)] \bar{V}_i^{2/3} = 1 \quad (2.83)$$

и

$$\bar{\sigma}_i = \sigma_i(V_i/\bar{V}_i)^{2/3} - \alpha_i[(0,985 \cdot 10^{-7}T)/\bar{V}_i^{2/3}] \ln \gamma_i, \quad (2.84)$$

где натяжение выражено (мДж/м²), а объемные доли компонентов определяются из равенства:

$$v_i = (x_i \bar{V}_i) / \left(\sum_{i=1}^k x_i \bar{V}_i \right). \quad (2.85)$$

Ограничиваясь вначале бинарными растворами, отыскиваем для удобства не величину σ , а разность $\sigma - \bar{\sigma}_2$, принимая за второй компонент поверхностно-активный ($\sigma_2 < \sigma_1$). Учитывая, что каждое слагаемое в левой части уравнения (2.82) характеризует объемную долю i -го компонента в поверхности v_i , после логарифмирования имеем:

$$\left. \begin{aligned} \lg v_1^\omega &= \lg v_1 + [(\sigma - \bar{\sigma}_1)/(2,27T)] \bar{V}_1^{2/3} \\ \lg v_2^\omega &= \lg v_2 + [(\sigma - \bar{\sigma}_2)/(2,27T)] \bar{V}_2^{2/3} \\ v_1^\omega + v_2^\omega &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (2.86)$$

Эту систему уравнений решаем графически. Связь $\lg v_i^\omega$ с σ/T — линейная, причем тангенс угла наклона прямой равен $\bar{V}_i^{2/3}/2,27$. Откладывая по оси абсцисс $\lg v_i^\omega$, а по оси ординат — $(\sigma - \bar{\sigma}_2)/T$, проведем в левом углу диаграммы семейство вспомогательных прямых, тангенсы углов наклона которых соответствуют различным значениям $\bar{V}_i^{2/3}$ (на рис. 2.7 они проведены через 0,5 см²/мол). Тогда искомая зависимость $\lg v^\omega$ от $(\sigma - \bar{\sigma}_2)/T$ выразится прямой, параллельной такой вспомогательной линии диаграммы, которая соответствует заданному значению $\bar{V}_i^{2/3}$. Начальные точки прямых $\lg v_i^\omega = (\sigma - \bar{\sigma}_2)/T$ определяются условиями: $v_1^\omega = v_1$, когда $\sigma = \sigma_1$, или $(\sigma - \bar{\sigma}_2)/T = (\sigma_1 - \bar{\sigma}_2)/T$;

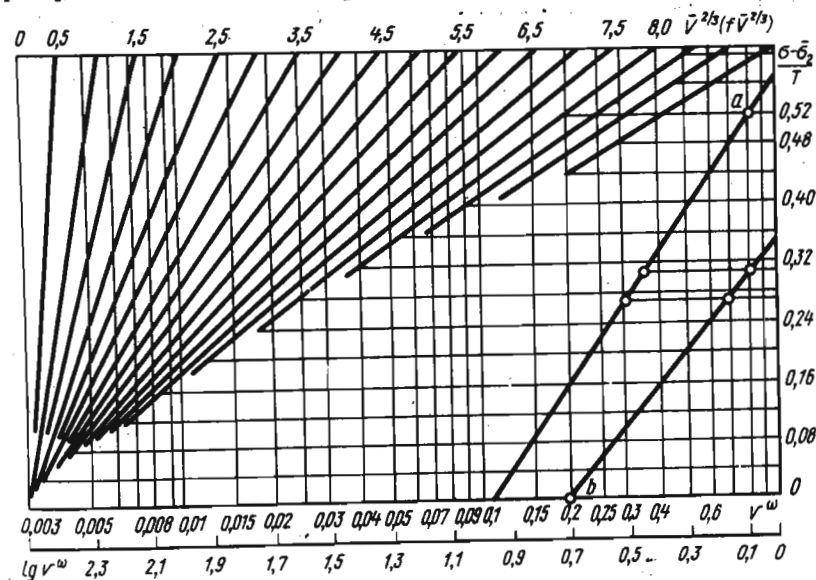


Рис. 2.7. Номограммы для расчета поверхностного натяжения по уравнению (2.83)

$v_2^\omega = v_2$, когда $\sigma = \bar{\sigma}_2$, или $(\sigma - \bar{\sigma}_2)/T = 0$. Таким образом, каждая из двух прямых $\lg v_i - (\sigma - \bar{\sigma}_2)/T$ строится по известной начальной точке и тангенсу угла наклона. Имея для бинарного раствора две таких прямых, отыскиваем на ординате горизонталь, для которой $v_1^\omega + v_2^\omega = 1$. Когда коэффициент упаковки f в уравнении заметно отличается от 1, то вместо $\bar{V}^{2/3}$ на верхней вспомогательной оси следует отыскивать $f\bar{V}^{2/3}$. Если известно, что поверхностный слой не мономолекулярный, а состоит из n слоев, то на верхней оси выбираем величину $f\bar{V}^{2/3}/n$.

Если капиллярная активность любого из компонентов сравнительно невелика, то для повышения точности расчетов целесообразно увеличить масштаб по оси v^ω , сократив интервал рассматриваемых концентраций. При очень высокой капиллярной активности одного из компонентов надо расширить влево интервал значений v^ω до величин, меньших 0,3. Изложенным методом можно рассчитывать поверхностное натяжение многокомпонентных растворов. Для этого строят прямые $\lg v_i - (\sigma - \bar{\sigma}_2)/T$ для каждого компонента и находят горизонталь, на которой сумма всех величин v_i^ω равна единице. Индексом 2 и в этом случае следует обозначить компонент с наименьшим значением σ_i . Аналогичные номограммы имеются [129] и в числовых координатах. Однако в этом случае графики получаются криволинейными, что несколько затрудняет интерполяционные построения.

2.10. Приближенные расчеты адсорбции в многокомпонентных растворах

Как отмечалось в разделе 2.2, по уравнению Гиббса можно сравнительно просто рассчитать адсорбции компонентов в бинарных растворах любой концентрации и в разбавленных многокомпонентных. С переходом к концентрированным многокомпонентным растворам расчеты усложняются, поэтому ниже рассмотрены приближенные расчеты адсорбции Γ_i^n Гуггенгей-

ма и Адама и $\Gamma_i^{(1)}$ Гиббса. Если в выражении $\Gamma_i^{(n)} = (n_i^\omega - n_i)/\omega$, где ω — молярная поверхность раствора (растянутого, например, в виде монослоя), то

когда $\sum_{i=1}^k n_i^\omega = \sum_{i=1}^k n_i = 1$, числа молей n_i равны молярным долям x_i . Тогда из уравнения (2.47), определяющего поверхностную концентрацию i -го компонента, легко перейти к соотношению

$$\Gamma_i^{(n)} = \frac{x_i^\omega - x_i}{\omega} = \frac{x_i}{\omega} \left[\exp \left[\frac{\sigma - \bar{\sigma}_i}{RT} - \bar{\omega}_i \right] - 1 \right], \quad (2.87)$$

характеризующему адсорбцию в растворах, содержащих произвольное число компонентов. Поскольку при отыскании величин ω и $\bar{\sigma}_i$ исходят из определенных допущений о толщине поверхностного слоя и его структуре, то расчеты по уравнению (2.87) являются приближенными. Однако, когда по уравнению (31) или (34) сводки получаем изотермы σ , удовлетворительно соответствующие опытным, поверхностные концентрации x_i^ω и адсорбции, найденные таким способом, можно считать также достаточно надежными. Для растворов, подчиняющихся уравнению типа Шишковского, (2.43) легко перейти от соотношения (2.42) к равенству

$$x_i^\omega = (x_i F_i) / \left[\sum_{i=1}^k x_i F_i \right] \quad (2.88)$$

с теми же значениями констант F_i , что и в уравнении (2.43). Тогда адсорбция i -го компонента

$$\Gamma_i^{(n)} = (x_i^\omega - x_i)/\omega = (x_i/\omega) \left[F_i / \left(\sum_{i=1}^k x_i F_i \right) - 1 \right]. \quad (2.89)$$

Когда работа выхода i -го компонента Δ_i из глубины в поверхностный слой не зависит от состава раствора, величины F_i — постоянны. Для любой пары компонентов i и j из Уравнения (2.88) имеем:

$$x_i^\omega / x_j^\omega = (x_i F_i) / (x_j F_j), \quad (2.90)$$

и при равных молярных долях в объеме $x_i = x_j$, поверхностная

концентрация i -го компонента тем существеннее будет превышать x_j , чем сильнее выражено неравенство $F_i > F_j$. Другими словами капиллярная активность компонента тем выше, чем больше для него параметр F_i , определяемый различием работы выхода в поверхность i -го компонента и растворителя.

2.11. Связь поверхностного натяжения с работой выхода электрона

Л.Л.Кунин [47] использовал эмпирическую связь теплоты сублимации ΔH с работой выхода электрона из металла $\chi = \frac{5}{3} \Delta H$ и, выразив молярную поверхность через параметр решетки (a), предложил приближенное соотношение между поверхностным натяжением металлов и работой выхода электрона:

$$\sigma = 3\chi / (5\pi N_A a^2). \quad (2.91)$$

Им обсуждены и другие соотношения подобного типа, полученные ранее. В работе [134], сопоставляя поверхностное натяжение разбавленных амальгам щелочных металлов и работы выхода электронов, предложили эмпирическое соотношение:

$$\chi = 3,56 \cdot 10^{-3} r_0^2 (r_0/r_d)^{1/2} \sigma, \quad (2.92)$$

где r_0 и r_d — атомные радиусы соответственно ртути и добавляемого металла. В работах [135, 136] сделана попытка обосновать теоретически изменение работы выхода электрона с составом расплава. В частности, В.В.Павлов, принимая равенство химических потенциалов в равновесных фазах металл-пар, представил каждый из них в виде суммы потенциала взаимодействия и идеального (подробнее см. раздел 2.3) и, используя условие электронейтральности фаз $\sum_{i=1}^k c_i z_i = 0$ по аналогии с выводом уравнения (2.35), получил [135]:

$$\chi = \chi_1 - \frac{RT}{2} \ln \sum_{i=1}^k x_{Me_i} \exp \left(\frac{\chi_1 - \chi_i}{RT} \right) + \frac{RT}{2} \ln \sum x_{A_j} \times \exp \left(\frac{\chi_1 - \chi_{Me^{2+} A_j^{2-}}}{RT} \right), \quad (2.93)$$

где c_i — концентрация i -го компонента, мол/см³; z — число зарядов частицы; χ_1 — работа выхода электрона из чистого первого компонента. Второй и третий члены характеризуют влияние металлических и металлоидных примесей, образующих переходящие в пар катионы Me_+ и анионы A_j^- . С.Н.Задумкин, Х.И.Ибрагимов и Х.Б.Хоконов [136] воспользовались с одной стороны пропорциональностью между поверхностным натяжением и внутренним давлением в жидкости, которая следует из теории Беккера, с другой — пропорциональностью между этим давлением, плотностью электронного газа ρ_e и работой выхода электрода χ пришли к соотношению:

$$\sigma = A\chi\rho_e. \quad (2.94)$$

Допуская далее, что каждому атому в сплаве соответствует одна ячейка Зейтца-Вигнера, что электронная концентрация z_e , определяемая числом электронов на атом, аддитивна и, отыскивая коэффициент пропорциональности A из соответствующих соотношений для чистых компонентов, они для регулярных растворов получили равенство [136]:

$$\chi = \sigma V^{2/3} \left[\frac{\sigma_1 V_1^{2/3}}{\chi_1} x_1 + \frac{\sigma_2 V_2^{2/3}}{\chi_2} x_2 \right], \quad \text{где } V_1, V_2 \text{ и } V - \text{мольные объемы соответственно 1-го, 2-го компонентов и раствора, а } x_1 \text{ и } x_2 - \text{мольные доли.}$$

Сопоставление значений χ , рассчитанных по этой формуле, с экспериментальными данными для расплавов Hg-Na (рис. 2.8) и Ga-In при 473 К привело к удовлетворительному согласию. В частности, уравнение передает минимум на изотерме χ , выявленный экспериментально, и приводит к значениям работы выхода, которые отличаются от опытных не более чем на 5%. Отмеченный параллелизм дает основания

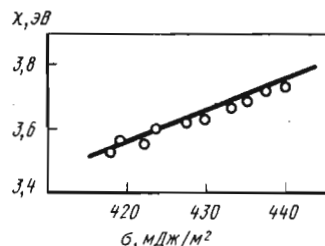


Рис. 2.8. Корреляция работы выхода электрона из амальгам натрия [0–0,6 % (мол.) Na] и поверхностного натяжения (точки — эксперимент, линия — расчет)

считать, что адсорбция капиллярно-активных примесей одинаково влияет на поверхностное натяжение и работу выхода электрона из металла. Однако этот вывод требует дальнейшей проверки на других системах.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических и других растворов ведется настолько широким фронтом, что в пределах двух глав невозможно рассмотреть все результаты, поэтому ниже обсуждено только влияние небольших концентраций различных компонентов на поверхностное натяжение наиболее изученных металлов, рассмотрены изотермы натяжения бинарных тройных систем, сделаны некоторые замечания о политермах σ и приведены значения поверхностного натяжения ряда технических сталей, чугунов и ферросплавов. В следующей главе рассмотрены опытные данные, относящиеся к ионным расплавам.

3.1. Поверхностное натяжение амальгам

Низкие температуры плавления ртути и амальгам и сравнительно невысокая их агрессивность позволяют использовать для исследований ячейки из стекла. Как отмечалось в гл. 1, наиболее совершенные приборы и измерения поверхностного натяжения амальгам выполнены П.П.Пугачевичем, В.Б.Лазаревым с сотрудниками. В частности, ими созданы комбинированные приборы [55, 56, 138], при помощи которых можно, не нарушая герметичности ячейки, изменять до 2000 раз концентрации растворов на миллионные доли процента и по максимальному давлению в капле определять по-

верхностное натяжение. Дальнейшее совершенствование и широкое применение этих приборов проведено В.А.Кузнецовым, Х.Б.Хоконовым [57, 139], А.А.Шебзуховым [140], Х.И.Ибрагимовым [58, 141]. В частности, в приборах, усовершенствованных Х.Б.Хоконовым, Х.И.Ибрагимовым и соавторами, предусмотрено определение в одном опыте поверхностного натяжения, плотности расплава и работы выхода из него электронов.

П.П.Пугачевичем, В.Б.Лазаревым, О.А.Тимофеевичевой [142–145] измерено натяжение 260 амальгам натрия, калия и цезия, содержащих от $6 \cdot 10^{-8}$ до 0,13 % растворенного металла и 250 тройных растворов Hg–Cd–K и Hg–Cd–Cs (рис. 3.1). В области малых концентраций на изотермах σ не обнаружено особых точек, которые отмечались ранее. Однако поверхностное натяжение амальгам таллия по измерениям В.А.Кузнецова проходит через минимум вблизи 8–10 % (мол.) Tl, причем этот минимум сохраняется при перегревах вплоть до 623 К. Установленные экспериментально зависимости поверхностного натяжения от состава П.П.Пугачевичем и соавторами описаны уравнением М.А.Решетникова (уравнение 20 сводки) со средней погрешностью $+0,5$ мДж/м². Адсорбация щелочных металлов Γ_i , рассчитанная по Гиббсу, даже в разбавленных амальгамах проходит через максимум, причем для экстремальных значений $(\Gamma_3)_{Cs} > (\Gamma_3)_K > (\Gamma_3)_{Na}$, а соответствующие им атомные доли в объеме $(x_3)_{Cs} < (x_3)_K < (x_3)_{Na}$. Предельная поверхностная активность $G = (\partial\sigma/\partial x_i)$ при $x_i \rightarrow 0$ металлов в ртути убывает с повышением температуры.

В работах [147, 148] изучены фотоэлектрические свойства этих амальгам, установлен параллелизм в концентрационном изменении поверхностного натяжения расплава σ и работы выхода из него электрона χ . В изученном интервале концентраций натрия, калия и цезия в ртути работа выхода электронов определяется эмпирическим соотношением (2.92). Введено понятие предельной электронной активности

* Кузнецов В.А. Поверхностное натяжение и электрокапиллярные явления в некоторых двойных металлических системах. Автореф. дис. докт. хим. наук. М. 1968.

$\chi_i = (\partial\chi/\partial x_i)$ при $x_i \rightarrow 0$ и получены неравенства, аналогичные предельной капиллярной активности: $\chi_{Cs}^0 > \chi_K^0 > \chi_{Na}^0$.

Параллелизм между адсорбируемостью компонентов и изменением работы выхода электронов из расплава обнаружен В.Б.Лазаревым и в тройных амальгамах [147]. В частности, при увеличении концентрации кадмия возрастает предельная электронная активность калия и цезия, и, соответственно, с повышением содержания щелочного металла возрастает электронная активность кадмия. Позднее Х.И.Ибрагимов и соавторы проверили некоторые из предыдущих выводов и дополнительно исследовали [149–151] поверхностное натяжение сплавов ртути с другими металлами (Pb, Sn, Bi, In,

Tl, Zn) в широком интервале температур. При этом выявился ряд особенностей, свойственных в основном амальгамам. В частности, при добавлении небольших количеств указанных металлов к ртути наблюдается весьма интенсивное возрастание σ , не свойственное влиянию капиллярно-активных веществ. Добавление капиллярно-активной ртути к поливалентным металлам вызывает при малых концентрациях слабое снижение натяжения. В системах Hg–Pb, Hg–Bi (рис. 3.2) выявлена взаимная инактивность компонентов с пологими максимумами на изотермах σ , а в сплавах Hg–Sn, Hg–In, Hg–Zn и Hg–Tl получены точки перегиба. Температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ разбавленных амальгам, подобно ртути, велики.

Отмеченные особенности Х.И.Ибрагимов и соавторы качественно объяснили [74] тем, что с введением в ртуть поливалентного металла уменьшается ширина псевдощели в ее электронном спектре, порожденной слабым перекрытием s – p -зон электронов вблизи уровня Ферми, а следовательно, возрастает энергия связи.

3.2. Влияние различных компонентов на поверхностное натяжение галлия

А.Л.Сухман [155], используя метод большой капли, определил влияние небольших добавок различных элементов на поверхностное натяжение галлия. Полученные им результаты при 473 К приведены на рис. 3.3. Автор отметил корреляцию между энергией межатомной связи и капиллярной активностью компонентов. Поскольку температуры расплавов невелики и при этих температурах большинство металлов находится в твердом состоянии, то за меру прочности связи им приняты теплоты сублимации. Добавление к галлию металлов, имеющих большие теплоты сублимации (Co, Ni, Cu, Ti и др. см. рис. 3.3), сопровождается возрастанием поверхностного натяжения, а добавление металлов с меньшими теплотами сублимации, чем галлий (Mg, Sn, Cd и др.), вызывает снижение σ . Выявленные корреляции свидетельствуют о том, что различия в парциально-молярных поверхностях компонентов, в теплотах растворения и в упорядочениях атомов оказываются не настолько существенными, чтобы качественно

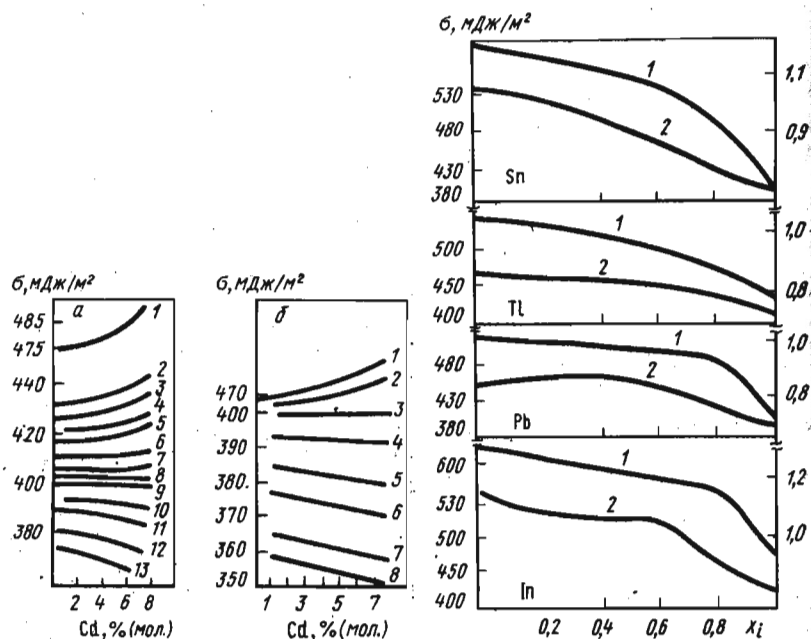


Рис. 3.1. Поверхностное натяжение растворов Hg–Cd–K (а) и Hg–Cd–Cs (б) при 295 К:

а – % (мол.) К · 10³: 1 – 0,0; 2 – 0,50; 3 – 1,16; 4 – 2,50; 5 – 5,54; 6 – 12,6; 7 – 24,7; 8 – 40,0; 9 – 61,5; 10 – 125,0; 11 – 177,0; 12 – 350,0; 13 – 540,0; б – % (мол.) Cs · 10⁴: 1 – 0,0; 2 – 0,025; 3 – 0,041; 4 – 0,5; 5 – 1,1; 6 – 2,8; 7 – 11,0; 8 – 25,0

Рис. 3.2. Поверхностное натяжение расплавов ртути с другими металлами (2) фактор g (1) вблизи температуры ликвидуса

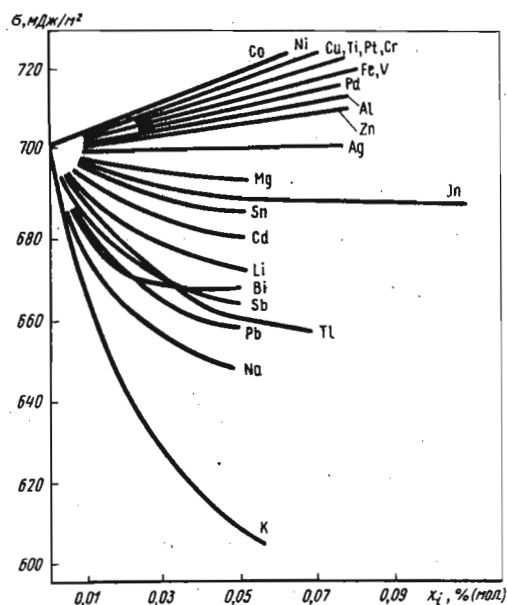


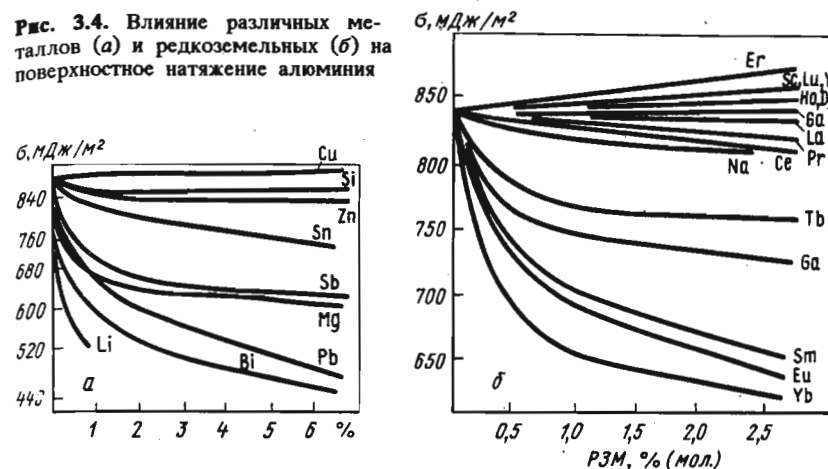
Рис. 3.3. Влияние различных элементов на поверхностное натяжение галлия

изменить зависимости, определяемые энергиями межатомных связей в кристаллах.

3.3. Влияние металлов на поверхностное натяжение алюминия

К настоящему времени исследовано влияние большого числа компонентов на поверхностное натяжение алюминия (рис. 3.4). На рис. 3.4, а приведены данные А.М.Королькова [122] по влиянию различных металлов, а на рис. 3.4, б — В.И.Кононенко, А.Л.Сухмана и соавторов [156] — по влиянию редкоземельных (РЗМ). По мнению А.М.Королькова, поверхностная активность вводимого компонента определяется отличием его атомного объема от объема растворителя. Металлы, имеющие меньший атомный объем, чем алюминий (медь, железо) — поверхностно-инактивны в нем, металлы с большим объемом — активны. Причем капиллярная активность возрастает с увеличением объема атома вводимого компонента. Этот вывод в первом приближении справедлив и для результатов, приведенных на рис. 3.4, б. Однако авторы [156] отметили корреляцию величин σ растворов с

Рис. 3.4. Влияние различных металлов (а) и редкоземельных (б) на поверхностное натяжение алюминия



значениями теплот сублимации и других энергетических характеристик компонентов. Из рассмотренных критериев (обобщенные моменты, атомные объемы, разности натяжений чистых веществ) они подчеркнули наибольшую общность последнего.

3.4. Влияние компонентов на поверхностное натяжение железа

К настоящему времени изучено влияние большинства компонентов, входящих в состав чугунов и сталей, на поверхностное натяжение железа. Полученные зависимости обобщены в обзорах [73, 192] и приведены на рис. 3.5. Поскольку исходные значения поверхностного натяжения железа, по данным различных авторов, заметно различаются, то сравниваются не абсолютные величины σ , а их изменения $\Delta\sigma$ от введения того или другого компонента. В пределах не слишком высоких концентраций растворенных веществ имеющиеся данные в большинстве случаев удовлетворительно описываются уравнением типа Шишковского (уравнение 16 сводки).

Если исключить сильно повышающий поверхностное натяжение вольфрам и обладающие очень высокой капиллярной активностью кислород и серу, то для приведенных концентраций остальных компонентов опытные значения σ при 1873 К можно описать равенством [177]:

$$\sigma = \sigma_{\text{Fe}} - 2000 \lg [1 + (F_i - 1)x_i], \text{ мДж/м}^2, \quad (3.1)$$

которое получено из уравнения (2.16) при $\omega_{\text{Fe}} = 17,4 \times 10^8 \text{ см}^2$. При этом поверхностное натяжение σ_{Fe} принято равным 1800 мДж/м².

Параметры F_i , характеризующие поверхностную активность компонентов, рассчитаны по давлениям паров [177]. Поскольку эти расчеты вызывают иногда затруднения, остановимся на них подробнее. В соответствии с выводами гл. 2:

$$F_i = \exp [(\Delta_i - \Delta_i)/(RT)]; \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \Delta_i - \Delta_i &= (\mu_{\text{вз}i}^\omega - \mu_{\text{вз}i}) - (\mu_{\text{вз}i}^\omega - \mu_{\text{вз}i}) = \\ &= \alpha_i \mu_{\text{вз}i} - \alpha_i \mu_{\text{вз}i}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Для растворов замещения (в железе — Mn, Cr, Ni, V, Ti)

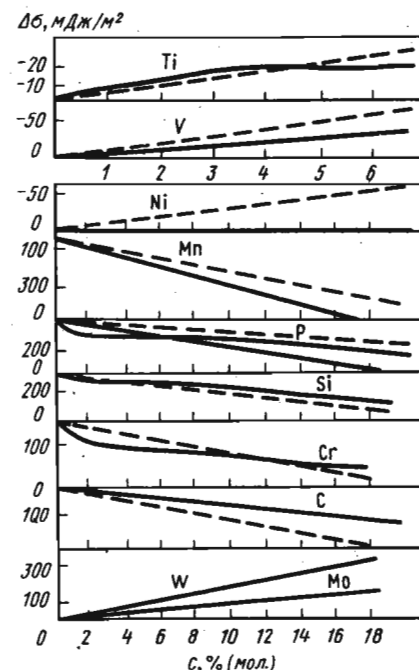
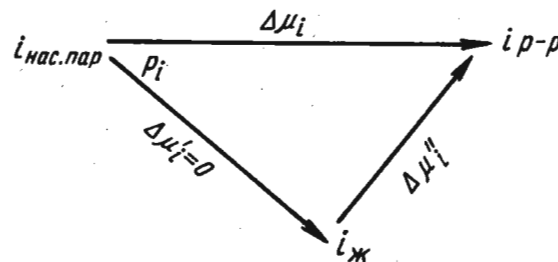


Рис. 3.5. Влияние различных элементов на поверхностное натяжение железа [сплошные линии — эксперимент; пунктирные — расчет по уравнению (3.1)]

$\alpha_i = \alpha_i$, и капиллярно-активным оказывается тот компонент, у которого химический потенциал взаимодействия $\mu_{\text{вз}}$ меньше по абсолютной величине. При расчете α_U для железа исходили из того, что при плавлении расположение атомов в густозаселенных гранях изменяется незначительно, и они выходят в поверхность. В соответствии с выводами раздела 1.1, для этого приближения $\alpha_U = 0,25$. Атомы компонентов, образующих растворы внедрения (C, N, H, P, S), располагаются в центрах более рыхлых граней. Для них $\alpha_U = 0,17$. Изменение химического потенциала при переводе моля i -го компонента в раствор, подобно расчету энергии Гиббса (см. раздел 1.2), удобнее вести из парообразного состояния. Для этого воспользуемся термодинамическим циклом: сконденсируем пар



а затем переведем его в раствор. Тогда

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i = \Delta\mu_{\text{ид}i} + \Delta\mu_{\text{вз}i}; \quad (3.4)$$

$$\Delta\mu_{\text{ид}i} = RT \ln (V_{\text{пар}}/V_{\text{р}}^{(i)}). \quad (3.5)$$

Считая пар идеальным газом, запишем $V_{\text{пар}} = RT/p_i$, и, выражая $V_{\text{р}}^{(i)} = 100M_i/(\rho b_i)$ через молекулярную массу M_i , массовую долю b_i (%) и плотность раствора, можем записать

$$\Delta\mu_{\text{ид}i} = RT \ln [(RT \rho b_i)/(p_i \cdot 100M_i)]. \quad (3.6)$$

Поскольку $(\mu_{\text{вз}i})_{\text{пар}} = 0$, то из равенства (3.3) находим потенциал взаимодействия i -го компонента в растворе:

$$\mu_{\text{вз}i} = RT \left[\ln a_i - \ln \frac{RT \rho b_i}{p_i \cdot 100M_i} \right]. \quad (3.7)$$

Используя уравнение (3.7), по давлениям паров чистых компонентов и их активностям в железе a_i рассчитали $\mu_{\text{вз}i}$, а по ним и значениям α_i — величины F_i . Активность железа при малых концентрациях примесей принимали равной 1. Давление паров углерода вблизи 1873 К неизвестно, поэтому для чистого графита $\mu_{\text{вз}C}^0$ нашли по теплоте сублимации из следующего приближенного равенства: $\mu_{\text{вз}C}^0/\mu_{\text{вз}Fe}^0 \approx \Delta H_{\text{субл}}^C/\Delta H_{\text{субл}}^{Fe}$; $\mu_{\text{вз}C} = \mu_{\text{вз}C}^0 + RT \ln a_C$. Для кислорода и серы обычный расчет $\mu_{\text{вз}i}$ по уравнению (3.6) приводит к их инактивности, что противоречит результатам опытов. Согласно с опытом получили, допустив, что они находятся в поверхностном слое в виде анионов O^{2-} и S^{2-} , чередующихся с катионами железа, т.е. приняли, что в поверхностном слое железа связи $Fe^{2+}-O^{2-}$ и $Fe^{2+}-S^{2-}$ близки к ионным в соединениях FeO и FeS, соответственно, и что энергия отдельной связи в 1,748 раза (*постоянная Маделунга*) меньше, чем в расплаве FeO или FeS. Найденная при этих предположениях работа выхода кислорода в поверхность Δ_O оказалась отрицательной (−31 кДж/моль), а серы — близкой к нулю, тогда как для других компонентов она заведомо положительна и составляет, например, для железа +73 кДж/моль, для марганца +52 кДж/моль. Когда значения σ , найденные из уравнения (3.1), по рассчитанным таким способом величинам F_i приводили к результатам, существенно отклоняющимся от опытных, дополнительно определили параметры F_i из этого соотношения по экспериментальным величинам σ . Изменения натяжения, соответствующие эмпирическим величинам σ , показаны на рис. 3.5 и 3.6 сплошными линиями, а сами параметры приведены ниже.

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
$F_{\text{расч}}$	1	2,3	2,7	3,6	0,7	2,1	0,12
$F_{\text{эксп}}$	1	2,0	2,2	5,0	0,7	2,5	0,12
Элемент	V	Mo	P	S	O	H	N
$F_{\text{расч}}$	0,19	—	1,8	150	800	—	—
$F_{\text{эксп}}$	0,6	0,45	1,5	500	1000	1,0	150

Пересчет значений с 1873 К на другие температуры можно вести по уравнению: $F_{T_2} = (F_{T_1}) \exp(T_1/T_2)$, которое легко получить из равенства (3.2), допустив, что различие работ выхода моля i -го компонента и растворителя из глубины

100

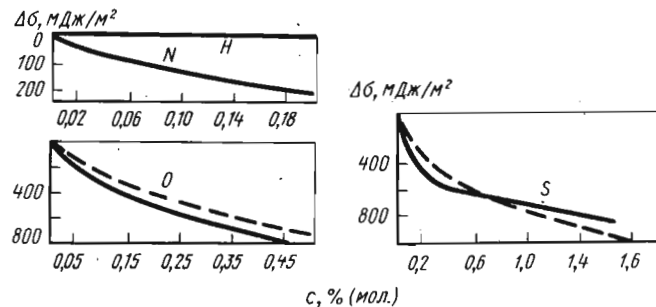


Рис. 3.6. Влияние водорода, азота, кислорода и серы на поверхностное натяжение железа [сплошные линии — эксперимент, пунктирные — расчет по уравнению (3.8)]

расплава в поверхностный слой не зависит от температуры: $\alpha(\mu_{\text{вз}i} - \mu_{\text{вз}Fe}^0) = \Delta_i - \Delta_{Fe} \approx \text{const}$. Для кислорода и серы, вытесняющихся в поверхностный слой в форме анионов, чередующихся с катионами железа (см. раздел 3.5), опытные данные лучше описываются уравнением типа Шишковского со значением $\omega = 34,8 \cdot 10^8 \text{ см}^2$:

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 1000 \lg [1 + (F_i - 1)x_i]. \quad (3.8)$$

Рассматривая опытные данные и их аналитическое описание, отметим следующие особенности. Даже наиболее чистые образцы железа, исследованные экспериментально, содержали не менее 0,002 % S и примерно такие же количества кислорода. Если, используя опытные значения σ , F_S и F_O , при помощи уравнения (3.8) рассчитать натяжение чистого железа, то оно оказывается близким к 2200 мДж/м² [179]. Это значение отличается от рассчитанного по уравнению (1.25 сводки) на 5,5 %. Динамическим методом (вибрирующей струи), когда могло не успеть установиться равновесие между объемом расплава и поверхностным слоем, получено [180] значение $\sigma_{Fe} = 2150 \text{ мДж/м}^2$. Изложенное позволяет

считать натяжение чистого железа при 1873 К близким к 2200 мДж/м². Рассчитав по опытным данным [158, 164, 174, 178] работу выхода кислорода и серы из глубины железа в поверхность, В.П.Немченко [179] при 1823 К получил $\Delta_O/\omega_O = -325 \text{ мДж/м}^2$; $\Delta_S/\omega_S = 545 \text{ мДж/м}^2$ и для очень раз-

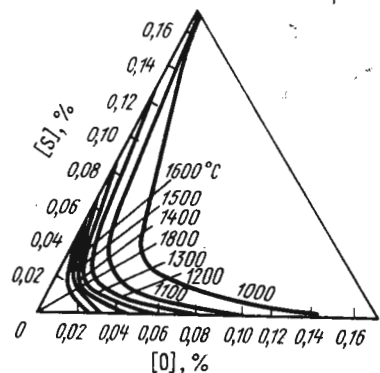
бавленных растворов этих компонентов в железе преобразовал уравнение 3.1:

$$\sigma = \sigma_{Fe} + 937 \lg(1 - 5,7b_O \exp(\sigma + 325)/294 - 9,07b_S \exp(\sigma - 545)/136, \quad (3.9)$$

где b_O , b_S — массовые доли кислорода и серы в железе. Из опытных данных получено отрицательное значение работы выхода кислорода в поверхность. Это означает, что энергия связи его с железом в поверхностном слое выше, чем в глубине расплава. Сказанное можно понять, учитывая особенность гетерополярного взаимодействия $Fe^{2x+}-O^{2x-}$, где удаление отдельных ионов очень слабо сказывается на энергии связи оставшегося иона с окружающими. Вторая особенность, выявленная экспериментально, сводится к взаимному влиянию компонентов на их капиллярную активность. В работах [181, 182] отмечено, что с понижением концентрации серы капиллярная активность углерода убывает, и, когда $[S] \rightarrow 0$, углерод практически не влияет на поверхностное натяжение железа. Последний вывод получен для расплавов, содержащих $> 1\% C$ и $< 5 \cdot 10^{-4}\% S$. Увеличение концентрации углерода до 4,3% при 1823 К практически не приводило к изменениям $\sigma = 1800$ мДж/м². В присутствии серы с повышением концентрации углерода поверхностное натяжение расплава плавно убывает, что обусловлено увеличением термодинамической, а следовательно, и капиллярной активности серы. Согласно данным [183] аналогичное влияние на капиллярную активность углерода оказывает кислород, поэтому результаты, приведенные на рис. 3.5, следует относить к железу, содержащему $(2-3) \cdot 10^{-3}\% S$ и $(3-2) \cdot 10^{-3}\% O$.

К настоящему времени выявлено также, что кислород повышает капиллярную активность в железе ванадия [169], фосфора [167, 184]. Согласно данным рис. 3.7 [185], поверхностное натяжение железа, содержащего 0,004% (мол.) O и 0,004% S, примерно на 200 мДж/м² меньше, чем расплава с 0,008% S и на 350 мДж/м² меньше, чем расплава с 0,008% O [186]. В присутствии 0,05% S поверхностная активность кислорода возрастает примерно в 10 раз. Почти

рис. 3.7. Взаимное влияние кислорода и серы на поверхностное натяжение железа



такое же влияние оказывает кислород на капиллярную активность серы. Столь сильное взаимное влияние кислорода и серы на их капиллярную активность в железе при малых концентрациях в глубине расплава вызвано гетерополярностью связей в поверхности и обусловленной этим очень высокой капиллярной активностью. Хотя в глубине расплава раствор сильно разбавлен (на 10^5 атомов железа приходится по несколько атомов кислорода и серы), в поверхностном слое их концентрации в тысячи раз выше, и, вследствие дальнего действия ионных связей, кислород, сильнее стягивая к себе электронное облако ближайших атомов железа, ослабляет их связь с серой [187]. Вследствие влияния одного компонента на капиллярную активность других, достоверность расчетов по уравнениям (3.1) и (3.8) для таких многокомпонентных систем снизится, и в ряде случаев его применимость оправдана лишь при более малых концентрациях. В тех же приближениях при помощи уравнения (2.42) можно рассчитать поверхностные концентрации компонентов x_i^w по объемным x_i : $x_i^w = (F_i x_i) / (\sum_{i=1}^k F_i x_i)$.

Расчеты показывают, например, что при 2% (мол.) углерода, кремния или марганца в железе их поверхностные концентрации при 1873 К соответственно близки 3,5; 4,0 и 11% (мол.); при 0,5% P в объеме — в поверхности 0,7% P; при 0,1% S — в поверхности ~30% (мол.) S.

В расплавах железа технической чистоты (армко-железо) вследствие влияния кислорода на адсорбируемость углерода [183, 188, 190], марганца [183, 188, 191], хрома [183, 188, 191] и других раскислителей появляются максимумы на кривых, выражающих зависимость поверхностного натяжения от концентрации вводимого компонента при 0,3–1,0 последнего. Исходный металл в этих случаях содержит сравнительно

но высокие концентрации кислорода, в результате чего его поверхностное натяжение оказывается сравнительно небольшим 1100–1200 мДж/м². Введение первых порций раскислителя, обладающего меньшей капиллярной активностью, чем кислород, сопровождается понижением концентрации последнего, а следовательно, возрастанием поверхностного натяжения. При более высоких содержаниях раскислителя проявляется его капиллярная активность, вызывающая снижение σ .

Термодинамический анализ, выполненный И.А.Андреевым [191], позволил установить соотношение между величинами адсорбции кислорода и раскислителя, соответствующими максимуму σ . Пусть при взаимодействии Me и O в железе достигается равновесие $mO + nMe = Me_nO_m$, при котором оксид выделяется в самостоятельную фазу или образует насыщенный раствор. По уравнению Гиббса:

$$d\sigma = -\Gamma_O d\mu_O - \Gamma_{Me} d\mu_{Me} - \Gamma_{Me_nO_m} d\mu_{Me_nO_m} - \Gamma_{Fe} d\mu_{Fe}. \quad (3.10)$$

В условиях равновесия химические потенциалы μ_i компонентов подчиняются соотношению:

$$d\mu_{Me_nO_m} - nd\mu_{Me} - md\mu_O = 0. \quad (3.11)$$

При постоянном давлении и температуре, а также небольшом содержании примесей в железе $d\mu_{Fe} \approx 0$ и $d\mu_{Me_nO_m} = 0$, следовательно, из равенства (3.11) и соотношения $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (a_i — активность i -го компонента в железе) имеем:

$$d\mu_O = -(n/m)d\mu_{Me} = -(n/m)RT(da_{Me}/a_{Me}). \quad (3.12)$$

Исключая $d\mu_O$ из уравнения 3.10, получим:

$$d\sigma = [(n/m)\Gamma_O - \Gamma_{Me}]RT(da_{Me}/a_{Me}). \quad (3.13)$$

Максимуму соответствует $d\sigma/da_{Me} = 0$ или

$$\Gamma_{Me} = n/m \Gamma_O. \quad (3.14)$$

Для элементов (C , Mn и др.), образующих оксид типа MeO ($n = m$), максимуму σ соответствуют одинаковые значения адсорбции кислорода и раскислителя. Адсорбция кремния вдвое меньше, чем кислорода, а $\Gamma_{Al} = 0,67\Gamma_O$. Позднее ана-

логичные выводы были повторены в ряде работ [189, 190]. Из этих соотношений и рассмотрения равновесий отдельных реакций следует, что с уменьшением раскислительной способности элемента, как и с понижением его капиллярной активности максимум на кривой σ — состав смещается в сторону более высоких активностей и при небольшом различии коэффициентов активности (концентраций) металла. Этим, в частности, объясняется более высокое содержание марганца и хрома, соответствующее максимуму изотермы σ ($\sim 1\%$) в сравнении с содержанием углерода $\sim 0,2\%$ [192]. Приведенный анализ оправдан лишь при сравнительно небольших концентрациях компонентов в железе, пока $\mu_{Fe} \approx \text{const}$, иначе

необходимо использовать более сложные уравнения типа (П.35). Рассмотренные выше максимумы отличны от максимумов на изотермах σ бинарных систем (см. гл. 2), которые соответствуют соединению, в котором капиллярно-инактивны образующие его компоненты.

3.5. Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем

Определение поверхностного натяжения бинарных (и тройных) растворов в широком интервале концентраций позволяет не только рассчитать адсорбции компонентов, но и вскрыть в ряде случаев какие особенности строения, передаваемые диаграммами состояния, сохраняются в расплавах. Эти сведения необходимы для совершенствования теории растворов и анализа многих технологических процессов. Во всем интервале концентраций к настоящему времени измерено поверхностное натяжение более 160 бинарных металлических систем. Полученные изотермы σ по форме можно разделить на три группы: 1) с плавным изменением натяжения без особых точек (Приложение II рис. П.1); 2) имеющие интенсивное изменение кривизны в небольшом интервале концентраций (точки, близкие к угловым) (рис. П.2); 3) с экстремальными точками (максимума, минимума, перегиба) (рис. П.3).

Для 90 систем экспериментальные изотермы сопоставлены с рассчитанным по уравнениям идеальных (16 сводки), регулярных (31 сводки) и реальных (15, 31 сводки) растворов. В тех системах, где имеются достоверные значения коэффициентов активности, даже при постоянных значениях структурных коэффициентов α_i (обычно равных 0,25) изотермы, рассчитанные по уравнению (31 сводки), характеризуют особенности экспериментальных и в ряде случаев немногим отличаются от них (см. изотермы Al-Ge, Al-Fe, Al-La, Pd-Si, Fe-Si и др.) (рис. П.2). В тех системах, для которых расчеты еще не проводили (отсутствовали данные по плотностям и коэффициентам активности), приведенные уравнения в сочетании с диаграммами состояния позволяют в большинстве случаев качественно вскрыть особенности изотерм. Более половины изученных систем (около 90) имеют изотермы без особых точек (рис. П.1). Они относятся к расплавам, обладающим неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях (системы Fe-Ni, Fe-Co, Co-Ni, Pb-Bi, Ag-Pd, Pd-Pt и др.), к расплавам, имеющим на диаграммах состояния эвтектические точки (Ag-Sb, Ag-Pb, Au-Ge, Bi-Cd и др.) сравнительно слабые соединения, плавящиеся инконгруэнтно, а в ряде случаев и конгруэнтно, и к расслаивающимся системам (системы Ga-Pb, Ga-Tl, Zn-Bi, Cu-Pb, Mn-Ce, Al-Mg и др.). В расслаивающихся системах велика капиллярная активность одного из компонентов, в связи с чем поверхностное натяжение до концентрации, соответствующей расслоению, снижается очень интенсивно, а в двухфазной области и за ее пределами вплоть до 100% второго компонента остается практически постоянным, поскольку в области расслоения фиксировали σ насыщенного раствора с большой долей капиллярно-инактивного компонента.

Необычные формы изотерм в системах Cd-Sn и Pd-Cu обращенные выпуклостью вверх, требуют дополнительной экспериментальной проверки, так как первая из этих систем имеет простую эвтектическую диаграмму состояния, а вторая диаграмму в форме сигары. В остальных системах этой груп-

*Т.Г.Церцвадзе в этих системах выявлены и особые точки (рис. П.1) (Церцвадзе Т.Г. Удельные объемы и поверхностное натяжение двойных расплавов железа с металлами VIII группы. Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев. 1975 г. 24 с.

пы изотермы σ имеют вид плавных кривых, обращенных вогнутостью вверх, что характеризует сравнительно высокую капиллярную активность одного из компонентов расплава или капиллярную активность и имеющихся соединений. В литературе сравнительно широко распространен учет отклонений экспериментальных систем σ от идеальных, рассчитанных по уравнению А.А.Жуховицкого (16 сводки). В частности, авторы работы [194-196] отмечают, что изотермы поверхностного натяжения расплавов, имеющих неограниченную растворимость в твердом и жидком состояниях, удовлетворительно описываются этим уравнением (системы Ni-Cu, Pd-Cu, Fe-Mn, Ni-Pd, Co-Pd, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Co и др.). С точностью до 5% этим уравнением удается описать изменения натяжения с концентрацией компонентов во многих системах с эвтектической и перитектической точками. Расчеты [197] показывают, что пока отношение атомных радиусов компонентов не превышает 5% изотермы σ , найденные для идеальных растворов, близки к полученным экспериментально. При отношениях r_2/r_1 , достигающих $\geq 1,08$, отличия изотерм поверхностного натяжения от реальных становятся существенными. При наличии малоустойчивых химических соединений, плавящихся конгруэнтно, имеют место положительные отклонения экспериментальных изотерм σ от идеальной, достигающие $\geq 10\%$. В системах с прочными химическими соединениями на изотермах поверхностного натяжения появляются особые точки. Поскольку во многих системах имеется не одно, а два и более соединений, то трудно установить связь между отклонением экспериментальной изотермы σ от идеальной и прочностью соединения. В работе [198] установлена корреляция между максимальным отклонением экспериментальной изотермы σ от идеальной σ_n и максимальной теплотой смешения компонентов ΔH_m . Эта зависимость, отнесенная к молярной поверхности

$$\Delta F_m = (\sigma_s - \sigma_n) N_A^{1/3} V^{2/3}, \quad (3.15)$$

представлена на рис. 3.8. Хотя для ряда систем имеются существенные отклонения точек от сплошной линии, обусловленные погрешностями в экспериментальном определении величин σ и ΔH , неодинаковым изменением объема при смешении вследствие различия размеров частиц и долей ковалентного

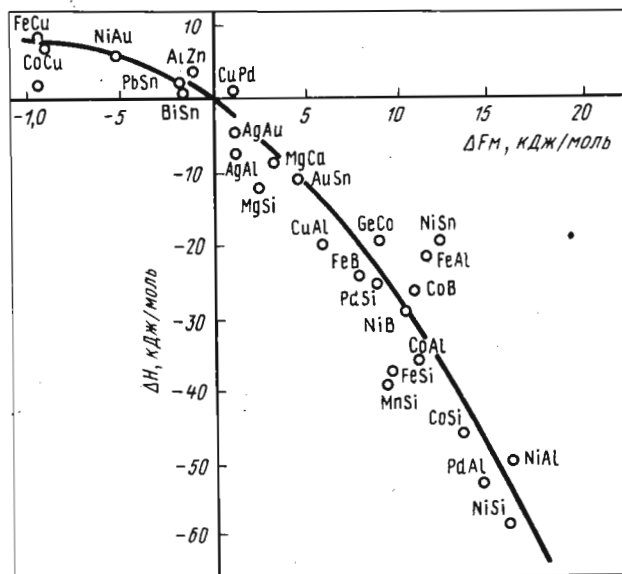


Рис. 3.8. Корреляция между поверхностным натяжением раствора и теплотами смешения компонентов

взаимодействия, выявленная корреляция естественна, поскольку с увеличением отрицательных значений ΔH_M , свидетельствующих об упрочнении межатомных связей в растворе, усиливается и упорядочение, вызывающее снижение энтропии по сравнению с идеальной смесью, а следовательно, и снижение свободной энергии. Изотермы поверхностного натяжения, имеющие точки, близкие к угловым, характерны для систем с прочными химическими соединениями, которые поверхностно-активны в одном компоненте, и в них высокая капиллярная активность второго (рис. П.2). Поскольку концентрация капиллярно-активного компонента в поверхности выше, чем в объеме расплава, особая точка, порожденная данным соединением, в соответствии с выводами гл. 2, оказывается смещенной по оси концентраций в сторону инактивного компонента или соединения. Например, в системе Fe-Si силициду железа FeSi при 1773 К соответствует точка, близкая к угловой, при 30 % (мол.) Si в объеме расплава, а FeSi₂ — при 50 % (мол.) Si.

Уравнениями 16 и 29 сводки с соответствующим подбором

констант можно описывать и отдельные ветви изотерм σ с угловыми точками. Например, для расплавов Fe-Si [165] от 0 до 50 % (мол.) Si $\sigma = 1740 - 2000 \lg(1 - 1,68x_{Si})$, а от 50 до 100 % Si $\sigma = 1200 - 300 \lg[1 - 61,2(x_{Si} - 0,5)]$. Близкие соотношения получены для этой системы в работе [199]. В системе Fe-Al при 1873 К левая ветвь изотермы удовлетворительно описывается уравнением [200]: $\sigma = 1840 - 494 \lg(1 + 23x_{Al})$, а правая $\sigma = 1280 - 458 \lg[1 + 34(x_{Al} - 0,55)]$.

Во всем интервале концентраций в системах этого типа приблизительно удается описывать изотермы поверхностного натяжения при помощи модельно-термодинамического уравнения 31 сводки. Как видно из Приложения (рис. П.1-П.2), штрихпунктирные линии — изотермы, рассчитанные по этому уравнению различными исследователями, во многих системах очень близко соответствуют экспериментальным (сплошные линии или точки). Сказанное относится прежде всего к расплавам Al-Ge, Al-Fe, Al-La, Al-Nd, Al-Ni, Al-Pd и другим, образующим прочные алюминиды; к системам Fe-Si, Cr-Si, Cu-Ga, La-Ga, Co-Ge, Fe-Ge и другим, образующим прочные силициды, германиды и другие соединения. В системе Fe-B, как и Ni-B, Co-B, приведенных на рис. П.2, из-за отсутствия данных по активностям компонентов нет достаточно количественного согласия рассчитанных и экспериментальных изотерм, но такие особенности, как интенсивное изменение σ в небольшом интервале концентраций и наличие точек перегиба, передаются. Применение уравнения 31 сводки показывает также, что появление точек, близких к угловым, и точек перегиба обусловлено сильными компрессиями при образовании химических соединений (см. рис. 2.2), ведущим к уменьшению парциально-молярных поверхностей и соответствующему уменьшению коэффициентов активности.

Переходя к рассмотрению изотерм в Приложении (рис. П.3), отметим, что некоторые из них относятся к системам, близким к идеальным (Co-Fe, Co-Ni, Cr-Ni, In-Pb) или эвтектическим (In-Sn). В других — известны прочные химические соединения (Co-B, Ni-B, Ni-Bi). При близких значениях поверхностного натяжения компонентов σ_1 и σ_2 и различных размерах частиц даже вследствие геометрического уплотнения возможно искривление изотермы σ , обуславливаю-

шее появление минимума. При небольшом различии атомных радиусов и близких значениях σ_1 и σ_2 возможно уплотнение системы, когда энергии разноименных связей $\epsilon_{1,2}$ больше, чем средняя энергия одноименных $\epsilon_{1,1}$ и $\epsilon_{2,2}$ или ее разуплотнение, когда $|\epsilon_{1,2}| < 1/2 |\epsilon_{1,1} + \epsilon_{2,2}|$, вследствие чего возможно появление слабо выраженного минимума или максимума на изотермах σ , как отмечено в системе Co—Fe или Co—Ni. В общем случае влияние соединений на форму изотерм σ определяется тем, насколько прочные связи формируются внутри комплексов из разноименных атомов и как прочно эти комплексы взаимодействуют с окружающими частицами. Если внутри комплекса связи прочные, и соединения при плавлении не диссоциировано, то оно может обусловить появление максимума на изотерме σ , когда группировки, соответствующие соединению, прочно связаны с остальным окружением, или минимума, когда связи внутри комплексов близки к ковалентным и их взаимодействие с окружающими атомами оказывается более слабым, чем в чистых металлах, и, наконец, когда энергии связи комплексов с остальным окружением близки к аддитивным величинам энергии взаимодействия чистых компонентов, второй компонент может быть капиллярно-активным в соединении (подробнее см. раздел 2.6).

В рамках применимости уравнений 15, 24 сводки появления экстремумов определяется отношением активностей в поверхности a_i^o и в объеме a_i . Если с возрастанием концентрации второго компонента отношение a_2^o/a_2 переходит от значений больших единицы, к значениям, меньшим единицы, то $\ln(a_2^o/a_2)$ изменит знак, и изотерма поверхностного натяжения пройдет через максимум. При обратном соотношении, когда $\ln(a_2^o/a_2)$ переходит от отрицательных значений к положительным, на изотерме появится минимум [201]. Однако возможно появление особенностей на изотермах σ , не описываемых теоретическими уравнениями, и вследствие методических упущений при проведении опытов. В частности, в системе Co—Ni по данным двух работ (Приложение рис.П.3) получены плавные изотермы поверхностного натяжения без особых точек, а третьей — с точками минимума и максимума, хотя измерения осуществляли одним и тем же методом. Существенны расхождения изотерм в системе Hg—Ti

(Приложение рис.П.3). Не согласовывались с расчетами изотермы поверхностного натяжения расплавов In—Sn и Tl—Pb: экспериментальные кривые, полученные при остаточном давлении в системе ~ 1 Па, проходят через минимум, тогда как рассчитанные по уравнению 31 сводки этого минимума не выявляют, а имеют даже слабо выраженный максимум (см. Приложение, рис.П.3). В работе [202] тщательно очистили поверхность расплава In—Sn от углерода (попадающего, по видимому, из маслянных насосов) и кислорода. После такой обработки экспериментальная изотерма натяжения практически совпала с рассчитанной по уравнению (31 сводки), т.е. имела слабый максимум. Модельно-термодинамическое уравнение отражает точки максимума и перегиба в системе Mn—Si, установленные экспериментально.

Если известны коэффициенты активности компонентов в расплавах, то по наклону изотерм поверхностного натяжения легко рассчитать адсорбции компонентов по уравнениям (2.16) или (2.19). Такие расчеты выполнены для большинства изученных систем авторами, определяющими поверхностное натяжение. Не имея возможности воспроизводить результаты расчетов, сделаем лишь несколько общих замечаний. Когда поверхностное натяжение монотонно снижается при уменьшении концентрации одного из компонентов (рис.П.1), адсорбция этого компонента во всем диапазоне составов положительна. Обращение изотермы σ вогнутостью вверх свидетельствует о снижении интенсивности поступления капиллярно-активного компонента в поверхность с увеличением его концентрации в объеме расплава. В системах с расслоением капиллярная активность компонента, вызывающего снижение поверхностного натяжения, велика и оказывается тем большей, чем шире область концентраций, соответствующая расслоению. Вблизи максимальной кривизны изотермы поверхностного натяжения адсорбция обычно достигает максимума и затем начинает убывать. Следовательно, вблизи насыщения поверхностного слоя капиллярно-активным веществом возрастание его концентрации в этом слое оказывается менее интенсивным, чем в объеме расплава. Точки, в которых касательная к изотерме поверхностного натяжения горизонтальна, соответствуют нулевой адсорбции, если при этом коэффициент активности данного компонента постоянен. Например, при расчете адсорбции по Гиббсу

$$\Gamma_2^{(1)} = (-a_2/RT)(d\sigma/da_2) = -(\gamma_2 x_2/RT)[(d\sigma)/(\gamma_2 dx_2 + x_2 d\gamma_2)],$$

величина $\Gamma_2^{(1)}$ обращается в нуль, если при $d\sigma/dx_2 = 0$ и $d\gamma_2 = 0$. В точках, близких к угловым, поверхностный слой насыщен группировками атомов, соответствующими соединению, которым обусловлено появление особой точки. При дальнейшем повышении концентрации начинает интенсивно возрастать адсорбция следующего интерметаллида или капиллярно-активного компонента. В окрестности точек экстремума изотермы σ бинарной системы, компоненты меняются местами по капиллярной активности: слева от точки максимума капиллярно-активен первый компонент, справа второй, а от точки минимума, наоборот, слева положительно адсорбируется второй компонент, а справа первый (подробнее см. 2.6).

3.6. Оценка размеров адсорбирующихся частиц

Если по изменению поверхностного натяжения в зависимости от состава рассчитана адсорбция вплоть до концентрации $(x_i)_{\max}^{\omega}$, соответствующих $\Gamma_i^{\max}$, то, задавшись толщиной поверхностного слоя, можно оценить площадь $\bar{\Omega}_i$, приходящуюся на одну частицу i -го компонента при насыщении одноатомного слоя:

$$\bar{\Omega}_i = [(x_i)_{\max}^{\omega} N_A]^{-1}. \quad (3.16)$$

Такие расчеты для монослоя выполняли многие исследователи, что позволило уточнить, в какой форме (отдельных атомов, атомных группировок или ионов) находятся компоненты в поверхности. В частности, при насыщении поверхностного слоя железа кислородом площадь, приходящаяся на каждый атом кислорода, по данным различных исследователей, составляет 0,076–0,097 нм². Она близка к поверхности грани оксида FeO (0,081 нм²), а не свободного атома кислорода. Для серы эта величина (0,144 нм²) несколько превышает соответствующую площадку FeS (0,116 нм²). Отмеченные результаты позволили заключить [192], что состав

насыщенного кислородом поверхностного слоя железа близок к FeO, а серой — к FeS. На изотерме адсорбции кремния в железе обнаружено два максимума: один при 28 % (мол.) Si в объеме и соответствует соединению FeSi, а другой при ~60 % (мол.) Si соответствует FeSi_{2.33}. Подобные выводы о составе насыщенных слоев известны для многих бинарных систем.

В работах [130, 204] рассмотрена оценка размеров адсорбирующихся частиц не только при насыщении поверхностного слоя, но и при других концентрациях. В основу расчета положено уравнение 31 сводки и следующие из него при $\bar{V}_i^{\omega} = \bar{V}_i$ соотношение 34 сводки. Определяя из последнего соотношения парциально-молярную поверхность $\bar{\omega}_i$ и переходя к массовым долям компонентов b_i , легко получить равенство [204]:

$$\bar{\Omega}_i = \bar{\omega}_i / N_A = [(kT)/(\sigma' - \sigma'')]\ln[\rho'' b_i'' \times \times (V_i^{\omega})'] / [\rho' b_i'(V_i^{\omega})''], \quad (3.17)$$

которое связывает увеличение поверхности адсорбционного слоя $\bar{\Omega}_i$ от введения в него одной частицы i -го компонента в интервале концентраций от b_i' до b_i'' с величинами плотности ρ' и ρ'' и поверхностного натяжения раствора σ' и σ'' при этих концентрациях. Эти величины получают экспериментально. Неизвестные заранее объемные доли в поверхности V_i^{ω} для бинарного раствора можно определить по изменению поверхностного натяжения при изменении состава, преобразовав уравнение (34) сводки к виду:

$$V_2^{\omega} = 1 - \frac{\rho}{\rho_1} b_1(\gamma_1)^{\alpha_1} \exp \left[\frac{\sigma - \sigma_1}{RT} f N_A^{1/3} V_1^{2/3} \right]. \quad (3.18)$$

Величины с индексом 1 относятся к растворителю, с индексом 2 — к растворенному веществу, а без индекса — к раствору. Если коэффициент активности γ_1 и структурный коэффициент α_1 неизвестны, то, поскольку $\alpha_1 < 0,5$, при небольших отклонениях γ_1 от 1 можно принять множитель $(\gamma_1)^{\alpha_1} \approx 1$.

При помощи уравнения (3.18) для амальгамы цезия, изу-

ченной в работе [145], получены размеры адсорбирующейся частицы $0,195 \text{ нм}^2$, близкие к площади проекции атома цезия, а для амальгам калия и натрия — к группировкам K^{Hg} и Na^{Hg} . При концентрациях, соответствующих Γ_{max} , величина $x_{\text{Cs}}^{\omega} \approx 1$, а $(x_{\text{K}})_3$ и $(x_{\text{Na}})_3$ близки 0,5, т.е. соответствуют молярным долям в группировках. На основании этих расчетов сделан вывод, что цезий в ртути адсорбируется в атомарном виде, а натрий и калий — в виде соединений K^{Hg} и Na^{Hg} .

По изменению натяжения с составом в системе Al-Sb при 1273 К таким же методом установлено, что сурьма адсорбируется в виде атомов. Размеры частиц кислорода и серы в жидком железе оказались близкими соответствующим анионам, а не атомам даже вдали от насыщения.

3.7. Трехкомпонентные и более сложные металлические расплавы

Во многих работах экспериментально определяли поверхностное натяжение сталей [205–207], чугунов [192, 208], ферросплавов [209–213] и сплавов на основе титана [214], в связи с решением технических задач. Сопоставление этих результатов с расчетами по уравнению типа Шишковского (27, 29 сводки) или по более сложным — 31 сводки (когда имеются необходимые данные) позволяет выявить и некоторые физико-химические особенности. Однако большую информацию дает изучение таких систем, в которых последовательно добавляются различные количества одного компонента или заменяется один компонент другим. В частности, в тройных системах, содержащих капиллярно-активный в ртути калий или цезий и инактивный кадмий, П.П.Пугачевич и В.В.Лазарев [143] экспериментально установили концентрационную буферность: вблизи 0,04 % (мол.) K и 0,004 % (мол.) Cs поверхностное натяжение тройного раствора не зависит от концентрации кадмия, который из инактивного становится активным (см. рис. 3.1). Это явление получило затем теоретическое объяснение в работах [104–106], рассмотренных в гл. 2. Адсорбция щелочных металлов в тройных амальгамах также проходит через максимум, который возрастает с увеличением содержания кадмия. В пределах изученных концентраций $(\Gamma_3)_{\text{Cs}} > (\Gamma_3)_{\text{K}}$, а $(x_3)_{\text{Cs}} < (x_3)_{\text{K}}$. Эти зависимости

авторы качественно связали с соотношением обобщенных моментов В.К.Семенченко.

Во всем диапазоне концентраций изучено поверхностное натяжение тринадцати трехкомпонентных металлических систем: Fe-Ni-Co [215], Sn-Pb-Bi [216], Fe-Mn-Si [217], Fe-Co-Si [218], Fe-Ni-Si [219], In-Sn-Bi [220], In-Sn-Ga [221], In-Sn-Pb [222], In-Bi-Pb [223], Tl-Bi-Pb [224], Hg-Bi-Pb [225], In-Sb-Te [226] и In-Sb-Se [227]. Некоторые из этих систем образуют растворы, близкие к идеальным (Fe-Ni-Co , Pb-Sn-Bi , Ga-Sn-In), у других — два компонента также образуют растворы, близкие к идеальным (Fe-Ni , Fe-Co , Bi-Pb и др.), тогда как третий образует с ними растворы с сильными отрицательными отклонениями свойств от аддитивных (расплавы Fe-Si , Mn-Si , Hg-Pb и др.), и, соответственно, имеют особые точки на изотермах поверхностного натяжения. Во всех изученных системах замена одного компонента другим, образующим с ним идеальные растворы, сопровождается практически линейным изменением σ . В системе Fe-Ni-Co изотермы близки к линейным и могут быть описаны простейшим уравнением Фолькмана. Изотермы натяжения расплавов Pb-Sn-Bi удается описать уравнением типа Шишковского. Максимальные отклонения рассчитанных значений σ от опытных, достигающие 5 %, наблюдаются у расплавов с соотношением концентраций $x_{\text{Sn}}/x_{\text{Bi}} = 2$. В работе [216] показано, что эти растворы в поверхности заметно отклоняются от идеальных.

Модельно-термодинамическим уравнением (31 сводки) с отклонениями, не превышающими 5 %, описаны экспериментальные изотермы поверхностного натяжения в системе Fe-Mn-Si , имеющие довольно сложную форму (рис. 3.9). Вблизи тройного соединения $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{15}\text{Mn}_5$ на изотермах σ при 1823 К обнаружен максимум. В концентрированных растворах Fe-Cr-C установлен минимум поверхностного натяжения, который Кауфман описал при помощи уравнения 35 (см. Приложение).

В последние годы изотермы физико-химических свойств тройных систем описывают по свойствам граничных бинарных [228]. В частности, Колер [229] выразил избыточное (по сравнению с идеальным) изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G^{\text{изб}} = \psi_{1,2}x_1x_2 + \psi_{2,3}x_2x_3 + \psi_{3,1}x_3x_1. \quad (3.19)$$

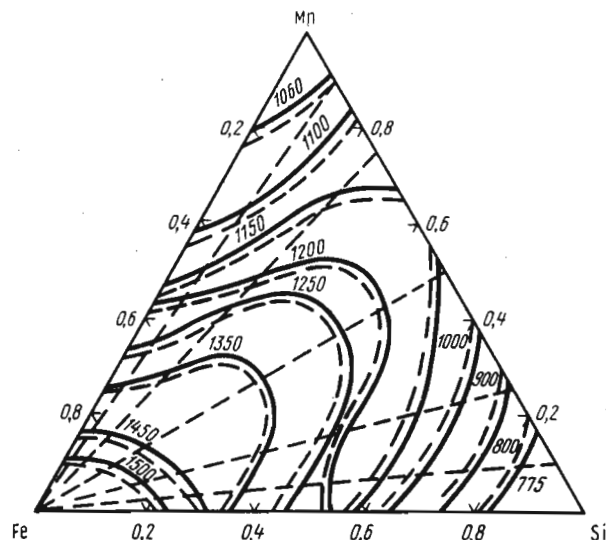


Рис. 3.9. Изотермы поверхностного натяжения расплавов Fe—Mn—Si при 1823 К (сплошные линии — опытные данные; пунктирные — расчетные)

Функции ψ_{ij} определяются отношением мольных долей компонентов соответствующей бинарной системы:

$$\psi_{ij}x_i x_j = (\Delta G_{ij}^{\text{изб}}(x_i + x_j)^2)/(x_i x_j). \quad (3.20)$$

В работе [230] этот подход использован для описания изотерм поверхностного натяжения $\sigma = \sigma_{\text{ид}} - \Delta\sigma$, где $\sigma_{\text{ид}}$ — изотерма поверхностного натяжения соответствующей системы, рассчитанная в предположении идеальных растворов. В соответствии с этими соотношениями

$$\sigma = \sigma_{\text{ид}} - \Delta\sigma_{1,2}(x_1 + x_2)^2 - \Delta\sigma_{1,3}(x_1 + x_3)^2 - \Delta\sigma_{2,3}(x_2 + x_3)^2,$$

где $\Delta\sigma$ — отклонения поверхностного натяжения от идеальной изотермы в двойных системах с тем же отношением мольных долей компонентов, что и в тройном расплаве, для которого вычисляется σ .

По уравнению (3.21) в работе [230] вычислено поверх-

ностное натяжение девяти указанных систем (кроме Fe—Co—Si, Fe—Ni—Si и расплавов, содержащих сурьму). Отклонение рассчитанных величин σ от полученных экспериментально даже в системах со сложной формой изотерм не превышало 2%. В более простых системах расхождения не выходят за пределы ошибок опытов. Результаты исследований свидетельствуют о том, что изотермы поверхностного натяжения квазибинарных сечений тройных металлических систем не содержат качественно новых особенностей по сравнению с изотермами σ граничных бинарных.

При помощи уравнения (31 сводки) рассчитаны изотермы адсорбции компонентов в тройных системах. В качестве примера на рис. (3.10) приведены значения адсорбции кремния и марганца в системе Mn—Fe—Si. Каждый из этих компонентов адсорбируется при одних концентрациях тройного сплава положительно, а при других — отрицательно. Вблизи составов, соответствующих соединениям Mn_5Si — $\text{Fe}_{12}\text{Si}_{11}\text{Mn}_5$, адсорбции оказались малыми, что свидетельствует, по-видимому, о незначительной диссоциации указанных соединений при 1823 К.

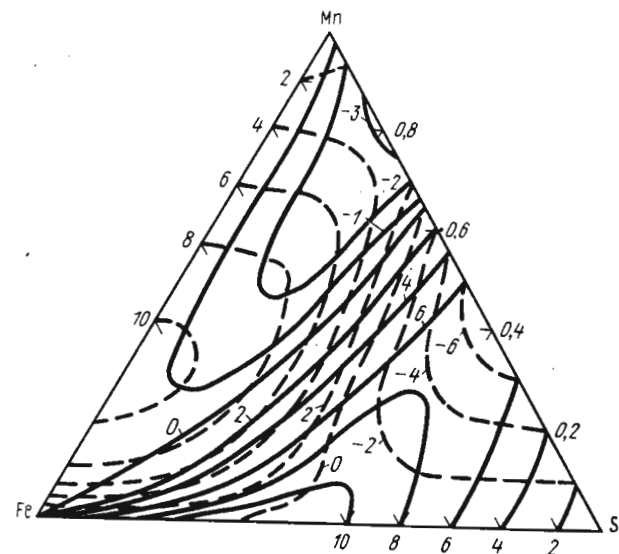


Рис. 3.10. Адсорбция $\Gamma_i^{(n)} \cdot 10^{10}$ моль/см² кремния (сплошные) и марганца (пунктир) в системе Fe—Mn—Si при 1823 К

3.8. Зависимость поверхностного натяжения от температуры

Температурная зависимость поверхностного натяжения металлических растворов изучена значительно слабее концентрационной. Ввиду малости абсолютных величин $d\sigma/dT$ для надежного их определения необходимо исключить влияние неконтролируемых капиллярно-активных примесей и расширить диапазон перегревов до 300 К и более, что не всегда удается. Помехами являются в одних системах высокие температуры плавления, в других — взаимодействие расплава с материалом подложки или капилляра, в третьих — высокая летучесть компонентов. Из выявленных зависимостей отметим следующие: в большинстве сплавов политермы поверхностного натяжения линейны, т.е. величины $d\sigma/dT$ в изученном интервале температур постоянны, хотя в ряде двойных систем известны криволинейные политермы и даже проходящие через максимум. Как отмечалось в гл. 2, снижение адсорбции капиллярно-активных веществ при перегреве обуславливает более слабое уменьшение σ , сплава по сравнению с натяжением чистых веществ, а в ряде случаев его возрастание, поэтому наклон политерм σ сплавов к оси температур обычно меньший, чем чистых металлов. В системе Sn—Bi и Sn—Pb коэффициенты $d\sigma/dT$ близки к нулю. Более того, в некоторых расплавах по мере нагрева десорбция компонентов, обладающих высокой капиллярной активностью, вызывает вначале возрастание поверхностного натяжения, а затем, после их ухода из поверхности σ с повышением температуры начинает снова снижаться. Такие политермы с максимумами σ выявлены, например, в расплавах Bi—Hg с высокой концентрацией ртути. В растворах, близких к идеальным, отмечается аддитивность коэффициентов $d\sigma/dT$. В системах Ni—Au, Zn—Sn и др. наблюдаются положительные отклонения $d\sigma/dT$ от аддитивных прямых, а в системах с сильным взаимодействием, например Fe—Si, соединению FeSi соответствует максимум кривой $d\sigma/dT$. Наряду с десорбцией капиллярно-активных веществ, с повышением температуры возрастают молярная поверхность расплава и толщина поверхностного слоя, что затрудняет анализ политерм. Особенности, выявленные на изотермах σ (см. рис. 3.9 и 3.10), с повышением температуры сглаживаются кривые, приближаются к изотермам идеальных растворов.

3.9. Сплавы металлов с серой, селеном и теллуром

Близки к металлическим системы с различным содержанием селена, теллура и серы. В работе [231] приведены опытные данные по поверхностному натяжению переходных металлов, содержащих до 0,3 % (мол.) Se. Они описаны уравнениями типа Шишковского, которые при $T = 1823$ К и значениях молярных поверхностей железа, кобальта и никеля, равных соответственно $3,6 \cdot 10^4$, $4,6 \cdot 10^4$ и $4,8 \cdot 10^4$ м², имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{Fe-Se}} &= 1850 - 970(1 + 350x_{\text{Se}}); \\ \sigma_{\text{Co-Se}} &= 1750 - 750(1 + 3300x_{\text{Se}}); \\ \sigma_{\text{Ni-Se}} &= 1770 - 700(1 + 3000x_{\text{Se}}). \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

Аналогичные уравнения авторы получили и для расплавов железа, содержащих до 0,2 % (мол.) Te:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{Co-Te}} &= 1750 - 750(1 + 1600x_{\text{Te}}); \\ \sigma_{\text{Ni-Te}} &= 1770 - 700(1 + 1200x_{\text{Te}}). \end{aligned} \right\} \quad (3.23)$$

Из этих данных видно, что селен и теллур в переходных металлах, подобно кислороду и сере, обладают очень высокой капиллярной активностью. В работах [232–235] исследованы поверхностные свойства бинарных расплавов Fe—S, Co—S, Ni—S в интервале температур от 1173 до 1773 К в областях гомогенных составов, включающих чистые металлы, а также натяжение тройных систем Fe—Ni—S [236] и Fe—Cu—S [237] при 1573 К. При содержании серы $x_S = 0,2+0,5$ авторы описали зависимости, полученные для бинарных сплавов при 1573 К, уравнениями типа Шишковского:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\text{Fe-S}} &= 480 - 250 \lg(3,80x_{\text{FeS}}); \\ \sigma_{\text{Co-S}} &= 420 - 263 \lg(1,29x_{\text{CoS}}); \\ \sigma_{\text{Ni-S}} &= 520 - 243 \lg(1,87x_{\text{Ni}_3\text{S}_2}). \end{aligned} \right\} \quad (3.24)$$

Квазибинарному разрезу FeS—Cu₂S тройной системы соответствует зависимость [234]:

$$\sigma = 390 - 470 \lg(1 + 0,3x_{\text{FeS}}). \quad (3.25)$$

Политермы поверхностного натяжения всех сплавов линейны, причем температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ существенно зависят от концентрации серы. В системе Fe—S они переходят от отрицательных значений к положительным при концентрациях серы < 46 % (мол.), в системе Co—S < 24 %; а в системе Ni—S — все величины $d\sigma/dT$ отрицательны. Возрастание наклона политерм с уменьшением концентрации серы обусловлено повышением поверхностного натяжения вследствие десорбции серы при нагреве. С повышением прочности сульфидов в ряде (Fe—S), (Co—S), (Ni—S) снижается десорбция серы при равном ее содержании в сплаве и уменьшаются температурные коэффициенты $d\sigma/dT$.

3.10. Поверхностное натяжение технических сплавов

Поверхностное натяжение технических сталей составляет 1150–1550 мДж/м², а чугунов — 1200–1400 мДж/м². Различия значений σ сталей и чугунов определяются прежде всего неодинаковым содержанием серы и кислорода, являющихся наиболее капиллярно-активными компонентами. Расчеты по уравнениям (3.2, 3.3) могут приводить к завышенным значениям σ вследствие взаимного влияния компонентов на их капиллярную активность. Для иллюстрации в табл. 3.1 приведены значения σ некоторых сталей. В работе [207] показано, что в ряде случаев экспериментальные значения поверхностного натяжения удовлетворительно совпадают с рассчитанными, но иногда имеются и существенные различия. Более того, для одной и той же марки стали, выплавленной из различных шихтовых материалов или в различных агрегатах, значения σ различаются более чем на 200 мДж/м². Например, для стали 30ХГСА, выплавленной в мартеновской печи, получено $\sigma = 1310$ мДж/м², в электродуговой — 1450, а выполненной в электродуговой печи с последующим вакуумированием — 1540 мДж/м², хотя по данным химического анализа эти стали не существенно различаются даже содержанием поверхностно-активных компонентов. Основной причиной столь существенных различий является несоответствие состава истинному содержанию компонентов в растворе. В частности, кислород и сера находятся частично в растворе, а частично в виде взвеси оксидных, сульфидных или окисульфидных включений. Причем равновесие в этих системах за время опыта (как и в процессе выплавки) часто не успевает установиться, поэтому значения поверхностного натяжения расплава при нагреве и охлаждении до одной и той же температуры иногда существенно различаются [238]. Поверхностное натяжение чугунов также существенно зависит от содержания серы. По данным работы [240]

Таблица 3.1. Поверхностное натяжение ряда технических сталей [207]

Марка	Массовая доля, %						
	C	Mn	Si	P	S · 10 ³	O · 10 ³	N · 10 ³
ТЧЖ	0,03	0,11	Сл.	0,008	20	43	Не опр.
Сталь 20	0,14	0,45	0,16	0,018	30	18	— " —
У9А	0,89	0,20	0,24	0,010	7	8,9	4,0
40Х	0,42	0,66	0,30	0,016	23	3,0	3,3
18ХНЗМА	0,17	0,57	0,31	0,016	6	5	12
30ХГСА	0,32	0,90	1,20	0,022	14	4,1	7,2
Г13Л	1,38	11,6	0,50	0,074	9	2,7	6,0

Марка	Массовая доля, %				σ , мДж/м ²
	H 10 ³	Ni	Cr	Cu	
ТЧЖ	0,77	0,12	0,01	0,20	1500
Сталь 20	0,5	0,10	0,04	0,10	1340
У9А	0,3	0,04	0,06	0,05	1460
40Х	0,23	0,20	1,0	0,18	1370
18ХНЗМА	0,3	2,81	0,70	0,20	1440
30ХГСА	0,29	0,07	0,90	0,02	1450
Г13Л	1,8	Не опр.	0,32	Не опр.	1200

поверхностное натяжение ваграночного чугуна (3,87 % C; 1,87 % Si; 0,51 % Mn; 0,170 % P; 0,086 % S) при 1683 К составляет 880 мДж/м², а поверхностное натяжение этого чугуна, обработанного магнием (3,80 % C; 2,18 % Si; 0,51 % Mn; 0,140 % P; 0,002 % S; 0,12 % Mg), при той же температуре повысилось до 1380 мДж/м².

Глава 4. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ, СУЛЬФИДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

Оксидные, сульфидные и солевые расплавы в большинстве являются электролитами, а которых доля гетерополярного взаимодействия, оцениваемая по смещению электронной плотности к металлоиду, изменяется от 90 до 40 % и менее. Поскольку каждый ион характеризуется определенным зарядом ze и радиусом r , то при оценке капиллярной активности компонентов в таких системах удобно пользоваться обобщенными моментами ионов, введенными В.К.Семенченко [27]. В типичных ионных соединениях обобщенный момент ze/r определяет энергию кулоновского взаимодействия данного иона с единичным зарядом, расположенным на расстоянии r от ядра. Поскольку доли ван-дер-ваальсового и ковалентного взаимодействия в таких системах невелики, то из пары ионов данного знака капиллярная активность в первом приближении выше у того, обобщенный момент которого меньше. Но этот простой критерий затруднительно применять к расплавам с различными и иногда достаточно большими долями гомеополярного взаимодействия, поэтому для расплавов в качестве первого приближения при оценке капиллярной активности можно использовать энергии связи частиц в расплаве, рассчитанные с учетом различной доли гомео- и гетерополярного взаимодействия [87, 88].

Долю гетерополярной связи X можно оценить по разности электроотрицательностей атомов [22], из которых формируются соседние ионы в расплаве. Энергия электростатического взаимодействия ионов составляет:

$$U_e = (XZ_1Z_2e^2)/(r_1 + r_2), \quad (4.1)$$

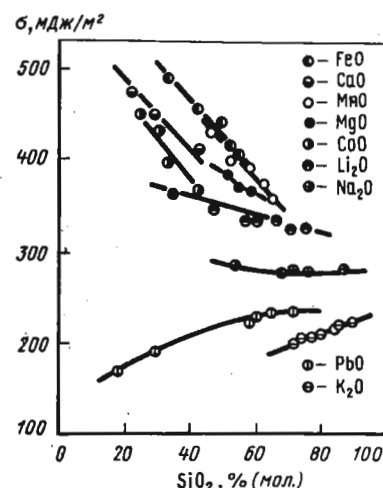
где Z_1, Z_2 — валентности ионов; r_1, r_2 — радиусы ионов; e — элементарный заряд. Энергия ковалентного взаимодействия U_k — определяется из условия аддитивности энергии, найденной по теплотам испарения, по теплотам диссоциации молекул O_2, S_2, Cl_2, F_2 или другими способами. Энергия связи, например, MeO в первом приближении равна:

$$E_{MeO} = U_e + (1 - X)U_k. \quad (4.2)$$

Эта энергия, отнесенная к одному грамм-эквиваленту анионов кислорода, серы или другого металлоида, точнее характеризует поверхностную активность компонентов, чем определенные выше обобщенные моменты. Такой подход является приближенным, поскольку в нем не учитываются эффекты смещения и энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия, вносящая в соответствии с выводами гл. 1 существенный вклад в поверхностное натяжение ионных расплавов.

4.1. Оксидные расплавы

Изучению поверхностных свойств оксидных и оксифторидных расплавов посвящено большое число исследований. Вследствие высоких температур плавления большинства технически важных оксидов измерения σ двойных и более сложных систем выполнены не для всего диапазона концентраций. Это обстоятельство, а также высокая химическая активность многих расплавов снижают достоверность полученных результатов и затрудняют их анализ. Результаты более ранних измерений обобщены в работах [88, 241, 242], поэтому, не имея возможности охватить все опытные данные, кратко остановимся на основных результатах. В большинстве бинарных систем поверхностное натяжение практически линейно изменяется с концентрацией, причем замена одного основного оксида (FeO , MnO , CaO , MgO) другим мало сказывается на значениях σ , а добавление SiO_2 вызывает его снижение (рис. 4.1). Близко к линейному также изменение с составом натяжения расплавов FeO-MnO-SiO_2 , CaO-MgO-SiO_2 , $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [241], CaO-MnO-SiO_2 [243] и многих силикатных стекол. Это позволило А.А.Аппену [244-245] ввести для стекол не зависящие от состава парциальные величины σ_i компонентов. Позднее они были введены для шлаков [88], причем для одних и тех же компонентов значения σ_i в шлаках и в стеклах оказались различными. Некоторые компонен-



ты, например, Na_2O , FeS , CaF_2 , в монооксиде железа и в расплавах системы $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладают сравнительно высокой капиллярной активностью [88] и первые их порции вызывают более интенсивное снижение натяжения, чем последующие. Отклонения от линейной зависимости наблюда-

Рис. 4.1. Поверхностное натяжение бинарных расплавов $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})\text{-SiO}_2$ вблизи температуры ликвидус

лись также в расплавах FeO-MgO-SiO_2 [246]; $\text{PbO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ [247]; $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ [248].

Большое внимание уделяется определению поверхностных свойств известково-глиноземистого шлака, содержащего примерно 55 % CaO и 45 % Al_2O_3 , в связи с его применением для внепечной обработки металла и распространением в ферросплавном производстве. Поверхностное натяжение этого шлака, по данным различных исследователей [241, 249-253], составляет 525-670 мДж/м². Причиной столь серьезных расхождений является переход в расплав капиллярно-активных примесей (TiO_2 из корундового тигля и капилляра, углерода — из графитовых припасов и паров воды из атмосферы). Наиболее достоверное значение, полученное в работе [253] по методу капли дегазированного шлака на подкладке из молибдена и в нашей лаборатории по методу пузыря (тигли и капилляры из пластины), равно 630 мДж/м². В работе [254] установлена высокая капиллярная активность в известково-глиноземистом шлаке карбида кальция и плавикового шпата. По данным [254-258] заметно меньшей активностью в нем обладает диоксид кремния, еще меньшей — оксиды магния и кальция. По измерениям [259] капиллярная активность компонентов в известково-глиноземистом шлаке возрастает в следующем порядке: $\text{MgO} \rightarrow \text{BaO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$. А.С.Панов, И.С.Куликов и Л.И.Цылев выявили высокую капиллярную активность серы в расплавах CaO-SiO_2 [260] и CaO-MgO-SiO_2 [261]. В работе [262] изучено изменение поверхностного натяжения расплавов $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава. Результаты авторов близки к полученным ранее Ш.Н.Микиашвили [337]. В работе [263] установлено влияние CaO , FeS , CaF_2 , Na_2O и P_2O_5 на поверхностное натяжение шлака свинцового производства (24,0 % SiO_2 , 6,0 % Al_2O_3 , 20,0 % ZnO , 2,4 % MgO , 3,6 % FeS , ост. FeO). Замена оксида железа оксидом кальция (до 18 %) вызывает при 1543 К возрастание поверхностного натяжения с 380 до 460 мДж/м². В шлаке с 13 % CaO капиллярная активность компонентов повышается от FeS к CaF_2 , Na_2O и далее к P_2O_5 .

Выявленные во всех этих работах особенности изменений натяжения с составом различных шлаков (за исключением данных [263] по замене FeO на CaO) качественно согласуют-

ся с соотношением энергий связи $Me-O$, $Me-S$, $Me-F$, $Me-C$, вычисленных с учетом различной доли гомео- и гетерополярного взаимодействия [87, 88]. Во всех расплавах с одинаковым анионом, например, O^{2-} с уменьшением энергии связи $Me-O$, отнесенной к 1 г-эquiv, возрастает капиллярная активность компонента. Ниже приведены энергии связи $Me-O$ и других соединений в расплавах:

Соединение . . .	CaO	MgO	FeO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₃
Ионная связь, %	80	73	72	72	51	63	55	—
Энергия взаимодействия O, кДж/моль . . .	1200	1130	1300	1170	920	1190	1030	1040
Соединение . . .	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	B ₂ O ₃	CaF ₂	CaC ₂	ZrO ₂	MoO ₃
Ионная связь, %	30	56	47	44	89	40	58	30
Энергия взаимодействия O,F,C, кДж/моль . . .	710	910	770	730	1180	1150	1180	580

При добавлении сульфидов даже в случае равной энергии связи $Me-O$ и $Me-S$, поверхностное натяжение снижается, так как радиус аниона серы больше радиуса аниона кислорода. Анионов фтора можно разместить на единице поверхности столько же, сколько и кислорода, но при этом число г-эквивалентов последнего будет вдвое больше. Почти в два раза снизятся и энергии связи, отнесенные к единице поверхности, которые в первом приближении определяют значения σ . Энергии взаимодействия $Ca-C$ и $Ca-F$ близки [254], но размеры аниона C_2^{2-} больше.

Однако учет только энергии взаимодействия чистых веществ при оценке их капиллярной активности является сравнительно грубым приближением даже в таких расплавах, где теплоты смешения невелики. Он применим лишь для качественных рассуждений. Для многих оксидных систем изменение поверхностного натяжения в зависимости от состава оценивается при помощи уравнений регулярных растворов (уравнение 26 сводки). Вследствие относительно небольших теплот смешения их нередко удается свести к идеальным типа Фолькмана. В работе [264] предложено описывать криволинейные изотермы при помощи уравнений типа Шишковского (уравнение 29 сводки). Поскольку поверхностный слой большинства оксидных расплавов обогащен анионами кислорода, для которых отношение заряда к радиусу меньше, чем для

катионов, и при замене одного оксида другим в поверхности происходит смена катионов, то молярные поверхности оксидных расплавов изменяются гораздо меньше, чем металлических. Это позволяет для более широкого интервала концентраций принять молярную поверхность приблизительно постоянной. Взяв в качестве растворителя чистый оксид железа FeO , для которого экстраполяцией до $x_{Fe_2O_3} \rightarrow 0$ получено $\sigma_1 = 670$ мДж/м², и подобрав среднюю величину $\omega = 3,3 \cdot 10^8$ см²/моль, авторы работы [264] для 1673 К привели уравнение (29 сводки) к виду, мДж/м²:

$$\sigma = \sigma_1 - 1000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i \quad (4.3)$$

x_i соответствует молярным долям только в простейших оксидах MeO ; в оксидах типа Me_nO_m (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , P_2O_5 и др.) вместо молярных долей x_i требуется принимать концентрации, характеризующие равные числа молей O^{2-} :

$$x'_i = (m/n)x_i / \sum (m/n)x_i \quad (4.4)$$

Из обработки опытных данных по поверхностному натяжению выведены следующие значения констант F_i для шлаков:

Оксид . . .	FeO	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
F_i	1	0,95	1,15	1,1	0,65	3,5	2,4	4,4
Оксид . . .	FeS	PbO	Na ₂ O	K ₂ O	BeO	SrO	BaO	
F_i	10	3,5	2,4	4,9	1,55	1,1	1,5	

Такое описание является полуэмпирическим и приближенным (расхождения с опытными данными в некоторых случаях достигают 10 %), однако оно позволяет с такой же достоверностью оценить поверхностные концентрации оксидов по объемным даже в многокомпонентных сталеплавильных и доменных шлаках:

$$x_i^{\omega'} = (F_i x'_i) / \left(\sum_{i=1}^k F_i x'_i \right) \quad (4.5)$$

Б.П.Бурyleв и В.М.Мильман, используя опытные данные [265], определили константы в уравнениях регулярных рас-

воров (уравнения 17 и 26 сводки) и описали [266–268] поверхностное натяжение расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 2000 К равенством:

$$\sigma = 590x_1 + 380x_2 + 620x_3 - 60x_1x_2 + 170x_1x_3 - 30x_2x_3, \quad (4.6)$$

где x_1 , x_2 и x_3 — мольные доли соответственно CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . Применение уравнений такого вида оправдано, когда поверхностные концентрации компонентов пропорциональны объемным, т.е. при малых величинах адсорбции. Значительно более широкий класс систем позволяет описать уравнение типа (4.3). В частности, Б.П.Бурылев, определив из уравнения (4.3) для CaO , переохлажденного до 1673 К, значение $\sigma_1 = 610 \text{ мДж/м}^2$, взяв из опытных данных величины $\sigma_{\text{CaF}_2} = 400 \text{ мДж/м}^2$ и $\sigma_{\text{B}_2\text{O}_3} = 105 \text{ мДж/м}^2$, применил аналогичное равенство к расчету поверхностного натяжения расплавов $\text{CaO-MgO-CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Предложенное им соотношение [269] имеет вид:

$$\sigma = 610 - 1000 \lg(x_{\text{CaO}} + 0,955x_{\text{MgO}} + 3,24x_{\text{CaF}_2} + 9,6x_{\text{B}_2\text{O}_3}) + 1000 \lg(3x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 2x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{CaO}} + x_{\text{MgO}}). \quad (4.7)$$

В работе [270] применено уравнение типа Шишковского к описанию поверхностного натяжения расплавленных эмалей и стекол. Выбрав в качестве растворителя расплав 70 % (мол.) SiO_2 и 30 % (мол.) Na_2O , поверхностное натяжение которого при 1373 К равно 282 мДж/м^2 , определив из опытных данных для простейших систем значения F_i различных компонентов, приведенные в табл. 4.1, авторы рекомендуют уравнение:

$$\sigma = \sigma_1 - 2000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i' \quad (4.8)$$

для расчета поверхностного натяжения различных грунтовых и покровных эмалей, содержание компонентов в которых на-

Таблица 4.1. Значения констант F_i различных компонентов эмалевых расплавов

Компонент	F_i	Пределы применимости, %	Компонент	F_i	Пределы применимости, %
SiO_2	1,02	30–70	K_2O	1,40	0–5
Na_2O	0,90	10–30	Li_2O	0,83	0–10
B_2O_3	1,20	0–25	MgO	0,70	0–5
Al_2O_3	0,65	0–7	CaO	0,72	0–5
CaF_2	0,95	0–15	Co_2O_3	0,80	0–5
TiO_2	0,98	0–20	NiO	0,82	0–5
Na_3AlF_6	1,35	0–10	Fe_2O_3	0,78	0–10
Na_2SiF_6	1,40	0–10	MnO	0,85	0–10
P_2O_5	1,40	0–5			

ходится в пределах, указанных в табл. 4.1. После подстановки значений σ_1 и F_i это уравнение принимает вид:

$$\sigma = 282 - 2000 \lg(1,02x'_{\text{SiO}_2} + 0,9x'_{\text{Na}_2\text{O}} + 1,2x'_{\text{B}_2\text{O}_3} + \dots). \quad (4.9)$$

Рассчитанные по нему значения σ даже для очень сложных (шести-десятикомпонентных) эмалей и стекол хорошо совпадают с экспериментальными. Только в двух случаях расхождения превысили 4 %. Таким образом, уравнение типа Шишковского позволяет приближенно описать изменения поверхностного натяжения с составом многих оксидных систем, составляющих шлаки, стекла, эмали. Однако известны изотермы σ расплавов с максимумом (например, системы $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ [271], CaO-FeS [86]) и с минимумом $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ [88], $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ и других [88], которые не подчиняются уравнению типа Шишковского.

В работе [83] В.И.Соколовым* выполнены параллельные измерения плотности и поверхностного натяжения бинарных, тройных и четырехкомпонентных расплавов системы $\text{FeO-SiO}_2\text{-MnO-CaO}$ в атмосфере гелия [274]. Это позволило найти парциальные поверхности ω_i и применить к оксидным расплавам полное уравнение (31 сводки). Оказалось, что второе слагаемое в уравнении (2.33) пренебрежимо мало по

*Соколов В.И. Исследование плотности, поверхностного натяжения и вязкости оксидных расплавов в инертной атмосфере. Автореф. дис.канд.техн. наук. — Свердловск, 1969.

сравнению с первым, и работа выхода любого компонента из глубины раствора в поверхность практически такая же, как из чистого оксида, т.е. $\Delta_i = \Delta_i^0 = \sigma_i \omega_i$. Изменение поверхностного натяжения этих систем с концентрацией диоксида кремния обусловлено различием работ выхода Δ_{MeO} и Δ_{SiO_2} из глубины расплава на поверхность, а также сравнительно небольшим изменением молярной поверхности с составом $(4,9-5,7) \cdot 10^8 \text{ см}^2/\text{моль}$. Энергия и энтропия смешения, определяющие коэффициенты активности, слабо влияют на величину σ . Уклонения рассчитанных значений натяжения расплавов $MnO-SiO_2$ и $CaO-SiO_2$ от опытных не превышают 4 %, а для многокомпонентных систем достигают 10 %. Одной из причин расхождений может быть изменение координации частиц в растворе [275].

О.А.Есин [276], а позднее и другие исследователи [277, 278], применили полимерную модель шлаков [275] к расчету изотерм поверхностного натяжения бинарных и тройных [277, 278] силикатных и ванадатных расплавов. Авторы также исходили из простейшего уравнения (2.43), относя константы F_i не к оксидам, а к различным формам кислорода в расплаве: мостиковый O^0 , связанный с парой ближайших катионов кремния $Si-O-Si$, концевой O^- — имеющий по соседству катион кремния и основного металла $Si-O-Me$, и свободный O^{2-} , окруженный катионами основных металлов $Me-O-Me$. Принимая опытные значения поверхностного натяжения чистых компонентов бинарной системы $MeO-SiO_2$, соответственно σ_1 и σ_2 , и подбирая по экспериментальным данным параметры $\bar{F}_1$, $\bar{F}_2$, $\bar{F}_3$ ($F_1 = \exp\{-(\sigma_{MeO}\omega)/(RT)\}$; $F_3 = \exp\{(\sigma_{SiO_2}\omega)/(RT)\}$, а F_2 определяли по σ сплава), авторы описали изотермы поверхностного натяжения бинарных расплавов $MeO(Me_2O)-SiO_2$, приведенные на рис. 4.1, с точностью до 3 %. В трехкомпонентных системах $FeO-MnO-SiO_2$ и $FeO-CaO-SiO_2$ соответствующие параметры $\bar{F}_i$ усредняли по значениям F_i' и F_i'' для бинарных. Например, в системе $Me'O-Me''O-SiO_2$ [278]:

$$\ln \bar{F}_i = \frac{x_{Me'O}}{x_{Me'O} + x_{Me''O}} \ln F_i' + \frac{x_{Me''O}}{x_{Me'O} + x_{Me''O}} \ln F_i'', \quad (4.10)$$

где $x_{Me'O}$ и $x_{Me''O}$ — молярные доли соответствующих оксидов в расплаве. Обозначая для выделенных форм кислорода O^{2-} , O^- и O^0 усредненные значения параметров соответственно $\bar{F}_1$, $\bar{F}_2$ и $\bar{F}_3$, авторы преобразовали уравнение (2.43) к виду:

$$\sigma = (RT/\omega) \ln[(n_{O^{2-}} \bar{F}_1 + n_{O^-} \bar{F}_2 + n_{O^0} \bar{F}_3)/(n_{O^{2-}} + n_{O^-} + n_{O^0})], \quad (4.11)$$

где $n_{O^{2-}}$, n_{O^-} и n_{O^0} — числа молей "свободного", концевого и мостикового кислорода в объеме расплава. Последние рассчитывали по молярным долям SiO_2 в расплаве x_{SiO_2} и степени полимеризации:

$$n_{O^{2-}} = 1 - 3x_{SiO_2} + 2\alpha x_{SiO_2}; \quad n_{O^-} = 4x_{SiO_2}(1 - \alpha);$$

$$n_{O^0} = 2\alpha x_{SiO_2}.$$

Величины α расплавов находили по известным значениям констант полимеризации усредненным по различным бинарным системам Me_iO-SiO_2 [278]

$$K_n = [\alpha(1 - 3x_{SiO_2} + 2\alpha x_{SiO_2})]/[x_{SiO_2}(1 - \alpha)^2]. \quad (4.12)$$

Молярные поверхности ω всех трех форм кислорода в каждой бинарной системе принимали одинаковыми. Хотя и в трехкомпонентных расплавах рассчитанные значения σ оказались близкими к найденным экспериментально, рассмотренный метод является полужемпирическим и интересен прежде всего для иллюстрации применимости полимерной модели к описанию свойств оксидных расплавов. Смысл параметров F_i в этом подходе отличен от их значения в уравнении (2.43). Расчет адсорбции по уравнению (2.91) показал, что при равных концентрациях SiO_2 в объеме системы $FeO-SiO_2$ величина Γ_{SiO_2} меньше, чем в $CaO-SiO_2$ и тем более $MnO-SiO_2$. Изотермы адсорбции SiO_2 проходят через максимумы при соста-

вах, соответствующих наиболее сильным компрессиям, т.е. вблизи соединений. Не исключена возможность, что такая зависимость обусловлена ориентацией ортосиликатных группировок к поверхности кремнекислородными тетраэдрами. Из значений F_i , приведенных выше для шлаков и эмалей, видно, что капиллярная активность компонентов оксидных расплавов по сравнению с большинством металлических относительно мала. Например, отношение $x_{\text{SiO}_2}^w / x_{\text{SiO}_2}$ в расплавах FeO–SiO₂ при 1673 К достигает четырех при $x_{\text{SiO}_2} = 0,08$. С повышением x_{SiO_2} до 0,33 это отношение снижается до 2,2.

Еще меньшие различия поверхностных и объемных концентраций выявляются в эмалевых расплавах. Так, согласно расчетам [270], в борсодержащих эмалях поверхностные концентрации SiO₂ мало отличаются от объемных, а концентрации В₂O₃ превышают объемные всего на 20 относительных процентов.

Сравнительно невысокая капиллярная активность компонентов в оксидных расплавах является следствием небольших различий в энергиях связи Me–O, поскольку каждый катион в объеме расплава и в поверхности находится в окружении анионов кислорода с несколько различной деформацией электронного облака. Интересна и еще одна особенность. При введении в оксидный расплав MeO–SiO₂ оксидов щелочных металлов, например K₂O, обладающих относительно высокой капиллярной активностью, возможна частичная замена в поверхностном слое анионов кислорода катионами K⁺, имеющими меньшее отношение заряда к радиусу, чем у кислорода. Это приведет к уменьшению отрицательного заряда на поверхности оксида, а при определенном составе даже к смене знака заряда, что влияет на адсорбционные и химические свойства поверхностного слоя.

Политермы поверхностного натяжения простейших двух- и многокомпонентных оксидных расплавов, практически линейны. Причем в большинстве систем температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ отрицательны, хотя известны расплавы и с положительными значениями этого коэффициента. В простейших бинарных системах MeO(Me₂O)–SiO₂ коэффициенты $d\sigma/dT$ линейно возрастают при увеличении доли SiO₂ (рис. 4.2), переходя в некоторых системах от отрицательных значений к положи-

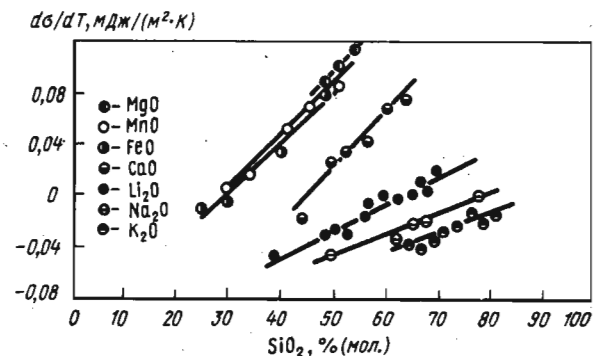


Рис. 4.2. Температурные коэффициенты поверхностного натяжения ($d\sigma/dT$) бинарных оксидных расплавов MeO(Me₂O)–SiO₂

тельным, что по-видимому связано с разукрупнением и возрастающей десорбцией кремнекислородных комплексов. В более сложных оксидных расплавах зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения от состава проявляется значительно слабее. Так, в расплавах системы CaO–SiO₂–Al₂O₃ в изученном диапазоне составов величины $d\sigma/dT$ находятся в интервале – 0,08–(–0,04) мДж/(м²·К) [252–253]. В рассмотренных выше эмалевых расплавах температурный коэффициент $d\sigma'/dT$ близок к –0,026 мДж/(м²·К).

Хотя поверхностное натяжение оксидных расплавов менее чувствительно к влиянию газовой фазы, чем металлических, в ряде работ отмечаются [253, 279] существенно различающиеся значения σ в различных газовых средах. Сказанное относится прежде всего к расплавам с высокой концентрацией ионов переменной валентности (оксиды железа, марганца, хрома, ванадия и др.), обладающим полупроводниковыми свойствами. Например, с повышением концентрации кислорода или паров воды в газовой фазе в железистых расплавах возрастает доля капиллярно-активного оксида Fe₂O₃, который обуславливает существенное снижение поверхностного натяжения. Однако влияние газовой фазы обнаружено и в расплавах, не являющихся полупроводниками. В работе [279] определено поверхностное натяжение по размерам капли на подложках из нитрида бора. Получены значения σ расплава (40 % CaO; 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃) при 1773 К в аргоне – 620; в водороде – 450; в азоте – 735; в парах воды (как и

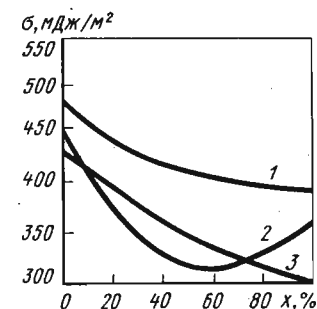
в атмосфере печи Таммана) — 400 мДж/м². Сильное влияние паров воды и водорода обусловлено вытеснением в поверхностный слой сложных анионов $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$, сравнительно слабо связанных с расплавом. Высокие значения σ в атмосфере азота при малой его растворимости являются неожиданными и требуют дополнительных исследований.

Поскольку экспериментальное изучение поверхностных свойств многих оксидных систем затрудняет высокие температуры плавления, то заслуживает внимания метод моделирования, предложенный в работе [280]. Суть его сводится к тому, что легкоплавкая система, поверхностные свойства которой хорошо изучены, используется в качестве модели для тугоплавкой, имеющей такую же структуру. Определяя отношение теплот сублимации и других термодинамических свойств (в том числе поверхностного натяжения), находят соответствующий коэффициент моделируемости. Умножая на него поверхностное натяжение модельной жидкости, находят при равных концентрациях моделирующих компонентов соответствующую величину для изучаемой. В частности, авторы приняли легкоплавкую тройную фторбериллатную систему $\text{NaF}-\text{LiF}-\text{BeF}_2$ в качестве модели силикатной $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Из отношения термодинамических характеристик моделирующих компонентов (CaO/NaF , MgO/LiF , $\text{SiO}_2/\text{BeF}_2$) определили коэффициенты, средние значения которых составили 2,23 для расплавов и 2,66 — для твердых веществ. В таком же отношении находятся и величины свободных энергий соответствующих веществ. При правильном выборе моделей этот метод, по-видимому, можно рекомендовать для оценки поверхностных свойств расплавов.

4.2. Сульфиды

Поверхностное натяжение расплавленных сульфидов близко к натяжению оксидов и обнаруживает плавное изменение при изменении состава (рис. 4.3). В системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$ оно при 1473 К плавно уменьшается с 390 до 350 мДж/м² при переходе от сульфида меди к сульфиду железа, а в системе $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{FeS}$ был обнаружен [281] слабый минимум (319 мДж/м²) вблизи 50 % FeS, который в последующих исследованиях [235] не подтвердился. Добавление к сульфидам железа или меди до 80 % сульфида свинца вызывает при 1573 К практи-

Рис. 4.3. Поверхностное (1, 2) и межфазное (3) натяжение сульфидов со шлаком состава 72 % SiO_2 ; 8 % CaO ; 6 % Al_2O_3 ; 14 % Na_2O ; 1, 3 — $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{Cu}_2\text{S}$ при 1523 К; 2 — $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{FeS}$ при 1473 К



чески линейное снижение значений σ соответственно с 348 до 210 и с 378 до 253 мДж/м² [282]. Однако экстраполяция последней зависимости до чистого сульфида свинца, вполне оправданная вблизи неактивного компонента, приводит к значению $\sigma = 220$ мДж/м², заметно превышающему натяжение чистого PbS (190 мДж/м², [282, с. 522]). Количественно опытные данные удовлетворительно описываются уравнением типа Шишковского (уравнение 2.43).

Площадь, приходящаяся на один атом серы, в расплавах $\text{FeO}-\text{FeS}$, богатых серой ($10,6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), близка к плотной упаковке пары ионов FeS [130]. Наиболее полные исследования поверхностного натяжения тройной системы

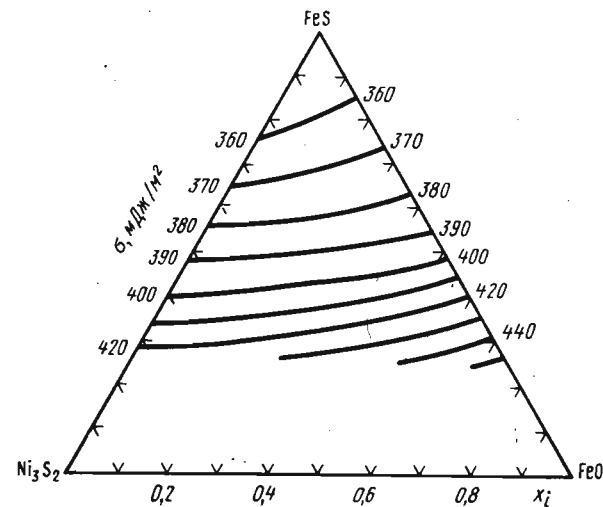


Рис. 4.4. Поверхностное натяжение (мДж/м²) оксисульфидных расплавов $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{FeS}-\text{FeO}$ при 1623 К

$\text{FeO}-\text{FeS}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ выполнены в работе [236] (рис. 4.4). Изотермы представляют собой плавные линии, слегка выпуклые к основанию треугольника $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{FeO}$ и показывающие снижение натяжения к вершине FeS .

Рассматривая разбавленные растворы CaS и $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при 1873 К как псевдобинарные, при помощи уравнения (3.17) оценили [130] также площадь адсорбирующихся частиц в этой системе. Оказалось, что вблизи насыщения она вдвое превышает площадь проекции группировки CaS , но близка к таковой для сульфатной группы $\text{Ca}^{2+}\text{SO}_4^{2-}$. Объемная доля V_{CaS}^∞ в поверхностном слое равна ее доле в соединении CaSO_4 . По-видимому, на поверхности таких расплавов сера находится в сульфатной форме, хотя доля этой формы в объеме расплава невелика.

4.3. Расплавы солей

Имевшиеся ранее сведения о поверхностном натяжении расплавленных солей [283–284] в последние три десятилетия пополнились систематическими измерениями величин σ бинарных галогенидов [285–295], карбонатов [296–297], нитридов [298–299], фосфатов [300–301] и более сложных систем [298, 302–305]. На рис. 4.5, 4.6 приведены изотермы поверхностного натяжения бинарных смесей галогенидов щелочных металлов, полученные в работах [285–288]. Они представляют собой плавные кривые, обращенные вогнутостью

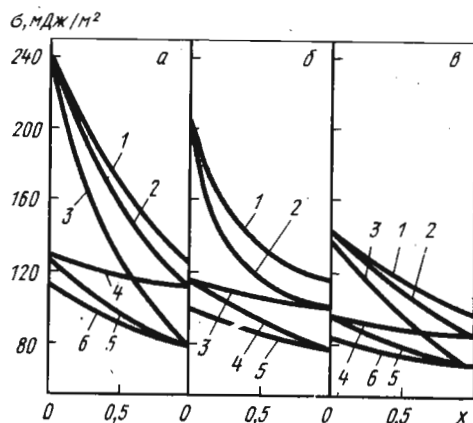


Рис. 4.5. Изменение поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов при замене анионов ($T = 1100$ К):
а — $\text{LiF} + \text{LiCl}$ (1); $\text{LiF} + \text{LiBr}$ (2); $\text{LiF} + \text{LiI}$ (3);
б — $\text{NaF} + \text{NaCl}$ (1); $\text{NaF} + \text{NaBr}$ (2); $\text{NaF} + \text{NaI}$ (3);
в — $\text{KF} + \text{KCl}$ (1); $\text{KF} + \text{KBr}$ (2); $\text{KF} + \text{KI}$ (3);
г — $\text{LiCl} + \text{LiBr}$ (4); $\text{LiCl} + \text{LiI}$ (5); $\text{LiBr} + \text{LiI}$ (6);
д — $\text{NaCl} + \text{NaBr}$ (1); $\text{NaCl} + \text{NaI}$ (2); $\text{NaBr} + \text{NaI}$ (3);
е — $\text{KCl} + \text{KBr}$ (1); $\text{KCl} + \text{KI}$ (2); $\text{KBr} + \text{KI}$ (3);
ж — $\text{LiBr} + \text{CsBr}$ (1); $\text{NaBr} + \text{KBr}$ (2); $\text{NaBr} + \text{RbBr}$ (3);
з — $\text{LiBr} + \text{CsBr}$ (4); $\text{KBr} + \text{CsBr}$ (5);
и — $\text{NaI} + \text{KI}$ (1); $\text{NaI} + \text{RbI}$ (2); $\text{NaI} + \text{CsI}$ (3);
к — $\text{KI} + \text{CsI}$ (4).

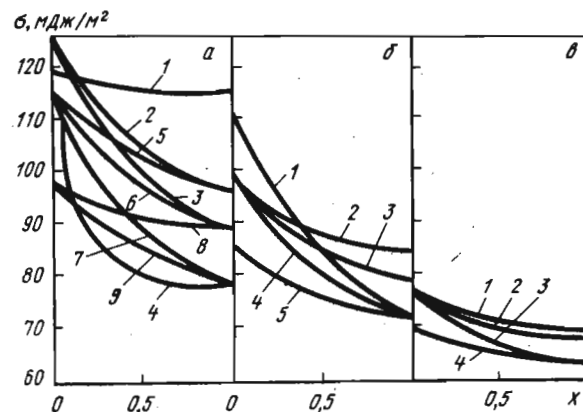


Рис. 4.6. Изменение поверхностного натяжения галогенидов щелочных металлов при замене катионов ($T = 1373$ К):
а — $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ (1); $\text{LiCl} + \text{KCl}$ (2); $\text{LiCl} + \text{RbCl}$ (3); $\text{LiCl} + \text{CsCl}$ (4);
б — $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (5); $\text{NaCl} + \text{RbCl}$ (6); $\text{NaCl} + \text{CsCl}$ (7); $\text{KCl} + \text{RbCl}$ (8); $\text{KCl} + \text{CsCl}$ (9);
в — $\text{LiBr} + \text{CsBr}$ (1); $\text{NaBr} + \text{KBr}$ (2); $\text{NaBr} + \text{RbBr}$ (3); $\text{NaBr} + \text{CsBr}$ (4); $\text{KBr} + \text{CsBr}$ (5);
г — $\text{NaI} + \text{KI}$ (1); $\text{NaI} + \text{RbI}$ (2); $\text{NaI} + \text{CsI}$ (3); $\text{KI} + \text{CsI}$ (4).

вверх, спадающие с введением в раствор компонента с большими радиусами ионов (с меньшим обобщенным моментом e/r). Хотя смеси галогенидов щелочных металлов являются простейшими, ближе других следующим законам совершенных ионных растворов, все изотермы σ имеют отрицательные, хотя и небольшие отклонения от соответствующих изотерм А.А.Жуковича для идеальных растворов. Причем замена одного катиона другим при общем анионе сопровождается значительно большими относительными отклонениями от идеальной изотермы, чем соответствующая замена анионов. Например, в смесях $\text{NaCl}-\text{RbCl}$ различие радиусов катионов $\Delta r_k = 0,051$ нм и отклонение $\Delta \sigma$ для эквимольной смеси составляет (–3,3 %); в смесях $\text{KCl}-\text{RbCl}$ разность $\Delta r_k = 0,016$ нм и $\Delta \sigma$ близко к –0,8 %, тогда как при замене анионов в расплавах $\text{CsF}-\text{CsI}$ при $\Delta r_a = 0,087$ нм $\Delta \sigma$ равно (–1,3 %), а в смеси $\text{CsCl}-\text{CsBr}$ при $\Delta r_a = 0,015$ нм разность $\Delta \sigma = -0,3$ %. Это позволило [288] заключить, что смеси с различными анионами ближе к идеальным, чем с различными катионами, что представляется естественным, поскольку относительное различие в размерах последних и в их поляризующем действии на анионы оказывается более сильным. Подобные отклонения от идеальности

с, мДж/м²

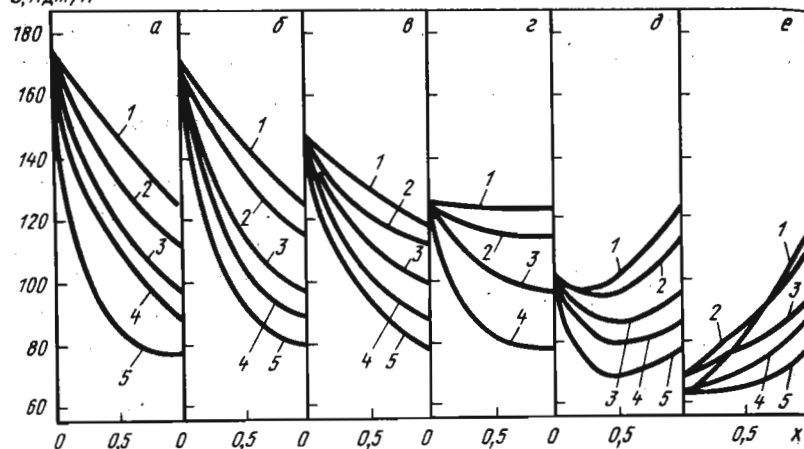


Рис. 4.7. Поверхностное натяжение хлоридов щелочных и поливалентных металлов при 1100 К:
 а — $\text{BaCl}_2 + \text{LiCl}$ (1); $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$ (2); $\text{BaCl}_2 + \text{KCl}$ (3); $\text{BaCl}_2 + \text{RbCl}$ (4); $\text{BaCl}_2 + \text{CsCl}$ (5);
 б — $\text{SrCl}_2 + \text{LiCl}$ (1); $\text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$ (2); $\text{SrCl}_2 + \text{KCl}$ (3); $\text{SrCl}_2 + \text{RbCl}$ (4); $\text{SrCl}_2 + \text{CsCl}$ (5);
 в — $\text{CaCl}_2 + \text{LiCl}$ (1); $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ (2); $\text{CaCl}_2 + \text{KCl}$ (3); $\text{CaCl}_2 + \text{RbCl}$ (4); $\text{CaCl}_2 + \text{CsCl}$ (5);
 г — $\text{LaCl}_3 + \text{LiCl}$ (1); $\text{LaCl}_3 + \text{NaCl}$ (2); $\text{LaCl}_3 + \text{KCl}$ (3); $\text{LaCl}_3 + \text{CsCl}$ (4);
 д — $\text{RbCl}_2 + \text{LiCl}$ (1); $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ (2); $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ (3); $\text{PbCl}_2 + \text{RbCl}$ (4); $\text{PbCl}_2 + \text{CsCl}$ (5);
 е — $\text{MgCl}_2 + \text{LiCl}$ (1); $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ (2); $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ (3); $\text{MgCl}_2 + \text{RbCl}$ (4); $\text{MgCl}_2 + \text{CsCl}$ (5).

выявлены и в большинстве смесей галогенидов с двух и трехвалентными катионами (рис. 4.7), а также в смесях карбонатов [296–297], метафосфатов [300–301], сульфатов [306–307] и нитратов щелочных металлов [298–299]. В галогенидах щелочных металлов с общим катионом отклонения от идеальной изотермы возрастают с увеличением разности обобщенных моментов $e/r_1 - e/r_2$ замещающих друг друга анионов, а в солях с общим анионом соответственно с увеличением разности обобщенных моментов катионов. Отмеченные отклонения обусловлены частично уплотнением смесей ионов различного размера, приводящим к уменьшению молярной поверхности раствора, частично неодинаковой деформацией электронного облака анионов катионами, которая возрастает по мере сближения электроотрицательностей соседних ионов.

При переходе к смесям галогенидов, содержащих катионы различных валентностей, наблюдаются большие различия в

ходе изотерм σ (см. рис. 4.7). Например, изотерма системы $\text{LiCl}-\text{LaCl}_3$ близка к идеальной [288], изотермы расплавов $\text{LiCl}-\text{BaCl}_2$ и $\text{BaCl}_2-\text{LaCl}_3$ имеют положительное отклонение от идеальных, а изотермы σ хлоридов щелочных металлов с хлоридами свинца проходят через минимум вблизи эквимольных составов.

В работе [308] отмечалась особая точка на изотерме поверхностного натяжения расплава $\text{KCl}-\text{ZnCl}_2$ вблизи соединения $\text{KCl} \cdot 2\text{ZnCl}_2$, которая, однако, не была подтверждена в более поздних исследованиях [309]. В системе $\text{KCl}-\text{UCl}_4$ на изотерме σ вблизи 33 % (мол.) UCl_4 выявлена [293] точка, близкая к угловой. Еще большее разнообразие изотерм поверхностного натяжения выявлено [289, 292] в расплавах хлоридов щелочных и переходных металлов. В качестве примера на рис. 4.8 приведены зависимости, полученные при 1073 К [292] для хлоридов марганца. Видим, что в расплавах $\text{MnCl}_2-\text{LiCl}$ и $\text{MnCl}_2-\text{NaCl}$ изотермы σ имеют точки перегиба и точки, близкие к угловым, тогда как в системе $\text{MnCl}_2-\text{CsCl}$ имеется четко выраженный минимум. Наличие минимумов и повышенная отрицательная кривизна изотерм σ качественно согласуются с максимальным увеличением молярных объемов (и поверхностей) растворов вблизи 50 % (мол.) по сравнению с аддитивными. В нитрат-хлоридных и нитрат-фторидных двойных растворах натрия и калия изотермы поверхностного натяжения до 12 % (мол.) галогенида щелочного металла обращены вогнутостью к оси абсцисс. При дальнейшем повышении концентрации KCl кривизна изотермы изменяет знак. Выявленные особенности требуют дополнительных исследований.

с, мДж/м²

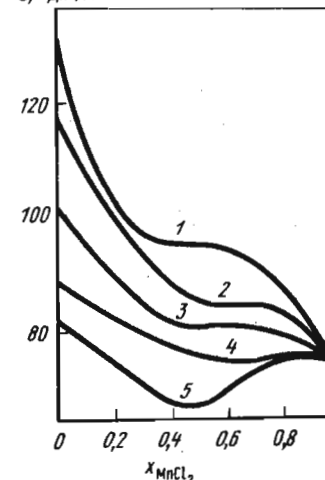


Рис. 4.8. Поверхностное натяжение расплавов $\text{MnCl}_2-\text{MeCl}$ при 1073 К:
 Me — Li (1); Na (2); K (3); Rb (4); Cs (5).

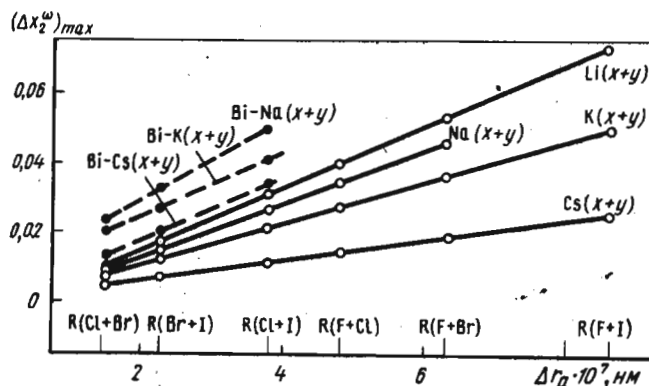


Рис. 4.9. Зависимость максимальных избытков молярных долей поверхностно-активных компонентов в поверхности с газом $(\Delta x_i^\omega)_{\max} = (x_i^\omega - x_i)_{\max}$ галогенидов щелочных металлов с общими катионами от разности ионных радиусов анионов (Δr_a) при 1100 К (пунктирные линии — с незаряженным металлом)

Расчет поверхностных концентраций в расплавах солей щелочных металлов показал [288], что максимальное их отличие в поверхности x^ω от объемных $x\Delta x_2 = x_2^\omega - x_2$ капиллярно-активного компонента в смеси с общим катионом возрастает с увеличением разности радиусов анионов (рис. 4.9, 4.10). По мнению авторов работы [288], в качестве поверхностно-активных в ионных расплавах выступают более тяжелые компоненты, поскольку в них выше доля ковалентного взаимодействия. В частности, в хлоридах щелочных металлов сравнительно высокой капиллярной активностью обладают UCl_4 и ThCl_4 . Поверхностное натяжение хлоридов

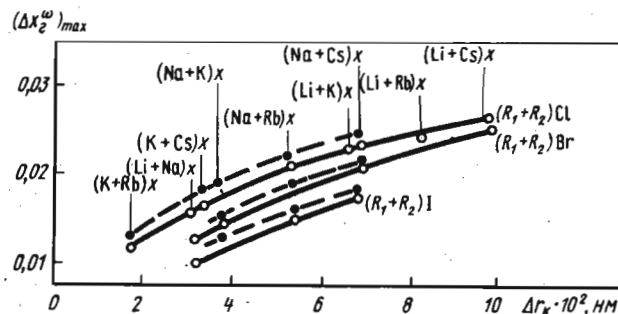


Рис. 4.10. Зависимость максимальных избытков молярных долей компонентов в поверхности галогенидов щелочных металлов с общими анионами от разности ионных радиусов катионов (Δr_k) при 1100 К (пунктирные линии — с незаряженным металлом)

урана и тория при 1023 К близко к 50 мДж/м², т.е. оказывается меньшим натяжения воды вблизи точки плавления — жидкости с водородными связями. С повышением температуры поверхностное натяжение галогенидов и большинства их смесей в интервале температур, достигающем иногда 300 К над ликвидусом, уменьшается практически линейно. Причем в растворах галогенидных и других солей щелочных и щелочно-земельных металлов температурный коэффициент $d\sigma/dT$ изменяется монотонно при изменении состава в интервале значений, характерных для чистых веществ. Однако известны и исключения. Снижения значений σ тетрахлорида титана и окситрихлорида ванадия передаются полиномами третьей степени. В смесях, содержащих компоненты с большой долей ковалентного взаимодействия (галогениды тория, урана, свинца) выявляется немонотонное изменение температурного коэффициента $d\sigma/dT$ в зависимости от состава. Применение уравнения (3.17) к галогенидным расплавам показало, что поверхность, приходящаяся на одну "молекулу" второго компонента Ω_2 смеси $\text{AgCl}-\text{KCl}$ при 873 К составляет 0,162 нм² и близка к сумме площадей проекций пары ионов K^+Cl^- (0,18 нм²) [204], аналогично в хлоридах цезия с другими

его галогенидами при 1073 К значения парциальных площадей близки к значениям площадей пар ионов $\text{Cs}-\text{Br}$ и $\text{Cs}-\text{I}$. В смесях солей $\text{LiCl}-\text{CsCl}$ при 923 К и $\text{BaCl}_2-\text{CsCl}$ при 1273 К площадь адсорбирующихся частиц оказалась вчетверо большей величины пары Cs^+Cl^- . Эта особенность, подкреплённая оценкой состава поверхностных слоев, позволила заключить [204], что ион цезия в поверхности входит в состав комплексов $(\text{CsCl}_4)^{3-}\text{Li}^+$ в расплавах $\text{LiCl}-\text{CsCl}$ и $(\text{CsCl}_4)^{3-}\text{Cs}^+$ в системе $\text{BaCl}_2-\text{CsCl}$. Опытные данные по поверхностному натяжению расплавленных карбонатов при 900 °С Г.К.Моисеев и Г.К.Степанов описали полиномами третьей степени [310], которые формально можно свести к уравнениям регулярных растворов:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3 \quad \sigma = 308,18 + 30,24x_2 - 1,35x_2^2$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \sigma = 169,40 + 9,60x_2 + 29,51x_2^2$$

$$\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{CO}_3 \quad \sigma = 169,80 - 20,46x_2 + 83,04x_2^2$$

(75 % (мол.) Na_2CO_3 + 25 % (мол.) K_2CO_3) – Li_2CO_3

$$\sigma = 191,68 - 2,36x_2 + 49,23x_2^2$$

(50 Na_2CO_3 + 50 K_2CO_3) – Li_2CO_3

$$\sigma = 182,67 + 3,51x_2 + 50,20x_2^2$$

(25 Na_2CO_3 + 75 K_2CO_3) – Li_2CO_3

$$\sigma = 175,82 - 8,35x_2 + 67,95x_2^2$$

Максимальные отклонения опытных точек от изотерм σ , передаваемых уравнением 12 сводки, достигают 6 %. Исходя из соотношений обобщенных моментов, авторы работы [297] сделали вывод, что в Li_2CO_3 и Na_2CO_3 поверхностный слой обогащен карбонатными анионами, в K_2CO_3 вероятности выхода в поверхность K^+ и CO_3^{2-} близки, а в Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 в поверхностный слой смещены катионы, в связи с чем эти соли различаются по величине и знаку поверхностного заряда. Температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ карбонатов также отрицательны и находятся в пределах от $-0,037$ у Li_2CO_3 до $-0,104$ мДж/м² у Rb_2CO_3 .

Авторы работ [300–301] сравнительно подробно изучили поверхностное натяжение метафосфатов LiPO_3 – NaPO_3 ; $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ – NaPO_3 ; $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ – KPO_3 ; NaPO_3 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$; KPO_3 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. При небольшом перегреве над температурой ликвидуса значения σ находятся в пределах от 118 до 234 мДж/м², причем $\sigma_{\text{CsPO}_3} < \sigma_{\text{KPO}_3} < \sigma_{\text{NaPO}_3} < \sigma_{\text{LiPO}_3} < \sigma_{\text{Ba}(\text{PO}_3)_2} < \sigma_{\text{Sr}(\text{PO}_3)_2} < \sigma_{\text{Ca}(\text{PO}_3)_2} < \sigma_{\text{Mg}(\text{PO}_3)_2}$, т.е.

поверхностное натяжение щелочных и щелочно-земельных метафосфатов и температурные коэффициенты $d\sigma/dT$ возрастают вместе с обобщенными моментами катионов. Изотермы натяжения бинарных систем NaPO_3 – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ и NaPO_3 – LiPO_3 (рис. 4.11) описаны уравнением М.А. Решетникова. В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ – KPO_3 вблизи 70 % (мол.) выявлена угловая точка, а на изотермах σ расплавов NaPO_3 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и KPO_3 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ – точки минимума, несколько смещенные к фосфатам калия и натрия относительно соединений, обозначенных на диаграммах состояния. В нитратных системах в

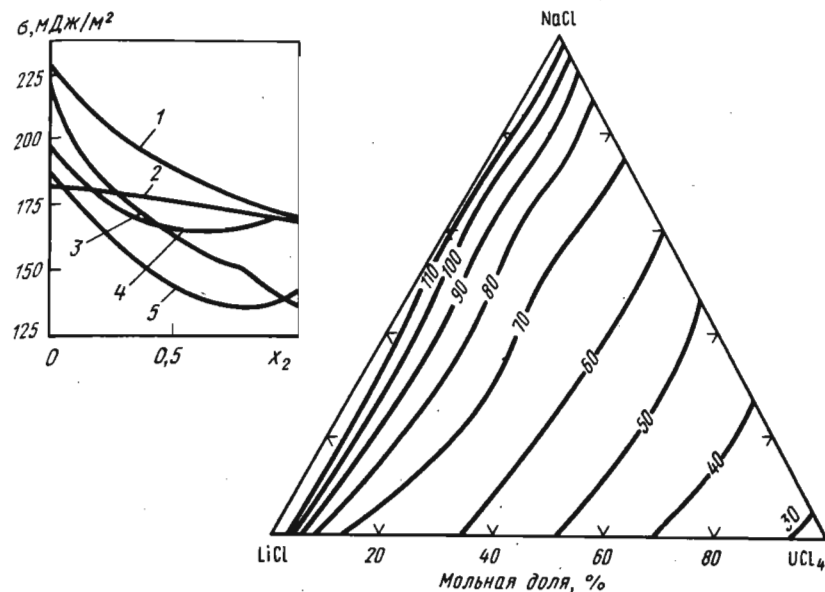


Рис. 4.11. Поверхностное натяжение фосфатов при 1273 К: 1 – $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ + NaPO_3 ; 2 – LiPO_3 + NaPO_3 ; 3 – $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ + KPO_3 ; 4 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ + NaPO_3 ; 5 – $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ + KPO_3 .

Рис. 4.12. Поверхностное натяжение расплавов LiCl – NaCl – UCl_4 при 1023 К (цифры у кривых, мДж/м²)

дополнение к известным ранее данным изучена температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов, соответствующих двойным эвтектикам (NaNO_3 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; KNO_3 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) и тройным (LiNO_3 – KNO_3 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; NaNO_3 – KNO_3 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Во всех случаях значения σ линейно убывают с повышением температуры от 110–120 мДж/м² при 423 К до 90–105 мДж/м² при 623 К. Температурный коэффициент $d\sigma/dT$ для этих эвтектик близок 0,1 мДж/м². В трехкомпонентных расплавах влияние одного хлорида на капиллярную активность других сказывается сравнительно слабо [311]. Как следует из рис. 4.12, изотензы представляют собой слабо искривленные линии, причем некоторые из них изменяют знак кривизны.

Таким образом, поверхностное натяжение галогенидов, карбонатов, нитратов и сульфатов щелочных металлов вблизи температуры ликвидуса находится в линейной зависимости от энергий связи $\text{Me}-i$, как это констатировалось выше для оксидов.

Глава 5. СВОЙСТВА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛОВ С ОКСИДНЫМИ, СОЛЕВЫМИ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Свойства границ раздела двух расплавов разнообразнее, чем поверхности жидкости с насыщенным паром, и легче поддаются внешним воздействиям. Наряду с поверхностным натяжением и адсорбцией компонентов, которые рассматривались в гл. 1–4, на этих границах определяют плотность заряда в двойном электрическом слое, емкость слоя, оценивают адгезию фаз. Прилагая небольшую разность потенциалов (≤ 1 В) к границе металлов с оксидными или солевыми расплавами, можно на сотни мДж/м² снижать межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$, существенно изменять адсорбцию компонентов Γ_i , величину заряда в двойном слое q , адгезию фаз W_a и другие характеристики (подробнее см. гл. 6). Варьируя эти свойства, можно регулировать скорости соответствующих процессов и влиять на качество продукции. Между тем исследованию свойств границ двух расплавов уделяется гораздо меньше внимания, чем границам расплавов с газом, вследствие большей сложности их изучения. Термодинамические уравнения, описывающие в дифференциальной форме равновесия гетерогенных систем, применимы и к границам двух конденсированных фаз. Однако их интегрирование встречает еще большие трудности, чем в случае равновесия жидкости с паром, поскольку требует знания избытков свойств со стороны каждой фазы, которые не всегда удается выразить через объемные.

При расчетах межфазного натяжения, адсорбции компонентов и других свойств необходимо определить, какую долю в них вносит каждая фаза. Для правильного учета этих долей в растворах различных составов важно по возможности точнее определить положение разделяющей поверхности. В данной работе рекомендуется ее размещать между центрами наиболее крупных частиц в поверхностном слое каждой фазы на расстоянии, равном отношению радиусов этих частиц (см. рис. 2.1). Все атомы, центры которых расположены по одну сторону разделяющей поверхности, относятся к первой фазе, а по другую — ко второй. В соответствии с выводами гл. 2 оцениваются и толщины поверхностных слоев δ'_1 и δ''_1 со стороны каждой фазы. Поскольку одной из основных характеристик границы раздела двух расплавов является межфазное натяжение, остановимся на его теоретических расчетах и экспериментальном определении, затем рассмотрим адсорбцию компонентов и адгезию фаз. Электрохимические характеристики приведены в гл. 6.

5.1. Термодинамическое рассмотрение

Согласно одному из первых качественных обобщений, высказанному П.А.Робиндером, межфазное натяжение на границе расслаивающихся жидкостей уменьшается при сближении их полярностей. Из количественных соотношений наибольшее распространение получило *правило Антонова*: межфазное натяжение на границе двух взаимно насыщенных жидкостей равно разности их поверхностных натяжений:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (5.1)$$

где σ_1 — поверхностное натяжение первой жидкости, насыщенной второй; σ_2 — натяжение второй жидкости, насыщенной первой. Хотя правило Антонова применяют и в настоящее время, однако (см. раздел 7.1) выполняется оно лишь для таких пар жидкостей, из которых одна хорошо смачивает другую. Известно несколько соотношений, определяющих межфазную свободную энергию на границе кристалла с собственным расплавом. В частности, приравнивая приближенно свободную энергию единицы поверхности σ ее внутренней энергии, Б.Я.Пинес [2] получил, что для данного вещества в твердом (т) и жидком (ж) состояниях при температуре плавления:

$$\sigma_t/\sigma_{ж} = \Delta H_{субл}/\Delta H_{исп}. \quad (5.2)$$

Принимая, что в этом случае смачивание близко к совершенному, для межфазной энергии на границе раздела кристалла с его расплавом, имеем:

$$\sigma_{т-ж} = \sigma_t - \sigma_{ж} = (\Delta H_{пл}/\Delta H_{исп})\sigma_{ж}. \quad (5.3)$$

Тейлор [316], допустив, что $\sigma_t/\sigma_{ж} = 1,33$, получил $\sigma_{т-ж} = 0,33\sigma_{ж}$. Л.М.Щербаков [317, 318] уточнил соотношение (5.2), учитывая изменения поверхности при плавлении множителем $(\rho_t/\rho_{ж})^{2/3}$:

$$\sigma_{т-ж} = (\rho_t/\rho_{ж})^{2/3} \cdot \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{исп}} \cdot \sigma_{ж}. \quad (5.4)$$

где ρ_t , $\rho_{ж}$ — плотности твердого и жидкого веществ.

Уравнения (5.3–5.4) получены без учета энтропийного члена и характеризуют вклад в межфазное натяжение только частиц твердого тела. Пограничные частицы жидкости также находятся в асимметричном поле и вносят свою долю в величину $\sigma_{1,2}$. Более общее соотношение, справедливое и для многокомпонентных систем, получено в работах В.В.Павлова, автора данной монографии и О.А.Есина [319, 320]. Вывод основан на тех же положениях, что и анализ поверхностного натяжения [см. уравнение (2.35)]. Межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ равно сумме двух членов $\sigma' + \sigma''$, каждый из которых обусловлен избытком свободной энергии в пограничном слое

соответствующей фазы: $\sigma_{1,2} = \sigma' + \sigma''$. Первое слагаемое σ' определяется работой выхода компонентов Δ'_i во внешний слой данной фазы, парциально-молярными поверхностями ω'_i и молярными объемами глубинного V' и поверхностного $(V^\omega)'$ растворов из уравнения, аналогичного уравнению (2.35):

$$\sum_{i=1}^k x'_i \exp \left\{ (\sigma' \omega'_i - \Delta'_i) / (RT) \right\} = V' / (V^\omega)'. \quad (5.5)$$

По параметрам второй фазы находим значение σ'' :

$$\sum_{i=1}^k x''_i \exp \left\{ (\sigma'' \omega''_i - \Delta''_i) / (RT) \right\} = V'' / (V^\omega)''. \quad (5.6)$$

Величины ω'_i , V' , V^ω с соответствующими индексами, как и значения σ' и σ'' определяются так же, как и при расчете поверхностного натяжения растворов по уравнению (2.35). Только работа выхода компонентов Δ'_i и Δ''_i из глубины каждой жидкости на межфазную границу отличается от работы выхода на поверхность с насыщенным паром. Рассмотрим ее определение для простейшего случая. Допустим, что в пограничном слое первой фазы средняя доля связей каждой частицы α'_i замыкается на вторую фазу, а остальная часть $(1 - \alpha'_i)$ — на первую. Тогда химический потенциал взаимодействия в поверхностном слое первой фазы:

$$(\mu_{вз(1)}^\omega)' = \alpha'_i \mu_{вз(1)}'' + (1 - \alpha'_i) \mu'_{вз(1)}, \quad (5.7)$$

а работа выхода моля вещества в ее пограничный слой:

$$\Delta'_i = (\mu_{вз(1)}^\omega)' - \mu'_{вз(1)} = \alpha'_i (\mu_{вз(1)}'' - \mu'_{вз(1)}). \quad (5.8)$$

Расчленив (см. гл. 2) химический потенциал μ_i на потенциал взаимодействия $\mu_{вз(1)}$ и потенциал идеальной системы $\mu_{ид(1)}$: $\mu_i = \mu_{вз(1)} + \mu_{ид(1)}$, и учитывая, что при равновесии $\mu'_i = \mu''_i$, можем записать:

$$\mu_{вз(1)}'' - \mu'_{вз(1)} = \mu_{ид(1)}'' - \mu_{ид(1)}' = RT \ln (c'_i / c''_i); \quad (5.9)$$

$$\Delta'_i = \alpha'_i RT \ln (c'_i / c''_i) = RT \ln (c'_i / c''_i)^{\alpha'_i}. \quad (5.10)$$

Аналогично определится работа выхода моля i -го компонента из глубины второй фазы в ее пограничный слой:

$$\Delta''_i = RT \ln (c'_i / c''_i)^{\alpha''_i}. \quad (5.11)$$

Работа выхода любого компонента из глубины раствора на межфазную границу определяется коэффициентом его распределения между равновесными фазами, в котором концентрации c_i выражены числом молей в единице объема. Чем сильнее равновесная концентрация компонента в данной фазе превышает его концентрацию в другой, тем больше и работа выхода. Когда коэффициент $c'_i / c''_i = 1$, работа выхода $\Delta_i = 0$, а при $c'_i / c''_i < 1$ она отрицательна. С учетом соотношений (5.10) и (5.11) уравнения (5.5) и (5.6) преобразуются к виду:

$$\sum_{i=1}^k x'_i (c'_i / c''_i)^{\alpha'_i} \exp \left[(\sigma' \omega'_i) / (RT) \right] = V' / (V^\omega)'; \quad (5.12)$$

$$\sum_{i=1}^k x''_i (c'_i / c''_i)^{\alpha''_i} \exp \left[(\sigma'' \omega''_i) / (RT) \right] = V'' / (V^\omega)''. \quad (5.13)$$

Показатели степени α_i в уравнениях (5.12), (5.13) в первом приближении могут быть приняты такими же, как и для границы с газом. В частном случае, когда растворы близки к идеальным, уравнение для расчета $\sigma_{1,2}$ упрощается. Парциально-молярные объемы всех компонентов в каждой фазе равны и не зависят от состава: $\bar{V}_1 = \bar{V}_2 = \dots = V$. Сказанное относится и к парциально-молярным поверхностям:

$\bar{\omega}_1 = \bar{\omega}_2 = \dots = \omega$, тогда $V = V^\omega$.

Вынося в уравнении (5.12) экспоненциальный множитель за знак суммы после логарифмирования для величины σ' , σ'' , $\sigma_{1,2}$, получим:

$$\sigma' = \left[-(RT) / \omega' \right] \ln \sum_{i=1}^k x'_i (c'_i / c''_i)^{\alpha'_i}; \quad (5.14)$$

$$\sigma'' = \left[-(RT) / \omega'' \right] \ln \sum_{i=1}^k x''_i (c'_i / c''_i)^{\alpha''_i}; \quad (5.15)$$

$$\sigma_{1,2} = \sigma' + \sigma'' = \left[-(RT)/\omega' \right] \ln \sum_{i=1}^k x'_i (c'_i/c''_i)^{\alpha'_i} - \\ - \left[(RT)/\omega'' \right] \ln \sum_{i=1}^k x''_i (c''_i/c'_i)^{\alpha''_i}. \quad (5.16)$$

Из уравнения (5.16) следует, что при данной температуре межфазное натяжение определяется в основном мольными долями компонентов в соприкасающихся фазах и отношением мольных объемов обеих фаз V' и V'' , так как $c_i = x_i/V$ и $\omega = f N_A^{1/3} V^{2/3}$. В уравнение (5.16) не входит иных характеристик прочностей межчастичных связей, кроме соотношения концентраций компонентов. По мере того как соотношение (c'_i/c''_i) приближается к 1, возрастает капиллярная активность i -го компонента на межфазной границе. В пределе, когда все $c'_i/c''_i = 1$, величина $\sigma_{1,2} \rightarrow 0$. С удалением этого соотношения от 1 вещество оказывается более инактивным. Если какой-либо компонент нерастворим в одной из фаз, то его вклад в межфазное натяжение со стороны этой фазы равен 0. Влияние температуры учитывается не только множителем T , но и соответствующим изменением коэффициента распределения c'_i/c''_i , а в ряде случаев и параметра α . Применяя уравнения $\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2$ и (5.12), (5.13) для количественных расчетов, следует учитывать две особенности.

1. При переходе из одной фазы в другую может изменяться молекулярное состояние вещества. Например, кремний в расплавах с железом находится в виде интерметаллида FeSi , Fe_nSi_m или атомов Si , а в оксидных — в виде полимеризованных кремнекислородных анионов $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ различной степени сложности. При расчете коэффициентов распределения c'_i/c''_i в качестве компонентов в обеих фазах целесообразно выбирать одноатомные частицы: Fe , Si , O и т.д.

2. При выводе уравнений допускалось, что у каждой частицы доля связей α замыкается на вторую фазу, а оставшая часть $1-\alpha$ приходится на первую. Однако отсутствие размерно-структурного соответствия поверхностных слоев контактирующих фаз, различный характер связи в каждой из них, влияющий на энергию двойного электрического слоя, затрудняют надежный расчет структурных коэффициентов α ,

поэтому значения этих коэффициентов для границы раздела конденсированных фаз иногда могут существенно отличаться от их значения для поверхности жидкости с насыщенным паром.

В работе [321] сделана попытка уточнить значения α'_i и α''_i . Авторы допустили, что из доли α'_i связей, свободных со стороны первой фазы на границе с газом, при контакте с конденсированной фазой на нее заменяется только часть ϵ' , а оставшая часть $(1-\epsilon')$ остается свободной. Тогда потенциалы взаимодействия i -й частицы в поверхности первой и второй фаз равны:

$$(\mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})' = (1 - \alpha'_i) \mu'_{\text{вз}(i)} + \alpha'_i \epsilon'_i \mu''_{\text{вз}(i)}; \quad (5.17)$$

$$(\mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})'' = (1 - \alpha''_i) \mu''_{\text{вз}(i)} + \alpha''_i \epsilon''_i \mu'_{\text{вз}(i)}. \quad (5.18)$$

Первые члены правых частей уравнений (5.17), (5.18) представляют собой потенциалы взаимодействия i -й частицы в поверхностном слое своей фазы на границе с разреженным паром, вторые — изменение потенциалов взаимодействия $(\Delta \mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})'$ и $(\Delta \mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})''$ — из-за наличия соседней конденсированной фазы. Поскольку $\Delta \mu_{\text{вз}(i)}^{\omega} = \Delta U_{\text{вз}(i)}^{\omega} - T \Delta S_{\text{вз}(i)}^{\omega}$ и при одинаковом составе поверхностных слоев в первом приближении стесненность частиц каждого компонента на границе с конденсированной фазой можно принять такой же, как и на поверхности с паром, то $\Delta S_{\text{вз}(i)}^{\omega} = 0$. Величина $(\Delta U_{\text{вз}(i)}^{\omega})$ характеризует изменение энергии взаимодействия поверхности первого раствора, содержащего моль i -х частиц, когда пар заменяется второй конденсированной фазой. Поскольку в разреженном паре $U_{\text{вз}} = 0$, то $\Delta U_{\text{вз}(i)}^{\omega}$ является потенциальной энергией притяжения i -й частицей первой фазы i -х частиц второй, отнесенной к молью этого компонента.

Принимая $(\Delta U_{\text{вз}(i)}^{\omega})' = (\Delta U_{\text{вз}(i)}^{\omega})''$, получим, что $(\Delta \mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})' = (\Delta \mu_{\text{вз}(i)}^{\omega})''$ и в соответствии с равенствами (5.17) и (5.18)

$$\alpha'_i \epsilon'_i \mu''_{\text{вз}(i)} = \alpha''_i \epsilon''_i \mu'_{\text{вз}(i)}. \quad (5.19)$$

Откуда путем несложных преобразований получим:

$$\Delta'_i = RT \ln (c'_i/c''_i)^{\bar{\alpha}'_i}; \Delta''_i = RT \ln (c''_i/c'_i)^{\bar{\alpha}''_i}, \quad (5.20)$$

где

$$\bar{\alpha}'_i = \frac{\alpha'_i \varepsilon'_i (\alpha''_i \varepsilon''_i - \alpha'_i)}{\alpha''_i \varepsilon''_i - \alpha'_i \varepsilon'_i}; \bar{\alpha}''_i = \frac{\alpha''_i \varepsilon''_i (\alpha'_i \varepsilon'_i - \alpha''_i)}{\alpha''_i \varepsilon''_i - \alpha'_i \varepsilon'_i}. \quad (5.21)$$

В настоящее время затруднительно дать обоснованный расчет коэффициентов ε'_i и ε''_i , так как они отражают не только размерно-структурное несоответствие поверхностных слоев контактирующих фаз, но и различный характер связи в каждой из них, вклад двойного электрического слоя в энергию связи и другие особенности. Однако полноту замыкания связей на межфазной границе можно характеризовать, например, отношением адгезии фаз к когезии:

$$\varepsilon'_i = W_a/W'_k; \varepsilon''_i = W_a/W''_k. \quad (5.22)$$

Правая часть каждого из этих уравнений одинакова для всех компонентов данной фазы, поэтому $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon$. Поскольку $W_a/W_k = (1 + \cos \nu)/2$, то для определения коэффициентов можно использовать значения углов смачивания ν (подробнее см. гл. 7). Используя эти соотношения, Б.И. Байрамов [321–322] получил совпадение величин $\sigma_{1,2}$, рассчитанных из уравнений (5.12) и (5.13), с найденными экспериментально для сложных систем (Fe–Cr–Si) – шлак (CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃) и (Fe–Si–V) – шлак с точностью до 7%. Однако такой расчет является полуэмпирическим. В простейшем случае при равновесии двух взаимно малорастворимых жидкостей $x'_1 \approx 1$, $x'_2 \ll 1$, $x''_2 \approx 1$, $x''_1 \ll 1$. Пренебрегая малыми слагаемыми, легко привести уравнение (5.16) к виду:

$$\sigma_{1,2} = -\alpha'(RT/\omega') \ln(c''_1/c'_1) - \alpha''(RT/\omega'') \ln(c'_2/c''_2). \quad (5.23)$$

Для чистого твердого вещества с его расплавом

$$\Delta' = \alpha' RT \ln(V_{\text{ж}}/V_T); \alpha'' \Delta' = -\alpha' \Delta'';$$

$$\sigma_{T-\text{ж}} = \alpha (RT/\omega_T) \ln(V_T/V_{\text{ж}}) - \alpha_{\text{ж}} (RT/\omega_{\text{ж}}) \ln(V_T/V_{\text{ж}}). \quad (5.24)$$

Если коэффициенты α для обеих фаз одинаковы, то

$$\sigma_{T-\text{ж}} = \alpha [(RT)/(fN_A^{1/3})] \ln(V_{\text{ж}}/V_T) [(1/V_T^{2/3}) - (1/V_{\text{ж}}^{2/3})]. \quad (5.25)$$

Уравнения (5.24) и (5.25), по-видимому, ближе соответствуют действительности, чем (5.3) и (5.4), хотя они не учитывают неодинаковые значения свободной энергии различных граней твердого тела. Если известны равновесные концентрации c_i и парциально-молярные объемы $\bar{V}_i$ компонентов в трех сосуществующих фазах, то по уравнениям (5.12) и (5.13) можно рассчитать $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ и определить углы смачивания (см. гл. 7). Из приведенного рассмотрения следует, что, хотя каждая величина σ' и σ'' меньше значений поверхностного натяжения соответствующих жидкостей σ_1 и σ_2 , межфазное натяжение на границе раздела этих жидкостей может быть больше наибольшего из поверхностных, что отмечалось в ряде экспериментальных работ [324]. Пределы изменений величин $\sigma_{1,2}$ в общем случае определяются уравнением Дюпре $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$, из которого следует, что при крайних значениях, когда адгезия фаз $W_a \rightarrow 0$, то $\sigma_{1,2} \rightarrow \sigma_1 + \sigma_2$, а когда $W_a \rightarrow \sigma_1 + \sigma_2$, величина $\sigma_{1,2} \rightarrow 0$, т.е. в общем случае межфазное натяжение может находиться в пределах $0 \leq \sigma_{1,2} \leq \sigma_1 + \sigma_2$. Беря производную $(d\sigma_{1,2}/dx_i)_{\text{var } x_i \text{ и } x_j}$ и используя уравнения (5.12) и

(5.13), приходим к выводу о существовании концентрационной буферности межфазного натяжения, выявленной в ряде экспериментальных работ. Изменение межфазного натяжения с температурой можно определить, используя равенство:

$$d\sigma_{1,2}/dT = (d\sigma'/dT) + (d\sigma''/dT). \quad (5.26)$$

По аналогии с выводами гл. 2 из этого уравнения следует возможность существования температурной буферности межфазного натяжения. Определяя мольную долю i -го компонента в каждой фазе равенствами, аналогичными (2.3) и (2.4)

$$(x_i)^\omega = x'_i [(V^\omega)' / V'] (c''_i / c'_i)^{\alpha'_i} \exp(\sigma' \bar{\omega}'_i / RT); \quad (5.27)$$

* Волынская М.П. Исследования в области электрокапиллярных явлений в двойных металлических сплавах. Автореф. дис. канд. техн. наук. Свердловск. 1986.

$$(x_i^{\omega})'' = x_i''[(V^{\omega})''/V''] (c_i'/c_i'')^{\alpha_i''} \exp(\sigma''\bar{\omega}_i''/RT), \quad (5.28)$$

можно рассчитать адсорбции компонентов (вариант Γ_i^m Гуггенгейма) на межфазной границе со стороны обеих фаз:

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{(n)} &= [\Gamma_i^{(n)}]' + [\Gamma_i^{(n)}]'' = \frac{x_i'}{\omega'} \left[\frac{(V^{\omega})'}{V'} \left(\frac{c_i'}{c_i''} \right)^{\alpha_i'} \times \right. \\ &\times \exp \left[\frac{\sigma' \bar{\omega}_i'}{RT} \right] - 1 \left. \right] + \frac{x_i''}{\omega''} \left[\frac{(V^{\omega})''}{V''} \left(\frac{c_i'}{c_i''} \right)^{\alpha_i''} \times \right. \\ &\times \exp \left[\frac{\sigma'' \bar{\omega}_i''}{RT} \right] - 1 \left. \right]. \end{aligned} \quad (5.29)$$

В растворах, близких к идеальным, уравнение (5.29) приводится к виду

$$\begin{aligned} \Gamma_i^{(n)} &= [\Gamma_i^{(n)}]' + [\Gamma_i^{(n)}]'' = \frac{x_i'}{\omega'} \left[\frac{(c_i'/c_i'')^{\alpha_i'}}{\sum_i x_i' (c_i'/c_i'')^{\alpha_i'}} - 1 \right] + \\ &+ \frac{x_i''}{\omega''} \left[\frac{(c_i'/c_i'')^{\alpha_i''}}{\sum_i x_i'' (c_i'/c_i'')^{\alpha_i''}} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Уравнения (5.12), (5.13) и (5.16) применимы и к границе раздела раствора с газовой фазой, когда влияние последней на σ становится существенным. Позднее приближенная связь межфазного натяжения σ с коэффициентом распределения c''/c' была получена В.К.Семенченко [325]. При выводе основного уравнения

$$\sigma = (RT/\omega) \ln(c_i''/c_i')^{1/2} \quad (5.31)$$

автор допустил, что работа выхода i -го компонента в поверхностный слой со стороны обеих фаз одинакова, ω пред-

ставляет собой поверхность более плотной фазы и $\alpha = 1/2$. Если продолжить выводы В.К.Семенченко для всех k -компонентов, умножая обе части равенства (5.31) на соответствующие молярные доли x_i и складывая, то получим уравнение:

$$\sigma = (RT/\omega) \sum_{i=1}^k x_i' \ln(c_i''/c_i')^{1/2}, \quad (5.32)$$

которое по виду похоже на уравнение (5.14), но, вследствие принятых допущений, является менее точным. С.Н.Задумкин, Х.Б.Хохонов и А.А.Шебзухов [326] вывели соотношение, описывающее изотерму межфазного натяжения бинарных идеальных растворов, интегрируя адсорбционное уравнение Гиббса. Авторы воспользовались вариантом адсорбции $\Gamma_i^{(n)}$ по Гуггенгейму, сделали ряд упрощающих допущений, однако даже для этого простейшего случая уравнение получилось громоздким [326]. Шейн и Праузнитц [327], используя метод Гиббса, рассмотрели влияние третьего компонента на межфазное натяжение двух взаимно нерастворимых жидкостей. Ограничившись случаем, когда обе фазы являются бесконечно разбавленными по третьему компоненту $x_3' \rightarrow 0$ и $x_3'' \rightarrow 0$, и предполагая равенство молярных долей первого и второго компонентов в поверхности их парциально-молярным поверхностным долям $x_1^{\omega} = \omega_1/(\omega_1 + \omega_2)$ и $x_2^{\omega} = \omega_2/(\omega_1 + \omega_2)$, они получили уравнение:

$$\frac{d\sigma_{1,2}}{dx_3'} = \frac{RT(\bar{\omega}_1 + \bar{\omega}_2)}{2\bar{\omega}_1\bar{\omega}_2} \cdot \frac{\gamma_3'}{\gamma_3^{\omega}} \exp \left[\frac{\sigma_0 \bar{\omega}_3}{RT} \right], \quad (5.33)$$

где σ_0 — межфазное натяжение двухкомпонентной системы 1-2.

Применение уравнения (5.33) для количественных расчетов сдерживается тем, что заранее неизвестен коэффициент активности третьего компонента в поверхности γ_3^{ω} . В работе [327] дано его выражение через параметры взаимодействия только полярных жидкостей (вода—органические вещества). А.А.Шебзухов и А.И.Карачаев [330] также из термодинамических посылок, используя метод слоя конечной толщины, получили уравнение, определяющее поверхностное и межфаз-

ное натяжение бинарных идеальных растворов:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{02} + \frac{RT}{\omega_2} \ln \left[(1 - x_1^w)/(1 - x_1')^{1-\alpha}(1 - x_1'')^\alpha \right], \quad (5.34)$$

где $\alpha = (V_2^w - V_2')(V_2' - V_2'')$; σ_{02} — межфазное натяжение чистого второго вещества. Величина α и мольная доля первого компонента на межфазной границе заранее неизвестны, что осложняет применение уравнения (5.34).

5.2. Молекулярно-статистические уравнения

Исходя из электронной теории поверхностной энергии металлов, развитой С.Н.Задумкиным, А.А.Карашев и С.Н.Задумкин [331] вывели уравнения, определяющие межфазную свободную энергию двух разнородных металлов A и B . Как и при рассмотрении поверхностного натяжения (см. гл.1), они учитывали вклад каждого металла в величину σ_{AB} , принимая $\sigma_{AB} = \sigma'_0 + \sigma''_0$ (нули означают, что расчет ведется для случая $T=0$, так как по мнению авторов составляющие, вносимые колебаниями ионов A и B при температуре T , примерно компенсируют друг друга). Введя безразмерный параметр z , равный отношению потенциала в данной точке φ_x к потенциалу в бесконечности $\varphi_{OA}(\infty)$, т.е., обозначая $z_x = \varphi_x/\varphi_{OA}(\infty)$ и представляя отношение электронной плотности металлов $\rho_A/\rho_B = 1+p$, в работе [331] получили, что

$$\sigma'_0 = \frac{1 - z_{p(0)}}{1 - z_{p(\infty)}} \sigma_{OA}^{(i)}, \quad (5.35)$$

где $\sigma_{OA}^{(i)}$ — внутренняя часть вклада металла A в поверхностную энергию, пропорциональная поверхностной энергии металла σ_A при данной температуре: $\sigma_{OA}^{(i)} = \beta \sigma_A$. Вклад металла B с меньшей электронной плотностью в $\sigma_{1,2}$ выражается через объемную плотность собственной энергии электронного газа и объемную плотность энергии взаимодействий электронного газа с точечным зарядом положительного иона, электростатической энергией перекрытия, обменной энергией

и кинетической, обусловленной принципом Паули. После расчета энергии отдельных составляющих авторы получили следующие приближенные формулы для расчета свободной энергии на границе двух металлов:

$$\sigma_{AB} \approx \frac{1 - z_{p(0)}}{1 - z_{p(\infty)}} \left\{ \beta_A \sigma_A - \frac{z_{p(0)} - (1-p)^{-2/3}}{(1+p)^{2/3}(e^{-1})[1 - z_{p(0)}]} \right\} \beta_B \sigma_B \quad (5.36)$$

при $p \ll 3,5$ и

$$\sigma_{AB} \approx \frac{1 - z_{p(0)}}{1 - z_{p(\infty)}} \left\{ \beta_A \sigma_A - \frac{z_{p(0)} - (1+p)^{-2/3}}{\bar{l}[1 - z_{p(0)}]} \right\} \beta_B \sigma_B \quad (5.37)$$

при $p \gg 3,5$, где

$$\bar{l} = [z_{p(0)} - (1+p)^{-2/3}]/[1 - z_{p(0)}].$$

Для однокомпонентной системы кристалл-расплав из выражения (5.35) получено [332]:

$$\sigma_{T-z}(h, k, l) \approx [(1 - z_{p(0)})/(1 - z_{p(\infty)})] \sigma_{\alpha}(h, k, l). \quad (5.38)$$

Формулы (5.36), (5.38) применимы только к веществам, взаимно нерастворимым и имеющим типично металлическую связь. Полученные авторами работы [331] значения σ_{AB} при 298 К ряда пар металлов приведены в табл. 5.1. Для многих пар межфазная энергия велика (≥ 500 мДж/м²), что отчасти может обуславливаться принятой методикой расчета, не учитывающей взаимной растворимости компонентов. Далее, когда электронная плотность рассматриваемого металла (Zn, Cd, Sn) выше, чем у элементов данной группы Периодической системы элементов Д.И.Менделеева, то σ_{AB} повышается с возрастанием атомного номера. При этом наблюдается периодичность изменения межфазной свободной энергии. С.Н.Задумкин и А.А.Карашев распространили электронную статистическую теорию поверхностной энергии металлов на границу

Таблица 5.1. Межфазная свободная энергия на границе расслаивающихся металлов при 293 К [331]

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Al	Ge	In
Zn	200	550	710	750	790	300	25	20	150	30	20
	300	70	140	340	370	—	50	140	20	100	—
Cd	50	310	360	560	600	780	180	250	350	130	0
	520	~ 5	50	160	200	50	—	30	0	10	—
Sn	180	380	630	650	730	830	270	390	360	120	20
	520	~ 5	60	230	260	20	350	30	—	20	—
Элемент	Be	Mg	Ca	Cr	Ba	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb	—

их раздела с диэлектрическими (органическими) жидкостями [333]. Для поверхности ртути — неполярная жидкость, их расчетное уравнение имеет вид:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - 452(\epsilon - 1)/(\epsilon + 2), \quad (5.39)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости.

5.3. Экспериментальные методы определения межфазного натяжения

До 1948 г. межфазное натяжение металлов на границе с оксидными и металлическими расплавами экспериментально определяли приблизительно по размерам застывших капелек. За последние десятилетия предложен ряд методов, относящихся непосредственно к расплавам. Все они являются разновидностями капельного метода: рентгеновской капли [334–336]; оптического фотографирования капли одного расплава на поверхность другого [337–338]; выдавливания капли данного расплава в другой [339], определения массы капелек, образующихся на конце металлического стержня в жидком шлаке [340–341] и измерения поверхностного натяжения взаимно насыщенных расплавов и угла контакта капли, расположенной в чашечке, с другим расплавом, покоящимся в кольцевом канале [342]. Наряду с определенными достоинствами каждому из этих методов присущи свои недостатки. В частности, метод рентгеновской капли, предложенный автором совместно с О.А.Есинным и П.В.Гельдом в 1950 г. [334], позволяет по размерам капли, найденным на теневых рентгеновских снимках или спроектированных на экран телевизора [343], и плотностям сред непосредственно рассчитывать величину $\sigma_{1,2}$. Для повышения надежности результатов в нем следует по возможности уменьшить полутень, что достигается применением острофокусных рентгеновских трубок и предельным приближением пленки или блока, преобразующего рентгеновское изображение в видимое, к объекту при оптимальном удалении последнего от трубки. Этот метод затем нашел применение в ряде лабораторий, как в нашей стране [336, 344], так и за рубежом [345–347] при определении равновесных и динамических значений $\sigma_{1,2}$. Будучи дополненным поляризацией капли металла в шлаке он используется также для снятия электрокапиллярных кривых (подробнее см. гл. 6). Известна попытка применения радиоактивного излучения вместо рентгеновского для фотографирования капли [349]. Однако в предложенном варианте изображение контура капли получается

сильно размытым, что снижает достоверность результатов. Метод рентгеновской капли применим лишь к средам с существенно различными плотностями, причем плотность одной из них должна быть не слишком высокой (~ до 5 г/см³). Сравнительно широкое распространение получил и метод "капли на капле", предложенный Г.М.Микишвили, Л.М.Цылевым и А.М.Самаринным в 1957 г. [337–355]. В этом методе фотографируют каплю одного расплава, расположенную на поверхности другого, и определяют угол контакта α (рис. 5.1). По величине этого угла и значениям поверхностных натяжений обеих фаз σ_1 и σ_2 рассчитывают величину $\sigma_{1,2}$, используя уравнение (5.41).

Для получения достоверных результатов необходимо в тех же условиях, в которых находят угол α , дополнительно определить величины σ_1 и σ_2 , соответствующие равновесию этих расплавов, что не всегда соблюдается. Кроме того, бывает трудно закрепить каплю на жидкой поверхности на время установления равновесия и фотографирования. Последний недостаток устраняется в варианте метода, предложенном В.Н.Кожурковым и автором [342]. В нем капля располагается в чашечке, а вторая жидкость — в окружающем ее кольцевом канале (рис. 5.1). Определяются значения равновесного угла контакта α и отдельно поверхностного натяжения расплавов σ_1 и σ_2 , находящихся в равновесии. Представляя поверхностные натяжения в виде сил, направленных по касательным в точке a (см. рис. 5.1) к соответствующим поверхностям, и проектируя эти силы на ось X (совпадающую с вектором σ_1) и Y (перпендикулярно ей), получим:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_2 \cos \alpha + \sigma_{1,2} \cos \beta &= \sigma_1 \\ \sigma_2 \sin \alpha - \sigma_{1,2} \sin \beta &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.40)$$

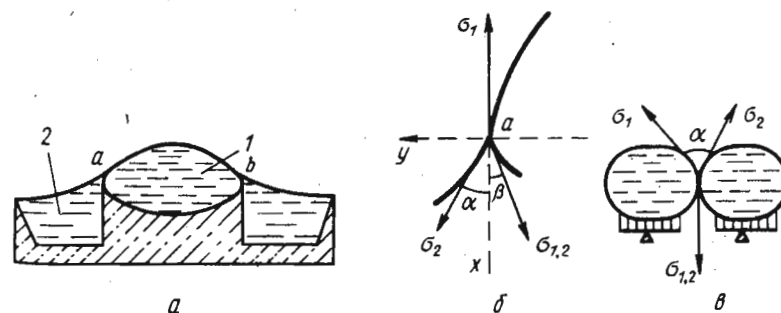


Рис. 5.1. Схема подложек, размещения жидкостей (а, в) и поверхностных сил (б)

Исключая из этих уравнений функции неизвестного угла β , получим формулу для расчета межфазного натяжения:

$$\sigma_{1,2} = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - 2\sigma_1\sigma_2\cos\alpha}. \quad (5.41)$$

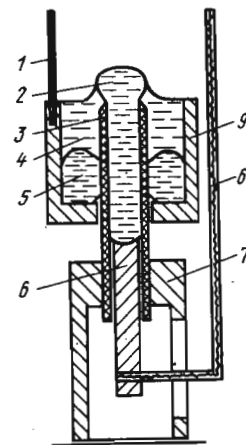
В частном случае при $\alpha \rightarrow 0$, $\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2$ выполняется правило Антонова. Этот метод удобнее предыдущего, однако, когда σ_1 и σ_2 имеют большие значения, а $\sigma_{1,2}$ мало, достоверность определений сильно снижается, так как межфазное натяжение рассчитывают по разности двух больших величин, определяемых с погрешностью, не меньшей 1%. Для экспериментальной реализации, можно использовать и другой вариант соприкосновения капель (рис. 5.1, б), предложенный В.Н.Ниженко [357]. В работе [358] предложена ячейка (рис. 5.2), позволяющая расширить информацию, получаемую этим методом. В ней предусмотрена возможность изменять уровень менее плотной жидкости, например шлака или солевого расплава, относительно капли металла, и последовательно осуществлять рентгеносъемку капли до контакта со шлаком (для определения σ_1 исходного металла) при частичном контакте (для определения σ_1^* металла, равновесного со шлаком, и углов α, β), при полном погружении капли металла в шлак (для определения $\sigma_{1,2}$). По величине σ_1^* или $\sigma_{1,2}$ и углов из выражения:

$$\sigma_1^*/\sin\nu = \sigma_2/\sin\beta = \sigma_{1,2}/\sin\alpha \quad (5.42)$$

рассчитываем поверхностное натяжение шлака $\sigma_2 = \sigma_1^*\sin\beta/\sin\nu$ и проверяем другим методом значение $\sigma_{1,2} = \sigma_1\sin\alpha/\sin\nu$. Определение комплекса поверхностных характеристик в одном опыте позволяет уточнить расчеты адгезии фаз, поскольку все величины, входящие в уравнение (1), находят в одинаковых условиях, и уменьшить продолжительность проведения опытов.

В методе обращенного капилляра определяют межфазное натяжение по максимальному давлению при выдавливании капли одной жидкости в другую. Он применен впервые в нашей стране для снятия электрокапиллярных кривых (подробнее см. гл. 6): цветных металлов в солевых расплавах [359], чугунов в шлаках [339], для измерения межфазного натяже-

Рис. 5.2. Ячейка для измерения поверхностных свойств и снятия электрокапиллярных кривых: 1, 6, 8 — электроды; 2 — ячейка для электрода сравнения; 3 — капилляр с исследуемым металлом; 4 — электролит; 5 — металлический затвор; 7 — подставка; 9 — тигель



ния алюминия с расплавленными солями и щелочами [360–361]. Однако его применение иногда ограничивается из-за трудностей в изготовлении удобных и стойких ячеек для высокотемпературных расплавов.

Метод веса капель, отрывающихся на конце стержня, погруженного в расплав [340–341], позволяет вести опыты лишь при температуре плавления материала стержня и имеет, по-видимому, несколько пониженную точность.

Известен также метод определения межфазного натяжения по измерению усилия, необходимого для вытягивания (или вдавливания) пластинки или цилиндра из одной жидкости в другую и угла смачивания. Фиксируют усилие на различной глубине погружения цилиндра в одной жидкости и при переходе границы — в другой. По скачку в изменении силы Δf на межфазной границе находят $\sigma_{1,2}$, которое при абсолютном смачивании равно $\Delta f/\pi r$ [362]. Смачивание может быть не абсолютным и не контролируемым, что снижает достоверность резкости.

5.4. Опытные данные

К настоящему времени выполнено сравнительно большое число работ, посвященных экспериментальному определению межфазного натяжения на границах раздела железа и его сплавов с оксидными расплавами, штейнов со шлаками, алюминия и других цветных металлов с расплавленными солями, а также на границах раздела двух расслаивающихся металлов. В большинстве работ проводится лишь качественное обсуждение результатов, что связано с большими погрешностями измерений межфазного натяжения по сравнению с поверхностными тех же расплавов, с затруднениями в расчете адсорбции со стороны двух фаз, а также с тем, что до недавнего времени не было уравнений, описывающих изменения межфазного натяжения с составами и температурой контактирующих расплавов.

По данным различных исследователей [347, 363–367] межфазное натяжение чистого исходного железа марки В-3 при 1823–1873 К с расплавами 40 % CaO; 40 % SiO₂; 20 % Al₂O₃ составляет 1260±60 мДж/м². Для железа технической чистоты (0,04 % С; 0,03 % Si; 0,037 % Mn; 0,02 % S; 0,014 % P) оно равно 1060±60 мДж/м² [368, 369]. Замена в таком шлаке от 0 до 40 % SiO₂ на CaO сопровождается практически линейным возрастанием $\sigma_{1,2}$ до 1150 мДж/м², а замена на Al₂O₃ — до 1200 мДж/м² (при 40 % Al₂O₃, рис. 5.3, а). Частичная замена этих компонентов на MgO [370] не вызывает существенных изменений $\sigma_{1,2}$; добавление NaO [348, 370] сопровождается — незначительным, а добавление CaF₂ — более существенным возрастанием межфазного натяжения. При 40 % CaF₂ оно достигает 1400 мДж/м² [348, 366, 367, 371].

Введение MnO в шлак, содержащий 40 % CaO, 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃ [348, 368], вызывает сравнительно интенсивное снижение $\sigma_{1,2}$. Еще большей межфазной активностью обладают оксид и сульфид железа: изменение концентрации FeO (с соответствующими равновесию концентрациями Fe₂O₃ в шлаке и кислорода в металле) от 0,1 до 95 % обуславливает уменьшение межфазного натяжения железа с 1260 до 180 мДж/м², т.е. более чем в семь раз [363, 364]. Отно-

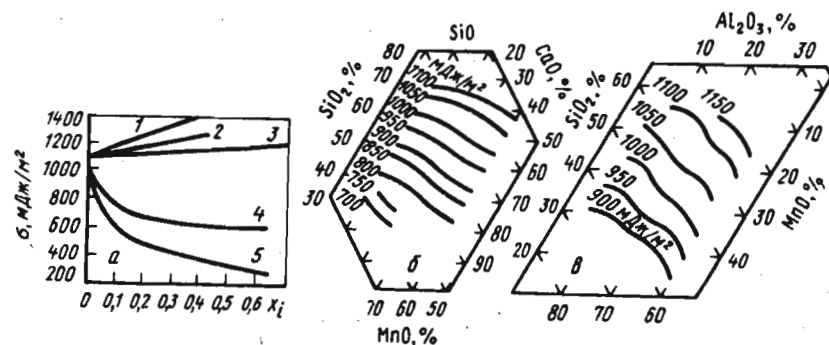


Рис. 5.3. Влияние компонентов шлака на межфазное натяжение с железом при 1853 К: а — введение CaF₂ (1), MnO (4), FeO (5) в расплав состава 40 % CaO, 40 % SiO₂ и 20 % Al₂O₃; б, в — шлаки систем CaO–SiO₂–MnO и MnO–SiO₂–Al₂O₃ соответственно

Таблица 5.2. Межфазное натяжение сталей с расплавами CaF₂–Me_xO_y

Шлак	с, % (мол.)		Т, К	$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²
	CaF ₂	Me _x O _y		
CaF ₂	100	—	1637	810/960
CaF ₂ –MgO	82,2	17,85	1687	840/1040
	67,3	32,70	1737	850/1050
CaF ₂ –CaO	85,5	14,5	1687	840/970
	69,3	30,7	1717	830/960
	62,5	37,5	1737	830/970
	52,0	48,0	1737	840/970
CaF ₂ –Al ₂ O ₃	93,5	6,5	1687	830/980
	84,5	15,5	1737	850/950
	75,4	24,6	1737	830/910
CaF ₂ –ZrO ₂	93,5	6,5	1717	810/930
	86,3	13,7	1757	790/900
	78,6	21,4	1777	750/885
CaF ₂ –SiO ₂	87,3	12,7	1737	720/620
	75,4	24,6	1757	680/510
	64,3	35,7	1787	640/440
CaF ₂ –TiO ₂	90,2	9,8	1757	780/850
	80,5	19,5	1787	730/770
	70,6	29,4	1787	690/700

Примечание. Числитель — сталь 1: 0,07 % С; 0,01 % Si; 0,55 % Mn; 0,031 % P; 0,021 % S. Знаменатель — сталь 2: 0,7 % С; 0,3 % Si; 1,55 % Mn; 2,75 % Cr; 0,5 % V; 9,2 % W.

сительно высокую капиллярную активность на границе с железом, имеет карбид кальция. При добавлении до 3,3 % его к шлаку 50 % CaO; 20 % SiO₂; 10 % MgO; 3,7 % Al₂O₃; 16,3 % CaF₂ межфазное натяжение с железом (имеющим равновесные концентрации углерода ((% C)/[% C] ≈ 5–7) снижается с 1310 до 730 мДж/м² [372].

Во всех этих случаях можно отметить общую зависимость, согласующуюся с теоретическими выводами [уравнения (5.12), (5.13), (5.16)]: когда в оксидный расплав входят компоненты, обладающие ничтожной растворимостью в железе, то межфазное натяжение велико (≥ 1200 мДж/м²) и замена одного из них другим слабо влияет на значения $\sigma_{1,2}$. Введение в шлак компонентов, заметно растворимых в металле (FeO, MnO, FeS, CaC₂) обуславливает интенсивное снижение

В железе растворим только углерод. Компенсирующими накопление зарядов могут быть различные процессы: попутный переход железа и марганца, встречный кислорода и серы и др.

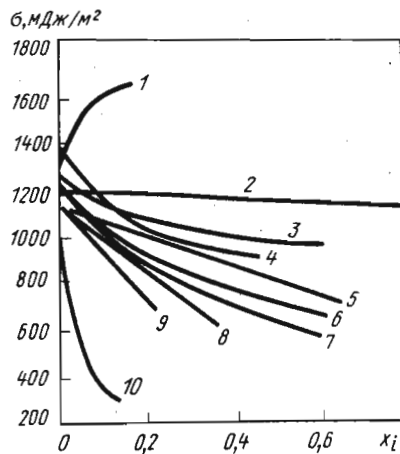


Рис. 5.4. Влияние компонентов, растворенных в железе, на межфазное натяжение при 1823 К со шлаком состава, % (мол.): 40CaO; 40SiO₂; 20Al₂O₃; 1 - W; 2 - Ni; 3 - Cr; 4 - Mo; 5 - Si; 6 - Nb; 7 - V; 8 - P; 9 - C; 10 - S

межфазного натяжения. Эту особенность можно проследить на большом числе сочетаний железа с другими оксидными расплавами, составляющими шлаки (CaO-SiO₂ [373], CaO-Al₂O₃ с добавками MgO, Na₃AlF₆ [352, 367]) и продукты раскисле-

ния (MnO-SiO₂-Al₂O₃ [337]; CaO-SiO₂-MnO [374], рис. 5.3, б и др.). Она характерна для изученных сталей [375-383], никеля [384] и меди [384, 385] на границе с оксидными и оксифторидными (табл. 5.2) расплавами и других систем [360, 386].

В частности, по данным [375], межфазное натяжение шарикоподшипниковой стали на границе с белым шлаком (47% CaO, 20% SiO₂, 20% CaF₂, 10% MgO, 3% Al₂O₃) составляет 1250 мДж/м². Введение в систему оксида натрия [376] или плавикового шпата [387] слабо влияет на $\sigma_{1,2}$, а добавление до 4% CaC₂ вызывает его снижение до 650 мДж/м². Отмеченная особенность характерна и для компонентов, растворенных в металле (рис. 5.4). Те из них, которые не снижают заметно когезию железа ($W_k = 2\sigma_1$) и не переходят в значительных количествах в шлак (углерод [348, 368, 388, 389], никель [384], молибден, ванадий, ниобий, вольфрам [390]), примерно так же влияют на межфазное натяжение, как и на поверхностное. Компоненты, обладающие сравнительно невысокой капиллярной активностью на границе железа с газом, но в значительных количествах переходящие в шлак (кремний [348, 368, 391], хром [353, 392], марганец [348, 368, 390, 391], фосфор [368, 393, 394], а при наличии карбидных шлаков и углерод [375]), вызывают более сильное снижение величины $\sigma_{1,2}$ по сравнению с σ_1 . Компоненты, сильно снижающие когезию ме-

талла (кислород, сера), при равновесной концентрации в шлаке (FeO, MnO, FeS [348, 355, 368], MnS, CaS [202]) обладают значительно большей капиллярной активностью на границе со шлаком, чем с газом. Например, при максимальной растворимости кислорода в железе поверхностное натяжение последнего при 1833 К снижается примерно вдвое, а межфазное, на границе со шлаком, обогащенным FeO, — более чем в семь раз по данным [363, 364] и согласно равенству $\sigma_{1,2} = 1250 - 0,313 \ln(1 + 96a_O)$ [347] (a_O — активность кислорода в металле).

Для границы раздела железа, никеля и других металлов, имеющих значительно большее поверхностное натяжение σ_1 , чем оксидный расплав σ_2 , как и для других систем, у которых $\sigma_1 \gg \sigma_2$, можно сформулировать следующий качественный вывод; компонент обладает тем большей межфазной активностью, чем сильнее он снижает когезию металла и повышает адгезию фаз [см. уравнение (1)]. Поскольку шлаковый расплав вносит гораздо меньшую долю в свободную энергию межфазной границы, то, соответственно, и капиллярная активность в нем компонентов гораздо слабее влияет на $\sigma_{1,2}$.

Высокие значения межфазного натяжения железа и многих его сплавов на границе со шлаками CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO и их малое изменение с составом фаз свидетельствует о сильном притяжении поверхностных атомов железа объемом металла и сравнительно слабом взаимодействии их с ближайшими ионами шлака. Последнее обусловлено большим различием в строении контактирующих слоев обеих фаз и, в частности, незначительными концентрациями в них родственных частиц [см. уравнение (5.16)]. Однако взаимодействие между металлической и оксидной фазами не является слишком слабым. Адгезия фаз, найденная по значениям поверхностного натяжения металла, равновесного со шлаком, находится в пределах 600-900 мДж/м². Эти величины составляют 60-90% от когезии шлаков и 25-50% от когезии железа. Поскольку из величин, входящих в выражение $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$, капиллярно-активные компоненты сильнее снижают $\sigma_{1,2}$, чем σ_1 и σ_2 , очевидно, что они вызывают повышение адгезии фаз W_a . Оксиды железа и марганца и их сульфиды, вводимые в систему, растворяются в обеих фазах и вызывают возраста-

ние адгезии до 1200–1300 мДж/м², так как сглаживается асимметрия силового поля на межфазной границе вследствие сближения структуры и полярностей граничных слоев. Ввиду высоких электроотрицательностей атомы кислорода и серы в поверхностном слое металла имеют повышенную электронную плотность, а железа, марганца и других металлов — пониженную и электростатически удерживают соответствующие ионы шлака.

При введении в раскисленное железо кремния, хрома и других легирующих элементов их атомы частично заменяют в поверхности атомы железа и вследствие большей электроотрицательности сильнее стягивают в себе электронное облако ближайших ионов кислорода из шлака, вызывая усиление адгезии фаз.

В работе [390] приближенно оценена адсорбция хрома, молибдена и вольфрама на границе железа со шлаком. Для хрома и молибдена она оказалась положительной и примерно вдвое большей, чем на поверхности с газом, а адсорбция вольфрама отрицательна как на границе с газом, так и со шлаком.

Влияние температуры на межфазное натяжение железа и его сплавов на границе со шлаками исследовано слабо вследствие больших погрешностей в определении величин $\sigma_{1,2}$ (~5%) и трудностей с перегревами систем в жидком состоянии. Поскольку с повышением температуры усиливается взаимная растворимость фаз, ведущая к возрастанию адгезии, следует ожидать более интенсивного снижения межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ в сравнении с поверхностным σ_1 . Известна только одна работа [389], в которой исследовано изменение межфазного натяжения в системе (Fe + 4,3% C) — (шлак 45% CaO; 40% SiO₂; 15% Al₂O₃) в интервале 1673–1853 К. Авторы обнаружили практически линейное снижение $\sigma_{1,2}$ с 1170 до 900 мДж/м². Температурный коэффициент $d\sigma_{1,2}/dT$ по этим данным составляет -1,5 мДж/(м² · К). Столь интенсивное снижение межфазного натяжения, по-видимому, обусловлено формированием карбида кальция в шлаке, вследствие чего коэффициент распределения углерода между металлом и шлаком уменьшается, приближаясь к 1.

Завершая рассмотрение опытных данных, относящихся к железу и его сплавам на границе со шлаком, заметим, что

далеко не во всех работах приводятся равновесные составы фаз. Например, когда говорят о межфазном натяжении железа на границе со шлаками CaO–SiO₂–Al₂O₃, то необходимо иметь в виду, что при этом присутствуют в железе заметные равновесные концентрации кремния (до 1,0%) и в шлаке 0,2–0,3% FeO, зависящие прежде всего от содержания SiO₂. Однако если измеряют межфазное натяжение в таких системах при установившемся равновесии, то погрешности, вносимые предварительным перераспределением компонентов в пределах 1–1,5% (кроме FeO и FeS) вызовут изменения $\sigma_{1,2}$, достигающие 10–20 мДж/м². Эти различия составляют сравнительно небольшую относительную ошибку в величинах $\sigma_{1,2}$, которые равны 1000–1300 мДж/м² в зависимости от состава шлака и температуры. Однако даже малые концентрации FeO и FeS в шлаке, как и соответствующие им равновесные концентрации кислорода и серы в металле, вызывают существенное снижение значений $\sigma_{1,2}$. Когда измеряют натяжение в отсутствие равновесия, при интенсивном переходе компонентов через межфазную границу, динамические величины $\sigma_{1,2}$ могут быть гораздо меньше статических (подробнее см. раздел 5.6).

Сравнение опытных данных с модельно-термодинамическими расчетами в системах металл–шлак

Интересны результаты некоторых количественных расчетов межфазного натяжения по уравнениям (5.12), (5.13) и адсорбции компонентов по уравнению (5.29). На рис. 5.5 приведены экспериментально определенные значения поверхностного натяжения железа σ_1 , находящегося в равновесии с оксидными расплавами системы CaO–SiO₂–Al₂O₃–FeO–Fe₂O₃ (табл. 5.3), поверхностного натяжения этого шлака σ_2 , межфазного натяжения на границе металл–шлак $\sigma_{1,2}$ и адгезии фаз W_a . Концентрацию оксидов железа в шлаке в этих опытах изменяли, вводя до 20% FeO в исходный расплав (40% CaO; 40% SiO₂; 20% Al₂O₃), далее заменяли оксидом железа оксид кальция, оксид алюминия, а затем диоксид кремния. С повышением содержания оксидов железа в шлаке концентрация кислорода — наиболее капиллярно-активного компонента в металле — возрастала от 0,03 до 0,21%. Кон-

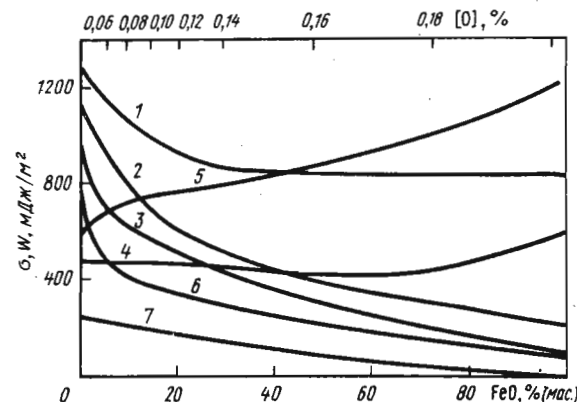


Рис. 5.5. Влияние оксида железа ($\text{FeO}_{\text{ж}}$) на межфазное натяжение (2) железа со шлаком при 1823 К:

1 — σ_1 ; 3 — $(\sigma_{1,2})_{\text{расч}}$; 4 — σ_2 ; 5 — W_a ; 6 — σ' ; 7 — σ''

центрация кремния не превышала 0,25 %. Для сравнения приведены [364] рассчитанные значения межфазного натяжения для этой системы $\sigma_{1,2}^{(P)}$ и вклады в величину $\sigma_{1,2}$ металлической σ' и оксидной σ'' фаз. Структурные коэффициенты всех компонентов металлического расплава α_i' приняты одинаковыми и равными 0,25, как для границы с газом, а для компонентов оксидной фазы $\alpha_i'' = 0,0186(1 + 7,95\beta)$, где β — доля неэлектростатического взаимодействия связи $\text{Me}-\text{O}$. Концентрации кислорода и кремния в металле определены химическим анализом, алюминия — по равновесию с кислородом, а кальция — принята равной 10^{-6} %. Концентрация трехвалентного железа в оксидной фазе с соответствующим пересчетом включили в оксид FeO , названный $(\text{FeO})_{\text{ж}}$.

Рассчитанная изотерма межфазного натяжения отклоняется от экспериментальной не более чем на 50 мДж/м². Основной вклад в межфазное натяжение и его изменение с составом вносит металлическая фаза. Более существенная доля σ' по сравнению с σ'' во всем интервале концентраций оксидов железа является не только следствием высокой когезии растворов железа с кислородом по сравнению с оксидными расплавами, но и существенным отклонением от аддитивности энергии связи в последних. Вклад металлической фазы в $\sigma_{1,2}$ при контакте железа с его оксидами близок к 100 %.

Адсорбции компонентов на межфазной границе со стороны

металлической Γ_i' и шлаковой Γ_i'' фаз, найденные по уравнению (5.31), приведены на рис. 5.6. Подобные расчеты адсорбции большого числа компонентов со стороны обеих фаз до наших работ [320, 364], по-видимому, не приводились, поэтому актуален вопрос об их достоверности. Уравнения (5.5) и (5.6) для расчета межфазного натяжения получены

суммированием мольных долей $(x_i)'$ и $(x_i)''$ отдельных компонентов, определяемых равенствами (5.27) и (5.28),

поэтому значения каждого слагаемого $(x_i)'$ и $(x_i)''$ определяются с абсолютной погрешностью, по порядку величины не превышающей погрешности всей суммы, из которой рассчитываем слагаемые σ' и σ'' . Поскольку суммированием последних находим расчетную изотерму $\sigma_{1,2}$, которая передает особенности экспериментальной и близка к ней, то и значения $(x_i)'$ и $(x_i)''$, а следовательно, Γ_i' и Γ_i'' с известным приближением несут объективную информацию. Возвращаясь к результатам расчета, заметим, что адсорбция кислорода на границе со шлаком со стороны металлической фазы Γ'_O замет-

Таблица 5.3. Влияние оксидов железа на поверхностные свойства железа с оксидными расплавами при 1823 К

Состав оксидной фазы, %					σ_2	σ_1	$\sigma_{1,2}$	W_a
FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²	мДж/м ²
0,10	0,10	39,9	39,9	20,0	470	1330	1220/1060	580
0,33	0,20	39,8	39,9	19,8	470	1325	1200/1000	585
0,50	0,44	39,5	39,5	20,1	470	1280	1100/910	600
1,02	1,1	39,0	39,1	19,7	470	1210	1020/775	630
2,70	1,42	38,5	38,5	19,0	470	1145	940/725	675
2,80	4,10	37,1	37,0	19,1	—	—	880/645	—
7,90	1,50	36,8	36,1	18,2	460	1080	800/625	740
14,5	5,5	30,3	32,6	17,3	455	900	570/485	785
14,2	6,4	29,5	31,6	20,2	455	855	520/475	790
35,8	7,6	29,0	21,4	6,25	415	835	400/320	850
40,5	7,6	28,8	21,2	1,45	415	865	440/295	840
57,0	7,4	22,2	6,4	6,0	420	870	340/220	950
57,6	8,3	21,8	4,7	5,6	420	880	340/210	960
60,0	9,9	18,4	—	10,5	450	830	290/190	990
61,4	11,1	15,8	—	10,3	450	845	280/175	1015
81,0	10,0	—	—	9,4	570	815	220/110	1165
84,0	10,0	—	—	7,20	570	830	230/100	1200

Примечание. Числитель — экспериментальные данные; знаменатель — результаты расчета по уравнению (4.12).

но меньше его адсорбции на границе с газом (10^{-10} – 10^{-9} моль/см²). Она изменяется от $1,3 \cdot 10^{-12}$ моль/см² при 0,3 % FeO_{3ф} до $3,1 \cdot 10^{-11}$ моль/см² при 97,5 % FeO_{3ф}. Максимального значения $4,8 \cdot 10^{-11}$ моль/см² адсорбция достигает при 10 % FeO_{3ф}. Малые значения адсорбции Γ'_O в этом случае обусловлены отталкивающим действием ионов кислорода шлака, которые затрудняют выход одноименных частиц в поверхностный слой со стороны железа. Выявленное различие значений адсорбции свидетельствует о заметном различии строения поверхностных слоев железа, содержащего кислород, на границе с газом и с оксидной фазой. Значительная адсорбция кислорода на границе железа с газом приводит к тому, что поверхностный слой приближается по структуре к FeO. В контакте со шлаком поверхностный слой металла заполнен преимущественно ионами железа. Значения адсорбции Γ'_i других компонентов со стороны металла очень малы и изменяются в пределах изученных составов от $4,7 \cdot 10^{-11}$ до $4 \cdot 10^{-14}$ моль/см² алюминия, от $1,3 \cdot 10^{-14}$ до

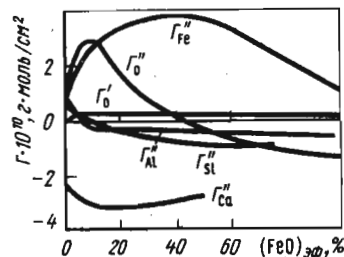
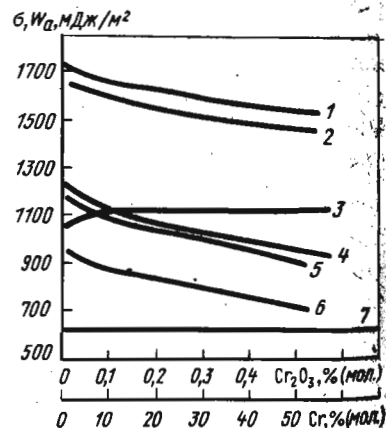


Рис. 5.6. Адсорбция компонентов на границе железа с оксидами

Рис. 5.7. Влияние хрома на поверхностные свойства железа и шлака при 1923 К:

1, 2 — поверхностное натяжение исходных (1) и равновесных со шлаком (2) расплавов Fe—Cr; 3 — адгезия фаз; 4 — экспериментальные данные; 5 — расчетные значения межфазного натяжения со шлаком; 6 — вклад металлической фазы σ' в $\sigma_{1,2}$ ($\sigma'' = 250$ мДж/м²); 7 — поверхностное натяжение шлака



$3,0 \cdot 10^{-15}$ моль/см² кальция и от $1,4 \cdot 10^{-11}$ до $1,1 \cdot 10^{-12}$ моль/см² кремния.

Изотермы адсорбции Γ'_i кислорода алюминия, кальция, кремния и железа со стороны оксидной фазы приведены на рис. 5.6. Величины Γ'_i изменяются с составом заметно сильнее, чем соответствующие значения Γ''_i ; сказанное относится прежде всего к ионам кислорода и железа. Адсорбция кислорода Γ''_O , как и величина Γ'_O , достигает максимального значения ($3 \cdot 10^{-10}$ моль/см²) при 10 % FeO_{3ф}, затем снижается и при концентрации FeO_{3ф} более 45 % принимает даже отрицательные значения. Вблизи 100 % FeO_{3ф} величина $\Gamma'_O = -1,1 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Адсорбция железа со стороны шлаковой фазы Γ''_{Fe} с увеличением содержания оксида железа

возрастает до $3,7 \cdot 10^{-10}$ моль/см² при 45 % FeO_{3ф} и далее снижается до $1,0 \cdot 10^{-10}$ моль/см² вблизи 100 % FeO_{3ф}. Адсорбция ионов алюминия и кремния при обогащении расплава оксидами железа уменьшается (рис. 5.7), а Γ''_{Ca} проходит

через минимум. Первоначальное увеличение адсорбции кислорода Γ''_O , по-видимому, вызвано тем, что более короткодействующие связи (Si^{x+}_i)—(O^{x-}) и (Al^{x+}_i)—(O^{x-}) заменяются дальнедействующими (Fe^{x+}_{3+})—(O^{x-}) с меньшей долей гомеопolarity. При такой замене усиливается связь анионов кислорода с поверхностными атомами металлической фазы. Одновременно введение в шлак оксида железа сопровождается увеличением адсорбции ионов железа Γ''_{Fe} , так как они

вследствие больших размеров менее экранированы анионами кислорода, чем Si^{x+}_i и Al^{x+}_i и прочнее удерживаются полем поверхностного слоя металла. При определенном содержании катионов Fe^{x+}_{3+} в поверхностном слое шлака, они начинают вытеснять ионы O^{x-} из этого слоя, что приводит к отрицательным значениям Γ''_O .

Высокая концентрация ионов железа со стороны шлака приводит к появлению на границе раздела связей Fe_M —(Fe^{x+}_{3+})_ш и низкому межфазному натяжению. Сопоставление изотерм межфазного натяжения и адсорбций компонентов позволяет заключить, что если первоначальное снижение величины $\sigma_{1,2}$ с возрастанием концентрации оксидов железа связано с увеличением адсорбции как кислорода Γ'_O и Γ''_O , так и железа (Γ''_{Fe}), то при концентрациях > 10 % FeO_{3ф} из-

менение натяжения обусловлено главным образом адсорбцией ионов железа со стороны оксидной фазы. Ничтожный вклад оксидной фазы, состоящей в основном из оксидов железа, в межфазное натяжение (σ'' мало) обусловлен тем, что ионы кислорода в поверхностном слое шлака практически одинаково поляризованы ионами железа со стороны обеих фаз, так как поверхностный слой металла имеет структуру, близкую к FeO. Поверхностные ионы железа и кислорода со стороны металлической фазы находятся в асимметричном силовом поле, поскольку со стороны металла они граничат преимущественно с ионами железа, а со стороны оксидной фазы — с ионами железа и кислорода. Вследствие этого имеется заметный вклад металлического расплава в межфазное натяжение.

При обогащении шлака $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидами железа ионы последнего замещают в поверхностном слое, ионы кальция, кремния и алюминия, а асимметрия силовых полей, в которых находятся ионы железа металлической и ионы кислорода оксидной фаз, уменьшается, что вызывает снижение σ' и σ'' . Обогащение поверхностных слоев родственными частицами вызывает уменьшение различия величин σ' и σ'' .

Аналогичные расчеты выполнены и в ряде ферросплавных систем. В частности, Б.И. Байрамов и соавторы исследовали влияние кремния на поверхностные свойства феррохрома [396] и феррованадия [397], а также титана — на свойства силикованадия. Ферросплавы получали из металлов высокой чистоты, добавляя к расплаву $[\text{Fe}]:[\text{Cr}] = 1:2,3$ или $[\text{Fe}]:[\text{V}] = 8:1$ соответственно до 64,5 и 30,2 % кремния либо к расплаву $[\text{Fe}]:[\text{V}]:[\text{Si}] = 8:1:1$ до 2,1 % титана. Исходные синтетические шлаки, граничащие со сплавами Fe-Cr-Si, содержали 45,7 % CaO, 33,3 % SiO₂, 8,6 % MgO, 7,6 % Al₂O₃, 4,5 % Cr₂O₃, 0,3 % FeO, а со сплавами с ванадием 55,0 % CaO, 38,7 % SiO₂, 5,0 % MgO, 0,5 % Al₂O₃, 0,3 % FeO, 0,5 % V₂O₅.

Межфазное натяжение определяли по σ_1 и σ_2 взаимно насыщенных расплавов и углу смачивания. Влияние кремния в металле на поверхностные свойства феррохрома со шлаком при 1973 К иллюстрирует рис. 5.8, а феррованадия — рис. 5.9. В обеих системах с повышением концентрации кремния межфазное натяжение (как и поверхностное) возрастает, а затем, достигнув максимума, начинает убывать.

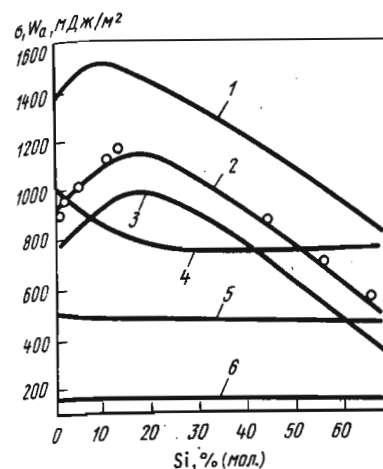


Рис. 5.8. Влияние кремния в металле на поверхностные свойства расплавов $[\text{Fe-Cr-Si}]-(\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3)$ при 1973 К:

1 и 5 — поверхностное натяжение, соответственно, металлической σ_1 и оксидной σ_2 фаз; 2 — межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ (точки — экспериментальные данные, линия — расчетные); 3 — вклад металлической фазы σ' ; 4 — адгезия фаз; 6 — вклад шлаковой фазы σ'' в $\sigma_{1,2}$.

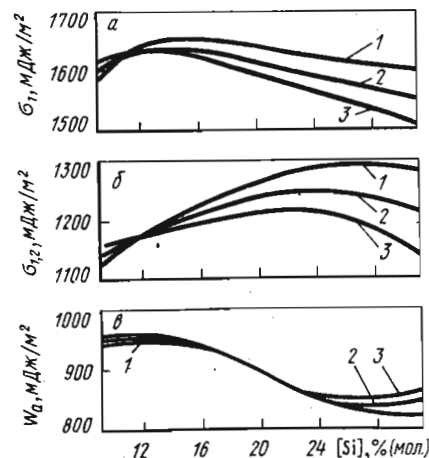


Рис. 5.9. Влияние кремния в металле на поверхностные свойства расплавов $[\text{Fe-V-Si}]$ — (шлак) при 1823 (1), 1873 (2) и 1923 (3) К

Первоначальное возрастание обусловлено уменьшением концентрации кислорода в металле, а последующее снижение отражает капиллярную активность кремния, так как влияние кислорода становится менее существенным.

Максимумы изотерм $\sigma_{1,2}$ смещены относительно изотерм σ_1 в область более высоких концентраций кремния вследствие того, что при наличии кислорода в поверхностном слое металла сближаются полярности пограничных слоев, обуславливающие повышенные значения адгезии фаз, и, в соответствии с равенством (5.16), более низкие величины $\sigma_{1,2}$. На рис. 5.8, 5.9 приведены кривые σ' и σ'' , характеризующие вклад в межфазное натяжение металлической и шлаковой фаз и даны значения адгезии расплавов. В обеих системах, как и в рассмотренных выше, вклад оксидной фазы σ'' сравнительно невелик (~ 160 мДж/м²) и почти не изменяется с повышением концентрации кремния в металле. Вклад металлической — σ' превышает 80 % от $\sigma_{1,2}$, и обе кривые (σ' и

$\sigma_{1,2}$) идут практически эквидистантно, как в сплавах Fe—Cr—Si, так и Fe—V—Si.

Перегрев обеих систем на 100 К выявил температурную буферность как поверхностного натяжения ферросплавов, так и межфазного натяжения на границе их раздела с металлом. Например, сплавы Fe—Cr—Si, содержащие до 6,0 % Si, имеют положительный температурный коэффициент $d\sigma_{1,2}/dT$ вследствие десорбции капиллярно-активного кислорода, а более 6,0 % — отрицательный ($d\sigma_{1,2}/dT < 0$), так как с повышением концентрации кремния снижается содержание кислорода в металле, а следовательно, и его десорбция. При более высоких концентрациях кремния влияние десорбции кислорода невелико, и межфазное натяжение снижается при перегреве вследствие ослабления межчастичных связей в металле. В системе Fe—V—Si коэффициент $d\sigma_{1,2}/dT = 0$ при 11 % Si. Причины буферности те же, что и в системе Fe—Cr—Si.

На рис. 5.10 и 5.11 приведены значения адсорбции компонентов (вариант $\Gamma_i^{(n)}$ — Гуггенгейма) со стороны обеих фаз. В системе Fe—Cr—Si—шлак со стороны металла наибольшее значение имеет адсорбция кремния, существенна адсорбция алюминия и кислорода, несмотря на их небольшие концентрации в объеме металла. Причем на изотерме адсорбции кремния Γ_{Si}' выявляется два максимума, один из которых обусловлен частичным вытеснением его из поверхностного слоя алюминием, а второй — нарастающей концентрацией кремния в объеме расплава при заполнении им пограничного слоя со стороны металла. Кремний и алюминий вытесняют из поверхностного слоя хром и частично железо, поскольку их связь с оксидной фазой гораздо прочнее, чем железа и хрома.

Адсорбция компонентов со стороны шлака Γ_i' невелика и слабо изменяется с возрастанием концентрации кремния в металле. Наибольшей из них является адсорбция кислорода (как и на поверхности оксидов с газом), вместе с которым в поверхность вытесняются катионы комплексообразователей кремния и алюминия. Катионы кальция и магния адсорбируются отрицательно, а адсорбция железа близка к нулю. В системе Fe—V—Si—шлак со стороны металла велика адсорбция кислорода и кремния, адсорбция ванадия немного меньше нуля, адсорбция железа имеет большие отрицательные значения.

Адсорбции компонентов со стороны шлака близки к значениям для предыдущей системы, причем Γ_V'' , Γ_{Fe}'' и Γ_{Al}'' близки к нулю при всех концентрациях кремния.

Добавление к расплаву $[Fe]:[V]:[Si] \approx 8:1:1$ до 2,1 % Ti при 1873 К сопровождается слабым снижением межфазного натяжения с 1210 до 1150 мДж/м², что обусловлено главным образом снижением когезии металла. Еще более слабое снижение $\sigma_{1,2}$ вызвало введение марганца. При его концентрации 6,1 % (мол.) $\sigma_{1,2}$ снизилось всего на 20 мДж/м². Изменение мольной доли железа в расплавах Fe—V—Si с 50 до 85 % практически не влияло на межфазное натяжение, которое для этих расплавов составило 1230 мДж/м². Адгезия ферросиликохрома к оксидному расплаву CaO—SiO₂—MgO—Al₂O₃ указанного выше состава при 1973 К с возрастанием концентрации кремния сначала убывает с 990 до 745 мДж/м² при

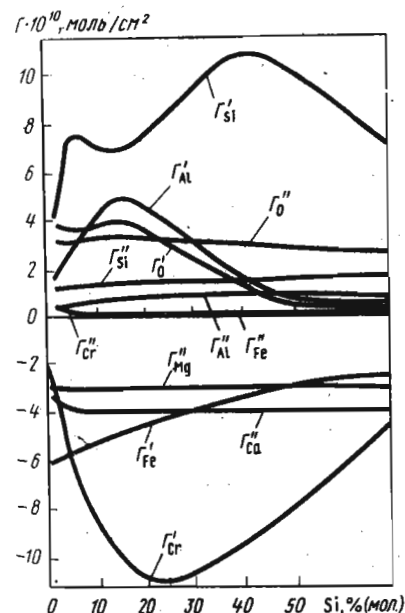


Рис. 5.10. Адсорбции компонентов на границе сплавов Fe—Cr—Si с расплавом CaO—SiO₂—MgO—Al₂O₃ при 1973 К

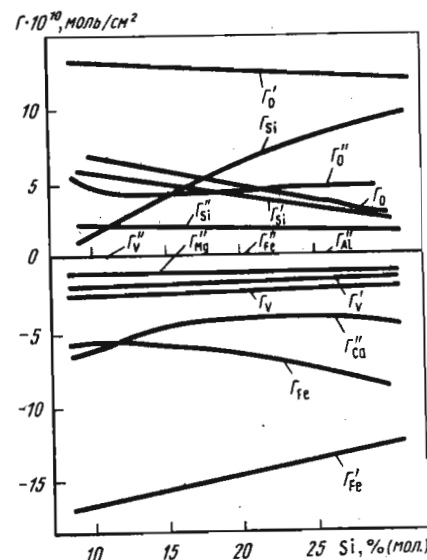


Рис. 5.11. Адсорбции компонентов расплава Fe—V—Si на границе с газом (Γ_i) и со шлаком CaO—SiO₂—MgO—Al₂O₃ со стороны металла (Γ_i') и шлака (Γ_i'') при 1823 К

43,5 % Si, а затем начинает возрастать до 760 мДж/м² при 64,5 % (мол.) Si. Адгезия ферросиликованадия к этим шлакам при 1873 К плавно убывает с повышением содержания кремния с 960 до 850 мДж/м² при 30 % (мол.) Si в сплаве. Введение марганца сопровождается практически линейным снижением адгезии с 940 до 870 мДж/м² при 6 % (мол.) Mn, а железа — ее возрастанием с 870 мДж/м² при 50 % (мол.) Fe до 960 мДж/м² при 85 % Fe. Межфазное натяжение промышленных ферросплавов: феррохрома, ферросиликохрома и ферросиликованадия со шлаком и адгезия этих фаз оказались практически такими же, как и синтетических сплавов по данным [386–397], а по данным [398–400] они несколько занижены.

Результаты определения поверхностных свойств расплавов Cr–Al на границе с исходным шлаком 60 % Al₂O₃, 40 % CaO при 2100 К приведены на рис. 5.12 [395]. Поверхностное натяжение хрома после контакта со шлаком снизилось вследствие поступления кислорода и алюминия с 1540 до 1420 мДж/м². Натяжение исходных образцов Cr–Al, содержащих ≥ 4 % Al и равновесных со шлаком практически совпадает и при дальнейшем повышении концентрации алюминия до 100 % достигает 680 мДж/м². Поверхностное натяжение шлака составило 630 мДж/м² и практически не изменилось при растворении небольших количеств Cr₂O₃.

Межфазное натяжение хрома на границе со шлаком составило 900 мДж/м². При введении алюминия оно сначала возрастает до 950 мДж/м² при 5 % Al и далее снижается до 465 мДж/м² для чистого алюминия. Первоначальное возрастание $\sigma_{1,2}$ обусловлено снижением концентрации кислорода в металле с $9 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %, а далее проявляется

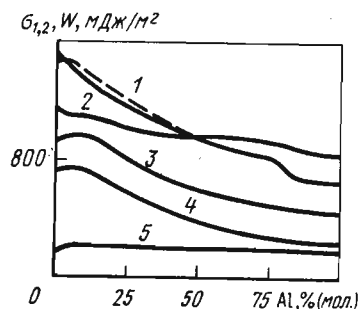


Рис. 5.12. Поверхностные свойства расплавов Cr–Al при 2100 К: 1, 2 — поверхностное натяжение исходного (1) и равновесного (2) металла со шлаком; 3 — межфазное натяжение; 4, 5 — вклад металлической (4) и шлаковой (5) фаз в $\sigma_{1,2}$

капиллярная активность алюминия. Вклад металлического σ' и оксидного σ'' расплавов в межфазное натяжение передают кривые 4 и 5 рис. 5.8. Составляющая σ' для хрома почти в четыре раза превышает вклад оксидной фазы. С увеличением содержания алюминия величина σ' убывает до 265 мДж/м² при 100 % Al. Величина σ'' оказалась близкой к 210 мДж/м² для всех изученных составов, только в отсутствие алюминия в металле она равна 160 мДж/м² вследствие поступления в шлак 0,47 % Cr₂O₃. Изменение адсорбции компонентов с концентрацией алюминия в металлической фазе приведено на рис. 5.9. С появлением содержания алюминия адсорбция кислорода со стороны металла Γ''_O интенсивно убывает практически до нуля. Кислород вытесняется из поверхностного слоя алюминием, адсорбция которого со стороны металла Γ'_{Al} достигает максимального значения $14 \cdot 10^{-10}$ моль/см² вблизи 25 % (мол.) Al и далее убывает до нуля для чистого алюминия. Адсорбция хрома со стороны металлической фазы Γ'_{Cr} отрицательна во всем диапазоне составов, а со стороны шлака Γ''_{Cr} хотя и положительна, но мала. Она составляет от $0,86 \cdot 10^{-10}$ моль/см² для чистого хрома и далее убывает до нуля при 100 % Al. Отрицательна и адсорбция кислорода Γ''_O . Таким образом, в данной системе наибольшей капиллярной активностью на межфазной границе со стороны обеих фаз обладает алюминий.

Сопоставление изотерм адсорбции компонентов и изменений межфазного натяжения позволяет заключить, что первоначальное возрастание $\sigma_{1,2}$ до 5 % Al обусловлено интенсивным уменьшением адсорбции кислорода. Дальнейшее снижение межфазного натяжения вызвано в основном обогащением поверхностного слоя металла алюминием, так как Γ''_O и Γ'_{Al} остаются практически постоянными. Интересно также сопоставление экспериментальной изотермы межфазного натяжения расплавов Fe–Cr — шлак с рассчитанной по уравнениям (5.4)–(5.8) [392]. Коэффициент α' для железа и расплавов Fe–Cr в расчетах принят равным 0,25, а для оксидной фазы в соответствии с уравнением (1.21) $\alpha'' = 0,075$. Концентрации кислорода и алюминия в металлах определены из условий

Таблица 5.4. Межфазное натяжение (мДж/м²) феррохрома на границе со шлаком 60 % Al₂O₃, 40 % CaO при 1923 К

Cr, %	σ'	σ''	$\sigma_{1,2}(\text{расч})$	$\sigma_{1,2}(\text{оп})$	Cr, %	σ'	σ''	$\sigma_{1,2}(\text{расч})$	$\sigma_{1,2}(\text{оп})$
0	920	250	1170	1250	20	840	250	1060	1080
3	890	250	1140	1190	50	660	240	900	950
10	875	250	1125	1125					

равновесия, а кальция принята равной 10⁻⁶ %. Результаты сравнения и вклад каждой фазы (σ' и σ'') в величину $\sigma_{1,2}$ передают данные табл. 5.4. Констатируя удовлетворительное совпадение рассчитанных и опытных величин, видим так же, что металлическая фаза вносит в межфазную энергию в три-четыре раза большую долю, чем оксидная.

В работе [434] сопоставлены определенные экспериментально значения $\sigma_{1,2}$ расплавов Cu-Si на границе со шлаком 45 % (мол.) CaO, 42 % (мол.) SiO₂, 13 % (мол.) Al₂O₃ с рассчитанными по уравнениям (5.3), (5.12), (5.13) (рис. 5.13). Для улучшения совпадения опытных значений с расчетными авторы приняли для металлической фазы $\alpha' = 0,33$, для компонентов оксидного расплава α'' взяли

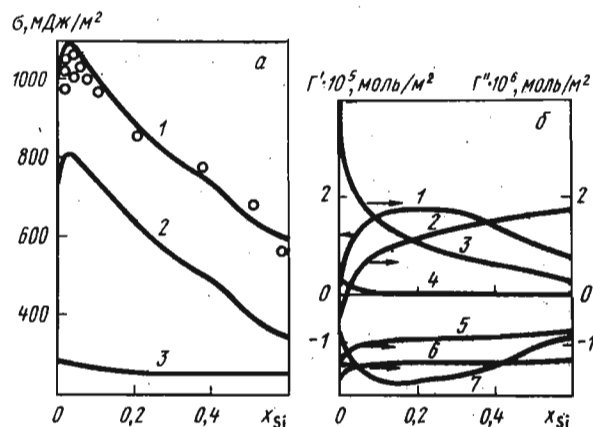
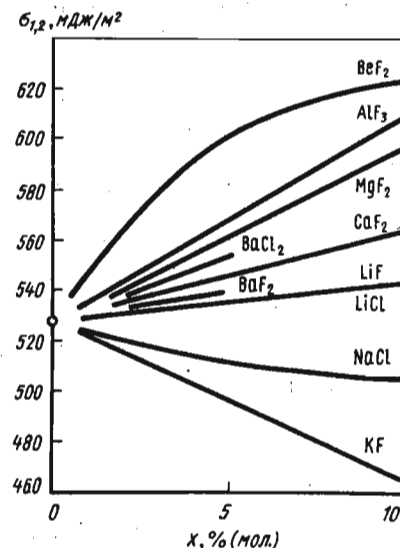


Рис. 5.13. Межфазное натяжение (а) и адсорбции компонентов (б) на границе расплавов Cu-Si со шлаком (исходный мольный состав 45 % CaO; 13 % Al₂O₃; 42 % SiO₂) при 1680 К:

а — точки — опытные данные, линии — расчетные; 1 — межфазное натяжение со стороны металла (2) и шлака (3); б — адсорбция со стороны металла Γ_i' и шлака Γ_i'' ; 1, 2 — Γ_{Si} ; 3, 4 — Γ_O ; 5 — Γ_{Ca} ; 6 — Γ_{Al} ; 7 — Γ_{Cu} .

Рис. 5.14. Влияние компонентов на межфазное натяжение алюминия с электролитом, содержащим 28,6 % AlF₃, 71,4 % NaF, 12 % Al₂O₃ при 1273 К



такими же, как и в предыдущих расчетах. На рис. 5.13 приведены также составляющие межфазного натяжения со стороны металла σ' и шлака σ'' . Как и в предыдущих системах, кривая σ' передает характерные особенности изотермы $\sigma_{1,2}$ и расположена практически эквидистантно ей. Составляющая σ'' оксидной фазы изменяется слабо (от 280 до 250 мДж/м²) и расположена гораздо ниже σ' . На рис. 5.14 приведены результаты расчета адсорбции компонентов (вариант $\Gamma_i^{(n)}$ — Гуггенгейма) со стороны металлической Γ_i' и оксидной Γ_i'' фаз. Кремний и кислород со стороны обеих фаз адсорбируются на границе металл-шлак положительно, а медь — отрицательно. Адсорбция компонентов со стороны металла примерно на порядок больше, чем со стороны оксидной фазы. Адсорбция кальция и алюминия на межфазной границе имеет сравнительно небольшие отрицательные значения.

Граница раздела сульфидных расплавов с оксидными

Леонтьева по размерам застывшей капли впервые определила межфазное натяжение сульфида железа на границе со шлаком 50 % SiO₂, 23 % CaO; 17 % Al₂O₃ и 10 % MgO. Оно оказалось равным 140 мДж/м². Для поверхности раздела расплавленных сульфидов (Cu₂S-FeS) со шлаком 36 % SiO₂; 5 % CaO; 7 % Al₂O₃; 49 % FeO) И.Т.Срывалин, О.А.Есин и Ю.П.Никитин применили [401] метод рентгенофлуоресценции капли. При замене Cu₂S на FeS значения $\sigma_{1,2}$ при 1523 К плавно уменьшаются от 160 до 65 мДж/м². Близкие результаты несколько позднее [402] получил А.В.Ванюков и В.Я.Зайцев

(соответственно 165 и 47 мДж/м²). С увеличением содержания серы в медном штейне от 20,9 до 25,3 % межфазное натяжение при этой температуре снизилось со 100 до 83 мДж/м². Оно оказалось также чувствительным к изменению состава шлака; введение до 8 % (мол.) Fe₃O₄, Na₂O или ZnO обусловило снижение значений $\sigma_{1,2}$ соответственно до 74, 56 и 45 мДж/м² [402]. Такие малые значения межфазного натяжения являются следствием прежде всего относительно небольшой когезии сульфидных расплавов ($\sigma_{\text{Cu}_2\text{S}} = 390$ мДж/м², $\sigma_{\text{FeS}} = 350$ мДж/м²) и значительной адгезии их к шлаку (~ 600–750 мДж/м²). Последняя обусловлена близким строением и особенно полярным характером связей в сульфидной и оксидной фазах. Сульфид никеля, имеющий несколько большую когезию ($\sigma_{\text{Ni}_3\text{S}_2} = 460$ мДж/м²) обладает большим межфазным натяжением со шлаком (~ 440 мДж/м² [403]). В никелевых штейнах сера также межфазно активна, как и в медных. Изотермы межфазного натяжения Ni₃S₂–Cu₂S и Ni₃S₂–FeS являются плавными ниспадающими кривыми (см. рис. 4.3). Не останавливаясь на других опытных данных, относящихся к границе штейнов со шлаками, которые приведены в работе [402], отметим, что большой опытный материал в этих системах аналитически еще не обработан.

Граница раздела металлов с соевыми расплавами

В 1913 г. Лоренц измерил [407] межфазное натяжение свинца на границе смесями хлоридов свинца и калия и пришел к выводу, что оно снижается с повышением концентрации PbCl₂ в солевой фазе и с повышением температуры. С современных позиций [уравнения (5.12) и (5.16)] эти результаты легко понять, если учесть, что коэффициент распределения свинца между фазами ближе к 1, чем калия, и с повышением температуры, вследствие более полной взаимной растворимости фаз, асимметрия силового поля на межфазной границе снижается. Позднее определенную информацию об изменении межфазного натяжения с составом металлической и солевой фазы получили С.В.Карпачев, А.Г.Стромберг [404, 405], В.А.Кузнецов [406]. Ниже рассмотрены лишь некоторые более поздние работы, в которых вскрывается влияние составов фаз и температуры на межфазное натяжение, адсорбции компонентов и на адгезию распла

вов. Межфазное натяжение алюминия и его сплавов с медью (30 % Cu) на границе с расплавленными солями определяли А.Д.Герасимов и А.И.Беляев [408]. Композиции солей ими подбирались близкими к составу электролита промышленных

вани. Основу электролита составляла система NaF–AlF₃+ + Al₂O₃ с добавлением других компонентов. Результаты, полученные ими методом максимального давления в капле, приведены на рис.5.15. При 1273 К межфазное натяжение алюминия с исходным расплавом [71,4 % (мол.) NaF; 28,6% (мол.) AlF₃ и 12 % (мол.) Al₂O₃] составляет 530 мДж/м². Оно меньше поверхностного на границе с газом примерно на 200 мДж/м². Из добавляемых компонентов только KF и NaCl обусловили снижение $\sigma_{1,2}$, а остальные (BeF₂, AlF₃, MgF₂, CaF₂, LiF и LiCl) вызывали его возрастание.

Считается, что состав металла при всех добавках не изменяется, авторы качественно связали полученные результаты с изменением энергии межчастичных связей на единицу поверхности внутри электролита ($\Delta\sigma_2$) и с металлом (ΔW_a), т.е. допустили, что $\Delta\sigma_{1,2} = \Delta\sigma_2 - \Delta W_a^{(3)}$ [408]. Частичная замена катионов исходного расплава более сильными вызывает повышение когезии ($\Delta\sigma_2 > 0$), превосходящее снижение адгезии (ΔW_a), вследствие чего межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ возрастает. При одинаковых катионах замена аниона другим, более сильным, слабее сказывается на значениях σ_2 , чем адгезии, что вызывает снижение $\sigma_{1,2}$. Однако желательна проверка некоторых результатов работы [408]. Например, введение в расплав катионов алюминия путем замены NaF на AlF₃, по данным авторов, вызвало снижение межфазного натяжения, что согласуется, в частности, с выводами уравнения (5.16). Простое добавление его к исходному расплаву сопровождалось интенсивным возрастанием $\sigma_{1,2}$, что трудно понять без анализа системы в состоянии равновесия. Подобное же влияние AlF₃ авторы обнаружили в сплавах Al–Cu,

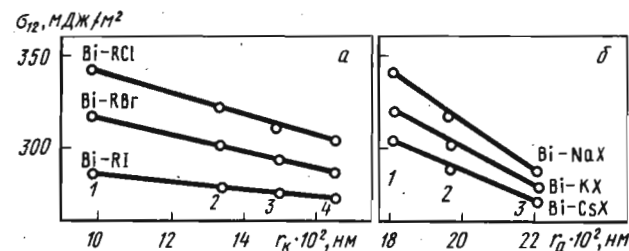


Рис. 5.15. Зависимость межфазного натяжения висмута на границе с расплавленными галогенидами щелочных металлов в точках нулевого заряда от размеров катионов (а) и анионов (б) при 1100 К:
а – R; 1 – Li⁺; 2 – K⁺; 3 – Rb⁺; 4 – Cs⁺; б – X; 1 – Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻

контактирующих с криолитом и 60 % BaCl_2 , при 1073 К. Абсолютные величины $\sigma_{1,2}$ в опытах с медью оказались заметно больше предыдущих, по-видимому, вследствие повышения когезии металлической фазы.

В работе [409] при 1023 К определено межфазное натяжение сплавов алюминия с магнием на границе с соевым расплавом (эквимольная смесь $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} + 15\% \text{MgCl}_2$). Поверхностное натяжение соли оказалось равным 98 мДж/м², а другие характеристики следующими, мДж/м²:

Mg, %	—	25	50	75	100
σ_1	882	643	566	535	570
σ_2	753	565	493	481	417
W_a	227	176	171	152	251

С повышением концентрации магния в сплаве межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ плавно уменьшается, а поверхностное σ_1 и адгезия фаз W_a проходят через минимум вблизи 75 % Mg. Добавление к чистому магнию при 1073 К до 2,5 % Се сопровождалось снижением σ_1 до 550 и возрастанием $\sigma_{1,2}$ до 513 мДж/м², а при введении таких же количеств неодима поверхностное натяжение составило 540, а межфазное 500 мДж/м².

Более систематические исследования межфазного натяжения свинца, индия и висмута с расплавами галогенидов щелочных металлов выполнены в работах [410–412]. Их результаты обсуждены в гл. 6 вместе с рассмотрением электрокапиллярных явлений, здесь только заметим, что межфазное натяжение в изученных системах близко к поверхностному натяжению металлов на границе с насыщенным паром (рис. 5.16).

Адгезия галогенидов щелочных металлов к висмуту, индию и другим изученным металлам сравнительно невелика (120–150 мДж/м²).

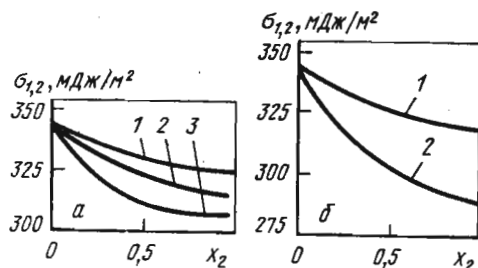
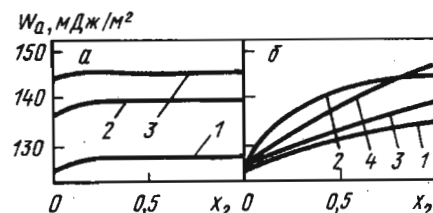


Рис. 5.16. Межфазное натяжение висмута на границе с хлоридами щелочных металлов в точках нулевого заряда при 1100 К:
а — $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (1); $\text{NaCl} + \text{RbCl}$ (2); $\text{NaCl} + \text{CsCl}$ (3); б — $\text{NaCl} + \text{NaBr}$ (1); $\text{NaCl} + \text{NaI}$ (2)

Рис. 5.17. Адгезия висмута к галогенидам щелочных металлов в точках нулевого заряда при 1100 К:
а — $\text{NaCl} + \text{CsCl}$ (1); $\text{NaBr} + \text{CsBr}$ (2); $\text{NaI} + \text{CsI}$ (3); б — $\text{NaCl} + \text{NaBr}$ (1); $\text{NaCl} + \text{NaI}$ (2); $\text{CsCl} + \text{CsBr}$ (3); $\text{CsCl} + \text{CsI}$ (4)



Переход от меньших значений W_a к большим имеет место при замене хлоридов бромидом и далее иодидами, т.е. с повышением поляризуемости анионов. Замена одного катиона щелочного металла другим при общем анионе значительно слабее сказывается и на адгезии, чем соответствующая замена анионов (рис. 5.17), что, по-видимому, связано с экранирующим действием последних. При переходе от галогенидов щелочных металлов к галогенидам двух- и трехвалентных адгезия фаз заметно возрастает. Например, адгезия свинца к ZnCl_2 при 673 К составляет 220 [413], а к смеси 70 % (мол.) $\text{NaCl} + 30\%$ (мол.) VCl_3 при 1080 К близка к 250 мДж/м² [414].

В.К.Щербakov и С.И.Кузнецов [415] определили межфазное натяжение алюминия, свинца, олова и цинка на границе с расплавленными щелочами. В опытах с алюминием был применен метод выдавливания капли, а с остальными металлами — рентгенофлюоресценция. Полученные авторами значения $\sigma_{1,2}$ на границе с NaOH приводятся ниже:

Металл	Al	Pb	Sn	Zn
T, К	943	873	873	823
$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	21	338	302	153

Для алюминия с KOH и LiOH при 943 К они составили, соответственно, 22 и 4 мДж/м². Анализ этих результатов также затрудняется отсутствием сведений о концентрациях соответствующих металлов в щелочах. Не исключена возможность, что они являются динамическими, так как исходные системы далеки от равновесия.

Границы раздела расслаивающихся металлических расплавов

Свойства границ раздела расслаивающихся металлов интересны не только в научном отношении, но необходимы для реше-

ния ряда технических задач: разработки новых материалов закалкой соответствующих эмульсий, оценки межкристаллитной прочности металлов, анализа надежности биметаллических сочленений и др. Однако исследованы они сравнительно слабо из-за экспериментальных трудностей. Первые определения межфазного натяжения на границе расслаивающихся металлов выполнены П.В.Гельдом и С.К.Чучмаревым [416]. По размерам застывшей капли они приблизительно оценили $\sigma_{1,2}$ для поверхности свинца с цинком в 128 мДж/м². Добавление в систему 0,7 % Na, растворяющегося в обеих фазах, привело к ее снижению почти до нуля.

Позднее для определения $\sigma_{1,2}$ была применена методика [342], основанная на измерении поверхностных натяжений соприкасающихся расплавов и угла контакта между ними. Этим методом к настоящему времени измерено межфазное натяжение на границе ряда взаимно насыщенных расслаивающихся металлов: Fe–Ag, Co–Ag, Ni–Ag [423], Fe–Sn [417], а также исследовано его изменение при введении в систему Fe–Ag третьего компонента: C [418], Si [419], Mn [420], Cu [421], Ni [342], Al [422]. Углы смачивания расплавами на основе серебра, железа, никеля, кобальта и сплавов на их основе малы: в системе Fe–C–Ag они составили 10° и практически не изменялись с концентрацией углерода, а в остальных — снижались при добавлении третьего компонента почти до нуля. Поскольку косинусы таких углов близки к 1, то согласно уравнению (5.41) $\sigma_{1,2} \approx \sigma_1 - \sigma_2$, т.е. для большинства изученных металлических систем с достаточным приближением применимо правило Антонова.

Межфазное натяжение на границе взаимно насыщенных фаз железа с серебром при 1823 К составило 950, а с оловом при 1473 К 49 мДж/м². Для кобальта и никеля с серебром при 1773 К оно равно соответственно 880 и 210 мДж/м². Здесь выявляется общая зависимость, соответствующая уравнению (5.16), что с увеличением взаимной растворимости фаз $\sigma_{1,2}$ уменьшается.

Влияние третьего компонента на межфазное натяжение в системе Fe–Ag иллюстрирует рис. 5.18, где для сравнения приведены значения поверхностного натяжения взаимно насыщенных фаз. В частности, введение в железо до 19 % (мол.) C не влияет заметно на смачивание его серебром и вызывает линейное снижение межфазного натяжения с 1040 до

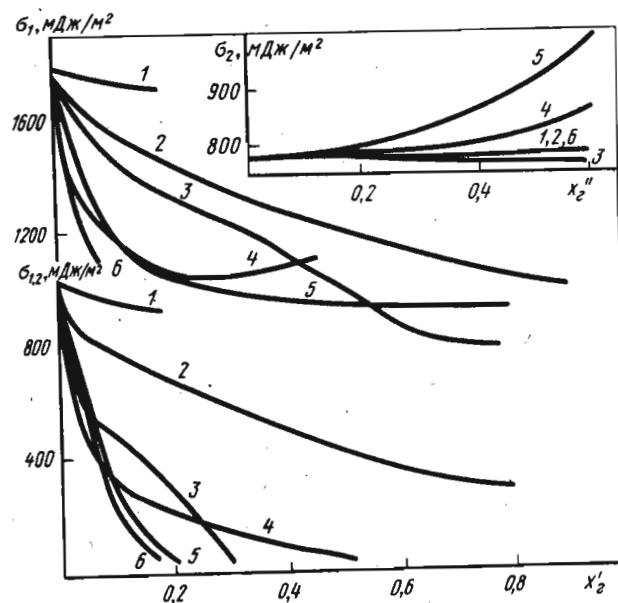


Рис. 5.18. Влияние компонентов на межфазное натяжение железа на границе с серебром при 1823 К: x_1^2 и x_2^1 — мольные доли, соответственно, в железе и в серебре; 1 — C; 2 — Ni; 3 — Si; 4 — Mn; 5 — Cu; 6 — Al

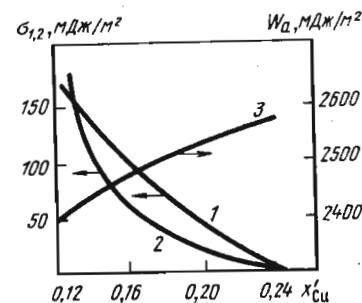
940 мДж/м². Изотерму межфазного натяжения описывает уравнение типа Шишковского: $\sigma_{1,2} = 1040 - 960 \lg(1 + 1,3x_C)$. При введении первых 50 % никеля угол смачивания железа серебром снижается до 2°, дальнейшее изменение его не выявляется. Межфазное натяжение при 1823 К монотонно снижается, достигая 190 мДж/м² при концентрации железа, стремящейся к 0. Снижение межфазного натяжения от введения меди и алюминия оказывается еще более сильным. Величина $\sigma_{1,2}$ достигает 20 мДж/м² при 20 % (мол.) Cu и 230 при 12 % (мол.) Al. Рассмотрение этих результатов позволяет установить ряд интересных особенностей. Прежде всего, снижение межфазного натяжения с концентрацией третьего компонента проявляется тем интенсивнее, чем выше его растворимость в обеих фазах и чем ближе к 1 коэффициент распределения. В частности, углерод ограниченно растворим в железе и обладает ничтожной растворимостью в серебре, в соответствии с чем он вызывает сравнительно слабое снижение

межфазного натяжения. Остальные компоненты в железе растворимы неограниченно, а в серебре их растворимость при 1773 К увеличивается от 3 % у никеля, до 55 % — у марганца и 100 % — у меди, кремния и алюминия, поэтому с повышением концентрации никеля межфазное натяжение снижается сильнее, чем при таких же концентрациях углерода, от введения марганца оно снижается еще сильнее, а при введении других компонентов снижается практически до 0 при 40 % (мол.) Cu, 35 % (мол.) Si и 30 % (мол.) Al.

Сравнивая изотермы межфазного натяжения на границе расслаивающихся металлов с изотермами поверхностного натяжения взаимно насыщенных фаз, отметим следующее: поверхностное натяжение серебра σ_2 , равное 780 мДж/м² при 1823 К, практически не изменяется после контакта с железом, насыщенным углеродом, никелем, алюминием или кремнием и заметно возрастает после контакта с расплавами Fe-Mn (до 850 мДж/м² при 60 % Mn) и Fe-Cu (до 900 мДж/м²) при 60 % Cu в серебре. Межфазное натяжение железа, насыщенного серебром, в присутствии третьего компонента снижается с повышением концентрации последнего гораздо интенсивнее, чем в соответствующих бинарных расплавах. Например, введение 10 % (мол.) никеля, меди и алюминия вызывает снижение поверхностного натяжения железа соответственно на ~30, ~300 и ~200 мДж/м², тогда как в этих же расплавах, насыщенных серебром, снижение σ_1 равно соответственно 150, 430 и 780 мДж/м². Сказанное в согласии с растворимостью серебра в соответствующих бинарных расплавах Fe-Me (Me: Ni, Mn, Cu, Si, Al) свидетельствует о его сравнительно высокой капиллярной активности на границе с газом. С увеличением связи вводимого в систему компонента Me с серебром возрастает растворимость в железе серебра при данной концентрации Me и вследствие его высокой капиллярной активности возрастает интенсивность снижения σ_1 .

Поскольку в изученных системах приближенно соблюдается соотношение $\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2$ и σ_2 слабо изменяется с концентрацией третьего компонента, то изотермы σ_1 и $\sigma_{1,2}$ идут практически эквидистантно. Различие в их поведении заметно лишь в системе Fe-Cu-Ag_{нас}. Из сказанного следует, что адгезия серебра (рис. 5.19) к фазе на основе железа практически не изменяется с составом расплавов

Рис. 5.19. Межфазное натяжение (1, 2) и адгезия расплавов (3) в системе Fe-Cu-C при 1823 К:
1 — рассчитанные значения; 2 — экспериментальные



Fe-C-Ag, очень слабо (с 1540 до 1560 мДж/м²) увеличивается с концентрацией третьего компонента в системах Fe-Ni-Ag, Fe-Al-Ag, Fe-Mn-Ag, Fe-Si-Ag. Существенно увеличение адгезии только с концентрацией меди [до 2000 мДж/м² при 40 % (мол.) Cu], т.е. несмотря на отсутствие взаимной растворимости, прочность связей поверхностных атомов серебра с атомами железа и углерода лишь немногим слабее одноименных взаимодействий Ag-Ag, что свидетельствует об определяющей роли электронного взаимодействия металлов. В системах, содержащих в фазе на основе железа серебро, адгезия расплавов практически совпадает с когезией серебра, и только введение меди, неограниченно растворимой в серебре и существенно повышающей его натяжение, вызывает интенсивное возрастание адгезии фаз. Расчет адсорбции компонентов по модельнотермодинамическим уравнениям (5.29) и (5.30) показывает, что на границе железа с газом она близка к адсорбции на границе с серебром. Только в системе Fe-Si-Ag адсорбция кремния и серебра со стороны железа заметно меньше (~ на 10–15 %), чем на поверхности с газом, вследствие отеснения их атомами железа с большими энергиями связи.

В расплавах Fe-Cu-Ag и Fe-Al-Ag концентрация серебра на межфазной границе, как и на поверхности с газом, существенно превышает его растворимость в объемах фаз, определенную экспериментально [424]. На межфазной границе с железом в расплавах Fe-Cu-Ag, Fe-Al-Ag и Fe-Si-Ag положительно адсорбируется со стороны серебра не только добавляемый компонент (Cu, Al, Si), но и железо. Последнее обусловлено сравнительно слабым взаимодействием атомов железа с атомами серебра в объеме расплава и более

сильным притяжением их пограничными атомами железа. С повышением температуры возрастает взаимная растворимость компонентов, становясь неограниченной выше купола несмешиваемости. В соответствии с этим снижается до 0 и межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$, но проследить количественно за этими изменениями в расплавах Fe—Me—Ag затруднительно вследствие высокого давления паров серебра при температурах > 1823 К. К настоящему времени определены углы смачивания железа и никеля серебром и рассчитана адгезия фаз при небольших перегревах над точками плавления тугоплавких металлов, соответственно 1823 и 1773 К и при 1233 К, когда серебро жидкое, а железо и никель твердые. В частности, углы смачивания подложек из железа и никеля при 1233 К составили 17 и 4°, а адгезия к ним серебра, соответственно 1730 и 1770 мДж/м², что почти на 200 мДж/м² превышает адгезию этих фаз при 1823 К.

Более подробно изучено влияние температуры на межфазное натяжение в системе Fe—Sn [417]. В этой системе в твердом состоянии известны интерметаллиды Fe_xSn_y, отражающие более прочное притяжение разноименных частиц по сравнению с одноименными, тогда как в жидком состоянии выявлена сравнительно широкая область расслаивания, свидетельствующая об относительно слабых связях разноименных атомов. Область несмешиваемости двух расплавов в этой системе простирается от 31 до 75 % (мол.) Sn при 1403 К и завершается куполом при 1903 К. Значения поверхностного натяжения взаимно насыщенных расплавов на основе железа (фаза') и на основе олова (фаза'') и межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ при различных температурах приведены в табл. 5.5, в которой даны также значения поверхностных концентраций олова на межфазной границе со стороны обоих расплавов при равновесии и адгезии фаз W_a . Углы смачивания фазы на основе железа расплавами на основе олова составили 1–3°. Значения межфазного натяжения в этой системе невелики (до 50 мДж/м²). Причем сравнительно слабое изменение взаимной растворимости фаз до 1673 К обуславливает незначительное изменение межфазного натяжения (49–43 мДж/м²). Более быстрое смыкание двухфазной области при дальнейшем повышении температуры приводит к уменьшению $\sigma_{1,2}$ вплоть до 0. Небольшое повышение экспериментально найденных значений

Таблица 5.5. Свойства границ раздела равновесных расплавов в системе Fe—Sn

T, К	Sn ^{*1} , % (мол.)	$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	$\sigma_{2,2}$, мДж/м ²	$\sigma_{1,2}^{*2}$, мДж/м ²	Поверхностные концентрации ^{*1} , % (мол.)	W_a , мДж/м ²
1403	32/69	509	470	39/23	40/64	940
1473	33/67,5	512	463	49/23	41/62	926
1573	35,5/65,5	510	462	48/23	43/60	924
1673	37,5/62,5	508	465	43/23	45/58	930
1773	41,0/59,5	499	467	32/19	47/55	934
1873	46,0/53,5	489	477	12/15	49/52	954
1903	50,0/50,0	480	480	0/0	50/50	960

*1 Числитель — для фазы', знаменатель — для фазы''.

*2 Числитель — опытные данные, знаменатель — расчетные.

$\sigma_{1,2}$ при нагреве до 1473 К, по-видимому, вызвано десорбцией капиллярно-активных компонентов. Значения межфазного натяжения, рассчитанные приближенно по уравнению (5.16), как и опытные, невелики. Адгезия фаз с температурой изменяется мало и составляет 925–960 мДж/м². Оценка поверхностных концентраций по модельно-термодинамическому уравнению показала, что со стороны железа на межфазной границе капиллярно-активно олово, а со стороны олова — железо, хотя оно инактивно на поверхности олова с газом. Обусловлено последнее, как и в системе Fe—Ag, более интенсивным притяжением пограничных атомов железа по сравнению с атомами олова металлической фазой на основе железа.

При затвердевании железа углы смачивания его оловом также близки к 0 и адгезия фаз (940 мДж/м²) сохраняет практически такое же значение, как в расплавах. Интересно влияние углерода на межфазное натяжение и адгезию расплавов в системе Fe—Cu. Эти металлы характеризуются полной взаимной растворимостью в исходном состоянии. Добавление в систему углерода, имеющего ограниченную растворимость в железе и ничтожно малую в меди, приводит к образованию двухфазной области. По мере увеличения содержания углерода снижается взаимная растворимость фаз и, соответственно, изменяются характеристики межфазной границы (см. рис. 5.19) [435]. Межфазное натяжение плавно уменьшается

по мере сближения составов расплавов от 160 мДж/м² при содержании меди в фазе на основе железа 12,7 % (мол.) до нуля в критической точке [~ 26 % (мол.) Cu]. Причем опытная кривая 1 расположена выше рассчитанной по уравнению (5.16). Поверхностные концентрации компонентов, вычисленные по модельно-термодинамическому уравнению, приведены ниже:

Фаза на основе железа				Фаза на основе меди			
x'_{Cu}	x'_C	$(x^{\omega}_{Cu})'$	$(x^{\omega}_C)'$	x''_{Fe}	x''_C	$(x^{\omega}_{Fe})''$	$(x^{\omega}_C)''$
0,127	0,068	0,226	0,043	0,199	0,001	0,327	0,002
0,155	0,046	0,217	0,035	0,415	0,005	0,513	0,008
0,193	0,033	0,227	0,028	0,590	0,010	0,635	0,012

В фазе на основе железа его концентрации на межфазной границе ниже, чем в объеме расплава, а в фазе на основе меди ее концентрации в поверхности и в объеме расплава близки. Железо, инактивное в меди на границе с газом, обладает заметной капиллярной активностью с ее стороны на границе с железом. Содержание углерода в поверхностных слоях обеих фаз невелико. При этом в фазе на основе железа его адсорбция отрицательна, что обусловлено повышенным содержанием меди в поверхностном слое, с которой связь атомов углерода слаба. В фазе на основе меди углерод капиллярно-активен благодаря повышенной энергии связи с железом. Адгезия расплавов (см. рис. 5.19, кривая 3), возрастает по мере приближения к критической точке и немногим отличается от когезии фазы на основе меди. В системе Zn—Pb при 701 К значение $\sigma_{1,2}$ оказалось равным 92 мДж/м² [425]. Введение в систему олова сопровождалось снижением межфазного натяжения, которое при $x_{Sn}/(x_{Sn} + x_{Pb}) = 0,7$ характеризуется данными, приведенными ниже.

x_{Sn}	0	0,015	0,030	0,075	0,14	0,19
$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	92	70	50	34	12	4

Для границы взаимно насыщенных расплавов Pb—Al $\sigma_{1,2} = 106$ мДж/м² при 1013 К [426].

Таким образом, для границы раздела расслаивающихся металлов характерна высокая адгезия, приближающаяся к когезии металла с более слабыми силовыми полями, как

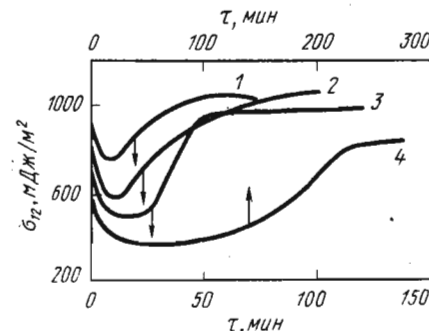
следствие этого (при заметной взаимной растворимости) низкие значения межфазного натяжения и хорошее смачивание.

Динамические значения межфазного натяжения

Рассмотренные в предыдущих разделах значения поверхностного и межфазного натяжения относятся в основном к условиям равновесия фаз. В отсутствие равновесия, когда имеет место направленный переход вещества через границу раздела, динамические значения натяжения в различных системах [348, 355, 428—429] оказываются значительно меньшими тех, которые соответствуют равновесию $\sigma_{ст}$. Так, по данным [375] межфазное натяжение стали ШХ15 на границе с карбидным шлаком в период перехода углерода из шлака в металл снизилось с 1260 мДж/м² до очень малых значений, при которых капля почти полностью растекалась. По мере дальнейшего приближения системы к равновесию оно стало возрастать и к концу второго часа достигло 500 мДж/м². В опытах [428] подобное уменьшение динамических значений $\sigma_{1,2}$ зафиксировано при переходе серы из чугуна в шлак. К концу перехода оно возросло от нескольких единиц до 820 мДж/м². Изменение кинетических кривых межфазного натяжения при различном исходном содержании серы в железе и чугуне иллюстрирует (рис. 5.20) (кривые 1—4) [430].

При анализе динамических значений σ интересно рассмотреть два случая, когда переход осуществляется в кинетическом или диффузионном режимах. В первом случае пограничные слои обеих фаз находятся в равновесии с объемом, и различие химических потенциалов $\Delta\mu_i = \mu'_i - \mu''_i$; i -го компо-

Рис. 5.20. Изменение со временем межфазного натяжения расплавов Fe—S (1, 4) и Fe—C_{нас}—S (2, 3) со шлаком состава 40 % SiO₂; 40 % CaO; 20 % Al₂O₃: 1 — 0,5 % S (1823 К); 2 — 1,1 % S (1723 К); 3 — 0,42 % S (1723 К); 4 — 8,3 % S (1823 К)



нента приходится на границу раздела. Во втором случае пограничные слои обеих фаз близки к равновесию, однако концентрации компонентов в одной или обеих фазах не соответствуют равновесию с объемом. В смешанном режиме градиент химического потенциала может быть обусловлен частично отсутствием равновесия между объемом расплава и пограничным слоем, частично — между поверхностными слоями контактирующих фаз.

А.А.Жуховицкий, В.А.Григорян и Е.Михалик [431—432] рассмотрели первый случай, применив к описанию динамических величин $\sigma_{\text{дин}}$ термодинамику необратимых процессов. Допустив, что на части поверхности, разделяющей две фазы, имеет место переход компонента из одной среды в другую со скоростью J_1 (поток 1), тогда на той части, где нет перехода, произойдет увеличение поверхности раздела (поток 2: $J_2 = d\omega/d\tau$), вследствие изменения поверхностного натяжения (термодинамическая сила 2):

$$\Delta\sigma = \sigma_{\text{ст}} - \sigma_{\text{дин}} \quad (5.43)$$

В результате поток J_1 определяется не только разностью химических потенциалов переходящего компонента в обеих фазах $\Delta\mu_1$ (термодинамическая сила 1 при $T = \text{const}$), но и изменением поверхности. На этом основании авторы работы [432] записали уравнения Онзагера в виде:

$$\begin{cases} J_1 = L_{1,1}\Delta\mu + L_{1,2}\Delta\sigma \\ J_2 = L_{2,1}\Delta\mu + L_{2,2}\Delta\sigma \end{cases} \quad (5.44)$$

Соотношение между коэффициентами $L_{i,j}$ они определили из следующих условий: если $\Delta\mu = \text{const}$, то $J_2 = 0$ и $\Delta\sigma/\Delta\mu = L_{2,1}/L_{2,2}$, а в отсутствие перехода ($\Delta\mu = 0$) отношение:

$$(J_1/J_2)_{\Delta\mu=0} = L_{1,2}/L_{2,2} = M, \quad (5.45)$$

где величина M , названная *числом поверхностного переноса*, характеризует количество вещества, перешедшего через единицу поверхности при $\Delta\mu = 0$. Тогда

$$\Delta\sigma = M\Delta\mu. \quad (5.46)$$

Из равенства (5.46) следует, что химический процесс вызывает изменение межфазного натяжения, когда $M \neq 0$. Одной из возможных причин снижения σ , по мнению авторов, может быть образование промежуточного соединения, капиллярно-активного по отношению к исходным веществам и продуктам, причем концентрация этого соединения должна быть не слишком мала. Такой эффект авторы работ [431, 432] наблюдали, например, при окислении карбида кальция из шлака 39,4 % CaO, 39,4 % SiO₂, 19,7 % Al₂O₃, 1,5 % CaC₂ кислородом газовой фазы в кинетическом режиме. Когда скорость перехода компонента лимитируется диффузией в одной из фаз, то величина $\Delta\mu$, входящая в уравнения (5.44), связана с градиентом концентрации c_i уравнением Фика:

$$\Delta\mu = -D\omega \text{grad } c_i. \quad (5.47)$$

Такой случай, рассмотренный в работе [433], имеет место, например, при переходе серы из железа, обогащенного серой, или чугуна в шлак (см. рис. 5.20). Через некоторое время с начала процесса пограничный слой шлака, обогащаясь серой, приходит в равновесие с металлом. Межфазное натяжение слишком обогащенных серой слоев мало. В стационарном режиме поток $J_2 = 0$, а поток $J_1 = D_i\omega \text{grad } c_i$, где ω — площадь поверхности контакта в момент времени τ . Подставляя значения потоков J_1 и J_2 в уравнения (5.44) и разрешая их относительно $\Delta\sigma_{1,2}$, имеем:

$$-\Delta\sigma_{1,2} = (L_{1,1}/L_{1,2})\Delta\mu - (D\omega/L_{1,2})\text{grad } c; \quad (5.48)$$

$$-\Delta\sigma_{1,2} = (L_{2,1}/L_{2,2})\Delta\mu. \quad (5.49)$$

Исключив из этих соотношений величину $\Delta\mu$, получим:

$$-\Delta\sigma_{1,2} = [L_{2,1}/(L_{1,1}L_{2,2} - L_{1,2}L_{2,1})]D\omega \text{grad } c, \quad (5.50)$$

т.е. в данном случае снижение межфазного натяжения пропорционально градиенту концентрации веществ в диффузионном слое шлака. Из уравнения (5.49) легко раскрывается и

смысл отношения $L_{2,1}/L_{2,2} = -\Delta\sigma_{1,2}/\Delta\mu = G$. Оно равно адсорбции переходящего компонента на межфазной границе. Приведенные уравнения (5.46) и (5.50) раскрывают причины, обуславливающие отличие динамических значений σ от статических, и качественно характеризуют влияние отклонения системы от равновесия на изменение поверхностного натяжения. В частности, с повышением интенсивности перехода компонентов большим значениям $\Delta\mu$ согласно равенствам (5.46) и (5.50) соответствуют относительно высокие величины $\Delta\sigma$ и малые $\sigma_{\text{дин}}$ [уравнение (5.43)]. По мере приближения систем к равновесию $\Delta\mu \rightarrow 0$ и $\sigma_{\text{дин}} \rightarrow \sigma_{\text{ст}}$. Применение этих уравнений для количественных расчетов встречает затруднения, связанные не только с отыскиванием соответствующих коэффициентов L_{ij} , но и с неизбежным наложением на рассматриваемый процесс перехода других компонентов. В смешанном режиме оказывается влияние обеих рассмотренных причин.

Глава 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦ РАЗДЕЛА МЕТАЛЛОВ С ОКСИДНЫМИ И СОЛЕВЫМИ РАСПЛАВАМИ

При контакте металлов с электролитами, в частности, с оксидными и солевыми расплавами, в первое время имеет место неэквивалентный переход ионов из одной фазы в другую. Вследствие этого на поверхности металла появляется избыток зарядов одного знака, а в пограничном слое электролита — противоположного. Заряженная поверхность металла преимущественно адсорбирует из электролита ионы противоположного знака. Отмеченные причины обуславливают формирование на границе раздела двойного электрического слоя, который уподобляют заряженному конденсатору. Одна обкладка его обычно находится на поверхности металла, а другая — в пограничном слое электролита. При избытке зарядов одного знака в металле и другого в оксидном или солевом расплаве возникает разность электростатических потенциалов между этими фазами. Обозначая потенциалы металла ψ' и электролита ψ'' , запишем:

$$\psi' - \psi'' = \varphi. \quad (6.1)$$

Величину φ называют *электродным потенциалом*. Изменение плотности заряда q в двойном электрическом слое влияет на значения потенциала φ и межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$. Поскольку электродный потенциал металла сравнительно легко фиксировать относительно какого-либо электрода сравнения и изменять за счет внешнего источника тока, то обычно его принимают за независимый параметр и рассматривают влияние φ на межфазное натяжение и плотность заряда. Нередко вместо электродного потенциала φ учитывают его отклонение под действием тока от равновесного значения φ_p , называемое *поляризацией*:

$$\eta_e = \varphi - \varphi_p. \quad (6.2)$$

Процессы взаимодействия металла со шлаком или другим электролитом (адсорбция, перенос частиц через границу, десорбция) протекают в двойном электрическом слое, поэтому строение и свойства этого слоя играют определяющую роль в кинетике электродных процессов.

6.1. Электрокапиллярные кривые и их анализ

Электрокапиллярной кривой (ЭКК) называют график, выражающий зависимость межфазного натяжения от потенциала или поляризации металла. Исследования ЭКК ртути в водных растворах солей, проведенные Липпманом (1873 г.), Гуи (1916 г.) и затем успешно развитые в трудах А.Н.Фрумкина, Грэма и других исследователей на ртути и амальгамах [440], позволили создать основы современной теории двойного электрического слоя [441–442]. В расплавленных солях первые ЭКК были получены С.В.Карпачевым и А.Г.Стромбергом в 1936 г. [443] и затем на большом числе металлических систем исследованы В.А.Кузнецовым и соавторами [444–450]. Влияние состава солевой фазы на смещение ЭКК изучено В.П.Степановым, М.В.Смирновым, А.Ф.Шаровым и другими [451–455].

Электрокапиллярные исследования в оксидных расплавах, начатые О.А.Есиным, Ю.П.Никитиным и автором в 1952 г. [470], Б.В.Патровым в 1959 г. [456] и продолженные затем А.А.Дерябиным, А.И.Сотниковым, Т.П.Приваловой и др., сыграли важную роль в становлении электрохимической теории взаимодействия металла со шлаком. Анализ ЭКК различных металлов и сплавов в водных растворах, солевых и оксидных расплавах позволяет получить интересную информацию о строении и свойствах границы металл–электролит, об адсорбции частиц, поэтому он интересен для решения как научных, так и технических вопросов.

Уравнение ЭКК

Зависимость межфазного натяжения от потенциала электрода в общем случае можно получить из адсорбционного уравнения

$$\text{Гиббса (2.12): } d\sigma_{1,2} = - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i \quad (\text{где } \Gamma_i - \text{адсорбция } i\text{-го}$$

компонента; μ_i — его химический потенциал); суммирование ведется по всем k компонентам системы. При выводе уравнения капиллярности в качестве компонентов удобнее принять заряженные частицы (ионы, электроны). Условием равновесия фаз в этом случае является равенство электрохимических потенциалов $\bar{\mu}_i$ каждой частицы в металле и в электролите (значения свойств в металлической фазе отмечаются штрихом, в оксидной — дзума штрихами). При равновесии для всех i компонентов имеем:

$$\bar{\mu}_i' = \bar{\mu}_i''. \quad (6.3)$$

Электрохимические потенциалы связаны с химическими соот-

ношением

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i \Phi \psi, \quad (6.4)$$

где z — число зарядов иона; Φ — постоянная Фарадея. Допустим, что одна обкладка двойного электрического слоя с плотностью заряда q' расположена на поверхности металла, а другая, с плотностью q'' — в электролите. Поскольку система в целом электрически нейтральна, то

$$q' = -q''. \quad (6.5)$$

Выразим избыточные заряды через адсорбции компонентов со стороны каждой фазы:

$$q' = \sum_{i=1}^k z'_i \Phi \Gamma'_i \quad (6.6)$$

$$q'' = \sum_{i=1}^k z''_i \Phi \Gamma''_i \quad (6.7)$$

и, в соответствии с выводами гл. 5, выделим в уравнении Гиббса адсорбции со стороны металла Γ'_i и электролита Γ''_i , придав ему вид:

$$d\sigma_{1,2} = -\sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\bar{\mu}_i + \sum_{i=1}^k \Gamma''_i d\bar{\mu}_i. \quad (6.8)$$

Применение электрохимических потенциалов в этом равенстве продиктовано наличием зарядов у частиц. Тождественность его уравнению (2.12) следует из того, что работа, затрачиваемая на введение нейтрального вещества, например, моля MeO в электролит, равна суммарной работе на перенос катионов Me^{2+} и анионов O^{2-} : $\mu_{MeO} = \mu_{Me^{2+}}'' + \mu_{O^{2-}}'' = \mu_{Me^{2+}}'' + 2\Phi\psi'' + \mu_{O^{2-}}'' - 2\Phi\psi'' = \mu_{Me^{2+}}'' + \mu_{O^{2-}}''$. Перейдем в уравнении (6.8) к химическим потенциалам:

$$d\sigma_{1,2} = -\sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\mu_i' - \sum_{i=1}^k \Gamma''_i d\mu_i'' - \Phi \sum_{i=1}^k z'_i \Gamma'_i d\psi' - \Phi \sum_{i=1}^k z''_i \Gamma''_i d\psi''. \quad (6.9)$$

Заменяя разности потенциалов $\psi' - \psi''$ скачком потенциала на межфазной границе φ [(уравнение (6.1)] и учитывая соотношение $\sum_{i=1}^k z'_i \Gamma'_i = -\sum_{i=1}^k z''_i \Gamma''_i$, следующее из равенств (6.5)–(6.7), получим:

$$d\sigma_{1,2} = -\sum_{i=1}^k \Gamma'_i d\mu_i' - \sum_{i=1}^k \Gamma''_i d\mu_i'' - q' d\varphi. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.10) является *основным уравнением электрокапиллярности*. Оно характеризует изменение составов и плотности заряда на поверхности металла с потенциалом φ .

Анализ уравнения

В случае идеально поляризуемого электрода изменение потенциала φ не сопровождается заметным обменом ионами между электродом и электролитом, поэтому все $d\mu_i' = 0$ и $d\mu_i'' = 0$, и из равенства (6.10) следует простейшее уравнение Липпмана:

$$-d\sigma = q' d\varphi, \quad (6.11)$$

согласно которому межфазное натяжение максимально $d\sigma_{1,2}/d\varphi = 0$, когда плотность заряда $q' = 0$. С возрастанием положительного или отрицательного заряда на поверхности металла (и противоположного ему по знаку в электролите) межфазное натяжение уменьшается, так как расталкивание одноименных зарядов обуславливает меньшую работу образования каждой единицы поверхности. Потенциал, соответствующий максимуму ЭКК ($q' = 0$) называется *потенциалом нулевого заряда* (ПНЗ) φ_0 . Заменяя емкость двойного слоя C_d через изменение заряда с потенциалом $C_d = dq'/d\varphi$ и интегрируя это равенство от точки нулевого заряда в предположении $C_d = \text{const}$, имеем

$$q' = C_d(\varphi - \varphi_0), \quad (6.12)$$

далее из уравнения (6.11) получаем

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^0 - (C_d/2)(\varphi - \varphi_0)^2, \quad (6.13)$$

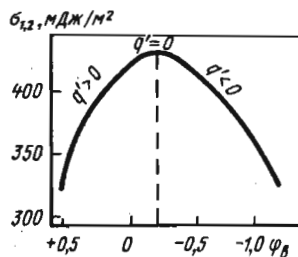


Рис. 6.1. Электрокапиллярная кривая ртути в водных растворах при 298 К

т.е., когда емкость двойного электрического слоя не изменяется с потенциалом, ЭКК идеально поляризуемого электрода является квадратичной параболой (рис. 6.1), расстояние между ветвями которой тем меньше, чем больше емкость. Обычно при построении ЭКК за положительное направление оси абсцисс принимают возрастание катодной поляризации или катодного потенциала, поэтому восходящая ветвь ЭКК слева от максимума в соответствии с уравнением (6.11) характеризует плотность положительных зарядов на металле. Эту ветвь называют *анодной*. На *катодной ветви* ЭКК — справа от ее максимума — $q' < 0$. Уравнение (6.13) с достаточным приближением описывает многие ЭКК в водных растворах, в расплавленных солях и лишь отдельные — в оксидных электролитах. Вследствие влияния плотности заряда на структуру электролитной обкладки двойного слоя, различных размеров адсорбирующихся ионов, их неодинаковой поляризуемости и других причин емкость электродов, даже близких к идеально поляризуемым, изменяется с потенциалом [457], поэтому ее обычно относят к данному значению ϕ и называют *дифференциальной* (C_d). Однако изменения C_d , выявляемые экспериментально, сравнительно слабо влияют на форму ЭКК вблизи максимума. Например, дифференциальная емкость свинцового электрода в расплаве LiCl–KCl при 673 К [458] приближенно описывается равенством (мкФ/см²): $C_d = 23,0 + 34,8(\phi - \phi_0)^2$. После двукратного интегрирования равенства получаем (мДж/м²): $\Delta\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^0 - \sigma_{1,2} = 115(\phi - \phi_0)^2 + 29(\phi - \phi_0)^4$.

При смещении потенциала относительно точки нулевого заряда на 0,4 В пренебрежение вторым членом внесет погрешность в $\Delta\sigma_{1,2}$, равную 4%, которая не выходит заметно за пределы достоверности экспериментального определения точек ЭКК в расплавах. При этом погрешность в рас-

четах емкости C_d превысит 20%. Только при больших разностях $\phi - \phi_0$ второй член в последнем уравнении приобретает существенное значение. Подобные зависимости C_d от потенциала характерны и для других металлов в расплавленных солях [457, 459], поэтому при сравнительно малых отклонениях от максимума ЭКК электродов, близких к идеально поляризуемым, описываются уравнением квадратичной параболы (6.13). Значительно большие искажения в форму ЭКК вносит переход заряженных частиц через границу металл–электролит. Для изученных металлов в солевых и особенно в оксидных расплавах характерны высокие токи обмена, поэтому поляризация границы сопровождается в большинстве случаев диффузионными затруднениями. При концентрационной поляризации приграничные слои металла и электролита близки к равновесию:



$$\Delta G = \bar{\mu}'_{Me} - \bar{\mu}''_{Me^{z+}} - z\bar{\mu}''_e = 0. \quad (6.15)$$

Поскольку потенциал электронов $\bar{\mu}''_e = \mu_e^0 - \Phi\phi$, то после дифференцирования имеем:

$$d\mu_{Me} = d\mu_{Me^{z+}} + z\Phi d\phi. \quad (6.16)$$

С учетом равенства (6.16) преобразуем соответствующие слагаемые в уравнении (6.8):

$$\Gamma'_{Me} d\mu'_{Me} + \Gamma''_{Me^{z+}} d\mu''_{z+} = (\Gamma'_{Me} + \Gamma''_{Me^{z+}}) d\mu_{Me^{z+}} + z\Phi \Gamma'_{Me} d\phi. \quad (6.17)$$

Заменяя для каждого компонента i $\Gamma'_{Me} + \Gamma''_{Me^{z+}} = \Gamma_i$ — общей адсорбцией на межфазной границе, имеем:

$$d\sigma_{1,2} = -(q' - \Phi \sum_{i=1}^k z_i \Gamma'_i) d\phi - \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu''_{Me^{z+}}. \quad (6.18)$$

Обозначим

$$q' - \Phi \sum_{i=1}^k z_i \Gamma_i' = Q'. \quad (6.19)$$

Величина Q' определяет количество электричества, которое необходимо сообщить металлу для увеличения поверхности раздела с электролитом на 1 см^2 без изменения составов фаз. А.Н.Фрумкин назвал ее [460] *полным* или *термодинамическим зарядом электрода* в отличие от свободного заряда q' . Полный заряд определяется по изменению $\sigma_{1,2}$ с потенциалом при постоянном составе электролита:

$$(\partial \sigma_{1,2} / \partial \varphi)_{\mu_{Me^{z+}}} = Q'. \quad (6.20)$$

Если исключить в уравнении (6.16) $d\mu_{Me}$ и повторить дальнейшие выкладки, то приходим к соотношению:

$$d\sigma_{1,2} = -(q' + \Phi \sum_{i=1}^k z_i \Gamma_i') d\varphi + \sum_{i=1}^k \Gamma_i d\mu_i'_{Me}. \quad (6.21)$$

В этом случае полный заряд $Q'_1 = q' + \Phi \sum_{i=1}^k z_i \Gamma_i'$ определится из условия

$$\left[\frac{\partial \sigma_{1,2}}{\partial \varphi} \right]_{\mu_{Me}} = Q'_1 \quad (6.22)$$

и оказывается отличным от Q' . Таким образом, для обратного электрода, потенциал которого определяется равновесием (6.14), можно построить две ЭКК. Вдоль одной из них изменение потенциала электрода определяется изменением химического потенциала восстановителя [ЭКК — 1-го рода, уравнение (6.20)], а вдоль другой — окислителя [ЭКК — 2-го рода, уравнение (6.22)]. Когда $Q' = 0$ или $Q'_1 = 0$, имеем соответствующие потенциалы нулевого полного заряда.

Повышение потенциала неидеально поляризуемого электрода на $d\varphi$ обусловлено частичным накоплением заряда $dq' = C_d d\varphi$; другая часть тока, идущая на окислительные

или восстановительные процессы, влияет на адсорбцию соответствующих компонентов. Изменение адсорбции в зависимости от потенциала также уподобляют емкости и называют *адсорбционной pseudоемкостью* C_a . В соответствии с равенствами (6.18) и (6.19)

$$C'_a = \Phi \sum_{i=1}^k z_i (\partial \Gamma_i' / \partial \varphi)_{\mu_{Me^{z+}}}, \quad (6.23)$$

т.е. в случае неидеально поляризуемого электрода, первая производная межфазного натяжения по потенциалу определяет полный заряд электрода, который складывается из свободного заряда на поверхности металла q' и заряда, обусловленного адсорбцией компонентов $\sum z_i \Gamma_i$ и называемого *связанным*. Вторая производная $(\partial^2 \sigma_{1,2} / \partial \varphi^2)_{\mu_{Me^{z+}}}$, характеризующая кривизну ЭКК, равна дифференциальной емкости двойного электрического слоя и включенной параллельно ей адсорбционной pseudоемкости.

$$\begin{aligned} -(\partial^2 \sigma_{1,2} / \partial \varphi^2)_{\mu_{Me^{z+}}} &= (\partial q' / \partial \varphi)_{\mu_{Me^{z+}}} + \\ &+ \Phi \sum_{i=1}^k z_i (\partial \Gamma_i' / \partial \varphi)_{\mu_{Me^{z+}}} = C_d + C_a. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Уравнение (6.24) определяет дифференциальную емкость и адсорбционную pseudоемкость при неизменном составе электролита. Аналогичное уравнение можно получить для суммы $C_d + C_a$, когда остается постоянным состав металла. В рамках термодинамики не удастся разделить влияние свободного и полного зарядов и соответствующих слагаемых емкости C_d и C_a на изменение межфазного натяжения с потенциалом, что сильно затрудняет анализ ЭКК. Однако параллельное рассмотрение поляризационных кривых и привлечение других методов (например, непосредственных измерений дифференциальной емкости) позволяет во многих случаях получить из экспериментальных ЭКК информацию об изменениях адсорбции с потенциалом и структурных изменениях двойного электрического слоя. Анализ упрощается, когда в определенном

интервале поляризации удается выделить один потенциалопределяющий процесс. Соответствующая ему pseudоемкость пропорциональна изменению числа молей адсорбирующегося вещества dn_i с потенциалом. Поскольку $\Gamma_i = (n_i - n_i^\omega)/\omega$ (n_i — число молей i -го компонента в поверхностном слое; n_i^ω — в объеме раствора, принятом для сравнения; ω — площадь поверхности раздела), так как n_i при поляризации не изменяется, то из уравнения (6.23) следует:

$$C_a = z_i \Phi [(\partial n_i)/(\omega \partial \varphi)]_{\mu_{Me}^{z+}} \quad (6.25)$$

Обычно вместо n_i^ω применяют степень заполнения поверхности адсорбирующимся веществом: $\theta = n_i / (n_i)_{\text{нас}}$, $[(n_i)_{\text{нас}}]$ — число молей i -го компонента в адсорбционном слое при степени заполнения поверхности $\theta = 1$. Величину $(n_i)_{\text{нас}}$ можно определить отношением общей поверхности ω к молярной поверхности адсорбата ω_i , т.е. $(n_i)_{\text{нас}} = \omega / \omega_i$. Тогда $n_i / \omega = (\theta_i (n_i)_{\text{нас}}) / \omega = \theta_i / \omega_i$ и из уравнения (6.25) получим:

$$C_a = [(z_i \Phi) / \omega_i] (\partial \theta_i / \partial \varphi)_{\mu_{Me}^{z+}} \quad (6.26)$$

Если скорость электрохимической реакции лимитируется десорбцией капиллярно-активного вещества, то поверхностный слой близок к равновесию с объемом фазы, из которой реализуется переход. Тогда n_i и θ_i можно выразить через объемные концентрации или равновесные им парциальные давления паров p_i . В жидких металлах для этого обычно используют изотерму адсорбции Лэнгмюра, которую можно записать в виде

$$\theta_i = (b p_i) / (1 + b p_i) \quad (6.27)$$

Используя простейшую зависимость потенциала от равновесного давления паров адсорбата:

$$\varphi = \varphi_0 + [(RT)/(z_i \Phi)] \ln p_i \quad (6.28)$$

с учетом равенства (6.26), получим:

$$C_a = [(z_i^2 \Phi^2) / (\omega_i RT)] \theta_i (1 - \theta_i) \quad (6.29)$$

Из уравнения (6.29) следует, что $C_a = 0$ при $\theta_i = 0$ и $\theta_i = 1$ и максимальна при $\theta_i = 0,5$. Максимальное значение адсорбционной pseudоемкости

$$(C_a)_0 = (z_i^2 \Phi^2) / (4 \omega_i RT) \quad (6.30)$$

Поскольку θ_i и φ однозначно связаны с концентрацией адсорбата в растворе, то от уравнения (6.29) можно перейти к зависимости $C_a - \varphi$, которая также имеет максимум при φ_0 , соответствующем $\theta_i = 0,5$. Построив по электрокапиллярным исследованиям график $(\partial^2 \sigma_{1,2} / \partial \varphi^2)_\mu - \varphi$, при сравнительно высоких поляризующих токах удается выявить интервал потенциалов, в котором этот график отражает известную из электрохимии зависимость $C_a - \varphi$. Пренебрегая дифференциальной емкостью C_d , из графика находим, на каком удалении $\varphi_{1/2}$ от φ_0 адсорбционная pseudоемкость становится вдвое меньше максимальной величины $(C_a)_0$. Анализ показывает, что эта разность потенциалов определяется равенством [461]:

$$\varphi_{1/2} - \varphi_0 = 1,76 [(RT)/(z_i \Phi)] \quad (6.31)$$

из которого удается приближенно найти z_i . Определенное из этого равенства z_i округляют до ближайшего целого числа и, используя его, из соотношения (6.30) находят молярную поверхность адсорбата ω , а из равенства (6.26) по величинам C_a , z_i и ω определяют изменение адсорбции с потенциалом $(\partial \theta / \partial \varphi)_\mu$. На твердых электродах, характеризующихся неоднородной поверхностью, адсорбцию обычно описывают уравнением М.И.Темкина [462]:

$$\theta = (1/f) \ln \left\{ (1 + A p) / [1 + A p \exp(-f)] \right\} \quad (6.32)$$

где f — коэффициент неоднородности поверхности; A — константа, зависящая от температуры. В этом случае

$$C_a = [(z_i^2 \Phi^2) / (\omega_i RT)] (1/f). \quad (6.33)$$

Определив, как и для жидкого электрода, зависимость C_a от φ , из графика находим $(C_a)_0$, φ_0 , $\varphi_{1/2}$ и наклон кривой в точке $\varphi_{1/2}$:

$$\left[\frac{\partial C_a}{\partial \varphi} \right]_{\mu} = \frac{1}{4} \frac{z_i \Phi}{RT} (C_a)_0 \operatorname{cth} \left[\frac{1}{2} \frac{z_i \Phi}{RT} (\varphi_{1/2} - \varphi_0) \right]. \quad (6.34)$$

Из равенства (6.34) определяют приблизительно z_i , округлив его до ближайшего целого числа, из уравнения (6.33) рассчитывают f , а из соотношения (6.30) — величину ω_i . Таким образом, выделяя адсорбционную pseudоемкость, из электрокапиллярных исследований можно определить вид разряжающихся частиц и оценить долю занятой ими поверхности, а на твердых электродах определить также коэффициент неоднородности.

6.2. Экспериментальные методы снятия ЭКК

Для установления влияния скачка потенциала φ на границе металл-электролит (или поляризации η_e) на межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ необходимо по возможности точно определить изменение каждой из этих величин. Как известно, абсолютную величину φ определить не удастся. Экспериментально определяют разность потенциалов между некоторым электродом сравнения и исследуемым металлом. Для получения надежной информации необходимо, чтобы потенциал электрода сравнения в течение опыта оставался постоянным, воспроизводился от опыта к опыту и чтобы все изменения φ приходились на исследуемую границу металл-электролит.

В водной электрохимии для сравнения обычно выбирают водородный или каломельный электроды. Первый из них имеет потенциал, возникающий на платинированной платине в рас-

творах ионов водорода, соответствующих равновесию с газообразным водородом при $p_{H_2} = 0,1$ МПа (1 ат). Этот потенциал условно принят за 0. Потенциал каломельного электрода формирует ртуть в растворе каломели. В расплавленных солях наиболее распространены хлорный и металлические (свинцовый, серебряный, платиновый) электроды [463]. Потенциал хлорного электрода определяется потенциалом, который имеет уголь, омываемый хлором ($p_{Cl_2} = 0,1$ МПа) в растворе хлор-ионов. Металлические электроды имеют потенциалы соответствующих металлов в хлоридах (обычно эвтектическая смесь LiCl-KCl), содержащих ионы этих металлов.

В оксидных электролитах универсального электрода не разработано. В различных исследованиях применяли металлы, устойчивые в тех или иных оксидных расплавах (молибден, вольфрам, алюминий в корундовой пробирке). Для сохранения постоянства потенциала электрода в процессе опыта необходимо обеспечить по возможности неизменность состава этого электрода и контактирующего с ним электролита. Для этого их иногда отделяют от исследуемого металла и электролита диафрагмой. Однако диафрагмы используют не всегда, так как на них возникают дополнительно неконтролируемые, хотя обычно и небольшие (10^{-4} – 10^{-3} В) скачки потенциалов.

Подводимое от источника постоянного тока напряжение на ячейку и в общем случае расходуется на поляризацию η_e исследуемой границы, падение напряжения в токоподводах и электролите, зависящее от силы тока i в цепи и сопротивления ($R_s + R_n$) и на поляризацию электрода сравнения. Чтобы из этой последовательности выделить только поляризацию исследуемого металла, необходимо учесть или устранить остальные составляющие. Сопротивление токоподводов к ячейке можно сделать небольшим, так что величина iR_n окажется пренебрежимо малой. Поляризацию электрода, относительно которого измеряют разность потенциалов, снижают до незначительных величин, обеспечивая его площадь поверхности контакта с электролитом хотя бы на порядок большей, чем исследуемого электрода. Поскольку сопротивление обратно пропорционально площади поверхности контакта фаз, то при этом поляризация мала. Наряду с этим используют и другой прием: в измерительной ячейке предусматривают три

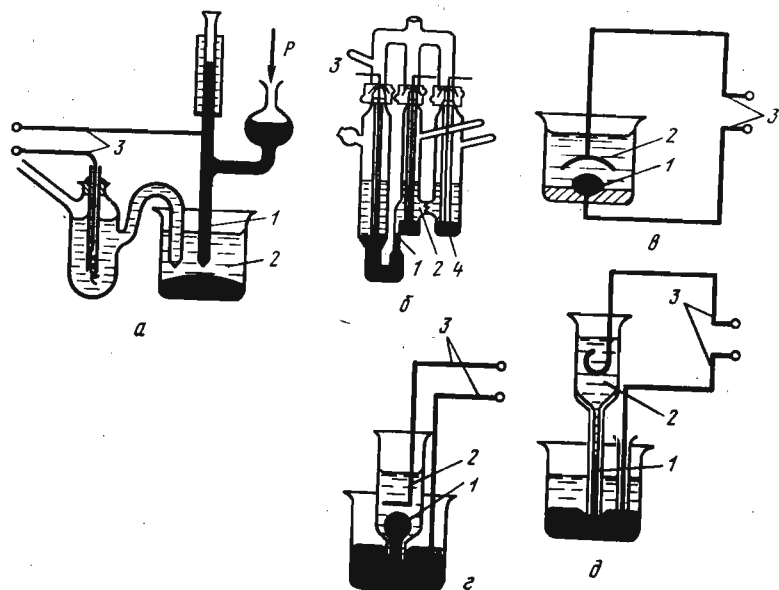


Рис. 6.2. Схемы ячеек для снятия электрокапиллярных кривых: а — в водных растворах; б—д — в расплавах солей (б) оксидов (в—д); в — по размерам капли; з — по максимальному давлению в капле; д — по капиллярной депрессии; 1 — поляризуемый металл; 2 — электролит; 3 — токоподводы; 4 — электрод сравнения

электрода (рис. 6.2). Поляризуют исследуемый электрод, пропуская ток через него и вспомогательный электрод, а разность потенциалов измеряют между исследуемым и третьим неполяризуемым электродом, который называется *электродом сравнения*.

Падение напряжения в электролите при работе с расплавленными солями обычно мало в сравнении с поляризацией исследуемого электрода. Удельное сопротивление оксидов на 1–1,5 порядка больше, чем солей, поэтому величина iR_z соизмерима с поляризацией. Когда снимают ЭКК в оксидах на твердых электродах, влияние омических потерь iR_z можно сделать малым, уменьшая площадь контакта исследуемого электрода с расплавом до 10^{-2} – 10^{-3} см². При работе с жидкими электродами этот прием реализовать не удастся, что затрудняет измерения. Обычно поступают следующим образом: пропускают через ячейку постоянный ток определенной плотности до тех пор, пока потенциал исследуемого металла не

примет постоянного значения. Затем цепь размыкают. При небольшой емкости и индуктивности цепи величина iR_z почти мгновенно (за 10^{-11} – 10^{-10} с) обращается в нуль, а разряд двойного слоя металл–электролит протекает сравнительно медленно. Подключенный параллельно с ячейкой электронный осциллограф позволяет фиксировать величину и время спада поляризации. Электрические измерительные схемы и методы реализации этой идеи могут быть различными (коммутаторный; одиночного отключения поляризующего тока и др.). Причем каждому из них свойственны определенные достоинства и недостатки, анализ которых выходит за пределы данной книги (подробнее см. [464–465]). Остановимся на принципиальных схемах электрометров. В водных растворах [440] и расплавленных солях [457] ЭКК ртуть и других жидких металлов обычно получают при помощи капиллярного электрометра: поляризуют границу раздела металла с электролитом в капиллярной трубке, а межфазное натяжение определяют по избыточному давлению в сообщающемся с ней широком сосуде, при котором мениски в трубке и в сосуде выравниваются (см. рис. 6.2, а, б). Применение этого сравнительно простого и достаточно надежного метода в оксидных расплавах сдерживается трудностями в изготовлении ячеек из высокоогнеупорных материалов, непрозрачностью материалов и агрессивностью расплавов при высоких температурах.

В.В.Романовым для снятия ЭКК в криолит-глиноземном расплаве была разработана ячейка, в которой межфазное натяжение определяли по максимальному давлению в капле металла, формирующейся на конце капилляра в электролите (метод обращенного капилляра). Позднее этот метод применялся для снятия ЭКК чугунов в шлаках системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [456, 467, 468], а также свинцово-оловянистых электродов с мышьяком и серой в оксидных расплавах системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [469]. На рис. 6.2, з, приведена ячейка, реализующая данный метод. Корундовая трубка с впаянным корундовым капилляром опущена в тигель с жидким металлом. Под действием перепада давлений поляризуемая капля медленно выдавливается в трубку с электродом

* Романов В.В. К вопросу об электрокапиллярных явлениях в системе алюминий–криолитно-глиноземные расплавы. Автореф. дис. канд. хим. наук. Л., 1955. 15 с.

литом. Токоподвод к металлу и электрод сравнения приведены на схеме.

Первые ЭКК расплавов Fe—C в оксидных электролитах получены [470] методом рентгеносъемки капли металла, поляризованной в оксидном расплаве. Этот метод с небольшими изменениями применяется и в настоящее время [471, 472]. Он прост в экспериментальном осуществлении, хотя и требует рентгеновской аппаратуры, однако имеет невысокую точность: при тщательной работе и современном оборудовании удается фиксировать изменения межфазного натяжения с потенциалом со среднеквадратичной погрешностью $\pm 15 \text{ мДж/м}^2$. Недостатком его также является сравнительно неравномерная поляризация границы при большой поверхности капли. Для уменьшения ошибок при снятии ЭКК этим методом, как и другими, необходимо соблюдение ряда общих требований: предварительное вакуумирование ячейки и дегазация расплава, проведение опытов в инертной атмосфере, применение огнеупорных припасов, устойчивых против разъедания расплавами, соблюдение правил поляризационных измерений (выбор электрода сравнения с устойчивым потенциалом, обеспечение стационарной поляризации, исключение омического падения напряжения в электролите и др.). Схема одной из ячеек, реализующих получение ЭКК методом рентгеносъемки капли, приведена на рис. 6.2, в. На дно тигля из устойчивого материала (корунда, периклаза, оксида бериллия и др.) помещают каплю металла с соответствующим токоподводом. В электролите расположен другой электрод с большой поверхностью, который нередко является и электродом сравнения. При необходимости используют дополнительный электрод сравнения в специальной ячейке.

В 1972 г. Т.П.Привалова реализовала вариант капиллярного электрометра с рентгеносъемкой мениска металла [473]. Измерительная ячейка (рис. 6.2, д) состояла из тигля с расплавами и корундовой воронки, заканчивающейся капилляром. Поскольку металл плохо смачивает корундовые припасы, для его поднятия в капилляре над уровнем в тигле создается в воронке постоянное разрежение. Малая площадь поверхности металла с электролитом в капилляре позволяет создать равномерную поляризацию, а постоянство радиуса капилляра повышает капиллярную депрессию при

поляризации по сравнению с изменением высоты капли в предыдущем методе. Отмеченные особенности позволили повысить точность измерений $\Delta\sigma_{1,2}$ со среднеквадратичной погрешности $\pm 8 \text{ мДж/м}^2$. Поскольку при высоких температурах нередко наблюдается гистерезис смачивания, для устранения вносимых им погрешностей необходимо фиксировать уровень мениска при данной поляризации со стороны более высоких и более низких потенциалов. Недостатком реализованного метода является расчет только изменений межфазного натяжения. Абсолютные значения $\sigma_{1,2}$ в отсутствие поляризации определяли в параллельном опыте рентгеносъемкой капли металла в этом же электролите. В работе [474] применен для электрокапиллярных измерений усовершенствованный метод капли, в котором в одном опыте определяется совокупность поверхностных свойств. Схема измерительной ячейки приведена на рис. 5.2.

Оригинальный метод снятия ЭКК предложен в работе [475]. Межфазное натяжение при различной поляризации границы определяют по усилию, которым отталкивает жидкая манжета цилиндрической формы стержень от дна цилиндра. Предварительно обрабатывая торец цилиндрического стержня, обеспечивают его хорошую смачиваемость металлом. На дно цилиндра в электролите помещают каплю исследуемого металла, которая могла бы образовать цилиндр высотой $(1-2)r$ (где r — радиус цилиндрического стержня). Затем, опуская стержень, прижимают каплю так, чтобы она сформировала манжету бочкообразной формы с выпуклыми сторонами. После этого, плавно поднимая стержень, фиксируют его вес. Переходя от выпуклой формы к вогнутой, манжета пройдет через цилиндрическую форму. При этом капиллярная сила переходит от расталкивающей к втягивающей, что фиксируют на графике. Затем опускают на эту высоту, соответствующую цилиндрической форме манжеты, стержень, поляризуют границу исследуемого металла с электролитом (боковую поверхность цилиндра) и по изменению усилия f с напряжением, рассчитывают изменение межфазного натяжения (подробнее см. гл. 11):

$$f = \Delta p \omega + c \sigma_{1,2} \sin \nu = -\pi r^2 \sigma_{1,2} (1/r) + 2\pi r \sigma_{1,2} = \pi r \sigma_{1,2}.$$

При малом размере капли поляризуемая поверхность может быть сравнительно небольшой. Метод обладает достаточной чувствительностью,

однако еще не получил широкого распространения. ЭКК на твердых металлах при температурах, близких к комнатным, обычно получают по изменению угла смачивания ν электрода электролитом при различной поляризации. Однозначная связь этого угла с межфазным натяжением $\sigma_{1,2}$ имеет место согласно равенству (подробнее см. гл. 7):

$$\cos \nu = (\sigma_1 - \sigma_{1,2})/\sigma_2 = \text{const} - (\sigma_{1,2}/\sigma_2), \quad (6.35)$$

когда σ_1 металла и σ_2 электролита на границе с газом практически не зависят от потенциала. В этом случае, зная σ_2 , можно по изменению угла ν при различной поляризации рассчитать соответствующее изменение межфазного натяжения. Однако последнее равенство даже при комнатных температурах оправдано лишь приближенно: поверхность под пузырем обычно покрыта тонкой пленкой раствора, вследствие чего при поляризации электрода возможны изменения σ_2 , хотя гораздо меньшие, чем $\sigma_{1,2}$. Еще больших отклонений от этого условия следует ожидать при высоких температурах. Вследствие фарадеевских процессов поляризация электрода нередко влияет на σ_2 . В этом случае фиксация только значений ν недостаточна для характеристики изменений межфазного натяжения. В работе [476] предложен метод определения межфазного натяжения по капиллярной силе f_k , с которой цилиндрический электрод втягивается в расплав, и углу смачивания ν (рис. 6.3). Капиллярная сила фиксируется с желаемой точностью при помощи микровесов. Считая при небольших поляризующих токах $\sigma_1 \approx \text{const}$, из соотношения

$$\Delta\sigma_{1,2} = -\Delta(\sigma_2 \cos \nu). \quad (6.36)$$

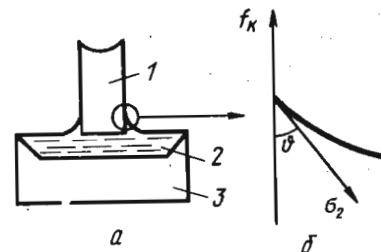
Изменение капиллярной силы, действующей на поверхность твердого электрода при различных потенциалах:

$$\Delta f_k = L\Delta(\sigma_2 \cos \nu), \quad (6.37)$$

где L — периметр смачивания. Из уравнений (6.36) и (6.37) получаем:

$$\Delta\sigma_{1,2} = \Delta f_k/L. \quad (6.38)$$

Рис. 6.3. Схема электрохимической ячейки (а) и сил на трехфазной границе (б): 1 — исследуемый электрод; 2 — оксидный расплав; 3 — тигель из металла, являющийся электродом сравнения



Фиксируя параллельно мениск электролита в области трехфазной границы, определяют углы смачивания ν при различной поляризации и рассчитывают поверхностное натяжение расплава:

$$\sigma_2 = f_k/(L \cos \nu). \quad (6.39)$$

Таким образом, данный метод позволяет в одном опыте находить изменение величин ν , $\sigma_{1,2}$, σ_2 и из соотношения:

$$W_a = \sigma_2(1 + \cos \nu) \quad (6.40)$$

рассчитывать адгезию расплава к электроду при различной поляризации.

6.3. Анализ экспериментальных данных

К настоящему времени изучено электрокапиллярное поведение многих металлов и сплавов в водных, солевых и оксидных электролитах. Плотности поляризующих токов в этих системах сильно различаются. Для ртутного электрода в водном растворе его соли при комнатной температуре плотность тока имеет порядок 10^{-5} мА/см². В солевых расплавах при 690–1020 К эти токи составляют 1–30 мА/см², а в оксидных при 1270–1850 К — несколько десятков мА/см², а иногда превосходят 100 мА/см². Высокие поляризующие токи в расплавах свидетельствуют о существенной, а иногда и определяющей роли адсорбционных процессов в поведении ЭКК.

Электрокапиллярное поведение металлов в расплавленных солях

Потенциал металла в расплавленных солях при снятии ЭКК обычно определяли относительно свинцового электрода сравнения, погруженного в эвтектическую смесь хлоридов лития и калия с добавлением 2,5% PbCl₂. Влияние металлической

фазы на форму ЭКК в расплавленных солях (преимущественно в эвтектической смеси LiCl-KCl) наиболее подробно исследовано в работах [444–450]. Полученные кривые для чистых металлов и бинарных сплавов близки к параболам, которые описываются уравнением Липпмана [уравнение (6.11)]. Потенциалы максимумов кривых $\sigma_{1,2}-\varphi$ и минимумов $C-\varphi$ практически совпадают [457]. Изотермы межфазного натяжения бинарных сплавов, соответствующие максимумам ЭКК в большинстве изученных систем (Sn-Au , Sn-Tl , Zn-Sn , Zn-Bi , Cd-Bi) характеризуются большим сходством с изотермами поверхностного натяжения соответствующих сплавов на границе с насыщенным паром (см. Приложение 2). Близки и адсорбции компонентов на обеих границах. Отмеченная близость изотерм σ_1 и $\sigma_{1,2}$ подтверждает выводы гл. 5 о том, что основной вклад в межфазное натяжение вносится асимметрией силового поля частиц со стороны металла [σ' в уравнении (5.4)]. Однако иногда наблюдается заметное отличие в ходе изотерм поверхностного и межфазного натяжений. Например, в расплавах Te-Tl [477] последняя проходит через минимум вблизи 25 % (мол.) Tl , тогда как величина σ_1 претерпевает лишь монотонные изменения.

В некоторых системах Te-Ag [449], Te-Tl [406] межфазное натяжение в точках максимума ЭКК заметно больше поверхностного при той же температуре. В соответствии с выводами гл. 5, это означает, что при близких величинах σ' и σ_1 вклад электролита в межфазное натяжение σ'' превышает адгезию расплавов. Слабая адгезия фаз и обуславливает близость величин σ' и σ_1 . Изменение потенциала нулевого заряда (т.е. соответствующего максимуму ЭКК) при изменении состава металлического расплава дает определенную информацию о заряде частиц, адсорбирующихся с его стороны. В большинстве изученных сплавов этот потенциал изменяется с составом в соответствии с равенством:

$$\varphi_0 = \varphi_0^{(1)} + (\varphi_0^{(2)} - \varphi_0^{(1)})\theta, \quad (6.41)$$

где θ — доля поверхности, занятая вторым компонентом; $\varphi_0^{(1)}$, $\varphi_0^{(2)}$ — потенциалы нулевого заряда 1-го и 2-го компонентов. Разность $\varphi_0^{(2)} - \varphi_0^{(1)}$, в соответствии с выводами [478], близка к контактной разности потенциалов этих металлов. С повышением поляризуемости анионов при переход

от Cl' к Br' и I' различие между ними увеличивается [479]. Наряду со смещением максимума в некоторых системах обнаружено пересечение ЭКК (расплавы In-Sb (рис. 6.4), Cd-Sn , Tl-Bi и др.). Например, в системе Tl-Bi при положительных потенциалах на межфазной границе капиллярно-активен таллий, а при отрицательных — висмут. В системе In-Sb подобная буферность имеет место при $\varphi \approx 0,2 \text{ В}$. Влияние состава солевой фазы на форму и положение ЭКК подробно исследовано В.П.Степановым и М.В.Смирновым [288, 412, 452–455] и другими авторами [482]. ЭКК свинца, индия, висмута в чистых хлоридах, бромидах и иодидах щелочных металлов имеют форму, близкую к параболической. В точках максимума ЭКК межфазное натяжение при фиксированном анионе линейно уменьшается с увеличением радиуса катиона r_k при переходе от Na^+ к K^+ и Cs^+ (рис. 6.5), подобно уменьшению поверхностного натяжения солей на границе с насыщенным паром. При фиксированном катионе оно уменьшается с увеличением радиуса аниона (Cl' , Br' , I') сильнее, чем поверхностное (рис. 6.6). Последнее обусловлено усилением взаимодействия электролита с металлом по

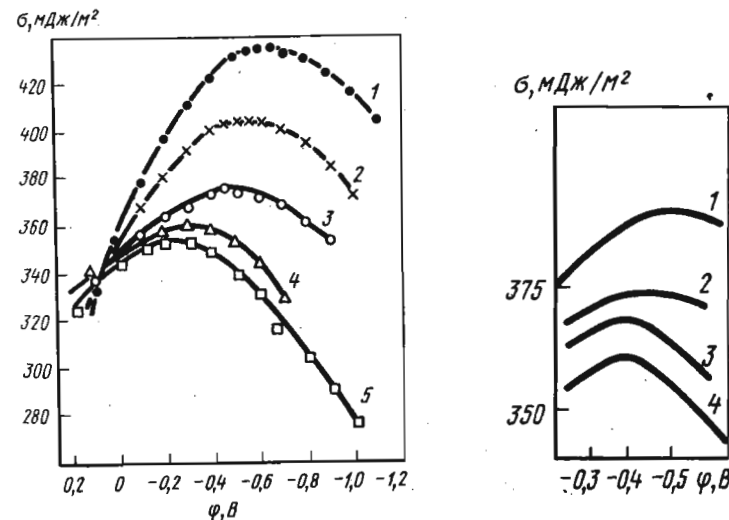


Рис. 6.4. Электрокапиллярные кривые в системе Tl-Bi расплав LiCl-KCl при 723 К и мольной доле висмута 0 (1), 8,1 (2), 42,4 (3), 75,5 (4), 100 % (5)

Рис. 6.5. Электрокапиллярные кривые свинца в солях хлоридов при $1075 \pm 5 \text{ К}$: 1 — натрия; 2 — калия; 3 — рубидия; 4 — цезия

мере увеличения поляризуемости R_i анионов в ряду $R_{Cl^-} < R_{Br^-} < R_{I^-}$. Более слабое влияние катионов вызвано их экранированием от металла анионами.

С повышением температуры на 100–150 К форма ЭКК почти не изменяется, только максимумы слегка смещаются в сторону более отрицательных потенциалов (рис. 6.7). Межфазное натяжение в точках максимума ЭКК с температурой снижается практически линейно с коэффициентом $d\sigma_{1,2}/dT$ для различных систем от $-0,11$ до $-0,15$ мДж/(м² · К).

ЭКК в бинарных смесях галогенидов щелочных металлов по форме близки к ЭКК в индивидуальных солях. При общем анионе межфазное натяжение в максимумах ЭКК уменьшается с повышением концентрации крупных катионов. Причем отрицательные отклонения изотерм $\sigma_{1,2}$ от аддитивных прямых оказываются тем большими, чем меньше размер общего аниона и чем сильнее различаются радиусами замещающие друг друга катионы (см. рис. 6.5). В данном случае изотермы $\sigma_{1,2}$, по мнению авторов работы [288], практически подобны изотермам σ_2 . Причем замена одного металла (Bi) другим (In), сказываясь на значениях $\sigma_{1,2}$, не нарушает заметно подобия изотерм. На этом основании сделан вывод, что адсорбция

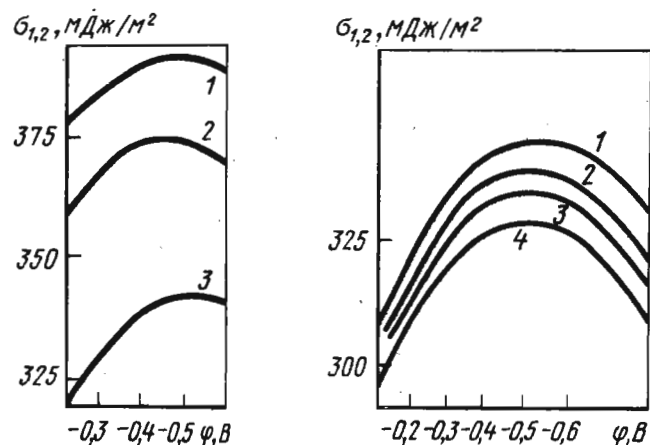


Рис. 6.6. Электрокапиллярные кривые свинца в хлоридах (1), бромидсах (2), иодидах (3) натрия при 1082 ± 5 К

Рис. 6.7. Электрокапиллярные кривые свинца в KI при различных температурах, К:

1 — 978; 2 — 1023; 3 — 1062; 4 — 1112

компонентов на границе расплавленной соли с насыщенным паром и на границе с металлом в точке нулевого заряда близки между собой и, следовательно, адсорбция солей в условиях опыта слабо зависит от природы соприкасающейся с ней фазы. Сказанное подтверждено авторами работы [288] и непосредственными расчетами составов поверхностных слоев бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общими анионами на границе с паром и с незаряженным висмутом (см. рис. 4.10). Изотермы адсорбции, по данным авторов, на обеих границах проходят через максимум в интервале 25–40 % (мол.) в объеме расплава, причем нижний предел концентраций относится к компонентам лучше адсорбирующимся. При общем анионе адсорбция солей на обеих границах оказывается тем большей, чем сильнее различаются обобщенные моменты катионов и чем больше обобщенный момент аниона. Вследствие притяжения адсорбирующихся частиц металлической фазой при данном составе солей адсорбция на границе с металлом оказывается несколько большей, чем на поверхности с газом (см. рис. 4.9, 4.10). В солях с общим катионом межфазное натяжение уменьшается при уменьшении обобщенного момента аниона. Такие анионы преимущественно и адсорбируются на обеих границах.

Отмеченные особенности адсорбции солей сохраняются и при наличии на металле положительных или отрицательных зарядов. Как отмечалось выше [уравнение (6.24)], производная $d^2\sigma_{1,2}/d\varphi^2$ определяет емкость ДЭС. Однако такие расчеты по ЭКК в расплавах имеют малую точность. Поэтому наряду с исследованием ЭКК ведутся непосредственные определения емкости по импедансу ячейки, моделируемой в виде последовательного соединения омического сопротивления и емкости C_d [457–459, 483]. К настоящему времени выполнены измерения емкости ДЭС: ртути в нитратных расплавах [484, 485]; свинца, кадмия, лития, алюминия и других металлов в расплавленных хлоридах LiCl–KCl, KCl–NaCl [457–459]; серебра, меди и др. в оксидных расплавах [461, 486, 487]. В большинстве изученных систем как с твердыми, так и с жидкими электродами в расплавленных хлоридах кривые C_d – φ имеют форму, близкую к параболической, с четко выраженным минимумом. Потенциал, соответствующий минимуму, зависит от природы металла, а емкость в точках минимума вблизи

ликвидуса составляет 20–40 мкФ/см². Причем она мало зависит от природы металла, более существенно изменяется в зависимости от состава электролита. С повышением температуры происходит интенсивное увеличение емкости и изменяется форма кривых, что связано с развитием фарадеевских процессов и, соответственно, увеличением адсорбционной pseudоемкости. Интересно сравнение результатов емкостных и электрокапиллярных измерений, выполненное Е.А.Укше, Н.Г.Букун, Д.И.Лейкис [457, 459] и другими исследователями [458]. Интегрируя равенство $dq'/d\varphi = C_d$ и уравнение (6.11), Е.А.Укше и соавторы удовлетворительно воспроизвели ЭКК олова в расплавах KCl–NaCl, полученную ранее А.Г.Стромбергом и Т.Чукиной в эвтектической смеси KCl–LiCl [405]. Близко к приведенной в разделе 6.12 зависимости [458] из емкостных измерений изменение $\Delta\sigma_{1,2} = 118,25(\varphi - \varphi_0)^2$, полученное Г.Н.Присекиной и В.А.Кузнецовым для ЭКК. Неплохое согласие ЭКК получено и для других металлов [457]. Однако близкая к параболической форма $C-\varphi$ -кривых имеет место не всегда. Для свинца в смесях MgCl₂ с хлоридами щелочных металлов и в ряде других систем выявляются ступеньки на одной из ветвей емкостных кривых и наличие двух минимумов, что авторы связывают с комплексобразованием в электролитах и наложением адсорбционной pseudоемкости.

Электрокапиллярное поведение металлов в оксидных расплавах

Еще более существенна роль адсорбционных процессов в поведении ЭКК в оксидных расплавах. Для большинства исследованных металлов в этих системах при небольших поляризациях границы уравнение (6.10) преобразуется к виду [489]:

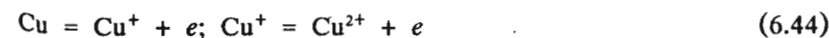
$$-d\sigma_{1,2}/d\varphi = q' + 2\Phi\Gamma'_{O^{2-}} + n\Phi\Gamma''_{Me^{z+}}, \quad (6.42)$$

согласно которому форма ЭКК определяется в основном тремя факторами: изменением с поляризацией свободного заряда на металле q' , адсорбции кислорода со стороны металла $\Gamma'_{O^{2-}}$ и адсорбции соответствующих катионов из электролита $\Gamma''_{Me^{z+}}$.

В зависимости от соотношения этих слагаемых ЭКК могут иметь различную форму: только восходящую ветвь или нисходящую, изменять знак кривизны, иметь два максимума и минимум. Из сравнительно большого числа ЭКК металлов и сплавов в оксидных электролитах [490, 491] остановимся лишь на некоторых наиболее достоверных. ЭКК серебра в расплавах 20 % (мол.) Na₂O, 20,5 % (мол.) Al₂O₃, 58,5 % (мол.) B₂O₃ в области потенциалов от +0,5 до –0,6 В (относительно молибденового электрода сравнения) при 1423 К описывается [492] уравнением параболы (рис. 6.8, кривая 1), мДж/м²:

$$\sigma_{1,2} = 810 - 400(\varphi - \varphi_0)^2 \quad (6.43)$$

с вершиной $\sigma_{1,2}^0 \approx 810$ мДж/м² при $\varphi_0 = -0,06$ В. В отсутствие поляризации на поверхности серебра имеется небольшой положительный свободный заряд (десятые доли мКл/см²). Несмотря на аналогию уравнений (6.43) и (6.13) вследствие больших поляризующих токов (до 40 мА/см²) нельзя отождествить производную $d^2\sigma/d\varphi^2 \approx 80$ мкФ/см² с постоянной дифференциальной емкостью двойного слоя. Судя по поляризационным измерениям и отсутствию заметных количеств ионов серебра в электролите, токи обусловлены в основном разрядом кислорода в анодной области: $O^{2-} = O + 2e$ и его восстановлением в катодной, поэтому производная $d^2\sigma_{1,2}/d\varphi^2$ включает наряду с дифференциальной емкостью и адсорбционную pseudоемкость. ЭКК меди в том же электролите при 1423 К имеет максимум 1130 мДж/м² при $\varphi_0 = -0,35$ В, причем анодная ветвь идет круче катодной (рис. 6.8, кривая 3). При перегреве до 1523 К ветви сближаются вследствие возрастания адсорбционной pseudоемкости, а максимум кривой при том же потенциале повышается до 1180 мДж/м². Замена в электролите B₂O₃ на SiO₂ [493] сопровождается появлением участков отрицательной кривизны (рис. 6.9). К рассмотренному выше процессу добавляется еще анодное окисление меди по схеме:



и ее катодное восстановление. На рис. 6.10 приведены ЭКК никеля при 1753 К, кобальта при 1783 К, железа (1823 К) и

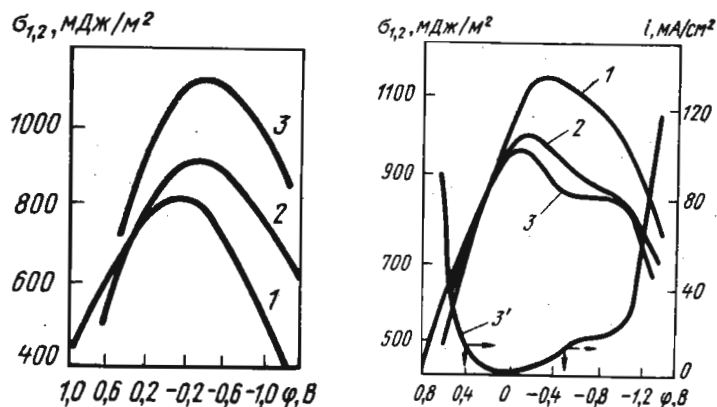
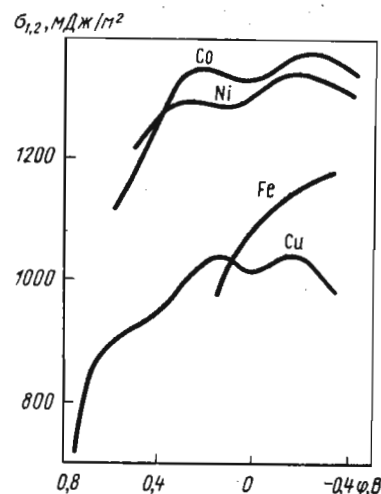


Рис. 6.8. Электрокапиллярные кривые сплавов Ag—Cu в оксидном расплаве состава 40 % CaO, 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃ при 1423 К: 1 — 0,2; 2 — 80,0; 3 — 100 % (мол.) Cu

Рис. 6.9. Электрокапиллярные (1–3) и поляризационная (3') кривые меди в расплавах состава 20,2 % (мол.) Na₂O; 24,8 % (мол.) Al₂O₃; 55,0 % (мол.) В₂O₃ при 1423 К и добавлении 0,2 (1), 7,8 (2), 20,2 % (мол.) SiO₂

меди в электролите 40 % (мол.) CaO; 40 % (мол.) SiO₂; 20 % (мол.) Al₂O₃ ЭКК никеля и кобальта имеют по два максимума. Причем ЭКК никеля по частям приближенно описывается уравнениями квадратичных парабол:



$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^0 - C/2(\varphi - \varphi_0)^2; \sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^0 - C/2(\varphi - \varphi_0^{(1)})^2, \quad (6.45)$$

плавно переходящих одна в другую в интервале потенциалов

$$\varphi_0 = \varphi_0^{(1)} - [(2\Phi)/(\omega C)]. \quad (6.46)$$

Рис. 6.10. Электрокапиллярные кривые кобальта, никеля, железа и меди в расплаве состава 40 % CaO, 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃ при 1823 К

Наиболее четко выраженный анодный максимум описан количественно уравнением: $\sigma_{1,2} = 1220 + 360\varphi - 1500\varphi^2$, из которого следует, что суммарная емкость двойного электрического слоя $C_d + C_a \approx 300$ мкФ/см², $\varphi_0 \approx 0,23$ В; $\sigma_{1,2}^0 = 1300$ мДж/м². Поскольку при небольших поляризациях форма ЭКК определяется в основном изменением адсорбции кислорода в металле и катионов никеля в электролите, которые возрастают с концентрацией, то смена знака производной $\partial\sigma/\partial\varphi$ (т.е. кривизны ЭКК) обусловлена, по-видимому, изменением величины ψ (потенциала между поверхностным монослоем электролита и его объемом). Для железа вследствие слабой поляризации даже при больших токах удается получить лишь небольшой участок ЭКК, характеризующий снижение натяжения при анодной поляризации. ЭКК сплавов меди с серебром (см. рис. 6.8, кривая 2) по форме аналогичны ЭКК амальгам в водных растворах. Значения межфазного натяжения в максимуме кривых убывают с 1125 — для меди до 805 мДж/м² — для серебра. Они ниже поверхностного натяжения соответствующих сплавов, равновесных с электролитом, на границе с инертным газом не более чем на 5%. Потенциал максимума φ_0 смещается соответственно от $-0,32$ до $-0,06$ В и приближенно следует уравнению (6.41). С возрастанием концентрации меди возрастает асимметрия ЭКК: анодные ветви идут круче и различаются меньше катодных, что обусловлено высокой капиллярной активностью кислорода в металле и оксидов меди в электролите при анодной поляризации.

Значения z , ω и C_a в максимуме ЭКК, найденные по второй производной $(\partial^2\sigma_{1,2}/\partial\varphi^2)_\mu$, как показано в разделе 1.3, составили: $z = 2$, что свидетельствует о преобладающей роли процесса (6.44), площадь поверхности на одну частицу при максимальном заполнении близка к площади грани в ячейке CuO, а максимальное значение псевдоемкости $(C_a)_{\max}$ возрастает с 230 (20 % Cu) до 400 мкФ/см² (100 % Cu).

Формы ЭКК расплавов Fe—C с электролитом 40 % (мол.) CaO; 40 % (мол.) SiO₂; 20 % (мол.) Al₂O₃ (рис. 6.11) [494, 495] также определяются в основном изменением составов приэлектродных слоев и соответственно адсорбции компонентов, а влияние свободного заряда на металле

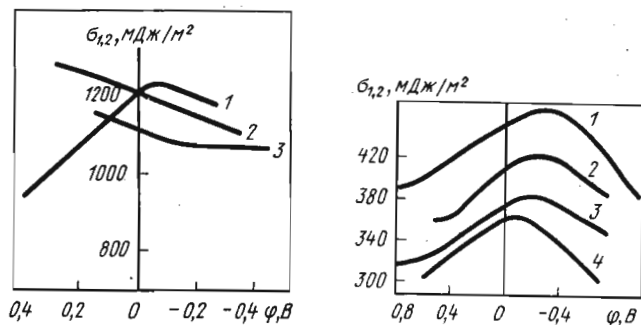


Рис. 6.11. Межфазное натяжение железоуглеродистых расплавов (1, 2) и чугуна (3) с электролитом состава 40 % CaO; 40 % SiO₂; 20 % Al₂O₃ при различной поляризации: 1 — 1,3 % C; 2 — 3,0 % C; 3 — 4,0 % C; 1,95 % Si; 0,6 % Mn; 0,05 % S; 0,19 % P

Рис. 6.12. Электрокапиллярные кривые в системе Pb—Sn—электролит при 1523 К при содержании в металле 0 (1), 40 (2), 20 (3), 100 % Pb (4); состав электролита 20 % Na₂O, 30 % CaO, 50 % SiO₂

играет подчиненную роль. В частности, в расплавах, содержащих 1,3 % C, межфазное натяжение при 1743 К достигает максимального значения 1220 мДж/м² при $\varphi_0 = 0,06$ В (относительно вольфрамового электрода сравнения), тогда как при $\geq 2,5$ % C получены только восходящие ветви ЭКК. Снижение $\sigma_{1,2}$ при анодной поляризации расплава с 1,3 % C обусловлено главным образом накоплением кислорода в металле и катионов железа в электролите и соответствующим возрастанием их адсорбции. Катодный спад кривой определяется в основном накоплением кремния со стороны обеих фаз.

ЭКК свинца и олова в расплаве 20 % Na₂O; 30 % CaO; 50 % SiO₂ при 1523 К [469] проходят через максимум соответственно 360 мДж/м² при $\varphi_0 = -0,1$ В и 460 мДж/м² при $\varphi = -0,35$ В (потенциалы измерены относительно графитового электрода сравнения). Как видно из рис. 6.12, ЭКК в этой системе несимметричны. На анодных ветвях 1–3 видны участки отрицательной кривизны, обусловленные проявлением капиллярной активности кислорода. Потенциалы, соответствующие максимумам ЭКК, плавно смещаются от свинца к олову в катодную часть. ЭКК твердой меди в жидком тетраборате натрия при 1173 К в интервале потенциалов от +0,3 до

–0,7 В (относительно медного электрода сравнения) описывается уравнением параболы [475], мДж/м²:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}^0 - 0,75 - 15\varphi - 75\varphi^2. \quad (6.47)$$

Поляризационные токи в указанном интервале потенциалов оказались малыми, что позволило считать химические потенциалы $\mu_i \approx \text{const}$, установить подчиненную роль адсорбции и оценить плотность свободного заряда на металле. Оказалось, что

$$q' = (\partial \sigma_{1,2} / \partial \varphi)_{\mu_i} = (15 + 150\varphi) \cdot 10^{-7}, \text{ К/см}^2 \quad (6.48)$$

и дифференциальная емкость двойного слоя $C_d \approx 15$ мкФ/см². Потенциалопределяющим процессом является реакция $O^{2-} = O + 2e$. Повышение крутизны катодной ветви ЭКК при больших потенциалах обусловлено параллельным переходом ионов меди в электролит и их накоплением в приэлектродном слое. При $\varphi = 0,42$ В поверхностный слой практически насыщен оксидом меди Cu₂O. Небольшая катодная поляризация обусловлена, по-видимому, замедленной доставкой примесей к электроду. Вблизи –0,7 В начинается выделение металлического бора. Вследствие этого при больших потенциалах становится существенной адсорбционная псевдоемкость. Из ее анализа [уравнения (6.33)–(6.34)] получили заряд потенциалопределяющих частиц $z = 3$, фактор неоднородности поверхности $f = 5$, а молярную поверхность адсорбата $\omega_1 = 2 \cdot 10^5$ м² и степень заполнения поверхности электрода атомами бора при $\varphi = -1,1$ В, близкой 100 %. ЭКК железа в тетраборате натрия при 1173 К [496] и в электролите 36 % CaO; 36 % SiO₂; 18 % Al₂O₃; 10 % Na₂O при 1473 К [497] имеют по два максимума и соответственно области положительной кривизны при сравнительно небольших смещениях потенциала от φ_0 . За пределами этой области (рис. 6.13) катодная и анодная ветви ЭКК идут практически симметрично. Таким образом, в данном случае при небольших отклонениях потенциала от точки нулевого заряда кривизна ЭКК существенно изменяется вследствие адсорбционных процессов.

Моделируя поверхностный слой двумя параллельными кон-

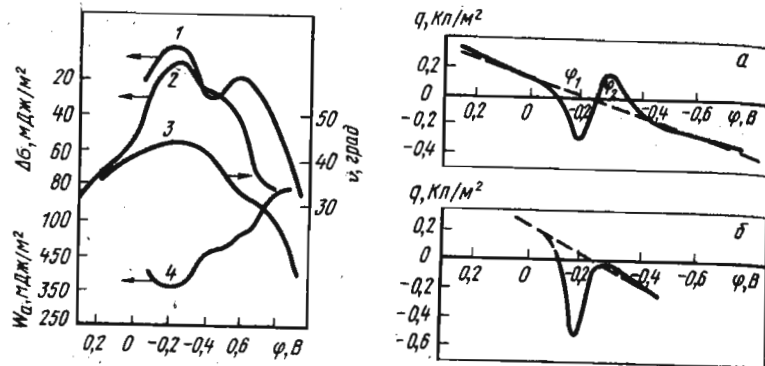


Рис. 6.13. Изменение межфазного натяжения (1–2), краевого угла (3) и адгезии фаз (4) при поляризации железа (1) и железоуглеродистого сплава (1,54 % C) (2–4) в тетраборате натрия при 1173 K

Рис. 6.14. Зависимость заряда q от потенциала φ в системах твердое железо (а) и железоуглеродистый сплав (1,54 % C) (б) – оксидный расплав состава 36 % CaO, 36 % SiO₂, 18 % Al₂O₃, 10 % Na₂O

денсаторами с емкостями C_0 и C_1 и принимая линейное изменение плотности заряда на поверхности металла от q'_0 в чистом электролите до q'_1 – при 100 %-ном заполнении поверхности адсорбатом $q' = q'_0(1 - \theta_1) + q'_1\theta_1$, определили изменение заряда с потенциалом, представленное на рис. 6.14. В небольшом интервале потенциалов адсорбция достигает ~100 % заполнения поверхности и далее снижается до нуля, что приводит к смене знака и появлению пиков на $C-\varphi$ кривой. За пределами этого интервала линейные участки имеют практически одинаковый наклон, соответствующий емкости двойного слоя $C_0 = 65 \text{ мкФ/см}^2$ при $\theta = 0$. Максимальный наклон восходящего участка кривой характеризует величину C_a , которая в данной системе близка к 600 мкФ/см^2 .

А.И.Сотников и соавторы [498] сопоставили ЭКК твердых и жидких металлов (серебра и меди) вблизи точки плавления. Изменение межфазного натяжения $\Delta\sigma_{1,2}$ твердого электрода находили по изменению силы, с которой вытягивается стержень в расплав, при различной поляризации. Хотя истинная поверхность твердого электрода больше видимой, изменение силы относили к видимому периметру смачивания. Поскольку в опытах фиксируется изменение лишь вертикаль-

ной составляющей силы, то при равномерно шероховатой поверхности эти две тенденции (занижение поверхности и силы), по мнению авторов, в значительной мере компенсировали друг друга. Для обоих металлов пары кривых $\sigma_{1,2}-\varphi$, относящихся к твердому и жидкому электроду, удовлетворительно вписывались в общую параболу. В опытах использовали молибденовый электрод сравнения, электролитом служили обезвоженные расплавы: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Температуры, при которых находились ячейки с серебром, составляли 1173 и 1293, а с медью 1293 и 1413 K.

Результаты, полученные в работе [498], приведены на рис. 6.15. При сравнении ЭКК установлены две особенности: $\sigma_{1,2}$ твердых металлов вблизи максимума кривых меньше, чем жидких, и окончания анодных и катодных ветвей ЭКК твердых металлов выходят за пределы общих парабол с жидкими. Снижение $\sigma_{1,2}$ вблизи максимума обусловлено адсорбцией полимерных анионов типа B_xO_y^- , Si_xO_y^- . Появление вогнутого участка на ЭКК серебра вблизи ПНЗ авторы работы [498] связывают с появлением дипольного момента у этих анионов. Поскольку потенциал минимума $\sigma_{1,2}$ (у серебра) или максимального снижения (у меди) расположены в катодной области, эти комплексы адсорбируются отрицательными полюсами к поверхности металла. При удалении от потенциала, соответствующего максимальной адсорбции частиц, в катодную или анодную области происходит десорбция комплексов. Выходы концов кривых за пределы общих парабол обусловлены изменением природы электродов вследствие электролиза. Анодная поляризация сопровождается образованием оксидной пленки, а катодная – выделением бора из расплава. В жидких металлах эти эффекты ослаблены вследствие диффузии бора и кислорода в объем расплава.

При расчете адгезии учтем, что при поляризации границы металла с электролитом поверхностное натяжение расплавов с газом, соответственно σ_1 и σ_2 , во многих системах практически не изменяется. Тогда рассмотренные выше изменения межфазного натяжения вызовут соответствующие изменения адгезии. Для идеально поляризуемого электрода эти изменения могут быть определены из уравнения (6.11), поскольку $\Delta W_a = -\Delta\sigma_{1,2}$. Форма кривой, характеризующей изменение адгезии с потенциалом, является зеркальным изображением

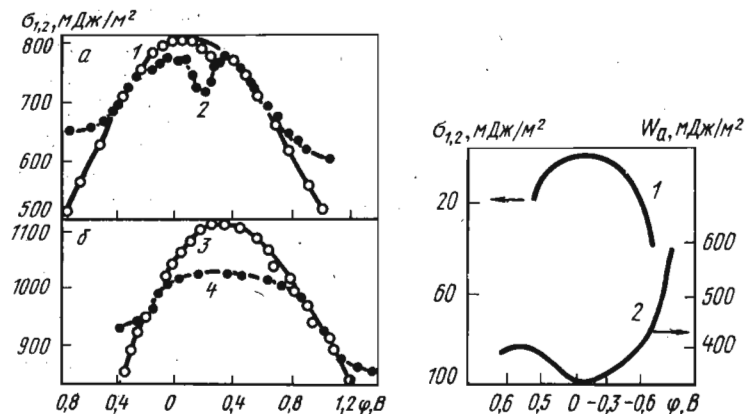


Рис. 6.15. Электрокапиллярные кривые твердых (2, 4) и жидких (1, 3) металлов в расплаве $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$: а — серебра; б — меди

Рис. 6.16. Электрокапиллярная кривая (1) твердой меди в расплаве тетрабората натрия и адгезия фаз (2) при 1173 К

ЭКК: при потенциалах, близких к максимуму ЭКК, адгезия минимальна, а с переходом в катодную или анодную области она возрастает вследствие электростатического притяжения зарядов со стороны обеих фаз.

Однако преимущественно концентрационный характер поляризации в оксидных расплавах нередко обуславливает изменение составов приэлектродных слоев со стороны металла, электролита или обеих фаз, что дополнительно влияет на величины адгезии. В этих случаях изменение адгезии с потенциалом может существенно отличаться от изменений $\sigma_{1,2}$.

В качестве примера на рис. 6.16 сопоставлены кривые изменения межфазного натяжения твердой меди в тетраборате натрия и адгезии фаз при поляризации, а на рис. 6.13 $\Delta\sigma_{1,2}$, W_a и ν сплава Fe—C. В обеих системах очевидно различие формы кривых.

Отмеченное изменение адгезии с потенциалом интересно и при решении многих технических задач. В частности, при производстве микропровода из жидких металлов в стеклянной оболочке нередко адгезия фаз бывает недостаточной для того, чтобы вытягиваемый металл увлекал размягченное

стекло. В каждом случае приходится подбирать к данному металлу соответствующий состав силикатной фазы. Как следует из рис. 6.16, катодная поляризация меди позволяет увеличить адгезию с 300–450 до 650–730 мДж/м², а анодная — до 900 мДж/м², т.е. в 1,5–2 раза. Это возрастание адгезии, легко осуществляемое технически, достаточно для нормального ведения вытяжки. Возрастание адгезии боросиликатных расплавов к твердым металлам (меди, железу и др.) можно использовать при нанесении защитных эмалевых покрытий на соответствующие изделия для повышения их качества. При нагреве металлов в боросиликатных расплавах для термической и пластической обработки иногда целесообразно уменьшить поляризацией адгезию и тем самым улучшить условия отделения фаз.

Электрокапиллярные кривые в системах сульфид–оксидный расплав

Ю.П.Никитиным сняты [499] ЭКК расплавленных сульфидов меди (77,7 % Cu; 20,5 % S; 1,8 % Fe) и никеля (96,1 % Ni_3S_2 ; 3,9 % Ni) в оксидном расплаве (14,6 % Na_2O ; 8,3 % CaO; 5,6 % Al_2O_3 ; 71,5 % SiO_2). Плотность поляризующего тока не превышала 20 мА/см². ЭКК, полученные при 1623–1673 К, приведены на рис. 6.17. В обеих системах зафиксированы лишь катодные ветви. В изученном диапазоне потенциалов оба сульфида несут отрицательный заряд, величина которого, по оценке автора составляет $1,5 \cdot 10^{-5}$ К/см² на поверхности сульфида меди и $5,2 \cdot 10^{-5}$ К/см² — на поверхности сульфида никеля.

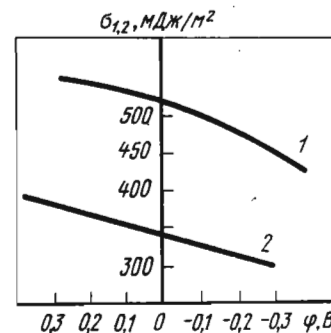


Рис. 6.17. Электрокапиллярные кривые сульфидов меди (1) и никеля (2) в расплаве силикатного стекла

7.1. Сущность явления

Капля металла, покоящаяся в растворе электролита, приходит в движение, когда к системе подводят разность электрических потенциалов. Если капля свободно оседала, то наложением внешнего поля можно изменить направление и величину скорости. Сущность этого движения, называемого *электрокапиллярным* (ЭКД), сводится к следующему: первоначально постоянный скачок потенциала ϕ на границе металла с электролитом во внешнем поле изменяется вдоль капли, вследствие чего становятся переменными плотность заряда q' и межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$; переменное межфазное натяжение порождает нормальное (для сферической капли радиуса a) $P_r = 2\sigma_{1,2}/a$ и тангенциальное $P_\theta = \text{grad } \sigma_{1,2}$ напряжения, приводящие соответствующие слои жидкости в движение. Допустим для определенности, что первоначально поверхность капли имела положительный заряд. Тогда со стороны отрицательного электрода межфазное натяжение оказывается более низким, чем со стороны положительного (рис. 7.1). Вследствие этого внутри капли металл будет двигаться от положительного полюса к отрицательному, а вдоль поверхности — в обратном направлении. Движение поверхностного слоя металла увлекает прилежащие слои электролита, в результате чего в вязкой среде возникает реактивное движение всей капли по направлению линий тока (в рассматриваемом случае — к отрицательному электроду). Скорости стационарного движения определяются из равенства вязких напряжений отмеченным выше напряжением P_r и P_θ на границе раздела фаз. Наряду с ЭКД крупные капли деформируются, а при повышенных напряженностях поля могут дробиться. В частности, Христиансен, впервые в 1903 г. наблюдавший ЭКД, отмечает [503], что на капле ртути диаметром 11 мм

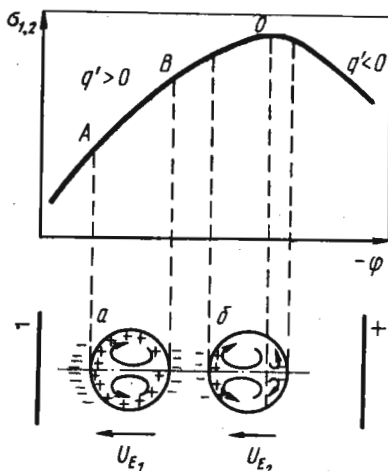


Рис. 7.1. Электрокапиллярная кривая, схема распределения зарядов (плюс, минус) и потоков (стрелки) в капле, находящейся в электролите в электрическом поле: a — оба полюса капли соответствуют одной ветви ЭКК; δ — один полюс капли соответствует катодной, другой анодной ветвям ЭКК

в водном растворе электролита при напряженности поля 1,8 В/см появлялась перетяжка, и у катодного конца отрывалась маленькая капля. ЭКД, деформация и дробление капель металла в электролите интересны в теоретическом аспекте, поскольку дают информацию о перестройке двойного электрического слоя с поляризацией и о характере движения частиц жидкости во внешних полях. Они могут найти техническое применение; для повышения скорости капельного рафинирования металлов, выделения металлической взвеси из оксидных и солевых расплавов и при решении других вопросов.

7.2. Математическое описание

Для описания движения капли, имеющей на поверхности электрический заряд, во внешнем электрическом поле требуется при решении уравнений гидродинамики (Навье—Стокса и непрерывности) учесть также изменение потенциала электрического поля в растворе, определяемое уравнением Пуассона. Для сферической капли в поле небольшой напряженности решение выполнено А.Н.Фрумкиным и В.Г.Левичем [504, 505]. Авторы использовали осевую симметрию задачи. Поместив начало полярных координат (угла ν и радиуса r) в центр капли (см. рис. 7.1), они получили для основных параметров следующие уравнения: распределение потенциала ϕ в электролите вблизи поверхности в зависимости от напряженности поля E :

$$\phi = \alpha E r \cos \nu. \quad (7.1)$$

Для капли радиуса a коэффициент пропорциональности α изменяется в соответствии со скоростью движения u_E , исходной плотностью заряда на поверхности q' и электрической проводимостью среды κ согласно равенству

$$\alpha = 3/2[1 - (q'u_E)/(\kappa Ea)]. \quad (7.2)$$

Радиальная v'_r и тангенциальная v'_θ , составляющие скоростей течения металла в капле, равны:

$$\begin{aligned} v'_r &= u_E[(a^3/r^3) - 1]\cos \nu; \\ v'_\theta &= u_E[(a^3/r^3) + 1]\sin \nu, \end{aligned} \quad (7.3)$$

соответствующие составляющие в электролите:

$$\begin{aligned} v_r'' &= (3/2)u_E [1 - (r^2/a^2)] \cos \nu; \\ v_\phi'' &= (3/2)u_E [(2r^2/a^2) - 1] \sin \nu, \end{aligned} \quad (7.4)$$

а скорость движения капли:

$$u_E = (q'aE)/[2\eta'' + 3\eta' + (q'/\kappa)^2], \quad (7.5)$$

где η' и η'' — вязкость металла и электролита. Формулы (7.1)–(7.5) получены для идеально поляризуемой капли без учета действия поверхностно-активных веществ при условии, что рассматриваемый участок ЭКК является линейным, т.е. выполняется условие $q' \approx \text{const}$. Максимальная разность потенциалов между точками на поверхности спокойной капли (см. рис. 7.1, участок AB) оказывается равной $3aE$. Из уравнения (7.5), в частности, следует, что скорость движения капли пропорциональна падению напряжения на ее концах, т.е. линейно возрастает с напряженностью электрического поля и радиусом капли. В вязкой среде при небольшой плотности заряда q' и высокой электрической проводимости электролита конвективный ток ионов вокруг капли мал, и силы, действующие на ее поверхность, уравниваются в основном вязкими напряжениями. В этом случае скорость движения:

$$u_E = (q'aE)/(2\eta'' + 3\eta'). \quad (7.6)$$

В другом крайнем случае, когда $2\eta'' + 3\eta' \ll (q')^2/\kappa$ конвективный ток вдоль поверхности капли настолько велик, что практически снимает здесь падение потенциала. В этом предположении величина

$$u_E = (\kappa aE)/q' \quad (7.7)$$

изменяется пропорционально электропроводности среды κ и обратно пропорционально плотности заряда. Если граница металла с электролитом поляризуется неидеально, то протекание через каплю сравнительно небольших токов приводит к ее деполяризации, т.е. уменьшению скачка потенциала в двойном слое. Вследствие этого градиент натяжения вдоль

поверхности капли и скорость ее ЭКД оказываются меньшими. Снижение скорости u_E учитывают коэффициентом деполяризации K_d в уравнении (7.5):

$$u_E = \frac{q'aE/K_d}{2\eta'' + 3\eta' + (q')^2/(\kappa K_d)}. \quad (7.8)$$

Для химической поляризации, т.е. поляризации, обусловленной замедленностью адсорбционно-химического акта, этот коэффициент

$$K_d = 1 + [a/(2\kappa w)] \quad (7.9)$$

зависит от сопротивления границы w , которое изменяется обратно пропорционально току обмена i_0

$$w = \frac{RT}{z\Phi i_0}, \quad (7.10)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T — температура; z — число электронов иона, участвующих в элементарном акте; Φ — постоянная Фарадея. Протекание тока сопровождается снижением не только движущей силы [числитель в уравнении (7.8)], но и силы самоторможения $(q')^2/\kappa$. С увеличением напряженности поля линейная зависимость межфазного натяжения от потенциала вдоль поверхности капли, положенная в основу вывода уравнений (7.5), (7.8), может оказаться недостаточной. В простейшем случае, когда емкость C_d двойного электрического слоя постоянна, эта зависимость является квадратичной [см. уравнение (6.13)]. В результате этого даже при прежнем распределении потенциала изменение $\sigma_{1,2}$ будет другим (рис. 7.1, б и 7.2, б), а, следовательно, появятся дополнительные потоки в капле, смещающие максимум тангенциальной скорости в сторону, противоположную ее движению. Допуская прежнее распределение потенциала, В.П.Немченко [506] получил соотношения, позволяющие оценить влияние этих противотоков.

Если в пределах линейного участка ЭКК при $q'E/\kappa \ll 1$ касательные напряжения

$$P_{\phi} = (1/a)(d\sigma_{1,2}/dv) = (3/2)q'E \sin v \quad (7.11)$$

монотонно возрастают с напряженностью поля, то при больших напряженностях, когда у одного из полюсов капли скачок потенциала превысит значение φ_0 , соответствующее максимуму ЭКК, касательные напряжения

$$P_{\phi} = (3/2)EC \left[\frac{3}{2} Ea \cos v - \varphi_0 \right] \sin v \quad (7.12)$$

на этом участке изменят знак и начнут тормозить ее движение.

Наряду с этим тангенциальное движение жидкости сопровождается смыванием зарядов с поверхности капли, неодинаковым в ее лобовой и кормовой частях, это приведет к перераспределению потенциала вдоль поверхности. Его исходное значение будет не в плоскости миделева сечения, как при малой напряженности (рис. 7.2, а), а сместится в кормовую часть (рис. 7.2, з), что вызовет соответствующее изменение в распределении межфазного натяжения. Эти изменения приближенно учел А.М.Панфилов [507], введя в уравнение (7.1) слагаемое B/r , не зависящее от угла, т.е. приняв

$$\varphi = E[r + (A/r^2)] \cos v + (B/r), \quad (7.13)$$

где A и B — постоянные. В этом случае совместное приближенное решение уравнений гидродинамики и Пуассона в предположении $\eta' \ll \eta''$ приводит к следующему равенству:

$$u_E = \frac{q' a E}{2\eta'' \left[1 + \frac{a}{2\kappa w} \right] + \frac{(q')^2}{\kappa} \frac{(aE)^2}{\left[1 + \frac{a}{\kappa w} \right] \left[1 + \frac{a}{2\kappa w} \right]}} \quad (7.14)$$

При малых напряженностях поля, когда последним слагаемым в знаменателе можно пренебречь, оно превращается в урав-

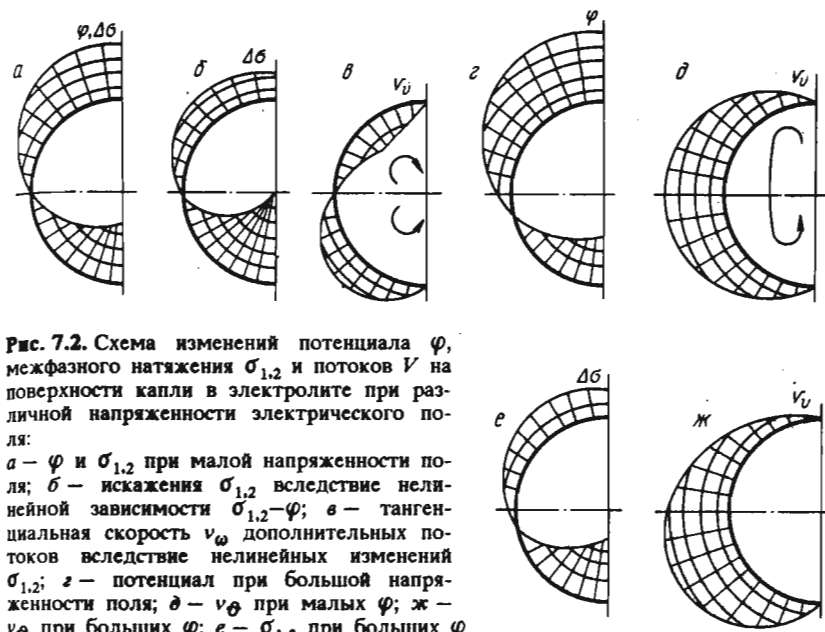


Рис. 7.2. Схема изменений потенциала φ , межфазного натяжения $\sigma_{1,2}$ и потоков V на поверхности капли в электролите при различной напряженности электрического поля: а — φ и $\sigma_{1,2}$ при малой напряженности поля; б — искажения $\sigma_{1,2}$ вследствие нелинейной зависимости $\sigma_{1,2}$ от φ ; в — тангенциальная скорость v_{ϕ} дополнительных потоков вследствие нелинейных изменений $\sigma_{1,2}$; г — потенциал при большой напряженности поля; д — v_{ϕ} при малых φ ; ж — v_{ϕ} при больших φ ; е — $\sigma_{1,2}$ при больших φ

нение (7.5) ($\eta' \ll \eta''$). При больших напряженностях из уравнения (7.14) следует экстремальное изменение скорости в зависимости от разности потенциалов. Уравнения (7.8) и (7.14) получены для капель, поляризующихся в кинетическом режиме, когда сопротивление границы, определяемое равенством (7.10), одинаково в любой части поверхности.

В оксидных расплавах чаще имеет место концентрационная поляризация. В этом случае величина i в уравнении (7.10) характеризует не ток обмена, а предельный ток диффузии, который определяется величиной диффузионного потока j и валентностью разряжающихся ионов z :

$$i = z\Phi j. \quad (7.15)$$

Отыскивая на любом участке поверхности поток по формуле [505]:

$$j = \left[\frac{3}{\pi} \frac{Dv_{\max}}{a} \frac{(1 + \cos v)^2}{2 + \cos v} \right]^{1/2} \Delta x \quad (7.16)$$

($v_{\max}$ — максимальная скорость поверхности капли; D — коэффициент диффузии разряжающегося компонента в пограничном слое; Δx — перепад концентрации этого компонента в пограничном слое), получим, что сопротивление любого участка поверхности

$$w = \frac{RT[\pi a(2 + \cos \nu)]^{1/2}}{z^2 \Phi^2 \Delta x [3 D v_{\max} (1 + \cos^2 \nu)^2]^{1/2}} \quad (7.17)$$

зависит от угла ν и убывает с возрастанием скорости движения капли. Следовательно, плотность тока на различных участках ее поверхности неодинакова. Последнее ведет к дополнительному искажению распределения потенциала вокруг капли по сравнению с представленным на рис. 7.2, з. Поскольку в стационарном режиме общий ток, входящий в каплю и выходящий из нее, равны, то на участках с большей плотностью тока имеем и большее смещение потенциала. В соответствии с этим изменится $\Delta \sigma_{1,2}$, и к лобовой части сместится тангенциальная скорость ее движения. Количественный учет этих изменений в общем случае очень сложен. К настоящему времени выполнено приближенное решение лишь для частного случая малых поляризаций, когда скачок потенциала можно приближенно описать уравнением (7.1). Авторы работы [508] усреднили сопротивление по поверхности капли и описали общий диффузионный ток на ее поверхности равенством:

$$i = 0,65 z \Phi \Delta x (D v_{\max} / a)^{1/2}. \quad (7.18)$$

Определяемый экспериментально предельный ток для плоской границы металл—оксидный расплав можно найти из равенства:

$$i = \beta D^{1/2} z \Phi \Delta x, \quad (7.19)$$

где β — константа естественной конвекции. Подставляя Δx из этого равенства в уравнение (7.18) и выражая максимальную скорость движения поверхности капли $v_{\max}$ через

скорость ЭКД $v_{\max} = 3/2 u_E$ (при $\nu = \pi/2$ и $r = a$) из уравнения (7.4), получим

$$i = 0,8 (i_0 / \beta) (u_E / a)^{1/2}. \quad (7.20)$$

Заменяя найденное значение i в уравнении (7.8), для случая $\eta' \ll \eta''$ и $\varepsilon / \kappa \rightarrow 0$ получим [508]:

$$u_E = (q' a E) / \left\{ 2 \eta'' \left[1 + 0,4 \frac{i}{\beta} \frac{z \Phi (a u_E)^{1/2}}{\kappa R T} \right] \right\}. \quad (7.21)$$

Для границы металл—шлак второе слагаемое в знаменателе в большинстве случаев примерно на порядок больше 1. Пренебрегая последней и решая уравнение (7.21) относительно u_E , можно записать

$$u_E = 1,2 \left[\frac{q' R T \beta}{i z \Phi} \right]^{2/3} \left[\frac{a^{1/2} E \kappa}{\eta''} \right]^{2/3}. \quad (7.22)$$

Уравнение (7.22) связывает скорость ЭКД с константой конвекции β и другими параметрами движения. При концентрационной поляризации u_E изменяется прямо пропорционально $(\beta E \kappa)^{2/3}$, обратно пропорционально $(i \eta'')^{2/3}$ и слабо зависит от размера капли. В работе [506] рассмотрен случай, когда с увеличением напряженности поля скачок потенциала между металлом и электролитом у одного, а затем и у другого полюса капли достигает значения φ_n , соответствующего идеальной неполяризуемости (пробой двойного слоя). Если электрохимические процессы сводятся к перезарядке не капиллярно-активных веществ, то на участках поверхности, где сопротивление границы $w \rightarrow 0$, межфазное натяжение остается практически постоянным, вследствие чего касательные напряжения здесь близки к 0. В этом случае изменение касательных напряжений P'_ϕ с полярным углом ν определяется равенством [506]:

$$P'_\phi = \pi a^2 C_d E \left\{ \varphi_0 \left[2 + \frac{2 \varphi_n}{3 a E} \left(3 - \frac{4 \varphi_n^2}{9 a^2 E^2} \right) \right] - \right.$$

$$- \frac{9}{8} aE \left[1 - \frac{4\varphi_{\Pi}}{9a^2 E^2} \right] \}. \quad (7.23)$$

Когда все точки поверхности соответствуют одной ветви электрокапиллярной кривой, P_{Φ} определяется уравнением (7.13). Считая скорости ЭКД, при наличии пробоя u'_E и определяемую равенством (7.5), пропорциональными напряжениям:

$$u'_E = u_E(P'_{\Phi}/P_{\Phi}), \quad (7.24)$$

также получили [506] уравнение, передающее наличие максимума и минимума скорости ЭКД с изменением поляризации.

7.3. Движение капель металла в электролитах в гравитационном и электрическом полях

Для решения многих технических задач, связанных, например, с капельным рафинированием металла шлаком, с выделением капель металла из оксидного или солевого расплава при помощи электрического тока целесообразно рассмотреть особенности ЭКП капель металла, движущихся в электролите в гравитационном поле. Как известно, в отсутствие электрического поля скорость движения твердых шариков в спокойной среде определяется известным уравнением Стокса

$$u_{\Gamma} = [2(\rho' - \rho'')ga^2]/(9\eta''), \quad (7.25)$$

а капель при числах Рейнольдса, $Re < 0,5$ — уравнением Рыбчинского—Адамара:

$$u_{\Gamma} = \frac{2(\rho' - \rho'')ga^2}{3\eta''} \frac{\eta'' + \eta'}{2\eta'' + 3\eta'}, \quad (7.26)$$

где ρ' , ρ'' — плотности соответственно капли (шарика) и среды; g — ускорение свободного падения. При $\eta' \ll \eta''$ скорость оседания капли оказывается вдвое большей, чем твердого шарика такого же размера. Ускорение обусловлено дви-

жением внутренних слоев жидкости, подобно представленному на рис. 7.1 и, соответственно, перемещением поверхностных слоев в направлении, противоположном движению капли, как целого.

Адсорбирующиеся на межфазной границе поверхностно-активные вещества (ПАВ) при движении капли сносятся с ее лобовой части к корме, что может вызвать повышение межфазного натяжения в местах натекания потока. Возникающий градиент $\sigma_{1,2}$ обуславливает различие капиллярного давления в носовой и кормовой частях капли, которое порождает дополнительные токи металла внутри нее и вызывает тангенциальное движение жидкости, препятствующее оседанию капли. Это тормозящее действие ПАВ при $Re < 0,5$ количественно учитывают введением коэффициента γ' в уравнение (7.26):

$$u_{\Gamma} = \frac{2(\rho' - \rho'')ga^2}{3\eta''} \frac{\eta' + \eta'' + \gamma'/a}{2\eta'' + 3\eta' + (3\gamma'/a)}. \quad (7.27)$$

Тогда скорость потоков на экваторе капли равна:

$$v_a = \frac{(\rho' - \rho'')ga^2}{3\eta''} \frac{\eta''}{2\eta'' + 3\eta' + (3\gamma'/a)}. \quad (7.28)$$

Причем в зависимости от адсорбции и ее скорости коэффициент торможения γ' может изменяться от 0 до очень больших значений, когда капля начинает двигаться как твердый шарик. Зависимость γ' от скорости адсорбции Γ и величины адсорбции Γ можно определить равенством [505]:

$$\gamma' = (2/3)(\Gamma/\Gamma)(d\sigma_{1,2}/d\Gamma). \quad (7.29)$$

При $Re > 0,5$ характер движения капель усложняется. Наряду с вязким сопротивлением движению появляется инерционное торможение, так как за движущейся каплей возникают пульсации, которые при $Re \approx 100$ переходят в завихрения, а капля при $u > 2/3(\sigma/\eta'')$ начинает деформироваться. Скорость движения при этом слабо изменяется в зависимости от размера капли и свойств среды [505]. Влияние ПАВ на

скорость ЭКД капель рассмотрено в работе [508]. Допуская, что их действие сводится только к торможению движения поверхности, авторы работы [508] для $Re < 0,5$ и $\eta' \ll \eta''$ получили равенство:

$$u_E = (q'aE) / \left[\left(2\eta'' + \frac{3\gamma'}{a} \right) K_d \right]. \quad (7.30)$$

Если капля металла, оседающая в электролите, попадает в электрическое поле, то скорость ее дальнейшего движения зависит от направления и величины напряженности поля, а также от условий поляризации. В случае идеально поляризуемой капли исходная плотность заряда на ее поверхности остается неизменной, ее перераспределение в электрическом поле (рис. 7.1) без учета смывания ПАВ при $Re < 0,5$ практически не зависит от скорости оседания, поэтому величины u_E и u_r , найденные из уравнений (7.2) и (7.26), в первом приближении складываются векторно. Смывание ПАВ в кормовую часть капли сопровождается дополнительным перераспределением заряда на поверхности, что отразится на скорости ЭКД. В этом случае скорости электрокапиллярного и гравитационного движений нельзя считать независимыми. Еще большего взаимного влияния этих скоростей следует ожидать при неидеальной поляризуемости границы, особенно когда фарадеевские процессы сдерживаются диффузией; при оседании капли поляризуемость ее анодной и катодной частей в полях различного направления неодинакова, а, следовательно, различны и скорости ЭКД. Однако совместное влияние электрического и гравитационного полей на скорость движения капли металла в электролите аналитически еще не описано.

7.4. Экспериментальные методы исследования электрокапиллярных движений

Первые исследования ЭКД выполнены с каплями ртути в водных растворах солей [503, 510]. Прозрачность стекла, из которого изготовлена ячейка, и растворов позволяла непосредственно наблюдать за перемещением капель и фотогра-

фировать их след. Схема одной из ячеек* приведена на рис. 7.3. В стеклянном сосуде на расстоянии нескольких сантиметров расположены плоские электроды 1, перекрывающие поперечное сечение ячейки. В центре обоих электродов сделаны отверстия для прохождения капель. Из капилляра 2, пропущенного через отверстие верхнего электрода, при помощи резиновой груши выдавливают одиночные капли ртути и на электроды подают напряжение заданных величин и направления. Фотографируя каплю в отраженном или проходящем свете, получают на пленке ее след, по ширине которого определяют диаметр, а по длине, отнесенной ко времени, — скорость перемещения. Скорость ЭКД находят по разности скоростей оседания в электрическом поле и в его отсутствие. Аналогично изучали скорости ЭКД в горизонтальном поле, подводя напряжение к вертикальным электродам. Подавая одновременно различное напряжение на вертикальные и горизонтальные электроды, исследовали влияние направления и величины электрического поля на скорость ЭКД капель, оседающих в поле силы тяжести.

ЭКД металлических капель в оксидных расплавах первоначально изучали только в горизонтальном поле. Ячейки готовили из оксида магния или из корунда [512]. Через специальную щель в кожухе, футеровке и нагревателе печи в нее помещали лодочку с исследуемым шлаком. Электроды применяли из вольфрамовой, молибденовой проволоки или из графитовых стержней. На дно лодочки при загрузке или расплавлении шлака опускали королёк металла, после небольшой выдержки подавали напряжение и следили за движением образовавшейся капли. Когда она перемещалась по поверхности шлака, а в прозрачном расплаве и по дну лодочки, за ее перемещением следили визуально, определяя время, за которое пройден известный отрезок пути. В непрозрачных шлаках за перемещением капель сплавов Fe—C следили по пузырькам CO_2 , выходящим на поверхность, а в других системах фиксировали начальное положение королька в лодочке и конечное, разбивая ее после опыта.

Рассмотренные методики изучения скоростей имеют ряд

* Деев А.В. Электрокапиллярные движения и шлаковое капельное рафинирование сплавов на основе железа. Автореф. дис. канд. техн. наук. Свердловск, 1980. 22 с.

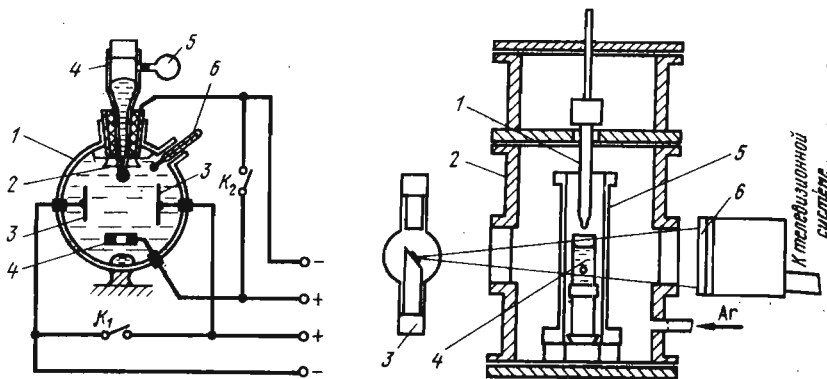


Рис. 7.3. Схема установки для определения скоростей ЭКД при комнатных температурах:

K_1 и K_2 — переключатели; 1 — сосуд; 2 — вертикальные электроды; 3 — горизонтальные; 4 — капельница; 5 — резиновая груша; 6 — термометр

Рис. 7.4. Схема установки с рентгено-телевизионной системой наблюдения ЭКД в непрозрачных расплавах:

1 — капельница; 2 — герметичная печь; 3 — рентгеновская трубка; 4 — ячейка с электролитом и электродами; 5 — нагреватель печи; 6 — рентгено-телевизионный интроскоп

недостатков: при движении капли по дну лодочки возможно неучтенное ее торможение; при перемещении по поверхности сказывается влияние неконтролируемой газовой атмосферы; в непрозрачных шлаках при отсутствии пузырей в каждом опыте удается проследить за движением только одной капли. Такие методики не позволяют изучить влияние величины и направления поля на скорость ЭКД оседающих капель, что существенно для анализа многих технологических процессов, поэтому была создана установка с рентгено-телевизионной системой наблюдения и записи движения капель металла в шлаке или другой непрозрачной среде [513]. Эта установка включает печь с контролируемой атмосферой, рентгеновскую установку (первоначально РУП 200—20—5, а затем РУП 150/300—10), рентгено-телевизионный интроскоп (РИ-10Т) с системой наблюдения и видеозаписью. Объект исследования в горячей зоне печи (рис. 7.4) просвечивается лучами рентгена через специальные окна, и получаемое теневое изображение преобразуется в видимое и передается на телевизионную трубку. В ячейке реализовано горизонтальное и верти-

кальное размещение электродов с независимой подачей напряжения. Установка предусматривает проведение опытов как в вакууме, так и в защитной атмосфере, что снижает влияние фона. Она позволяет наблюдать и записывать на видеоманитовон все движения капли, многократно повторять опыт без разгерметизации печи, изменять массу капель и напряженность электрического поля. Систематическая ошибка измерений скорости составляет $\leq 1,5\%$. При всех изученных напряженностях поля движение твердых частиц практически не выявлялось, тогда как капли перемещались со скоростями в несколько сантиметров в секунду.

7.5. Результаты экспериментального изучения электрокапиллярных движений

Первые исследования ЭКД металлических и сульфидных капель в оксидных расплавах выполнили В.В.Хлынов и О.А.Есин в 1958 г. [512]. Мелкие корольки металла через специальную прорезь в печи осторожно помещали на поверхность жидкого шлака (52 % CaO ; 41 % Al_2O_3 ; 7 % SiO_2 — шлак №1). По расплавлению прилагали разность потенциалов и при помощи секундомера фиксировали продолжительность прохождения известного расстояния между метками на стенках лодочки. При 1640—1773 К капли серебра, меди, никеля и марганца диаметром 0,5—3,0 мм в поле напряженностью 3,0 В/см двигались к катоду со скоростями 3—6 см/с, тогда как твердые

корольки заметно не перемещались. Капли сульфида никеля двигались к аноду. Снижение в них концентрации серы до 0,4 % практически не влияло на скорость движения. С дальнейшим понижением содержания серы скорость начинала убывать до нуля при 0,15 % S и далее изменяла направление.

Введение в печь смеси водорода с азотом не влияло на скорость перемещения капель сульфида и вызывало снижение подвижности капель металла. У никеля и марганца они убывали до нуля, а у меди и серебра даже изменяли направление, и капли со скоростями 0,8 и 20 см/с соответственно двигались к аноду. Выявленные различия в направлении и величинах скоростей авторы объяснили особенностями формирования двойного электрического слоя: в металлических каплях он образуется вследствие перехода катионов из шла-

ка в металл по реакции $Me^{2+} + 2e = Me$, в связи с чем поверхность капли заряжается положительно, а у сульфида — в результате перехода никеля в шлак: $Ni = Ni^{2+} + 2e$ — отрицательно. Введение водорода сопровождается восстановлением, которое протекает тем полнее, чем благороднее металл. Соответственно этому снижается плотность заряда на капле, а у серебра и меди имеет место даже последующее растворение кислорода в металле: $O^{2-} = O + 2e$, вызывающее изменение знака заряда. При небольшой разности потенциалов (до 6,6 В/см) наблюдалась пропорциональность скоростей перемещения капель их радиусу и напряженности поля. Выявленные зависимости авторы описали при помощи уравнения (7.5), принимая $\eta' \ll \eta''$. Экспериментально найденные подвижности капель v_E , т.е. скорости их движения, отнесенные к единичной напряженности и единичному радиусу $v_E = u_E/(aE)$, составили 42–46 см/с и оказались близкими к рассчитанным из равенства (7.5) (50 см/с при $q' = 1,5 \cdot 10^{-5}$ Кл/см², $\eta'' = 0,15$ Па · с и $\varkappa = 0,5$ Ом⁻¹, см⁻¹). Небольшие расхождения объяснены плаванием капель не в объеме шлака, а на его поверхности.

ЭКД капель сульфидов авторы [514, 515] изучали как в шлаке № 1, так и в других оксидных расплавах: в промышленном шлаке (15 % CaO; 10 % Al₂O₃; 43 % SiO₂; 10 % MgO и до 20 % Fe_{общ} — П), в натриево-боратном расплаве (27 % Na₂O; 73 % B₂O₃ — № 3). Расплав № 3 прозрачен, и перемещение капли по дну лодочки фиксировали визуально. При малых концентрациях оксида железа в шлаке П поверхность капли заряжена отрицательно вследствие окисления никеля. С повышением его содержания до 8 % заряд на поверхности капли снижается до нуля, а далее становится положительным, и капли начинают двигаться к катоду. При определенном содержании FeO в шлаке и повышенных напряженностях поля в каплях радиусом ~ 1,0 мм выявлено самоторможение. Коэффициент самоторможения капель радиусом 0,1 см при 20 % FeO, найденный из уравнения (7.8), составил 25. Замена в капле части Ni₃S₂ на Cu₂S сопровождалась снижением скорости ЭКД в расплаве № 3, а замена металлической медью — к остановке капли (33 % Ni, 12,5 % S, 53,5 % Cu). С дальнейшим повышением содержания меди капли начинали двигаться к катоду.

Капли серебра в боратном расплаве при 1373 К двигались медленно [516]. С повышением концентрации Na₂O до 10,2 % вязкость расплава снизилась с 5,0 до 0,9 Па · с, плотность заряда возросла с $6 \cdot 10^{-7}$ до $4,3 \cdot 10^{-5}$ Кл/см², а скорость капель увеличилась с 0,06 до 24 см/с. В опытах с ферромolibденом [516, 517] перемещение капель в шлаке по дну лодочки определяли, вскрывая охлажденную ячейку после опыта. В основном такие же методики использовали позднее при изучении ЭКД в оксидных расплавах Ю.П.Никитин

[518–525], а в солевых — Г.В.Иванов [526]. Ими, в частности, изучено вблизи ликвидуса ЭКД железа в шлаке № 1 и № 2 (40 % CaO, 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃), с добавками оксидов железа [518], сплавов железа с углеродом [519, 520, 525], железа с кремнием [525], никеля и его сплавов с кремнием [522], штейнов и других систем [524]. В этих системах подтвердились основные качественные зависимости, отмеченные выше, и выявился ряд дополнительных. В частности, при малых разностях потенциалов (а в системе Fe—C и при больших) в соответствии с равенствами (7.5) и (7.8), скорости капель линейно возрастали с увеличением радиусов и напряженности поля. С повышением разности потенциалов темп нарастания скорости снижался. Во многих системах скорость, достигнув максимума, начинала убывать (рис. 7.5). Для капель меди и штейна на кривых $u_E - E$ и $u_E - a$ выявлено по две, три и более экстремальных точек (рис. 7.6). Эти результаты качественно согласуются с уравнениями (7.8) и (7.14) и обусловлены наличием не одного максимума на соответствующих ЭКК. В частности, максимумы скорости ЭКД вызваны сменой знака заряда в хвостовой части капли. Обогащение шлака оксидами железа вызывало смену направления движения капель сплавов Fe—C и штейнов. Плотности заряда на каплях, оцененные по их подвижностям, в шлаке № 1 составили $1,0 - 10^{-6}$ Кл/см² для сплава железа с 0,5 % C и $6,6 \cdot 10^{-6}$ Кл/см² — с 4,6 % C. Эти значения близки к найденным из ЭКК. С повышением концентрации FeO в шлаке плотность заряда снижалась до 0, и затем заряд менял знак.

В расплавленных солях (эвтектическая смесь NaCl—KCl) изучено [526] ЭКД капель висмута, теллура и теллурида висмута Bi₂Te₃. Вследствие низкой вязкости солей и лучшей

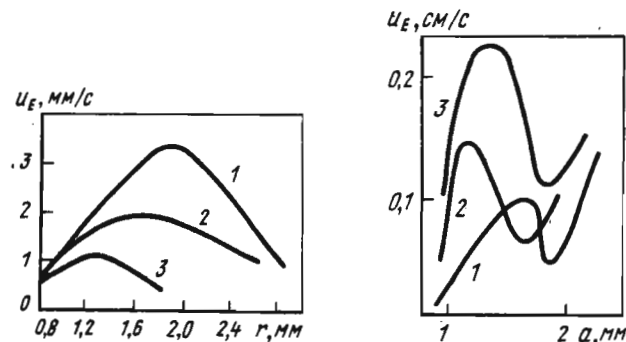


Рис. 7.5. Зависимость скоростей ЭКД металлических капель от радиуса вблизи температуры ликвидуса: 1 — железо, $E = 4$ В/см; 2 — сплав Cu-S-Fe (20,5 % S; 1,4 % Fe), $E = 4$ В/см, шлак № 2; 3 — сплав Fe-Si (45 % Si), $E = 4,5$ В/см, шлак № 1

Рис. 7.6. Зависимость скоростей ЭКД капель штейна в шлаке от радиуса r при 1553 К [штейн: 46,7 % Fe, 30 % Cu, 23,3 % S; шлак: 39,6 % FeO; 5,1 % Fe₂O₃, 33,5 % SiO₂; 20 % CaO; 1,28 % Si; 0,42 % Cu; при E , равных 1,5 (1), 3,0 (2), 2,25 (3), В/см]

поляризуемости границы скорости движения оказались большими (до 25 см/с при $E = 1$ В/см), поэтому время фиксировали специальным реле. Отклонения от линейных зависимостей $u_E - E$ и $u_E - a$ даже при малых скоростях авторы объяснили большими значениями чисел Рейнольдса (100–150), которые не соответствуют принятым при выводе уравнения (7.5). Плотности зарядов на поверхности капель, найденные из линейных участков кривых, для висмута, теллура и Bi₂Te₃ составили соответственно $2,9 \cdot 10^{-6}$; $1,4 \cdot 10^{-6}$ и $1,1 \cdot 10^{-6}$ Кл/см².

Применение установки с рентгенотелевизионной системой наблюдения позволило снизить погрешности измерений и сравнить скорости ЭКД капель на поверхности электролита, в его объеме и по дну лодочки. Опыты, проведенные в атмосфере аргона с каплями стали ШХ15, показали (см. рис. 7.7), что при одинаковой напряженности горизонтального поля в объеме шлака № 2 они двигались со скоростями 1,2–1,6 см/с, которые на 0,3 см/с больше, чем на поверхности, и на 0,6 см/с больше, чем по дну лодочки. Как отме-

* Пойзин Б.Н. Исследование электрокапиллярного движения и рафинирования капель стали в шлаках. Автореф. дис. канд. техн. наук. Свердловск, 1978. 23 с.

чалось выше, снижение скорости на поверхности обусловлено отсутствием градиента натяжения на непогруженной части капли и соответствующим уменьшением движущей силы, а у дна лодочки — пристенным торможением.

Изменение скоростей ЭКД капель меди и стали с напряженностью электрического поля, точнее параметра $(a^{1/2}E\eta T^{2/3})/\eta$, иллюстрирует рис. 7.7. Выбор этого параметра обусловлен проверкой уравнения (7.22). В принятой системе координат зависимости скоростей ЭКД от этого параметра в широком интервале изменений аргумента спрямляются, как для стали ШХ15, так и для чистой меди. Считая, что разряжающимся катионом в опытах со сталью является Fe²⁺, а с медью — Cu⁺, использовали известные для них предельные токи диффузии (соответственно 0,8 и 0,2 А/см²) и по наклону прямых оценили плотности зарядов на поверхности капель. Они составили $0,9 \cdot 10^{-4}$ и $0,1 \cdot 10^{-4}$ Кл/см² соответственно для стали и для меди. Тормозящее действие серы, обладающей высокой поверхностной активностью в железе, на скорость горизонтального ЭКД его капель в шлаке № 2 изучено в работе [528]. В отсутствие электрического поля скорость оседания капель радиусом 1,7–1,9 мм составила 5,5–7,0 см/с и оказалась меньше рас-

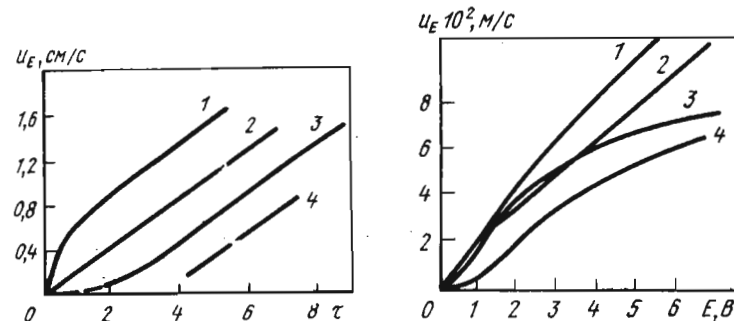


Рис. 7.7. Зависимость скорости ЭКД капель меди (1) и стали ШХ15 (2–4) в шлаке 2 от параметра $\tau = [(a^{1/2}E\eta T)/\eta]^{2/3} \cdot 10^{-3}$, размерность которого $[(A \cdot c \cdot K)/(M^{0.5}, \text{кг})]^{2/3}$: 1–2 — отклонение от вертикали капель, оседающих в горизонтальном поле; 3 — то же, плавающих на поверхности; 4 — то же, плавающих по дну лодочки

Рис. 7.8. Зависимость скорости горизонтального перемещения капель железа с различным содержанием серы в шлаке 2 от напряжения при 1823 К: 1 — 0,002 % [S], 0,8 % (FeO); 2 — 0,002 % [S]; 3 — 0,065 % [S]; 4 — 0,14 % [S]; радиус капель 1,7 мм

считанной по формуле Рыбчинского—Адамара (10 см/с при вязкости шлака $0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}$). Скорость ЭКД железа в отсутствие серы возрастает практически линейно с напряженностью поля, достигая значений 10 см/с при $3aE = 6,8$ (рис. 7.8, кривая 1). С введением серы она снижается, и тем сильнее, чем выше напряженность поля и концентрация серы в металле (рис. 7.8, кривые 3 и 4). Повышение концентрации кислорода в железе и соответственно FeO в шлаке также вызывает замедление ЭКД. Известно снижение скорости ЭКД капель стали ШХ15 с повышением концентрации серы [529]. Выявленное экспериментально влияние поверхностно-активных веществ на скорость ЭКД капель железа и стали качественно согласуется с уравнением (7.30).

Существенное влияние на скорость ЭКД может оказывать температура. В простейшем случае идеально-поляризуемой границы при небольшой напряженности поля скорость ЭКД экспоненциально возрастает с перегревом системы вследствие соответствующего снижения вязкости электролита [уравнение (7.6)]. Вязкость металла мала, и ее влияние менее существенно. В более общем случае повышение температуры влияет на снижение сопротивления границы и электрической проводимости электролита, что вызывает повышение коэффициента деполяризации [уравнение (7.9)] и соответственно экспоненциальное снижение величины u_E , поэтому в зависимости от особенностей системы перегрев может сопровождаться как ускорением, так и замедлением ЭКД. Известно, например, что перегрев капель ферротитана в шлаке № 2 с 1793 до 1873 К практически не влияет на скорость ЭКД [530], тогда как подвижность капель медного штейна, по данным [524, 531], снизилась в 1,5–2 раза при относительно небольшом повышении температуры (с 1553 до 1593 К). ЭКД металлических капель, оседающих в оксидных расплавах, изучали в вертикальном [532] и горизонтальном [533, 534] электрических полях, используя рентгено-телевизионную систему наблюдения. В опытах с вертикальным полем капля железа радиусом $0,2 \text{ см}$, содержащая $0,02 \% \text{ S}$, предварительно свободно оседала в шлаке $45 \% \text{ CaO}$; $35 \% \text{ SiO}_2$; $20 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ при 1863 К с установившейся скоростью $13,8 \text{ см/с}$. Наложение постоянного электрического поля, противоположного гравитационному (катод вверх),

анод внизу), позволило, не изменяя траектории движения капли, в широких пределах регулировать ее скорость (рис. 7.9). За положительное направление принято движение капли вверх. С увеличением напряженности поля с 0 до 13 В/см скорость оседания снижалась до нуля (капля подвисала в шлаке). С дальнейшим повышением напряженности она начинала подниматься вверх. При $E = 14 \text{ В/см}$ скорость подъема составила 3 см/с .

В простейшем случае, когда межфазное натяжение с поляризацией изменяется линейно и числа Рейнольдса $Re < 0,5$, максимальная скорость электрокапиллярных потоков на экваторе капли v_E^0 в отсутствие гравитации связана со скоростью ЭКД соотношением: $v_E^0 = 3/2u_E$, скорость потоков на экваторе при свободном оседании (без поля): $v_r^0 = 1/2u_r$; результирующая скорость потоков на экваторе капли при оседании в гравитационном и электрическом полях, направленных навстречу друг другу: $v_0 = v_E^0 - v_r^0$. С повышением напряженности электрического поля интенсивность потоков на экваторе капли снижается, что вызывает повышение сопротивления и снижение скорости оседания (см. рис. 7.9). При $u_E = 1/3u_r$ (в рассматриваемом примере, когда $u_E \approx 4,6 \text{ см/с}$) интенсивность потоков на экваторе капли становится близкой к нулю и далее, сменив направление, начинает возрастать, а вместе с ней нарастает и скорость u_E . Отклонения зависимости $u-E$ от прямой линии при сравнительно малых поляризациях вызваны нелинейностью ЭКК и разогревом шлака при больших E , обуславливающим снижение его вязкости. При равных по скоростям u_r и u_E интенсивность потоков в капле при ЭКД оказывается втрое выше, чем при свободном оседании. В этом случае в капле, подвешенной в шлаке, велика интенсивность конвективных токов, способствующих ускорению массообмена между фазами.

В горизонтальном электрическом поле исследовано ЭКД капель железа, оседающих в оксидном расплаве $53 \% \text{ CaO}$; $41 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$; $6 \% \text{ MgO}$ [533], а также железа, сплавов Fe—C, Fe—Cr и промышленных сталей ШХ15 и 9Х2МФ в шлаке $45 \% \text{ CaO}$; $35 \% \text{ SiO}_2$; $20 \% \text{ Al}_2\text{O}_3$ при 1823 К [534]. С повышением напряженности поля скорость ЭКД u_E монотонно возрастала, а оседания u_r в первом шлаке снижалась, а во

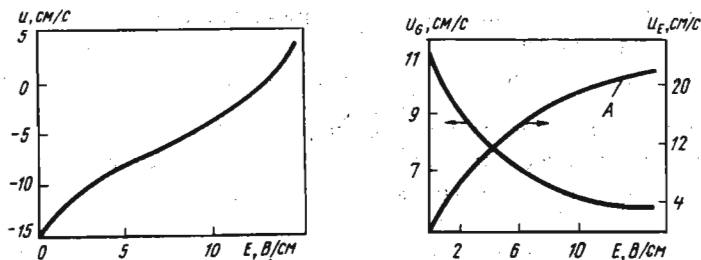


Рис. 7.9. Изменение скорости оседания капли железа (0,2 % S) в шлаке (45 % CaO, 35 % SiO₂, 20 % Al₂O₃) с напряженностью вертикального электрического поля

Рис. 7.10. Снижение скорости оседания капель железа радиусом 0,15 см в гравитационном поле с повышением напряженности горизонтального электрического поля при 1823 К (шлак состава 53 % CaO, 41 % Al₂O₃, 6 % MgO)

втором для железа и исследованных сплавов оставалась практически неизменной. Не исключена возможность, что расхождения обусловлены различным составом электролита, так как размеры капель и другие условия опытов в обеих работах были близкими ($a = 0,18 \pm 0,20$ см), а различия в скоростях оседания существенны. В частности, для капли железа радиусом 0,20 см величина u_r в известково-глиноземистом шлаке снизилась с 11,0 см/с при $E = 0$ до 6,0 см/с при $E = 15$ В/см, т.е. почти вдвое. Причем с повышением напряженности поля темп снижения скорости u_r убывает (см. рис. 7.10). Скорость горизонтального ЭКД при этом возрастала по кривой a рис. 7.10, достигнув 22,0 см/с при $E = 15$ В/см. Выявленное экспериментальное снижение скорости оседания в электрическом поле (рис. 7.10) качественно можно понять, рассматривая силу сопротивления движению капли в вязкой среде: $f = k\pi\eta u$. Коэффициент k , зависящий от величины возмущений, вносимых в окружающую среду при движении капли, при малых числах Рейнольдса и отсутствии капиллярно-активных веществ равен при свободном оседании 4, а при ЭКД — 8. Если на оседающую каплю накладывается электрическое поле, то коэффициент k принимает промежуточное значение: $4 < k < 8$. Поскольку оседание в электрическом поле происходит при больших возмущениях жидкости, чем свободное, то капля при той же движущей силе по вертикали испытывает большее со-

противление. С возрастанием напряженности поля увеличивается скорость u_E , а, следовательно, и сила торможения, обуславливающая снижение скорости оседания.

7.6. Применение электрокапиллярного эффекта для регулирования размеров металлических капель, формирующихся в электролите

Для решения ряда научных и технических задач (исследование ЭКД, капельное рафинирование, электрошлаковая наливка и др.) желательно регулируемое изменение размеров капель металла в оксидном или солевом расплаве. Его можно сравнительно просто реализовать, изменяя напряженность электрического поля, в котором формируются капли. Радиус a капли, свободно формирующейся на конце вертикального капилляра, определяется равенством гравитационной $f_g = 4/3\pi a^3 \Delta \rho g$ и поверхностной $f_\sigma = 2\pi r \sigma$ сил: $(4/3)\pi a^3 \Delta \rho g = 2\pi r \sigma$ ($\Delta \rho$ — разность плотностей металла и электролита; g — ускорение свободного падения; r — радиус капилляра). Перевод капилляра из вертикального в горизонтальное положение сопровождается снижением радиуса примерно на 40 % вследствие изменения поверхностной силы [536]. В электрическом поле напряженностью E на каплю действует дополнительная сила $f_E = 4\pi a^2 q' E / K_d$ (q' — плотность заряда на металле; K_d — коэффициент деполяризации). По величине сила соизмерима с рассмотренными выше и в зависимости от ориентации поля и капилляра способствует увеличению или уменьшению размеров капель. Если электрическое поле направлено горизонтально, а капля формируется на конце вертикального капилляра, то равнодействующая сил f_g и f_E уравнивается силой поверхностного натяжения по периметру перешейка, следовательно

$$2a^2 \left[(a\Delta\rho g/3)^2 + (q'E/K_d)^2 \right]^{1/2} = b r \sigma. \quad (7.31)$$

Множитель b учитывает изменение угла между осью капилляра и направлением результирующей силы, он изменяется при изменении напряженности поля и наклона капилляра. Для горизонтального капилляра в вертикальном поле радиус a определяется из равенства [536]: $(4/3)\pi \Delta \rho g a^4 \pm 2\pi q' E a^3 -$

$-4\sigma r^2 = 0$. В вертикальном поле регулирование размеров каплей осуществляется более эффективно вследствие того, что вес каплей может быть увеличен или уменьшен на величину реактивной силы, являющейся причиной ЭКД. В связи с этим вертикальное поле, как и горизонтальное, позволяет уменьшить и, кроме того, увеличить размеры отрывающихся каплей. При данной напряженности поля эффективность регулирования размеров возрастает с повышением свободного заряда q' на поверхности капли и уменьшением коэффициента деполаризации K_d . Количественные расчеты размеров каплей по этим уравнениям затруднены, так как заранее неизвестны плотности заряда, коэффициенты K_d и b , поэтому рассмотрим результаты экспериментального определения [537]. На установке с рентгено-телевизионной системой наблюдения определены размеры каплей меди и железа, формирующихся на конце вертикального капилляра радиусом 0,25 мм в расплаве, содержащем 40 % CaO; 40 % SiO₂; 20 % CaO. Исследуемый металл выдавливали по каплям из корундовой воронки в герметичной печи, заполненной гелием. В отсутствие поля средний радиус a_0 каплей меди, формирующихся в шлаке при 1673 К, составил 1,3 мм, а железа при 1823 К — 2,0 мм. С увеличением напряженности горизонтального поля до 45 В/см радиус каплей меди уменьшился до 0,6 мм, т.е. более чем в два раза (рис. 7.11). У железа вследствие меньшей поляризуемости границы изменение радиуса оказалось значительно меньшим. В изученных пределах E оно составило 30 % (от 2,0 до 1,4 мм). Авторы работы [537] попытались рассчитать значения a/a_0 , пренебрегая изменением межфазного натяжения по срезу капилляра и единицей в сравнении с $(a_0/a)^6$ при больших напряженностях поля. В этом случае из уравне-

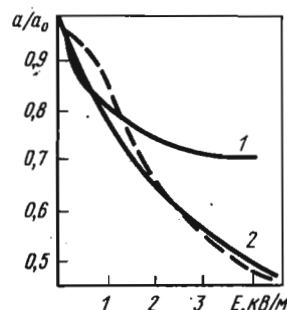


Рис. 7.11. Относительное уменьшение радиуса каплей, отрывающихся от вертикального капилляра в горизонтальном электрическом поле с напряженностью E : a — радиус капли в поле; a_0 — то же без поля; сплошные линии — опыт, пунктир — расчет 1, 2 — капли железа при 1823 К и меди при 1673 К соответственно

ния (7.3) получаем $a = [a_0^3 b k \Delta p q' \cdot (3E)^{1/2}] / E^{1/2}$ и по опытному значению a при данной напряженности поля E рассчитали числитель и далее, считая его постоянным нашли изменение a во всем диапазоне напряженностей. Результаты расчета по уравнению (7.31) для каплей меди передает пунктирная кривая на рис. 7.11. Уклонения рассчитанной кривой от опытной при малых напряженностях обусловлены более высоким значением коэффициента деполаризации, по сравнению с найденным. Результаты опытов с каплями железа не удалось описать при указанных допущениях вследствие худшей поляризуемости границы.

7.7. Научное и практическое значение ЭКД

Поскольку положительно заряженные капли движутся к катоду, а отрицательно заряженные — к аноду, и тем быстрее, чем больше плотность заряда, то изучение скоростей ЭКД является сравнительно простым способом определения знака, а иногда и величины электрического заряда на поверхности металлов, контактирующих с оксидными или солевыми расплавами. С увеличением интенсивности ЭКД быстрее осуществляется доставка веществ к реакционной поверхности, что позволяет повысить скорости процессов, протекающих в диффузионном или смешанном режимах, и не влияет на скорости процессов, протекающих в кинетическом режиме. В связи с этим ЭКД можно использовать как метод выявления режима реакций. В частности, Ю.П.Никитин и О.А.Есин [519, 520] установили, что скорость ЭКД каплей расплавов Fe—C в шлаке № 2 с различными концентрациями FeO при повышении напряженности поля сначала возрастает, а с определенной напряженности перестает зависеть от E , что свидетельствует о переводе реакции $(FeO) + [C] = [Fe] + \{CO\}$ при сравнительно небольшой скорости движения капли в кинетический режим.

Повышение скоростей рафинирования каплей металла, оседающих в шлаке в электрическом поле, является эффективным способом интенсификации процессов и повышения качества металла. К настоящему времени изучена капельная электрошлаковая десульфурация сплавов Fe—C [511, 538, 539], шарикоподшипниковой [527, 529] и валковой [511]

сталей и очистка стали от фосфора [540] и неметаллических включений [511, 527]. В частности, концентрация серы в каплях стали ШХ15 диаметром 3 мм, движущихся в шлаке в электрическом поле, напряженностью 6 В/см, снижается на 30 % полнее, чем в отсутствие поля и достигает 0,002–0,004 % [527]. Наложение горизонтального электрического поля напряженностью 5 В/см позволило в 1,5 раза повысить полноту очистки капель стали 9Х2МФ от оксидных неметаллических включений [511]. Электрошлаковый капельный метод позволяет существенно снизить электрическим полем скорости оседания капель стали в шлаке при быстром обновлении поверхности и в результате этого получать более полное рафинирование металла от включений и вредных примесей.

В ряде случаев метод ЭКД может быть применен для повышения скорости и полноты выделения мелких капель ценных металлов из отвальных шлаков. В работах [516, 517] исследовано изменение концентрации капель ферромолибдена, феррованадия и других ферросплавов, взвешенных в шлаках. Как видно из рис. 7.12, наложение вертикального поля позволяет существенно ускорить выделение мелких капель. Выявленные эффекты частично обусловлены разогревом системы (кривая 2), а в большей мере электрокапиллярными эффектами (кривая 3). Аналогичные результаты получены и при выделении капель штейнов из шлака [514, 524]. Поскольку в данном электролите величина и знак заряда на поверхности капли зависят от состава металла, по-видимому, возможно разделение сложных взвесей различного состава наложением электрического поля.

Завершая рассмотрение ЭКД капель металла и штейна, заметим, что оно порождено наличием градиента межфазного

натяжения в электрическом поле. Однако изменение $\sigma_{1,2}$ вдоль поверхности капли, находящейся в шлаке или другой среде, может быть обусловлено различными причинами (градиентом концентраций или температур, которые нередко имеют место, в металлургических агрегатах или экспериментальных ячейках и др.). Характер движения жидкости в каплях и капель как целого в этих случаях имеет много общего с рассмотренным выше [541, 542].

Глава 8. ГРАНИЦА РАЗДЕЛА ТРЕХ ФАЗ (СТАТИКА)

Подобно тому, как поверхностные слои между двумя фазами характеризуются определенной толщиной (один–два молекулярных диаметра и более), граница раздела трех фаз представляет собой трехмерную переходную область с изменяющимися концентрациями веществ и избыточной свободной энергией. При микроскопическом рассмотрении эту границу уподобляют линии, которую называют *периметром смачивания*. Устойчивое существование такой границы возможно, когда наибольшее из натяжений двух контактирующих фаз меньше суммы двух других (*треугольник Неймана*). Основными характеристиками трехфазной границы являются двугранные углы контакта, определяя которые получают информацию о свойствах поверхностных слоев. Дополнительно характеризуют эту границу избыточной свободной энергией. Ее относят к единице длины периметра смачивания и называют *линейным натяжением* (ι , мДж/м) [40, 544]. Из различного сочетания агрегатных состояний трех фаз ограничимся случаями, когда одна из них является газообразной, а две другие представляют жидкости или жидкость с твердым веществом. Поскольку анализ явлений на границе двух жидкостей и жидкости с твердой поверхностью не тождественен, рассмотрим их раздельно.

8.1. Растекание одного расплава по поверхности другого

Растекание одной жидкости по поверхности другой определяется знаком коэффициента S :

$$S = \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_{1,2}, \quad (8.1)$$

где σ_1 , σ_2 и $\sigma_{1,2}$ — соответственно поверхностное натяжение поддерживающей жидкости, жидкости, образующей каплю, и межфазное натяжение на границе их раздела. Если учесть, что адгезия фаз $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$, а когезия в капле $W_k = 2\sigma_2$, то коэффициент растекания можно определить разностью адгезии и когезии:

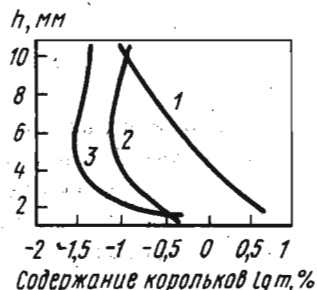


Рис. 7.12. Распределение королек феррохрома (62,5 % Cr, 27 % Fe, 6,9 % C, 1,9 % Si) по высоте слоя h шлака (28,0 % CaO, 25,5 % MgO, 4,0 % Cr_2O_3 , 33,3 % SiO_2 , 28,0 % Al_2O_3) после 6-мин отстояния при 1943 К (m — содержание королек): 1 — без тока; 2 — с подачей переменного; 3 — постоянного тока с нижним катодом

$$S = W_a - W_k. \quad (8.2)$$

Когда он положителен ($W_a > W_k$), верхняя жидкость растекается тонким слоем по нижней; при $S < 0$ ($W_a < W_k$) она образует линзу, толщина которой h для больших практически плоских капель определяется из соотношения [40]:

$$h_\infty = -(2S\rho_1)/[g\rho_2(\rho_1 - \rho_2)], \quad (8.3)$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности соответствующих фаз; g — земное ускорение. Наряду с высотой форму капли характеризуют углы α и β , радиус L и высоты обеих ее половин h_1 и h_2 (рис. 8.1, а). Согласно равенству (8.3) толщина капли возрастает с увеличением $|S|$ и существенно изменяется с соотношением плотностей ρ_1 и ρ_2 . Параметры не слишком больших капель зависят также и от линейного натяжения t вследствие кривизны трехфазной границы ($1/r$). Толщины таких капель можно оценить, используя h_∞ из равенства (8.3) и соотношение:

$$h = h_\infty \sqrt{1 - [t/(Sr)]}. \quad (8.4)$$

По имеющимся данным [40], линейное натяжение молекулярных жидкостей, рассчитанное по размерам мелких капель, составляет несколько дин (10^{-7} Н). В расплавах, вследствие большей прочности межчастичных связей, оно, по-видимому, в 5–10 раз выше. Учитывая сказанное, из последнего равенства можно по известным значениям коэффициента растекания ($S < 0$) оценить влияние линейного натяжения на высоту капли при различной кривизне периметра смачивания. Очевидно, что оно существенно лишь при малых r .

Для не слишком мелких капель соотношения между углами устанавливаются из условия равновесия:

$$\sigma_2 \sin \alpha - \sigma_{1,2} \sin \beta + \sigma_1 \sin \gamma = 0; \quad (8.5)$$

$$\sigma_2 \cos \alpha + \sigma_{1,2} \cos \beta - \sigma_1 \cos \gamma = 0. \quad (8.6)$$

Во многих случаях угол γ близок к нулю. Тогда из уравнения (8.5) следует, что

$$\sin \alpha / \sin \beta = \sigma_{1,2} / \sigma_2, \quad (8.7)$$

т.е. соотношение между углами α и β может существенно изменяться в зависимости от поверхностного натяжения жидкости, образующей каплю, и межфазного натяжения на границе ее с поддерживающей жидкостью. По мере уменьшения межфазного натяжения при данном σ_2 возрастает угол β , и капля заглубляется в поддерживающую жидкость (рис. 8.1, б). Из уравнения (8.6) при малых значениях γ

$$\sigma_{1,2} \cos \beta \approx \sigma_1 - \sigma_2 \cos \alpha \quad (8.8)$$

следует, что правило Антонова [см. уравнение (5.1)] справедливо лишь при $\alpha \approx \beta \approx 0$, т.е. когда одна жидкость практически полностью растекается по поверхности другой. Имеющиеся опытные данные показывают, что на границе металлических расплавов с оксидными эти углы обычно существенно отличны от 0 и вследствие этого правило Антонова к большинству таких систем неприменимо. Например, по данным [545] капля шлака 50 % CaO; 29 % SiO₂; 21 % Al₂O₃ на поверхности железа (0,6 % C) при 1843 К образует углы: $\alpha = 36^\circ$; $\beta = 16^\circ$ ($\alpha + \beta = 52^\circ$). При частичной замене одного компонента другим они изменяются сравнительно мало, только обогащение шлака оксидами железа и другими компонентами, вызывающими существенное снижение $\sigma_{1,2}$, приводит к изменению пропорции между α и β . Для капли расплава (FeO + Fe₂O₃); 4,8 % SiO₂; 37,9 % CaO с железом (0,04 % C) угол $\alpha = 18^\circ$; $\beta = 20^\circ$. Для никеля, контактирующего со шлаком CaO–MgO–Al₂O₃ при 1823 К получены [545] значения $\alpha = 38^\circ$, а для меди и серебра с этими шлаками

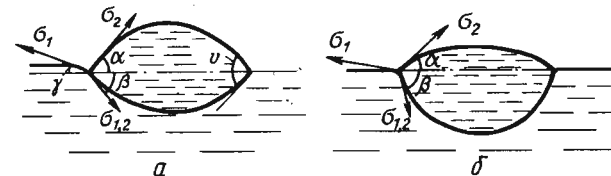


Рис. 8.1. Равновесие капель на поверхности жидкости

они составили соответственно 52 и 62°. Только при переходе к границе раздела расслаивающихся металлов углы α и β становятся пренебрежимо малыми. Капля серебра на никеле [342] при 1773 К имеет угол $\alpha = 2^\circ$, $\beta = 0,5^\circ$, а на кобальте соответственно 7 и 8°. В таких системах межфазное натяжение можно определять в соответствии с правилом Антонова по разности поверхностных натяжений взаимно насыщенных жидкостей.

8.2. Свойства границ раздела расплавов с твердыми фазами

Анализ поверхностных характеристик твердых тел осложнен их анизотропией и обычно имеющим место неравновесным состоянием систем. Вследствие анизотропии натяжение, как тензорная величина, не может быть отождествлено со скалярной поверхностной энергией, поэтому следует ожидать для каждой грани различных величин поверхностного натяжения и зависящих от него свойств, например, углов смачивания ν . Тем не менее многочисленные определения углов смачивания расплавами поликристаллических материалов приводят к результатам, воспроизводимым с точностью до 2–3°, причем вблизи температуры плавления они близки к соответствующим углам $\alpha + \beta$ для расплавов. Например, угол смачивания железом корундовых подложек при 1823 К по данным многих исследователей составляет $141 \pm 3^\circ$, для силикатных расплавов с малым содержанием оксидов железа на полированных стальных пластинках при 1573 К — 60–70° [547]. Эти значения близки к значениям суммарных углов ($\alpha + \beta$) для шлаковых капель на жидком железе [545] при 1829 К. Удовлетворительная воспроизводимость краевых углов и близость к соответствующим характеристикам расплавов обусловлена, по-видимому, тем, что в процессе подготовки подложек к опыту (обдирка, шлифовка, полировка) поверхностный слой приводится в состояние, близкое к аморфному. Разупорядочению способствует также достаточно прочное взаимодействие поверхностных атомов подложки с расплавом во время опыта. Вместе с тем воспроизводимость позволяет применять эти углы ν в качестве основной характеристики трехфазной границы жидкость — твердое — газ или жидкость 1 — твердое — жидкость 2. В последние два десятилетия издан ряд работ [548–552], посвященных термодинамическому и кинетическому анализу процессов распространения жидкостей по твердым поверхностям и оценке адгезии фаз. Отсылая интересующихся к этим изданиям, а также к справочнику [553], в котором систематизирован большой экспериментальный материал, в настоящей главе ограничимся лишь кратким изложением основных положений и опытных данных, необходимых для дальнейшего рассмотрения материала.

Поместим каплю на гладкую поверхность недеформируемого твердого тела (рис. 8.2). Угол, который образует капля



Рис. 8.2. Капля на недеформируемой (а) и деформируемой (б) твердой поверхности

при равновесии, определяется соотношением значений удельной свободной энергии на границе твердого тела с газом σ_1 , с жидкостью $\sigma_{1,2}$ и жидкости с газом σ_2 известным уравнением Юнга:

$$\cos \nu = (\sigma_1 - \sigma_{1,2}) / \sigma_2. \quad (8.9)$$

Этот угол называют *углом смачивания* или *краевым углом*. Принимая во внимание уравнение Дюпре, можно свести последнее равенство к виду:

$$\cos \nu = (W_a / \sigma_2) - 1. \quad (8.10)$$

Из выражения (8.10) видно, что ν определяется соотношением прочности сцепления поверхностных частиц жидкой и твердой фаз (адгезии W_a) и частиц жидкости между собой (когезии $W_k = 2\sigma_2$). В правой части равенства (8.10) имеем отношение адгезии к половине когезии ($\sigma = W_k / 2$), а не ко всей величине W_k . Сказанное продиктовано тем, что при определении адгезии работу разделения двух фаз относят к единице поверхности одной из них, тогда как при определении когезии формируются поверхности данной фазы, и работу относят к 2 см^2 . Когда адгезия жидкости к твердому телу превышает ее поверхностное натяжение ($W_a > \sigma_2$), то $\cos \nu > 0$ и имеем хорошее смачивание ($\nu < \pi/2$). При $W_a < \sigma_2$ наоборот, $\cos \nu < 0$ и $\nu > \pi/2$, смачивание плохое.

Таким образом, изучение смачивания позволяет оценить соотношение величин W_a и σ_2 или σ_1 и $\sigma_{1,2}$ [уравнение (8.9)] и при известных значениях σ_2 рассчитать адгезию расплава к твердой поверхности:

$$W_a = \sigma_2(1 + \cos \nu). \quad (8.11)$$

Последнее равенство обычно и используют для расчета адгезии жидкости к твердому телу, так как экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел (σ_1) и тем более межфазного натяжения на границе их раздела с расплавами ($\sigma_{1,2}$) встречает большие трудности. Некоторые значения поверхностного натяжения твердых металлов приведены в табл. 8.1. Большинство из них получено методом

Таблица 8.1. Поверхностная энергия твердых металлов (мДж/см²) по данным [554]

Металл	T, К	σ_T	Металл	T, К	σ_T
Ag	1182	1140	Mo	1773	2600
Al	453	1140	Nb	2523	2100
Au	1313	1350	Ni	1616	1820
Be	973	1000	Pb	582	560
Bi	512	501	Pt	1583	2340
Cd	567	675	Re		2200
Co	1354	1970	Sn	488	673
Cr	1823	2200	Ta	1773	2680
Cu	1173	1750	Ti	1873	1700
Fe _γ	1653	2170	Tl	545	562
Fe _δ	1683	2320	W	2373	2800
Ga	289	767	Zn	669	868
In	415	633			

нулевой ползучести тонкой нити, с погрешностью, достигающей 10 % [554]. Как следует из самого определения адгезии, σ_2 и ν в уравнении (8.11) являются равновесными характеристиками системы, включающей данные фазы. Вследствие диффузионных затруднений в твердых телах истинное равновесие трех фаз устанавливается иногда очень медленно, хотя угол ν со временем практически не изменяется. В таких квазиравновесных условиях по уравнению (8.11) рассчитывают приближенно адгезию пограничных слоев жидкой и твердой фаз. Когда оправдано допущение об аморфности поверхностного слоя, то величины σ_1 и σ_2 можно определить из уравнений, приведенных в сводке гл. 3, а $\sigma_{1,2}$ — из равенств (5.6, 5.7) или (5.18) и, хотя бы приближенно, проследить за влиянием составов фаз на углы смачивания. Поскольку межфазная свободная энергия $\sigma_{1,2}$ в зависимости от коэффициента распределения вводимого компонента может изменяться в значительно более широких пределах, чем σ_1 и σ_2 , она может в основном определять изменения угла смачивания и адгезии фаз. Этот вывод является следствием расчетных уравнений. Физически более правильным является обратное утверждение: с повышением адгезии снижается межфазное натяжение и при данных значениях σ_1 и σ_2 улучшается смачивание. В предыдущих выводах предполагалось, что поверхность твердого тела является абсолютно жесткой и ровной. В действительности вертикальная составляющая сил (рис. 8.2) оказывается неуравновешенной. Под действием

этой силы происходит деформация твердой подложки и перераспределение атомов, пока поверхностный слой не примет формы, близкой к показанной на рис. 8.1 для границы раздела двух жидкостей: в подложке под каплей появляется углубление и у периметра смачивания небольшой буртик [555] (рис. 8.2, б). Радиус кривизны углубления $r_{1,2}$ для небольшой капли при равновесии оказывается таким, чтобы давление Лапласа, обусловленное этой кривизной и имеющееся на границе капли с газом σ_1/r_1 , уравновешивались.

В связи с изменением рельефа подложки встает вопрос, в какой мере адгезия фаз, рассчитанная по уравнению (8.11) для гладкой поверхности соответствует действительности. Бикерман [556] считает, что уравнение (8.9) и следующее из него уравнение (8.11) неверны, так как они не учитывают деформации твердой поверхности. В работах [546, 557] проведено сравнение адгезии двух расплавов вблизи точки плавления, рассчитанной по уравнению Дюпре $W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$, с адгезией этих же фаз, когда одна из них закристаллизуется, и расчет ведется по уравнению (8.11).

Для границы раздела серебра со сплавами Co—C (2,45 % C) и Ni—C (2,10 % C) получены результаты, приведенные в табл. 8.2. Из данных двух последних колонок видим, что адгезия жидкого серебра к твердым сплавам при несколько меньших температурах, оцененная по уравнению (8.11), всего на 1 % отличается от адгезии к жидким. Их различие в данных системах едва выходит за пределы погрешности в определении величин W_a . Сопоставление этих

Таблица 8.2. Адгезия серебра к твердым и жидким сплавам (Co—C) и (Ni—C)

Подложка	T, К	σ_1^1 , мДж/м ²	σ_2^1 , мДж/м ²	$\sigma_{1,2}$, мДж/м ²	ν , град	W_a , мДж/м ²	δ^{*2} , %
(Co—C) _T	1593	825	He опр.	He опр.	9	1640	1,2
(Co—C) _ж	1613	815	1470	665	6	1620	—
(Ni—C) _T	1563	830	He опр.	He опр.	25	1580	3,1
(Ni—C) _ж	1613	815	1150	835	6	1630	—

¹ σ_1 и σ_2 соответственно поверхностное натяжение сплавов Co—C (Ni—C) и серебра при равновесии.

² $\delta = (W_{ж} - W_T)/W_{ср}$

значений также показывает, что кристаллизация даже ведущей фазы, т.е. с более сильным межчастичным взаимодействием, сравнительно слабо влияет на прочность сцепления фаз. Поскольку адгезия является единственной физико-химической характеристикой прочности сцепления, то полученный вывод интересен при анализе процессов изготовления композиционных материалов.

8.3. Влияние промежуточных пленок на адгезию фаз

При изучении смачивания расплавами твердых поверхностей и определении адгезии фаз нередки случаи, когда на твердой или жидкой поверхности имеются пленки посторонних веществ, влияющие на эти характеристики. Иногда такие пленки наносят искусственно для повышения надежности сочленения разнородных материалов. Условия стабильности пленок в различных условиях и их влияние на взаимодействие поверхностей рассмотрены в ряде термодинамических работ [558, 559]. Здесь остановимся на упрощенном модельном рассмотрении. Поверхностное натяжение жидкости в тонкой пленке из k атомных слоев и ее адгезия к другому телу меньше натяжения и адгезии массивных фаз на вклад в эти характеристики всех слоев с номерами, большими k .

Допустим, что потенциал межчастичного взаимодействия U изменяется с расстоянием r по закону $U = A/r^n$, тогда, как показано в работе [560], убыль поверхностного натяжения σ_l с уменьшением толщины пленки l можно описать приближенным равенством:

$$\sigma_l = \sigma(1 - r^{n-4}/l^{n-3}), \quad (8.12)$$

а убыль ее адгезии к фазе (2):

$$W_a^{(l)} = W_a(1 - r^{n-4}/l^{n-3}), \quad (8.13)$$

где σ и W_a — характеристики этого же вещества в массивных фазах. Если поместить пленку вещества 3 между фазами 1 и 2, то, обозначая поверхностное натяжение взаимно насыщенных фаз, соответственно, σ_1 , σ_2 и σ_3 , а их адгезию: $W_{1,3} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,3}$; $W_{2,3} = \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_{2,3}$ и

$W_{1,2} = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2}$ и учитывая, что σ_1 , σ_2 и $\sigma_{1,2}$ не зависят от l , можно определить силу взаимодействия поверхностей, отнесенную к единице площади по изменению свободной энергии dF с толщиной пленки dl .

$$p = -dF/dl = -2(d\sigma_3/dl) + (dW_{1,3}/dl) + (dW_{2,3}/dl). \quad (8.14)$$

Когда по обе стороны пленки 3 находится одно и то же вещество 1, то

$$p = 2d\sigma_3/dl + 2(dW_{1,3}/dl). \quad (8.15)$$

Наличие пленки 3 способствует притяжению фаз 1, 2, когда $p < 0$, либо их расталкиванию, когда $p > 0$. Количественно это давление можно оценить, используя зависимости σ_3 и W_{3i} от l из равенств (8.12) и (8.13). Значения n определяются характером связи: для ван-дер-ваальсового, ковалентного и металлического взаимодействия в первом приближении можно принять $n=6$; для дипольного $n=3$; диполь-квадрупольного $n=4$. Если фазы являются не однокомпонентными, а представляют собой растворы, то для различных сортов частиц могут быть различными значения показателя степени n в выражении потенциала взаимодействия. В соответствии с этим, можно представить адгезию в виде суммы $W_{1,3}^{(i)}$ и $W_{2,3}^{(i)}$ слагаемых, характеризующих вклад каждого i -го сорта частиц. Улучшение смачивания и повышение адгезии фаз путем нанесения соответствующих пленок различной толщины на исходные материалы неоднократно проверялось экспериментально. В частности, в работе [561] исследовано смачивание расплавами меди, серебра, олова и свинца подложек из кварца и корунда, покрытых пленками молибдена, ванадия и железа и оценена адгезия фаз. Во всех системах увеличение толщины пленки до углов смачивания расплавами металлов пленки 15–35°. В соответствии с уравнением (8.11) возрастала и адгезия фаз. Близкие результаты получены [562–563] и при изучении смачивания свинцом тонких пленок никеля на подложках из монокристалла поваренной соли и кремния: с повышением толщины пленки с 10

до 40 нм угол смачивания снижался со 125 до 50°. Во многих случаях наносимые пленки являются не сплошными, а островковыми, они также способствуют улучшению смачивания и повышению прочности сцепления фаз. Для иллюстрации действия островковых пленок интересна модель Джонсона и Диттра [564]: капля жидкости окружена чередующимися концентрическими круговыми полосами с хорошей и плохой смачиваемостью. При ее растекании переход с хорошо смачиваемой поверхности на смачиваемую хуже требует преодоления энергетического барьера, препятствующего движению жидкости, тогда как переход в полосу, смачиваемую лучше, происходит без затрат энергии, самопроизвольно, поэтому при распространении жидкости углы натекания ν_n оказываются большими средних ν , а при оттекании жидкость задерживается у границ лучше смачиваемых полос, и угол оттекания $\nu_{от} < \nu$. Этот вывод авторы распространили на случайное распределение неоднородных участков [565], [567]. Изучив сначала смачивание ситалла и молибдена оловом при 1173 К, авторы затем нанесли островковые пленки молибдена размерами 200–500 мкм на ситалл и при той же температуре определили углы смачивания при растекании жидкости и оттекании. Оказалось (рис. 8.3), что с увеличением доли x заполнения поверхности молибденом до 0,8 углы натекания оставались почти такими же, как для чистого ситалла ($> \pi/2$). Углы оттекания соответствовали аддитивности косинусов [567]:

$$\cos \nu = x \cos \nu_1 + (1 - x) \cos \nu_2, \quad (8.16)$$

где ν_1 и ν_2 — углы смачивания оловом соответственно молибдена и ситалла. Рассмотренные способы повышения адгезии

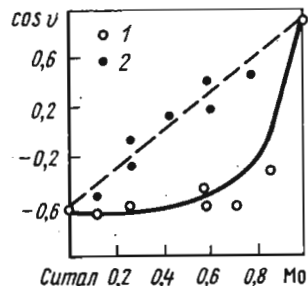


Рис. 8.3. Определенные экспериментально и рассчитанные (штриховая линия) углы смачивания оловом ситалла с островков пленками молибдена (размером 200–500 мкм) в условиях натекания (1) и оттекания (2)

фаз путем нанесения сплошных и островковых пленок различной толщины имеют важное значение при получении прочных и вакуумплотных сочленений разнородных материалов [548]. Причем островковым пленкам иногда отдают предпочтение, так как они позволяют уменьшить термические напряжения, вызывающие отслоения.

8.4. Методы определения углов смачивания

В большинстве работ смачивание расплавами твердых поверхностей изучают, определяя углы, которые образует капля на твердой поверхности. Проектируют каплю на матовое стекло или фотографируют, в точке соприкосновения трех фаз на изображении проводят касательные к соответствующим линиям и определяют угол ν между касательной к контуру капли и к подложке со стороны исследуемой жидкости (см. рис. 8.2). При хорошей контрастности изображений погрешность в определении угла таким способом составляет 1–2°. Иногда используют малые капли, когда влиянием силы тяжести можно пренебречь и считать их профиль круговым сегментом. В этом случае достаточно измерить любые две величины из трех: радиус окружности r , диаметр ее основания d или высоту h . Угол смачивания находится из следующих уравнений:

$$\nu = \arctg 2h/d = \arccos (1 - h/r); \quad (8.17)$$

$$\nu = \begin{cases} \arcsin d/2r, & \text{при } \nu < \pi/2 \\ \pi - \arcsin d/2r, & \text{при } \nu > \pi/2, \end{cases} \quad (8.18)$$

следующих из геометрического рассмотрения. По различным причинам: медленного протекания реакций в поверхностных слоях, неровностей на твердой поверхности, высокой вязкости некоторых расплавов, недостаточной горизонтальности подложки и др.) возможно установление постоянного значения угла, которое несколько превышает равновесие. Оценка отклонения этих углов от равновесных путем приближения системы к равновесию со стороны меньших значений ν , получаемых, например, перегревом, не дает желаемых результатов вследствие гистерезиса смачивания. Последний может

быть обусловлен необратимой перестройкой поверхностных слоев подложки в результате химического взаимодействия с расплавом, неодинаковым влиянием шероховатости на углы натекания и оттекания (см. рис. 8.3), необратимостью химической адсорбции компонентов на поверхности твердого тела с газом и с расплавом, частичным растворением материала подложки в расплаве.

Образование промежуточных соединений на твердой поверхности и повышение взаимной растворимости фаз при перегреве вызывает снижение краевых углов, зависящее главным образом от того, насколько сильно эти процессы сказываются на уменьшении свободной энергии границы раздела твердой поверхности с расплавом. Снижение величин $\sigma_{1,2}$, обусловленное изменением состава пограничных слоев, отражает уравнение (5.18). Вследствие сравнительно медленного перехода веществ через границу раздела твердого тела с расплавом, динамические значения $\sigma_{1,2}$, вызванные отсутствием равновесия, в этих системах в большинстве случаев мало отличаются от равновесных.

Что касается влияния шероховатости, то, когда размеры неровностей малы в сравнении с капиллярной постоянной расплава и радиусом кривизны мениска вблизи стенок, макроскопический угол ν , обычно определяемый в опытах, связан с истинным ν , отвечающим идеально гладкой поверхности, приближенным термодинамическим соотношением Б.В.Дерягина [568]:

$$\cos \nu' = (\omega/\omega_0) \cos \nu, \quad (8.19)$$

в котором ω и ω_0 соответственно истинная и кажущаяся поверхности твердого тела. Из уравнения (8.19) следует, что при плохом смачивании ($\nu > \pi/2$) увеличение поверхности сопровождается повышением краевого угла ($\nu' > \nu$), а при хорошем ($\nu < \pi/2$) — снижением ($\nu' < \nu$). Однако в ряде экспериментальных работ констатировалось ухудшение смачивания при переходе от полированной поверхности к более грубо обработанной и при $\nu < \pi/2$. В частности, в работе [569] наблюдали увеличение краевого угла, образованного каплей силикатного расплава (70 % SiO_2 + 30 % Na_2O) на пластинках из низкоуглеродистой стали с 66 до 70 и далее до 90°

и при переходе, соответственно, от полированной поверхности к слабо шероховатой (прокатанной) и более грубо обработанной. Для боросиликатного расплава эти углы при той же температуры (1273 К) составили соответственно 88, 100 и 102°. В работе [570] констатировалось возрастание угла ν в системе стекло—Pt при переходе от полированной поверхности к шлифованной. Ю.В.Найдич и В.С.Журавлев [571] детально изучили влияние шероховатости поверхности на смачиваемость кварца жидкой медью при 1373 К, оловом (1173 К) и расплавами олова с 0,33 % Ti (1223 К). При переходе от полированной поверхности к тонко шлифованной с неровностями, меньшими 1 мкм, краевые углы возрастали: у меди с 134 до 154°, у олова с 127 до 143° и дальше вплоть до грубо обработанной поверхности (10 мкм) почти не изменялись. У расплава Sn—Ti, образующего углы, меньшие $\pi/2$, возрастание ν шло более плавно от 60 до 65° при 2 мкм и до 69° при 10 мкм. Увеличение краевого угла при переходе от полированной к шлифовальной поверхности наблюдалось также в системах Hg—сапфир [572], расплавы Pb—In—Ge_(ТВ) [573] и др.

Рассмотрев идеальный случай, когда поверхность образована концентрично расположенными канавками и гребнями, в центре которых находится капля жидкости (см. радиальный разрез на рис. 8.4) авторы работы [571] отмечают, что, когда угол ϕ , образованный поверхностью жидкости и внешним склоном гребня, больше истинного угла смачивания ν гладкой поверхности, можно зафиксировать угол $\nu' = \nu + \alpha$

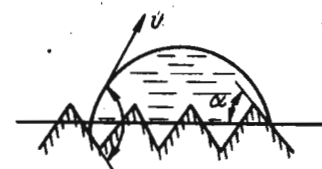


Рис. 8.4. Влияние рельефа поверхности на измеряемый угол смачивания

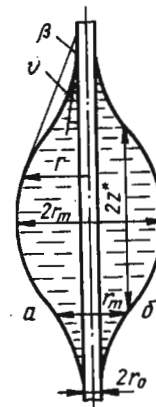


Рис. 8.5. Параметры малой капли на нити

(α — угол наклона канавок к горизонту). Исходя из этой модели допустимо, что и в реальных случаях периметр капли при растекании может быть остановлен на вершинах выступов рельефа при $\nu' > \nu$. При среднем угле наклона канавок $\alpha = 17^\circ$ авторы смогли проверить этот вывод для поверхности, полученной сравнительно грубой обработкой с максимальной высотой выступов ~ 40 мкм. По-видимому, по мере приближения к равновесию движущая сила становится небольшой, система не в состоянии преодолеть сопротивление, оказываемое выступами поверхности, и фиксируются контактные углы, не соответствующие истинному равновесию. Для уменьшения погрешности необходима тщательная обработка (полировка) поверхности, поскольку погрешности, вносимые шероховатостью, как и отсутствием адсорбционного равновесия подложки с жидкой и газообразной фазами при измерениях краевых углов, количественно учесть не удается. Экспериментальное определение углов натекания и оттекаания обычно не вызывает затруднений. Свободная капля на подложке формирует угол натекания. Если прижать ее к подложке внешним усилием, увеличив пятно смачивания, а затем убрать нагрузку, то, возвращаясь в исходное состояние, капля формирует углы оттекаания.

Уменьшить гистерезисные явления и ускорить достижение равновесия, по-видимому, можно, определяя краевые углы по методу, предложенному Л.И.Щербаковым и П.П.Рязанцевым [574]. В нем фиксируют профиль малой капли, расположенной на тонкой нити (рис. 8.5). Для повышения точности авторы рекомендуют измерять не непосредственно углы смачивания, а радиус экватора капли r , радиус нити r_0 и угол β , образованный касательной к меридианальной кривой в произвольной точке (для повышения точности лучше из интервала $1 < r/r_0 \leq 10$) с нитью. По этим параметрам угол смачивания определяется из равенства [575]:

$$\cos \nu = r/r_0 \cos \beta. \quad (8.20)$$

В уравнение (8.20) входит отношение размеров, что исключает ошибку в определении увеличения. Этот метод авторы работы [576] распространяют и на субмикроскопические объекты. Поскольку поверхностное натяжение веществ в мелких каплях или тонких пленках зависит от их размеров, то

и углы смачивания изменяются с размерами объектов. Определим в первом приближении зависимость поверхностного натяжения от размера объекта:

$$\sigma_r = \sigma(1 - a/r), \quad (8.21)$$

где σ_r и σ — соответственно поверхностное натяжение капли радиусом r (или пленки толщиной $2r$) и массивных образцов; a — толщина переходного слоя между фазами. Тогда угол смачивания малой каплей нити ν_r определится равенством [576]:

$$\cos \nu_r = \cos \nu \left[(1 - a/2r_0)/(1 - 2a/r) \right], \quad (8.22)$$

а тонких пленок [577]:

$$\cos \nu_r = \cos \nu - \left[(\sigma_T - 2\sigma_{T-X})/\sigma_X \right] (a/2r). \quad (8.23)$$

В уравнениях (8.22), (8.23) величины ν и σ_i относятся к массивным образцам. Последнее равенство получено эмпирически по застывшим каплям. А.Р.Новоселов [578], исходя из термодинамики микрогетерогенных систем, учел одновременно влияние кривизны поверхности капли $1/r$ и кривизны периметра смачивания $1/R$ на краевой угол; с учетом линейного натяжения l он приводит уравнение:

$$\cos \nu = \frac{\sigma_T - \sigma_{T-X}}{\sigma_X - r(d\sigma_X/dr)} - \frac{l}{\sigma_X \cdot R}, \quad (8.24)$$

которое экспериментально еще не проверялось. Из других методов изучения смачивания отметим методы *наклона пластинки* и *капиллярного поднятия*. В первом из них пластинку из инертного материала помещают частично в жидкость и наклоняют до тех пор, пока поверхность жидкости не станет плоской вплоть до соприкосновения с пластинкой. Угол ее наклона и определяет искомую величину ν (рис. 8.6).

В методе капиллярного поднятия (рис. 8.7) $\sin \nu = 1 - [(\rho g h^2) / (2 \sigma)] = 1 - (h/a)^2$, где h — высота поднятия жидкости; a — капиллярная постоянная. Недостатком послед-

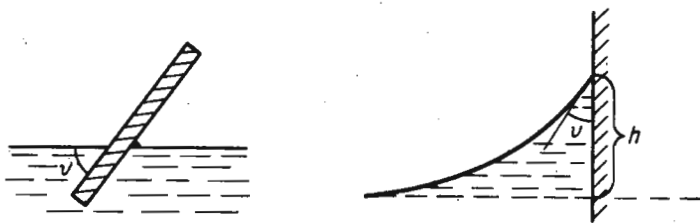


Рис. 8.6. К определению угла смачивания по наклону пластинки

Рис. 8.7. К определению угла смачивания по высоте пристенного поднятия жидкости

него метода является необходимость определения наряду с высотой поднятия h еще и физико-химических свойств жидкости — плотности ρ и поверхностного натяжения σ .

Смачивание металлами оксидов и солей

Смачиваемость металлом оксида определяется его когезией и различием в нормальном химическом сродстве к кислороду этого металла и металла, образующего оксиды. Жидкие металлы и их сплавы, имеющие в своем составе компоненты с гораздо меньшим химическим сродством к кислороду, чем входящие в состав оксида, характеризуются углами смачивания, большими $\pi/2$, и значения этих углов возрастают с уменьшением когезии расплава. При очень большом различии химического сродства углы для данного металла мало чувствительны к природе оксида. Например, на оксидах бериллия, магния, циркония и алюминия железо при 1823 К образует угол ν , близкий к 140° , никель при 1773 К — к 145° , медь (1473 К) — к 155° .

Когда химическое сродство к кислороду металла, образующего каплю, или одного из компонентов сплава приближается к химическому сродству металла, входящего в состав оксида, смачиваемость улучшается и значения ν становятся $< \pi/2$. При небольших перегревах над точкой плавления в сочетаниях Fe—SiO₂, угол $\nu = 126^\circ$, Ni—CoO — 58° , V—BeO — 35° , Sn—CoO — близок к нулю.

В.Н.Еременко и Ю.В.Найдич [579] учли, что смачивание расплавами осуществляется в основном в результате химического взаимодействия металла с оксидом. Приравнивая

изменение энергии Гиббса ΔG° реакции $Me + Me'O = Me' + MeO$ работе адгезии, авторы в соответствии с равенством (8.10) установили приближенную связь между значениями ΔG° и краевых углов ν (рис. 8.8). С уменьшением ΔG° до +400 до -40 кДж/моль краевые углы уменьшаются со 140 до 20° . Рассеяние точек обусловлено не только различной когезией расплавов, но и другими факторами, не учтенными в расчетах, например, различием размеров частиц и структуры переходного слоя.

В соответствии с уравнением (8.19) при плохой смачиваемости $\cos \nu < 0$ и $\sigma_1 < \sigma_{1,2}$, т.е. свободная энергия оксидов на границе с газом меньше, чем с металлическим расплавом (при хорошей — больше). Переход от отрицательного смачивания ($\cos \nu < 0$) к положительному с уменьшением ΔG° обусловлен тем, что при этом повышаются равновесные концентрации с одной стороны кислорода и атомов Me' в жидком металле, с другой — ионов Me^{x+} в поверхностном слое оксида. Поступление в металл кислорода в большинстве случаев сопровождается существенным снижением когезии этого металла и повышением адгезии фаз, вследствие сближения их составов и полярностей. Атомы кислорода, находящиеся в поверхностном слое металлического расплава вследствие большей электроотрицательности, чем атомы Me , стягивают к себе электронное облако соседних атомов, в

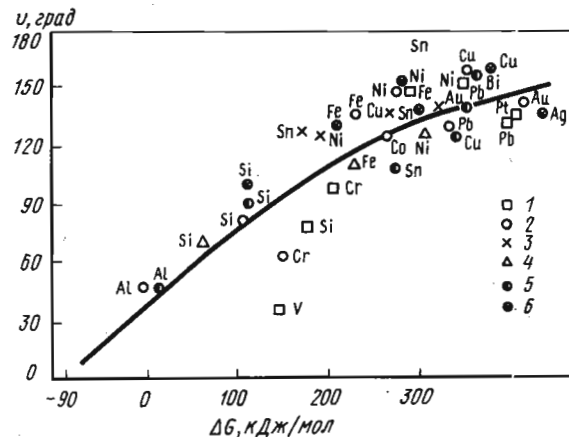


Рис. 8.8. Корреляция между углом смачивания и различием химического сродства к кислороду металла в расплаве и оксидной фазе:

1 — BeO; 2 — Al₂O₃; 3 — SiO₂; 4 — ZrO₂; 5 — UO₂; 6 — MgO

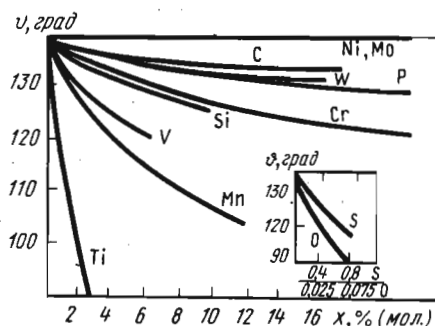


Рис. 8.9. Влияние компонентов, растворенных в железе, на смачивание оксида алюминия при 1823 К

результате чего усиливается притяжение последних отрицательно заряженной поверхностью оксида. Подчеркнув эту особенность, Ю.В.Найдич [548] отмечает, что подобно кислороду должны действовать другие элементы высокой электроотрицательности, содержащиеся в металле (сера, селен, галогены, азот). Добавим к сказанному, что наличие в поверхностном слое расплава атомов Me и O , а оксида — ионов Me^{x+} дополнительно сглаживает асимметрию силового поля, в котором находятся пограничные частицы, и способствует возрастанию адгезии фаз.

Влияние состава металлического расплава на смачивание им оксидов характеризуют данные рис. 8.9, которые относятся к железу, контактирующему с оксидом алюминия при 1823 К. Углы смачивания железом, содержащим 0,004–0,007 % примесей, оксидов алюминия и магния по данным различных исследователей составляют $141 \pm 3^\circ$. Они практически не изменяются от введения никеля и молибдена. Другие компоненты вызывают снижение углов ν , причем по интенсивности убыви их можно расположить в последовательности: C, W, P, Cr, Si, V, Mn, Ti. Влияние серы гораздо сильнее, а влияние кислорода — наибольшее. При 0,07 % O в железе величины ν снижаются до 90° . Сопоставляя кривые σ (см. рис. 3.5), ν (рис. 8.9) и адгезии (рис. 8.10), видим, что никель и молибден очень слабо повышают как адгезию так и когезию металла, поэтому краевые углы практически не изменяются. Введение элементов C, Si, Mn, P, Cr, V вызывает умеренное снижение когезии, и несколько более интенсивное повышение адгезии, вследствие чего углы ν снижаются. Очень капиллярно-активные в железе кислород и сера вызывают еще более существенное повышение адгезии фаз.

Введение 0,07 % O сопровождается более чем трехкратным ее увеличением (с 400 до 1250 мДж/м²), что и обуславливает основную убыль величин ν . Влияние кислорода и серы понятно из предыдущего. Другие элементы, вытесняясь в поверхностный слой металла вследствие большей электроотрицательности, чем железо, сильнее оттягивают электронное облако пограничных ионов O^{2-} из Al_2O_3 , способствуя повышению адгезии. Вместе с тем, имея большее химическое сродство к кислороду, эти элементы способствуют дополнительному поступлению его в металл из оксида. В частности, титан, инактивный на границе железа с газом вследствие большого химического сродства к кислороду, обладает высокой капиллярной активностью на поверхности с оксидом. Введение небольших количеств титана (~1,5 %) и других металлов с высоким химическим сродством к кислороду (Cr, Ni и др.) в припой на основе олова, свинца, серебра, меди позволяет снизить углы смачивания корунда с 120–140 до 20–30° и получать вакуум-плотные сочленения из спеченной керамики [580].

Смачивание солей металлами вследствие более низких температур плавления по сравнению с оксидами менее актуально. Согласно данным [581] олово, свинец, индий, галлий и медь вблизи температур плавления формируют на кристаллах фторида кальция углы в 100–120°. При перегреве на 200–300 К они уменьшаются до 75–80°. Углы смачивания этими металлами селенида цинка вблизи температур плавления достигают 140° и снижаются до 90–100° при таком же

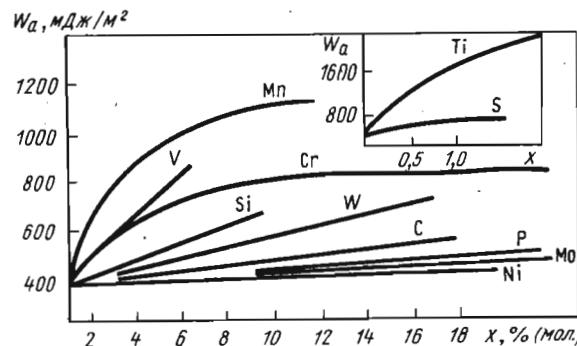


Рис. 8.10. Влияние компонентов, растворенных в железе, на адгезию к оксиду алюминия при 1823 К

перегреве. Алюминий, имеющий большее химическое сродство к фтору и селену по сравнению с предыдущими металлами, лучше смачивает эти соли.

Смачивание оксидными и соевыми расплавами металлов

Сравнительно много работ посвящено изучению смачивания оксидными расплавами твердых металлов и оценке адгезии фаз. Когда удается исключить окисленность поверхности металла, то краевые углы в этих системах обычно превышают $\pi/2$. Например, по данным [582] углы смачивания стеклом различных твердых металлов при небольшом перегреве над линией ликвидуса составляют:

Металл	Cr	Ni	Pt	Mo	Co	Cu	Ag
ν , град	154	145	143	146	138	130	124

По-видимому, эти значения являются несколько завышенными из-за применения неполированных пластинок, так как для близких по составу силикатов ($\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Me}_n\text{O}_m$) на полированных стальных пластинках краевые углы при 1173 К равны [569] 58–72°. Причем для исходного расплава (70 % SiO_2 + 30 % Na_2O) они составляли 67° и незначительно изменялись от давления 1–3 % TiO_2 ; Co_2O_3 ; Al_2O_3 ; CaF_2 ; MnO ; V_2O_5 ; ZrO_2 ; Cr_2O_3 . Только введение 5,4 % Fe_2O_3 вызвало снижение ν до 58°. Мало изменились краевые углы и при переходе к боросиликатным расплавам [583–584], а также к системам шлак (54 % SiO_2 ; 19,5 % FeO ; 0,39 % $\text{Fe}_{\text{мет}}$; 0,58 % Fe_2O_3 ; 24,8 % MgO) – молибден. В последней системе при 1673 К угол $\nu = 63^\circ$ [585]. Для границы стекла с различными сталями при 1073 К были получены углы смачивания, большие $\pi/2$, и в работе [586], однако, они интенсивно снижались при перегреве, достигая при 1373 К на различных хромистых сталях 5–15°.

К.К.Висоцкис и А.А.Аппен [587] сопоставили углы натекания и оттекания силикатных расплавов, % (мол.): 16 Na_2O , 64 SiO_2 , 20 MeO ($\text{MeO} = \text{BaO}$, SrO , CaO , CdO , FeO и др.) на железе при 1533 К. Оказалось, что у менее вязких расплавов, содержащих FeO , CdO или TiO_2 , эти углы малы (21–33°) и практически одинаковы. С повышением вязкости различие углов натекания и оттекания возрастает до 3–10°,

и сами углы становятся несколько большими. Наличие отрицательного смачивания в различных системах твердый металл–оксидный расплав требует тщательной проверки, так как оно соответствует сравнительно редко встречающемуся (хотя и возможному) случаю, когда свободная энергия металла на границе с газом оказывается меньше энергии на границе с расплавом. Значения краевых углов изученных оксидных расплавов на металлических поверхностях менее чувствительны к составам контактирующих фаз, чем в системах жидкий металл–оксид.

Адгезия силикатных расплавов, составляющих основу эмалей, к поверхности низкоуглеродистой стали (0,08 % C; 0,04 % Si; 0,04 % Mn; 0,028 % P; 0,037 % S) при указанных температурах составляет 440–460 мДж/м² и почти не изменяется при замене в исходном расплаве (36 % Na_2O ; 64 % SiO_2) 20 % Na_2O оксидами Li_2O ; K_2O ; MgO ; CaO ; TiO_2 . Только замена Na_2O на MnO сопровождается увеличением адгезии до 530 мДж/м² и Fe_2O_3 – до 625 мДж/м², а на B_2O_3 – снижением до 360 мДж/м². Наличие тонкой оксидной пленки на поверхности стали приводит к снижению углов смачивания до 15–25° и возрастанию адгезии эмалей до 630 мДж/м² [588]. Расплавленные соли (KCl--NaCl) хорошо смачивают металлы. Краевой угол на никелевой подложке при 1083 К находится в пределах 8–11° [590], что свидетельствует о небольшом превышении адгезии расплавов над их поверхностным натяжением. Хлорид магния на титане, стали 3 и 1Х18Н9Т при 1073 К образует углы, равные, соответственно, 13, 37 и 39° [592].

Смачивание жидкими металлами твердых

Большинство твердых металлов заметно растворяется в жидких, а многие металлы образуют и твердые растворы. В соответствии с уравнением (5.18), при концентрации 1 % межфазная энергия $\sigma_{1,2}$ относительно невелика (≤ 200 мДж/м²). Эти значения меньше поверхностной энергии твердых металлов на границе с газом σ_1 (см. табл. 8.1). Следовательно, можно ожидать, что твердые металлы будут хорошо смачиваться жидкими. Даже при ничтожной взаимной растворимости в этих системах имеет место положительное

смачивание ($\nu < \pi/2$) вследствие высокой адгезии, обусловленной взаимным проникновением электронных облаков. В опытах с различными парами металлов получают значения $\nu < \pi/2$. Например, по данным [589] жидкие щелочные металлы (Na, K, Li) хорошо смачивают ($\nu \approx 0$) твердые, с которыми возможно образование твердых растворов (Li-Cu) или интерметаллидов (Na-Ag, Na-Au, Na-Zn, Na-Pd). Близкие к нулю углы получены на палладии, тогда как в системах Na-Cu, Na-Ni и K-Cu они заметно отличались от 0. По данным [590] расплавы Na-K, перегретые над линией ликвидуса на 300 K образуют на никеле углы смачивания, возрастающие от 30 до 80°, при переходе от калия к натрию.

В.А.Преснов и А.П.Вяткин [591], изучавшие смачивание идиомом монокристаллов германия при 873 K, обнаружили уменьшение краевых углов ($\nu_{100} = 75^\circ$; $\nu_{110} = 70^\circ$ и $\nu_{111} = 60^\circ$) с понижением свободной энергии граней ($\sigma_{100} > \sigma_{110} > \sigma_{111}$).

В работе [592] отмечается, что магний в присутствии $MgCl_2$ образует при 1123 K на титане, стали 3 и стали марки 1X18H9T углы смачивания, равные соответственно 33, 38 и 40°. Олово на молибдене при 873 K формирует угол $\nu = 28^\circ$ [548].

В серии работ Т.В.Захаровой и соавторов выявлено хорошее смачивание железа различными припоями и цинком. Углы натекания расплавов Pb-Sn при 623 K составили 30–40°, а оттекания – 29° [593]. Повышение содержания свинца более 80 % (мол.), который не растворяется в железе и не образует с ним соединений, как и висмута [594], сопровождается ухудшением смачивания. Краевые углы чистых свинца и висмута на железе достигли 55°. Близкие значения ν (40–50°) получены при 1023 K для расплавов Pb-Ag [595]. Введение в эти расплавы олова, образующего с железом интерметаллиды, приводит к снижению краевых углов до 10–15° (рис. 8.11) [596–597]. Еще более совершенно смачивается железо цинком. При 723 K угол $\nu \leq 4^\circ$ [598]. Таким образом, металлические поверхности смачиваются металлами положительно даже в таких системах, где мала взаимная растворимость и отсутствуют химические соединения. Во многих работах углы смачивания металла металлом оказались большими $\pi/2$. В частности, магний на титане и сталях (сталь 3, 1X18H9T) в отсутствие $MgCl_2$ формировал углы

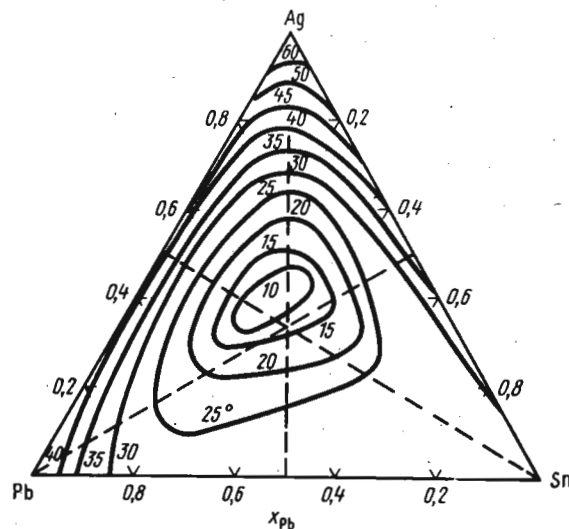


Рис. 8.11. Линии постоянных углов смачивания ν железа расплавами Pb-Sn-Ag при 1023 K

$\nu = 103\text{--}109^\circ$ [592], растворы натрия и калия на никеле при перегреве над линией ликвидуса в 100° имели углы смачивания $90\text{--}120^\circ$. Несомненно существенное повышение углов смачивания в системах $Me-Me'$ с понижением температуры, обусловленное, прежде всего, уменьшением взаимной растворимости фаз, но в большинстве случаев можно убедиться, что значения $\nu > \pi/2$ объясняются появлением оксидных пленок на поверхности металлов. Вместе с тем смачивание веществ даже собственным расплавом не всегда является совершенным. По данным Ю.В.Найдича, В.М.Перевертайло [599] углы смачивания золота, кремния и германия собственными расплавами при температуре плавления составили, соответственно, 7, 14 и 15° . Эти значения не являются завышенными, так как получены при оттекании расплавов, формирующихся в капли. Причем большим различиям в атомном упорядочении твердых и жидких фаз (германий, кремний) соответствуют и большие значения ν . Хорошее смачивание металлами металлических поверхностей является следствием относительно высокой адгезии фаз, в частности, адгезия олова, свинца, висмута и цинка к железу при небольшом перегреве над точками плавления составляет соответственно 880, 760, 610

и 1540 мДж/м². Эти значения достигают $\geq 80\%$ от когезии соответствующих металлов. В металлических системах также можно улучшить смачивание и повысить адгезию фаз нанесением соответствующих пленок. В частности, нанесение на поверхность стали пленки никеля толщиной 0,042 мкм сопровождалось снижением угла смачивания ее оловом с 43 до 27°, что позволило повысить качество жести [600].

Смачивание металлическими расплавами графита, алмаза, бора

Контакт графита с металлическими расплавами имеет место при жидкофазном спекании, при пайке, при металлизации графитовых нитей, в ядерных реакторах с жидкометаллическими теплоносителями. Металлические припои используют для закрепления и повышения долговечности алмазов в абразивных инструментах. Бор применяют в качестве упрочнителя композиционных материалов. Поскольку полнота смачивания и прочность сочленений в значительной степени определяют качество и долговечность соответствующих композитов, определению краевых углов и адгезии фаз уделяется большое внимание. Сравнительно полный анализ опытных данных проведен Ю.В.Найдичем [548], поэтому кратко отметим лишь некоторые особенности. Графит сочетает ковалентные связи со слабо выраженной металличностью. Алмаз и бор являются типичными ковалентными кристаллами. Причем алмаз, как модификация термодинамически неустойчивая при обычных давлениях, в контакте с металлическими расплавами выше 1473 К начинает превращаться в графит. Металлы побочных Б подгрупп IV—VI периодов Периодической системы элементов Д.И.Менделеева (Cu, Ag, Au, Ga, Sn, Pb и др.) слабо взаимодействуют с углеродом и бором, поэтому при небольших перегревах над точкой плавления плохо смачивают алмаз, графит и бор. Красные углы находятся в пределах 120—150°, а адгезия фаз редко превышает 300 мДж/м². Железо, кобальт, никель в жидком состоянии интенсивно взаимодействуют с бором и углеродистыми материалами и хорошо смачивают их. Контактные углы не превышают 50°. Однако смачиваемость следует относить к равновесным фазам. Для чугунов Fe(Co, Ni)—C, насыщенных углеродом, краевые углы составляют 110—120°. По-видимому, поверхностные слои металлов, насыщенных углеродом, формируют графитоподобные ковалентные связи, вследствие чего взаимодействие этих слоев с поверхностью оказывается слабым. Более интенсивно взаимодействуют с графитом и алмазом карбидообразующие элементы (Cr, Ti, V). Однако их карбиды характеризуются высокими температурами плавления, поэтому смачиваемость чистыми карбидами не исследовали. Обычно такие элементы вводят в состав припоев для пайки графита [548].

Смачивание металлами карбидов, боридов и нитридов

Вследствие высокой твердости тугоплавкие карбиды, бориды и нитриды используют при производстве абразивных и других композитных материалов с металлами. Эти материалы обычно получают методами пропитки и жидкофазного спекания, поэтому изучению их смачивания и определению адгезии

фаз уделяется большое внимание. Соединения углерода, бора и частично азота с переходными металлами образуются смешением валентных электродов этих элементов в незаполненную *d*-полосу металла, вследствие чего они обладают металлическими свойствами и, подобно металлам, сравнительно хорошо смачиваются металлическими расплавами, особенно расплавами переходных металлов. По мнению В.Г.Самсонова [601] способность к смачиванию таких карбидов, боридов и нитридов возрастает с повышением акцепторной способности атома, входящего в состав соединения, которую автор характеризует критерием $1/nz$ (n — главное квантовое число уровня; z — число электронов на нем). Опытные данные [548, 553] и полученные в последние годы в большинстве случаев подтверждают эти выводы. Так, вблизи температуры плавления никель образует на подложках из TiC, VC, NbC и их сплавов углы, не превышающие 20°, а на подложках TiC—ZrC — до 30°. Железо и кобальт на подложках из карбида титана, ванадия, циркония формируют углы, не превосходящие 45°. Сплавы никеля с титаном и хромом, ванадием и другими переходными металлами на этих подложках — углы $< 25^\circ$. Хорошо смачивают карбид вольфрама железо, марганец, никель, кобальт и другие переходные металлы.

Металлы побочных подгрупп Периодической системы элементов Д.И.Менделеева (Cu, Sn, Bi, Ag, Pb и др.) хуже смачивают карбиды. Для некоторых сочетаний металл—карбид этой группы получены значения $\nu > \pi/2$ (медь на ZrC, олово и висмут на VC и др.). Бориды обычно смачиваются хуже карбидов, а нитриды — еще хуже. Так, железо, кобальт и никель образуют на ZrB₂ вблизи точек плавления углы соответственно 55; 39 и 42°, а медь — 123°.

Нитриды титана, циркония, ниобия, хрома и др. в аммиаке плохо смачиваются медью, железом кобальтом и их сплавами, тогда как в вакууме смачивание оказывается положительным. Случаи плохого смачивания не получили соответствующего объяснения. По-видимому, поведение азота близко к поведению кислорода. Имея высокую электроотрицательность, он, в отличие от углерода и бора, не передает своих валентных электронов соответствующему металлу, а больше стягивает к себе их электроны. Как общую тенденцию можно отметить улучшение смачивания с повышением химического сродства соответствующего металла к металлоиду.

Группа карбидов, нитридов и боридов с ковалентными связями (карбид кремния, карбид бора, нитрид бора и другие) подобно алмазу плохо смачивается металлами, которые слабо взаимодействуют с углеродом, кремнием, бором или азотом. К ним относятся металлы побочных подгрупп IV и VI периодов, когезия которых существенно превышает их адгезию к материалу подложки. Переходные металлы, а также алюминий и кремний, образующие прочные соединения с атомами, входящими в состав подложки, хорошо смачивают и эти карбиды. Хорошее смачивание карбидов, боридов и нитридов переходными и другими металлами является следствием высокой адгезии фаз, которая обычно превышает 80 % от когезии соответствующего металла. Во многих системах она равна 1500–2000 мДж/м² и более. Тогда как, судя по плохому смачиванию ковалентных соединений некоторыми металлами, адгезия фаз составляет всего 100–200 мДж/м², а иногда и меньше.

Смачивание оксидными расплавами тугоплавких оксидов

Оксидные системы обладают сравнительно хорошей взаимной растворимостью, и равновесные углы смачивания в них близки к нулю. В ряде случаев [602] зафиксированы значения ν , достигающие $\geq 20^\circ$, однако они, по-видимому, не соответствуют истинному равновесию, а обусловлены повышенной вязкостью расплава и неровностями поверхности. При изучении смачивания оксидными расплавами металлов нередко допускается окисление твердой поверхности, вследствие чего углы нельзя относить к границе жидкой фазы с металлом [603].

Если известны равновесные составы фаз, можно по уравнениям, приведенным в гл. 1, 2, 5, рассчитать поверхностные и межфазное натяжения и, не прибегая к опыту, при помощи равенства (8.9) оценить краевые углы. Некоторые качественные выводы очевидны и без предварительных расчетов. В системах с металлическим характером связей (металлические расплавы на металлах, карбидах, бориде или нитридах переходных металлов), или ионным (оксидные или солевые расплавы на оксидах) смачивание хорошее. Истинные краевые углы обычно составляют 10–50°, что является след-

ствием малых значений межфазного натяжения. Зафиксированные в ряде работ углы $\nu > 90^\circ$ в этих системах порождены наличием оксидных пленок на металлах, неровностями поверхности подложки или другими причинами и не характеризуют истинного смачивания. Вместе с тем, даже смачивание расплавами твердой поверхности того же металла не является совершенным. В изученных системах краевые углы достигают 15°. Адгезия фаз в металлах велика. Обычно она превышает 1000 мДж/м², а в некоторых системах и 3000 мДж/м², и составляет 80–90 % и более от когезии расплавов.

Если расплавленный металл контактирует с веществами, имеющими ковалентные (алмаз, карбид, кремний и др.) или ионные (оксиды, соли) связи, то углы смачивания составляют 110–160°, а адгезия фаз оказывается на порядок меньше, чем в предыдущих системах. Смачивание можно улучшить и повысить надежность сочленения фаз или ухудшить ее нанесением на твердую поверхность тонких пленок соответствующих веществ.

Без учета напряжений, возникающих при охлаждении и затвердевании, адгезию расплавов можно рассматривать как приближенную физико-химическую характеристику прочности сцепления фаз при получении композиционных материалов.

Глава 9. КИНЕТИКА РАСТЕКАНИЯ РАСПЛАВОВ ПО ТВЕРДЫМ И ЖИДКИМ ПОВЕРХНОСТЯМ И КИНЕТИКА СМАЧИВАНИЯ

Скорость растекания определяется интенсивностью перемещения периметра смачивания по твердой или жидкой поверхности от центра поступления жидкости, например, изменением радиуса основания капли r со временем $\tau \left(\frac{dr}{d\tau} \right)$. Скорость смачивания характеризуют интенсивностью уменьшения угла контакта фаз ν' , т.е. $\left[- \frac{d\nu'}{d\tau} \right]$.

Изучение механизма и скоростей растекания и смачивания позволяет установить особенности взаимодействия и перемещения частиц на межфазных границах. Знание этих скоростей необходимо также для анализа многих технологических процессов: нанесения металлических и оксидных защитных покрытий, пайки, сварки, поглощения неметаллических включений расплавами и других. Хотя некоторые из этих процессов известны давно, изучение скоростей высокотемпературного смачивания и растекания сравнительно широким фронтом начато лишь в последние три десятилетия прежде всего в связи с производством композитных материалов для новых областей техники: ядерной энергетики, электроники, ракетостроения. Различные подходы к теоретическому описанию очень сложных

гидродинамических и поверхностных процессов и обобщения опытных фактов изложены в работах [550, 551, 552, 604–607]. Тем не менее исследователи еще далеки от надежного кинетического описания растекания и смачивания даже в системе без химического взаимодействия вследствие неконтролируемого изменения движущих сил и сил сопротивления. В расплавах дополнительные осложнения нередко вносит химическое взаимодействие фаз, ведущее к изменению составов и свойств пограничных слоев и появлению вследствие этого их градиентов по нормали к поверхности. Трудности строго кинетического описания обусловили модельный подход к анализу процессов. Скорости смачивания и растекания представляют собой различные характеристики процесса, которые даже не всегда изменяются симбатно: например при постоянном значении угла $\nu(d\nu/d\tau = 0)$ возможно растекание расплава с определенной или меняющейся скоростью ($dr/d\tau \neq 0$), однако эти различия не всегда учитываются.

9.1. Механизмы распространения жидкости по твердой поверхности

Распространение жидкости по твердой поверхности в общем случае может осуществляться в результате поверхностной миграции адсорбированных атомов, испарения и последующей конденсации частиц на твердой поверхности и течения сравнительно толстых слоев (фазовое растекание). К этим путям иногда добавляют растворение жидкости в твердом теле, объемную диффузию ее атомов или ионов в направлении меньших концентраций и последующую адсорбцию на поверхности. Доля каждого из указанных путей в суммарном переносе зависит от свойств жидкости, кривизны ее поверхности, от особенностей взаимодействия фаз и от внешних условий (температуры, давления). Распространение, связанное с диффузией в твердой фазе, обычно играет подчиненную роль, так как протекает очень медленно, оно может стать существенным лишь на последних стадиях растекания. Указанные три первых способа распространения жидкости могут сочетаться и при определенных условиях иметь соизмеримые скорости, поэтому остановимся на них подробнее.

Я.Е.Гегузин [609] рассмотрел два механизма диффузионного распространения жидкости *A* по подложке *B*. В первом из них атомы *A*, отрываясь от основной массы, перемещаются по твердой поверхности со скоростью, определяемой коэффициентом поверхностной диффузии D_A^B . Если атомы прочно связываются с подложкой и медленно перемещаются по ней, то распространение осуществляется в результате самодиффузии, которая в зависимости от толщины слоя жидкости может быть

поверхностной или объемной. Такое распространение самодиффузией получило образное название "механизма развертывающегося ковра". Ю.А.Минаев, Б.А.Иксанов и А.А.Жуховицкий уподобили движение растекающейся жидкости диффузии, проходящей в адсорбционных полиатомных слоях. Пренебрегая взаимодействием частиц в объеме жидкости по сравнению с энергией адсорбции, т.е. рассматривая второй из отмеченных Я.Е.Гегузиным механизмов, и отвлекаясь от перехода атомов из одного слоя в другой, авторы работы [610] решили на ЭВМ систему дифференциальных уравнений одномерной диффузии вдоль оси *X* для $6 \cdot 10^4$ слоев. Оказалось, что распространение вакансий для адсорбции и скоростей в пятом слое, а при малых значениях параметра $Z = X/(2\sqrt{D\tau})$ (*D* – коэффициент диффузии; τ – время) – во втором, близко к асимптотическому. Изложенное позволяет допустить качественно близкие картины перемещения и при фазовом течении жидкости [342]. Наличие дополнительных сил может только изменить значения скоростей и режим процесса.

Распространение через газовую фазу так же, как и диффузия, вызвано большим значением химического потенциала жидкости, например, в капле, по сравнению с потенциалом на твердой поверхности за ее пределами. Б.Я.Пинес и И.Г.Иванов [611] изучали перенос цинка и кадмия по меди и никелю путем испарения мелких капель (5–7 мг) и конденсации на подложке. В атмосфере водорода такой перенос опережал фазовое растекание: концентрические кольца различной ширины перемещались впереди капли со скоростью нескольких миллиметров в минуту. Изменение их радиуса со временем описано уравнением параболы $r^2 = k\tau$. Константа скорости *k* возрастала с повышением температуры. В вакууме такое распространение практически не имело места. Как отмечается в работе [611], оно не выявлялось и в атмосфере водорода, если металлы не образуют химических соединений (серебро на меди). Даже при сравнительно высоком давлении паров, свойственном жидкому цинку и кадмию, константы скоростей переноса через газовую фазу невелики. Для менее летучих металлов этот вид переноса будет играть еще меньшую роль по сравнению с непосредственным фазовым распространением жидкости по твердой поверхности. Скорос-

ти слоевого течения в этой работе получились сильно заниженными, по-видимому, вследствие фиксирования последней стадии растекания или наличия оксидных пленок на металлах (подробнее см. раздел 9.8). Отводя в обычных условиях подчиненную роль распространению жидкости через газовую фазу и через объемную диффузию в твердом теле, в дальнейшем сосредоточим внимание на непосредственном растекании расплавов по твердым поверхностям, ограничиваясь в основном фазовым течением, так как особенности поверхностной диффузии достаточно подробно рассмотрены Я.Е.Гегузиным [609].

9.2. Причины растекания и возможные режимы процесса

Скорость и режим растекания жидкости определяются соотношением поверхностных и объемных сил, действующих на нее. Перемещение периметра смачивания происходит под действием результирующей силы натяжения трех поверхностей раздела σ_1 , σ_2 и σ_{12} , неодинаковым значением лапласова давления на различных участках поверхности и давления, производимого весом жидкости. В соответствии с обоснованиями, изложенными во введении и в гл. 8, в дальнейшем будем отождествлять понятия поверхностного натяжения γ_i и свободной энергии единицы поверхности σ_i .

Равнодействующая поверхностных натяжений на периметре смачивания (см. рис. 8.2)

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_{12} - \sigma_2 \cos \nu', \quad (9.1)$$

где ν' — контактный угол. Если поверхность не является идеально гладкой, то при расчете $\Delta\sigma$ учитывают коэффициент шероховатости K , равный отношению истинной поверхности ω к кажущейся ω^0 ($K = \omega/\omega^0$):

$$\Delta\sigma = K(\sigma_1 - \sigma_{12}) - \sigma_2 \cos \nu'. \quad (9.2)$$

При растекании по жидкой поверхности коэффициент $K = 1$, для твердых — он изменяется от 1,1 до 2 и более в зависимости от чистоты обработки поверхности. Если σ_1 , σ_2 и σ_{12} в процессе растекания заметно не изменяются и равны соответствующим величинам при равновесии, то, записывая уравнение (9.2) для равновесного состояния ($\nu' = \nu$, $\Delta\sigma = 0$) и вычитая его из равенства (9.2), получим несколько другое выражение тянущего усилия:

$$\Delta\sigma = \sigma_2(\cos \nu - \cos \nu'). \quad (9.3)$$

Уравнение (9.3) содержит величины, сравнительно легко определяемые экспериментально, однако оно обладает меньшей общностью, поскольку при высоких температурах постоянно поверхностных и межфазного натяжений в процессе растекания может не сохраняться вследствие химического взаимодействия фаз. Результирующая сила, действующая по всему периметру смачивания и вызывающая его перемещение, при симметричном растекании капли равна:

$$f\sigma = 2\pi r \Delta\sigma = 2\pi r \sigma_2(\cos \nu - \cos \nu'), \quad (9.4)$$

где r — радиус периметра смачивания. Эта сила максимальна в момент соприкосновения капли с подложкой, когда $\nu' = \pi$ и $\cos \nu' = -1$ и уменьшается до 0, когда контактный угол ν' достигает равновесного значения ν .

Капиллярное давление или давление Лапласа в любой точке поверхности составляет:

$$p = \sigma_2[(1/r_1) + (1/r_2)], \quad (9.5)$$

где r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности в данной точке. Величина в скобках известна как *средняя кривизна поверхности*. Если она на одном участке поверхности окажется большей, чем на другом, например, у периметра смачивания, то образовавшийся перепад давлений Лапласа вызовет перемещение жидкости вместе с периметром. Как следует из уравнения (9.5), капиллярное давление существенно лишь при наличии сильно искривленных поверхностей: при малой кривизне оно уменьшается и при плоской поверхности обращается в 0. Если растекание жидкости массой m сопровождается снижением ее центра тяжести на dh , то потенциальная энергия системы уменьшается на $-dU = -mgdh$ и появляется дополнительная радиальная сила $f_r = -mg(dh/dr)$, вызывающая горизонтальное перемещение жидкости с периметром смачивания. Наряду с гравитационным возможно действие температурного, электрического и других полей, обуславливающих движение жидкости. Во всех случаях растекание возможно, если работа соответствующих сил вызывает уменьшение свободной энергии системы (при фиксированных объеме и температуре) или энергии Гиббса (при фиксированных давлении и температуре). Рассмотренным движущим силам противодействуют силы, обусловленные медленной реализацией акта смачивания f_v , инерцией жидкости f_p , вязким сопротивлением f_η . Соотношение этих сил и их влияние на скорость процесса определяется не только свойствами жидкости и натяжением подложки, но и стадией растекания. В начальной стадии, когда тянущее усилие $\Delta\sigma$ на периметре относительно велико, а масса жидкости, участвующей в движении, мала, основное сопротивление растеканию может оказывать реализация самого акта смачивания (*кинетический акт*) или инерции прилегающих слоев жидкости. При растекании капли на этой стадии влияние на скорость движения периметра смачивания могут оказывать гравитационные силы и, при большой кривизне мениска, лапласовы силы.

По мере перемещения периметра возрастает его радиус, и все большие количества жидкости втягиваются в движение. Соответственно этому возрастает роль инерционных и вязких сил. С определенного момента вязкое сопротивление может стать определяющим, вследствие более слабого влияния других сил: противодействие инерционных сил становится меньшим, так как снижается абсолютная величина ускорения; лапласовой — так как уменьшается кривизна мениска.

Приравняв тянущее усилие силам сопротивления, можно получить *общее уравнение растекания*. Однако одновременный учет всех названных сил приводит к сложным дифференциальным соотношениям, которые в общем виде не удастся проинтегрировать аналитически, поэтому сначала рассмотрим приближенные решения для частных случаев.

Кинетический режим

Основное сопротивление растеканию в этом режиме оказывает формирование связей между частицами растекающейся жидкости и подложки (*кинетика акта смачивания*). Причины, затрудняющие этот акт, могут быть различными, как и в хи-

мических реакциях. В частности, при растекании оксидных или солевых расплавов по поверхности твердых оксидов, основной из них является необходимость перестройки поверхностного слоя жидкости: на границе обеих фаз превалируют анионы, как имеющие меньшие обобщенные моменты. Их сближение вызывает расталкивание одноименных зарядов, а, следовательно, и поверхностей. Для реализации притяжения необходимо привести в соседство ионы различных знаков. В данном случае сопротивление сосредоточено в перераспределении ионов на поверхности жидкости, так как в твердой фазе подобная перестройка затруднена. При растекании одного металла по поверхности другого подобное расталкивание, по-видимому, могут оказывать адсорбционные слои или ионные атмосферы, обусловленные туннельными эффектами электронов. Однако время релаксации в металлах должно быть гораздо меньшим, чем в ионных системах.

Кинетический режим рассматривался в ряде исследований [342, 606, 612–615]. В частности, Николас и Пул [613] уподобили растекание миграции атомов жидкости от края капли в твердую фазу, перемещение в ней и последующую адсорбцию. Рассматриваемый способ распространения жидкости и следующие из него слишком малые скорости растекания (10^{-6} – 10^{-3} см/с) свидетельствуют о том, что такой механизм, если и может быть существенным, то только на завершающих стадиях процесса. Более того, хотя в этой модели перемещение периметра смачивания определяется миграцией прилежащих атомов жидкости, все же основное сопротивление движению оказывает диффузия атомов A в твердой фазе B , поэтому рассматриваемый режим нельзя считать кинетическим.

В работе [342] уподобили перемещение периметра смачивания полислойной диффузии, и, допуская, что энергетический барьер, преодолеваемый частицами жидкости при перескоках со смоченной поверхности на свободную, снижается на величину, пропорциональную тянущему усилию f , пришли к равенству:

$$v = dr/d\tau = A \exp(Kf/kT), \quad (9.6)$$

согласно которому скорость изменяется с величиной тянущего усилия по экспоненте. Поскольку в данном режиме основ-

ное сопротивление сосредоточено на периметре смачивания, то капля успевает деформироваться, сохраняя минимальную поверхность: в начальный момент (при малой величине) сфера, затем усеченная сфера того же объема. В этом допущении при отсутствии внешних полей основным усилием, вызывающим перемещение периметра, является равнодействующая поверхностных натяжений $\Delta\sigma$ [см. уравнение (9.3)]. Авторы работы [614] уподобили растекание жидкости вытеснению с твердой поверхности одной жидкости другой. Применяя к соответствующим переходам частиц через периметр смачивания теорию абсолютных скоростей реакций, они получили приближенное выражение скорости перемещения периметра смачивания:

$$v = k \cdot \text{sh} \left\{ [\sigma_{lr}/(nk_B T)] (\cos \nu - \cos \nu') \right\}, \quad (9.7)$$

где n — число атомов жидкости на 1 см^2 межфазной границы; k — константа, зависящая от расстояния между центрами адсорбции на твердой поверхности и экспоненциально изменяющаяся с температурой. Разлагая гиперболический синус в ряд и ограничиваясь первым членом разложения при малых значениях показателя экспонент, из этого равенства получили линейную зависимость скорости от тянущего усилия:

$$v = k' \sigma_2 (\cos \nu - \cos \nu'). \quad (9.8)$$

Модель, предусматривающая вытеснение одной жидкости другой, на которой основано уравнение (9.7), не соответствует растеканию расплава по твердой поверхности. Однако уравнение (9.7) можно получить, допуская, что потенциальный барьер, преодолеваемый частицами в переходном состоянии в направлении силы, меньше на величину $\Delta\sigma x$, а в противоположном (из адсорбционного слоя) больше на такую же величину. Линейный размер x обычно принимают равным межатомному расстоянию в адсорбенте. Пропорциональность скорости (потока) движущей силе ($\Delta\sigma$), передаваемая уравнением (9.8), следует также из постулата неравновесной термодинамики [615, 616] при небольших отклонениях системы от равновесия [682, 683]. Если принять, что в момент времени $\tau = 0$ контактный угол $\nu' = \pi$, то начальная скорость

$$v_0 = k' \sigma_2 (\cos \nu + 1) \quad (9.9)$$

оказывается пропорциональной адгезией фаз. С учетом последнего равенства уравнение (9.8) преобразуется к виду:

$$v = [v_0 / (\cos \nu + 1)] (\cos \nu - \cos \nu'). \quad (9.10)$$

Таким образом, при больших отклонениях системы от равновесия скорость растекания уменьшается в зависимости от усилия по экспоненте, а при малых — линейно зависит от него. Авторы работы [606], рассмотрев механизм миграции, выразили константу в уравнениях (9.8) и (9.9) через коэффициент поверхностной диффузии D^ω , диаметр диффундирующих частиц d и температуру:

$$k' = (2D^\omega d) / (k_B T). \quad (9.11)$$

Это уравнение в сочетании с выражением (9.9) позволяет по начальной скорости растекания оценить коэффициент поверхностной диффузии. Используя геометрические представления, авторы работы [606] раскрыли $\cos \nu' = d\omega_{\text{ж}}/d\omega_{\text{т}} = (r^2/a^2) - 1$ и с учетом выражения (9.11) привели равенство (9.8) к виду

$$v = dr/d\tau = \left[(2\sigma_2 D^\omega d) / (k_B T) \right] \left[\cos \nu + 1 - (r^2/a^2) \right]. \quad (9.12)$$

Интегрируя равенство (9.12), получили уравнение, определяющее изменение радиуса пятна смачивания со временем в кинетическом режиме:

$$r = \left\{ a(\cos \nu + 1)^{1/2} \left[\exp(c\tau) - 1 \right] \right\} / \left[\exp(c\tau) + 1 \right]. \quad (9.13)$$

где

$$c = \frac{4\sigma_2 D^\omega d}{ak_B T} \left(\cos \nu + 1 \right)^{1/2} = \frac{2v_0}{a(\cos \nu + 1)^{1/2}}.$$

При малых значениях показателя экспоненты (малые τ в начале растекания):

$$r = 1/2ac(\cos \nu + 1)^{1/2}\tau = v_0\tau \quad (9.14)$$

радиус пятна смачивания линейно изменяется со временем. Когда τ велико, растекание практически прекращается. Обе эти особенности качественно подтверждены экспериментально. По мере развития процесса изменяется соотношение между различными движущими силами и силами сопротивления. С одной стороны, контактный угол ν' , уменьшаясь, приближается к равновесному (или вследствие медленного установления равновесия в некоторых системах — к квазиравновесному) значению ν , и тянущее усилие $\Delta\sigma$ уменьшается практически до нуля. Одновременно у периметра смачивания уменьшается кривизна поверхности, вследствие чего жидкость вытесняется в эту область капиллярным давлением. С другой стороны, в движение втягиваются все большие объемы жидкости, и возрастает инерционное сопротивление движению. После непродолжительного смешанного кинетико-инерционного наступает инерционный режим.

Инерционный режим

В этом режиме, как и в последующем, вязком $\Delta\sigma \approx 0$, поэтому уравнение

$$r^2 = 2[(2a\Delta\sigma)/\rho]^{1/2}\tau, \quad (9.15)$$

полученное в работе [617] из приравнивания тянущего усилия $2\pi r\Delta\sigma'$ силе инерции $\omega\rho v^2$ (ρ — плотность жидкости; ω — площадь боковой поверхности части капли), не характеризует растекания в инерционном режиме, хотя оно получило большое распространение [550, 551, 552, 604]. Это равенство приближенно справедливо лишь в смешанном кинетико-инерционном режиме, когда другими силами, кроме $\Delta\sigma$, можно пренебречь.

В последние годы появились другие подходы к описанию этого сложного процесса. В частности, авторы работы [606] рассмотрели растекание капли в инерционном режиме под действием давления Лапласа, которое в сферической части капли радиуса a равно $p_1 = 2\sigma_2/a$, а в перешейке — $p_2 = \sigma_2[(1/r_1) - (1/r_2)]$ может быть даже отрицательным, когда главный радиус кривизны r_2 , будучи отрицательным,

по абсолютной величине меньше r_1 (см. рис. 9.1). При $a > r_1 \gg r_2$ перепад давлений

$$\Delta p = \sigma_1 \left[(2/a) - (1/r_1) + (1/r_2) \right] \approx \sigma_2/r_2. \quad (9.16)$$

Пренебрежение членами, содержащими a и r_1 , в сравнении с r_2 , оправдано лишь в сравнительно небольшом интервале изменения этих параметров, поэтому и дальнейшие выводы, основанные на равенстве (9.16), являются приближенными. Принимая тороидальную модель перешейка, т.е., допуская, что контур границы раздела аппроксимируется частью дуги постоянной кривизны, и считая один из главных радиусов кривизны поверхности r_2 , равным радиусу дуги, а второй — r_1 — половине толщины перешейка в наиболее узкой части, авторы рассчитали объем жидкости, втянутой в движение (равный объему перешейка) и его боковую поверхность, через которую вытекает жидкость. Поскольку высота перешейка $h < r_1$, его объем приняли равным $\pi r_1^2 h$ и объему шарового сегмента, из которого перешеек сформировался: $\pi h^2(a - 1/3h)$. Из сравнения этих величин нашли $h = r_1^2/a$; вместе с тем $h = r_2(\cos \nu + 1)$. С учетом этих соотношений

$$\Delta p = \left[\sigma_2 a (\cos \nu + 1) \right] / r^2. \quad (9.17)$$

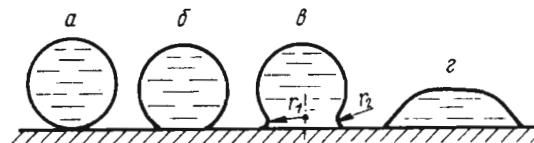
Под действием силы $\Delta p \pi r_1^2$ жидкость вовлекается постепенно в движение, поэтому

$$\Delta p \pi r^2 = d(mv)/d\tau, \quad (9.18)$$

где m — масса движущейся жидкости; v — ее скорость $v = 2(dr/d\tau)$, которую авторы получили, приравнявая расход жидкости $v \omega d\tau$ через боковую поверхность ($\omega = 2\pi r h$) перешейка изменению его объема: $dV = d(\pi r^2 h)$. Масса жидкости, перешедшей из верхней части капли в перешеек, равна $m = \rho V$ (V — ее объем). С учетом этих соотношений равенство (9.18) примет вид:

$$\sigma_2 a (\cos \nu + 1) = 2\rho(r^3/a) \left[r(d^2r/d\tau^2) + 4(dr/d\tau)^2 \right]. \quad (9.19)$$

Рис. 9.1. Стадии растекания капли по твердой поверхности



Задавая решение в форме $r = A\tau^{1/n}$, авторы определили постоянные A и n , которые составили $n = 5/2$; $A^5 = 5\sigma_2 a^2 (\cos \nu + 1) / 4\rho$. Окончательно изменение радиуса пятна смачивания со временем

$$r^{5/2} = \left\{ [5\sigma_2 (\cos \nu + 1)] / (4\rho) \right\}^{1/2} a \tau \quad (9.20)$$

определяется параболой вида $r^{5/2} = k\tau$, причем коэффициент k пропорционален радиусу капли a , корню квадратному из адгезии расплава к твердой поверхности $W_a = \sigma_2 (\cos \nu + 1)$ и обратно пропорционален квадратному корню из плотности расплава ρ . Скорость растекания:

$$v = dr/d\tau = (a/r^{3/2}) \left\{ [0,2\sigma_2 (\cos \nu + 1)] / \rho \right\} \quad (9.21)$$

зависит от этих же параметров и уменьшается со временем по мере увеличения радиуса пятна растекания. Дальнейшее развитие процесса сопровождается постепенным уменьшением кривизны поверхности капли и вовлечением в движение всего объема жидкости. Растекание переходит в смешанный инерционно-вязкий режим, когда давлением Лапласа капля деформируется, снижается ее центр тяжести и от точки к точке изменяются направления и величины скоростей перемещения различных микрообъемов жидкости (рис. 9.1, г).

Режим вязкого течения

Допустим, что по мере растекания капля превратилась практически в плоскую лужицу. Действием давления Лапласа можно пренебречь. Основной причиной движения является убыль свободной энергии, обусловленная снижением центра тяжести $f_r = -dF/dr = mg(dz/dr)$, а сопротивление движению определяют вязкие силы f_η . Вязкое растекание в различных приближениях рассматривалось во многих работах [550, 551,

606, 612, 618–620]. В ряде из них [550, 551, 617, 618] по-прежнему предполагали, что движение вызвано неуравновешенностью поверхностных сил на периметре смачивания ($\Delta\sigma \neq 0$). Тем самым авторы допускают медленную реализацию акта смачивания и наличие смешанного вязкостно-кинетического режима. Режим вязкого течения под действием гравитации рассмотрен Э.А.Раудом, Б.Д.Суммом и Е.Д.Шукиным [620] из совместного решения уравнений Навье–Стокса и непрерывности для растекания пленки. Полученную авторами зависимость легко воспроизвести из следующего обоснования. Когда капля обратилась в лужицу, то в движении участвует весь объем жидкости ($V = \text{const}$), центр тяжести которой расположен на половине высоты: $z = h/2 = V/(2\pi r^2)$. Сила, вызывающая радиальное перемещение жидкости (от движения по другим направлениям временно отвлекаемся)

$$f_r = mg(dz/dr) = (m^2g)/(\rho\pi r^3). \quad (9.22)$$

Вязкое сопротивление движению оказывает сила: $f_\eta = \eta\omega \text{grad } v_r$. Если нижний слой жидкости неподвижен, то при равномерном распределении напряжений $\text{grad } v_r = v_r/h$ и

$$f_\eta = \left[(\pi^2 r^4 \rho \eta) / m \right] v_r. \quad (9.23)$$

Приравнивая эти силы после несложных преобразований и учета дополнительного сопротивления за счет углового и вертикального перемещения жидкости множителем 1/2, получим равенство, определяющее скорость радиального растекания пленки под действием силы тяжести:

$$v_r = dr/d\tau = (m^3g)/(2\pi^3\rho^2r^7\eta). \quad (9.24)$$

Она существенно зависит от массы жидкости, ее физико-химических свойств (ρ , η) и радиуса периметра смачивания. Заменив $m = \rho V = \rho\pi r^2h$, преобразуем последнее уравнение к виду:

$$v = (\rho h^3)/(2r\eta), \quad (9.25)$$

более четко раскрывающему влияние основных параметров.

Скорость процесса оказывается пропорциональной плотности расплава и обратно пропорциональной его вязкости. С уменьшением толщины пленки скорость интенсивно снижается и при малых значениях h для вязкого течения окажется ничтожной. Определяющее значение будет иметь диффузионное распространение вещества. Интегрируя уравнение (9.24) и определяя константу интегрирования из условия, что к началу вязкого течения ($\tau = \tau_0$) радиус пятна смачивания $r = r_0$, получим:

$$r^8 - r_0^8 = \left[(4m^3g)/(\pi^3\rho^2\eta) \right] (\tau - \tau_0). \quad (9.26)$$

Уравнение (9.26) при $\tau = 0$ из более общих посылок получено в работах [551, 620]. На последней стадии растекания жидкости под действием капиллярных сил известны и более высокие значения показателя степени у r . Например, в работе [711] приведено уравнение $r^{11} = k\tau$. На начальных стадиях растекания, когда вязкое сопротивление сочетается с кинетическим ($\Delta\sigma \neq 0$), в отсутствие других сил получаем для капли $r^2 = k\tau(\Delta\sigma/\eta)$, а для тонкой пленки $r^4 = k\tau(\Delta\sigma/\eta)$. Другими словами, при существенной роли вязкого торможения изменение радиуса пятна со временем определяется равенством $r^n = k\tau$, в котором показатель степени n в зависимости от соотношения различных сил, способствующих растеканию, может изменяться от 2 до 11.

Смешанный режим

В общем случае процесс растекания можно уподобить гетерогенной химической реакции, в которой аналогом кинетического этапа является реализация акта смачивания, а транспортного – доставка массы жидкости к вновь смоченной поверхности. Если доставка жидкости не успевает за перемещением периметра, то впереди растекающейся капли появляется тонкая пленка (ореол), по которой движутся более массивные слои, образующие видимый угол контакта с поверхностью, равный углу смачивания v . Когда подвод жидкости осуществляется быстро и не тормозит скорости процесса (кинетический режим), то растекание осуществляется со значением контактного угла v' , соответствующим равно-

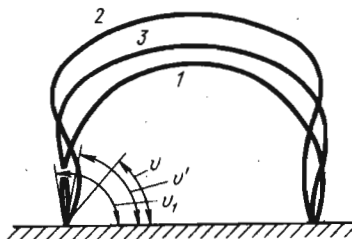


Рис. 9.2. К оценке доли кинетического и транспортного сопротивления растеканию (v — равновесный угол; v' — фактический; v_1 — угол, соответствующий равновесной форме капли)

весной форме капли на данной стадии растекания $v' = v_1$, т.е. действительный угол контакта больше угла смачивания, но меньше угла, соответствующего равновесной форме капли v_1 , представляющей собой часть сферы. В общем случае растекания в смешанном режиме (рис. 9.2) контактный угол v' находится в пределах $v < v' < v_1$. В соответствии с этим авторы работы [615] разделили общую движущую силу $\Delta\sigma$ на две составляющие, одна из которых

$$\Delta\sigma_{\text{кин}} = \sigma_2(\cos v - \cos v') \quad (9.27)$$

определяет движение периметра смачивания, а другая

$$\Delta\sigma_{\text{тр}} = \sigma_2(\cos v' - \cos v_1) \quad (9.28)$$

расходуется на перемещение жидкости в объеме капли к периметру смачивания. В соответствии с этим соотношение между кинетическим $R_{\text{кин}}$ и транспортным $R_{\text{тр}}$ сопротивлением растеканию определится равенством:

$$R_{\text{кин}}/R_{\text{тр}} = (\cos v - \cos v')/(\cos v' - \cos v_1), \quad (9.29)$$

тогда доля каждого из них равна, соответственно:

$$R_{\text{кин}}/(R_{\text{кин}} + R_{\text{тр}}) = (\cos v - \cos v')/(\cos v - \cos v_1) \quad (9.30)$$

$$R_{\text{тр}}/(R_{\text{кин}} + R_{\text{тр}}) = (\cos v' - \cos v_1)/(\cos v - \cos v_1). \quad (9.31)$$

Таким образом, определяя угол смачивания расплавом данной поверхности (v), рассчитывая угол, соответствующий равно-

весной форме капли (v_1) на любой стадии растекания, и измеряя фактический угол v' (например, на снимке) при помощи уравнений (9.30) и (9.31), можно оценить долю кинетического и транспортного сопротивлений растеканию. Такая оценка и метод расчета угла v_1 обсуждены в разделе (9.8) и в работах [615, 621].

9.3. Общее уравнение растекания

Рассмотренные в разделе (11.3) уравнения характеризуют изменение радиуса пятна смачивания со временем лишь на отдельных стадиях процесса, где удается выделить кинетический, инерционный или вязкий режим. В реальных условиях в зависимости от свойств системы возможно различное попарное или общее их сочетание, осложняющее описание процесса. В.В.Павлов сделал попытку [605] приближенно, а А.И.Быховский [551] — более строго обосновать полное уравнение растекания, учитывающее все движущие силы и силы сопротивления. Даже без учета химического взаимодействия расплава с подложкой учет сил оказывается очень сложным, так как трудно описать изменения поверхности капли и траектории движения частиц жидкости, определяющие действие лапласовых сил и инерционного торможения. Отвлекаясь временно от осложнений, просуммируем силы (способствующие движению со знаком плюс, препятствующие — со знаком минус) и, приравняв сумму к нулю, получим искомое уравнение:

$$+ \Delta\sigma - k \frac{dr}{d\tau} + \sigma a(\cos v + 1) - \frac{1}{4\pi r} \frac{d}{d\tau} \left[m \frac{dr}{d\tau} \right] + \frac{m^2 g}{4\pi^2 \rho r^4} - \frac{\pi \rho r^3}{2m} \eta \frac{dr}{d\tau} = 0, \quad (9.32)$$

в котором все силы отнесены к единице длины периметра смачивания $f_i/2\pi r$, а сопротивление смачиванию учтено слагаемым — $k(dr/d\tau)$. В.В.Павлов, рассматривая растекание плоской лужицы, принял скорость в центре равной 0, а на периметре смачивания v . Беря среднее значение скорости $v/2$, он определил силу инерции равенством $f_p = (m/4\pi r)(d^2r/d\tau^2)$. Движущей силой процесса в кинети-

ческом режиме он обоснованно рекомендует считать величину $\Delta\sigma_{\text{общ}} \leq \sigma_2(\cos \nu - \cos \nu_1)$, а не $\sigma_2(\cos \nu - \cos \nu')$, как это принимают многие исследователи. В кинетическом режиме $\nu' = \nu_1$, а в смешанном $\nu' < \nu_1$ и не является характеристикой тянущего усилия. В соответствии с этим предложенное В.В.Павловым уравнение имеет вид:

$$\Delta\sigma_{\text{общ}} - k \frac{dr}{d\tau} - \frac{m}{4\pi r} \frac{d^2 r}{d\tau^2} + \frac{m^2 g}{2\pi^2 \rho r^4} - \eta \frac{\pi \rho r^3}{2m} \times$$

$$\times \frac{dr}{d\tau} = 0. \quad (9.33)$$

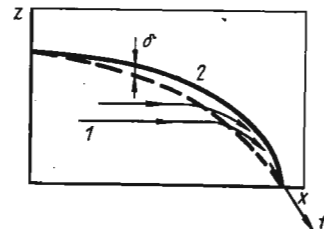
Беря попарно различные движущие силы и силы сопротивления, В.В.Павлов рассмотрел и другие частные режимы процесса. А.И.Быховский выразил свободную энергию системы капля-подложка, определяя форму капли под действием капиллярных и гравитационных сил:

$$F(r) = 2\pi\sigma_2 \left\{ \int_0^r \xi \left[1 + (h'_\xi)^2 \right]^{1/2} d\xi + \frac{2}{a^2} \int_0^r \xi h^2 d\xi \right\} +$$

$$+ \pi r^2 \sigma_{1,2} + \sigma_1 (\omega - \pi r^2). \quad (9.34)$$

Первое слагаемое в выражении (9.34) соответствует поверхностной энергии на границе капля-газ, второе — ее потенциальной энергии в поле тяжести (ξ — радиальная координата; r — расстояние от центра до переднего фронта капли; ω — площадь подложки). Далее для случая малоуглового растекания автор при различных значениях ξ и постоянном объеме попытался минимизировать $F(r)$. Однако непреодолимой трудностью последовательного рассмотрения задачи явилось незнание механизма, которым осуществляется передача движения жидкости поверхностными силами, поэтому автор вначале приближенно рассмотрел траектории при растекании капли по сравнительно узкой канавке (квазиодномерное движение). Он выделил в сечении капли, распространяющейся вдоль оси x (рис. 9.3), две области. В области 1 частицы движутся практически параллельно подложке. В области 2 линии тока становятся эквидистантными поверхности раздела

Рис. 9.3. Растекание капли вдоль канавки



жидкость-газ. Изменение направления скорости происходит вблизи границы этих областей. Область 2 у переднего фронта капли играет роль "гибкой связи", передающей движение от периметра смачивания основной массе жидкости (сила f_x). Решив, как и в работе [619], для этого случая приближенно уравнение Навье-Стокса с соответствующими граничными условиями, он нашел для канавки шириной b в дополнение к величине $\Delta\sigma$, определяемой равенством (9.3), слагаемое $\Delta\sigma_1 = 3/20[(gm^2)/(\rho b^2 x^2)]$, учитывающее понижение центра тяжести капли, и слагаемое $\Delta\sigma_2 = 9/8[(\sigma m^2)/(\rho^2 b^2 x^4)]$, учитывающее перестройку формы ее контура при течении. Отношение $\Delta\sigma_2/\Delta\sigma_1 = 15/2[\sigma/(\rho g x^2)]$ или

$$\Delta\sigma_2/\Delta\sigma_1 = 15/2(a^2/x^2), \quad (9.35)$$

где $a = (\sigma/\rho g)^{1/2}$ — капиллярная постоянная, значения которой для металлов и оксидов составляют 0,2–0,6 см. Приведенные выражения для $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ относятся к частному случаю $a/x \gg 1$, который имеет место в начале растекания. На этой стадии, согласно равенству (9.35), $\Delta\sigma_1$ пренебрежимо мало в сравнении с $\Delta\sigma_2$, и дополнительное влияние на величину тянущего усилия оказывает в основном перестройка контура растекающейся капли. Для другого крайнего случая $a/x \ll 1$ по данным [551] дополнительные усилия $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ составили: $\Delta\sigma_1 = (gm^2)/(8\rho b^2 x^2)$, $\Delta\sigma_2 = (\sigma m^2)/(8ab^2 \rho^2 x^3)$, а их отношение $\Delta\sigma_2/\Delta\sigma_1 = a/x$, т.е. в этом случае более существенное влияние на тянущее усилие на периметре смачивания оказывает слагаемое $\Delta\sigma_1$, обусловленное снижением центра тяжести капли. При обычном двухмерном растекании капли трубки тока, расширяясь от центра, сплющиваются по высоте, и появляются угловые и вертикальные составляющие скорости, что дополнительно усложняет анализ процесса.

Приближенные значения величин $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$, приводимые А.И.Быховским [551], составляют: при радиусе пятна r растекающейся капли, удовлетворяющем условию $a/r \gg 1$

$$\Delta\sigma_1 = (2gm^2)/(3\pi^2 pr^4); \Delta\sigma_2 = (8\sigma m^2)/(\pi^2 p^2 r^6), \quad (9.36)$$

а при $a/r \ll 1$

$$\Delta\sigma_1 = (gm^2)/(2\pi^2 pr^4); \Delta\sigma_2 = (3\sigma m^2)/(2\pi^2 pr^4), \quad (9.37)$$

т.е. и в данном случае на начальной стадии растекания превалирует слагаемое $\Delta\sigma_2$, обусловленное деформацией контура капли, а на конечной — снижением центра тяжести. В промежуточной области изменений r силы $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ оказываются соизмеримыми. Для рассмотренных крайних случаев тянущее усилие на единицу длины периметра смачивания определяется равенством:

$$\Delta\sigma_{\text{общ}} = \sigma_2(\cos \nu - \cos \nu') + \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2, \quad (9.38)$$

в котором на начальной стадии растекания ($r \ll a$) значения $\Delta\sigma_1$ и $\Delta\sigma_2$ определяются равенствами (9.36), а при $r \gg a$ — равенствами (9.37). Это усилие затрачивается на преодоление сопротивлений, вызванных медленной реализацией акта

смачивания, инерцией жидкости, втягиваемой в движение, ее вязкостью и медленным изменением кривизны поверхности. Приравнявая их, можно получить уравнение, аналогичное (9.33), которое не охватывает весь процесс растекания.

9.4. Учет массообмена между расплавом и подложкой

Г.А.Григорьев, привлекая неравновесную термодинамику, рассмотрел [622] растекание в условиях интенсивного растворения подложки. Выделив потоки вещества через периметр смачивания в результате растекания J_1 и растворения подложки J_2 , он записал уравнения Онзагера:

$$\begin{cases} J_1 = L_{1,1}X_1 + L_{1,2}X_2 \\ J_2 = L_{2,1}X_1 + L_{2,2}X_2 \end{cases} \quad (9.39)$$

и определил термодинамические силы:

$$X_1 = \sigma_1 - \sigma_{1,2} - \sigma_2 \cos \nu';$$

$$X_2 = (\text{grad } \mu) / \left[\frac{\Delta\sigma}{\rho g} (1 - \sin \nu')^{1/2} \right]. \quad (9.40)$$

Знаменатель в выражении силы X_2 , вызывающей растворение, учитывает изменение площади взаимодействия при единичной длине периметра смачивания. Выделяя стационарное состояние, при котором поток $J = 0$ и

$$L_{1,1}/L_{1,2} = (X_2/X_1)_{\text{стан}}, \quad (9.41)$$

и равновесное, при котором $X_2 = 0$ и

$$(J_1/J_2)_{X_2=0} = (L_{1,1}/L_{2,1})_{\text{равн}}, \quad (9.42)$$

он раскрыл смысл коэффициентов (по крайней мере их отношения) и, введя эффективную константу скорости растекания:

$$K_{\text{эф}} = L_{1,1} - L_{2,2}(L_{1,1}/L_{1,2})_{\text{стан}}(L_{1,2}/L_{2,1})_{\text{равн}}, \quad (9.43)$$

привел уравнение (9.39) к виду:

$$J_1 = K_{\text{эф}}X_1 \text{ или } \nu = K_{\text{эф}}\Delta\sigma, \quad (9.44)$$

которое по форме соответствует равенству (9.8), однако константа $K_{\text{эф}}$ в нем учитывает также и влияние растворения.

Растворение может влиять на поверхностное натяжение жидкости, а, следовательно, и на тянущее усилие [см. уравнение (9.3)], на массу, плотность и вязкость расплава, а также на рельеф поверхности. Изменение вязкости при растворении подложки учитывалось в работах [550, 619]. В частности, задаваясь изменением вязкости со временем в соответствии с равенством: $\eta = \eta_0 B \tau^q$, в котором B и q зависят от свойств твердой фазы и условий взаимодействия ее с расплавом, авторы работы [619] преобразовали уравнение,

определяющее изменение радиуса пятна смачивания подложки пленкой к виду:

$$r^{4/(1-q)} = \left\{ (8\Delta\sigma V) / [\pi(1-q)B\eta] \right\}^{1/(1-q)} \tau. \quad (9.45)$$

Если растворение подложки осуществляется неравномерно, а границы зерен растворяются быстрее основной массы, то может изменяться также микрорельеф поверхности, влияющий на характер растекания [623].

9.5. Растекание расплавов в различных внешних полях

В предыдущих разделах рассмотрено растекание жидкости по твердой поверхности в гравитационном поле. Наряду с этим возможно регулирование скорости наложением других внешних полей: температурного, электрического, магнитного, электромагнитного (свет) или их сочетаний. В частности, в ряде технологических процессов имеет место движение расплавов при наличии градиента температур в направлении потока или перпендикулярно ему, например, когда температура расплава отлична от температуры подложки. Поскольку поверхностные натяжения контактирующих фаз и вязкость расплава зависят от температуры, то $\text{grad } T$ влияет на усилия, вызывающие движение ($\Delta\sigma$, перепад давления Лапласа), и вязкое сопротивление течению. Если жидкость распространяется в виде пленки вдоль оси x в область более низких температур ($dT/dx < 0$), то в стационарном поле на каждой границе появится дополнительная сила

$$\Delta\sigma_i = \frac{\partial\sigma_i}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial\sigma_i}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \Delta x, \quad (9.46)$$

знак и величина которой зависят от значений температурного коэффициента $\partial\sigma_i/\partial T$ и величины $\text{grad } T$. Для однокомпонентных металлических расплавов $\partial\sigma/\partial T < 0$ и составляет обычно $-0,1$ – $(-0,5)$ мДж/м². В растворах возможны как положительные, так и отрицательные значения $\partial\sigma/\partial T$ в зависимости от десорбции поверхностно-активных веществ. Вязкость расплава возрастает с понижением температуры по

экспоненте $\eta = \eta_0 \exp(-E/RT)$, с энергией активации 7–40 кДж/моль в металлических и солевых расплавах и 50–100 кДж/моль в оксидных. В связи с этим возрастание вязкости определится равенством:

$$\Delta\eta = (\partial\eta/\partial x)\Delta x = \eta(E/RT^2)(dT/dx)\Delta x. \quad (9.47)$$

Учитывая эти поправочные члены, можно при помощи уравнений, выведенных в разделе (9.3), оценить влияние $\text{grad } T$ на скорость движения расплава. Приближенная оценка, учитывающая только изменение поверхностного натяжения расплава, содержится в работах [551, 624].

Когда одна из фаз в системе расплав–подложка является электролитом, а другая металлом, то приложением небольшой разности электрических потенциалов можно существенно изменить межфазное натяжение, углы смачивания, а следовательно, и скорость распространения расплава. Технически особенно интересно регулирование скорости растекания металлического расплава по поверхности твердого металла (или полупроводника) под слоем флюса. Граница раздела двух металлов (или металла с полупроводником) практически не поляризуется. На тянущее усилие влияет изменение под действием электрического поля межфазного натяжения твердого и жидкого металлов на границах с электролитом. Поскольку эти изменения определяются видом электрокапиллярных кривых, то одинаковая по величине поляризация в различных системах может оказывать противоположное действие. Например, при анодной поляризации медной пластины ($\Delta\varphi = -1$ В) скорость растекания ртути в водных растворах кислот (HCl , H_2SO_4) существенно возрастала [625], тогда как катодная поляризация практически не влияла на нее. Однако на скорость растекания ртути по поверхности кадмия, свинца и цинка катодная поляризация влияла [626]. Когда одна из фаз (подложка или расплав) является полупроводником, то на скорость растекания заметно влияет освещение поверхности (фотокапиллярный эффект [551]). Под действием света в полупроводниках возникают пары электрон–дырка. Их перераспределение у поверхности влияет на поверхностное натяжение, а следовательно, и на тянущее усилие. По имеющимся оценкам [551] переход от освещенности ($3 \cdot 10^4$ лк) к темноте (17 л.к.) при комнатной темпе-

ратуре в системах сурьма-октанол 2 и германий-октанол 2 сопровождался уменьшением тянущего усилия $\Delta\sigma$, соответственно, на $\sim 0,1$ и $\sim 0,065$ МДж/м².

В работах [627, 628] рассмотрено влияние магнитного поля на скорость растекания проводящих жидкостей по твердым поверхностям. При обычных напряженностях магнитные поля не оказывают существенного влияния на поверхностное натяжение, а следовательно и на тянущее усилие, но когда металл или электролит течет в поперечном магнитном поле, то на них действует тормозящая сила Лоренца. Ее действие равносильно увеличению вязкости расплава и количественно определяется равенством:

$$\Delta\eta = 5/6[(\alpha m H^2)/(\pi^2 \rho^2 c^2 r^4)] \ln (r/r_0), \quad (9.48)$$

где κ — удельная электрическая проводимость жидкости; H — напряженность магнитного поля; c — скорость света; r_0 — радиус пятна смачивания в момент $\tau = 0$. Из равенства (9.48) следует, что увеличение вязкости пропорционально электрической проводимости расплава, квадрату напряженности поля и существенно снижается с увеличением радиуса пятна смачивания. Равенство (9.48) справедливо лишь при значении $r_0 \gg 0$.

9.6. Методы экспериментального определения скоростей растекания и смачивания

Скорости растекания обычно определяют, используя боковую кинесъемку [598, 602, 629—632] или вертикальное фиксирование [629, 633] капли расплава, падающей при заданной температуре на поверхность подложки. При совершенном смачивании, когда капля растекается в тонкую пленку, первый из этих способов позволяет изучить только начальные стадии процесса, а второй — во всех случаях фиксирует периметр смачивания, когда он выходит за пределы миделева сечения. В работе [629] описана установка, допускающая вертикальную и боковую съемки, однако результаты получены только при вертикальной. Авторы работ [634, 635] создали установку, в которой совмещены боковая и верхняя съемки, и изучили [636] растекание ряда расплавов от соприкосновения капли с подложкой до практически полной остановки. В ряде работ исследовано растекание пленок по горизонтальным [618, 620, 637] и вертикальным [638, 639] подложкам. Для получения достоверных результатов любым из этих методов необходимо прежде всего обеспечить изотермичность системы и достаточную чистоту соприкасающихся поверхностей. В частности, нельзя получить истинных скоростей растекания, особенно на ранних стадиях, когда расплав формируется из твердого образца (обычно цилиндра) на исследуемой подложке, так как кинетика процесса в этом случае в значительной мере определяется прогревом и плавлением. Существенное препятствие растеканию жидких металлов по твердым

оказывают пленки оксидов даже незначительной толщины. При растекании оксидных расплавов по металлическим поверхностям такие пленки могут ускорить процесс.

Особенности боковой съёмки

Известно два варианта определения скоростей растекания и смачивания при боковой киносъемке капли. В одном из них (рис. 9.4, а) капля с небольшой высоты (~ 5 мм) падает на исследуемую подложку [602, 621]. В другом [630, 632] она первоначально покоится на плохо смачиваемой подложке, а сверху плавно подводят пластинку, по которой капля растекается (рис. 9.4, б). Достоинством обоих вариантов является имеющаяся возможность следить за изменением радиуса основания капли r и угла контакта ν' от начала его касания с подложкой до превращения в тонкую пленку. К их

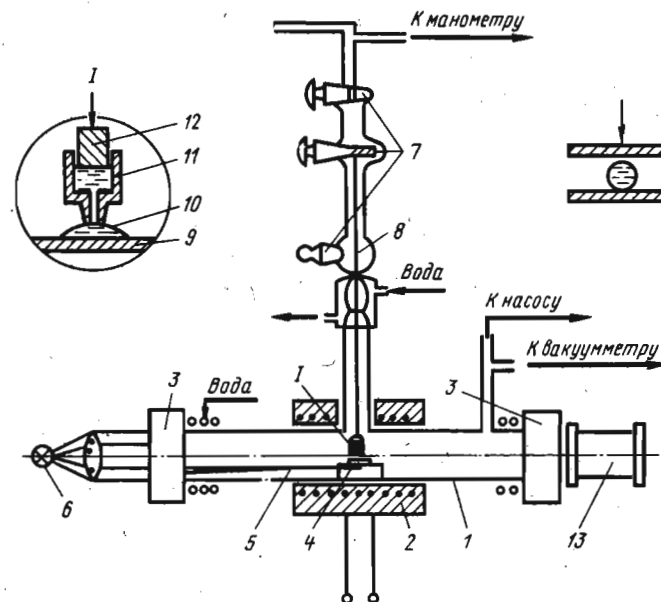


Рис. 9.4. Схема установки с боковой съемкой для определения скоростей растекания и смачивания:

а — подвод капли сверху; б — то же, снизу; 1 — трубка; 2 — печь; 3 — вакуумные шлифы; 4 — салазки; 5 — термopapa; 6 — подсветка; 7 — поворотные вакуумные шлифы; 8 — нить для опускания капельницы; 9 — подложка; 10 — капля; 11 — капельница; 12 — штот для выдавливания капли; 13 — скоростная кинокамера

недостаткам можно отнести неизбежные колебания капли после посадки на подложку, осложняющие анализ процесса, особенно на начальных стадиях. Амплитуда, а следовательно, и искажающее действие этих колебаний, оказываются тем большими, чем с большей высоты падает капля и чем больше ее масса. Даже в варианте с плавным подводом пластинки капля после отрыва от нижней подставки колеблется, хотя и с меньшей амплитудой. Наряду с этим в данном варианте капля подвергается неконтролируемому сжатию при подводе подложки и некоторое время связана с верхней и нижней твердыми поверхностями, что иногда может внести дополнительную силу, осложняющую анализ процесса. М.Н.Сивков сравнил результаты, полученные обоими вариантами подвода капли ($\text{Cu} + 10\% \text{Ni}$) к железной пластинке, предварительно восстановленной водородом. При 1573 К получено удовлетворительное совпадение результатов, только во время перетекания капли массой 0,15 г на верхнюю пластинку скорость распространения оказалась заниженной до 10 % по сравнению с опусканием сверху.

На рис. 9.4 в качестве примера приведена схема экспериментальной установки [598, 640] для изучения кинетики растекания металлов и кинетики смачивания. Кварцевая трубка 1, находящаяся в печи сопротивления 2, имеет на концах вакуумные шлифы 3 со смотровыми окнами для освещения и фотографирования капли. Сверху она сочленена с другой трубкой, имеющей поворотные вакуумные шлифы 7 и подвеску для ввода капельницы с более легкоплавким металлом в печь или вывода из нее без нарушения герметичности. В установке предусмотрено удаление воздуха из трубки до 10^{-2} Па и последующее заполнение ее водородом или инертным газом. Восстановление пленки оксидов, имеющейся даже на свежеполированной поверхности подложки, можно вести одновременно с восстановлением металла в капельнице. Если последний обладает высокой летучестью, при температуре восстановления более тугоплавкого металла, его можно вывести при помощи крана 7 и нити в низкотемпературную зону. Характерной особенностью установки является также электрически заблокированное включение скоростной кинокамеры с опусканием в желаемый момент капли (открытие отверстия в дне капельницы и выдавливание расплава штоком при помощи специального электромагнита). Достаточно со-

вершенная установка с верхним подводом подложки создана Ю.В.Найдичем, В.М.Перевертайло и Г.М.Неводником [641, 642]. Она включает вакуумную камеру, фотоприставку для наблюдения и скоростной киносъемки капли с подложкой, и специальный механизм, обеспечивающий плавное опускание штока и фиксирующий момент контакта капли с исследуемой поверхностью.

Особенности фиксирования капли сверху

Б.Д.Сумм и Ю.В.Горюнов [643] наблюдали визуально за растеканием капли ртути по поверхности цинка под слоем аммония, а В.П.Елютин, В.И.Костиков и М.А.Маурах использовали для этого вертикальную киносъемку [629]. Как отмечалось выше, эти методики позволяют фиксировать во времени радиус основания капли, когда периметр смачивания превышает ее миделево сечение, т.е. через некоторое время после начала растекания. Кроме того, они не позволяют выявить изменения контактных углов. Этим указанные методики уступают рассмотренным выше с боковой киносъемкой. Их преимуществом перед последними является возможность следить за движением периметра смачивания даже при нулевом угле контакта и малой толщине пленки, когда наблюдения сбоку не фиксируют каких-либо его перемещений.

Выполненные к настоящему времени исследования показали, что значительное изменение радиуса капли и основное уменьшение контактных углов в металлических и многих оксидных системах осуществляется за сотые доли секунды, поэтому при определении скоростей растекания и смачивания необходимо применение скоростной киносъемки (2000–4000 кадр/с). Обычная киносъемка (~70 кадр/с) и тем более простая съемка в таких системах позволяет фиксировать лишь завершающие стадии процесса.

Совмещение боковой и верхней съемки

Упрощенная схема установки, разработанной Т.В.Захаровой [634, 635] (без вспомогательных узлов), приведена на рис. 9.5. Сверху и снизу рабочей камеры 1 предусмотрены вспомогательные камеры, отделенные от рабочей водоохлаждаемыми перегородками. В верхней камере установлен вра-

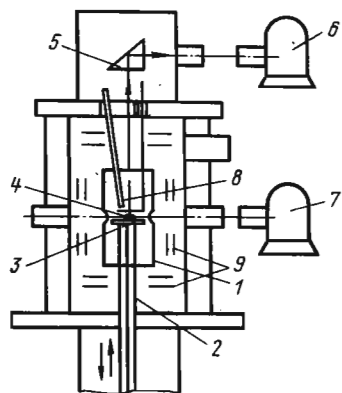


Рис. 9.5. Схема установки, совмещающей боковую и верхнюю съемку капли: 1 — нагреватель; 2 — подставка; 3 — подложка; 4 — капля; 5 — призма полного внутреннего отражения; 6 и 7 — кинокамеры; 8 — капельница; 9 — тепловые экраны

щающийся столик с ячейками для капельниц и чередующимися с ними сквозными отверстиями. Нижняя камера снабжена кассетами с подложками, механизмом перемещения и юстировки

горизонтального положения предметного столика, а также штоком для подачи подложек на предметный столик. Через центральное отверстие в водоохлаждаемых перегородках проходит шток с захватом для перемещения капельниц и шток для введения предметного столика с подложкой в рабочую камеру. Капельница содержит в донной части капиллярный сквозной канал, стенки которого выполнены из материала, плохо смачиваемого исследуемым расплавом, и снабжена крышкой с прорезью, повторяющей форму захвата штока перемещения капельниц. Установка снабжена системой зеркальных призм, смотровыми окнами и двумя кинокамерами: скоростной 7 для боковой съемки и обычной 6 для съемки в плане. Синхронизация съемки с моментом соприкосновения капли с подложкой осуществляется при помощи электромагнитной схемы. Наличие трех камер, разделенных водоохлаждаемыми перегородками, позволяет разместить подложки и навески исследуемых сплавов вне рабочей камеры. Благодаря этому в контролируемой атмосфере помещается запас подложек и навесок, необходимый для всей серии опытов, и существенно уменьшается окисление исходных материалов и облегчается дальнейшее восстановление металлов перед их соприкосновением с подложкой. Установка позволяет определять плотность, поверхностные свойства металлов с повышенным химическим сродством к кислороду, исследовать в одной серии опытов металлы с низкой и высокой (до 2100 К) температурами плавления.

Другие методы исследования растекания

В работе [639] для описания смачивания использована теория размерностей. На основе имеющихся сведений о влиянии различных факторов на скорость процесса авторы работы приняли, что время релаксации τ процесса смачивания вертикальной пластинки зависит от плотности, вязкости расплава, гравитации и поверхностных свободных энергий: $\tau = f(\rho, \eta, g, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_{1,2})$. При наличии трех элементарных размерностей L, M и T авторы составили из этих шести величин три безразмерных критерия:

$$A = \frac{\sigma_2}{\rho g^3 \tau^4}; B = \frac{\rho \sigma_2^3}{g \eta^4}; C = \frac{\sigma_1^* - \sigma_{1,2}}{\sigma_2},$$

где σ_1^* — поверхностное натяжение твердого тела, насыщенного при данной температуре парами жидкости. Используя степенную связь между критериями $A = k B^n C^m$ и определяя экспериментально на модельных жидкостях (вода, ацетон, спирты и др.) константы k, n и m , авторы получили значения: $k = 2,3 \cdot 10^{-6}$; $n = 0,3$; $m = 4,7$ и придали уравнению вид:

$$\frac{\sigma_2}{\rho g^3 \tau^4} = 2,3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\rho \sigma_2^3}{g \eta^4} \right]^{0,3} \left[\frac{\sigma_1 - \sigma_{1,2}}{\sigma_2} \right]^{4,7}. \quad (9.49)$$

При полном смачивании $\frac{\sigma_1 - \sigma_{1,2}}{\sigma_2} = \cos \nu = 1$ уравнение переходит в простейшее: $A = k B^n$. В отличие от предыдущих, уравнение (9.49) выражает зависимость времени релаксации τ от свойств жидкой фазы (поверхностного натяжения σ_2 , вязкости η и плотности ρ) смачивания ею твердой поверхности. Для определения скоростей процессов авторы фиксировали изменение во времени τ силы f , действующей на вертикальную пластинку, которая смачивается жидкостью по периметру L . Величина этой силы возрастает со временем от 0 до максимального значения $f_0 = \sigma L \cos \nu'$, соответствующего равновесию: $f = f_0 [1 - \exp(-k\tau)]$. Допуская, что угол ν соответствует истинному равновесию, по его величине и

значению силы f_0 определяют поверхностное натяжение расплавов σ_2 [638, 639]. Поскольку $f = f_0$ при $\tau \rightarrow 0$, то за время релаксации авторы условно приняли значение τ , при котором $f = 0,75f_0$. Записывая автоматически величину «силы f в момент времени τ , из линейной зависимости $\ln[(f_0 - f)/f_0] - \tau$ можно определить константу k в уравнении для f . Авторы работы [638] называли k константой скорости смачивания. Однако сила f в любой момент времени зависит от количества поднимающейся жидкости и высоты ее подъема, от кривизны мениска и значений контактного угла ν' , поэтому величина k является некоторой усредненной характеристикой этих параметров, а не истинной константой скорости смачивания или скорости растекания.

9.7. Опытные данные

К настоящему времени получено сравнительно много данных о скоростях растекания металлических и оксидных расплавов по поверхности твердых металлов, оксидов и других материалов. Имеется немало сведений и о кинетике смачивания, но не во всех случаях обеспечивалась изотермичность процесса и достаточная чистота соприкасающихся поверхностей (главным образом металлических), что приводило к получению не истинных скоростей растекания и смачивания, а некоторых усредненных характеристик, включающих влияние прогрева образцов, растворения или смыывания оксидных пленок с металла и других причин. Фиксирование растекающейся капли только сбоку или только сверху позволило в ряде работ изучить начальную или конечные стадии растекания. Корректное «сшивание» результатов различных работ, относящихся даже к одной и той же системе, затруднено вследствие неодинаковых условий опытов (масса капель, подготовка поверхности подложки, атмосфера, температура).

Скорости растекания жидких металлов по поверхности твердых

Изучение механизма растекания жидких металлов по поверхности твердых и определение скоростей растекания и смачивания необходимо не только в научном отношении, но и для совершенствования технологии нанесения защитных покрытий (цинкование, лужение, алитирование), технологии пайки, сварки, для анализа процессов в энергетических установках, использующих жидкие металлы в качестве теплоносителей, и ракетостроении, в металлокерамике и в других отраслях техники. В связи с этим число исследований в этой области в последние годы сильно возросло. Изучаются скорости распространения металлов как в вакууме или защитной газовой атмосфере, так и под слоем флюса. В частности, Хейман и Форх [645], изучая растекание ртути и ее сплавов с галлием по поверхности свинца, олова и серебра при комнатной температуре, выявили квадратичный закон перемещения периметра r со временем t , т.е. $r^2 = kt$ со значениями константы k , равными для ртути на свинце, олове, серебре соответственно 0,048; 0,084 и 0,040 см²/мин. Близкие значения k получены и для сплавов Ga—Hg. Авторы сделали вывод о диффузионном механизме перемещения. Ими также проверено влияние газовой фазы в системе Hg—Sn. Опыты вели в

обычном и сухом воздухе, в кислороде и в диоксиде углерода. Самое высокое значение k получено в атмосфере кислорода ($7 \cdot 10^{-2}$ см²/мин и низкое — в сухом CO₂ ($6,4 \cdot 10^{-5}$ см²/мин). Поскольку $v = dr/dt = k/2r$, то при $r > 1$ мм скорости растекания не достигают 10^{-2} см/с. Слишком малые значения v , вероятно, обусловлены наличием оксидов на поверхности металла и не характеризуют истинных скоростей растекания ртути по металлам.

Более высокие скорости растекания в атмосфере кислорода по сравнению с другими газами, по-видимому, явились следствием отставания оксидной пленки от поверхности металла. Вследствие высоких скоростей коррозии в кислороде прилегающий к металлу слой оксида оказывается рыхлым и слабее связанным с оловом. Позднее Николас и Пул [613] определяли скорости растекания меди и золота по платине и никелю, а также серебра по золоту. Опыты вели в вакууме 10^{-3} Па без предварительного восстановления поверхностей. Последнее обстоятельство, а также определение радиуса пятна смачивания на застывших образцах не позволили им получить надежных результатов. Слишком малые значения скоростей 10^{-6} – 10^{-4} см/с, не зависящие от времени, и большие энергии активации (120–350 кДж/моль) не характеризуют скоростей растекания одного металла по поверхности другого. Для объяснения этих и некоторых других особенностей авторам пришлось допустить, что процесс растекания осуществляется путем миграции атомов расплава в твердую фазу и последующей диффузии в ней. Причем последняя стадия является лимитирующей. Как отмечалось в разделе 9.2, в процессах растекания металлов этот путь, безусловно, играет подчиненную роль. Он может стать существенным лишь на завершающих стадиях процесса.

В работах [613, 645] и во многих последующих исследованиях [611, 647], в которых на границе с газом получены малые скорости растекания металлов по металлическим поверхностям (на начальных стадиях < 10 см/с) процесс тормозился растворением или смыыванием оксидных пленок. Сопоставление результатов этих работ с исследованиями, в которых обеспечивалась достаточная чистота поверхности и высокие скорости съемки, убеждает в снижении скорости растекания металлов при наличии даже сравнительно тонких оксидных пленок, не фиксируемых простым глазом. На первых стадиях процесса скорости в этом случае оказываются заниженными в сотни раз и более. Очень существенно снижаются и скорости смачивания.

Чтобы по возможности устранить тормозящее действие оксидных пленок, в работах [650–653] металлические поверхности (даже блестящие, полированные) предварительно восстанавливали водородом, после чего при заданной температуре каплю с высоты 0,5–0,8 см опускали на подложку. Растекание и смачивание фиксировали при помощи боковой киносъемки со скоростями $(1,5\text{--}4) \cdot 10^3$ кадр/с. При перегреве над температурой ликвидуса ~ 10 К замена олова свинцом в бинарных сплавах Pb—Sn [650], как и изменение состава в тройных сплавах Pb—Sn—Bi [651] сравнительно слабо влияло на скорости растекания и смачивания. Начальные скорости растекания составляли 60–100 см/с, а смачивания $\sim 10^5$ град/с. За первые 0,02–0,03 с они убывали до очень малых величин (рис. 9.6). Начальные скорости расте-

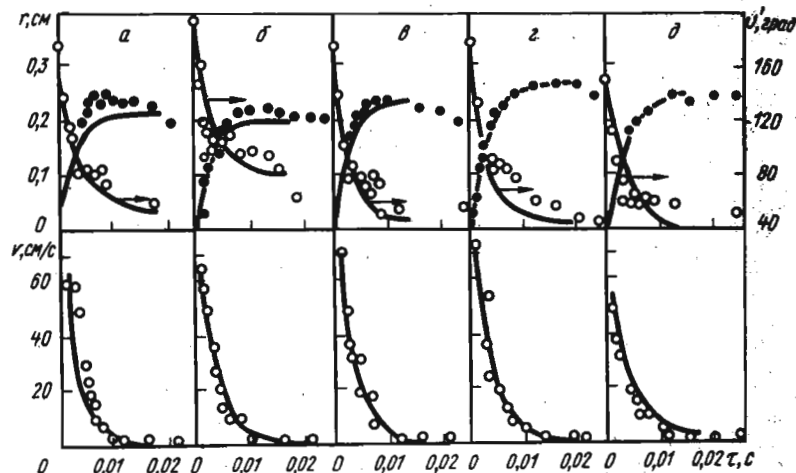


Рис. 9.6. Изменение со временем радиуса основания капель (r), углов контакта (ν') и скоростей растекания расплавов Pb-Sn-Bi по железу при $T_{пл} + 10K$:

точки — опытные данные, линии — расчетные а — Bi; б — 0,7Bi + 0,3Pb; в — 0,5Bi + 0,3Pb + 0,2Sn; г — 0,1Bi + 0,3Pb + 0,6Sn; д — 0,3Pb + 0,7Sn

кания олова по железу в вакууме $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па без предварительного восстановления пластинок по данным [654] оказались близкими к 0. Инкубационный период, длившийся от нескольких секунд при 773 K до 0,05 с при 1273 K, определялся, по-видимому, временем растворения оксидных пленок, которые даже не фиксируются визуально на зеркальной поверхности пластинки.

Скорости растекания, рассчитанные по уравнению (9.10) для кинетического режима, в первые 0,005 с практически совпали с определенными [650, 651] экспериментально. Оценка при помощи уравнений (9.29) и (9.30) показала, что доля кинетического сопротивления растеканию постепенно убывает, а транспортного, соответственно, нарастает, и после 0,02 с последнее становится определяющим. В конце процесса изменение радиуса пятна со временем удовлетворительно описывается уравнением (9.26) для режима вязкого течения. Сравнительно близкие результаты получены и в системе Pb-Sn-Ag при 1023 K [652, 653]. Начальные скорости растекания бинарных сплавов Ag-Sn по железу изменялись от 115 см/с для чистого олова до 220 см/с для сплава, со-

державшего 80 % (мол.) Ag. В эквимольном сплаве Pb-Sn они возрастали со 170 до 220 см/с с повышением содержания серебра до 60 % (мол.). Во всех изученных системах начальные скорости растекания находятся в прямой связи с величинами адгезии расплавов к железу [уравнение (9.9)]. С повышением температуры скорости растекания возрастают, если процесс не осложнен формированием интерметаллидов.

Например, средняя скорость растекания свинца по железу за первые 0,005 с возрастала с 50 до 57 см/с при повышении температуры с 603 до 1023 K. Скорость растекания алюминия по никелю по данным [655] сначала возрастала с повышением температуры, а затем, достигнув максимума, начала убывать вследствие быстрого формирования слоя интерметаллидов, обуславливающих снижение тянущего усилия, возрастания рельефа поверхности и вязкости приграничного слоя расплава. В.В.Павлов [605], используя уравнение (9.33) и опытные данные [650], оценил значения сил, способствующих (плюс) и препятствующих (минус) растеканию свинца по железу при 700 K на различных стадиях процесса (табл. 9.1). Изменение знака инерционного торможения связано с вибрацией капли. На всем пути растекания, приведенном в табл. 9.1, вязкое сопротивление играет подчиненную роль. Сказанное является следствием того, что вязкость свинца невелика и сохраняется практически постоянной, так как растворимость железа в нем ничтожна.

Таблица 9.1. Приближенные значения сил, способствующих (плюс) и препятствующих (минус) растеканию свинца по железу при 700 K

r , см	$\Delta\sigma$	$f_{кин}$	f_p	f_s	f_η
0-0,08	+ $\frac{770}{45}$	- $\frac{1750}{100}$	+ $\frac{640}{36}$	+ $\frac{340}{19}$	- $\frac{10^{-2}}{10^{-3}}$
0,11-0,21	+ $\frac{660}{65}$	- $\frac{410}{41}$	- $\frac{600}{59}$	+ $\frac{350}{35}$	- $\frac{10^{-1}}{10^{-2}}$
0,31-0,37	+ $\frac{30}{16}$	- $\frac{180}{100}$	+ $\frac{120}{68}$	+ $\frac{30}{16}$	- $\frac{10^0}{10^{-1}}$
0,42-0,47	+ $\frac{40}{100}$	- $\frac{15}{37}$	- $\frac{15}{37}$	- $\frac{10}{26}$	- $\frac{10^0}{10^0}$

*Числитель — значения сил, мН/мм; знаменатель — их доли, %.

Совмещение боковой (4000 кадр/с) и верхней 400 кадр/с съемки позволило вскрыть дополнительные особенности, которые рассмотрим на примере растекания расплавов Cu-Ni-Mn по железу и другим металлам [636, 657], предварительно восстановленным. Опыты вели в смеси гелия с водородом. Обе камеры включали в момент соприкосновения капли массой ~0,15 г с подложкой. При 1423 К начальные скорости растекания меди по никелю, кобальту, железу и молибдену составили соответственно 116, 106, 95 и 75 см/с, а скорости смачивания всех металлов $(dv'/dt)_0$ оказались близки и составляли ~10° град/с. К моменту $\tau = 5 \cdot 10^{-3}$ с контактные углы на металлах Ni, Co, Fe, Mo достигли 35, 40, 55 и 60°, а к моменту $\tau = 0,1$ с они близки к 0. Начальные скорости растекания больше у систем, удаленных от состояния равновесия, за меру которого принята полнота взаимной растворимости фаз. Растворимость молибдена в меди при температуре опыта близка к 0, железа — к 7%, кобальта — к 10%, а никеля — к 20%. Окисление поверхности железа, по данным [632], сопровождалось снижением скоростей растекания по нему меди и смачивания его твердой поверхности. Влияние состава расплава на скорости растекания и смачивания проверили на подложках из железа. При 1573 К начальные скорости растекания расплавов Cu-Ni, рассчитанные по боковым кинограммам, убывали от 1,1 для меди до 0,65 м/с для сплава с 40% (мол.) Ni. За первые $21 \cdot 10^{-2}$ с они снизились до 2–3 см/с. Контактные углы за это время приближались к равновесным и составляли ~0° (Cu) и ~33° (40% Ni), а радиусы пятен смачивания возросли практически от 0 до 5,2 и 3,2 мм соответственно (рис. 9.7). Дальнейшая съемка в профиль не выявляла существенных изменений параметров. По кадрам верхней съемки растекание с заметными скоростями продолжалось до 10 с и более. На первом кадре ($3 \cdot 10^{-3}$ с), когда периметр смачивания вышел из-за миделева сечения, впереди растекающихся капель зафиксировано светлое пятно (ореол), ширина которого у меди составляла ~0,3 мм и несколько снижалась с повышением концентрации никеля. К концу десятой секунды

Сивков М.Н. Кинетический анализ контактного взаимодействия расплавов Mn-Ni-Cu и сталей с твердыми поверхностями с целью защиты металлов. Автореф. дис. канд. техн. наук. Свердловск. 1984. 165 с.

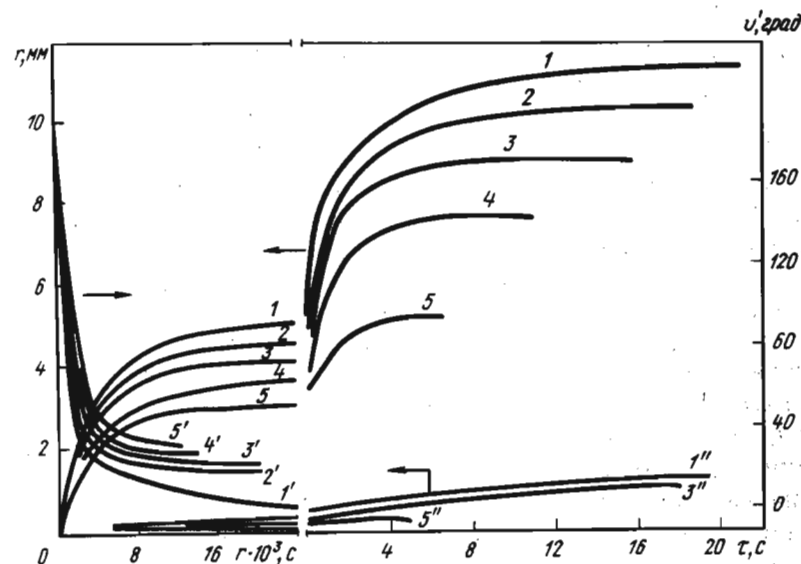


Рис. 9.7. Изменение со временем радиуса основания капли, ширины ореола ($1''-5''$) и контактных углов $1'-5'$ при растекании расплавов Cu-Ni по железу при 1573 К ($1-5$ — молярные доли никеля, %): $1, 1' - 0,0$; $2, 2' - 10$; $3, 3' - 20$; $4, 4' - 30$; $5, 5' - 40$

радиус пятна смачивания железа расплавом меди составил 11 мм, сплава с 40% Ni — 5,1 мм, а ширина ореола возросла у пленки меди до 1,3 мм. Наличие ореола и его расширение к концу опыта вызваны тем, что скорость поверхностной диффузии превышает скорость слоевого течения. Чем больше различие в энергиях взаимодействия атомов расплава и подложки, с одной стороны, и энергией межатомного взаимодействия в расплаве, с другой, тем в первом приближении, больше движущая сила диффузии. Допуская пропорциональность скорости поверхностной диффузии движущей силе, получаем корреляцию ее с уменьшением ширины ореола при переходе от меди к сплавам с никелем.

Считая, что в тысячные доли секунды растекания натяжения на границах раздела фаз остаются практически постоянными, по уравнению (9.3) оценили тянущее усилие $\Delta\sigma$ на периметре смачивания, используя значения поверхностного натяжения расплава σ_2 , равновесных (v) и текущих (v') углов контакта, для исследованных сплавов они приведены в табл. 9.2. С увеличением концентрации никеля в сплаве

Таблица 9.2. Поверхностные свойства расплавов Ni-Cu, значения тянущего усилия $\Delta\sigma$ и адгезии (W_a) по железу

Ni, % (мол.)	σ , мДж/м ²	ν , град	$\Delta\sigma$, мН/м		W_a , мДж/м ²
			$\tau = 1$ мс	$\tau = 3$ см	
0	1290	0	1020	140	2580
10	1320	17	1010	130	2580
20	1340	23	1000	120	2570
30	1365	28	990	100	2570
40	1390	33	970	90	2570

снижается усилие на периметре смачивания, что коррелирует со значениями начальных скоростей растекания. К концу $3 \cdot 10^{-3}$ с от соприкосновения капли с подложкой тянущее усилие уменьшается почти на порядок для всех изученных сплавов, что также находится в прямой зависимости с уменьшением скоростей растекания. Возрастание вязкости расплава с увеличением доли никеля обуславливает более раннее прекращение растекания с меньшими значениями радиуса пятна.

По уравнению (9.30) и опытными данным авторы оценили доли кинетического и транспортного сопротивлений в моменты времени 3 и 20 мс от начала процесса. К концу 3-ей мс доля кинетического сопротивления снижается со 100 до 10–20 %. Остальные 90–80 % затрачиваются на преодоление инерционного и вязкого торможений. К концу 20-й мс доля кинетического сопротивления уменьшается почти до 0, а транспортного — возрастает до 95–100 %. Используя уравнение (9.33), М.Н.Сивков [636] описал опытные данные, характеризующие изменение радиуса пятна смачивания со временем, и приближенно оценил доли различных сил, способствующих (плюс) и препятствующих (минус) растеканию (табл. 9.3).

В тройных сплавах Cu-Ni-Mn ($x_{Ni}/x_{Mn} = 1$) с изменением концентрации меди начальные скорости растекания при 1573 К практически не изменились вплоть до 100 % Cu и составили ~ 110 см/с, а начальные скорости смачивания железа равнялись $(2-3) \cdot 10^5$ град/с. За $(2-3) \cdot 10^{-3}$ с скорости растекания уменьшались на два порядка, а контактные углы снижались до 25° в отсутствие меди и до 0° при 50 % (мол.) Cu соответственно возрастал размер пятна смачи-

вания и продолжительность растекания. Видимого ореола в тройных сплавах не наблюдалось. Практически одинаковые начальные скорости растекания согласуются с близкими значениями тянущего усилия. В момент $\tau = 4 \cdot 10^{-4}$ с величины $\Delta\sigma$ находились в пределах 1760–1780 мН/м. Рассмотрение кинетических кривых позволяет заключить, что растекание всех изученных сплавов проходит одни и те же стадии с последовательной сменой режимов. Более того, близкими к приведенным в табл. 3.3 оказались и доли отдельных сопротивлений. Можно отметить лишь общую тенденцию: сплавы, хуже смачивающие подложку, имеют повышенную долю кинетического торможения.

В ряде работ изучено растекание цинка по железу [658], различным сталям [659–661] и другим металлам. Некоторые результаты, полученные при 698 К, приведены на рис. 9.8. При переходе от одной подложки к другой в ряду Fe, Co, Ni время достижения квазиравновесных углов (близких к нулю) уменьшается соответственно с 40 до 20 и далее до 6 с. Особенно существенно влияние материала подложки на скорости растекания на последних стадиях. С повышением скорости взаимодействия расплава с подложкой интенсивно снижается межфазное натяжение. В соответствии с уравнением (9.1) становится большим тянущее усилие и раньше завершается растекание. В первые 0,02–0,03 с режим растекания

Таблица 9.3. Приближенные значения сил, способствующих (плюс) и препятствующих (минус) растеканию меди по железу при 1573 К

$\tau^{-1} \cdot 10^3$, с	$\Delta\sigma$	$f_{кин}$	f_p	f_s	f_η
0,4	$+ \frac{1760^{*2}}{83}$	$- \frac{2120}{100}$	$+ \frac{212}{10}$	$+ \frac{148}{7}$	$\frac{0}{0}$
3	$+ \frac{303}{88}$	$- \frac{110}{32}$	$- \frac{233}{66}$	$+ \frac{41}{12}$	$\frac{0}{0}$
10	$+ \frac{130}{93}$	$- \frac{30}{22}$	$- \frac{110}{76}$	$+ \frac{10}{7}$	$\frac{0}{0}$
200	$+ \frac{2 \cdot 10^{-4}}{3}$	$- \frac{3 \cdot 10^{-4}}{4}$	$\frac{0}{0}$	$+ \frac{0,71 \cdot 10^{-2}}{97}$	$- \frac{0,7 \cdot 10^{-2}}{96}$

*2 — время от начала опыта.

Числитель — значения сил, мН/м; знаменатель — их доля, %.

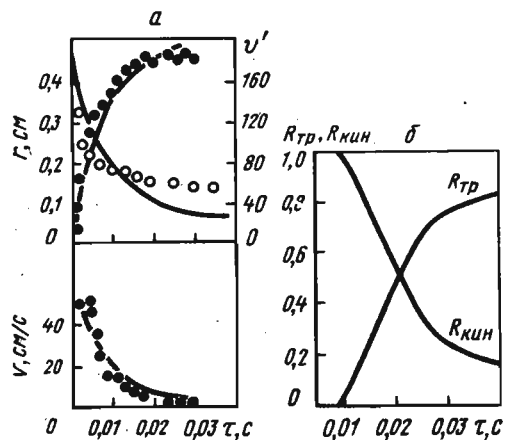


Рис. 9.8. Изменение со временем радиуса основания каплей (r), углов контакта v' и скорости растекания v цинка по железу при 698 К [точка — опытные данные; линии — расчетные по уравнению (9.10)] (а), изменение доли кинетического и транспортного сопротивлений при растекании цинка по железу (698 К) (б)

близок к кинетическому. Даже в тех системах, в которых образуются химические соединения (Fe—Sn, Fe—Zn и др.), на первых стадиях растекания химические реакции не вносили заметных осложнений в кинетику процессов. Электронографическое исследование скоростей формирования интерметаллидов в системах Fe—Sn [662] и Fe—Zn [663] показало, что при раздельном напылении пленок железа и олова (или цинка) фиксируемые зародыши (размером 1,0–1,5 нм) вблизи температуры ликвидуса формируются через ~2 мин после расплавления и практически одновременно для FeSn и FeSn₂. Если на пленку железа сразу напыляется олово или цинк, то время появления линий интерметаллидов составляет доли секунды. Переход от чистого железа к сталям 08кп (0,06 % C; 0,01 % Si), 10сп (0,06 % C; 0,3 % Si) и 50сп (0,5 % C; 0,3 % Si) показал, что наличие кремния и сочетание его с углеродом вызывает заметное снижение начальных скоростей растекания и смачивания. В первые 0,002 с скорость растекания цинка по стали 08кп составила 140 см/с, по сталям 10сп и 50сп — 120 см/с, а скорости смачивания соответственно $65 \cdot 10^3$, $56 \cdot 10^3$ и $55 \cdot 10^3$ град/с [659, 660]. Введение в цинк 0,2 % Al сопровождалось снижением скоростей смачивания. Например, для стали 10сп она снизилась до 49 тыс. град/с, тогда как скорость растекания возросла со 120 до 140 см/с. Изменение микрорельефа поверхности от полированной (12 класс обработки) до простой дробеметной очистки практически не

сказалось на начальных скоростях растекания, которые без предварительного восстановления подложки составляли 50 см/с. Квазиравновесное значение контактных углов, близкое к нулю, на полированной подложке достигалось за 25 с, а после дробеметной очистки — за 15 с [661]. Исследование растекания алюминия по поверхности железа, никеля и кобальта с определением формирующихся интерметаллидов и анализом их влияния на скорости процессов проведено в работах [664–666 и др.], где применили боковую съемку без предварительного восстановления подложек, поэтому скорости растекания оказались более низкими, чем, например, в системе Fe—Zn, однако режимы растекания и последовательность их следования были такими же. Эти результаты обобщены в работе [607]. В ряде работ изучали скорости распространения различных припоев по поверхностям металлов и технических сплавов [668, 669]. При различии скоростей, обусловленном неодинаковым составом фаз, качественно получены результаты, близкие к предыдущим: высокие начальные скорости процессов, переход к инерционному режиму через сотые и тысячные доли секунды, быстрое затухание скоростей растекания и смачивания.

Растекание металлов по графиту, карбонитридам и оксидам

В работе [670] определены скорости растекания никеля, кремния и сплавов Ni—C по поверхности графита при 1733 К. Опыты вели в вакууме 10^{-3} . На начальных стадиях скорость растекания никеля по графиту составила 75 см/с, а кремния > 200 см/с. Скорости смачивания находились в пределах от $7,5 \cdot 10^3$ град/с (сплав Ni—C на графите) до $5 \cdot 10^4$ град/с (кремний на графите). Большие скорости и значительные числа Рейнольдса $(4–8) \cdot 10^2$ позволили авторам заключить о существенной роли инерционного торможения. Эти результаты сопоставлены с данными В.М.Перевертайло и О.Б.Логиновой [671] по скоростям растекания палладия и платины по графиту, соответственно при 1873 и 2173 К (рис. 9.9). Во всех системах четко выявляется квадратичная зависимость $r^2 = \kappa t$, характерная для сочетания инерционного и кинетического режимов. Наклон кривых,

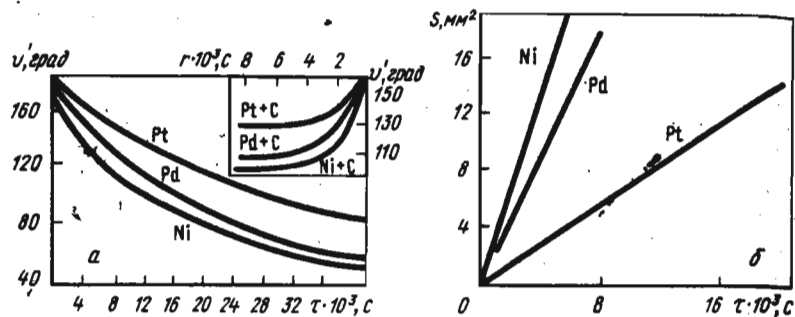
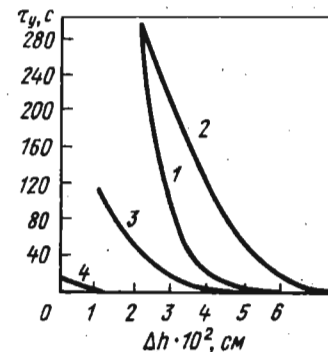


Рис. 9.9. Изменение со временем контактных углов (а) и площади пятна смачивания S (б) при растекании никеля (1733 К), палладия (1973 К) и платины (2173 К) по графиту (в верхнем углу — сплавы металлов с углеродом)

а следовательно и скорости растекания и смачивания, по мнению авторов, оказываются тем большими, чем выше коэффициенты растекания. М.Н.Сивков [657] определил скорости растекания расплавов Cu-Ni-Mn ($x_{\text{Ni}}/x_{\text{Mn}} = 1$) по карбонит-

риду титана КНТ-16 при 1473 К. В начале процесса они слабо изменялись с концентрацией меди и существенно возрастали (со 110 до 180 см/с) с повышением температуры до 1773 К, в связи с увеличением тянущего усилия, вызванного повышением взаимной растворимости фаз и соответствующим снижением межфазного натяжения. Введение в расплав до 0,16 % С сопровождалось увеличением начальной скорости растекания при 1473 К до 160 см/с, что также связано с уменьшением $\sigma_{1,2}$ и соответствующим увеличением тянущего усилия. В.И.Ишимов, В.В.Хлынов и О.А.Есин [672] изучали скорости растекания меди, железа и его сплавов с кислородом и углеродом по полированным пластинкам из SiO_2 , Al_2O_3 и MgO . Начальная скорость растекания меди по Al_2O_3 при 1623 К составила 85 см/с и возросла до 190 см/с при перегреве до 1833 К. Скорость растекания железа при 1823 К составила 90 на Al_2O_3 и 80 см/с на MgO , при перегреве до 1953 К они возросли соответственно до 170 и 160 см/с. Близкими к этим величинам оказались и скорости растекания расплавов $\text{Fe}-0,15\% \text{ O}$ (75 см/с) и $\text{Fe}-2,5\% \text{ C}$ (75 см/с) на Al_2O_3 . Слабое влияние примесей, по мнению авторов, объясняется тем, что при больших скоростях растекания на межфазной границе не успевает устанавливаться адсорбционное равновесие, вследствие чего поверхностные

Рис. 9.10. Зависимость времени устойчивости τ_y пленки от степени деформации Δh : 1 — медь при 1423 К; 2—4 — медь с добавлением 0,3 % О, соответственно, при 1423, 1483 и 1583 К



слои железа содержат небольшое количество примесей. В работе также вскрыто сильное тормозящее действие оксидных пленок на скорость растекания. Например, чистое железо и

$\text{Fe}-0,15\% \text{ O}$ быстро растекаются по подложкам из Al_2O_3 , MgO и SiO_2 при 1823–1873 К. При перегреве до 1973 К и последующем охлаждении до 1823 К капля переставала растекаться. Только после определенного нажатия пластинки она разрывала пленку и начинала растекаться. Аналогичные зависимости получены и для меди (рис. 9.10).

Сильное сдерживающее влияние оксидных пленок на поверхности железа или меди в данных системах, по-видимому, связано с их твердым состоянием.

Растекание под слоем флюса

Сравнительно большое число исследований посвящено изучению скоростей растекания жидких металлов по поверхности твердых под слоем флюса. По-видимому, одна из первых работ этого направления, в которой обеспечивалась чистота поверхностей, выполнена в 1961 г. [643]; авторы работы наблюдали сверху за распространением капли ртути по поверхности цинка в растворе аммиака. Анализируя процесс, они выделили в нем три стадии. На первой (доли секунды) наблюдалось быстрое растекание под действием капиллярных сил и веса, капля превращалась в лужицу с зеркальной поверхностью. Позднее отмечено [674], что основное сопротивление процессу на этой стадии оказывают инерционные силы. На второй стадии от края зеркальной лужицы начинало распространяться матовое пятно. Причем растекание реализовалось в режиме вязкого течения. На третьей стадии скорость растекания быстро убывала почти до нуля. Процесс тормозится диффузией ртути по поверхности цинка.

Большую серию опытов по распространению различных жидкостей по металлическим поверхностям выполнили А.И.Быховский, А.Ю.Пролесковская [675–681]. В частности, ими рассмотрены кинетические особенности движения жидкостей вдоль канавок, созданных на поверхности, и в перпендикулярном направлении [675], вскрыто влияние освещенности поверхности полупроводников (Ge, Si, Ti) на скорость растекания органических жидкостей [676]; влияние градиента температур [677, 678] в этих системах и изучено влияние поляризации границы металл–электролит на скорость распространения цинка по железу в расплавах $ZnCl_2$, алюминия по коррозионностойкой стали в электролите $KCl-NaCl$ и в других системах [679–681]. Анализ этих явлений посвящена работа [551].

Растекание оксидных и солевых расплавов по поверхности твердых оксидов

Скорости растекания оксидных расплавов по поверхности твердых оксидов изучались в связи с анализом процессов перехода неметаллических включений в шлак [612, 684], пропитки пористых огнеупорных материалов [685, 686] и нанесения защитных покрытий на слегка окисленную поверхность металлов. Поскольку в оксидных системах, как и в металлических, краевые углы малы, то в них также удается проследить за изменением радиуса основания капли и контактных углов в сравнительно широких пределах. По-видимому, наиболее интересными в методическом и научном отношении являются работы [612, 687].

Авторы расплавляли гранулу исследуемого шлака на графитовой подложке, по достижении заданной температуры сверху к ней подводили смачиваемую пластинку и вели боковую киносъемку. Изучали расплавы: фторидно-оксидные: 1) 97,3 % CaF_2 ; 2,1 % CaO ; 0,6 % SiO_2 ; 2) 30 % Al_2O_3 ; 70 % CaF_2 и оксидные; 3) 40 % CaO ; 40 % SiO_2 ; 20 % Al_2O_3 ; 4) 36 % CaO ; 64 % SiO_2 , различной вязкости (соответственно 0,005; 0,002; 0,75 и 2,6 Па·с). Радиус кривизны капель изменяли от 0,15 до 5,5 см. В качестве подложек использовали полированные пластинки из Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 .

На начальных стадиях процесса скорости растекания оказались также большими (1–100 см/с). Причем в зависимости от вязкости шлака и радиуса кривизны поверхности выявлялось три различных режима течения. При растекании капель радиусом > 1 см лимитирующей стадией является акт смачивания (кинетический режим). Радиус пятна линейно изменяется со временем [уравнение (9.14)], константы скорости в соответствии с диффузионным перемещением в твердой фазе и перестройкой ее поверхности для реализации акта смачивания малы и не зависят от гидродинамических свойств жидкости (ρ , η).

Скорости растекания мелких и средних капель небольшой вязкости на начальных стадиях определяются, по мнению авторов, инерционным торможением прилежащих слоев жидкости и описываются уравнением квадратичной параболы (9.15). По мере дальнейшего развития процесса определяющим становится вязкое сопротивление движению. У шлаков повышенной вязкости этот режим выявляется даже на начальных стадиях. Переход от одного режима растекания к другому и порядок параболы определяют обычно по зависимости r от τ в числовых или логарифмических координатах (рис. 9.11).

Авторы работ [686, 688], опуская при заданной температуре каплю на полированную подложку, изучили скорости растекания фаялита, оксида железа FeO , тефрита и других расплавов системы $FeO-MnO-SiO_2-Fe_2O_3$ по поверхности оксида, магнезита, корунда, кварца и других материалов. Параллельно ими определены скорости смачивания. Опыты вели при 1523–1623 К. Скорость съемки была сравнительно небольшой — 32 кадр/с. На начальных стадиях скорости, найденные экстраполяцией, достигали 70–100 см/с, к 0,03 с они снижались до 1–5 см/с, а к 0,5–1 с приближались к нулю. Обработка результатов в координатах $\lg r - \lg \tau$ позволила выявить, что в интервале 0,03–(0,3–1,0) с радиус основания капли со временем изменяется по закону $r^4 = k\tau$. Значения констант для фаялита при 1523 К составили на MgO , Al_2O_3 и SiO_2 соответственно 7,5; 5,0 и 4,0 см⁴/с.

Выполнение уравнения $r^4 = k\tau$, экспоненциальная зависимость скорости растекания от температуры с кажущимися энергиями активации (60 для MgO ; 65 для Al_2O_3 и

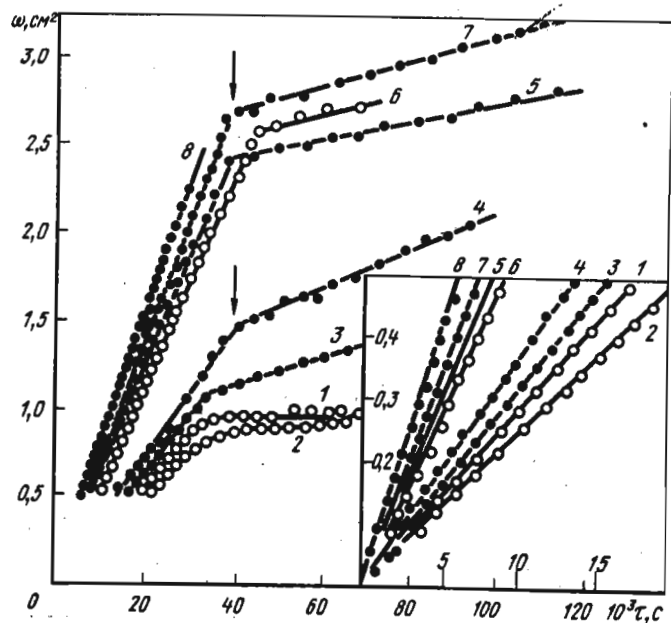


Рис. 9.11. Изменение площади основания капли ω $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ со временем на подложках из оксидов: 1 — SiO_2 (1800 К); 2, 3, 7 — MgO (1753, 1773 и 1993 К); 4 — ZrO_2 (1800 К); 5, 6, 8 — Al_2O_3 (1873, 1800 и 1963 К)

78 кДж/моль для SiO_2), близкими к энергии активации вязкого течения фаялита (65 кДж/моль [689]), позволили заключить, что растекание определяется, в основном, вязким течением. Константы скорости k для различных оксидов оказались в прямой связи со значением тянущего усилия на периметре смачивания. На последней стадии (после 0,3–1,0 с) на скорости растекания сказалось растворение подложек, сильно осложняющее кинетический анализ. Быстрее других изученных оксидов растворялся кварц — 40 мг/(см² · с) [688] и, вызывая повышение вязкости поверхностных слоев, обуславливал существенное замедление процесса. Оксид алюминия растворяется медленнее и не оказывает столь сильного влияния.

Близкие результаты получены и для других расплавов. Во всех системах, пока влияние растворения подложки не существенно, скорость растекания пропорциональна вязкости расплава, так как поверхностное натяжение, а, следова-

тельно, и тянущее усилие (на одной и той же подложке) у исследованных шлаков различались сравнительно мало. В частности, добавление к расплаву FeO до 10 % SiO_2 сопровождается небольшим снижением вязкости и поверхностного натяжения, что способствует ускорению растекания. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 до 30 % при небольших уменьшениях поверхностного натяжения вызывает двукратное повышение вязкости и практически двукратное снижение скорости растекания. Замена в оксиде железа или фаялите части FeO на MnO сопровождается повышением вязкости и соответствующим снижением скорости растекания. Еще большее возрастание вязкости и снижение скорости растекания вызывает добавление к FeO оксидов хрома, а введение оксида меди сопровождается уменьшением вязкости расплава и увеличением скорости растекания. Скорости смачивания MgO , Al_2O_3 и SiO_2 изученными расплавами в начальных стадиях, полученные экстраполяцией, составляли менее 250–700 град/с и к концу 1–2 с снижаются почти до 0. Интенсивность смачивания, как и растекания, уменьшается от хромомagnesита к магнезии, корунду и кварцу и находится в прямой зависимости от тянущего усилия $\Delta\sigma$. В работе [690] определена скорость растекания расплавов 30 % CaO , 38 % FeO , 32 % SiO_2 при 1473 К и 32 % CaO , 10 % TiO_2 , 21 % FeO , 7 % Al_2O_3 , 30 % SiO_2 при 1523 К по поверхности магнетита. На начальных стадиях они составили, соответственно, 2 и 1,7 см/с. Как и в работе [684], авторами констатирован переход от инерционного к вязкому режиму растекания. Найденные ими скорости смачивания достигали 500–800 град/с, т.е. оказались близкими к значениям, полученным в других оксидных системах. К концу 0,15–0,20 с контактные углы снизились до 50–60°. За это время растворение подложки не вносило заметных осложнений в кинетику процесса. Скорости растекания расплавов 63,8 % FeO , 7,7 % Fe_2O_3 , 28,5 % SiO_2 (1) и 35,4 % FeO , 5,1 % Fe_2O_3 , 28,6 % CaO , 30,9 % SiO_2 (2) по поверхности Al_2O_3 и MgO при 1453–1473 К оказались почти на порядок большими. Они составили на Al_2O_3 и MgO соответственно 16,7 и 11,2 см/с для шлака 1 и 24,5 и 22,5 см/с — для шлака 2 [691]. Очевидно некоторое снижение скоростей при переходе от корунда к магнезии. Однако более существенна другая

особенность: вязкость шлака 1 ($0,015 \text{ Па} \cdot \text{с}$) почти в семь раз меньше, чем шлака 2 ($0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$); скорости их растекания близки, у шлака 2 несколько выше, что не согласуется с вязким торможением растекания. Соотношение скоростей лучше коррелирует с обратным отношением плотностей $(1/\rho)^{1/2}$ расплавов, которые для шлаков 1 и 2 составляют $3,78$ и $3,20 \text{ г/см}^3$. Последнее позволяет заключить о существенной роли инерционного торможения. В более сложных шлаках [692], имеющих вязкость $0,65\text{--}0,82 \text{ Па} \cdot \text{с}$, авторы констатировали существенную роль вязкого сопротивления. Близкие результаты получены [693] и при определении скоростей растекания солей $30\% \text{ NaCl}$, $47\% \text{ KCl}$, $23\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ по поверхности магнезии корунда, кварца, графита и карбида кремния при 1073 К . В первые $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}$ скорости растекания по оксидам составили $17\text{--}25 \text{ см/с}$, а контактные углы снизились до $5\text{--}10^\circ$ за $0,3 \text{ с}$. Авторы отмечают переход растекания через $0,03\text{--}0,04 \text{ с}$ от инерционного режима к вязкому. По графиту и карбиду кремния расплав растекался медленнее, и конечные углы за то же время достигли $25\text{--}40^\circ$.

Таким образом, при растекании оксидных и солевых расплавов по оксидным поверхностям выявляются те же режимы: кинетический, инерционный вязкий, только на более ранних стадиях становится существенным вязкое торможение. По поверхности графита железистые расплавы практически не растекались, и угол контакта, равный $\sim 160^\circ$ на первом снимке ($4 \cdot 10^{-2} \text{ с}$), остался неизменным до конца опыта.

Растекание оксидных расплавов по поверхности твердых и жидких металлов

Изучение скоростей растекания оксидов по поверхности твердых металлов и кинетики смачивания интересно прежде всего для анализа процессов эмалирования и сварки под слоем флюса. Анализ движения и деформации ленты вязких стекол, протягиваемых по поверхности металлических расплавов, ведется при совершенствовании технологии получения зеркал. Кинетика растекания оксидных расплавов по поверхности жидких металлов влияет на скорости процессов рафинирования металла шлаком с одновременной продувкой их га-

зами, поэтому рассмотрим некоторые результаты этих исследований. В работе [684] определены скорости растекания B_2O_3 и его сплавов с Na_2O (до 30%), PbO (до 12%), P_2O_5 (до 11%) и грунтовой эмали (грунт 215) по вольфраму и его сплаву W-Re при 1473 К . Для всех систем выполняется квадратичный закон $r^2 = kt$ со значением константы k для перечисленных расплавов соответственно $1; 9,4; 7,0; 2,3 \text{ см}^2/\text{с}$. Выполнение квадратичного закона свидетельствует о том, что растекание происходит в режиме замедленной доставки расплавов. Сравнение скоростей, полученных экспериментально, с рассчитанными для вязкого и инерционного режимов позволило заключить, что B_2O_3 и грунт 215, имеющие вязкость, соответственно, 4 и $6 \text{ Па} \cdot \text{с}$, растекаются, в основном, в режиме вязкого течения, а остальные расплавы ($\eta = 0,1\text{--}0,4 \text{ Па} \cdot \text{с}$) — в режиме, близком к инерционному. При изучении скоростей растекания оксидных расплавов по поверхности жидких металлов [695–697] подтвержден ряд предыдущих выводов и вскрыты новые. Начальные скорости ($v, \text{ см/с}$) растекания оказались близкими к скоростям на твердых металлических поверхностях. Для капель шлака $40\% \text{ CaO}$, $40\% \text{ SiO}_2$, $20\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ на поверхности капель железа ($c \text{ } 0,09\% \text{ O}$) при 1823 К они составили $45\text{--}55 \text{ см/с}$ и более в зависимости от размеров капель. Также выявлен квадратичный закон растекания $r^2 = kt$. С введением в металл кислорода и серы, обладающих высокой капиллярной активностью и интенсивно переходящих в шлак, скорости растекания возрастали с повышением их концентрации, а затем, достигнув максимума, начинали уменьшаться.

Близость начальных скоростей растекания по поверхности жидких и твердых металлов свидетельствует о сравнительно слабом влиянии рельефа в пределах имевшей место чистоты обработки твердой поверхности ($10\text{--}11$ класс). Наличие экстремумов на кривых скорости оказалось в прямой зависимости с интенсивностью перехода кислорода и серы из металла в шлак, которую определяли по плотности тока (А/см^2) . Поскольку наряду с переходом кислорода $[\text{O}] + 2e \rightarrow (\text{O}^{2-})$ или серы $[\text{S}] + 2e \rightarrow (\text{S}^{2-})$ имеет место и процесс $[\text{Fe}] \rightarrow (\text{Fe}^{2+}) + 2e$, компенсирующий накопление зарядов, то при насыщении поверхностного слоя этими компонентами затрудняется переход железа, обуслов-

ливающий замедление всего процесса. Установлена [697] и еще одна интересная особенность: при растекании шлака вблизи периметра смачивания кривизна поверхности уменьшалась и даже становилась отрицательной, а под слоем шлака (что можно было наблюдать визуально) она существенно увеличивалась, обуславливая возрастание контактной поверхности. Допустив, что стадией, лимитирующей скорость формирования поверхности (ω) раздела двух расплавов, является адсорбционно-химический акт, аппроксимируя увеличение поверхности равенством $\omega^n = A(\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2})$ (где A и n — константы), а изменение межфазного натяжения со временем пропорционально отклонению межфазного натяжения от его стационарного значения $d\sigma_{1,2}/d\tau = k(\sigma_{1,2}^{ст} - \sigma_{1,2})$, после несложных термодинамических преобразований авторы пришли к равенству:

$$\ln \left[1 - (\omega/\omega_{ст})^n \right] = -k \left[n/(n+1) \right] \tau, \quad (9.50)$$

согласно которому темп изменения площади пятна ω со временем определяется двумя константами k и n . Величина $\omega_{ст}$ в уравнении (9.50) является площадью поверхности раздела в стационарных условиях. По результатам опытов, описанных выше, при растекании капель шлака $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ по поверхности металла, в зависимости от исходной кривизны их поверхностей, значения этих констант находились в пределах $k = 157 \pm 174 \text{ с}^{-1}$, $n = 0,78 - 1,3$, а их средние величины составили $k = 165$, $n = 1,06 \approx 1$. Тогда полученное уравнение можно преобразовать к виду:

$$\omega = \omega_{ст} \left\{ 1 - \exp \left[(-k/2) \tau \right] \right\}, \quad (9.51)$$

а при значениях $\tau \ll k$ $\omega = (k/2)(\omega_{ст}\tau)$, т.е. для быстрых процессов площадь поверхности раздела расплавов линейно возрастает со временем, что отмечалось и для твердых поверхностей. Гидродинамический анализ утоньшения полос стекла, перемещаемых по поверхности металлических расплавов, содержится в работах [699–703].

9.8. Кинетика смачивания

Рассмотренные выше уравнения (9.8) и (9.10) включают текущее значение контактного угла ν' и время, следовательно в неявном виде характеризуют скорости смачивания. В разделе 9.7 обсуждены и многие опытные данные, определяющие изменение скоростей смачивания по мере растекания расплавов. Однако имеются и соотношения, характеризующие зависимость $\cos \nu'$ от времени в явном виде.

Кинетические уравнения

Одно из таких уравнений предложено Нейманом [701]: $\cos \nu' = \cos \nu [1 - a \exp(-c\tau)]$ (где a и c — константы), а затем обосновано теоретически Шери и Холмсом [702]. Их исходные посылки близки к рассмотренным выше [614]: в процессе растекания граница жидкости движется между последовательными положениями равновесия, проходя через промежуточный активационный барьер. Уменьшение энергии Гиббса ΔG при переходе края капли из одного положения равновесия в следующее способствует снижению активационного барьера на $\Delta G/2$ в направлении движения и его возрастанию на такую же величину — в противоположном. Заимствуя, как и в работе [614], выражение константы скорости растекания из теории абсолютных скоростей реакции, отождествляя свободную энергию перехода частиц в активированное состояние с соответствующей энергией вязкого течения ΔG^* и допуская линейную связь радиуса r и $\cos \nu'$, авторы получили уравнение:

$$d \cos \nu' / d\tau = [(\sigma_{xy})/(\eta V)] (\cos \nu - \cos \nu'), \quad (9.52)$$

где x — расстояние между соседними положениями равновесия; y — единичный перескок в направлении, параллельном трехфазной границе; V — объем переносимого при этом вещества. При выводе уравнения (6.52) авторы допускают, что основное препятствие перемещению оказывает вязкое сопротивление. Однако в вязком режиме растекание идет практически с постоянным значением контактного угла ν' , близким к равновесному, поэтому его применение оправдано, видимо, лишь в начальной стадии вязкого течения, пока $\nu < \nu'$. Позднее Э.А.Рауд и Б.Д.Сумм рассмотрели [703] смачивание как процесс полимолекулярной адсорбции жидкости на по-

верхности твердого тела и описали изменение контактного угла ν' равенством:

$$d\cos \nu'/d\tau = (\cos \nu - \cos \nu')/\tau_1, \quad (9.53)$$

где τ_1 — время релаксации контактного угла. Решая уравнение (9.53) с начальным условием $\nu' = \nu_0$ при $\tau = 0$, авторы получили кинетическое уравнение смачивания:

$$\cos \nu'(\tau) = \cos \nu - (\cos \nu - \cos \nu_0)\exp(-\tau/\tau_1), \quad (9.54)$$

отличное от выражения, полученного Нейманом [701]. Если принять $\nu_0 = \pi$, то уравнение (9.54) содержит еще две эмпирические константы — угол смачивания ν и время релаксации τ_1 , которое затруднительно определить однозначно. Попытки применить эти уравнения к описанию опытных данных по кинетике смачивания не привели к согласующимся результатам.

Опытные данные

Определению скоростей смачивания металлическими и оксидными расплавами различных поверхностей посвящено большое число исследований. Во многих из них, особенно при изучении кинетики смачивания металлами металлических поверхностей, по-видимому, не была обеспечена достаточная чистота поверхностей, в результате чего выявлены заметные изменения контактных углов лишь за минуты и десятки минут, а не за доли секунды, как это следует из анализа опытных данных, рассмотренных выше. Сказанное относится прежде всего к опытам со щелочными металлами. В частности, на несколько порядков занижены скорости смачивания натрием цинка [704], железа, кобальта, никеля, молибдена, вольфрама, хрома [705], а также литием различных сталей. Ниже определенной температуры (так называемой критической) смачивание практически не имело места, так как ему препятствовали оксидные пленки на металлах. По данным [704] при растекании натрия по железу, кобальту и никелю критические температуры составили соответственно 413, 463 и 468 К. Выше этих температур начинают с заметными скоростями восстанавливаться оксиды, что сопровождается уменьшением контактных углов. Даже при переходе от одного оксида к другому в пленках на поверхности кобальта и железа интенсивно изменялись скорости смачивания этих металлов натрием. Замедление смачивания свинцом железа, оловом молибдена и вольфрама и других сочетаний металлов из-за наличия оксидных пленок отмечалось ранее Ю.В.Найдичем [548], В.Н.Еременко, Н.Д.Лесник и другими [552]. По мере повышения чистоты металлических поверхностей скорости смачивания существенно возрастают. В тех опытах, где осуществляли предварительное восстановление подложки и обеспечивалась высокая кинесъемка капель, начальные скорости смачивания составляли 10^5 – 10^4 град/с и быстро убывали со временем. Углы, близкие к равновесным, достигались за 10^{-2} – 10^{-1} с. Почти такие же скорости смачивания выявлены в

системе металл–карбонитрид титана [636]: с увеличением содержания меди в расплавах Cu–Ni–Mn ($x_{Ni}/x_{Mn} = 1$) начальные скорости смачивания при 1473 К уменьшались с $8 \cdot 10^4$ (расплав Ni–Mn) до $1 \cdot 10^4$ град/с (100 % Cu). Несколько меньшими они оказались при смачивании металлами графита [671, 706, 707]. Начальные скорости смачивания его никелем, платиной и палладием при небольшом перегреве над температурой ликвидуса превышали 10^3 град/с [671]. При растекании гафния, титана и ванадия время релаксации, определяемое по значению $\cos \nu' = 0,75 \cos \nu$, составило 10^{-2} – 10^{-3} с [708]. У циркония из-за формирования карбидной пленки время релаксации составило $\sim 0,6$ с. Еще меньшие скорости смачивания графита расплавами Cu–Si [709], стеклоуглерода расплавами Si–Ti, Si–Mo, Si–Nb [710], по-видимому, не характеризуют начальных стадий, поскольку съемка велась медленно. Начальные скорости смачивания графита солевым расплавом (30 % NaCl, 47 % KCl, 23 % Na_3AlF_6) при 1073 К составили 5 град/с, графита, покрытого глиной — 140 град/с, а жидким стеклом — 240 град/с. Однако эти скорости быстро уменьшаются со временем. Исследования растекания и смачивания, выполненные в последние десятилетия, позволяют выявить режимы процесса, последовательность их чередования и даже оценить доли отдельных сопротивлений на различных стадиях. Однако это описание является приближенным, поэтому необходимо дальнейшее совершенствование методик теоретического и экспериментального его изучения.

Глава 10. ПРОПИТКА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛ РАСПЛАВАМИ

Анализ многих высокотемпературных процессов требует знания особенностей пропитки пористых тел расплавами: получение металлокерамических изделий, изготовление и служба огнеупорных материалов, формирование агломерата, шлакообразование в металлургических агрегатах, заполнение узких каналов при изготовлении литых изделий, образование пригара на отливках и др. К настоящему времени получено сравнительно много данных, относящихся к термодинамическому и кинетическому анализу движения жидкостей по каналам пористых тел. Их обобщению и посвящена настоящая глава. Основное внимание в ней уделяется пропитке капиллярно-пористых тел, т.е. таких, в которых форма мениска обусловлена, главным образом, поверхностными силами и мало искажена гравитационными. При контакте такого капиллярно-пористого тела с расплавом имеет место атомный (молекулярный) перенос частиц жидкости в парообразной или твердой фазе, поверхностная диффузия и капиллярное движение струек. Причем (см. гл. 9) последний вид перемещения во многих случаях является определяющим; он обсуждается в данной главе.

10.1. Термодинамический анализ

При постоянной температуре и давлении возможность самопроизвольного проникновения расплава в капиллярно-пористое тело определяется уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G = \sigma_{1,2}\Delta\omega_{1,2} + \sigma_1\Delta\omega_1 + \sigma_2\Delta\omega_2 < 0, \quad (10.1)$$

где $\sigma_{1,2}$, σ_1 и σ_2 — удельные свободные энергии на границах твердого тела с жидкостью, с газом и жидкости с газом; $\Delta\omega_{1,2}$, $\Delta\omega_1$ и $\Delta\omega_2$ — соответствующие изменения поверхностных при движении расплава.

Для более четкого выявления особенностей процесса рассмотрим сначала простейший случай — перемещение жидкости по цилиндрическому капилляру, который сообщается с большим ее количеством. В цилиндрическом капилляре, однородном по длине $\Delta\omega_2 = 0$, $\Delta\omega_{1,2} = -\Delta\omega_1$ и, согласно неравенству (10.1) $\Delta G = (\sigma_{1,2} - \sigma_1)\Delta\omega_{1,2} < 0$, жидкость будет самопроизвольно подниматься ($\Delta\omega_{1,2} > 0$), если $\sigma_{1,2} < \sigma_1$, и опускаться, когда $\sigma_{1,2} > \sigma_1$. В соответствии с этим, введение в расплав веществ, капиллярно-активных на твердой поверхности, способствует его поднятию на большую высоту. Адсорбция веществ твердой фазой, инактивных на границе с расплавом, препятствует пропитке. Поскольку надежное определение величин $\sigma_{1,2}$ и σ_1 затруднено, то удобнее заменить их сравнительно легко измеряемыми характеристиками — косинусом угла смачивания ν расплавом стенок капилляра и поверхностным натяжением жидкости [см. уравнение (8.9)]

$$\sigma_2 \cos \nu = \sigma_1 - \sigma_{1,2} \quad (10.2)$$

или

$$\Delta G = -\sigma_2 \cos \nu \Delta\omega_{1,2} \quad (10.3)$$

Когда $\cos \nu > 0$ ($\nu < \pi/2$), величина $\Delta G < 0$, и расплав самопроизвольно поднимается по трубке ($\Delta\omega_{1,2} < 0$). При $\nu > \pi/2$, $\cos \nu < 0$ и $\Delta\omega_{1,2} < 0$ — жидкость самопроизвольно опускается. Величина $\sigma_2 \cos \nu = W_a - 1/2 W_k$ в свою очередь зависит от соотношения когезии расплава $W_k = 2\sigma_2$ и его адгезии W_a к твердой поверхности. Если адгезия расплава к стенкам капилляра превышает его натяжение, то $\nu < \pi/2$. Частицы жидкости, преимущественно притягиваясь стенками, обуславливают формирование вогнутого мениска. Пониженное давление над вогнутой поверхностью по сравнению с плоской на величину $p_6 = 2\sigma/r$, где r — радиус кривизны сферического мениска со стороны жидкости, вызывает ее всасывание в капилляр. Для цилиндрического капилляра величину r мож-

но выразить через его радиус R_k и угол смачивания ν $r = R_k / \cos \nu$, тогда капиллярное давление:

$$p_\sigma = (2\sigma_2 \cos \nu) / R_k \quad (10.4)$$

Если адгезия расплава меньше его натяжения, то $\nu > \pi/2$, а $\cos \nu < 0$. В этом случае создается выпуклый мениск, радиус кривизны со стороны жидкости положителен, а, следовательно, положительно и капиллярное давление, вызывающее опускание жидкости. При $W_a = \sigma_2$ угол $\nu = \pi/2$ и $p_\sigma = 0$. Таким образом, в узкой трубке расплав поднимается или опускается на такую высоту h , на которой капиллярное давление p_σ уравнивается гидростатическим $p_r = \rho g h$ (ρ — плотность жидкости; g — земное ускорение), или:

$$h = (2\sigma_2 \cos \nu) / (\rho g R_k) \quad (10.5)$$

Из уравнения (10.5) следует, что с изменением угла смачивания от 0 до π , величина h может приобретать значения от $+2\sigma/(\rho g R_k)$ до $-2\sigma/(\rho g R_k)$. Во многих работах уравнение (10.5) получают, приравнивая капиллярный потенциал $\psi_\sigma = 2\sigma/(\rho r)$ гравитационному $\psi_g = gh$. Используя имеющиеся данные по поверхностному натяжению расплавов, их плотности и смачиванию огнеупорных материалов, легко рассчитать высоту подъема (опускания) жидкости в капилляре известного радиуса. Некоторые результаты подобных расчетов приведены в табл. 10.1. Из приведенных значений h видно, что сталь с высоким содержанием кислорода, а также оксидные расплавы, могут перемещаться по капиллярам, поднимаясь на значительную высоту даже при отсутствии внешнего давления. Раскисленная сталь будет проникать в капилляры из этих материалов лишь при достаточно высоком гидростатическом напоре. Сказанное относится и к другим металлам. Рассмотренное выше влияние поверхностного натяжения расплава и условий смачивания им твердой поверхности на капиллярное давление p_σ качественно применимо и к движению в каналах другой формы. В частности, если капилляр имеет постоянное, но не цилиндрическое сечение, то $p_\sigma = 2\sigma/r$, где r — средняя кривизна мениска, выражаемая через главные кривизны $1/r_1$ и $1/r_2$ равенством $1/r = 1/2(1/r_1 +$

Таблица 10.1. Высота подъема (плюс) и опускания (минус) расплавов в капилляре ($R = 10^{-3}$ см)

Характеристика расплава		T, К	Материал капилляра	ν , град	h, см
состав, %	σ_2 , мДж/м ² ρ , г/см ³				
Моноксид железа с 6 % Fe ₂ O ₃	590 4,90	1400	М	0	+250
Расплавы:					
10 % SiO ₂ ; 10 % Fe ₂ O ₃ ; 80 % FeO	440 4,32	1400	М	0	+210
20,5 % SiO ₂ ; 65 % MnO; 14,5 % FeO	500 4,0	1450	М	0	+225
Сталеплавильный шлак:					
33,1 % CaO; 20 % SiO ₂ ; 11,6 % FeO; 2,7 % Fe ₂ O ₃ ; 17,8 % MnO; 7,2 % MgO; 5,7 % Al ₂ O ₃ ; 0,57 % P ₂ O ₅	450 3,2	1450	М	0	+285
Шлак типа доменного:					
40 % CaO; 44 % SiO ₂ ; 16 % Al ₂ O ₃	480 2,8	1450	М	0	+350
Технически чистое железо:					
раскисленное	1220 7,1	1550	М	120	-175
окисленное, 0,21 % O	800 7,1	1550	М	45	+160
Углеродистая сталь:					
0,6 % C; 0,22 % Mn	850 7,1	1560	К	144	-200
1,1 % C; 0,20 % Mn	800 7,1	1530	ХМ	137	-165
Медь	1350 8,0	1150	М	160	-320
Алюминий	800 2,4	1250	К	48	+455
Карбонильное железо	1800 7,05	1550	К	140	-400

* М — магнетит; К — корунд; ХМ — хромомagnetит.

$= 1/r_2$). В уравнения (10.4), (10.5) в этом случае войдет некоторый усредненный (эффективный) радиус капилляра $\bar{R}_k$. При движении расплава в плоской щели шириной δ величина

$\bar{r} = d$. Если по длине изменяется форма и площадь сечения капилляра, то в соответствии с равенством (10.1):

$$\Delta G / \Delta \omega_{1,2} = \sigma_2 \cos \nu - \sigma_2 (\Delta \omega_2 / \Delta \omega_{1,2}), \quad (10.6)$$

т.е. к движущей силе $\sigma_2 \cos \nu$ добавляется еще член $\sigma_2 (\Delta \omega_2 / \Delta \omega_{1,2})$, и капиллярное давление оказывается несколько иным

$$p_\sigma = \left\{ 2\sigma_2 [\cos \nu - (\Delta \omega_2 / \Delta \omega_{1,2})] \right\} / \bar{R}_k. \quad (10.7)$$

Когда расплав, поднимаясь ($\Delta \omega_{1,2} > 0$), входит в более узкую часть канала $\Delta \omega_2 < 0$, то капиллярное разрежение будет большим, чем в трубке постоянного сечения $\bar{R}_k$, а при входе в более широкую часть — меньшим. При опускании расплава с уменьшением $\bar{R}_k$ возрастает капиллярное давление, так как $\Delta \omega_2 / \Delta \omega_{1,2} > 0$, а с возрастанием $\bar{R}_k$ — уменьшается. Вследствие этого поднимающийся и опускающийся расплав в капилляре переменного сечения задерживается в более узкой части, причем при одинаковых условиях смачивания и равных $\bar{R}_k$ капиллярное разрежение по абсолютной величине оказывается большим капиллярного давления, вызывающего опускание, на величину $4\sigma (\Delta \omega_2 / \Delta \omega_{1,2}) \cdot (1/\bar{R}_k)$.

10.2. Кинетические уравнения

Движение жидкости в капиллярах и в пористых телах имеет много общего с растеканием по твердым поверхностям, рассмотренным в гл. 9, хотя очевидны и существенные различия. Как и при растекании движущими силами являются разность поверхностных натяжений на периметре смачивания, капиллярное давление, гравитация (при снижении мениска). Сопротивление движению оказывают замедленность смачивания, инерция и вязкость жидкости. В зависимости от соотношения сил могут иметь место те же режимы процесса: кинетический, инерционный, вязкий, смешанный. Однако в капиллярно-пористых телах жидкость движется в каналах переменной формы, различного сечения и изменяющегося направления. Движущие силы и силы сопротивления не поддаются точному учету, поэтому лишь приближенно удастся описать скорости впитывания в такие тела даже низкотемпературных жидкостей (вода, масла и др.). Еще большие трудности встречаются при кинетическом анализе пропитки пористых тел расплавами вследствие возможного изменения размеров частиц при нагреве, спекании, растворении или изменении минерального состава. Однозначно выявлено влияние

свойств жидкости, смачивания ею стенок каналов и площади их сечения на скорость движения. Сравнительно просто поддается анализу движение жидкости в одиночных цилиндрических или четочных капиллярах. Нередко пористые тела моделируют системой таких капилляров, поэтому рассмотрим вначале движение жидкости в одиночных капиллярах.

Движение жидкости в цилиндрическом капилляре

При соприкосновении с капилляром расплав, смачивая его стенки, формирует мениск и, когда угол контакта ν' станет меньше $\pi/2$, начнет затекать в канал. Поскольку начальные скорости смачивания, не осложненные побочными процессами, обычно велики (10^3 – 10^5 град/с), этот инкубационный период настолько мал, что не фиксируется простыми приемами. Последующее уменьшение контактных углов происходит медленнее, поэтому на начальных стадиях затекания маловязких жидкостей в капилляр иногда удается выявить кинетический режим. В соответствии с уравнением (9.14) он характеризуется линейным увеличением высоты столбика жидкости l со временем τ : $l = k\tau$ со значением константы

$$k = [(2\sigma_2 D^\omega d)/(k_B T)] \cos \nu, \quad (10.8)$$

поскольку затекание начинает фиксироваться со значения ν' , близкого к $\pi/2$ и $\cos \nu' \approx 0$. Инерционный режим в цилиндрических капиллярах, по-видимому, не играет существенной роли, так как линии тока практически параллельны и ускорения невелики, поэтому кинетический режим вскоре сменяется вязким. При описании вязкого течения можно воспользоваться известным уравнением Пуазейля, определяющим среднюю скорость ламинарного движения жидкости в цилиндрической трубке:

$$\nu = [R^2/(8\eta)] \Delta p. \quad (10.9)$$

Если принять, что, перепад давлений Δp обусловлен капиллярным всасыванием $p_\sigma = (2\sigma \cos \nu)/R_k$, которому препятствует гидростатический напор поднимающейся жидкости $\rho g h$, то получим:

$$\nu = \frac{dl}{d\tau} = \frac{R^2}{8\eta} \left[\frac{2\sigma \cos \nu}{R} - \rho g h \right]. \quad (10.10)$$

Впервые уравнение (10.10) для случая совершенного смачивания ($\nu = 0$) в отсутствие гравитации, по-видимому, получил Лукас [712]. Несколько позднее Уошборн [713] учел отличие угла ν от нуля и действие гравитации. Наряду с этим в его работах, как и в более поздних [714], допускалось, что при движении мениска не успевает установиться равновесный угол смачивания. Отличие контактного угла ν' от равновесного подобно проскальзыванию мениска и учитывается коэффициентом трения скольжения k_0 . С учетом этих особенностей для капилляра, расположенного под углом α к горизонту на глубине h' от уровня жидкости, при наличии внешнего перепада давлений Δp Уошборн предложил более общее равенство:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{\left[\Delta p - \rho g (l \sin \alpha) + \frac{2\sigma \cos \nu}{R} \right] (R^2 - k_0 R)}{8\eta l}. \quad (10.11)$$

А.П.Порхаев [714] рассмотрел нестационарное движение жидкости в цилиндрическом капилляре, расположенном под углом α к горизонту. Для ламинарного течения он получил уравнение

$$\frac{d^2 l}{d\tau^2} + \frac{8\eta}{R^2 \rho} \frac{dl}{d\tau} - \frac{2\sigma \cos \nu'}{\rho R l} + g \sin \alpha = 0, \quad (10.12)$$

которое при малых ускорениях ($dl/d\tau \rightarrow 0$) и $\alpha = \pi/2$ отличается от (10.10) только тем, что контактный угол ν' изменяется со временем. Имея аналитическую зависимость угла ν' от времени τ , можно провести интегрирование уравнения (10.12) и найти $l = f(\tau)$. Однако конечное уравнение при этом усложняется без существенного повышения точности расчетов, так как соотношения, описывающие изменения контактных углов со временем являются приближенными, поэтому

при описании скорости обычно пользуются уравнением (10.10). Пока гидростатическое давление пренебрежимо мало в сравнении с капиллярным разрежением, это уравнение легко интегрируется. Принимая $l=0$ при $\tau=0$, получаем путь l , пройденный расплавом за время τ : $l^2 = k\tau$, где константа скорости пропитки $k = (\sigma_2 R \cos \nu) / (2\eta)$.

Движение жидкости в капиллярах другой формы

Определяя экспериментально скорости движения воды и масел в капиллярах различной формы и различного поперечного сечения, А.Н.Браславский [715] отметил, что в "фигурных" трубках они описываются качественно такими же уравнениями, как и в цилиндрических, только по абсолютной величине оказываются меньшими.

Поскольку поровые каналы в слое зернистых материалов имеют переменное сечение, то интересно рассмотреть движение жидкости под действием капиллярных сил в синусоидальных (четочных) капиллярах (рис. 10.1). В работе [716] получено кинетическое уравнение для капилляра, радиус которого R изменяется по синусоидальному закону:

$$R = \left\{ [(R_1 + R_2)/2] + [(R_1 - R_2)/2] \sin(2\pi l/\lambda) \right\} \quad (10.13)$$

где λ — период капилляра; R_1 и R_2 — его радиусы, соответственно, в самой широкой и самой узкой частях (рис. 10.1). В зернистых пористых структурах, в зависимости от плотности упаковки, отношение R_1/R_2 составляет обычно 1,77–1,83. Принимая его равным 1,8, имеем $R = 1,4R_2 + 0,4R_2 \sin(2\pi l/\lambda)$. Допуская, что сопротивление течению жидкости определяется в основном сечением в наиболее узкой части капилляра R_2 , а средняя движущая сила — действительным радиусом R , и пренебрегая действием гравитации, получим:

$$dl/d\tau = (R_2 \sigma \cos \nu) / \{8\eta l [1,4 + 0,4 \sin(2\pi l/\lambda)]\}. \quad (10.14)$$

Особенностью движения жидкости в таком капилляре является наличие пульсаций скорости [717]: в расширяющейся части капиллярное давление уменьшается, а площадь сечения возрастает, вследствие чего движение замедляется, в узкой части скорость повышена. Различие скоростей зависит не только от соотношения радиусов в широкой и узкой частях, соответственно R_1 и R_2 , но и от периода λ или от угла

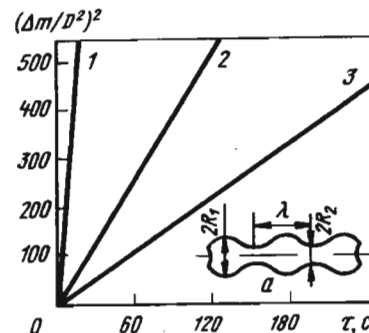


Рис. 10.1. Масса впитавшегося серебра (Δm , г) в пористый железный образец (диаметром D) за время τ при температуре: 1373 (1), 1323 (2), 1273 (3) (a — модель и параметры четочного капилляра)

наклона стенок капилляра к его оси. С увеличением вязкости жидкости и длины заполненного столбика пульсации затухают. Как отмечено в работе [717], при определенном значении угла натекания $\nu > 0$ мениск жидкости, поступающей в расширяющуюся часть, может стать плоским, и ее движение прекратится даже в горизонтально расположенном капилляре. Разделяя переменные и интегрируя уравнение (10.14) при постоянном λ , приходим к соотношению:

$$0,7l^2 - 0,2 \frac{l\lambda}{\pi} \cos \left[\frac{2\pi l}{\lambda} \right] + 0,1 \left[\frac{\lambda}{\pi} \right]^2 \sin \left[\frac{2\pi l}{\lambda} \right] = \frac{\sigma \cos \nu R_2}{4\eta} \tau. \quad (10.15)$$

Когда λ мал, то для $l \gg \lambda$ вторым и третьим слагаемыми можно пренебречь, и тогда

$$l^2 = [(R_2 \sigma \cos \nu) / (2,8 \eta)] \tau \quad (10.16)$$

получаем уравнение лишь постоянным множителем и значением R_2 , отличающееся от приведенных выше.

Особенности движения жидкости в капиллярно-пористых телах

Встречающиеся в природе и технике пористые материалы настолько существенно различаются по сечению пор, их "фигурности", извилистости и другим характеристикам [718–719], что вряд ли можно обосновать общее кинетическое уравнение, которое бы позволило по легко определяемым характеристикам различных материалов рассчитывать скорости пропитки. Появилось несколько вариантов кинетического анализа процесса, имеющих ограниченное применение: моделирование тела системой капилляров, описание скорости по удельной поверхности пор и открытой пористости, учет "текстуры" материалов и др. В первом варианте уподобляют пористое тело системе n параллельных цилиндрических или четочных капилляров с некоторым эффективным радиусом $R_{\text{эф}}$. Последний определяют, например, по скорости пропитки образцов неполярными низкотемпературными жидкостями (керосин и др. [720]), по давлению p , необходимому для проникновения расплава в данный пористый образец $p = (2 \sigma \cos \nu) / R_{\text{эф}}$, или другими способами [721]. Повороты струек жидкости в поровых каналах и нецилиндричность стенок этих каналов учитывают коэффициентом извилистости b , равным отношению истинного пути — мениска L к глубине продвижения фронта пропитки l . Значения этого коэффициента, найденные экспериментально по газопроницаемости песков [722], составили 2, по диффузии CO_2 в спеченные изделия из порошков никеля 1,9–3,5 [719], а рассчитанные теоретически $(1/\sin \pi/4 = 1,41$ [723]); $\pi/2 \approx 1,6$ [724]) из различных посылок для зернистых веществ оказываются заметно меньшими. Для спеченных материалов с тупиковыми порами $b = 1,2$ [722–724]. С учетом этих особенностей уравнения

(10.10) и (10.14), применительно к скорости проникновения расплавов в капиллярно-пористые образцы из зернистых материалов преобразуются к виду:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{R_{\text{эф}} \sigma \cos \nu}{4 b^2 \eta l} \pm \frac{R_{\text{эф}}^2 \rho g}{8 b^2 \eta} \quad (10.17)$$

при моделировании цилиндрическими капиллярами и

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{R_2 \sigma \cos \nu}{5,6 b^2 \eta l} \pm \frac{R_2^2 \rho g}{8 b^2 \eta} \quad (10.18)$$

при моделировании четочными. Если влиянием гравитации можно пренебречь, то глубина пропитки описывается параболическим уравнением $l^2 = k \tau$ со значениями константы скорости пропитки соответственно

$$k = (R_{\text{эф}} \sigma \cos \nu) / (2 b^2 \eta); \quad k = (R_2 \sigma \cos \nu) / (2,8 b^2 \eta). \quad (10.19)$$

Различие этих двух уравнений состоит в том, что в модели четочных капилляров числовой коэффициент в знаменателе составляет 2,8 вместо 2,0 — в цилиндрических, и вместо эффективного радиуса пор использован радиус наиболее узкого сечения четочного капилляра. В начале пропитки, пока l соизмеримо с периодом четочного капилляра λ , который для зернистых материалов равен среднему диаметру частиц, глубина l определится из уравнения:

$$0,7 l^2 - 0,4 \frac{\lambda l}{2 \pi b} \cos \left[\frac{2 \pi b l}{\lambda} \right] + 0,4 \left[\frac{\lambda}{2 \pi b} \right]^2 \sin \left[\frac{2 \pi b l}{\lambda} \right] = \frac{R_2 \sigma \cos \nu}{4 b^2 \eta}, \quad (10.20)$$

следующего из равенства (10.15).

В работах [606, 725] капиллярно-пористое тело уподобили системе уплотненных сферических частиц одинакового радиуса R_0 . Уплотнение, соответствующее переходу от наименее плотной (кубической с пористостью $\epsilon = 47,6\%$) к

наиболее плотной (гексагональной с $\epsilon = 25,9\%$) упаковке, авторы связали с перекосом элементарной ячейки, который характеризуется углом наклона ее ребер от 90 до 60° (рис. 10.2). Пористость такой структуры определена равенством:

$$\epsilon = 1 - \left\{ \pi / [\sigma(1 - \cos \varphi)(1 + 2\cos \varphi)^{1/2}] \right\}. \quad (10.21)$$

Авторы представили поры в виде системы синусоидальных капилляров [см. уравнение (10.13)]. Для принятой модели радиусы в наиболее широкой R_1 и узкой R_2 частях капилляра связаны с радиусом частиц R_0 соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= R_0 \left[\frac{3}{(1 + 2\cos \varphi)^{1/2}} - 1 \right] \\ R_2 &= R_0 \left[\frac{2}{(1 + \cos \varphi)^{1/2}} - 1 \right] \end{aligned} \right\}. \quad (10.22)$$

Перепад давлений по длине канала Δp определяется капиллярными силами. В четочном капилляре авторы учли его зависимость не только от угла смачивания ν и радиуса канала R , но и от угла наклона γ стенок капилляра к направлению потока

$$\Delta p = p_\sigma = [2\sigma_2 \cos(\nu + \gamma)]/R. \quad (10.23)$$

Угол γ в принятой модели определяется равенством:

$$\operatorname{tg} \gamma = (dR/dl) \operatorname{tg}[(2\pi R_2 \beta)/\lambda] \cos[(2\pi l)/\lambda]. \quad (10.24)$$

Для сокращения записи ими применены безразмерные парамет-

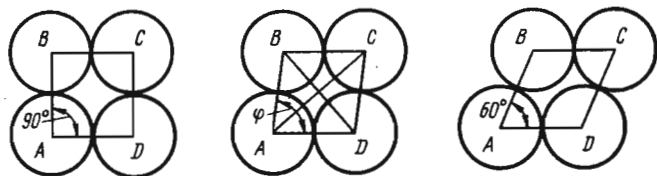


Рис. 10.2. Способы укладки частиц в элементарной ячейке пористого тела

Таблица 10.2. Капиллярные характеристики пористого тела в зависимости от плотности укладки сферических частиц

$\epsilon, \%$	$\varphi, \text{град}$	R_2/R_0	α	β	$\epsilon, \%$	$\varphi, \text{град}$	R_2/R_0	α	β
25,9	60,00	0,154	1,226	0,226	38	69,28	0,215	1,258	0,258
26	60,03	0,155	1,226	0,226	40	71,46	0,232	1,263	0,263
28	61,3	0,162	1,231	0,231	42	74,03	0,253	1,273	0,273
30	62,60	0,170	1,235	0,235	44	77,17	0,279	1,290	0,290
32	64,05	0,179	1,240	0,240	46	81,43	0,319	1,315	0,315
34	65,61	0,190	1,244	0,244	47,6	90,00	0,414	1,384	0,384
36	67,35	0,202	1,247	0,247					

ры, характеризующие поровые каналы:

$$\alpha = (R_1 + R_2)/2R_2; \quad \beta = (R_1 - R_2)/2R_2, \quad (10.25)$$

значения которых при различной плотности упаковки сферических частиц приведены в табл. 10.2. Поскольку период капилляра в пористом теле соизмерим с размером частиц $2R_0$, а изменение радиуса пор R , согласно (10.22), находится в пределах $(0,08-0,3)R_0$, то радиальная составляющая скорости мала в сравнении с продольной. Движение жидкости в смоченной части осуществляется по каналам, близким к синусоидальным, с образованием застойных зон в тонких прослойках между частицами. Только периметр смачивания перемещается по поверхности прилежащих зерен, вызывая разветвление струек. Уподобляя каналы синусоидальным капиллярам длиной δl , авторы выразили вязкое сопротивление отдельного участка струйки равенством:

$$\delta f_\eta = (8\eta \delta l) / \left[R_0^2 \left(\alpha + \beta \sin \frac{2\pi L}{\lambda} \right)^2 \right]. \quad (10.26)$$

Поскольку различные капилляры встречаются с поверхностью жидкости как узким, так и широким сечением, которые сообщаются друг с другом, то пропитка происходит под действием среднего давления Δp , которому противодействует также среднее сопротивление вязких сил. Авторы усреднили эти силы, считая, что различные капилляры пористого тела встречаются с поверхностью жидкости любым сечением с одинаковой вероятностью. В этом предположении среднее капиллярное давление:

$$\overline{\Delta p} = (2\sigma_2 \cos \nu) / R_2 (\alpha + \beta)^{1/2} \left[1 + \left(\frac{2\pi \beta R_0}{\lambda} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (10.27)$$

а среднее сопротивление на участке δl :

$$\delta l_{\eta} = (8\eta\alpha\delta l)/[(\alpha + \beta)^{3/2}R_2^2]. \quad (10.28)$$

Согласно [722] длина каналов L в пористом теле превышает наблюдаемую l в $(1,95-0,39\varphi/\pi)$ раз. В этих предположениях средняя скорость пропитки в вязком режиме определяется равенством:

$$v = \frac{dl}{d\tau} = \frac{\sigma_2 R_2 (\alpha + \beta) \cos \nu}{4\eta\alpha \left[1 + \left(\frac{2\pi\beta R_2}{\lambda} \right)^2 \left[1,195 - 0,39 \frac{\varphi}{\pi} \right]^2 \right]^{1/2}}. \quad (10.29)$$

Сопоставляя это выражение с уравнением (10.18), легко выявить зависимость коэффициента извилистости пор b от плотности упаковки и других параметров:

$$b^2 = \left[1,195 - 0,39 \frac{\varphi}{\pi} \right] \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \left[1 + \left(\frac{2\pi\beta R_2}{\alpha} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (10.30)$$

Авторы работы [725] проверили применимость уравнения (10.29), сопоставив расчеты с опытными данными по пропитке пористых образцов из твердых сплавов (ФХ025, Т15К6 и др.) жидкой сталью 35Л и чугуном, и сообщают, что получили хорошее согласие. Рассмотренная модель полнее раскрывает особенности течения жидкости в капиллярно-пористом теле, чем система отдельных синусоидальных капилляров. Однако она с рядом упрощений относится к упаковке сферических частиц одинакового размера, тогда как капиллярно-пористые объекты в большинстве случаев состоят из частиц различной формы и размеров, поэтому ее дальнейшая проверка на различных системах желательна.

В 1946 г. Б.В.Дерягин предложил [726] вариант кинетического описания пропитки, не использующий какой-то модели пористого тела, а учитывающий только удельную поверхность пор ω_0 и открытую пористость ϵ . Он допустил, что свободная энергия $\sigma \cos \nu \Delta \omega$, выделяющаяся при занятии фронтом пропитки поверхности $\Delta \omega$, затрачивается на работу

по преодолению вязкого течения жидкости в порах $-p\Delta V$, т.е. $\sigma \cos \nu \Delta \omega = p\Delta V$, откуда падение давления на длине l — пропитанного слоя $p = \omega_0 \sigma \cos \nu$ определяется через удельную поверхность пор $\omega_0 = \Delta \omega / \Delta V$. Считая, что это давление и обуславливает течение жидкости по порам (ее фильтрацию), автор определяет скорость фильтрации (секундный расход жидкости через единичное сечение образца) по закону Дарси [727]:

$$v_{\phi} = k_0 [(\omega_0 \sigma \cos \nu) / l], \quad (10.31)$$

где k_0 — коэффициент фильтрации, равный отношению объемной скорости движения жидкости к градиенту давления. Выражая скорость фильтрации $v_{\phi} = \epsilon (dl/d\tau)$ через среднюю линейную скорость движения фронта пропитки $dl/d\tau$ и открытую пористость ϵ , он получил

$$v = dl/d\tau = k_0 (\omega_0 / \epsilon) [(\sigma \cos \nu) / l], \quad (10.32)$$

и после интегрирования (при условии, что $l=0$, когда $\tau=0$) пришел к соотношению

$$l^2 = 2k_0 (\omega_0 / \epsilon) \sigma \cos \nu \tau. \quad (10.33)$$

Величины k_0 , ω_0 и ϵ поддаются непосредственному экспериментальному определению [723, 727]; зная их, можно рассчитать среднюю скорость продвижения фронта пропитки v и глубину пропитанного слоя за время τ . Экспериментальная проверка уравнения (10.33) показала [728–729], что оно не всегда описывает количественно даже проникновение воды и других низкотемпературных жидкостей в песок. Позднее Жагар [730] ввел более подробную характеристику строения керамических тел, названную им текстурой, которая учитывает количественное соотношение зерен и пор в образце и их взаимное распределение. Ее мерой является текстурный фактор

$$F_2 = (b^2/k_{\phi}) \epsilon_{3\phi}^2 \exp\{25/4(\ln^2 S_g)\}, \quad (10.34)$$

в выражение которого входят множители, определяющие извилистость пор b , форму порового канала k_{ϕ} и проникаемую пористость $\epsilon_{3\phi}$.

Описывая распределение пор в образце равенством

$$n_i = \frac{n}{\ln S_g (2\pi)^{1/2}} \exp \left\{ - \frac{\ln r_i - \ln r_g}{2 \ln^2 S_g} \right\}, \quad (10.35)$$

где n_i — число капилляров (пор) с радиусом r_i ; n — общее число пор; r_g — их дисперсность; S_g — дисперсия размеров, автор определял величины r_g и S_g , экспериментально продувая газ через образцы, заполненные жидкостью. Коэффициенты b и k_0 автор находил из соотношений:

$$b^2 = \epsilon / \epsilon_{3\phi}; \quad k_0 = 5,0 \epsilon_{3\phi} / \epsilon, \quad (10.36)$$

где ϵ — общая пористость пропитываемого тела. С учетом этих особенностей изменение глубины капиллярной пропитки со временем по Жагару описывается уравнением:

$$l^2 = F^2 \tau [(\sigma \cos \nu) / \eta]. \quad (10.37)$$

Несмотря на разностороннюю характеристику материалов и большое число эмпирических констант, уравнение (10.37) также не всегда удовлетворительно описывает скорость пропитки кирпичей и других керамических материалов расплавами. А.М.Решетников и И.М.Блейвас [731] рассмотрели вопрос о проникновении стеклофазы в металлизированный слой керамики. Уподобляя пропитываемый слой системе цилиндрических капилляров и допуская, что отсутствует относительное движение слоев жидкости, а все сопротивление ее перемещению сосредоточено только в переходном слое между стенками капилляра и стеклофазой, авторы после ряда упрощений получили экспоненциальную зависимость толщины пропитанного слоя от времени τ :

$$l = l_0 + (A/a)\tau + (A/a^2)[(1 + \exp(-a\tau))]. \quad (10.38)$$

В этом уравнении константа A пропорциональна среднему давлению, вызывающему движение, а величина a определяется вязкостью среды и радиусами капилляров.

Выше обсуждены модели, которые использовали для анализа процессов пропитки различных пористых тел расплавами.

Известны работы [732–733], посвященные рассмотрению переноса газов и жидкостей в зернистом слое. Очень интересен анализ движения двухфазных сред [733], которому в металлургических расплавах почти не уделялось внимания. Однако явления пропитки настолько сложны, что без использования эмпирических параметров, корректирующих модели, по-видимому, трудно добиться существенного уточнения расчетов, поэтому важное значение имеет экспериментальное определение скоростей пропитки.

10.3. Экспериментальные методы определения скоростей пропитки

В прозрачных средах определяют скорость движения жидкости, фиксируя визуально перемещение мениска или фронта пропитки со временем [714, 727]. К исследованию скорости высокотемпературной пропитки визуальные методы в их обычном исполнении неприменимы. Определение скорости впитывания капли в пористую подложку [734–735] по уменьшению со временем ее объема, выявляемому оптически или на фотоснимках, не дает надежных результатов, так как в нем совмещены процессы впитывания и растекания. Наряду с этим при небольших размерах капель на результаты влияют дополнительные силы, вызванные изменением кривизны, положения центра тяжести, различием скорости у периметра и в центре капли, неодинаковой интенсивностью поступления жидкости по различным направлениям образца и другие трудно учитываемые факторы. В ряде работ находили среднюю скорость проникновения металлов в пористые образцы, приводя их в контакт с большим количеством расплава на различное время и определяя затем глубину пропитки по срезу застывших проб [736–737] или по увеличению их массы [738–739]. При этом возможны дополнительные ошибки, вызванные неодинаковой пористостью образцов, применяемых для снятия одной кинетической кривой, неконтролируемым продвижением фронта пропитки после их удаления из расплава, а иногда и изменением состава последнего за время погружения нескольких образцов.

Более совершенными являются методы, позволяющие непрерывно фиксировать продвижение фронта пропитки со временем в одном образце. Применение для этой цели проникающего (например, рентгеновского) излучения не дает желаемых результатов, так как не фиксирует четко границы между пропитанной и исходной частями образца. В работах [716, 740] фиксировалось непрерывно продвижение оксидных расплавов в прессованные образцы из порошков плавенной магнезии и других оксидов по изменению электрического сопротивления. Этот метод применим к системам, в которых электрическая проводимость пропитанного тела существенно отличается от электрической проводимости исходного. В момент времени τ от начала пропитки электрическое сопротивление

тивление R_{τ} образца складывается из сопротивления заполненной R и свободной R' частей. Если R_0 — сопротивление исходного образца длиной l_0 , а R_k — полностью пропитанного, то, принимая для однородного тела постоянного сечения величины R_i пропорциональными l_i и используя равенство $l_0 = l + l'$, получаем для длины пропитанной части

$$l = l_0[(R_0 - R_{\tau})/(R_0 - R_k)]. \quad (10.39)$$

Когда удельная электрическая проводимость расплава в сотни раз превышает электрическую проводимость пористого тела, величиной R_k можно пренебречь, тогда

$$l = l_0(1 - R_{\tau}/R_0). \quad (10.40)$$

Измеряя сопротивление прибором с автоматической записью, можно следить за скоростью пропитки всего образца в одном опыте. При использовании этого метода необходимо обеспечить надежное сочленение электрода с керамическим телом при всех температурах и по возможности уменьшить сопротивление переходного слоя. В опытах [716, 741] это обеспечивалось применением в месте контакта образца с вольфрамовым токовводом (в форме спирали) засыпки из оксидов железа. Для некоторых материалов электрическое сопротивление R_{τ} соизмеримо с сопротивлением газовой прослойки R_r . В этом случае можно ввести соответствующую поправку, считая, что измеряемая величина R_x складывается из параллельно соединенных R_{τ} и R_r ; $1/R_{\tau} = 1/R_x - 1/R_r$.

Рассмотренный метод обладает достаточной чувствительностью, когда электрическое сопротивление исходного образца существенно превышает электрическое сопротивление пропитанного. Когда эти величины близки, как это может иметь место в ряде металлических систем, то можно непрерывно фиксировать продвижение фронта пропитки по изменению массы образца, контактирующего с расплавом [742]. В работе [743] выходной сигнал с датчика массы поступал на осциллограф, и записывался автоматически. По аналогии с предыдущим, чувствительность данного метода определяется соотношением массы исходного и пропитанного образцов. Для получения надежных результатов, поддающихся теоретическому описанию, любым методом необходимо обеспечить доста-

точно однородную пористость образцов по длине и сечению, реализовать плоский фронт пропитки, а в случае металлов и предварительное восстановление поверхностей.

10.4. Опытные данные

Обычно изучают скорости пропитки пористых тел расплавами под действием капиллярных сил. В отсутствие внешнего давления такая пропитка возможна при положительном смачивании жидкостью твердой поверхности. Как отмечалось в гл. 9, наиболее полно смачиваются металлами поверхности с преимущественно металлическими связями (металлы, карбиды, нитриды и др.), а расплавленными солями и оксидами — вещества с большой долей гетерополярного взаимодействия (оксиды, соли). Исследование кинетических особенностей пропитки жидкими металлами пористых образцов из твердых металлов, карбидов, боридов велось в связи с анализом процессов формирования композиционных материалов. Пропитка ионными расплавами оксидных материалов интересна прежде всего при рассмотрении службы огнеупоров в металлургических агрегатах, процессов шлакообразования и др.

Пропитка жидкими металлами пористых образцов из твердых

Пропитка пористых образцов из железа, никеля, вольфрама и других металлов различными легкоплавкими металлами и сплавами изучалась в ряде работ [744–748]. В частности, В.Н.Еременко и Н.Д.Лесник [738] определяли скорости пропитки пористых образцов из порошков железа и никеля жидким свинцом, серебром и их сплавами. Образцы диаметром 10–12 мм и высотой 25 см получали, засыпая с утряской порошок соответствующего гранулометрического состава (60–270 мкм) в кварцевую трубку и спекая в течение 2–7 ч в атмосфере водорода при 1153–1253 К. Приготовленные таким способом цилиндры имели пористость 67–74 %. Особенность выбранных систем состоит в том, что свинец и серебро в железе практически не растворяются, как и железо в них, а с никелем эти металлы образуют растворы с ограниченной растворимостью.

Авторы изучили влияние гранулометрического состава порошков, пористости полученных цилиндров и температуры на скорость пропитки. Последнюю находили по увеличению массы образцов после контакта с расплавом и охлаждения. Вместо высоты пропитанного слоя авторы приводят пропорциональную ей величину — отношение увеличения массы Δm к диаметру цилиндра D .

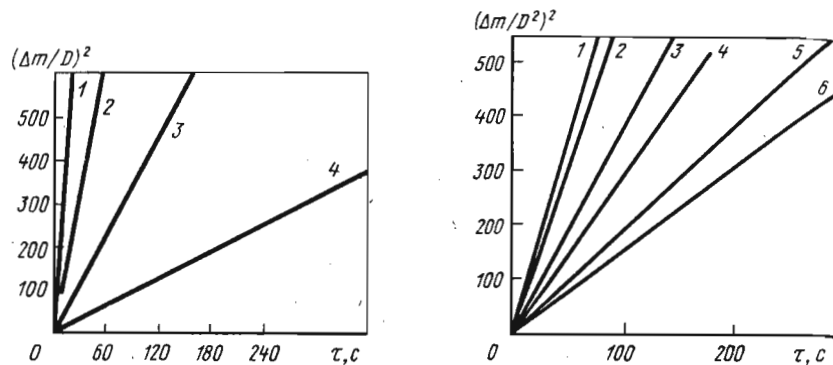


Рис. 10.3. Масса свинца, впитавшегося в пористый железный образец за время τ при температуре:

973 (1), 1023 (2), 1123 (3), 1173 К (4)

Рис. 10.4. Пропитка образцов из порошков железа различных фракций серебром при 1323 (1–4) и 1273 К (5, 6) для следующих характеристик образцов:

Образцы	1	2	3
Пористость, %	67–69	73–74	73–74
Крупность зерен, меш	–140+200	–140+200	–100+140
Образцы	4	5	6
Пористость, %	67–69	67–69	67–69
Крупность зерен, меш	–200+270	–140+200	–200+270

Некоторые результаты для иллюстрации приведены на рис. 10.3–10.4. В них выявляются следующие характерные особенности: для всех систем оправдывается квадратичный закон $l^2 = k\tau$, только константа скорости не соответствует ее смысловому значению по уравнению (10.19). Выражение $k = (\sigma_2 R \cos \nu) / (2\eta)$ качественно правильно передает влияние радиуса пор, свойств расплава и смачивания им поверхности на константу скорости, однако опытные значения константы (1,4–50,0 см²/с) оказались в 4–63 меньшими рассчитанных по этому выражению. Замедление могло быть вызвано и окисленностью поверхности зерен.

Если угол смачивания расплавом твердой поверхности велик, то повышение температуры вызывает существенное ускорение процесса. Например, для серебра на железе угол $\nu = 62^\circ$ при 1023 К и 10° при 1373 К, и энергия активации пропитки составила ~ 410 кДж/моль. Если угол смачивания близок к 0, то дальнейшее повышение температуры значительно слабее влияет на скорость пропитки. Энергия активации становится соизмеримой с энергией активации вязкого

течения. Таким образом, основное ускорение процесса при перегреве связано с уменьшением контактного угла: с повышением температуры уменьшается равновесный угол ν и, вследствие меньшей вязкости, ближе к нему текущий контактный угол. Такие же кинетические особенности выявлены при пропитке образцов из порошка титана жидкими металлами [744]. В ряде ранних работ без анализа скоростей изучали насколько совершенно заполняются пористые образцы из железа жидкой медью [745], из железомарганцевых бронз – медномарганцевыми расплавами [746], а также образцов из железа, бора, сталей и других материалов (Ni, Co, V, Nb, Cr, Mo, W) легкоплавкими металлами [747]. В работе [748] проверили влияние электрического тока на скорость пропитки свинцом и оловом пористых пластинок никеля в магнитном поле напряженностью $(3-10) \cdot 10^3$ Э. Магнитное поле направляли перпендикулярно оси образца, а постоянный ток – в направлении пропитки. Если в отсутствие тока в вакууме 10^{-3} Па свинец вплоть до 653 К не проникал в поры диаметром 1–10 мкм, то при пропускании тока плотностью 1–1,8 А/мм² реализовалась практически полная пропитка. Олово в присутствии тока пропитывало образец за 20–30 мин. Под током продолжительность пропитки уменьшалась в несколько раз. Ускорение пропитки обусловлено существенным улучшением смачивания никеля расплавами: свинцом – с 80–100 до 30–40°, а оловом – с 30–40 почти до 0°. Поскольку образцы предварительно не восстанавливали, то под действием тока возможна поляризация границы раздела оксидная пленка–расплав и удаление этих пленок с никелевых зерен.

Пропитка металлическими расплавами образцов из карбидов и графита

В работе [749] определены скорости проникновения меди в пористый карбид вольфрама при 1373–1823 К. Исходные образцы представляли собой цилиндры длиной 25 мм и диаметром 8 мм, полученные из свободно насыпанного порошка карбида вольфрама фракции 0,20–0,18 мм в графитовых обоймах и спеченные в течение нескольких часов при 1873 К. Их пористость составляла 34–38 %. Глубину проникновения

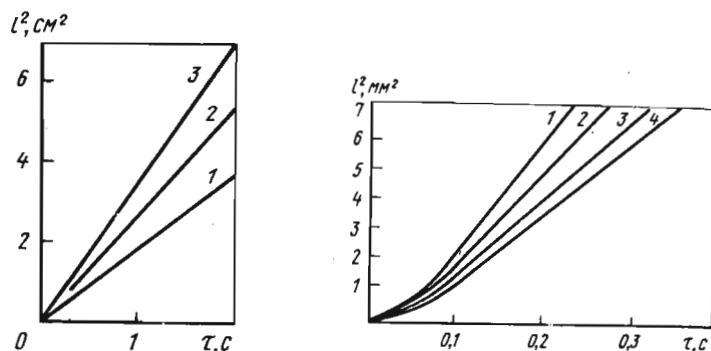


Рис. 10.5. Изменение со временем глубины проникновения меди в пористые образцы из порошка карбида вольфрама (0,18–0,20 мм) при температурах: 1373 (1), 1623 (2), 1823 К (3)

Рис. 10.6. Изменение со временем глубины l проникновения железа, содержащего кислород, в пористые образцы из сплава Т15К6 при 1823 К: 1 – 0 % [O]; 2 – 0,03 % [O]; 3 – 0,094 % [O]; 4 – 0,14 % O

определяли по увеличению массы образца. Результаты опытов приведены на рис. 10.5. Здесь также при заполнении всего образца выполняется параболический закон, причем экспериментально определенные значения скоростей пропитки с погрешностью, не превышающей 12 %, совпали с рассчитанными по уравнению (10.16). Энергия активации пропитки (4,5 кДж/моль) практически совпала с энергией активации вязкого течения меди (4,3 кДж/моль). Близкие зависимости получены [750] при пропитке карбида бора пористостью 10–25 % медно-алюминиевыми расплавами. Однако в работе [751] при пропитке алюминием образцы W_2C пористостью < 20 % растрескивались, хотя опыты вели при более низких температурах (1473–1573 К), чем в работе [750] (1573–1643 К). Только при пористости > 20 % автор работы [751] получал заготовки, пропитанные алюминием и силуминами. По-видимому, неодинаковая стойкость образцов обусловлена различной технологией изготовления: в работе [750] их получали методом термопластического литья с последующим отжигом, а в работе [751] – спеканием в вакууме и отжигом.

Авторы работ [749–754] изучили влияние углерода, кислорода и серы, растворенных в железе, на скорость проникновения в пористые образцы из карбидов вольфрама, хрома,

титана. Технология изготовления образцов, их размеры и методика определения глубины пропитки были такими же, как и в работе [743]. Опыты вели, в основном, при 1823 К. Пропитка различных материалов изученными расплавами (рис. 10.6, 10.7, 10.8) осуществляется в вязком режиме, однако в начале процесса (до 1 мм), в отличие от предыдущих работ, выявлено отклонение от квадратичной зависимости $l^2 = k\tau$, свидетельствующее о заметной роли кинетического торможения. На начальной стадии авторы утверждают смешанный вязко-кинетический режим.

Введение в железо кислорода и серы, обладающих высокой капиллярной активностью, обуславливает заметное замедление процесса в вязком режиме и слабо влияет на ход начальных стадий (см. рис. 10.6 и 10.7). Последнее обусловлено тем, что в кинетическом режиме расплав перемещается под действием неуравновешенной силы $\Delta\sigma$ на периметре смачивания, а эта сила изменяется слабо, так как капиллярная активность компонентов на границе с газом и с твердой поверхностью близки между собой. По мере повышения концентрации углерода в железе скорость пропитки снижается (см. рис. 10.8) вследствие уменьшения σ_2 и $\cos\psi$. В частности, константа скорости пропитки релита при 1823 К, входящая в

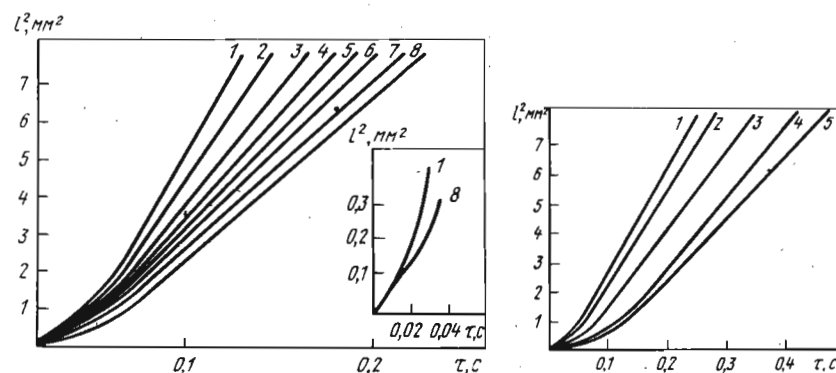


Рис. 10.7. Кинетические кривые пропитки образцов из карбида вольфрама (фракции 0,2 мм) расплавами Fe–S при 1823 К: 1 – 0,002; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,10; 5 – 0,20; 6 – 0,30; 7 – 0,40; 8 – 0,50 % S

Рис. 10.8. Кинетические кривые пропитки расплавом Fe + 4 % C образцов из карбида вольфрама (фракции 0,2 мм) при температурах: 1923 (1); 1823 (2); 1673 (3); 1523 (4); 1473 К (5)

уравнение $l^2 = kt$, снижается с 25,4 до 9,6 см²/с, и, соответственно, угол смачивания возрастает с 5 до 29°, когда содержание углерода в сплаве увеличивается от ничтожных долей до 4%. Для сплава ВК8 константа k при этом уменьшается с 23,2 до 9,9 см²/с, а угол ν возрастает с 16 до 48°. Угол смачивания карбида титана увеличивается с 51 до 82°, что соответствует снижению $\cos \nu$ в шесть раз и уменьшению скорости растекания со 125 до 50 см/с. При 4,0% С $\nu = 90^\circ$ и образцы из TiC самопроизвольно не пропитываются. Наряду с общим снижением скорости с увеличением содержания углерода в железе возрастает продолжительность смешанного вязко-кинетического режима.

С повышением температуры (рис. 10.9) скорость проникновения возрастает и снижается доля кинетического торможения. Энергия активации пропитки чистым железом близка к энергии активации вязкого течения. Для сплавов Fe–C такого соответствия не наблюдается, поскольку с перегревом расплава от 1523 до 1823 К угол смачивания им карбида вольфрама уменьшается с 76 до 69° и соответственно $\cos \nu$ возрастает примерно в два раза.

Увеличение эффективного радиуса пор (рис. 10.10) сопровождается повышением скорости пропитки. Значения скоростей, рассчитанные авторами работы [752] по уравне-

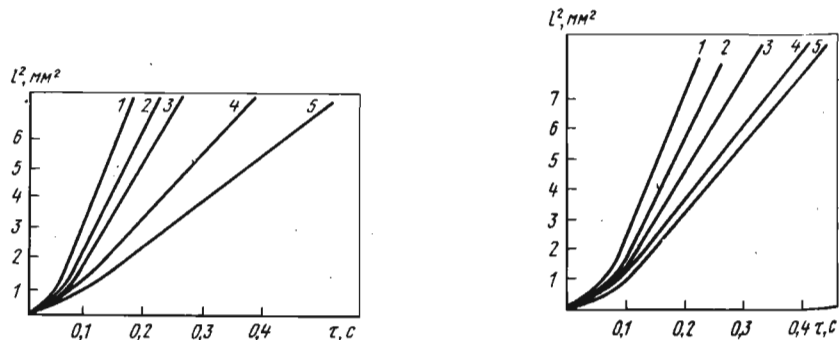


Рис. 10.9. Кинетические характеристики проникновения расплава Fe + 4% С при 1823 К в образцы из карбида вольфрама фракций 0,63 (1); 0,4 (2); 0,2 (3); 0,1 (4); 0,063 (5) мм

Рис. 10.10. Кинетические характеристики пропитки расплавами Fe–С пористых образцов из сплава Ti5K6 (фракция 0,2 мм) при 1823 К и содержаниях углерода 0 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4) и 4% (5)

нию (10.29) для ряда систем с точностью до 15%, согласуются с экспериментальными. В.И.Костиков и соавторы изучили смачиваемость графита различных марок расплавами системы Si–Fe–Mo и пропитку ими пористого графита различных марок [755]. Для Fe–Si при 1923 К контактные углы быстро уменьшались и за 20 с приближались к 0. С повышением содержания молибдена процесс замедлялся. Параллельно определена глубина пропитки этими расплавами графита с открытой пористостью 21–27% и различными размерами пор (1,8–7,3 мкм и др.). Выявлен максимум глубины пропитки при 5% Мо в расплаве. С увеличением среднего радиуса пор и открытой пористости глубина проникновения расплава возрастала, достигая 24 мм в графите марки ПРОГ-2400. Несоответствие уравнению (10.5) обусловлено, по-видимому, отсутствием равновесия на периметре смачивания.

При изучении скоростей пропитки графита титаном и другими металлами [756–757] интенсивное взаимодействие фаз приводит к формированию карбидов, в результате чего повышается вязкость расплавов, изменяются условия смачивания и происходит закупорка пор, сильно осложняющие кинетический анализ пропитки. Учет возрастания вязкости по мере продвижения расплава привел [756] к зависимости, описываемой не квадратичной параболой, а параболой более низкого порядка: $l^{23/13} = kt$. Этим уравнением авторы смогли описать опытные данные по пропитке пористого графита жидким титаном. По-видимому, другие осложняющие факторы в опытах [756] были несущественными. Изучение кинетики пропитки и выявление факторов, осложняющих течение, позволило [758–759] наметить пути регулирования скорости. В частности, обработка графита парами натрия при 973–1073 К или калия (573–773 К) существенно замедляет взаимодействие с ним титана и способствует повышению скорости пропитки. Таким образом, рассмотрение пропитки капиллярно-пористых тел металлами убеждает, что процесс протекает, в основном, в вязком режиме. Торможение на периметре смачивания, обуславливающее кинетический режим, иногда выявляется на начальных стадиях ($\tau \leq 0,1$ с).

Скорости пропитки оксидными расплавами огнеупорных оксидов изучали в связи с анализом процессов разрушения огнеупорных материалов шлаками, формирования агломерата, устранения пригара на отливках и при решении других вопросов. Большинство измерений выполнено методом, использующим непрерывную запись электрического сопротивления образца, контактирующего с расплавом. Изучено влияние состава расплавов $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}-\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, вида огнеупорных материалов, их гранулометрического распределения и температуры на скорость продвижения фронта пропитки. В частности, в работах [760–762] изучено влияние оксидов железа в расплавах системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ на скорость пропитки образцов из оксида магния, корунда, кварца и хромомagneзита. Цилиндры диаметром 20 мм и высотой 35 мм готовили из увлажненной смеси дробленой плавленной магнезии или других материалов с добавлением для связки до 9 % огнеупорной глины. После 15-мин обжига при 1723 К они имели пористость $36 \pm 2\%$. Составы и свойства изученной системы приведены в табл. 10.3.

Расплавы 1–4 соответствуют квазибинарной системе $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, а 2, 5 и 6 – имеют практически постоянное отношение концентрации CaO к SiO_2 . Опыты вели в интервале температур 1473–1693 К. Результаты пропитки

Таблица 10.3. Свойства расплавов и энергии активации пропитки

Номер шла- ка	Состав шлага, %				σ , кДж/м ²	$\eta \cdot 10^2$, Па · с	E_η , кДж/моль	$E_{(\text{MgO})}$, кДж/моль	$E_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$, кДж/моль
	SiO_2	CaO	FeO	Fe_2O_3					
1	30	6,0	60,1	3,9	460	3,8	80	150	85
2	29,5	16,5	59,3	3,7	480	5,6	93	115	87
3	30,5	28,5	35,6	5,4	510	8,8	70	200($\leq 1280^\circ\text{C}$) 80($> 1280^\circ\text{C}$)	—
4	29,5	38,5	30	3,5	530	8,5	95	100	Не опр.
5	22	12	60,1	5,9	500	2,9	80	155	85
6	38,5	20	39,5	2,0	440	16,0	95	105	Не опр.

Примечание. σ – поверхностное натяжение при 1400 °С; η – вязкость при 1400 °С; E_η , $E_{(\text{MgO})}$ и $E_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$ – энергии активации вязкого течения, пропитки образцов из MgO и покрытых пленкой Fe_2O_3 , соответственно.

жидкими ортосиликатными системами при 1603 К приведены на рис. 10.11. Как и в металлических расплавах, во всех оксидных системах глубина проникновения расплавов со временем изменяется в соответствии с уравнением $l^2 = kt$. Константа скорости пропитки зависит от состава жидкой фазы, от материала огнеупорного оксида и экспоненциально возрастает с температурой. При равном содержании SiO_2 и при постоянном отношении концентраций CaO и SiO_2 она увеличивается с повышением доли оксидов железа в расплаве.

Скорости пропитки хромомagneзитовых и магнезитовых образцов расплавом 64,5 % FeO , 31,5 % SiO_2 и 4,0 % Fe_2O_3 при 1523–1673 К близки, а корундовых и кварцевых значительно меньше (табл. 10.4). Кажущаяся энергия активации процесса пропитки E хромомagneзитовых (65 кДж/моль) и кварцевых (60 кДж/моль) цилиндров практически совпала с энергией активации вязкого течения шлага $E_\eta = 65$ кДж/моль. Для магнезитовых (80 кДж/моль) она превысила величину E_η на 20 %, а для корундовых (250 кДж/моль) – оказалась больше почти в четыре раза, по-видимому, вследствие уменьшения угла смачивания при перегреве. В работах [741, 763] изучена пропитка различных огнеупорных материалов расплавами системы $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ при 1573–1823 К. В опытах применена та же методика определения скорости процесса по изменению сопротивления пропитываемого образца, только готовили эти образцы без глинистой связки. Порошки из оксида магния, хромомagneзита и циркона увлажняли 10 %-ным раствором MgCl_2 до 5 %, а из корунда – раствором AlCl_3 , сушили при 473 К и спекали соответственно при 1923, 1873, 1973 и 2173 К. Их пористость составляла 44–48 %. Изменение со временем высоты слоя, пропитанного фаялитом ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) передает рис. 10.12, а тефроитом ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) – рис. 10.13. И в этих системах при сравнительно невысоких температурах скорости проникновения расплавов в образцы из кварцевых и корундовых порошков оказываются гораздо меньшими, чем из магнезитовых и хромомagneзитовых. С повышением температуры (рис. 10.14) это различие уменьшается. Соответственно кажущаяся энергия активации пропитки изделий из Al_2O_3 и SiO_2 оказывается значительно большей, чем из плавленной магнезии.

Таблица 10.4. Константа скорости пропитки фаялитом различных материалов

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{см}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$
Магнезит								
1250	0,24	80	1250	0,26	65	1220	0,022	250
1260	0,26	80	1270	0,34	65	1280	0,057	250
1300	0,26	80	1360	0,40	65	1360	0,097	250
1390	0,43	80	1400	0,46	65	1410	0,28	250
Хромомagneзит								
1250	0,24	80	1250	0,26	65	1220	0,022	250
1260	0,26	80	1270	0,34	65	1280	0,057	250
1300	0,26	80	1360	0,40	65	1360	0,097	250
1390	0,43	80	1400	0,46	65	1410	0,28	250
Песок кварцевый								
1260	0,030	60	1260	0,030	60	1260	0,030	60
1300	0,033	60	1300	0,033	60	1300	0,033	60
1380	0,037	60	1380	0,037	60	1380	0,037	60
1400	0,042	60	1400	0,042	60	1400	0,042	60

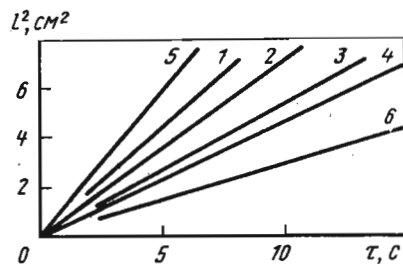


Рис. 10.11. Влияние состава оксидного расплава на скорость проникновения в образцы из оксида магния при 1600 К (цифры у линий соответствуют номерам шлаков, содержащих оксиды), %:

Шлак	SiO_2	CaO	FeO	Fe_2O_3
1	30,0	6,0	60,1	3,9
2	29,5	16,5	50,3	3,7
3	30,5	28,5	35,6	5,4
4	29,5	38,5	30,0	3,5
5	22,0	12,0	60,1	5,9
6	38,5	20,0	39,5	2,0

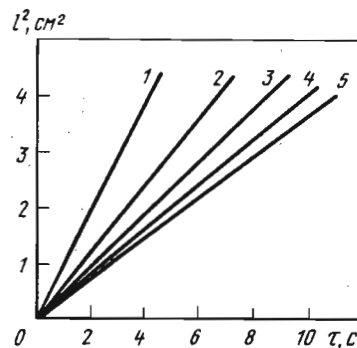


Рис. 10.12. Интенсивность проникновения фаялита в образцы из оксидов магния при 1623 К в размерах зерен, мм:
1 — $(-315)+0,40$; 2 — $(-0,25)+315$; 3 — полидисперсный; 4 — $(-0,16)+0,25$; 5 — 0,05

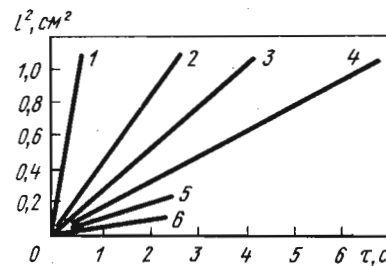


Рис. 10.13. Влияние материала пористого тела (фракции 0,05 мм) на константу скорости пропитки расплавом тефронита при 1673 К:
1 — хромомagneзит; 2 — обожженный брусит; 3 — оксид магния; 4 — циркон; 5 — корунд; 6 — кварц

Рис. 10.14. Температурная зависимость константы скорости пропитки расплавом тефронита образцов из брусита (1), циркона (2); плавленной магнезии фракции $(-0,1315)+(+0,40)$ мм (3); полидисперсной (4); фракции 0,05 мм (5); электрокорунда (6); кварца фракции 0,05 мм (7)

В опытах [760] также выявлено, что с увеличением размера зерен порошков константа скорости пропитки возрастает. Рисунок 10.15 иллюстрирует это влияние на примере пропитки магнезитовых образцов расплавом 73,3 % FeO, 5,2 % Fe₂O₃, 21,5 % SiO₂. Если размеры пор достаточно велики, то на скорость пропитки начинает влиять и гравитация. Исследования [764, 765] показали, что в изученных оксидных системах влиянием гравитации нельзя пренебрегать, когда размеры зерен порошков, из которых прессуют образцы, достигают $\geq 0,6$ мм. В модели четочных капилляров скорость пропитки с учетом силы тяжести описывается урав-

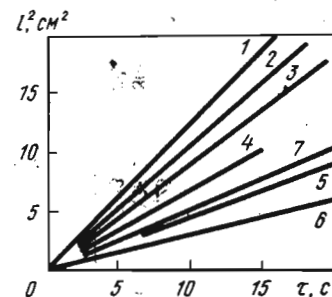


Рис. 10.15. Изменение со временем глубины пропитки образцов из MgO расплавом состава 21,5 % SiO₂; 73,3 % FeO; 5,3 % Fe₂O₃ при 1623 К при размерах зерен, мм:
1 — 0,63; 2 — $(-0,40)+0,63$; 3 — $(-0,315)+0,40$; 4 — $(-0,215)+0,315$; 5 — $(-0,18)+0,25$; 6 — $(-0,10)+0,18$; 7 — полидисперсный

нением (10.18). Это уравнение позволяет оценить соотношение между первым членом, обусловленным капиллярными силами, и вторым — силами тяжести для различных случаев при интересующих исследователя глубинах пропитки l .

В других системах, в которых углы смачивания невелики, например, при пропитке графитовых или металлических образцов стеклами [730, 767], шлаками или оксидной керамики металлами, при тех же глубинах продвижения расплава влияние гравитации скажется сильнее. Однако кинетические особенности пропитки в таких системах исследованы очень слабо.

Выявленные особенности пропитки различных материалов оксидными расплавами удается истолковать, допустив, что в зависимости от свойств расплава и условий смачивания им твердой поверхности может изменяться режим процесса. Когда скорость пропитки лимитируется вязким течением расплава в каналах пористого материала, успевает установиться практически равновесный угол смачивания, который для оксидных систем близок к 0, константа скорости пропитки очень близка к рассчитанной по уравнению (10.19). В этих системах кажущаяся энергия активации пропитки близка к энергии активации вязкого течения (образцы из порошков хромагнетита, магнезии, а при высоких температурах и из других материалов).

Слишком малые скорости пропитки корундовых образцов по сравнению с рассчитанными по уравнению (10.18) и высокие значения кажущейся энергии активации позволяют допустить, что угол натекания расплава при низких температурах велик. По мере прогрева системы он уменьшается, а $\cos \nu$, соответственно, возрастает, вследствие чего константа скорости пропитки увеличивается с температурой интенсивнее, чем снижается вязкость. Отмеченная особенность свойственна таким системам, в которых скорость пропитки лимитируется смачиванием твердой поверхности жидкой фазой. Из рассмотренных выше к ним, по-видимому, можно отнести пропитку образцов из корундового порошка. Высокие значения кажущейся энергии активации пропитки по сравнению с E_η возможны и в режиме вязкого течения, если угол смачивания существенно уменьшается с повышением температуры. Однако в оксидных системах равновесные значения ν невелики (см. гл. 8).

Рассмотренные особенности пропитки позволяют наметить рациональные пути изменения скорости процесса. При малых углах смачивания в режиме вязкого течения константу скорости пропитки можно изменить прежде всего, повышая или понижая вязкость расплава путем изменения температуры или введения соответствующих добавок. При высоких значениях углов натекания целесообразно в первую очередь изменять скорость и полноту смачивания. В частности, покрытие зерен корунда пленкой фаялита [761] толщиной 1–2 мкм путем добавления к порошку пудры позволило повысить скорость пропитки при различных температурах в два–шесть раз и снизить кажущуюся энергию активации с 250 до 120 кДж/моль. При такой обработке в 4,5 раз возрастает скорость пропитки кварцевых образцов, только величина E осталась прежней. Покрытие зерен оксида магния пудрой фаялита и оксида железа Fe_2O_3 [761] сопровождалось заметным повышением скорости пропитки при низких температурах и снижением кажущейся энергии активации до 70 кДж/моль. Двукратное ускорение пропитки имело место [766], когда зерна MgO связывали перед формовкой огнеупорной глиной (6 %) или жидким стеклом (5 %). Добавление фосфата магния вызывает интенсивное снижение скорости пропитки этими расплавами образцов из MgO и Al_2O_3 . В частности, интенсивность проникновения жидкого оксида железа в цилиндры из порошка магнезии фракции 0,315–0,40 мм при 1723 К снижается в семь раз при введении 5 % $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а интенсивность проникновения расплавов $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$ — в 2,7 раза [764]. Скорость пропитки образцов из Al_2O_3 , обработанных фосфатом магния, снижается при 1573 К в 2,5 раза. Во всех случаях выявляется прямая корреляционная связь между скоростями смачивания и пропитки.

Второй причиной, обуславливающей более низкие значения константы скорости пропитки зернистых материалов, по сравнению с рассчитанными по уравнению (10.19), является растворение зерен пористого материала в расплаве и соответствующее изменение свойств последнего. Самую высокую скорость растворения в обсуждаемых системах имеет кварц. В расплаве, близком к ортосиликату железа, она при 1673 К составляет 40 мг/см² [768–769] и оказывается в 5–7 раз большей, чем для корунда и в 10–15 раз большей, чем для

магнезии. Диоксид кремния, переходящий в расплав во время пропитки, вызывает существенное повышение вязкости струек, проникающих в кварцевый образец. С повышением температуры возрастает скорость растворения, а, следовательно, и содержание SiO_2 в струйках, вследствие чего интенсивность пропитки нарастает сравнительно слабо.

Авторы работы [770] определили скорости пропитки образцов из плавной магнезии, электрокорунда, кварца, высокоглиноземистого шамота, мелкозернистого графита и карбида кремния соевым расплавом 30 % NaCl , 47 % KCl , 23 % Na_3AlF_6 , применяемым в качестве флюса при получении сплавов на алюминиевой основе. Образцы готовили из моно- и полидисперсных порошков. Опыты вели при 1023–1123 К. Во всех случаях выявлена квадратичная зависимость $I^2 = kt$, свидетельствующая, как и в других системах, о вязком торможении процесса. Основные количественные характеристики процесса приведены в табл. 10.4. Интенсивность пропитки снижается при переходе от магнезита к электрокорунду, кварцу и далее — к шмоту, карбиду кремния и графиту. Скорости проникновения в образцы из высокоглиноземистого шамота и графита оказались соответственно в четыре и восемь раз меньшими, чем в образцы из оксида магнезия. С

Таблица 10.4. Характеристики пропитки различных образцов соевым расплавом 30 % NaCl , 47 % KCl , 23 % Na_3AlF_6 при 1073 К

Материал образцов	Фракция, мм	Константа скорости k , $\text{см}^2/\text{с}$
Плавная магнезия	0,4–0,2	1,78
Электрокорунд	0,4–0,2	0,66
Кварц	0,4–0,2	0,60
Карбид кремния	0,4–0,2	0,35
Графит	0,4–0,2	0,23
Высокоглиноземистый шмот	0,63–0,4	0,98
	0,4–0,2	0,45
	0,2–0,16	0,36
	0,16–0,1	0,29
	0,1–0,063	0,21
	Полидисперсная	0,19
Высокоглиноземистый шмот с добавлением:		
	жидкого стекла	0,80
	глины	0,66
	фосфата магнезия	0,46
	фосфата алюминия	0,25

увеличением эквивалентного диаметра частиц от 0,081 до 0,51 мм константа скорости возросла с 0,21 до 0,98 $\text{см}^2/\text{с}$. Скорость пропитки образцов из полидисперсных порошков близка к скорости пропитки из мелкой фракции. Добавление к шмоту глины и жидкого стекла сопровождалось увеличением скорости пропитки, а введение фосфатов алюминия и магнезия — ее снижением. Добавление к шмоту графита до 20 % вызывало уменьшение скорости в 8,2 раза, а дальнейшее его повышение практически не влияло на скорость. Пропитка шмотно-графитовых образцов каменно-угольной смолой с последующим отжигом при 1173 К сопровождалось снижением открытой пористости с 43 до 22 % и уменьшением константы скорости пропитки с 0,023 до 0,004 $\text{см}^2/\text{с}$, т.е. почти в 5,5 раз. С повышением температуры константа скорости возрастала по экспоненте с кажущейся энергией активации пропитки шмота 10,5 кДж/моль, близкой к энергии активации вязкого течения соли (8,4 кДж/моль). Кажущаяся энергия активации пропитки шмотно-графитовых образцов оказалась существенно большей вследствие относительно медленного смачивания этих изделий при низких температурах. Замедление процесса пропитки при переходе от магнезии к корунду и далее к кварцу коррелирует со снижением свободной энергии твердой фазы, а следовательно, и тянущего усилия на периметре смачивания.

10.5. Пропитка при наличии градиента температур

Во многих технологических процессах расплавы проникают в пористые материалы в изменяющемся температурном поле. Наличие градиента температур относительно слабо влияет на натяжение жидкости, но может существенно сказаться на ее вязкости. В системах с несовершенным смачиванием при перегреве уменьшается также краевой угол, а следовательно, возрастает тянущее усилие. В химически активных средах с повышением температуры возрастает скорость взаимодействия расплавов с твердой фазой, ведущая в одних системах к расширению каналов и изменению свойств жидкости, а в других — к формированию тугоплавких соединений и застыванию пор. Влияние отмеченных изменений на скорость пропитки можно предсказать, качественно зная физико-химические свойства контактирующих фаз. Непосредственное исследование неизотермической пропитки проведено в ряде работ [771, 772]. В частности, авторы работы [771] приблизительно рассмотрели изменение вязкости расплава при линейном изменении температуры по пути его движения $T = T_0(1 + \alpha I)$. Заменяя из этого равенства температуру в

* Фурман Е.Л. Создание и совершенствование технологий получения композиционных отливок на основе изучения капиллярного взаимодействия в литейной форме. Автореф. дис. докт. техн. наук. Свердловск. 1990.

экспоненциальной зависимости вязкости $\eta = \eta_0 \exp(E/RT)$, авторы для совершенного смачивания пришли к равенству

$$d\tau/dl = (4/\bar{R}\sigma_2) \int_0^{\bar{R}} \eta(x) dx. \quad (10.41)$$

где $\bar{R}$ — эффективный радиус пор. Разлагая при небольших относительных градиентах температуры экспоненту в ряд, после двукратного интегрирования они получили для синусоидальных четочных капилляров сходящийся ряд:

$$\tau = \frac{2,8 b^2 \eta_0 l^2}{R_2 \sigma} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} \gamma_m l^m \right],$$

где $\gamma_1 = -1/3\alpha a$; $\gamma_2 = \alpha^2/6(a + a^2/2)$; $\gamma_3 = \alpha^3/10(a + a^2 + a^3/6)$; $a = E/RT_0$. Пример, рассмотренный в работе [771], для пропитки пористых образцов из MgO оксидным расплавом при градиенте температур 150 К/см, показал, что коэффициенты γ_1 , γ_2 и γ_3 равны, соответственно, 0,2; 0,03 и 0,005. Следовательно, когда глубина пропитки невелика (2–3 см), то в разложении (10.41) можно ограничиться первыми двумя или тремя членами. Если расплав поступает в недостаточно прогретую пористую среду, то пристенные участки его могут затвердевать. В этом случае скорость пропитки будет определяться интенсивностью прогрета среды до температуры ликвидуса и, в связи с затруднениями продвижения периметра смачивания пропитки, описывается линейным законом $l = kt$.

Е.Л.Фурманом [749] рассмотрены кинетические особенности проникновения расплавов Fe—C, технических сталей и чугунов в пористые образцы из карбидов, вольфрама, титана и других материалов в неизотермических условиях. Холодный или нагретый до определенной температуры образец подводили к расплаву и следили за продвижением фронта пропитки. Автор отмечает во всех системах наличие инкубационного периода, связанного с прогревом образца. Даже, когда образец был нагрет до температуры ликвидуса расплава, пропитка в неизотермических условиях протекала медленнее, чем в изотермических, вследствие затрудненного теплообмена на периметре смачивания. Скорость проникновения расплавов Fe—C в изотермических условиях возрастала с повышением содержания углерода, а в неизотермических убывала вследствие снижения теплопроводности расплавов и более медленного прогрета.

Глава 11. СЦЕПЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ЖИДКИМИ МАНЖЕТАМИ

В природе и технике широко распространены системы, в которых дисперсные твердые частицы или газовые пузыри соединены прослойками (манжетами) жидкости. Приликая к частицам, жидкость искривляет мениск и, в зависимости от условий смачивания, стягивает или расталкивает их. Эти капиллярные силы существенно влияют на протекание многих технологических процессов и в значительной мере определяют качество готовой продукции. Из таких процессов достаточно назвать жидкофазное спекание порошков в металлокерамике и силикатной технологии, притяжение кусочков шихты в агломерационном и доменном процессах, укрупнение неметаллических включений в стали и их прилипание к

твердым поверхностям, сцепление частиц шликера между собой и с поверхностью изделий при нанесении защитных покрытий, чтобы стала очевидной актуальность исследований капиллярных сил. Однако в высокотемпературных системах они изучены слабо. В данной главе рассмотрены результаты работ, выполненных в последние годы.

11.1. Природа сил и их математическое определение

Исходное уравнение

Рассмотрим две сферические частицы, соединенные жидкой манжетой. При положительном смачивании частиц жидкостью ее мениск имеет отрицательную кривизну со стороны манжеты (рис. 11.1, а), а при отрицательном — положительную (рис. 11.1, б). В соответствии с этим в первом случае давление над искривленным мениском меньше давления внешней среды, а во втором — больше на величину

$$\Delta p = \sigma[(1/r_1) + (1/r_2)], \quad (11.1)$$

где Δp — лапласов перепад давления; r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности манжеты. Пониженное давление обусловит стягивание твердых частиц с силой $f_1 = \Delta p \omega$, где ω — площадь проекции поверхности раздела манжеты с твердой частицей на плоскость, нормаль которой совпадает с направлением силы. Наряду с силой f_1 Фишер [774] предложил учитывать вторую составляющую, обусловленную взаимо-

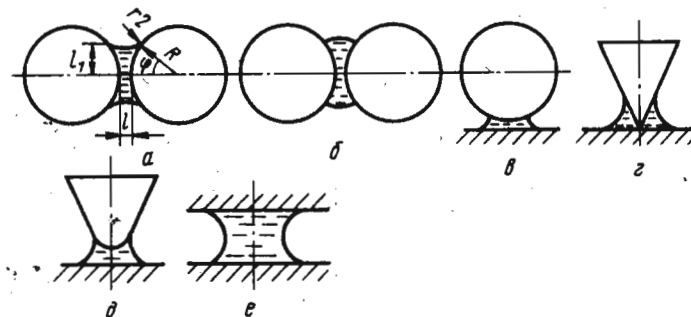


Рис. 11.1. Схема контакта различных частиц, разделенных жидкой манжетой: а, б — две сферы хорошо (а) и плохо (б) смачиваемые жидкостью; в — сфера-плоскость; г — конус-плоскость; д — оплавленный конус-плоскость; е — две плоскости

действием фаз по периметру смачивания и равную проекции на ось, соединяющую центры частиц, произведения поверхностного натяжения γ на периметр смачивания C : $f_2 = \gamma C \sin \alpha$. Таким образом, отвлекаясь от влияния гравитации и отождествляя поверхностное натяжение жидкости с ее поверхностной свободной энергией $\sigma_{1,3}$, обычно определяют капиллярную силу уравнением:

$$f_{\text{кап}} = f_1 + f_2 = -\Delta p \omega_{1,2} + \sigma_{1,3} C \sin \alpha, \quad (11.2)$$

из которого следует, что даже при выпуклом мениске (положительной кривизне $\Delta p > 0$) частицы могут стягиваться, когда второй член по абсолютной величине больше первого. Если $|\Delta p| \omega_{1,2} = \sigma_{1,3} C \sin \alpha$, то капиллярная сила равна 0. Только при $|\Delta p| \omega_{1,2} > \sigma_{1,3} C \sin \alpha$ проявляется расталкивание. В данном случае частицы, расходясь, придут в новое состояние равновесия или, когда манжета не сможет противостоять внешнему давлению, она разорвется.

Термодинамическое рассмотрение сил

В.А.Дерябиным [775–777] предложен термодинамический подход к определению капиллярных сил. Это позволило несколько уточнить уравнение (11.2). Смещая одну недеформируемую частицу относительно другой, находящейся с ней в равновесии, на расстояние dl и приравнивая работу обратимого изотермического смещения $-\delta A$ изменению свободной энергии dF жидкости, составляющей манжету, имеем:

$$-\delta A = dF = dG - d(V\Delta p), \quad (11.3)$$

где G — энергия Гиббса; V — объем жидкости. При постоянном давлении окружающей среды и неизменном объеме жидкости для капиллярной силы, противодействующей внешним воздействиям, имеем равенство:

$$f_{\text{кап}} = (-\delta A/dl) = (dG/dl) + V_1(dp_1/dl). \quad (11.4)$$

Расчленив энергию Гиббса на объемную $G^{(V)}$ и поверхностные $G^{(\omega_{ij})}$ составляющие и учитывая зависимость $G^{(\omega_{ij})}$ от величины поверхности раздела i -й и j -й фаз и от средней

кривизны $1/\bar{r}$ манжеты, имеем:

$$f_{\text{кап}} = \left[\frac{\partial G^{(V)}}{\partial p_1} \right]_T \frac{dp_1}{dl} + \sum_{ij} \left[\left[\frac{\partial G^{(\omega_{ij})}}{\partial p_1} \right]_{T, \omega_{ij}, \bar{r}} \frac{dp_1}{dl} + \left[\frac{\partial G^{(\omega_{ij})}}{\partial \omega_{ij}} \right]_{p, T, \bar{r}} \frac{d\omega_{ij}}{dl} + \left[\frac{\partial G^{(\omega_{ij})}}{\partial \left(\frac{1}{\bar{r}} \right)} \right]_{p, T, \omega_{ij}} \frac{d \left(\frac{1}{\bar{r}} \right)}{dl} \right] + V_1 \frac{dp_1}{dl}. \quad (11.5)$$

Используя очевидные равенства:

$$\left[\frac{\partial G^{(V)}}{\partial p_1} \right]_T = V_i; \quad \left[\frac{\partial G^{(\omega_{ij})}}{\partial p_1} \right]_{T, \omega_{ij}, 1/\bar{r}} = V^{(\omega_{ij})};$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial \omega_{ij}} \right]_{p, T, 1/\bar{r}} = \sigma_{ij}, \quad (11.6)$$

где σ_{ij} — удельная свободная энергия раздела i -1 и j -й фаз, можно для двух одинаковых частиц записать:

$$f_{\text{кап}} = 2V_1 \frac{dp_1}{dl} + \sum_{ij} V^{(\omega_{ij})} \frac{dp_1}{dl} + \sigma_{ij} \frac{d\omega_{ij}}{dl} + \left[\frac{\partial G^{(\omega_{ij})}}{\partial \left(\frac{1}{\bar{r}} \right)} \right]_{p, T, \omega_{ij}} \frac{d \left(\frac{1}{\bar{r}} \right)}{dl}. \quad (11.7)$$

Уравнение (11.7) является более общим, чем (11.2), так как учитывает возможные изменения площадей контакта при смещении частиц и зависимость поверхностей свободной энергии от кривизны поверхности раздела фаз. Отмеченные

особенности следует принимать во внимание прежде всего при анализе микродисперсных систем. В общем виде уравнение применимо к рассмотрению капиллярных сил при любых размерах манжет. В случае макроскопических систем объемами поверхностных слоев и зависимостью свободной поверхностной энергии от кривизны поверхности можно пренебречь, тогда

$$f_{\text{кап}} = 2V_1(dp_1/dl) + \sum_{ij} \sigma_{ij}(d\omega_{ij}/dl). \quad (11.8)$$

Заменяя далее

$$dp_1/dl = -\sigma_1 \left\{ d[(1/r_1) + (1/r_2)]/dl \right\}, \quad (11.9)$$

учитывая соотношение Юнга $\sigma_{2,3} - \sigma_{1,2} = \sigma_{1,3} \cos \nu$ и очевидное равенство $d\omega_{1,2} = -d\omega_{2,3}$, для взаимодействия двух одинаковых частиц можем записать:

$$f_{\text{кап}} = -2V_1 \sigma_{1,3} \frac{d[(1/r_1) + (1/r_2)]}{dl} + \sigma_{1,3} \left[\frac{d\omega_{1,3}}{dl} - 2 \cos \nu \frac{d\omega_{1,2}}{dl} \right]_{1/r}. \quad (11.10)$$

Здесь первый член определяет силу, создаваемую давлением Лапласа, а второй — изменение усилия на периметре смачивания при постоянстве этого давления. Даже уравнение (11.10), полученное для макроскопических систем, сводится к равенству (11.2) лишь при $\nu = \pi/2$, или $\cos \nu = 0$. Для других углов сила, обусловленная перемещением периметра смачивания, отлична от 0 [775]:

$$\sigma_{1,3} \cos \nu (d\omega_{1,2}/dl) = (\sigma_{2,3} - \sigma_{1,2})(d\omega_{1,2}/dl) \neq 0. \quad (11.11)$$

Эта сила не учитывается уравнением (11.2), хотя она в общем случае сказывается на взаимодействии частиц. Большая общность уравнений (11.7) и (11.10), по сравнению с уравнением (11.2), иллюстрировалась [776] на ряде примеров. Однако затруднения, связанные с априорной оценкой некоторых параметров $[d(1/r)/dl; d\omega_{ij}/dl; \sigma_{ij}]$ сдерживают

их применение для количественных расчетов, поэтому капиллярные силы в макроскопических системах обычно приближенно рассчитывают по уравнению (11.2).

Выявление формы мениска

Основная трудность при определении сил по уравнению (11.2) при известных параметрах смачивания состоит в отыскании кривизны поверхности. В большинстве работ ее оценивали приближенно, не уточняя истинной конфигурации мениска при различных углах смачивания и объемах манжеты. В 1952 г. Л.В. Радужевич [778–779] определил геометрические параметры мениска при конденсации паров в высокодисперсных системах в случае совершенного смачивания твердых частиц жидкостью. Автор показал зависимость кривизны мениска от относительного давления паров жидкости. При насыщении окружающей среды парами количество конденсированной жидкости в области контакта частиц оказывается наибольшим и зависит от их формы и размеров. Мениск в этом случае соответствует поверхности нулевой кривизны ($\Delta p = 0$) — катеноиду. При меньших относительных давлениях ($\Delta p < 0$) поверхность мениска представляет собой нодоид. Геометрическая теория нодоидного мениска при неполном смачивании предложена Мелроузом [780]. Случай $\Delta p > 0$ не характерен для капиллярной конденсации и в работах [778–780] не рассматривался.

Точный расчет параметров мениска оказался очень сложным, поэтому большое распространение получили различные модели приближенного отыскания перепада давлений. В простейшей из них (тороидальной) истинный контур границы раздела аппроксимируют [781–784] частью дуги постоянной кривизны и считают один из главных радиусов r_2 равным радиусу этой дуги, а второй — r_1 — половине толщины манжеты в ее наиболее узком (для выпуклой манжеты — наиболее широком) сечении; определяют перепад давлений Δp для определенного участка, принятого моделью мениска, и сохраняют его постоянным для всей манжеты, хотя в действительности тороидальная поверхность не обладает постоянной кривизной.

Используя эту модель, авторы работы [783] рассмотрели контакт сферы с плоскостью при небольших количествах жидкости. Допуская, что $r_1 \gg r_2$ и пренебрегая малыми величинами, авторы рассчитали перепад давлений Δp по уравнению:

$$\Delta p = (\sigma/R) \left\{ [\cos \nu_1 + \cos(\varphi + \varphi_2)] / (1 - \cos \varphi) \right\}, \quad (11.12)$$

где ν_1 и ν_2 — углы смачивания жидкостью сферы и плоской частицы, соответственно; φ — угол между направлением результирующей силы и радиусом из центра сферы к линии ка-

сания ее поверхностью манжеты; R — радиус сферы. Наиболее полно тороидальная модель обсуждена в работах [785–787], авторы которых рассмотрели капиллярное сцепление двух сфер и конуса с плоскостью. Согласно геометрическим соотношениям, сила f , стягивающая две сферические частицы, определяется равенством

$$f = \sigma \pi R \sin \varphi \left\{ R \sin \varphi \left[(1/r_2) - (1/r_1) \right] + 2 \sin(\varphi + \nu) \right\}; \quad (11.13)$$

$$r_1 = R \sin \varphi - [R(1 - \cos \varphi) + (l/2)] \times \\ \times \left\{ [1 - \sin(\varphi + \nu)] / [\cos(\varphi + \nu)] \right\}; \quad (11.14)$$

$$r_2 = [R(1 - \cos \varphi) + (l/2)] / \cos(\varphi + \nu), \quad (11.15)$$

где l — расстояние между сферами, рассчитали зависимость силы сцепления двух сфер от расстояния и показали, что различное смачивание жидкостью твердых частиц не только влияет на максимальную силу, но и существенно изменяет ее зависимость от расстояния. Позднее в работе [788] применена тороидальная модель для расчета сил, стягивающих частицы различной формы (сфера, конус, оплавленный конус, усеченный конус) с плоскостью. В частности, при контакте сферы с плоскостью, однако смачиваемых жидкостью, уравнение (11.8) остается в силе, только для радиусов кривизны из геометрических соотношений, имеем:

$$r_2 = [R(1 - \cos \varphi) + l] / [\cos \nu - \cos(\varphi + \nu)]; \quad (11.16)$$

$$r_1 = R \sin(\varphi + \nu) \left\{ \cos \nu - [\sin \nu / \operatorname{tg}(\varphi + \nu)] \right\} - \\ - r_2 [1 - \sin(\varphi + \nu)]. \quad (11.17)$$

Если угол смачивания жидкостью плоской поверхности равен ν_1 , а сферической — ν_2 , то последний множитель уравнения (11.17) запишется как $2 \sin(\varphi + \nu_2)$, и в выражение r_1 всюду войдет вместо ν угол ν_2 , а радиус кривизны r_2 определится равенством:

$$r_2 = [R(1 - \cos \varphi) + l] / [\cos \nu_1 - \cos(\varphi + \nu_2)]. \quad (11.18)$$

При контакте конуса с плоскостью (рис. 11.1, з), однако смачиваемых жидкой фазой ($\nu_1 = \nu_2 = \nu$), сила:

$$f = \sigma \pi a \left\{ a \left[(1/r_2) - (1/r_1) \right] + 2 \cos \nu (\alpha - \nu) \right\}, \quad (11.19)$$

а радиусы кривизны:

$$r_1 = a - \left\{ (l - a \operatorname{ctg} \alpha) [1 - \cos(\alpha - \nu)] / [\cos \nu + \sin(\alpha - \nu)] \right\}; \quad (11.20)$$

$$r_2 = (l + a \operatorname{ctg} \alpha) / [\cos \nu + \sin(\alpha - \nu)], \quad (11.21)$$

где a — радиус периметра смачивания конуса; α — угол между высотой конуса и его образующей. При $l=0$ и $\nu=0$ уравнения (11.8), (11.9) становятся тождественными полученным ранее. Сила сцепления усеченного конуса с плоскостью (см. рис. 11.1, д) при совершенном смачивании ($\nu=0$) и нулевом зазоре ($l=0$) определяется выражением:

$$f = \sigma \pi r_0 \left\{ K^2 r_0 \left[(1/r_2) - (1/r_1) \right] + 2 K \cos \alpha \right\}, \quad (11.22)$$

где r_0 — радиус сечения среза конуса; $K = a/r_0$ — относительная величина манжеты. Главные радиусы кривизны в этом случае:

$$r_1 = r_0 K + r_0 \left\{ (K - 1)(\cos \alpha - 1) / [\operatorname{tg} \alpha (1 + \sin \alpha)] \right\}; \quad (11.23)$$

$$r_2 = r_0 \left\{ (K - 1) / [\operatorname{tg} \alpha (1 + \sin \alpha)] \right\}. \quad (11.24)$$

При контакте оплавленного конуса (т.е. имеющего сферическую вершину) с плоскостью в случае малого количества заземленной жидкости ($a < R_0 \cos \alpha$, где a — радиус периметра смачивания конуса; R_0 — радиус оплавления вершины;

α — угол между образующей и осью конуса) сила f находится из уравнения (11.13). При большой толщине манжеты ($a > R_0 \cos \alpha$) она определяется равенством (11.22), в котором

$$r_0 = R_0[(1 - \sin \alpha)/\cos \alpha]. \quad (11.25)$$

Если в результате плавления возрастает зазор между частицами, то сила сцепления монотонно уменьшается независимо от количества жидкости. Другое приближение описано несколько раньше Круером [789]: он уподобил поверхность манжеты, стягивающей две соприкасающиеся сферы, гиперболоиду вращения и для различных количеств жидкости (вплоть до нулевого перепада давлений) получил совпадение своих результатов с точным расчетом параметров нодоидного мениска в пределах 1%. В 1966 г. Майером и Стоувом [790] существенно улучшена и тороидальная модель мениска при контакте двух сфер. Используя уравнение (11.4), они связали дифференциальными зависимостями объем манжеты и площадь ее поверхности, которые выразили в функциях углов ν , φ и размера сфер. Не отыскивая радиусов кривизны, авторы выразили перепад давлений $\Delta p = \sigma(dV/d\omega)$. Полученное ими выражение также позволило уменьшить отклонения модельного расчета от точных значений до 1%. Обе рассмотренные модели (Круера и Майера—Стоува) применялись для расчета параметров контура манжеты между двумя соприкасающимися сферами. Силы сцепления частиц при этом не обсуждались. Попытка определения силы капиллярного притяжения двух сфер с использованием точного математического аппарата была предпринята Гиллесли и Сеттинери [791] в 1967 г., однако, избегая сложных расчетов, авторы свели нахождение перепада давлений к первой тороидальной модели.

Еще большие трудности представляет точный расчет параметров манжеты, учитывающий гравитацию. Обычно используют графический метод, описанный, например, для контакта сферы с плоскостью в работе [792]. Хотя авторам удалось при помощи графиков получить сравнительно высокую точность в вычислениях величины Δp , этот способ расчета дает результаты лишь для определенной пространственной ориентации системы твердых тел; при изменении положения частиц отно-

сительно вертикальной оси необходимы новые трудоемкие графические расчеты. Значительно проще определить силы сцепления частиц, разделенных газовой манжетой, когда система окружена несмачивающей жидкостью. В этом случае перепад давлений легко компенсируется соответствующим перемещением границы раздела манжеты с жидкостью, и мениск представляет собой катеноид. Расчеты для газовой манжеты проведены в работе [793], а для жидкой при неполном смачивании — в работе [794] при анализе укрупнения твердых оксидных включений в стали.

11.2. Методы экспериментального определения капиллярных сил

В большинстве работ определяли капиллярные силы при температурах, близких к комнатным. При этом для разделения двух частиц, соединенных манжетой, использовали маятниковый метод [795] или пружинные микровесы [796]. В частности, сравнительно простой и надежный прибор создан Ю.В.Найдичем, И.А.Лавриненко и Б.Я.Петришевым [785–786] (рис. 11.2). В нем исследуемые частицы с жидкой прослойкой подвешены на гибких нитях к ползунам, которые медленно раздвигаются до разрыва манжеты. Капиллярную силу определяют по горизонтальной составляющей реакции нитей в момент разрыва, зная массу частиц, длину маятника и расстояние между ползунами.

Применение этого метода для высокотемпературных измерений встречает определенные трудности, поэтому в нашей лаборатории для измерения капиллярных сил в расплавах Ю.А.Дерябиным и В.А.Дерябиным созданы другие установки. В одной из них [797, 798] также использован маятниковый ме-

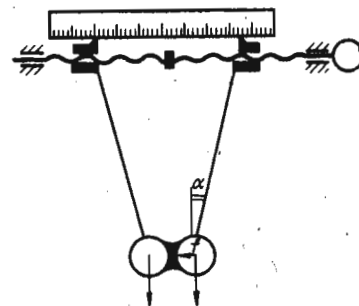


Рис. 11.2. Схема установки для измерения капиллярных сил при невысоких температурах

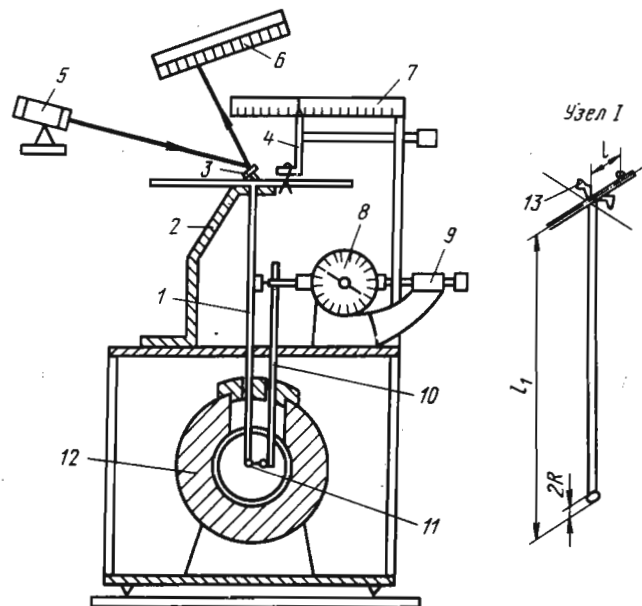


Рис. 11.3. Схема установки для определения сил сцепления твердых частиц манжетами расплавов:
1 — маятник с шариком; 2 — передняя стойка; 3 — зеркало; 4 — устройство для перемещения гусарика; 5 — подсветка; 6 — шкала для фиксации положения зайчика; 7 — линзика для определения положения гусарика; 8 — прибор для определения перемещений; 9 — микровинт; 10 — держатель со вторым шариком; 11 — манжета; 12 — печь; 13 — игольчатые опоры маятника

год (рис. 11.3); на конце жесткого Т-образного маятника, установленного на игольчатых опорах, крепится одна частица; другая — на этом же уровне перемещается горизонтально при помощи микрометрического винта в плоскости колебаний маятника. Жесткое закрепление частиц (вместо гибких нитей в предыдущем приборе) почти полностью исключило влияние конвективных потоков на надежность измерений. Силу, стягивающую частицу, определяли по отклонению маятника от вертикального положения в момент разрыва манжеты. Отклонение регулировали перемещением второй частицы, соединенной манжетой с первой, и фиксировали по показаниям микровинта или по отклонению зайчика. Недостатком прибора является то, что он не позволяет изучать зависимость силы от расстояния между частицами.

В другой установке [799] использован прибор с обратной

связью. В нем одна частица закреплена на подставке на уровне, соответствующем изотермической зоне печи (рис. 11.4). Другая на цепочке, например, из вольфрама, подвешена к коромыслу чувствительных микровесов, в качестве которых использован механо-электрический преобразователь Э-2Д1. Перед началом измерений верхнюю частицу приводили в контакт с расплавом и затем с каплей жидкости вводили в изотермическую зону печи над первой так, чтобы небольшим подъемом подставки привести последнюю в контакт с каплей. Вес верхней частицы с цепочкой и каплей механически компенсировался специальной пружиной, поэтому капиллярное усилие, производимое манжетой, определяли с высокой точностью. Находили его по силе тока, автоматически поддерживающего равновесие электрического моста, в одно из плеч которого включен электромагнит с сердечником, подвешенным к другому коромыслу микровесов.

Этот прибор обладает высокой чувствительностью и позволяет определять зависимость капиллярной силы от расстояния при любом смачивании жидкостью частиц. Экспери-

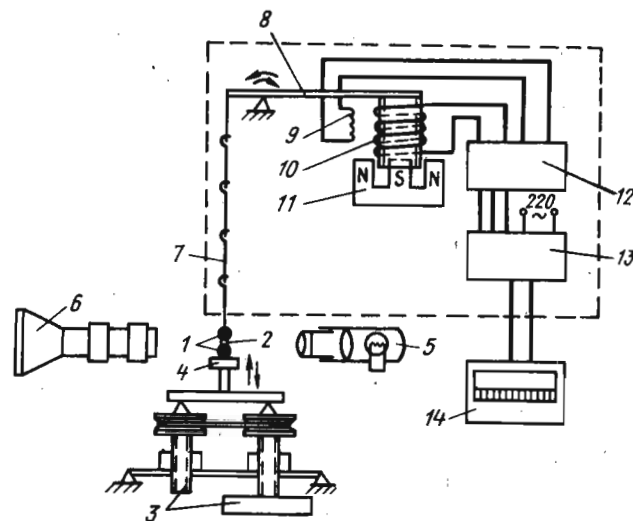


Рис. 11.4. Схема установки для измерения сил, стягивающих частицы манжетами расплавов:
1 — частицы; 2 — манжета; 3 — регулировочные винты; 4 — подставка; 5 — подсветка; 6 — фотоаппарат; 7 — цепочка; 8 — коромысло; 9 — неподвижная катушка; 10 — обмотка обратной связи; 11 — постоянный магнит; 12 — электронный генератор; 13 — блок питания; 14 — магазин сопротивлений

ментальная установка предусматривает работу в вакууме и в защитной атмосфере и позволяет изучать действие манжет из расплавленных металлов, солей и оксидов. Она пригодна также для определения прочности спекания частиц [800], для измерения поверхностного и межфазного натяжения расплавов [801–802] по величине капиллярных сил и для электрокапиллярных исследований на твердых и жидких электродах [803].

11.3. Экспериментальная проверка уравнений

Экспериментальная проверка уравнения (11.2) осуществлялась на низкотемпературных жидкостях неоднократно [785, 788, 791, 804, 805]. Отмечается, что для двух одинаковых сферических частиц, хорошо смачиваемых жидкостью, тороидальная модель с точностью до 2–4 % применима в достаточно широком диапазоне объемов манжеты. Этот вывод можно отнести и к симметричным частицам другой формы (два конуса, две плоские частицы и др.). Для несимметричных частиц (контакт сферы с плоскостью, конуса с плоскостью и др.) отклонение экспериментальных данных от расчетов по уравнениям (11.13), (11.19), (11.22) оказывается заметно большим даже для малых манжет. При увеличении объема манжеты расхождения возрастают, и, когда угол $(\varphi + \nu)$ начинает превышать для вогнутого мениска $\pi/2$, применимость тороидальной модели требует дополнительного анализа [788]. Угол φ можно рассматривать приближенно как характеристику относительного объема манжеты, то из этого следует, что по мере ухудшения смачивания (роста ν) уменьшается объем манжеты, для которой оправдано приближение тороидальной модели. В соответствии с уравнениями (11.2), (11.10) и следствиями из них для частиц различной формы (уравнения (11.13), (11.19), (11.22)) ухудшение смачивания при прочих равных условиях сопровождается уменьшением капиллярной силы. Особенно интенсивно она уменьшается при малых объемах манжеты. Последнее иногда даже качественно изменяет зависимость силы от расстояния между частицами: если при хорошем смачивании она монотонно уменьшается с увеличением зазора, то при углах ν , близких к $\pi/2$, первоначальное раздвижение частиц ведет к возрастанию силы,

которая, достигнув максимума при определенном расстоянии l , снова начинает уменьшаться.

Когда усилие на периметре смачивания мало, в сравнении с лапласовой составляющей ($f_2 \ll f_1$), то, согласно уравнениям (11.2) и (11.7), изменение капиллярной силы с расстоянием определяется простым равенством:

$$df_{\text{кап}}/dl = (\omega_{1,2}^2/2V)\Delta p, \quad (11.26)$$

согласно которому для вогнутого со стороны жидкости мениска $\Delta p > 0$, интенсивность ее снижения пропорциональна квадрату проекции смоченной поверхности $\omega_{1,2}$, перепаду давления Лапласа Δp и обратно пропорциональна объему манжеты V . Для этого случая

$$df/dV = -(\omega_{1,2}/V)\Delta p = (1/\omega_2)(df/dl), \quad (11.27)$$

т.е. капиллярная сила с объемом манжеты уменьшается пропорционально проекции смоченной поверхности $\omega_{1,2}$, величине Δp и обратно пропорционально объему. Эти выводы также подтверждены экспериментально [805]. Для манжет большего размера, когда величина f_2 соизмерима с f_1 , соотношения (11.26) и (11.27) усложняются, а при определенных V производные df/dl и df/dV даже изменяют знак. При плохом смачивании жидкостью частиц ($\nu > \pi/2$) мениск со стороны манжеты — вогнутый, и обе производные df/dp и df/dV в уравнениях (11.26), (11.27) оказываются отрицательными, вследствие чего сила уменьшается с увеличением объема прослойки и с увеличением расстояния.

11.4. Капиллярные силы, создаваемые манжетами солевых и оксидных расплавов

К настоящему времени определены капиллярные силы, создаваемые манжетами расплавленных солей (KNO_3 , LiCl) боратов ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), алюмосиликатных расплавов ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$), а также жидких металлов (ртуть, серебро, медь, сплавы Fe—C). При хорошем смачивании частиц жидкостью, в соответствии с увеличением поверхностного натяжения, переход от молекулярных жидкостей к воде и

расплавам сопровождается возрастанием капиллярных сил. В частности, при ничтожном зазоре между двумя шариками диаметром 1–2 мм они составляют для небольших манжет из молекулярных жидкостей 0,2–0,4 мН (спирты, масла [786]), из воды – 0,8 мН [806], из солей – 1,0–1,7 мН [797], из боратов – 1,0–2,5 мН [807], из оксидных расплавов – 4,0–7,0 мН [798, 807].

Для приближенной оценки капиллярных сил в геометрически подобных системах (две сферы, сфера и плоскость, плоскость и конус и т.п.) выявляется следующее обобщение: при равных приведенных объемах (V/R^3) манжет из различных жидкостей, равных приведенных зазорах l/R и одинаковом смачивании приведенная сила ($f/\sigma R$) приблизительно одинакова.

Подчеркнем, что даже для небольших манжет, форма которых не искажена влиянием гравитации, это обобщение является приближенным, поскольку при прочих равных условиях с увеличением натяжения уменьшается кривизна мениска, нарушающая пропорциональная связь силы и натяжения. Однако оно позволяет без постановки опытов оценивать силы в системах, еще не исследованных, с точностью, обычно достаточной для технических расчетов.

Ниже рассматривается изменение капиллярных сил в различных системах с параметрами манжет. На рис. 11.5 видим, отмеченное выше, уменьшение силы с увеличением объема

прослойки, когда угол смачивания ν близок к нулю. Материалом шариков служил в первой системе молибден, поверхность которого предварительно не восстанавливали, во второй – сталь, в остальных – оплавленный кварц. На рис. 11.6 приведена аналогичная зависимость для манжет из расплава $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, стягивающих два молибденовых шарика ($R=0,2$ см) на расстояниях $l=0,1$ и $l=0,25$ мм [798]. Для всех составов при малых зазорах сила линейно уменьшается в зависимости от объема, точнее от параметра φ . С увеличением концентрации SiO_2 взаимодействие ослабляется, причем при малых объемах манжеты первые порции диоксида кремния влияют сильнее, чем при больших, о чем свидетельствует больший наклон кривой, соответствующей 20 % SiO_2 , по сравнению с последующими.

При увеличенном зазоре (рис. 11.6, б) характер зависи-

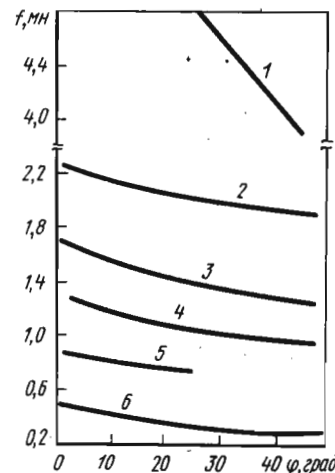


Рис. 11.5. Зависимость капиллярной силы, стягивающей два шарика ($R = 0,21$ см) от количества жидкости ($\nu = 0$): 1 – шлак состава 60 % SiO_2 , 40 % CaO (1803 К); 2 – расплав $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (1073 К); 3 – LiCl (933 К); 4 – KNO_3 (633 К); 5 – вода; 6 – масло (298 К)

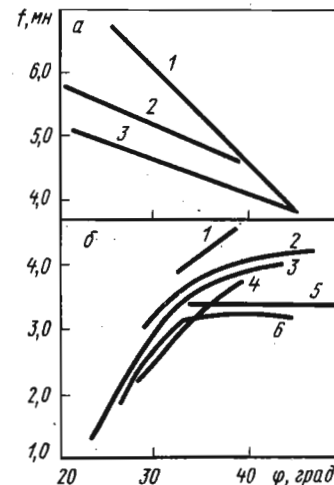


Рис. 11.6. Изменение силы сцепления частиц с объемом манжеты (φ) расплава мольного состава 40 % CaO , 40 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 при 1803 К и расстояниях $l=0,1$ (а) и $0,25$ мм (б); цифры у кривых 1–6 соответствуют мольной доле SiO_2 10–60 % 10, 20, 30...60 %

мости оказывается иным. Производная df/dV становится положительной и уменьшается с возрастанием V . В результате для шлака с 50 и 60 % SiO_2 , начиная с $\varphi \geq 35^\circ$, сила практически не зависит от объема манжеты. Сцепление сферических частиц с плоскими манжетами различных оксидных расплавов характеризует рис. 11.7 [798]. По значению силы эта система близка к предыдущим, однако с расстоянием они изменяются по иной зависимости, чем в случае двух сферических частиц. Последнее обусловлено прежде всего иной формой менисков.

В работе [808] изучено притяжение частиц агломерационной шихты (пористого агломерационного возврата, оксида кальция, графита, руды) манжетами оксидных расплавов, близких по составу к шорломиту и фаялиту. Величины сил и их изменение с параметрами манжет оказались близкими к рассмотренным выше. В частности, плохое смачивание графита обусловило слабое притяжение частиц. При равном объеме

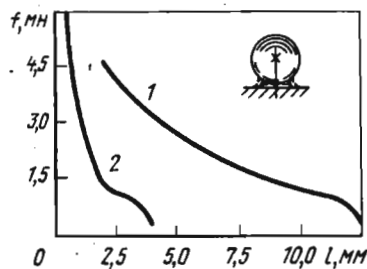


Рис. 11.7. Сила притяжения сферической и плоской частиц манжетами оксидных расплавов состава, %:
1 — 40 CaO; 40 SiO₂; 20 Al₂O₃; 2 — 2 FeO · SiO₂

манжеты сцепление частиц обожженной извести осуществляется с силой, в три-четыре раза большей, чем графитовых.

Наличие пор в частицах и неравновесность систем выявили и ряд особенностей: вследствие пропитки расплавом твердой фазы сила более сложно изменяется с расстоянием, чем это следует из модельных уравнений, растворение частиц в жидкости приводит не только к изменению расстояния, но и к изменению состава расплава, что вносит свои осложнения в анализ взаимодействия.

11.5. Капиллярные силы, создаваемые манжетами металлических расплавов

Притяжение металлических и оксидных частиц различной формы манжетами металлических расплавов иллюстрируют рис. 11.8 и 11.9. На первом из них приведены кривые, характеризующие сцепление металлических частиц расплавами меди, серебра, олова, полученные на установке (см. рис. 11.4) и ртути — на установке (рис. 11.2). Материалом твердых частиц служило железо, только в опытах со ртутью — золото. Форма частиц сферическая [768] или сфера с плоскостью [809]. Диаметр шариков составлял 4 мм. Опыты с манжетами расплавов проведены в герметичной печи в атмосфере гелия высокой чистоты с добавлением 6% H₂ для удаления оксидной пленки. Приведенный объем манжет $V/\pi R^3$ изменялся от 0,12 (кривые 1–3) до 0,03 (кривые 1'–2'). Характерной особенностью этих систем является хорошее смачивание расплавами твердых поверхностей. Контактные углы не превышали 13° и только у серебра при 1273 К достигли 30°, а при 1373 К также снижались до 10°. Как следует из результатов, приведенных на рис. 11.8, с уве-

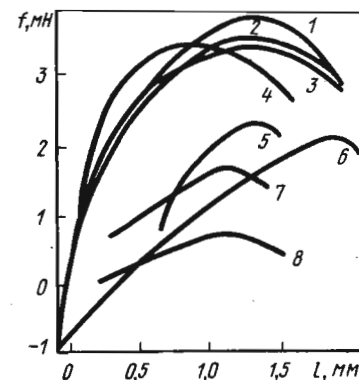
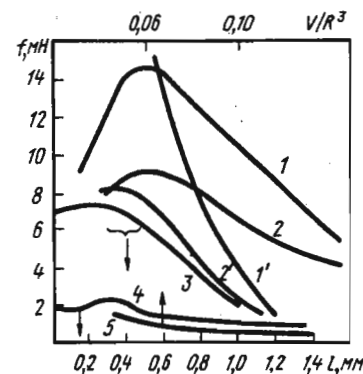


Рис. 11.8. Зависимость силы притяжения металлических частиц манжетами металлов от расстояния (1–4) и объема манжеты (5):
1, 1' — Cu (1373 К); 2, 2' — Ag (1273 К); 3 — Sn (893 К); 4 — Pb (1173 К); 5 — Hg (298 К); $V/\pi R^3 = 0,12$ (1–4) $V/\pi R^3 = 0,03$ (1', 2')

Рис. 11.9. Сцепление сферической и плоской корундовых частиц манжетами расплавов Fe—C (1853 К 1–4) и металлов никеля (1753 К) (5), кобальта (1773 К) (6), меди (1373 К) (7), серебра (1273 К) (8), при содержаниях углерода 0 (1); 0,36 (2); 1,0 (3); 3,7% (4), значениях ν 85° (1), 83° (2); 100° (3); 105° (4); 110° (5); 117° (6); 105° (7); 130° (8)

личением расстояния между частицами стягивающее усилие возрастает и, достигнув максимума, начинает снижаться. С увеличением объема манжеты кривые смещаются в область больших усилий и при раздвижении частиц идут более полого. В соответствии с выводами раздела 11.1 при равном размере зазора капиллярное усилие возрастает с повышением поверхностного натяжения расплава, формирующего манжету, и снижением контактного угла. При небольших зазорах между частицами кривые имеют максимумы. Их появление обусловлено тем, что исходная кривизна относительно большой манжеты невелика вследствие покрытия расплавом шарика. При разведении частиц внешний радиус кривизны манжеты сначала уменьшается, а затем начинает возрастать. Выявленные зависимости качественно согласуются с выводами раздела 11.1 и, в частности, с уравнением (11.26). При хорошем смачивании материала частиц расплавами перепад давления $\Delta p > 0$, поэтому сила притяжения уменьшается при раздвижении частиц. Поскольку вторая производная $d^2f/dl^2 > 0$, то кривые обращены вогнутостью вверх. Усилия, рассчитанные по уравнению (11.26), оказываются меньшими измеренных.

Расхождения обусловлены отчасти приближенностью описания мениска тороидальной моделью, особенно при больших расстояниях, но в большей мере искажением мениска гравитацией, а также взаимодействием расплавов с материалом частиц, вызывающим изменение объема манжеты, поступлением расплава в межзеренные промежутки.

Рис. 11.9 характеризует изменение капиллярных сил, стягивающих корундовые частицы (плоскую со сферической) манжетами металлических расплавов. Кривые 1–4 относятся к расплавам Fe–C, содержащим соответственно 0,0; 0,36; 1,0 и 3,7 % C, кривая 5 – к никелю, кривая 6 – к кобальту, кривая 7 – к меди, кривая 8 – к серебру. Плохое смачивание корунда металлами обусловило сравнительно малые значения сил (1–3,9 мН) при больших значениях поверхностного натяжения расплавов (до 1800 мДж/м²), возрастание усилия с увеличением расстояния до сравнительно больших значений (1–1,5 мм) и выпуклость кривых. Восходящие ветви вызваны проявлением отрицательного давления Лапласа. После достижения максимального значения капиллярной силы величина Δp изменяет знак, и лапласова составляющая начинает стягивать частицы. Максимальные значения силы оказываются тем большими, чем выше поверхностное натяжение расплава и чем лучше смачивание им частиц.

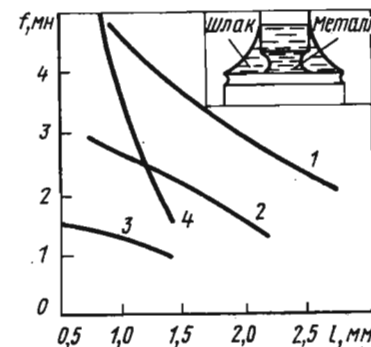
11.6. Притяжение частиц манжетами расплавов в жидкой среде

При анализе многих процессов интересно притяжение частиц манжетами, когда система находится в другой несмешивающейся жидкости. Например, сцепление твердых включений в жидкой стали прослойками оксидных расплавов влияет на скорость их агрегации и всплывания, сцепление карбидных частиц каплями чугуна в шлаках доменной печи, работающей на некоторых шихтах, затрудняет ведение процесса, стягивание поверхностей при пайке и сварке под слоем флюса до затвердевания припоя также в значительной степени определяется капиллярными силами. В работах [777, 798] рассмотрен случай притяжения сферической ($R = 0,15$ см) и плоской частиц манжетой расплава Fe–C, когда система находится в жидком шлаке 40 % CaO, 40 % SiO₂, 20 % Al₂O₃. Замена газовой фазы жидкой потребовала учета архимедовой

силы. Наряду с этим она влияет на межфазное натяжение $\sigma_{1,2}$ и на смачивание манжетой частиц, что отражается на форме манжеты, а следовательно на величине капиллярных сил. Обычно с переходом в жидкую среду значения σ уменьшаются, а смачиваемость ухудшается, что приводит к уменьшению стягивающей силы. В частности, для рассматриваемого случая переход к шлаку сопровождается ослаблением капиллярного взаимодействия, примерно на 30 %.

На рис. 11.10 приведена зависимость силы сцепления двух плоских молибденовых частиц манжетами серебра различного размера от расстояния между ними, когда система находится в шлаке указанного выше состава. Видно, что с увеличением зазора сила монотонно убывает, что характерно для положительного смачивания манжетой частиц ($\Delta p > 0$). На первый взгляд представляется необычным ослабление взаимодействия при уменьшении размера манжеты. Однако для контакта параллельных плоскостей с увеличением объема прослойки радиусы кривизны практически не изменяются, а площадь контакта возрастает. Происходит более плавное уменьшение силы с увеличением расстояния, когда система погружена в шлак (сравните наклон кривых 1–3 с наклоном кривой 4). Последнее обусловлено меньшей кривизной мениска вследствие более низких значений межфазного натяжения серебра со шлаком по сравнению с поверхностным на границе с газом. Технически интересно взаимодействие частиц, соединенных оксидной прослойкой в металлических расплавах. В работе [810] изучено притяжение торца цилиндрических стерженьков диаметром 2–3 мм плоской поверхностью при помощи шлаковой манжеты (по шихтовке) 40 % CaO,

Рис. 11.10. Изменение с расстоянием силы притяжения двух плоских частиц манжетами серебра в оксидном расплаве (1–3) и в гелии (4) при 1673 К и массе манжеты: 0,08 (1); 0,04 (2, 4); 0,02 г (3)



40 % SiO_2 , 20 % Al_2O_3 в олове, в меди при 1473 К, в расплаве Fe—C, а также манжетой рельсовой стали (0,75 % C; 0,95 % Mn; 0,38 % Si; 0,021 % P; 0,016 % S; 0,09 % Cr; 0,07 % Ni; 0,14 % Cu; 0,019 % Al), оксидной манжетой (42 % MnO; 38 % SiO_2 ; 20 % Al_2O_3) при 1723 К. Твердые частицы корундовые, только в опытах с оловом цилиндр был из молибдена. Масса оксидной прослойки в меди составляла 5,5 мг, в расплавах Fe—C, насыщенных углеродом, и в олове — 4,8 мг. Когда цилиндр с капелькой шлака подносили к плоской поверхности, капля до разрыва металлической прослойки заметно сплющивалась, и прибор фиксировал расталкивание частиц. После определенной выдержки пленка разрывалась, и манжета стягивала их с силой 6,5 мН в олове и в меди и 5,1 мН — в расплаве Fe—C_{нас}.

В изученных системах значения капиллярных сил, рассчитанные по уравнению (11.2), превысили измеренные экспериментально на 20–40 %. Однако при равных зазорах сила притяжения при сближении частиц оказалась несколько меньшей, чем при раздвижении (рис. 11.11), что обусловлено влиянием вязкости расплава, причем вязкое сопротивление возрастает с уменьшением зазора между частицами, т.е. с увеличением средней кривизны манжеты. При повторном сближении и разведении частиц сила больше, чем при первичном, что обусловлено лучшим смачиванием предварительно смоченной шлаком поверхности, чем исходной. В последующих опытах результаты совпадали с полученными при повторном

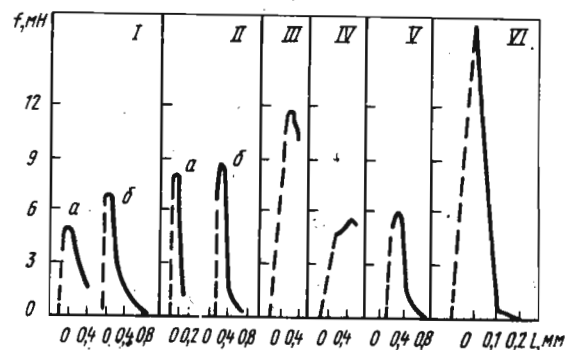


Рис. 11.11. Изменение с расстоянием силы притяжения корундовых частиц шлаковой прослойкой в металлических расплавах:
I–II — олова; III — меди; IV–V — Fe + C_{нас}; VI — стали

сближении. В рельсовой стали максимальная сила капиллярного сцепления частиц манжетой оксидного расплава оказалась слишком большой (16,5 мН), что обусловлено достаточно интенсивным растворением корунда в марганецсодержащем расплаве.

Если пересчитать капиллярные силы на размеры частиц, характерные для неметаллических включений в стали, то оказывается, что при размерах ~10 мкм они составляют 0,10–0,20 мН. Эти значения в ~10⁶ раз превосходят архимедовы силы, выталкивающие включения из расплава, и на порядок больше гидродинамических, которые могут действовать на конгломераты частиц, соединенных жидкими прослойками, при существующих в расплавах градиентах скоростей движения потоков. Завершая рассмотрение взаимодействия частиц через жидкие манжеты, заметим, что во всех изученных системах при одинаковых условиях смачивания капиллярные силы оказываются пропорциональными поверхностью или межфазному натяжению. Изменяя натяжения или условия смачивания расплавами твердых частиц, можно существенно регулировать эти силы. В системах, в которых одна из фаз является электролитом, можно существенно изменять кривизну мениска, а следовательно и капиллярные силы, не только изменением состава и температуры, но и поляризуя границу раздела манжеты со средой. В частности, изменение потенциала меди в шлаке CaO— SiO_2 — Al_2O_3 на 0,15 В позволило изменить капиллярную силу, с которой расталкиваются корундовые частицы, примерно на 30 %.

11.7. Капиллярное взаимодействие частиц, плавающих на поверхности жидкости

Системы из дисперсных частиц, плавающих на поверхности жидкости (рис. 11.12, 5), широко представлены в металлургической технологии: порошкообразные материалы, применяемые при продувке расплавленного металла, неметаллические включения на межфазных границах, корольки или капельки металла на поверхности солевого или шлакового расплава и др. Вследствие искривления мениска между частицами действуют силы, зависящие от поверхностных свойств контактирующих фаз и от геометрических параметров поверхности. Ве-

личина этих сил и их направление определяют распределение частиц на жидкой поверхности и скорости их укрупнения. Однако, ввиду сложной формы мениска, теоретический расчет капиллярных сил для этих случаев затруднен еще больше, чем стягивания манжетами. Ниже рассматриваются результаты экспериментального определения. Методика измерения сил близка к рассмотренной выше [799]. Одна частица при помощи вертикального стержня соединялась с коромыслом микровесов. Другая жестко закреплялась в тигле на поверхности жидкость-газ. Тигель с расплавом находился на вращающейся подставке. Исследуемую пару частиц смешали от центра подставки так, что последующий поворот тигля позволял регулировать зазор между ними.

Зависимость капиллярного притяжения двух кварцевых шариков ($R = 1,5$ мм), погруженных до экватора в воду или в касторовое масло, от расстояния между ними характеризуется кривыми 1 и 2 рис. 11.12, а. При сближении частиц усилие становится заметным на расстоянии ~ 4 мм и далее возрастает до 0,4 мН на поверхности воды и 0,2 мН — на поверхности масла. Отношение этих усилий соответствует двукратному превышению поверхностного натяжения воды (72 мДж/м^2) над натяжением масла ($36,4 \text{ мДж/м}^2$). Линии 3–5 (рис. 11.12) относятся к взаимодействию двух цилиндров (1,0 и 1,5 мм) и цилиндра с плоскостью на поверхности воды. Во всех случаях капиллярное усилие возрастает практически пропорционально радиусу частиц и монотонно увеличивается с уменьшением расстояния между ними. При незначительном зазоре ($l \rightarrow 0$) сила притяжения двух цилиндров радиусом 1,0 мм составляет 0,09 мН, а радиусом 0,15 мм — 0,12 мН (рис. 11.12). Притяжение цилиндра к плоской поверхности оказывается более существенным (0,17 мН).

Взаимодействие частиц на поверхности жидких металлов — железа и олова — в атмосфере водорода иллюстрирует рис. 11.13. В частности, притяжение цилиндрических частиц ($R = 1,5$ мм) из железа на поверхности жидкого олова (кривая 2) становится заметным на расстоянии 6 мм. При сближении сила плавно возрастает до 1,8 мН при $l \rightarrow 0$; смачивание железа оловом близко к совершенному.

При замене одной из частиц на графитовую, плохо смачиваемую оловом ($\nu \approx 130^\circ$), притяжение сменилось расталки-

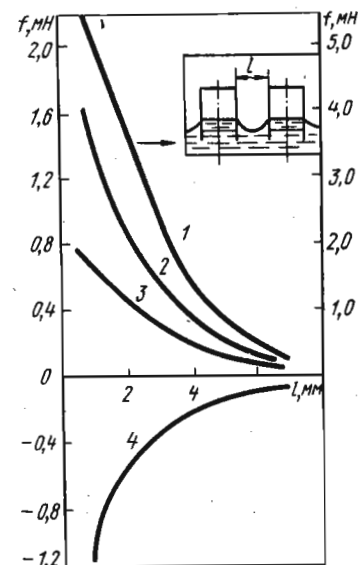
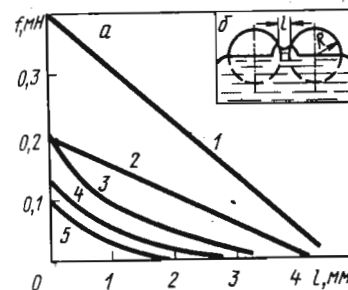


Рис. 11.12. Зависимость силы притяжения кварцевых частиц различной формы от расстояния на поверхности воды и касторового масла: 1, 3–5 — вода; 2 — касторовое масло; 3 — цилиндр ($R = 1,0$ мм) с плоскостью; 4–5 — два цилиндра $R = 1,5$ мм и $R = 1,0$ мм

Рис. 11.13. Зависимость силы взаимодействия цилиндрических частиц на поверхности расплавов от расстояния между ними: 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Fe} + 4,5\% \text{C})_{\text{ж}} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($R = 1,5$ мм); 2 — $\text{Fe}_{\text{ТВ}} - \text{Sn}_{\text{ж}} - \text{Fe}_{\text{ТВ}}$ ($R = 1,5$ мм); 3 — $\text{Fe}_{\text{ТВ}} - \text{Sn}_{\text{ж}} - \text{Fe}_{\text{ТВ}}$ ($R = 1,0$ мм); 4 — $\text{Fe}_{\text{ТВ}} - \text{Sn}_{\text{ж}} - \text{C}_{\text{ТВ}}$ ($R = 1,5$ мм)

ванием (кривая 4). При уменьшении зазора $l \rightarrow 0$ сила расталкивания достигла 1,3 мН. Капиллярное взаимодействие цилиндрических частиц из корунда на поверхности расплава $\text{Fe}-\text{C}$, содержащего 4,5 % C при 1823 К иллюстрирует кривая 1 рис. 11.13. Корунд плохо смачивается расплавом ($\nu \approx 140^\circ$). Интересно, что при плохом смачивании обеих частиц между ними действуют силы притяжения. Сила начала заметно проявляться с расстояния $l = 7$ мм и при $l = 1$ мм достигла 5 мН. Форма кривой, характеризующей возрастание силы с уменьшением расстояния, оказалась практически такой же, как и между частицами из железа на поверхности олова, с положительным смачиванием.

Таким образом, взаимодействие частиц, плавающих на поверхности жидкости, во многом подчиняется зависимостям, характерным для их притяжения жидкой манжетой, поскольку

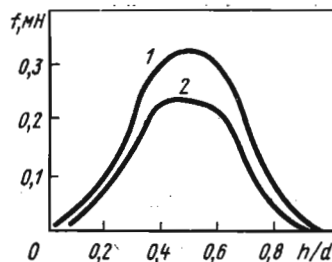


Рис. 11.14. Влияние глубины погружения сферических частиц ($R=1,5$ мм) в воду на силу притяжения между ними при значениях l , равных: 1 (1); 2 мм (2)

в обоих случаях силы определяются формой мениска. Однако на поверхности выявляются и особенности: здесь, в частности, существенно сказывается плотность жидкости, формирующей мениск. При малых плотностях возрастает величина капиллярного подъема жидкости, а вместе с ней интенсивнее возрастает величина поверхности жидкость-газ с уменьшением зазора, что соответствует более интенсивному возрастанию силы сцепления с уменьшением расстояния. Наиболее существенно влияние плотностей и поверхностных свойств расплавов сказывается на взаимодействии сферических частиц, так как с изменением глубины погружения и высоты мениска изменяется его кривизна и размер пятна смачивания. В частности, когда одинаковые шарики погружены наполовину в жидкость, то при смачивании, близком к совершенному, сила притяжения $f = \sigma \pi R$ оказывается вдвое меньшей стягивания этих частиц манжетой ($2\sigma \pi R$). При изменении глубины погружения h , когда мениск сходит с экватора, сила притяжения убывает, так как уменьшается кривизна мениска. На рис. 11.14 приведена зависимость силы взаимодействия сферических частиц от глубины их погружения при фиксированном расстоянии между центрами 4 и 5 мм. При различных размерах шариков ($R_1 < R_2$), погруженных до экватора, и малых объемах защемленной жидкости силу взаимодействия можно приближенно описать следующим равенством: $f = 2\pi R_1(2 - R_1/R_2)\cos \nu_1 \cos \nu_2$, в котором, в отличие от стягивания частиц жидкой манжетой, вместо суммы косинусов имеем их произведение. Капиллярные силы в расплавах для частиц размерами, не превышающими несколько мм, превосходят гравитационные, а при меньших размерах и гидродинамические, и их необходимо учитывать при анализе дисперсных систем в металлургии.

Приложение 1. Сводка основных уравнений, выражающих зависимость поверхностного натяжения растворов от состава и температуры

Номер уравнения	Уравнение	Автор, год публикации, источник
1	$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2$ (σ_1 и σ_2 — натяжения чистых компонентов; x_1 и x_2 — их молярные доли)	Volkman, 1882, [328]
2	$\sigma = (\sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2)R$ (R — отношение аддитивной к фактической плотности раствора)	W. Whatmough, 1902, [31]
3	$\frac{1}{\sigma} = \frac{x_1^2}{\sigma_1} + \frac{x_2^2}{\sigma_2} + \frac{x_1 x_2}{A}$ (A — константа)	Drucker, 1905, [153]
4	$\sigma = \sigma_1 - b \ln(ac_2)$ (a и b — эмпирические константы, c_2 — концентрации 2-го компонента, моль/л)	Szuskowsky, 1908, [99]
5	$\sigma = (\sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2)(1/V)$	R.R. Worley, 1914, [477]
6	$\sigma V^{2/3} = \sigma_1 x_1 V^{2/3} + \sigma_2 x_2 V^{2/3}$ (V , V_1 и V_2 — удельные объемы раствора и компонентов)	P.N. Pawlow, 1924, [329]
7	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega} \ln(1 - x_2) + A x_2^2$ (A — эмпирическая константа; ω — молярная поверхность раствора)	A.N. Frumkin, 1925, [100]
8	$\sigma = (\sigma_1 \sigma_2) / [\sigma_1 - (\sigma_1 - \sigma_2) x_2]$	K.M. Stachorsky, 1928, [272]
9	$\sigma = (\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3) / (\sigma_1 \sigma_2 x_3 + \sigma_2 \sigma_3 x_1 + \sigma_1 \sigma_3 x_2)$	Н.А. Трифонов, И.Ф. Тайков, 1940 [118]
10	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{a_1^q}{a_1} = \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{a_2^q}{a_2}$ (a_i и a_i^q — активности в объеме и в поверхностном слое)	J.A. Butler, 1932, [101]
11	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega_1} \ln(1 + b a_2)$ (b — эмпирическая константа)	J.A. Butler, 1932, [101]
12	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega_1} \ln(a_1 + \sum_{i=2}^k a_i \beta_i)$ $\beta_i = \frac{x_i^q}{x_i} \frac{a_1}{a_i} = \frac{\gamma_i^q}{\gamma_i} \times$ $\times \exp \left\{ \frac{[(\mu_i^q)^\omega - \mu_i^q] - [(\mu_1^q)^\omega - \mu_1^q]}{RT} \right\}$	J.A. Butler, 1932, [101]

Номер уравнения	Уравнение	Автор, год публикации, источник
13	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega} \ln \frac{x_1^\varphi}{x_1} - \frac{Q_{1,2}m}{\omega} x_2^2 + \frac{Q_{1,2}l}{\omega} [(x_1^\varphi)^2 - x_1^2]$ ($Q_{1,2} = \Delta H/(x_1x_2)$; l и m — доли контактов молекул друг с другом в монослое и с молекулами следующего слоя раствора)	Е.А.Гуггенгейм, 1940, [93]
14	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[1 + F_2 \left(\frac{1}{c_2} - 1 \right) \right];$ $\omega_1 = \omega_2 = \omega; F_2 = \exp \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right]$	А.А.Жуховицкий, 1943, [102]
15	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{a_1^\varphi}{a_1} = \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{a_2^\varphi}{a_2}$ $\frac{a_1^\varphi}{(a_1^\varphi)^\beta} = \frac{a_1}{a_2} \exp \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right]; \beta = \frac{\bar{V}_1}{V_2}$	А.А.Жуховицкий, 1944, [102]
16	$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 + x_1 \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{x_1^\varphi}{x_1} + x_2 \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{x_2^\varphi}{x_2}$ (для идеальных растворов)	А.А.Жуховицкий, 1944, [102]
17	$\sigma = x_1^2 \sigma_1 + x_2^2 \sigma_2 + 2x_1 x_2 \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$ (для регулярных растворов)	А.П.Жуховицкий, 1945, [96]
18	$\exp \left[-\frac{\sigma \omega}{RT} \right] = x_1 \exp \left[-\frac{\sigma_1 \omega}{RT} \right] + x_2 \exp \left[-\frac{\sigma_2 \omega}{RT} \right]$	Е.А.Гуггенгейм, 1945, [543]
19	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{x_1^\varphi}{x_1} + \frac{(x_1 \omega_1 \sigma_1 + x_2 \omega_2 \sigma_2)(\omega_1 - \omega_2)x_2}{(x_1 \omega_1 + x_2 \omega_2)\omega_2} =$ $= \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{x_2^\varphi}{x_2} + \frac{(x_1 \omega_1 \sigma_1 + x_2 \omega_2 \sigma_2)(\omega_1 - \omega_2)x_1}{(x_1 \omega_1 + x_2 \omega_2)\omega_2}$	J.W.Belton, 1945; M.G.Ewans [480]
20	$\sigma = \sigma_1 + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) [x_2 + \delta(1 - x_2)]}{x_2 + \alpha(1 - x_2) + \beta x_2(1 - x_2)}$ (α, β и δ — эмпирические константы)	М.А.Решетников, 1949, [203]

Номер уравнения	Уравнение	Автор, год публикации, источник
21	$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2 + \frac{n_0}{2} \left(z_0 - z_n \right) U_0 x_1 x_2 + \Delta \sigma;$ $\Delta \sigma = -\frac{n}{2} \left\{ U_0 z_n \sum_1^m c_i + U_0 \left[z_0 - z_n \right] \sum_1^{m-1} c_i c_{i+1} + \right.$ $\left. + kT \sum_1^m \left[x_1 \left(1 + \frac{c_i}{x_1} \right) + x_2 \ln \left(1 + \frac{c_i}{x_2} \right) \right] \right\}$ z_0 и z_n — к.ч. в объеме и в поверхностном слое; U_0 — энергия на одну связь; $\Delta \sigma$ — изменение поверхностного натяжения вследствие адсорбции; c_i — отличие концентрации в i-м слое, обусловленное адсорбцией	Б.Я.Пинес, 1952, [2]
22	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln [1 + (F_2 - 1)x_2];$ $F_2 = \exp \left[\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right]$	В.К.Семенченко, 1957, [27]
23	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln [1 + (F_2 - 1)x_2 + (F_3 - 1)x_3];$ $F_1 = \exp \left[\frac{\sigma_1 - \sigma_1}{RT} \omega_1 \right]$	В.Б.Лазарев, В.К.Семенченко, 1957, [104]
24	$\sigma = \frac{\omega_1}{\omega_1} \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{a_1^\varphi}{a_1} = \frac{\omega_2}{\omega_2} \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{a_2^\varphi}{a_2}$	B.Hoard, [110]
25	$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{\omega_1} \ln \frac{x_1^\varphi}{x_1} + \frac{Q_{1,2}}{\omega_1} [(x_1^\varphi)^2 - x_1^2] =$ $= \sigma_2 + \frac{RT}{\omega_2} \ln \frac{x_2^\varphi}{x_2} + \frac{Q_{1,2}}{\omega_2} [(x_2^\varphi)^2 - x_2^2]$	B.Hoard, D.Melford, 1957, [110]
26	$\sigma = \sum_{i=1}^k x_i \sigma_i + \frac{n_0(z_0 - z_n)}{2z_0 x_0} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k x_i x_j Q_{ij}$ (для регулярных ионных растворов при незначительной адсорбции; x_i и x_j — ионные доли компонентов; n_0 — число ионов на единице поверхности; Q_{ij} — энергия взаимобмена)	С.И.Попель, 1960, [97]
27	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \left[1 + \sum_{i=2}^k (F_i - 1)x_i \right]$	В.К.Семенченко, 1962, [315]

Номер уравнения	Уравнение	Автор, год публикации, источник	Номер уравнения	Уравнение	Автор, год публикации, источник
28	$\sigma = \sigma_1 \left[1 - x_1 \left[\exp \left(- \frac{\Delta q_1}{kT} \right) - 1 \right] \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \right]$ $\Delta q = q_{2,1}^{\omega} - q_{2,1}$ — разность энергии при замещении атома растворителя атомом примеси в поверхности и в объеме)	С.Н.Задумкин, 1962, [481]	34	$\sum_{i=1}^k V_i \exp \left[\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right] = 1$ (V_i — объемные доли)	В.П.Немченко, С.И.Попель, 1968, [130]
29	$\sigma = \sigma_1 - \frac{RT}{\omega} \ln \sum_{i=2}^k F_i x_i$ $F_i = \exp \left(\frac{\Delta_i - \Delta_1}{RT} \right); \Delta_i = \alpha \mu_{взi}$ (α — доля избыточной энергии в поверхности; $\mu_{взi}$ — потенциал взаимодействия i-го компонента)	В.В.Павлов, С.И.Попель, 1963, [105]	35	$\sigma = \sum_{i=1}^k \sigma_i x_i + \prod_i \left(\frac{x_i}{v_i} \right) \left[\frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\max}} \right]^{v_i} (\Sigma v_i)^{\Sigma v_i} \times$ $\times (\sigma_c - \Sigma x_i \sigma_i)$ (v_i — число атомов i-го компонента в "молекуле" соединения; σ_c — поверхностное натяжение соединения; $\sigma_i^{\max}$ — коэффициент активности i-го компонента в точке максимума σ)	S.M.Kaufman, 1967, [120]
30	$\sum_{i=1}^k x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\omega}} \exp \left\{ \frac{\sigma \bar{\omega}_i - \sigma_i \omega_i}{RT} \right\} = 1$	J.C.Eriksson, 1964, [108], F.B.Spro, J.M.Prausnitz, 1964, [112]	36	$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i g_i}{\bar{\omega}_i g_i^{\omega}} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i g_i^{\omega}} \sum_{l=1}^m \ln \frac{a_i^l}{a_i}$ (a_i^l — активность i-го компонента в l-том слое поверхности из m слоев; g_i и g_i^{ω} — параметры, обозначенные в тексте)	С.Н.Задумкин, М.Х.Понежев, В.Н.Белоусов, 1971, [114]
31	$\sum_{i=1}^k x_i \exp \left(\frac{\sigma \bar{\omega}_i - \Delta_i}{RT} \right) = \frac{V}{V^{\omega}}$ $\Delta_i = \sigma_i \omega_i - \alpha_i RT \ln \gamma_i$	В.В.Павлов, С.И.Попель, 1964, [105, 111]	37	$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} \frac{g_i}{g_i^{\omega}} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i g_i^{\omega}}$	Есин О.А., Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., 1972, [115]
32	$\sigma = - \frac{RT}{\omega'} \ln \sum_{i=1}^k x'_i \left(\frac{c''_i}{c'_i} \right)^{\alpha'_i} -$ $- \frac{RT}{\omega''} \ln \sum x''_i \left(\frac{c'_i}{c''_i} \right)^{\alpha''_i}$ (для идеальных растворов с учетом обеих фаз; $[c_i]$ мол/см³)	В.В.Павлов, С.И.Попель, 1965, [319]	38	$\sigma = \frac{RT}{\omega} \ln \left(\frac{c''_i}{c'_i} \right)^{1/2}$	В.К.Семенченко, 1976, [325]
33	$\sigma = \epsilon_1 \sigma_1 + \epsilon_2 \sigma_2 + \frac{RT}{x_1^{\omega} \omega_1 + x_2^{\omega} \omega_2} \times$ $\times \left[x_1^{\omega} \ln \left(\frac{x_1^{\omega}}{x_1 \gamma_1} \right) + x_2^{\omega} \ln \left(\frac{x_2^{\omega}}{x_2 \gamma_2} \right) \right]$ $(\epsilon = \frac{x_1^{\omega} \omega_i}{\Sigma x_i^{\omega} \omega_i} - \text{доля поверхности занятой } i\text{-м компонентом})$	С.А.Eckert, J.M.Prausnitz, 1966, [112]			

Приложение 2. Изотермы поверхностного натяжения бинарных металлургических систем

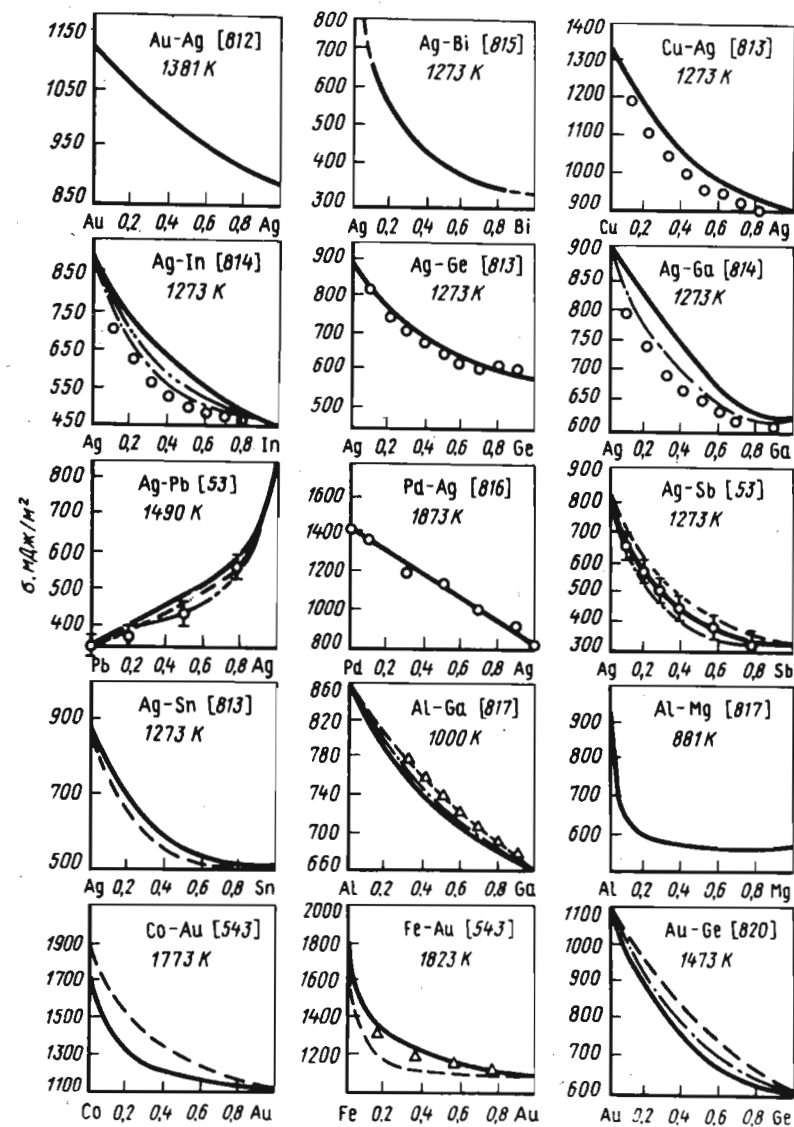
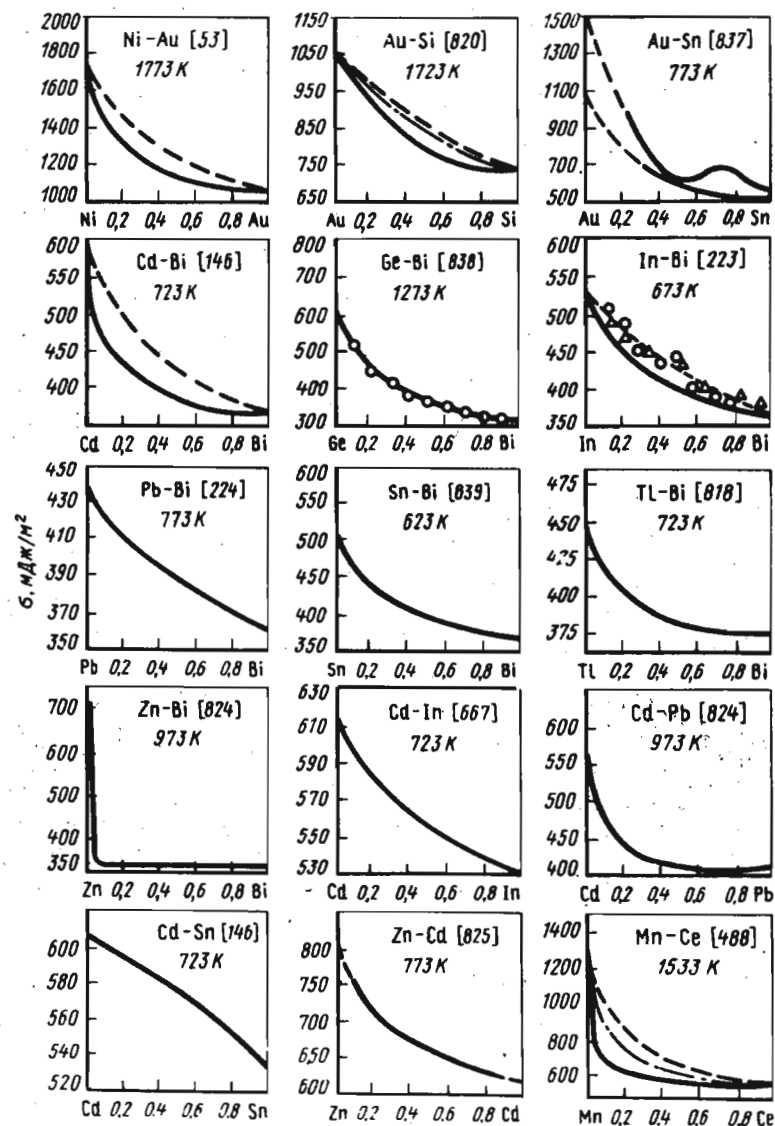
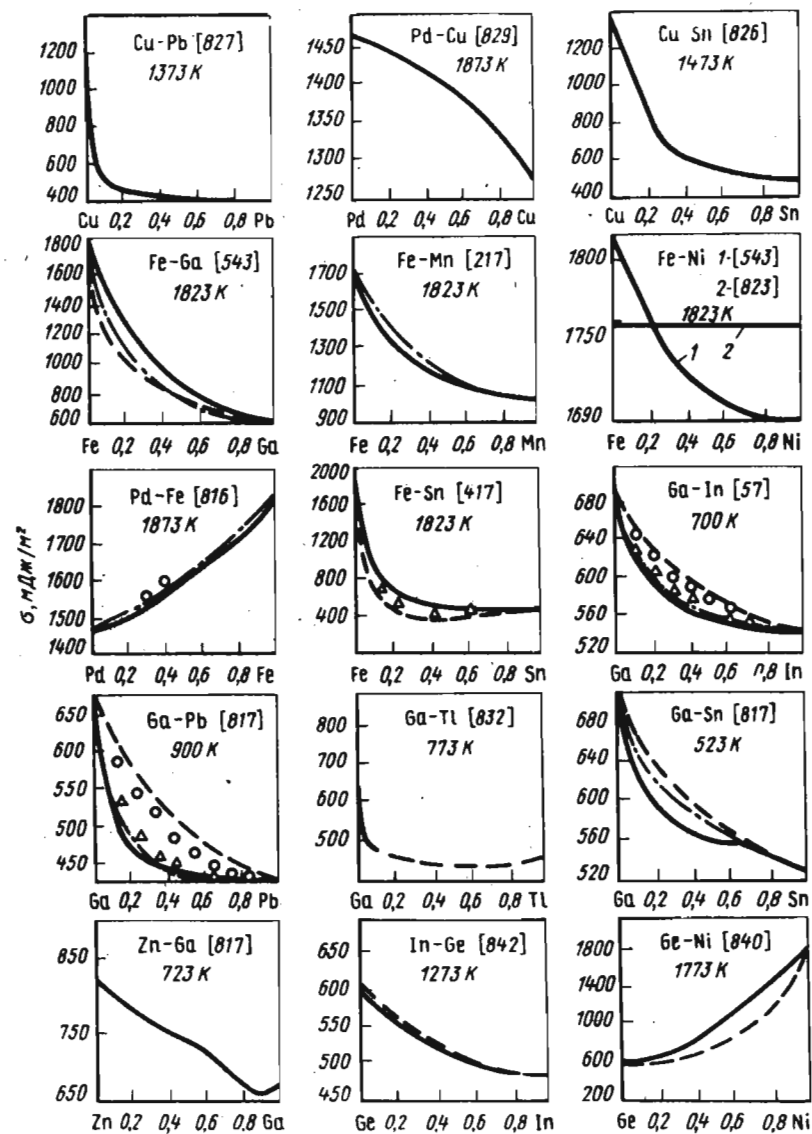
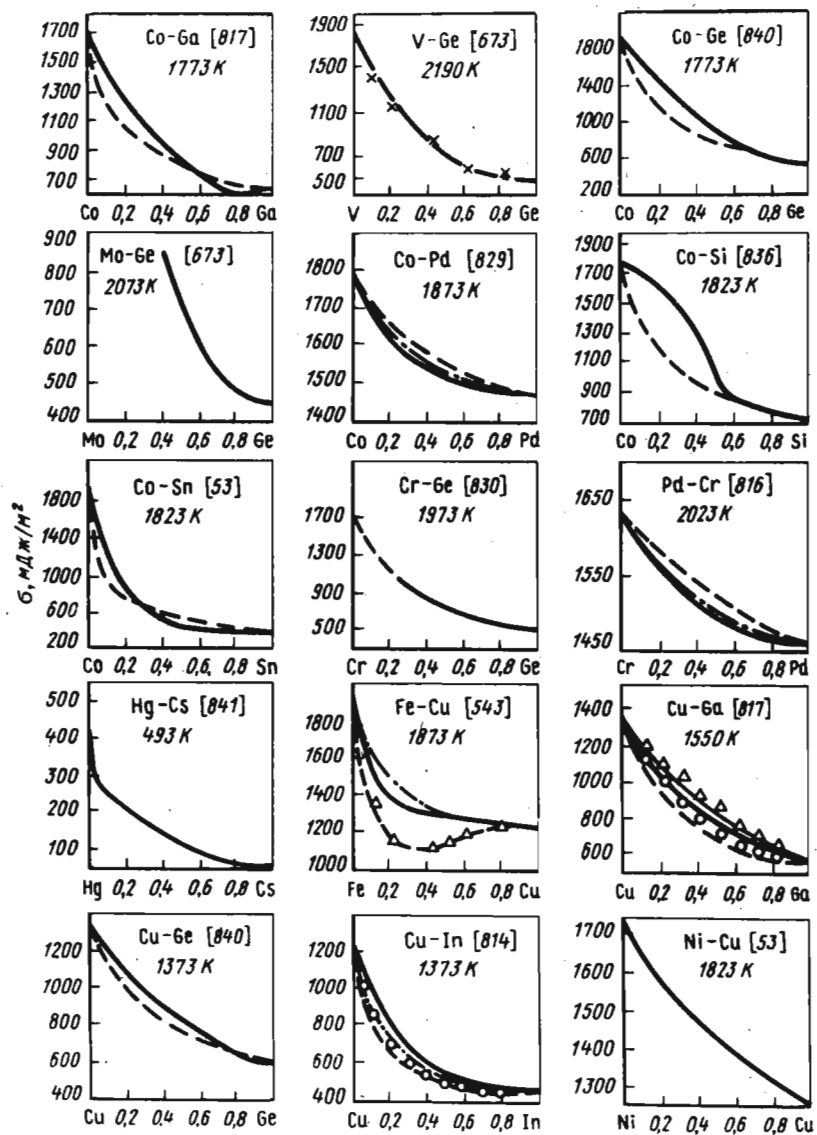


Рис.11. Изотермы без особых точек [точки и сплошные линии — опытные данные; пунктирные — рассчитанные по уравнениям А.А.Жуховицкого, штрих-пунктирные — рассчитанные по модельно-термодинамическому уравнению (2.35)]

1365





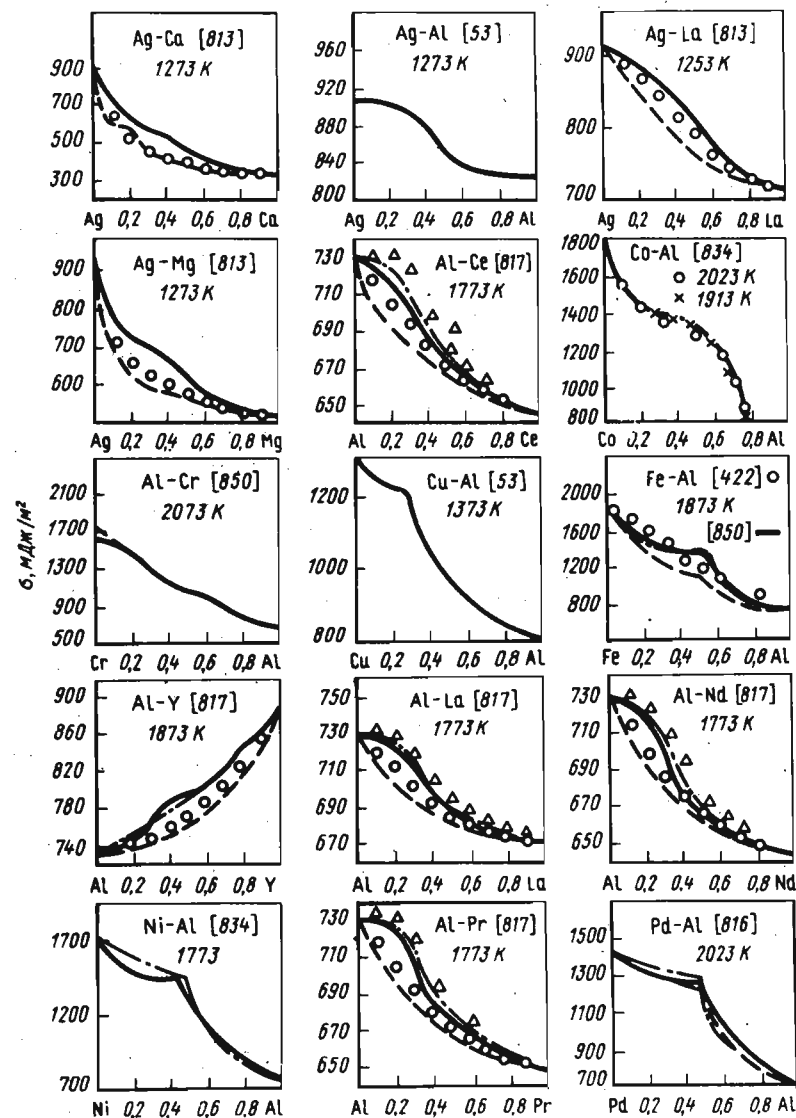
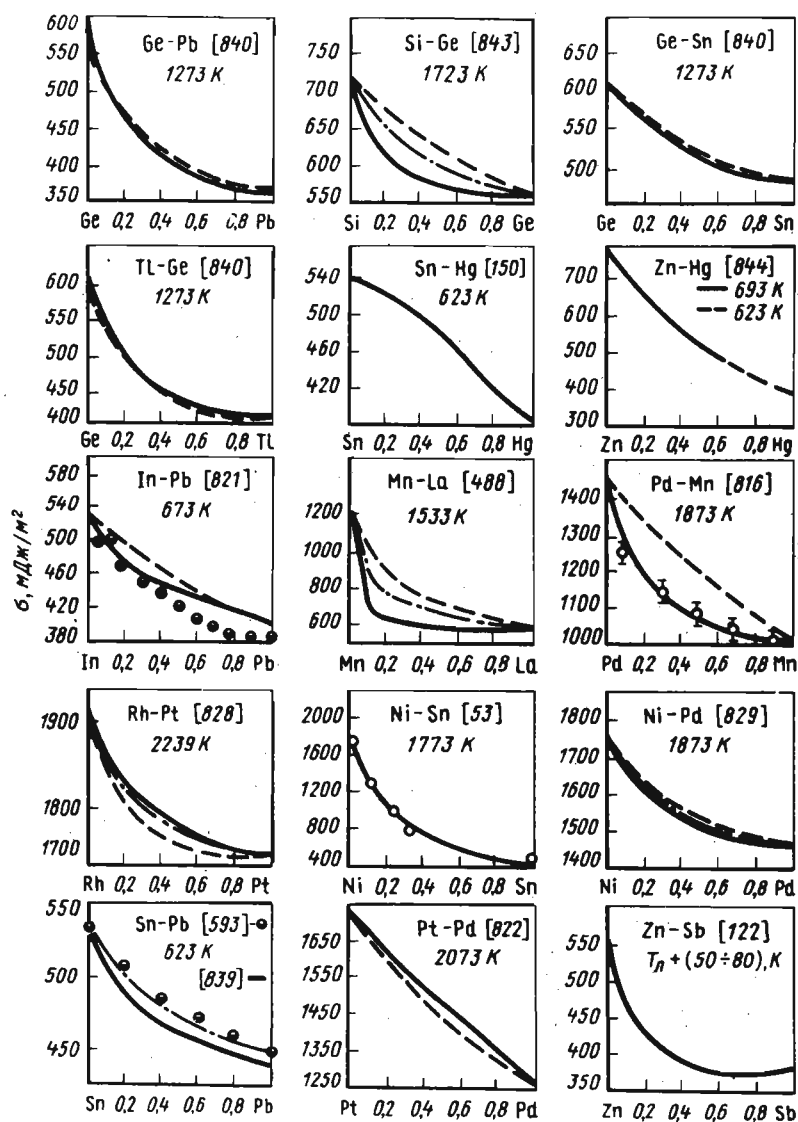
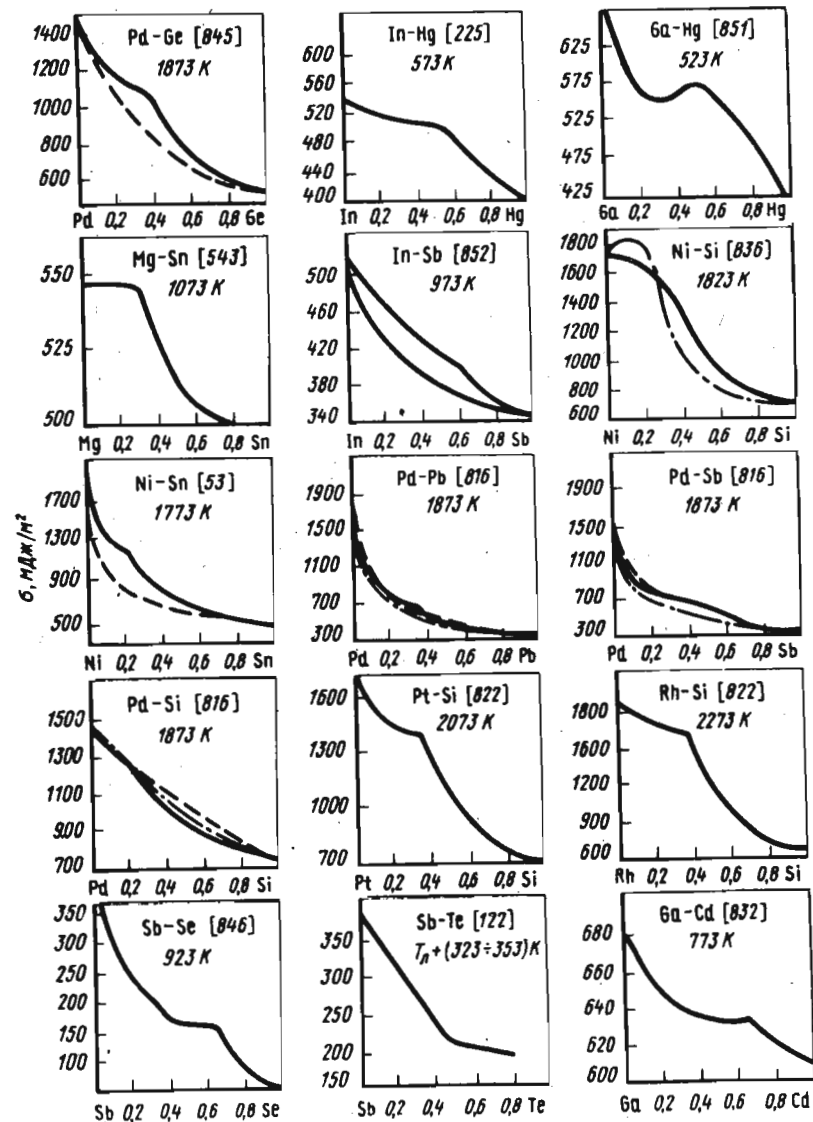
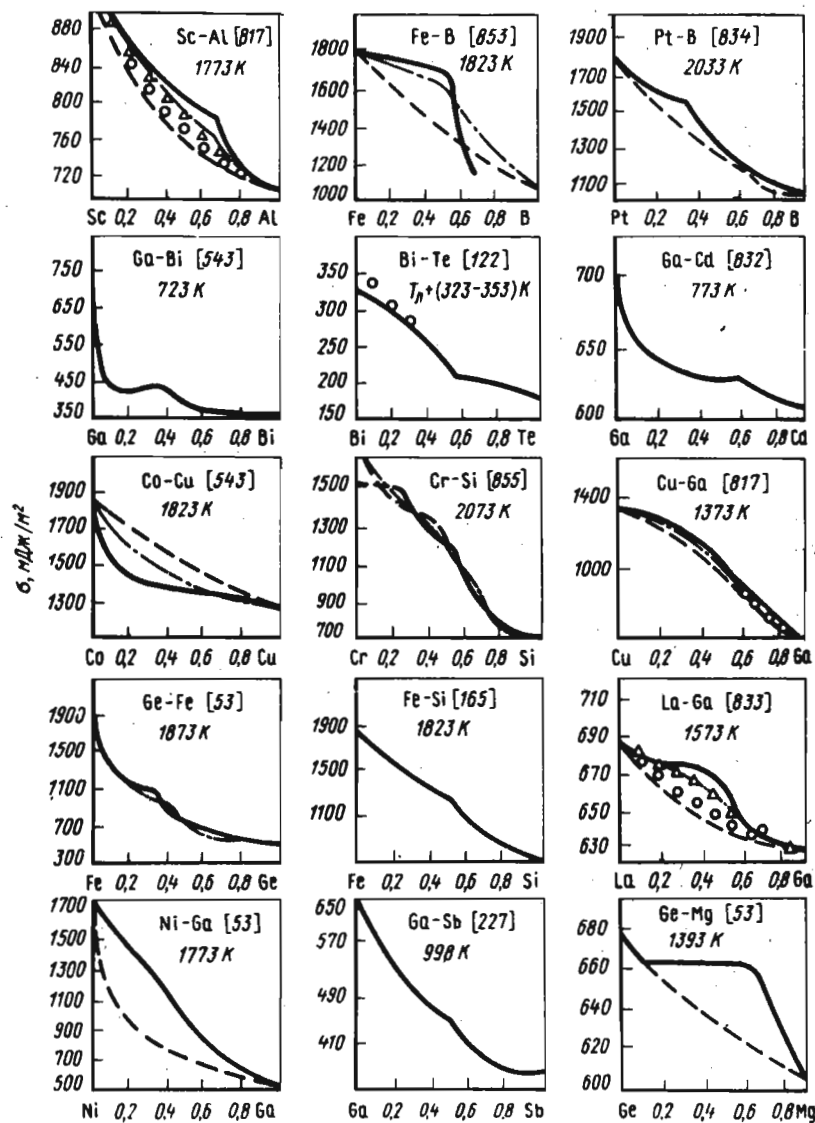


Рис.12. Изоثرмы поверхностного натяжения бинарных металлических систем с точками, близкими к угловым (обозначения те же, что и на рис.11)



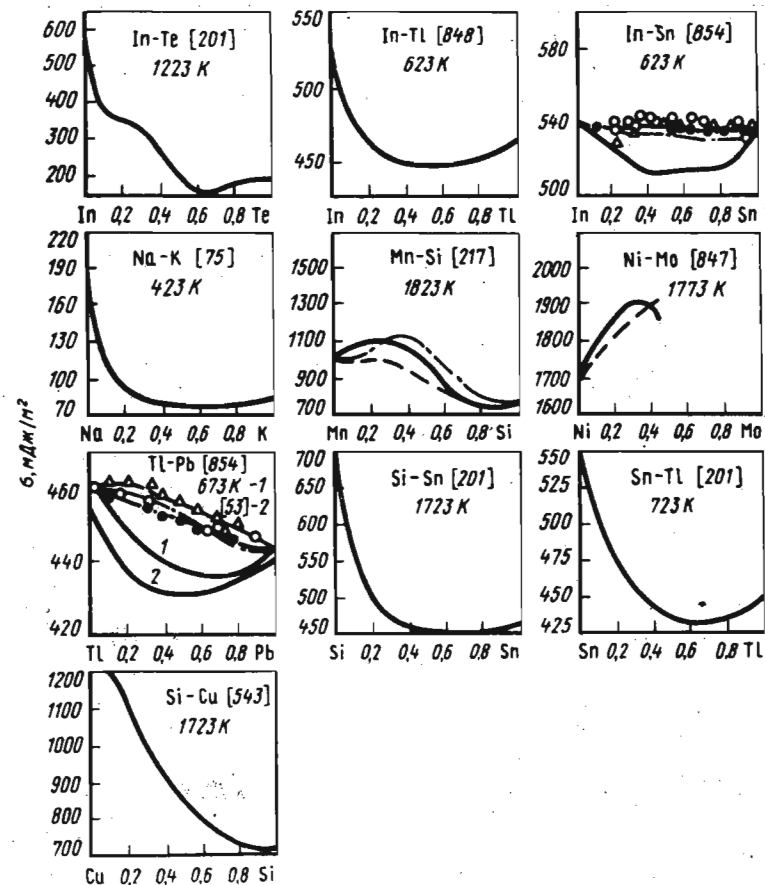
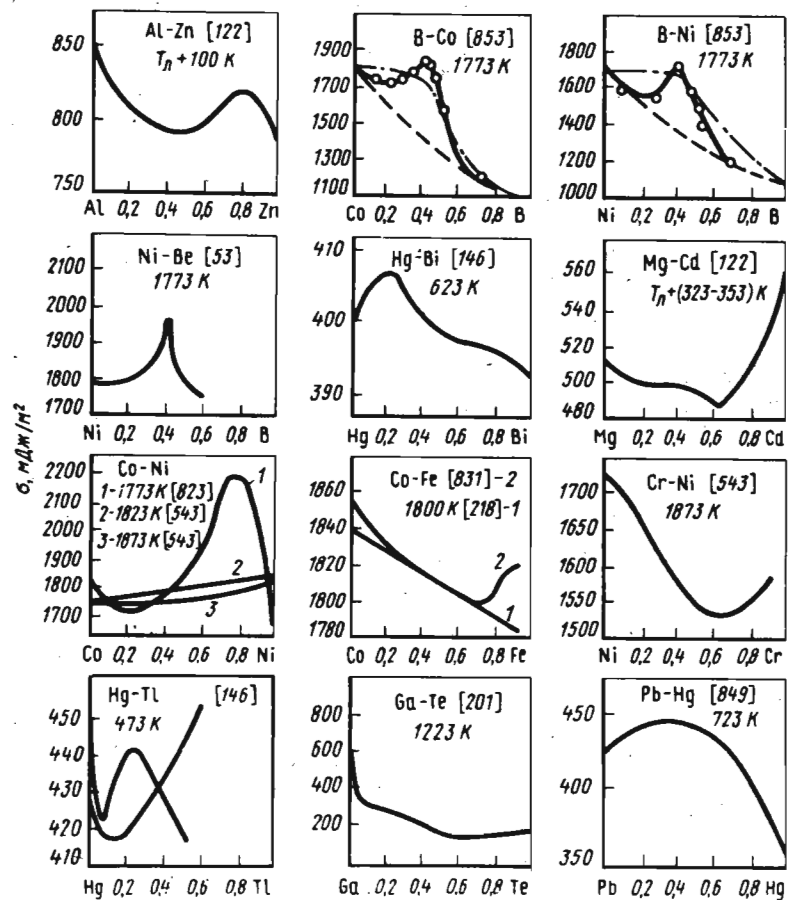


Рис.ПЗ. Изтермы поверхностного натяжения бинарных металлических систем с экстремальными точками (обозначения те же, что и на рис.П1)

1. *Stefan J.* Annalen der Physik, 1886. V.29. P. 655.
2. *Пинес Б.Я.* Адсорбция, поверхностное натяжение и энергия смещения двойных металлческих систем // ЖТФ. 1952. Т.22, № 12. С. 1908—1919.
3. *Mc. Lachlan D.* The surface tension of solid metals // Acta Metallurgica. 1957. V.5. № 2. P. 111—112.
4. *Балышин М.Ю.* К вопросу о теоретическом расчете поверхностного натяжения и некоторых других характеристик твердых и жидких тел // Бюл. института металлокерамики и спечсплавов (Киев). 1959. № 4. С. 5—37.
5. *Попель С.И., Масленников Ю.И., Манов В.П.* Особенности упорядочения атомов в жидких металлах // Физико-химические основы процессов производства стали. М.: Металлургия. 1979. С. 112—116.
6. *Попель С.И., Спиридонов М.А., Масленников Ю.И.* Строение жидких металлов // Сталь. 1981. № 9. С. 17—20.
7. *Скрышевский А.Ф.* Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд. М.: Наука, 1980. 328 с.
8. *Ватолин Н.А., Пастухов Э.А.* Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Металлургия. 1980. 190 с.
9. *Белогуров Б.В.* Теория поверхностного натяжения // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 19—29.
10. *Рыков В.И.* Теплота парообразования и поверхностная энергия // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 81—86.
11. *Терещин В.А., Щербаков Л.М.* О взаимосвязи теплоты фазового перехода и поверхностной энергии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное издательство, 1965. С. 147—151.
12. *Попель С.И., Павлов В.В., Есин О.А.* Расчет поверхностного натяжения жидкостей по избыточному изохорно-изотермическому потенциалу. Молекулярные жидкости // ЖФХ. 1963. Т.37. Вып.3. С. 622—627.
13. *Павлов В.В., Попель С.И., Есин О.А.* Расчет поверхностного натяжения жидкостей по избыточному изохорно-изотермическому потенциалу. Расплавленные соли и металлы // ЖФХ. № 4. С. 797—800.
14. *Попель С.И., Есин О.А., Павлов В.В.* Термодинамический расчет поверхностного натяжения жидкостей // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 47—59.
15. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: СО АН СССР. 1968. 128 с.
16. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 362 с.
17. *Попель С.И.* Поверхностная свободная энергия растворов и адсорбция компонентов на границе с газом // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 47—62.
18. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. М.: АН СССР. 1949. 736 с.
19. *Попель С.И., Шац М.Д.* Расчет доли избыточной потенциальной энергии частиц в поверхности конденсированных фаз // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск. УПИ. 1991. С. 4—11.
20. *Кожурков В.Н., Попель С.И.* Модельно-термодинамический расчет поверхностной энергии металлов. I Металлы с объемно-центрированной кубической структурой // ЖФХ. 1973. Т.47. Вып.5. С. 1137—1142; II Металлы кубической гранецентрированной структуры // ЖФХ. 1974. Т.48. Вып.7. С. 1659—1663. III Автоадсорбция жидкостей и величины свободной энергии при различном формировании поверхности / ЖФХ. 1974. Т.48. Вып.7. С. 1664—1667.
21. *Задумкин С.Н.* Современные теории поверхностной энергии чистых металлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 12—29.
22. *Паулинг Л.* Природа химической связи. М.: Химиздат, 1947. 440 с.
23. *Gold Ph.Y., Ogle Y.* Estimating thermophysical properties of liquids. Part 8. Surface tension. // Chem. Eng. 1969. V.76. № 11. P. 192—194.
24. *Столяров Е.А., Орлова Н.Г.* Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.
25. *Рыков В.И., Яковлева Г.С., Антоненко Т.И.* Закон соответственных состояний для поверхностной энергии системы жидкость — насыщенный пар // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 19—25.
26. *Попель С.И., Павлов В.В., Кожурков В.Н.* Зависимость поверхностного натяжения жидкостей от давления // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 86—91.
27. *Семенченко В.К.* Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Металлургиздат, 1957. 491 с.
28. *Задумкин С.Н.* Некоторые результаты теоретических исследований поверхностного натяжения металлов // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 7—18.
29. *Задумкин С.Н.* Новый вариант статистической электронной теории поверхностного натяжения металлов // ФММ. 1961. Т.11. Вып.3. С. 331—346.
30. *Задумкин С.Н., Пузачевич П.П.* Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов // ДАН СССР. 1962. Т. 146. № 6. С. 1363—1366.
31. *Wharmouth W.* Eine neue Methode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten. // Zeitschr. Phys. Chem. 1902. № 39. S. 129—193.
32. *Задумкин С.Н., Дигилов Р.М.* Современное состояние электронной теории поверхностной энергии металлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 4—46.
33. *Соловьев А.Н.* Применение теории свободного объема для расчета поверхностного натяжения жидкостей // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 44—47.
34. *Кононенко В.И., Сухман А.Л., Яценко С.Т.* Теория свободного объема и поверхностное натяжение металлических расплавов // Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л.: Наука, 1973. № 2. С. 27—38.
35. *Павлов В.В.* К расчету поверхностного натяжения с помощью свободного объема // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 14—19.
36. *Вирохов И.П.* К теории поверхностного и межфазного натяжения в аспекте модели свободного объема и динамические эффекты влияния поверхностно-активных веществ // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 168—190.
37. *Демченко В.В.* К теории поверхностного натяжения. II. Жидкости // ЖФХ. 1963. Т.37. Вып.10. С. 2299—2300.

38. Филиппов Е.С., Филиппов С.И. Теоретическое определение поверхностной энергии и эффективного заряда ионов жидких металлов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 5–9.
39. Goye T.C. Surface energy of liquid metals. Metallurgia. 1968. V.77. № 460. P. 49–50.
40. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.-Л.: ОГИЗ, 1947. 552 с.
41. Павлов В.В., Попель С.И., Манов В.П. Моделирование поверхностного слоя методом молекулярной динамики // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: ЧИГУ, 1977. С. 21–25.
42. Манов В.П., Попель С.И. Характеристики поверхностного слоя жидкого свинца, выявляемые методом молекулярной динамики. Свердловск: УПИ. 1978. Деп. в ВИНТИ. 1978. № 614–78; ЖФХ. 1978. Т. 52. Вып. 8. С. 2139.
43. Heyes D.M., Clarke J.H.R. Molecular Dynamics Model of the Vapor – Liquid Interface of Molten Potassium Chloride // J. Chem. Soc. Faraday Transactions 11, – 1979. V.75. № 9. P. 1240–1255.
44. Русанов А.И. Об условном модуле упругости жидких поверхностных слоев // Коллоидный журнал. 1966. Т.28. Вып.3. С. 443–449.
45. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Наука, 1967. 388 с.
46. Вейцман Э.В. Некоторые вопросы химической механики межфазной области раздела // ЖФХ. 1981. Т.55. Вып.4. С. 817–828.
47. Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Металлургиздат, 1955. 304 с.
48. Хантадзе Д.В., Оникашвили Э.Г., Тавадзе Ф.Н. Некоторые приложения теории капиллярности при физико-химическом исследовании расплавов. Тбилиси: Мицнереба, 1971. 114 с.
49. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов методом лежащей капли. Киев: Наукова Думка, 1972. 231 с.
50. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
51. Вергман А.А., Самарин А.М. Методы исследования свойств металлических расплавов. М.: Металлургия, 1969. 198 с.
52. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др. // М.: Металлургия, 1988. 512 с.
53. Физическая химия неорганических материалов. Т.2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / Под общей ред. Еременко В.Н. Киев: Наукова Думка, 1988. 191 с.
54. Пузачевич П.П. Некоторые вопросы измерения поверхностного натяжения металлических расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1963. С. 177–192.
55. Пузачевич П.П. Элементарная теория расчета усовершенствованных газовых приборов для измерения поверхностного натяжения // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 422–432.
56. Пузачевич П.П., Хворов Ю.А. Современные методы измерения поверхностного натяжения жидкостей и твердых тел // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: ЧИГУ, 1977. С. 52–58.
57. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Алезилов Б.Б. Работа выхода электрона, поверхностное натяжение и плотность системы галлий–индий // ДАН СССР. 1973. Т. 210. № 4. С. 899–901.
58. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Приборы для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидких металлических растворов // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1977. С. 40–46.
59. Близнюков С.А., Вишкарев А.Ф., Явойский В.И. Установка для измерения поверхностного натяжения жидких металлов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 7. С. 227–232.
60. Соколов В.И., Попель С.И. Установка для измерения поверхностного натяжения, плотности и вязкости расплавов в защитной атмосфере // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: ЧИГУ, 1965. С. 216–222.
61. Ниженко В.И. Некоторые методические вопросы исследования поверхностных свойств расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 261–267.
62. Bashforth F., Adams J.C. An attempt to test the theories of capillary action. Cambridge: Univ. Press. 1983. 139 p.
63. Кошечник А.Ю., Кусаков М.М., Лубман В.М. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей по размерам лежащей капли // ЖФХ. 1953. Т.24. Вып.12. С. 1887–1890.
64. Иващенко Ю.В., Еременко В.Н., Богатыренко В.Б. Определение поверхностной энергии по размерам лежащей капли, когда краевой угол не меньше $\pi/4$ // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 235–244.
65. Расчет поверхностного натяжения жидкости по форме лежащей капли / Тавадзе Ф.Н., Хантадзе Д.В., Оникашвили Э.Г. и др. // ЖФХ. 1970. Т.44. Вып.11. С. 2910–2911.
66. Попель С.И., Никитин Ю.П., Иванов С.М. Графики для расчета поверхностного натяжения по размерам капли. Свердловск: УПИ. 1961. 18 с.
67. Еременко В.Н., Иващенко Ю.Н., Марценюк П.С. Методика и результаты измерения свободной поверхностной энергии тугоплавких и активных металлов // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 148–155.
68. Еременко В.Н., Иващенко Ю.Н., Ниженко В.И. Измерение поверхностного натяжения металлов и сплавов методом лежащей капли // Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах. М.: АН СССР. 1959. С. 285–294.
69. Иодковский С.А., Дуб В.С., Иващенко И.С. и др. Новый метод изучения плотности сталей // Научно-техническая информация о работах ЦНИИТМАШ. 1965. Вып.1. С. 109–118.
70. Казакевич П.П., Кононенко А.Ф. Поверхностное натяжение в бинарных и тройных смесях окислов // ЖФХ. 1940. Т.14. Вып.8. С. 1118–1127.
71. Davies V.L., West J.M. A discharge method for surface – tension measurements // J. Inst. Metals. 1964. V.92. № 8. P. 246–247.
72. Соловьев А.Н., Макарова О.П., Кирияненко А.А. Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск: СО АН СССР, 1967. С. 29–55.
73. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: ВИНТИ, 1971. 132 с.
74. Ибрагимов Х.И. Интерпретация поверхностного натяжения ртути и амальгамных систем в рамках теории Мотта // ЖФХ. 1980. Т.54. Вып.1. С. 170–174.
75. Пузачевич П.П., Лебедев Р.В. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения щелочных металлов и их сплавов // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 237–251.

76. Roehlich F., Tepper Jr.F., Rankin R.L. Surface tension of four alkali metals to 1000 °C. // J. Chem. and Engng Data. 1968. V.13. № 4. P. 518–521.
77. Шебзухов А.А., Осико Т.П., Кожокова Ф.М. и др. Поверхностное натяжение жидких щелочных металлов и их сплавов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: 1981. № 5. С. 4–142.
78. Самсонов Г.В., Панасюк А.Д., Козина Г.К. Электронное строение и поверхностные свойства веществ // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 29–33.
79. Еременко В.Н. Поверхностное натяжение жидких металлов // Украинский химический журнал. 1962. Т.28. № 4. С. 427–439.
80. Kingery W.D. Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients // J. Amer. Ceram. Soc. 1959. V.42. № 1. P. 6–9.
81. Shartsis L.J., Webster C. Surface tension of molten alkali borates // J. Amer. Ceram. Soc. 1952. V.35. P. 169–172.
82. Манаков А.И., Лепинских Б.М. Поверхностное натяжение и плотность оксидных расплавов, содержащих пентокси ванадия и ниобия // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 68–71.
83. Попель С.И., Соколов В.И., Есин О.А. Поверхностное натяжение бинарных расплавов $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ // ЖФХ. 1969. Т.43, № 12. С. 3175–3178.
84. Зубарев Ю.В., Костилов В.И., Митин Б.С. и др. Некоторые свойства жидкой окиси алюминия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т.5. С. 1563–1565.
85. Елютин В.П., Костилов В.И., Маурах В.А. и др. Физические свойства жидких тугоплавких металлов и окислов // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 155–159.
86. Попель С.И., Есин О.А. Поверхностное натяжение простейших оксидных систем // ЖФХ. 1956. Т.30. Вып.6. С. 1193–1201.
87. Попель С.И., Есин О.А. Поверхностное натяжение расплавленных силикатов // ЖНХ. 1957. Т.2. № 3. С. 632–641.
88. Попель С.И. Поверхностное натяжение шлаков // Металлургические шлаки и применение их в строительстве. М.: Стройиздат. 1962. С. 97–127.
89. Павлов В.В., Попель С.И. Расчет поверхностного натяжения и поверхностных концентраций компонентов в оксидных расплавах // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1964. № 6. С. 30–35.
90. Попель С.И., Шергин Л.М., Царевский Б.В. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов железо–никель // ЖФХ. 1969. Т.43. Вып.9. С. 2365–2368.
91. Дж.В.Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
92. Guggenheim E.A., Adam N.K. The thermodynamics of adsorption at the surface of solutions. // Proc. Roy. Soc. (L.). 1933. A. 139. P. 218–236.
93. Guggenheim E.A. Thermodynamics of interfaces in systems of several components. // Trans. Faraday Soc. 1940. V.36. P. 397–412.
94. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ. 1963. 291 с.
95. Дадашев Р.Х. Адсорбционные явления в двухфазных многокомпонентных системах // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев. Наукова Думка, 1987. — № 19. С. 3–15.
96. Жуховицкий А.А. Поверхностное натяжение регулярного раствора // ЖФХ. 1945. Т.19. Вып.7–8. С. 337–340.
97. Попель С.И. Поверхностное натяжение шлаков // Вопросы шлакопереработки. Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во. 1960. С. 125–163.
98. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. Ч.3. Нальчик: КБГУ, 1977. 74 с.
99. Szyzskowsky B. Experimentelle Studien über Kapillare Eigenschaften der wasserigen Lösungen von Fettsäuren // Z. Phys. Chemie. 1908. V.64. № 4. S. 385–414.
100. Frumkin A.N. Surface tension curves of the higher fatty acids and the equations of condition of the surface layer. // Zeitschr Phys. Chem. 1925. V.116. S. 466.
101. Butler J.A. Thermodynamics of the surface of solutions. // Proc. Roy. Soc. (London). 1932. A. 135. P. 348–363.
102. Жуховицкий А.А. Поверхностное натяжение растворов // ЖФХ. 1943. Т.17. Вып.5–6. С. 313–317; 1944. Т.18. Вып.5–6. С. 214–238.
103. Задумкин С.Н. Статистический обобщенный момент // ЖНХ. 1960. Т.5. № 8. С. 1892–1893.
104. Лазарев В.Б., Семенченко В.К. О явлении буферности поверхностного натяжения в тройных системах // Изв. АН СССР. Отделение химических наук. 1957. № 10. С. 1252–1255.
105. Попель С.И., Павлов В.В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское изд-во, 1965. С. 46–60.
106. Павлов В.В., Попель С.И. Зависимость поверхностного натяжения идеальных растворов от концентрации // ЖФХ. 1966. Т.40. № 10. С. 2515–2518.
107. Defay R., Prigogine I. Traite de thermodynamique. Т. III Tension superficielle et adsorption. Paris: H. Dunod. 1951. 295 p.
108. Eriksson J.Ch. // Advances Chem. Phys. 1964. V.6. P. 145–174.
109. Де-Витт А. Коллоидный журнал. О статье А.И.Русанова о двух адсорбционных теоремах. 1963. Т.25. Вып.5. С. 628–630.
110. Hoard B., Melford D. Trans Faraday Soc. 1957. V.53. P. 315–326.
111. Попель С.И., Павлов В.В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // Поверхностные явления в расплавах и образующихся из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во. 1964. С. 77.
112. Sprow F.B., Prausnitz J.M. Surface Tension of liquid mischung. // Trans. Faraday Soc. 1966. V.62. № 5. P. 1105–1111.
113. Офицеров А.А. Поверхностное натяжение многокомпонентных растворов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 7. С. 18–20.
114. Задумкин С.Н., Понезев М.Х., Белоусов В.Н. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных растворов // Теоретическая и экспериментальная химия. 1971. Т.7. № 1. С. 34–39.
115. Есин О.А., Ухов В.Ф., Ватолин Н.А. Изотерма свободной поверхностной энергии с учетом полиатомности и сжимаемости поверхностного слоя // Научные сообщения межвузовской научной конференции по физике межфазных явлений. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во. 1972. С. 22–27.
116. Русанов А.И. 100 лет теории капиллярности Гиббса // Современная теория капиллярности. Л.: Наука, 1980. С. 12–37.
117. Русанов А.И., Дердулла Х.И., Левицев С.А. Исследование концентрационной буферности поверхностного натяжения в тройных растворах // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 76–80.
118. Трифонов Н.А. Изотермы поверхностного натяжения бинарных жидких сис-

- тем // Известия сектора физико-химического анализа (ИОНХ АН СССР). 1940. Т.12. С. 103–121.
119. Есин О.А. Об изотермах поверхностного натяжения // Поверхностные явления в расплавах и в процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1961. С. 33–38.
 120. Kaufman S.M. Origins of surface tension extrema in metallic solutions // Acta metallurg. 1967. V.15. № 7. Р. 1089–1098.
 121. Павлов В.В., Попель С.И. Зависимость поверхностного натяжения реальных растворов от состава и температуры // ЖФХ. 1965. Т.39. Вып. I. С. 184–186.
 122. Корольков А.М., Изумнова А.А. Поверхностное натяжение интерметаллических соединений // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и горное дело. 1961. № 6. С. 95–99.
 123. Ниженко В.И., Еремёно В.Н. О поверхностной активности присадок в жидких металлах // Порошковая металлургия. 1964. № 2. С. 11–18.
 124. Задумкин С.Н., Звягина В.Я. Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 4. С. 58–63.
 125. Офицеров А.А., Жуховицкий А.А., Пузачевич П.П. Поверхностное натяжение тройных идеальных металлических растворов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 9. С. 5–8.
 126. Хантадзе Д.В., Церцадзе Т.Г. Графическое решение уравнения Жуховицкого для расчета поверхностного натяжения идеального бинарного раствора // ЖФХ. 1973. Т.47. Вып.11. С. 2897–2898.
 127. Хантадзе Д.В., Церцадзе Т.Г. Упрощенный расчет изотермы поверхностного натяжения Павлова–Попеля // Вопросы металловедения и коррозии металлов (Тбилиси) 1974. С. 78–85.
 128. Дадашев Р.Х., Попель С.И. Расчет Парциально-молярных величин в многокомпонентных растворах. Парциально-молярные поверхности // ЖФХ. 1992. Т.66. Вып.8. С. 00.
 129. Попель С.И., Павлов В.В., Залазинский А.Г. Номограммы для расчета поверхностного натяжения растворов. Свердловск: УПИ. 1974. 7 с.
 130. Немченко В.Л., Попель С.И. Оценка размеров адсорбирующихся частиц по изотермам поверхностного натяжения и плотности // ЖФХ. 1969. Т.43. Вып.7. С. 1822–1828.
 131. Попель С.И. Свободная поверхностная энергия растворов и адсорбция компонентов на границах раздела конденсированных фаз // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 62–75.
 132. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Гонтимиров Р.У. Адсорбционные процессы на границе многокомпонентный раствор – вакуум // ЖФХ. 1982. Т.56. № 10. С. 2495–2498.
 133. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. Грозный: Ч.И.Г.У. 1988. 88 с.
 134. Лазарев В.Б., Малов Ю.И. Экспериментальное изучение внешнего фотоэффекта с поверхности разбавленных амальгам калия в жидком и твердом состоянии // ДАН СССР. 1965. Т.164. № 4. С. 875–877.
 135. Павлов В.В. К подобию изотермы поверхностного натяжения и работы выхода электрона // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев: Наукова Думка. 1971. С. 11–16.
 136. Задумкин С.Н., Ибрагимов Х.И., Хоконов Х.Б. Уравнение, связывающее работу выхода электрона с поверхностным натяжением металлических растворов // ЖФХ. 1977. Т.51. № 1. С. 133–137.
 137. Алмагиров Б.Б. Связь поверхностной энергии с работой выхода электрона бинарных металлических растворов // ЖФХ. 1990. Т.64. Вып.11. С. 2983–2986.
 138. Пузачевич П.П. Газовые приборы для измерения межфазного поверхностного натяжения жидкостей // Заводская лаборатория. 1963. № 5. С. 622–624.
 139. Хоконов Х.Б., Алмагиров Б.Б., Задумкин С.Н. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: СОГУ, 1974. С. 37–41.
 140. Малов Ю.И., Шебзухов М.Д. Работа выхода электрона бинарных сплавов индий – щелочной металл // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 200–205.
 141. Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: СОГУ, 1975. С. 62–68.
 142. Пузачевич П.П., Тимофеевичева О.А. Изучение поверхностного натяжения амальгам щелочных металлов // ЖНХ. 1956. Т. I. Вып.6. С. 1387–1393.
 143. Пузачевич П.П., Лазарев В.Б. Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg–Cd–K, Hg–Cd–Cs при 22° // ДАН СССР. 1957. Т.117. № 3. С. 445–447.
 144. Пузачевич П.П., Лазарев В.Б. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. III. Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg–Cd–K и Hg–Cd–Cs при 22° // ЖФХ. 1961. Т.35. Вып.3. С. 530–534.
 145. Лазарев В.Б., Тимофеевичева О.А. О связи объемных и поверхностных свойств веществ // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1963. С. 74–100.
 146. Кекуа М.Г., Хантадзе Д.В., Тавадзе Ф.Н. Исследование плотности и поверхностного натяжения сплавов системы германий – кремний // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 163–165.
 147. Лазарев В.Б. Фотоэлектрические явления в тройных металлических растворах ртуть–кадмий–калий, ртуть–кадмий–цезий // ДАН СССР. 1966. Т.170. № 3. С. 622–625.
 148. Лазарев В.Б., Семенченко В.К., Малов Ю.И. О связи между поверхностными свойствами расплавов и образующихся из них твердых фаз // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 185–189.
 149. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Поверхностное натяжение и плотность расплавов Hg–Pb // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1976. № 4. С. 148–149.
 150. Нальгиев А.Г.–М., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Исследование поверхностного натяжения, плотности и работы выхода электрона системы олово–ртуть. Грозный: ЧИГУ. 1975. Деп. в ВИНТИ 10.04.75. № 991–75; ЖФХ. 1975. Т.49. Вып.7. С. 1857–1858.
 151. Саввин В.С., Ибрагимов Х.И. Поверхностные свойства расплавов висмут–свинец–ртуть // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: ЧИГУ, 1977. С. 172–183.
 152. Ибрагимов Х.И., Азиев С.Я. Исследование поверхностных свойств расплавов системы индий–ртуть // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка. 1976. С. 64–68.
 153. Drucker K. Wässrige Lösungen aliphatischer Säulen. // Zeitschr. Phys. Chem. 1905. Bd.52. S. 641–704.

154. *Ибрагимов Х.И.* О количественной связи между поверхностным натяжением и фактором g // ЖФХ. 1980. Т.54. Вып.6. С. 1577–1578.
155. *Сухман А.Л.* Экспериментальное исследование поверхностной активности малодетегированных сплавов галлия // Труды Института химии УНЦ АН СССР. 1974. Вып.29. С. 47–52.
156. *Сухман А.Л., Кононенко В.И., Шевченко В.Г. и др.* Экспериментальное исследование влияния РЗМ на поверхностное натяжение и плотность алюминия // Материалы 3-й Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1978. Ч. II. С. 467–469.
157. *Царевский Б.В., Попель С.И.* Поверхностные свойства сплавов железо–углерод // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 8. С. 15–21.
158. *Halden F., Kingery W.* Surface tension at elevated temperatures. II Effective C, N, O and S on liquid iron surface tension. // J. Phys. Chem. 1955. V.59. P. 557–559.
159. *Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М.* Влияние примесей на поверхностное натяжение чистого железа // Физико-химические основы производства стали. М.: Металлургиздат. 1961. С. 106–111.
160. *Царевский Б.В., Попель С.И., Доможиров Б.В.* Влияние молибдена и хрома на поверхностные свойства и плотность железа // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 316–319.
161. *Царевский Б.В., Попель С.И.* Влияние легирующих элементов на поверхностные свойства железа // Изв. вузов. Черная металлургия. 1960. № 12. С. 12–16.
162. *Kingery W.D.* Surface tension at elevated temperatures // J. Amer. Ceram. Soc. 1954. V.37. № 2. P. 42–45.
163. *Царевский Б.В., Попель С.И.* Влияние фосфора и серы на поверхностные свойства железа // ФММ. 1962. Т.13. № 3. С. 451–454.
164. *Гельд П.В., Петрушевский М.С.* Изотерма поверхностной энергии жидких сплавов с железом // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1961. № 3. С. 160–162.
165. *Джемилев Н.К., Попель С.И., Царевский Б.В.* Изотерма плотности и поверхностного натяжения расплавов железо–кремний // ФММ. 1964. Т.18. № 1. С. 83–87.
166. *Вишкареев А.Ф., Драгомир И., Динь-Фень У. и др.* Поверхностная активность фосфора в жидком железе и железистых шлаках // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 327–332.
167. *Волков С.Е., Левенец Н.П., Самарин А.М.* Поверхностное натяжение расплавов железо–фосфор–углерод // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 411–415.
168. *Царевский Б.В., Попель С.И., Бабкин В.Г.* Влияние вольфрама на поверхностные свойства и плотность железа // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 176–180.
169. *Попель С.И., Смирнов Л.А., Царевский Б.В. и др.* Влияние ванадия на плотность и поверхностные свойства жидкого железа // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 1. С. 62–67.
170. *Смирнов Л.А., Попель С.И., Царевский Б.В.* Влияние титана на поверхностные свойства железа и железо-углеродистых сплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1965. № 3. С. 10–14.
171. *Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К.* Изотермы плотности и поверхностного натяжения расплавов железа с марганцем // ФММ. 1964. Т.18. № 3. С. 468–470.
172. *Волков С.Е., Мчедlishvili В.А., Самарин А.М.* Смачивание корунда и кварцевого стекла железокремнистыми расплавами // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1962. № 5. С. 69–73.
173. *Dyson B.F.* The surface tension of iron and some iron alloys // Trans. AIME. 1963. V.27. № 5. P. 1098–1102.
174. *Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М.* Поверхностное натяжение расплавов железо–марганец и железо–сера // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1960. № 2. С. 49–52.
175. *Esche W., Peter O.* Bestimmung der Oberflächenspannung an reinem und legiertem Eisen. // Arch. Eisenhüttenwesen. 1956. Bd.27, № 6. S. 355–366.
176. *Курочкин К.Т., Баум Б.А., Бородулин Е.К.* Влияние азота на поверхностное натяжение жидкого железа // ФММ. 1963. Т.15. № 3. С. 461–462.
177. *Попель С.И., Павлов В.В.* Оценка поверхностной активности компонентов в железе по избыточным изобарно-изотермическим потенциалам // ЖФХ. 1966. Т.40. № 9. С. 2193–2200.
178. *Ван Цзин-Тан, Карасев Р.А., Самарин А.М.* Влияние углерода и кислорода на поверхностное натяжение жидкого железа // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. Металлургия и топливо. 1960. № 1. С. 30–35.
179. *Нелменко В.П., Попель С.И.* Расчет поверхностного натяжения растворов серы и кислорода в жидком железе // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 95–100.
180. *Дитер Поль, Эрих Шарль.* Измерение поверхностного натяжения жидкого чугуна // Материалы 23-го международного конгресса литейщиков в Дюссельдорфе. М.: Металлургиздат, 1958. С. 388–395.
181. *Rozakevitch P., Chatel G., Sage M.* Surface tension and thermodynamic activity of sulfur in liquid iron–carbon–sulfur alloys. // Rev. met. 1955. V.52. P. 139–160.
182. *Царевский Б.В., Попель С.И.* Адгезия жидкого железа и ферросплавов к твердым окислам // Физико-химические основы производства стали. М.: АН СССР. 1961. С. 97–105.
183. *Левин А.М.* Измерение поверхностного натяжения жидкой стали // Электрометаллургия: Сб. науч. тр. ДМетИ. Днепропетровск: Книжное изд-во, 1952. – Вып.27. С. 105–124.
184. *Волков С.Е., Левенец Н.П., Самарин А.М.* Совместное влияние фосфора и кислорода на поверхностное натяжение жидкого железа // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 1. С. 71–77.
185. *Попель С.И., Царевский Б.В., Павлов В.В. и др.* Совместное влияние кислорода и серы на поверхностное натяжение железа // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 4. С. 54–58.
186. *Попель С.И., Царевский Б.В., Павлов В.В. и др.* О взаимном влиянии кислорода и серы на их поверхностную активность в железе // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 52–55.
187. *Павлов В.В., Попель С.И.* О взаимном влиянии компонентов раствора на их капиллярную активность // ЖФХ. 1970. Т.44. № 5. С. 1190–1195.
188. *Колесникова Т.П., Самарин А.М.* Влияние марганца, хрома и ванадия на поверхностное натяжение жидкого железа // Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1956. № 5. С. 63–69.
189. *Филиппов С.И., Куприянов А.А.* Поверхностные свойства и адсорбционные явления железоуглеродистых расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1969. № 11. С. 15–19.
190. *Минаев Ю.А., Иксанов Б.А., Жуховицкий А.А.* Описание экстремумов

- поверхностного натяжения в системах жидкий металл — раскислитель // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка. 1976. С. 98—100.
191. Андреев И.А. Определение поверхностного натяжения, как метод лабораторного исследования сталеплавильного производства // Труды ЦНИИКТП, 1945. № 3.
 192. Попель С.И. Поверхностное натяжение железа и ферросплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1958. № 10. С. 51—61.
 193. Ибрагимов Х.И., Нальгиев А.Г., Сагов Г.Г. Поверхностные свойства жидких сплавов системы ртуть—цинк. Деп. ВИНТИ № 1014—75.
 194. Еременко В.Н., Василиу М.И. Классификация жидких металлических систем по типам изотерм поверхностного натяжения // Украинский химический журнал. 1972. Т.38. № 2. С. 118—126.
 195. Ухов В.Ф., Ченцов В.П., Ватолин Н.А. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов на основе палладия и серебра // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 121—125.
 196. Ниженко В.И., Флока Л.И. К прогнозу изотерм поверхностного натяжения двойных металлических расплавов // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во, 1977. С. 37—47.
 197. Попель С.И., Дерябина Л.Л. Учет размеров частиц в классификации изотерм поверхностного натяжения // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1981. № 7. С. 31—35.
 198. Хантадзе Д.В., Церцвадзе Т.Г., Оникашвили Э.Г. Поверхностное натяжение и теплота смешения двухкомпонентных металлических растворов // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 63—68.
 199. Левин Е.С., Гельд П.В., Баум Б.А. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию железо—кремнистых расплавов // ЖФХ. 1966. Т.40. № 11. С. 2706—2712.
 200. Аюшина Г.Д., Левин Е.С., Гельд П.В. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию расплавов железа с алюминием // ЖФХ. 1968. Т.42. № 11. С. 2799—2804.
 201. Ниженко В.Н., Смирнов Ю.И. Об условиях появления минимума на изотерме свободной поверхностной энергии двойных расплавов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 154—159.
 202. Ашхотов О.Г., Шебзухов А.А., Хоконов Х.Б. Исследование поверхности жидких металлов и сплавов методом электронной оже-спектроскопии // ДАН СССР. 1984. Т.274. № 6. С. 1349—1352.
 203. Решетников М.А. Уравнение изотермы свойств нормальных бинарных систем // Известия сектора физико-химического анализа института общей и неорганической химии АН СССР. 1949. Т.19. С. 165—173.
 204. Немченко В.П., Попель С.И. Оценка размеров адсорбирующихся частиц и работы выхода компонентов в поверхность по изменению поверхностного натяжения и плотности с составом бинарного раствора // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 33—39.
 205. Бобкова О.С., Петухов В.С. Одновременное определение поверхностного натяжения шлака и межфазного натяжения на границе металл—шлак // Труды ЦНИИЧМ. 1967. Вып.56. С. 51—52.
 206. Ващенко К.И., Ростовцев Л.И., Ларин В.К. Влияние лантановой и цериевой лигатур на поверхностное натяжение стали Х21Л // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 143—147.
 207. Баум Б.А., Кушир М.Н., Тягунов Г.В. и др. Поверхностное натяжение некоторых промышленных сталей // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 80—85.
 208. Ващенко К.И., Косняну К.Н. Влияние графитизирующих и стабилизирующих добавок на природу жидкого состояния чугуна // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское изд-во, 1965. С. 542—549.
 209. Драгомир И., Вишкареев А.Ф., Явойский В.И. Исследование свойств расплавов железо—фосфор. Поверхностное натяжение и плотность // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 11. С. 50—52.
 210. Бобкова О.С. Влияние серы на межфазное взаимодействие стали со шлаками системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 531—541.
 211. Сайдуллин Р.А., Дерябин А.А., Попель С.И. Свойства границ раздела сплавов $\text{Fe}-\text{Cr}-\text{C}$ с газом и со шлаком // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 2. С. 61—66.
 212. Попель С.И., Сабуров Л.Н., Дерябин А.А. Плотность и поверхностные свойства простейших ферросплавов и шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 49—55.
 213. Байрамов Б.И., Кожурков В.Н., Попель С.И. и др. Влияние кремния и титана на поверхностные свойства силикованадия // Физика поверхностных явлений в расплавах, ч.1. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во, 1977. С. 119—125.
 214. Елютин В.П., Маурах М.А., Пугин В.С. Поверхностное натяжение сплавов титана с оловом, алюминием и железом // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 5. С. 117—121.
 215. Попель С.И., Джемилев Н.К., Царевский Б.В. Плотность и поверхностные свойства расплавов железо—кобальт—никель при 1550 °С // ЖФХ. 1966. № 1. С. 47—51.
 216. Офицеров А.А., Жуховицкий А.А., Пугачевич П.П. Поверхностное натяжение тройных идеальных металлических растворов // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 9. С. 5—10.
 217. Попель С.И., Царевский Б.В., Джемилев Н.К. Плотность и поверхностное натяжение расплавов $\text{Fe}-\text{Mn}-\text{Si}$ при 1550 °С // ЖФХ. 1966. Т.40. № 7. С. 1545—1550.
 218. Попель С.И., Шергин Л.М., Павлов В.В. и др. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Si}$ // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1976. С. 43—48.
 219. Шергин Л.М., Попель С.И., Царевский Б.В. Температурная зависимость плотностей и поверхностного натяжения расплавов железо—никель—кремний // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 161—166.
 220. Гойтемиров Р.У., Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И. Адсорбционные явления в системах $\text{In}-\text{Sn}-\text{Bi}-\text{Pb}$ и $\text{In}-\text{Sn}-\text{Bi}-\text{Ga}$ // Методы кибернетики в химии и химической технологии. Грозный: Северо-Осетинское книжное изд-во, 1984. С. 68—69.
 221. Сухман А.Л., Яценко С.П., Кононенко В.И. Изменение молярных объемов и поверхностного натяжения расплавов $\text{Ga}-\text{In}-\text{Sn}$ // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 6. С. 94—95.
 222. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.-Э. Исследование поверхностных свойств расплавов тройной системы индий—олово—свинец // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-Осетинское книжное изд-во, 1977. С. 129—135.

223. *Ибрагимов Х.И., Сагов Б.Б.* Исследование поверхностного натяжения и молярных объемов жидких сплавов Pb-Bi-In // Физика межфазных явлений. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1976. С. 41-47.
224. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И.* Исследование поверхностного натяжения и молярных объемов расплавов индий-олово-свинец и таллий-свинец-висмут // Физика межфазных явлений. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1978. С. 32-40.
225. *Саввин В.С., Ибрагимов Х.И.* Поверхностные свойства расплавов висмута-свинец-ртуть // Физика поверхностных явлений в расплавах. Ч.1. Грозный: Северо-Осетинское книжное изд-во, 1977. С. 172-184.
226. *Дашевский М.Я., Хасиков В.В., Осипов Ю.В.* Поверхностные свойства расплавов системы InSb-InTe // Научн. тр. МИСИС. М.: Металлургия, 1976. № 89. — С. 37-41.
227. *Дашевский М.Я., Осипов Ю.В.* Исследование поверхностных явлений в расплавах тройной системы In-Sb-Se // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. М.: ЦНИИЭлектроника. 1980. Вып.2. (139). С. 76-81.
228. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Термодинамические расчеты в металлургии. М.: Металлургия, 1985. 137 с.
229. *Kohler F.* Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen // Monatsch. Chem. 1960. Bd. 91. № 4. S. 738-740.
230. *Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Саввин В.С.* Прогноз поверхностного натяжения многокомпонентных систем // Поверхностные свойства расплавов. Киев: Наукова Думка, 1982. С. 6-11.
231. *Свешков Ю.В., Калмыков В.А., Алферов В.П.* Свободная поверхностная энергия и адсорбция растворов селена и теллура в металлах группы железа // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 71-74.
232. *Вайсбурд С.Е.* Поверхностные свойства сульфидных расплавов системы железо-никель-сера // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1963. С. 160-169.
233. *Вайсбурд С.Е., Григорьев Г.Н.* Плотность, поверхностные свойства и адсорбция сульфидных расплавов // Науч. тр. ГИПРОникель Л.: Гипроникель. 1970. Вып.46. С. 80-87.
234. *Вайсбурд С.Е.* Поверхностные свойства бинарных сульфиднометаллических расплавов Fe-S, Co-S и Ni-S // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 333-337.
235. *Вайсбурд С.Е., Григорьев Г.Н.* Температурная зависимость поверхностного натяжения и адсорбции в сульфидных расплавах группы железа // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 188-194.
236. *Вайсбурд С.Е., Рябко А.Г., Фишер Ю.В. и др.* Физико-химические свойства оксисульфидных расплавов на основе железа и никеля // Расплавы. 1987. Т.1. Вып.1. С. 38-47.
237. *Вайсбурд С.Е., Яковлева Н.А.* Изотерма поверхностного натяжения и плотности расплавов железо-медь-сера // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 214-219.
238. *Жидкая сталь / Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В. и др.* М.: Металлургия, 1984. — 207 с.
239. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Свободная поверхностная энергия и плотность жидких сплавов на основе железа // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. Киев: Наукова Думка, 1975. С. 28-44.
240. *Grütter K., Marincek B.* Influence of surface tension on the formation of graphite in cast iron // Arch. Eisenhüttenwesen. 1954. Bd.25. S. 447-453.
241. *Якобашвили С.Б.* Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. Киев: Техника, 1970. 208 с.
242. *Лепинских Б.М., Манаков А.И.* Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. М.: Наука, 1977. 190 с.
243. *Mazanek T.* Własności powierzchniowe metali i zurla w procesach stalownictwa // Arch. hutn. 1963. Bd.8. № 2. S. 119-140.
244. *Аппен А.А., Глушкова В.Б., Каялова С.С.* К вопросу о теоретическом толковании классификации окислов по их влиянию на поверхностное натяжение силикатных расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 494-498.
245. *Аппен А.А.* Расчет свойств силикатных стекол. Вильнюс: ЦБ НТИ. 1963. 28 с.
246. *Брянцев Б.А.* Смачивание молибдена магниезильно-железистыми силикатными расплавами // ЖПХ. 1968. Т.41. № 10. С. 2159-2163.
247. *Хино Мицукиса, Эдзима Тацукико, Камэда Мицуо.* Поверхностное натяжение, плотность и вязкость тройных расплавов PbO-Na₂O-SiO₂ // Нихон киндзокуг гаккайси, J. Japan Inst. Metals. 1968. Т.32. № 2. С. 809-814.
248. *Хино Мицукиса, Эдзима Тацукико, Камэда Мицуо.* Поверхностное натяжение, плотность и вязкость тройных расплавов PbO-K₂O-SiO₂ // Нихон киндзокуг гаккайси. J. Japan Inst. Metals. 1969. Т.33. № 5. С. 617-622.
249. *Дерябин А.А., Попель С.И.* Влияние плавикового шпата на плотность и поверхностное натяжение расплава CaO-Al₂O₃ и его адгезию к стали // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 8. С. 5-8.
250. *Смоляренко В.Д., Якушев А.М., Еднерал Ф.П.* Плотность и поверхностное натяжение известково-глиноземистых шлаков с добавками SiO₂, MgO и Na₃AlF₆ // Изв. вузов. Черная металлургия. 1965. № 1. С. 55-60.
251. *Еднерал Ф.П., Смоляренко В.Д., Якушев А.М.* Исследование свойств шлаков, предназначенных для обработки металла в ковше // Труды МВМИ. 1967. Вып.5. С. 152-184.
252. *Евсеев П.П., Филиппов А.Ф.* Физико-химические свойства шлаков системы CaO-Al₂O₃-Me_xAy // Изв. вузов. Черная металлургия. 1967. № 3. С. 55-59.
253. *Криночкин Э.В., Курочкин К.Т., Умрихин П.В.* Поверхностное натяжение и плотность оксидных расплавов системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 179-183.
254. *Попель С.И., Есин О.А., Джемилев Н.К.* Адгезия железоуглеродистых сплавов к шлакам // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 6. С. 5-10.
255. *Шалимов А.Г., Бобкова О.С., Куклев В.Г. и др.* Некоторые свойства синтетических известково-глиноземистых шлаков // Физико-химические основы производства стали. М.: Металлургия, 1964. С. 176-186.
256. *Бобкова О.С., Петухов В.С.* Роль поверхностных явлений при перемешивании стали с синтетическими шлаками // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 212-220.
257. *Бобкова О.С., Петухов В.С., Слотвинский-Сидак Н.П.* Влияние окислов натрия на поверхностное натяжение расплава CaO-Al₂O₃ и его адгезию к стали // Науч. тр. ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1967. Вып.50. С. 109-112.

258. Огино Кадзуми, Суэтакэ Тэцуро, Цукуда Ренти, Адати Акира // Тэцуро хаганэ J. Iron and Steel Inst. Jap. 1966. V.52, № 9. P. 1427–1429.
259. Божоршвили А.И., Якобашвили С.Б. Влияние окислов металлов на поверхностное натяжение известково-глиноземистых шлаков // Сварочное производство. 1968. № 10. С. 13–15.
260. Панов А.С., Куликов И.С., Цылев Л.М. Изучение физико-химических свойств сульфидно-силикатных расплавов // Физико-химические основы производства стали. М.: Металлургия, 1964. С. 100–106.
261. Панов А.С., Куликов И.С., Цылев Л.М. Влияние сульфида кальция на поверхностное натяжение и плотность расплавов CaO-MgO-SiO_2 // ЖФХ. 1963. Т.37. № 1. С. 169–173.
262. Мукай Кусуро, Сакаэ Хироси, Сано Кокити // Нихон киндзоку гаккайси. J. Japan Inst. Metals. 1967. V.31. № 8. P. 928–933.
263. Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Мазурчук Э.Н. Поверхностное натяжение шлаков свинцового производства // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1968. № 2. С. 40–42.
264. Павлов В.В., Попель С.И. Расчет поверхностного натяжения и поверхностных концентраций в окисных расплавах // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1964. № 6. С. 31–37.
265. Соколов Л.Н., Байдов В.В., Куниин Л.Л. и др. Поверхностные и объемные характеристики расплавленных шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Теория металлургических процессов: Научн. тр. / ЦНИИЧМ. № 77. М.: Металлургия, 1971. С. 53–61.
266. Бурылев Б.П. Анализ уравнений для концентрационной зависимости поверхностного натяжения // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 3. С. 70–74.
267. Бурылев Б.П. Поверхностные свойства расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 11. С. 1–4.
268. Мильман В.М., Бурылев Б.П. Концентрационная зависимость физико-химических свойств тройных систем // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 2. С. 7–10.
269. Бурылев Б.П., Мойсов А.П. Расчет поверхностных свойств расплавленных многокомпонентных систем, содержащих B_2O_3 // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 147–151.
270. Перминов А.А., Попель С.И., Мирова Т.В. Расчет поверхностного натяжения расплавленных эмалей и состава поверхностных слоев // Производство стальной эмалированной посуды. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1970. Т.10. С. 98–104.
271. Манаков А.И., Лепинских Б.М. Поверхностное натяжение и плотность окисных расплавов, содержащих пентоксид ванадия или ниобия // Изв. АН СССР. Металлы. 1965. № 4. С. 68–71.
272. Stachorsky K.M. Oberflächenspannung flüssiger Mischungen. // Zeitschr. Elektrochem. 1928. Bd.34. S. 111–112.
273. Ченцов В.П., Денисов В.М., Пастухов Э.А. и др. Плотность и поверхностное натяжение сплавов германий-палладий // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Техника, 1984. Вып.13. С. 33–34.
274. Оно Киео, Гундзи Коки, Араки Тору. // Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. of Metals, 1969. V.33. № 3. P. 299–304.
275. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. 462 с.
276. Есин О.А. Влияние полимеризации на поверхностное натяжение расплавленных силикатов и ванадатов // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: УПИ, 1978. Вып.6. С. 16–27.
277. Лямкин С.А., Красиков С.А. Расчет поверхностного натяжения и вязкости оловосодержащих расплавов с позиций полимерной модели // Структура и физико-химические свойства металлических и окисных расплавов. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1986. С. 118–127.
278. Новиков В.К., Майфат М.В. Применение полимерной модели к расчету поверхностного натяжения силикатных расплавов // Расплавы, 1988. Т.2, № 3. С. 52–55.
279. Коваленко А.И., Новохатский И.А., Петров А.К. и др. Влияние газов на поверхностное натяжение окисных расплавов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 186–189.
280. Стрелов К.К., Щетникова И.Л. Моделирование поверхностной энергии // ЖФХ. 1966. Т.40. Вып.3. С. 516–519.
281. Срывагин И.Т., Никитин Ю.П., Хлынов В.В. Межфазное натяжение расплавов сульфид-шлак // Теория металлургических процессов. Науч. тр. / УПИ Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1957. Вып.67. С. 64–68.
282. Ванюков А.В., Быстров В.П., Зайцев В.Я. Изучение поверхностных свойств расплавов, характерных для металлургии свинца // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 312–315.
283. Jaeger F.M. Über die Temperaturabhängigkeit der molekularen freien Oberflächenenergie von Flüssigkeiten im Temperaturbereich von 80 bis 1650 °C. // Z. für anorg. und allgem. Chem. 1917. Bd.101. № 1. S. 1–214.
284. Семенченко В.К., Шихобалова Л.Д. Поверхностное натяжение и кристаллизация. Поверхностное натяжение растворов расплавленных солей // ЖФХ. 1947. Т.21. № 5. С. 613–622.
285. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Плотность и молярный объем расплавов в системе LiCl-CsCl // Труды института электрохимии УФАИ СССР. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1966. Вып.9. С. 9–14.
286. Степанов В.П., Смирнов М.В. Поверхностное натяжение бинарных расплавленных смесей бромидов щелочных металлов // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1977. С. 114–120.
287. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // Electrochim. acta. 1982. V.27. № 11. P. 1551–1563.
288. Смирнов М.В., Степанов В.П. Поверхностная активность компонентов ионных расплавов // Физическая химия: Современные проблемы. М.: Наука, 1985. С. 138–179.
289. Бурылев Б.П., Мильман В.М. Поверхностные характеристики и молярный объем систем $\text{FeCl}_2\text{-MeCl}$ ($\text{Me-Li, Na, K, Rb, Cs}$) // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 4. С. 1–4.
290. Бурылев Б.П., Мильман В.М. Поверхностное натяжение и плотность расплавов систем $\text{CoCl}_2\text{-MeCl}$ (Me – щелочные металлы) // ЖФХ. 1986. Т.60. № 9. С. 2217–2221.
291. Бурылев Б.П., Мильман В.М. Поверхностное натяжение и плотность смесей хлорида кобальта с хлоридами щелочноземельных металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1987. № 2. С. 61–65.
292. Бурылев Б.П., Мильман В.М. Исследование свободной поверхностной энергии и плотности расплавов в системах хлорид марганца (II) – хлориды щелочных металлов // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1988. № 20. С. 22–26.

293. Десятник В.Н., Мельников Ю.Т., Ничков И.Ф. и др. Влияние катионов урана на поверхностное натяжение расплавленных хлоридов калия и урана // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 172–175.
294. Десятник В.Н., Катыхиев С.Ф., Распопин С.П. Поверхностное натяжение расплавленных смесей три- и тетрахлорида урана с хлоридами щелочных металлов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 138–142.
295. Афаунов М.Х., Килов И.Г., Дохов М.П. Поверхностное натяжение систем $ZnCl_2-NaCl$; $ZnCl_2-KCl$ // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Книжное изд-во, 1977. С. 158–162.
296. Моисеев Г.К., Степанов Г.К. Поверхностное натяжение расплавленных карбонатных систем // Труды института электрохимии УФАН СССР. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1964. Вып.5. С. 61–68.
297. Моисеев Г.К., Степанов Г.К. Поверхностное натяжение расплавленных карбонатов щелочных металлов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 175–179.
298. Елисеева А.Ф., Поповская Н.П., Проценко П.И. Поверхностное натяжение расплавов эвтектик некоторых двойных и тройных нитратных систем // ЖФХ. 1968. Т.42. № 4. С. 995–997.
299. Поповская Н.П., Елисеева А.Ф. Поверхностное натяжение расплавов систем $Cd(NO_3)_2-KNO_3$, $Cd(NO_3)_2-RbNO_3$ и $Cd(NO_3)_2-CsNO_3$ // Украинский химический журнал. 1969. Т.35. № 3. С. 266–268.
300. Кривовязов Е.Л., Воскресенская Н.К., Соколова И.Д. Физико-химические свойства расплавленных метафосфатов натрия, калия, цинка и систем из них // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 479–483.
301. Кривовязов Е.Л., Воскресенская Н.К. Исследование поверхностного натяжения расплавов системы $Zn(PO_3)_2-ZnO$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т.5. № 10. С. 1734–1737.
302. Опарин Л.И., Якобашвили С.Б. Влияние KCl , $LiCl$, KF и B_2O_3 на поверхностное натяжение и плотность расплавленной буры // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 324–327.
303. Кривовязов Е.Л., Воскресенская Н.К. Исследование поверхностного натяжения двойных систем, содержащих метафосфаты и окислы цинка, натрия и калия // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 327–332.
304. Комергин В.П., Метальников Б.М. Исследование влияния окислов железа, висмута, свинца и закиси никеля на поверхностное натяжение полифосфата натрия // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 241–247.
305. Крузлов А.Н., Малыш Л.А. Поверхностное натяжение и плотность нитрат-галогенидных расплавов щелочных металлов // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 248–252.
306. Janz G.Y., Tomkins R.P., Allenc C.B. e.a. Molten Salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. V.3. № 1. P. 1–115.
307. То же 1980. V.9. N.4. P. 831–1021.
308. Карамышев Е.П., Виткин А.И., Ожegov П.И. и др. // Поверхностное натяжение расплавов // М.: ЦНИИЧМ. 1972. Деп. в ВИНТИ 29.11.72. № 5140–72; ЖФХ. 1973. Т.47. Вып.3. С. 1049.
309. Соловьев Л.В., Заспенко Я.П., Карамышев Е.П. и др. Исследование свободной поверхностной энергии и плотности расплавленных солей $ZnCl_2$, KCl , $SnCl_2$, $CuCl_2$ и их смесей // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Книжное изд-во, 1977. С. 262–267.
310. Моисеев Г.К., Степанов Г.К. О поверхностном слое расплавленных смесей карбонатов щелочных металлов // ЖФХ. 1966. Т.40. № 5. С. 1056–1063.
311. Десятник В.Н., Дубинин Б.В. Поверхностные свойства трехкомпонентных систем // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во, 1977. С. 145–150.
312. Воронов В.А., Яковлев Н.Ф., Никитин Б.М. и др. Физико-химические свойства расплавов $CaF_2-CaO-Al_2O_3$, содержащих фториды и окислы редкоземельных элементов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 142–147.
313. Мальков А.А., Истомин С.А. Поверхностное натяжение шлаковых расплавов, содержащих окислы РЗМ // Физико-химические свойства металлических расплавов и кинетика обменных взаимодействий на границе раздела фаз. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1987. С. 87–91.
314. Ejima Tatsuhiko, Takei Kazuhiko. // J. Jap. Inst. Metals. 1982. V.46. № 4. P. 373–379.
315. Semenschenko W.K. Zvladni Otis Zprav. VUM. Turnov. 1962. P. 212–215.
316. Taylor J.W. Interface energies in metallic systems. J. Institute of Metals. 1958. V.86. № 10. P. 456–463.
317. Щербаков Л.М. Термодинамика микрогетерогенных систем // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 38–45.
318. Щербаков Л.М., Байбаков В.С. Поверхностное натяжение металлов на границе с газом и собственным паром // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1963. С. 200–205.
319. Павлов В.В., Попель С.И., Есин О.А. Расчет поверхностного натяжения и адсорбции компонентов на границе раздела конденсированных фаз // ЖФХ. 1965. Т.39. № 1. С. 214–218.
320. Павлов В.В., Попель С.И., Есин О.А. Зависимость межфазного натяжения от состава и температуры // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. С. 136–141.
321. Байрамов Б.И., Попель С.И., Дерябин А.А. Уточнение расчетов межфазного натяжения // Изв. вузов. Черная металлургия. 1979. № 1. С. 5–8.
322. Байрамов Б.И., Кожурков В.Н., Попель С.И. и др. Влияние кремния и титана на поверхностные свойства силикованадия. // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во, 1977. С. 119–125.
323. Wobst M. Oberflächenspannung und Dichte Schmelzflüssiger Legierungen von binären Tellur- und Selen-System mit gleichzeitig vorliegenden Mischungslücken und Verbindungen. // Wissensch. Zeit. Techn. Hochsch. Karl-Marx Stadt. 1970. B.12. № 4. S. 393–414.
324. Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С. Адгезия простейших силикатных расплавов к окисленной и неокисленной стали // ЖПХ. 1962. Т.35. № 2. С. 271–275.
325. Семенченко В.К. К термодинамике поверхностных явлений // ЖФХ. 1976. Т.50. Вып.7. С. 1846–1848.
326. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Шебзухов А.А. Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы. Естественные науки. 1976. № 3. С. 110.
327. Shain S.A., Prausnitz J.M. Thermodynamics and interfacial tension of multicomponent liquid – liquid interfaces. // Amer. Inst. Chem. J. 1964. V.10. № 5. P. 766–773.
328. Volkmann. Wied. Ann. 1882. Bd.16. S. 321.

329. Pawlov P.N. Die Adsorption. Oberflächenspannung flüssiger Mischungen und Absorption // Kolloid — Zeitschrift, 1924. Bd.35. S. 87—97.
330. Шебзухов А.А., Карачев А.М. К вопросу об анализе уравнения изотермы межфазного натяжения идеальных систем // Физика межфазных явлений. Нальчик: Книжное изд-во, 1978. Вып.3. С. 66—70.
331. Карашев А.А., Задумкин С.Н. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз. Нальчик: КБГУ, 1965. С. 79—84.
332. Задумкин С.Н. К статической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав // ФММ 1962. Т.13. № 1. С. 24—32.
333. Задумкин С.Н., Карашев А.А. Межфазная поверхностная энергия металлов на границе с диэлектрическими жидкостями // Физико-химическая механика материалов. 1965. Т.1. № 2. С. 139—141.
334. Попель С.И., Есин О.А., Гельд П.В. К методике измерения межфазного натяжения при высоких температурах // ДАН СССР. 1950. Т.74. С. 1097—1100.
335. Kozakevitch P., Urbain G., Sage M. Stressec on the interface iron slag and the mechanism of desulfurization // Rev. met. 1955. V.52. № 2. P. 161—171.
336. Ломберг Б.С., Вертман А.А., Якобсон А.М. и др. Установка для измерения межфазного натяжения металл—шлак при высоких температурах // Заводская лаборатория. 1965. Т.31. № 8. С. 1020—1021.
337. Микиашвили Ш.М., Цылев Л.М., Самарин А.М. Свойства расплавов системы $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ // Физико-химические основы производства стали. М.: Металлургиздат. 1957. С. 423—432; Изв. АН СССР. Отделение технических наук. 1957. № 4. С. 54—62.
338. Mui Buivan, Fenzke H.-W. Zur Veränderung der Ober-und Grenzflächen-spannungen unter Pfannenmetallurgischen Bedingungen durch Schwefel // Freiberg. Forschungsh. 1985. Bd.252. S. 40—50.
339. Патров Б.П. О заряде и емкости двойного слоя в системе чугун—шлак // Изв. вузов. Черная металлургия. 1961. № 7; Влияние марганца и кремния на электрокапиллярные свойства чугуна в расплавленном шлаке // Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 1. С. 48—51.
340. Якобашвили С.Б., Фрумин И.И. Межфазное натяжение на границе металла и сварочного шлака и его значение для сварки под флюсом // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 231—241.
341. Дерябин А.А., Сайдуллин Р.А., Попель С.И. Определение межфазного натяжения жидких металлов со шлаком по весу капель // Заводская лаборатория. 1970. № 3. С. 292—293.
342. Попель С.И., Павлов В.В., Кожурков В.Н. и др. Некоторые вопросы теоретического и экспериментального исследования поверхностных явлений // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1968. С. 91—105.
343. Панфилов А.М., Попель С.И., Пойгин Б.Н. и др. Установка с рентгено-телевизионной системой наблюдения для изучения движения металлических капель в шлаках // Заводская лаборатория. 1977. № 12. С. 1481—1483.
344. Ванюков А.В., Быстров В.П., Зайцев В.Я. Поверхностное и межфазное натяжение металлургических расплавов, содержащих свинец // Научн. труды МИСИС. М.: Металлургия, 1966. Вып.4. С. 396—406.
345. Mori Katsumi, Tadsimure Masahito. Tetsu to hagane. J. Iron and Steel Inst. Jap. 1954. V.40. P. 274—276.
346. Цветков Ц.В., Бакърджиев П. Исследована върху междофазово напрежение на границата шлака — меден шейн във връзка със съдържанието на метал в шлаките. I съобщ. ун-т // Годишник Хим. технол. 1962 (1963). Т.9. № 1. С. 167—179.
347. Shinozaki Nobuya, Kurashige Tetsunari, Mori Katsumi e.a. // Nixon kindzoku gakkai. J. Jap. Inst. Metals. 1982. T.46. № 1. С. 60—66.
348. Gaye H., Lucas D., Olette M. e.a. Metal — slag interface properties: equilibrium values and "dynamic" phenomena // Can. Met. Quart. 1984. V.23. № 2. P. 179—191.
349. Зив М.Д., Шестаков Б.И. Использование γ -лучей для определения поверхностного натяжения и краевого угла при высоких температурах // ЖПХ. 1959. Т.32. № 8. С. 1767—1770.
350. Шейнин А.Б., Хейфец В.Л. О поверхностных свойствах штейнов и шлаков никелевой плавки // Науч. труды "Гипроникель" Л.: Гипроникель. 1958. Вып.1. С. 130—149.
351. Адаги А., Озино К., Иноуэ Н., Нисиваки И. Изучение межфазовых явлений при производстве чугуна и стали. Измерение межфазового натяжения между жидким чугуном, насыщенным графитом и $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ шлаками // Тэцу то хагана (Journal Iron and Steel Inst. of Jap.) 1963. T.49. № 10. С. 1331—1332.
352. Смоляренко В.Д., Якушев А.М., Еднерал Ф.П. Межфазное натяжение на границе железо-известково-глиноземистые шлаки с добавками SiO_2 , MgO и Na_3AlF_6 при 1600 °C // Изв. вузов. Черная металлургия. 1965. № 3. С. 36—41.
353. Бобкова О.С., Петухов В.С. Поверхностные явления на границе металл—шлак при производстве безуглеродистого феррохрома // Науч. труды ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1965. Вып.40. С. 63—66.
354. Есеев П.П., Филиппов А.Ф. Влияние межфазных явлений на очищение металла от неметаллических включений // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 3. С. 57—64.
355. Mukai Kusuhiro, Furukawa Hirofumi, Tsuchikawa Takoshi // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap. 1977. V.63. № 9. P. 1484—1493.
356. Linzer E., Myslivec T. Mezufasove jevy na mezifazovom rozhrani mezi oceli a struskami soustav $MnO-SiO_2-ZrO_2$ // Koveve mater. 1978. V.16. № 3. S. 312—318.
357. Ниженко В.Н. Некоторые методические вопросы исследования поверхностных свойств расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 261—269.
358. Дерябин А.А., Барышников В.Г., Попель С.И. и др. Одновременное определение комплекса поверхностных свойств в системе металл—оксидный расплав—газ // Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 284—289.
359. Нарышкин И.И. Электрокапиллярные явления в системах металл — расплав соли // Труды Ленинградского политехнического ин-та Л.: ЛПИ. 1957. Вып.188. С. 106—109.
360. Герасимов А.Д., Беляев А.И. Исследование межфазного натяжения металла с электролитом при электролитическом получении и рафинировании алюминия // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1958. № 5. С. 50—61.
361. Щербаков В.К., Кузнецов С.И. О межфазном натяжении на границе расплавов алюминий — щелочь // ЖПХ. 1968. Т.41. № 3. С. 505—509.
362. Martin-Garin, ADonet, J.M.Hicter. Mesure des tensions interfaciales dans les alliages $Al-In$, $Al-Pb$ a l'etat liquide. // Mem. et Etudes Sci., Rev. de metallur. 1981. № 5. P. 269—278.
363. Попель С.И. Влияние компонентов оксидного расплава на его межфазное

- натяжение на границе с железом // ЖФХ. 1958. Т.32. Вып.10. С. 2398–2402.
364. Сайдуллин Р.А., Дерябин А.А., Попель С.И. Межфазное натяжение и адсорбция компонентов на границе железа с оксидными расплавами // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 5. С. 79–85.
 365. Bretonnet J., Lucas L., Olette M. Methode experimentale destinee a l'etude des proprietes interfaciales metal – laitier liquides // C.R. Acad. Sci. Paris. Ser. C. 1975. V.280. P. 1169–1171.
 366. Krušina Josef, Myslivec Theodor. Mezifazove hapetinamezifazovom rozhrani roztaivena ocel–roztaivena struska soustavu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ // Kovove mater. 1978. V.16. № 1. P. 98–109.
 367. Ogino Valie, Hara Sigeta, Miva Acusi e.a. // Tetsu to hagane, J. Iron and Steel Inst. Jap. 1977. V.63. № 4. P. 143.
 368. Попель С.И. Межфазное натяжение железа и его сплавов на границе с оксидными системами // Физическая химия металлургических расплавов. Свердловск: Металлургиздат, 1963. С. 5–17.
 369. Arelt P. Chemische Zusammensetzung und Güteüberwachung von Stranggießpulvern // Stahl und Eisen. 1971. V.97. № 23. S. 1171–1175.
 370. Попель С.И., Дерябин А.А., Коновалов Г.Ф. Влияние окиси натрия на натяжение силикатного расплава на границе с газом и металлом // Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 8. С. 5–8.
 371. Fujike Kazuhiro // J. Iron and Steel Inst. of Jap. 1986. V.72. № 12. P. 929–932.
 372. Попель С.И., Есин О.А., Жемилев Н.К. Адгезия железоуглеродистых сплавов к шлакам // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 6. С. 5–10.
 373. Adati Akira, Ogino Kadzumi, Suetaka Tezuro. Tetsu to hagane. J. Iron and Steel Inst. of Jap. 1964. V.50. № 11. P. 1838–1841.
 374. Микиашвили Ш.М. Межфазное натяжение на границе раздела жидкая сталь – расплавы системы CaO-MnO-SiO_2 // Труды института металлургии АН ГрузССР. Тбилиси: АН ГрузССР. 1961. № 11. С. 82–93.
 375. Попель С.И., Дерябин А.А. Поверхностное натяжение шарикоподшипниковой стали и ее адгезия к шлакам // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 9. С. 16–19.
 376. Дерябин А.А., Попель С.И. Адгезия стали ШХ15 к шлакам, содержащим окись натрия // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 5. С. 25–27.
 377. Попель С.И., Дерябин А.А., Есин О.А. Поверхностные свойства оксидных систем, составляющих продукты раскисления шарикоподшипниковой стали // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 12. С. 5–8.
 378. Бобкова О.С., Петухов В.С., Желаднов В.И. Влияние серы на межфазное взаимодействие стали со шлаками системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ // Труды ЦНИИЧМ. М.: Металлургия. 1965. Вып.40. С. 35–40.
 379. Костюченко Е.Б., Голуб О.П. Межфазное натяжение металл – известково-глиноземистый шлак // Труды Харьковского инженерно-экономического ин-та. Харьков: ИЗИ, 1956. Вып.7. С. 129–134.
 380. Гогиберидзе Ю.М., Джинчарадзе Т.И., Микиашвили Ш.М. Межфазное натяжение стали ШХ15 с флюсами электрошлакового переплава // Сообщения АН ГрузССР. 1978. Т.50. № 3. С. 695–700.
 381. Orecki K., Sikora B., Zielinski M. Pomiaru napiecia powierzchniowego miedzyfaza cieklego zuzla na osnowie $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ i cikla stala chromoniklowo–molibdenowa // Hutnik. 1967. V.34. № 10. S. 453–456.
 382. Якушев А.М., Смоляренко В.Д., Еднерал Ф.П. Межфазное натяжение жидкой стали на границе с белым шлаком электроплавки // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 11. С. 35–38.
 383. Van Mun Bui, Krauss S., Burghardt H. Untersuchung der Grenzflächen-spannung zwischen Schlacken des Systems $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Stahlschmelzen aus 100 Cr6 und X85 WMoCo 6.5.5. // Neue Hütte. 1976. V.21. № 6. S. 335–340.
 384. Озино Кадзуми, Адати Акира. Межфазные свойства расплавленного серебра, меди, никеля и их бинарных сплавов с жидким шлаком // Нихон Киндзоку гаккайси, J. Jap. Inst. Metals. – 1966. Т.30. № 10. С. 965–970.
 385. Дерябин А.А., Попель С.И., Есин О.А. Влияние поляризации жидкой меди на ее межфазное натяжение со шлаком // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1965. № 2. С. 32–38.
 386. Георгиев А.А., Явойский В.И., Бобкова О.С. и др. Межфазные явления на границе раздела марганцевого низкофосфористого шлака с попутным металлом // Труды ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1967. Вып.56. С. 48–50.
 387. Дерябин А.А., Попель С.И. Влияние плавикового шпата на плотность и поверхностное натяжение расплава $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и его адгезию к стали // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 8. С. 5–8.
 388. Микиашвили Ш.М., Самарин А.М. Поверхностные свойства границы раздела железоуглеродистых расплавов с алюминио-марганцевыми силикатами // Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1968. С. 29–32.
 389. Попель С.И., Дерябин А.А., Зупник А.Е. Адгезия сплавов железа с хромом, молибденом и вольфрамом к белому электросталеплавильному шлаку // Изв. вузов. Черная металлургия. 1966. № 1. С. 21–24.
 390. Сабуров Л.Н., Попель С.И., Дерябин А.А. Плотности и поверхностные свойства простейших ферросплавов и шлаков // Изв. АН СССР. Металлы. 1973. № 3. С. 49–55.
 391. Микиашвили Ш.М., Самарин А.М. Межфазное натяжение на границе раздела жидкого железа с окисьюфидными расплавами // Физико-химические основы производства стали. М.: Наука, 1964. С. 42–47.
 392. Дерябин А.А., Попель С.И., Сайдуллин Р.А. и др. Межфазное натяжение феррохрома с окислами и адгезия фаз // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова Думка, 1971. С. 261–265.
 393. Гогиберидзе Ю.М., Кекелидзе М.А., Микиашвили Ш.М. Межфазное натяжение на границе раздела сплавов Fe–P с расплавами MnO-SiO_2 // Сообщения АН ГрузССР. 1963. Т.32. № 1. С. 117–124.
 394. Балапанов М.Г., Пластинин Б.Г., Никитин Г.М. и др. Поверхностное натяжение фосфористых чугунов и их адгезия к шлакам // Труды V Всесоюзной конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1983. С. 321–323.
 395. Дерябин А.А., Попель С.И., Сайдуллин Р.А. Свойства границ раздела расплавов хром–алюминий с газом и высокоглиноземистыми шлаками // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 6. С. 78–85.
 396. Байрамов Б.И., Попель С.И., Дерябин А.А. Физико-химические свойства и потеря рафинированного феррохрома и ферросиликованадия со шлаковыми расплавами. М.: 1981. 101 с. Деп. в ВИНТИ. № 8.
 397. Байрамов Б.И., Кожурков В.Н., Попель С.И. Влияние кремния и титана на поверхностные свойства силикованадия // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во, 1977. С. 119–125.
 398. Бобкова О.С. Межфазное натяжение сплавов железо–хром на границе с многокомпонентными шлаками // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова Думка. 1968. С. 321–332.
 399. Бобкова О.С., Козин А.И., Шумская Н.Г. Влияние состава металла и шлака

- на межфазное взаимодействие шлак—расплав феррохрома // Теория металлургических процессов. Темат. сб. науч. тр. / ЦНИИЧМ: М.: Металлургия. 1971. Вып.74. С. 125—131.
400. Лобжанидзе Р.Б., Филиппов А.Ф., Евсеев П.П. Межфазные явления при контактировании феррохрома с неметаллическими включениями и шлаками // Изв. вузов. Черная металлургия. 1969. № 7. С. 56—59.
 401. Срывагин И.Т., Есин О.А., Никитин Ю.П. Поверхностные явления в сульфидных расплавах // Труды УПИ. Свердловск: УПИ. 1954. Вып.49. С. 95—103.
 402. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. 469 с.
 403. Срывагин И.Т., Никитин Ю.П., Хлынов В.В. Межфазное натяжение расплавов сульфид—шлак // Труды УПИ. Свердловск: УПИ, 1957. Вып.67. С. 64—68.
 404. Корпачев С.В., Стромберг А.Г. К вопросу электрокапиллярных явлений в расплавленных электролитах // ЖФХ. 1937. Т.10. Вып.4—5. С. 739—746.
 405. Стромберг А.Г., Чукина Т. Электрокапиллярные явления в расплавленных солях. Влияние иона иода на положение максимума электрокапиллярных кривых для различных металлов // ЖФХ. 1944. Т.18. Вып.5—6. С. 234—246.
 406. Кузнецов В.А., Загайнова Л.С. К вопросу о связи между контактной разностью потенциалов и разностью потенциалов нулевых зарядов металлов // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Металлургиздат, 1962. С. 295—300.
 407. Lorenz R., Liebmann A. Bestimmung der Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei gegen geschmolzene Mischungen von Bleichlorid und Kaliumchlorid. // Z. für Phys. Chem. 1913. V.83. № 4. P. 459—480.
 408. Герасимов А.Д., Беляев А.И. Поверхностная активность на границе металла с расплавом и энергия кристаллической решетки // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1959. № 5. С. 45—49.
 409. Патров Б.В., Голоус В.А., Баранник И.А. Межфазное натяжение магниевых сплавов на границе с хлоридно-фторидными расплавами // ЖПХ. 1984. № 11. С. 2452—2455.
 410. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. Электрокапиллярные явления на жидком висмуте в расплавленных смесях хлорида и бромиды калия // Электрохимия. 1976. Т.12. № 4. С. 600—602; 1976. Т.12. № 11. С. 1728—1730.
 411. Степанов В.П., Смирнов М.В. Межфазное натяжение и потенциалы нулевого заряда жидких свинца и висмута в расплавленных галогенидах щелочных металлов // ДАН СССР. 1976. № 2. С. 403—406.
 412. Степанов В.П., Смирнов М.В., Коркин А.Я. Электрокапиллярные явления на жидком висмуте в расплавленных смесях NaI—KI и NaI—CsI // Электрохимия. 1979. Т.15. № 1. С. 125—127.
 413. Григорьев Г.А., Белевский В.С. Определение поверхностного и межфазного натяжения жидкостей // Заводская лаборатория. 1973. Т.39. № 2. С. 176—178.
 414. Hodkin E.N., Nicolas M.G. Surface and interfacial energies in lead / fused salt systems. // J. Nucl. Mater. 1972. V.43. № 3. P. 308—312.
 415. Щербаков В.К., Кузнецов С.И. О межфазном натяжении на границе расплавов алюминий—щелочь // ЖПХ. 1968. Т.41. № 3. С. 505—509.
 416. Гельд П.В., Чучмарев С.К. Межфазное натяжение на границе жидких несмешивающихся металлов // ДАН СССР. 1952. Т.83. № 6. С. 877—880.
 417. Жуков А.А., Попель С.И., Маслова И.Л. Свойства границы раздела фаз в системе железо—олово // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1982. Вып.9. С. 11—13.
 418. Попель С.И., Кожурков В.Н., Пакулин В.И. Натяжение железоуглеродистых расплавов на границе с серебром и адгезия фаз // Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 6. С. 13—16.
 419. Попель С.И., Павлов В.В., Жуков А.А. и др. Адсорбция компонентов металлического расплава на границе с газом и другим расплавом // Физика межфазных явлений. Нальчик: КБГУ, 1976. С. 12—20.
 420. Жуков А.А., Попель С.И., Кожурков В.Н. Капиллярная активность компонентов расплава Fe—Mn—Ag на границе с газом и с расплавом Ag—Mn—Fe на границе с газом // Физика поверхностных явлений в расплавах. Грозный: Северо-осетинское книжное изд-во. 1977. С. 154—158.
 421. Жуков А.А., Попель С.И., Кожурков В.Н. Влияние меди на свойства границ раздела фаз в системе Fe—Ag // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 5. С. 68—72.
 422. Попель С.И., Кожурков В.Н., Жуков А.А. Поверхностные свойства расплавов Fe—Al—Ag // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 5. С. 69—70.
 423. Попель С.И., Кожурков В.Н., Жуков А.А. Свойства границ расплавающихся металлических расплавов // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова Думка, 1976. С. 90—93.
 424. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
 425. Chatain D., Vahlas C., Eustathopoulos N. Etude des tensions inter-faciales liquide — liquide de et solide liquide dans les systemes a monotecnique Zn—Pb et Zn—Pb—Sn // Acta Metallurgica. 1984. V.32. № 2. P. 227—234.
 426. Martin—Garin L., Dinet A., Hicter J.M. Mesure des tensions inter-faciales dans les alliages Al—In et Al—Pb // Rev. metallurgie. 1981. V.78. № 5. P. 269—278.
 427. Попель С.И., Есин О.А., Коновалов Г.Ф. и др. Влияние серы на межфазное натяжение на границе металл—шлак // ДАН СССР. 1957. Т.112. № 1. С. 101—104.
 428. Ogino Kazumi, Adachi Akira. On wettability between molten metals and slag. // Technol. Repots Osaka Univ. 1965. V.16. № 11. P. 289—295.
 429. Минаев Ю.А., Григорян В.А. Измерение поверхностного эффекта химической реакции в системе металл—шлак // Заводская лаборатория. 1965. Т.31. № 7. С. 809—811.
 430. Дерябин А.А., Попель С.И., Сабуров Л.Н. Неравновесные значения межфазного натяжения и адгезии в системе металл—оксидный расплав // Изв. АН СССР. Металлы. 1968. № 5. С. 51—59.
 431. Жуховицкий А.А., Григорян В.А., Михалик Е. Воздействие химического процесса на поверхностные свойства // ЖФХ. 1965. Т.39. Вып.5. С. 1179—1184.
 432. Жуховицкий А.А., Григорян В.А., Михалик Е. Изменение межфазного натяжения в процессе химической реакции // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз. Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во. 1965. С. 68—74.
 433. Дерябин А.А., Попель С.И., Сабуров Л.Н. Об изменении межфазного натяжения в неравновесной системе металл—шлак // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1. С. 129—135.
 434. Привалова Т.П., Попель С.И., Панфилов А.М. Межфазное натяжение сплавов меди с кремнием на границе с алюмо-силикатным расплавом // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: УПИ, 1977. С. 42—47.
 435. Жуков А.А., Попель С.И. Влияние углерода на поверхностные свойства железо-медных расплавов // Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск: УПИ, 1989. С. 21—24.

436. Gaye H., Lucas L.D., Olette M. u.a. Metal — slag interfacial properties: equilibrium values and "dynamic" phenomena. // Can. Met. Quart. 1984. V.23. № 2. P. 179—191.
437. Козлов Ю.Н. Межфазное натяжение на границе конструкционных сталей с сульфидными железом, марганца и хрома // Труды VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч.П. Свердловск: институт металлургии УНЦ АН СССР, 1986. С. 376—378.
438. Olette Mischel. Interfacial phenomena and mass transfer in extractive metallurgy // Steel Research. 1988. V.59. № 6. P. 246—256.
439. Mukai Kusuhiro, Furukawa Hirofuri, Tsuchikawa Takashi. // Tetsu to hagane. J. Iron and Steel Inst. Jap. 1978. V.64. № 2. P. 215—224.
440. Фрумкин А.Н. Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы. Одесса: Коммерческая типография Б.Н.Сапожникова. 1919. 219 с.
441. Кинетика электродных процессов / А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Иофа и др. М.: МГУ. 1952. 317 с.
442. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 258 с.
443. Карпачев С.В., Стромберг А.Г. Электрокапиллярные явления в расплавленных солях // ЖФХ. 1936. Т.7. № 5. С. 754—762.
444. Кузнецов В.А., Кочергин В.П., Тищенко М.В. и др. Исследование поверхностного натяжения сплава олово—кадмий на границе с расплавленной эвтектикой LiCl—KCl и в вакууме // ДАН СССР. 1953. Т.92. № 6. С. 1197—1199.
445. Кузнецов В.А., Загайнова Л.С., Клевцова М.П. и др. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах таллий—золото // Научные доклады высшей школы. Химия и химическая технология. 1959, № 2. С. 268—272.
446. Кузнецов В.А., Дьякова Д.Г., Мальцева В.П. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах висмут—кадмий и поверхностного натяжения этих сплавов в вакууме // ЖФХ. 1959. Т.33. № 7. С. 1551—1559.
447. Кузнецов В.А., Загайнова Л.С., Иванова Г.П. и др. Исследование электрокапиллярных явлений на сплавах теллур—золото // ЖФХ. 1960. Т.34. № 5. С. 1077—1082.
448. Кузнецов В.А., Клевцова М.П., Загайнова Л.С. и др. Исследование контактных разностей потенциалов между Sn и сплавами Sn—Te и электрокапиллярных явлений на сплавах Sn—Te // ЖФХ. 1960. Т.34. № 6. С. 1343—1350.
449. Электрокапиллярные явления на сплавах Te—Ag и поверхностное натяжение этих сплавов в вакууме / Кузнецов В.А., Синяевская Р.И., Портная Г.Н. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1962. Т.5. № 3. С. 428—432.
450. Кузнецов В.А., Загайнова Л.С., Дьякова А.А. и др. Электрокапиллярные явления на сплавах цинк—олово и поверхностное натяжение этих сплавов в вакууме // Электрохимия. 1965. Т.1. № 6. С. 676—681.
451. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. Межфазное натяжение жидкого свинца в расплавленных хлоридах щелочных металлов // ДАН СССР. 1971. Т.197. № 3. С. 631—634.
452. Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф. Электрокапиллярные явления на жидких висмуте и индии в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Электрохимия. 1972. Т.8. № 7. С. 994—999.
453. Степанов В.П., Смирнов М.В. Межфазное натяжение и потенциалы нулевого заряда жидких свинца и висмута в расплавленных галогенидах щелочных металлов // ДАН СССР. 1976. Т.227. № 2. С. 403—406.
454. Степанов В.П., Смирнов М.В., Коркин А.Я. Электрокапиллярные явления на границе раздела жидкого висмута с бинарными расплавленными смесями бромидных щелочных металлов // Электрохимия. 1979. Т.15. № 1. С. 125—127.
455. Степанов В.П., Смирнов М.В., Коркин А.Я. Электрокапиллярные явления на границе раздела жидкого висмута с бинарными расплавленными смесями бромидов щелочных металлов // Электрохимия. 1979. Т.15. № 5. С. 691—694.
456. Патров Б.В. Электрокапиллярные явления в системе чугуна — шлак // Изв. вузов. Черная металлургия. 1959. № 6. С. 3—7.
457. Ушке Е.А., Букун Н.Г. Двойной электрический слой и нулевые точки в ионных расплавах // Итоги науки и техники. Растворы. Расплавы. Т.2. М.: ВИНТИ, 1975. С. 140—171.
458. Fellner P., Matiasovsky K. On the temperature dependence of the double-layer capacitance // Electrochim. acta. 1972. V.17. № 2. P. 233—237.
459. Ушке Е.А., Букун Н.Г., Лейкис Д.И. О свойствах двойного электрического слоя в расплавленных хлоридах // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Металлургиздат, 1962. С. 236—242.
460. Фрумкин А.Н., Петрий О.А., Дамаскин Б.Б. Понятие о заряде электрода и уравнение Липпмана // Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Тарту: ТГУ, 1970. Т.2. С. 5—51.
461. Сотников А.И., Есин О.А., Симкин Н.М. Зависимость адсорбционной псевдоемкости от потенциала в случае применимости изотермы Темкина // ДАН СССР. 1971. Т.201. № 1. С. 148—150.
462. Темкин М.И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами // ЖФХ. 1941. Т.15. № 3. С. 296—331.
463. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. — 1973. 245 с.
464. Горюхов А.В., Делимарский Ю.К., Панов Э.В. Об электродной поляризации в солевых расплавах // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л.: Наука. 1968. С. 3—16.
465. Сотников А.И. Электрохимический метод кинетического анализа реакций между металлом и шлаком. Свердловск: УПИ. — 1984. 63 с.
466. Григорян В.А., Минаев Ю.А., Раковский В.Г. и др. Влияние кобальта, молибдена и углерода на поверхностное натяжение жидкого никеля и смачиваемость керамики. // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова Думка, 1972. С. 78—80.
467. Патров Б.В. Электрокапиллярные явления в системе чугуна — шлак // Физическая химия расплавленных солей и шлаков. М.: Металлургиздат, 1962. С. 474—475.
468. Патров Б.В. Электрокапиллярные явления в системе чугуна — шлак // Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1963. С. 150—155.
469. Ванюков А.В., Кириллин И.И., Зайцев В.Я. Электрокапиллярные явления в системе металл — шлак // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1970. № 4. С. 38—42.
470. Есин О.А., Никитин Ю.П., Попель С.И. Электрокапиллярные явления при высоких температурах // ДАН СССР. 1952. Т. 83. № 3. С. 431—434.
471. Дерябин А.А., Попель С.И., Есин О.А. Влияние поляризации жидкой меди на ее межфазное натяжение со шлаком // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1965. № 2. С. 32—38.
472. Панфилов А.М., Сотников А.И., Попель С.И. Электрокапиллярные кривые никеля и его сплавов с кремнием в алюмосиликатном электролите // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 2. С. 258—262.
473. Прицалова Т.П., Панфилов А.М., Попель С.И. Методика снятия электрокапиллярной кривой в системе металл—оксидный расплав // Физико-химические

- основы процессов цветной металлургии. Свердловск: УПИ, 1972. С. 72–76.
474. Дерябин А.А., Барышников В.Г., Попель С.И. и др. Одновременное определение комплекса поверхностных свойств в системе металл–оксидный расплав// Физическая химия поверхности расплавов. — Тбилиси: Мецниереба, 1977. — С. 284–288.
 475. А.с. 693160 СССР. Способ исследования электрокапиллярных явлений на жидком электроде// В.В.Петров, В.А.Дерябин, А.И.Сотников и др.// Открытия. Изобретения. 1970. № 39. С. 83.
 476. Попель С.И., Дерябин Ю.А., Петров В.В. Электрокапиллярные кривые твердой меди в расплаве тетрабората натрия// Электрохимия. 1978. Т. 14. № 5. С. 687–691.
 477. Worley R.P. Die Oberflächenspannung von Gemischen. Teil I. Gemische von teilweise mischbaren Flüssigkeiten und der Einfluss β der Löslichkeit. Journ. Chem. Soc. L, 1914. V. 105. P. 260–272.
 478. Новаковский В.М., Укше Е.А., Левин А.И. О связи между потенциалом нулевого заряда и физико-химическими характеристиками металлов// ЖФХ. 1955. Т. 29. № 10. С. 1847–1853.
 479. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Zero-point potentials of metals in molten alkali halides and their binary mixtures// Electrochim. acta. 1979. V. 24. № 6. P. 651–655.
 480. Belton J.W., Ewans M.G. Untersuchungen über die molekularen Kräfte bei der Oberflächenbildung. II. Mitt. Die freien Energien einer Oberfläche bei eingedampften Flüssigkeitsgemischen.// Transactions Faraday Soc. 1945. V. 41. P. 1–12.
 481. Задумкин С.Н. К статистической электронной теории свободной поверхностной энергии бинарных металлических растворов// Украинский физический журнал. 1962. Т. 7. № 7. С. 715–719.
 482. Клебанов Е.Б., Патров Б.В. Исследование электрокапиллярных явлений в системе свинец–расплавы хлоридов лития, натрия и калия при добавлении их фторидов и криолита// Физико-химические исследования в технологических процессах. — Л.: ЛПИ, 1977. С. 82–87.
 483. Делимарский Ю.К., Кихно В.С. О влиянии состава электролита и температуры на нулевые точки металлов в расплавленных солях// Украинский химический журнал. 1969. Т. 35. № 5. С. 468–471.
 484. Randles J.E.B., White W. Reactions of metal ions at mercury electrodes in fused salts// Z. Electrochem. 1955. V. 59. № 7–8. P. 666–670.
 485. Паланкер В.Ш., Скундин А.М., Багоцкий В.С. Емкость двойного электрического слоя на ртути в расплавах и концентрированных растворах нитратов// Электрохимия. 1966. Т. 2. № 6. С. 640–645.
 486. Сотников А.И., Есин О.А. Знакопеременное строение двойного электрического слоя в расплавленных солях// Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. — Л.: Химия, 1968. — С. 209–214.
 487. Сотников А.И. Строение границы металл–оксидный расплав и особенности электрохимических методов в металлургических системах// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1974. — С. 40–53.
 488. Цуладзе Т.А., Хантадзе Д.В. Поверхностное натяжение и молярный объем двойных расплавов марганца с лантаном и церием// Адгезия расплавов и пайка материалов. — Киев: Наукова думка, 1984. — Вып. 13. С. 27–31.
 489. Дерябин А.А., Есин О.А., Попель С.И. Особенности электрокапиллярных кривых в оксидных расплавах// ЖФХ. 1965. Т. 39. Вып. 4. С. 966–972.
 490. Дерябин А.А., Попель С.И. Влияние поляризации на межфазное натяжение металлов с оксидными и солевыми расплавами и на адгезию фаз// Физическая химия металлургических расплавов. — Свердловск: УФАН СССР, 1969. — Вып. 20. Ч.2. С. 22–41.
 491. Попель С.И. Влияние поляризации на межфазное натяжение в системе металл–оксидный расплав// Поверхностные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 78–106.
 492. Привалова Т.П., Попель С.И., Сотников А.И. Электрокапиллярные кривые сплавов меди с серебром в расплавленном тетраборате натрия// Электрохимия. 1973. Т. 9. № 6. С. 748–752.
 493. Привалова Т.П., Сотников А.И., Попель С.И. Электрокапиллярные кривые меди в боросиликатных расплавах// Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Электродные процессы. Ч.2. — Свердловск: УФАН СССР, 1973. — С. 24–26.
 494. Есин О.А., Никитин Ю.П., Попель С.И. Электрокапиллярные явления в системе черный металл–шлак// ДАН СССР. 1952. Т. 87. № 5. С. 813–815.
 495. Дерябин А.А., Попель С.И. Формы электрокапиллярных кривых чугунов и сталей, контактирующих с оксидными расплавами// Электрохимия. 1966. Т. 2. № 3. С. 295–302.
 496. Петров В.В., Попель С.И., Сотников А.И., Дерябин Ю.А. Электрокапиллярные кривые твердого железа и его сплавов с углеродом в жидком тетраборате натрия// Электрохимия. 1978. Т. 14. № 6. С. 856–860.
 497. Петров В.В., Сотников А.И., Попель С.И. Электрокапиллярные кривые твердого железа и его сплавов с углеродом в жидком алюмокальциевом силикате натрия// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1978. — С. 84–90.
 498. Сотников А.И., Петров В.В., Ушакова Т.Н. Сравнение электрокапиллярных кривых на твердом и жидком металле в оксидных расплавах// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1984. — С. 38–41.
 499. Никитин Ю.П. Электрокапиллярные явления в системе сульфид–шлак// Труды УПИ. — Свердловск: УПИ, 1957. — Вып. 67. С. 51–53.
 500. Дерябин А.А., Есин О.А., Попель С.И. Влияние избыточных зарядов в двойном слое на межфазное натяжение и адгезию металлов к оксидным расплавам// Изв. вузов. Цветная металлургия. 1966. № 1. С. 20–24.
 501. Сотников А.И., Плышевский А.А., Есин О.А. и др. Емкость двойного слоя на границе оксидного расплава с жидким ферросилицием и феррофосфором// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 272–276.
 502. Новиков В.К., Топорщиков Г.А., Есин О.А. и др. Зависимость емкости двойного слоя от концентрации кремния в сплавах железа, кобальта и никеля, насыщенных углеродом// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1974. — С. 124–128.
 503. Christiansen C. Kapillarelektische Bewegung// Ann. Phys. 1903. V. 12. № 13. S. 1072–1079.
 504. Фрумкин А.Н., Левин В.Г. Движение твердых и жидких металлических частиц в растворах электролитов// ЖФХ. 1945. Т. 19. Вып. 12. С. 573–579.
 505. Левин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Физматгиз, 1959. — 599 с.
 506. Немченко В.П., Попель С.И. Особенности электрокапиллярного движения металлических капель в электролите при повышенной напряженности электрического поля// Электрохимия. 1977. Т. 13. № 1. С. 84–88.
 507. Панфилов А.М., Попель С.И. Приближенный расчет скорости движения металлических капель в вязком электролите при повышенной напряженности электрического поля// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1978. — С. 97–102.
 508. Панфилов А.М., Пойгин Б.М., Попель С.И. и др. Регулирование движения капель стали в шлаке с помощью электрического тока// Металлургические

- методы повышения качества стали. — М.: Наука, 1979. — С. 213—216.
509. Панфилов А.М., Деев А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на скорость движения капель железа в оксидном расплаве// Физико-химические исследования, металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1986. — Вып. 14. С. 115—122.
 510. Багодская И.А. Движение жидких и твердых металлических частиц в растворах электролитов// ЖФХ. 1949. Т. 23. Вып. 10. С. 1231—1238.
 511. Пойгин Б.Н., Попель С.И., Панфилов А.М. Исследование десульфурации капель стали в шлаках в электрическом поле// Современные проблемы электрометаллургии стали. — Челябинск: ЧПИ, 1981.
 512. Хлынов В.В., Есин О.А. Электрокапиллярные движения в расплавленных шлаках// ДАН СССР. 1958. Т. 120. № 1. С. 134—136.
 513. Панфилов А.М., Пойгин Б.Н., Попель С.И. и др. Установка с рентгено-телевизионной системой наблюдения для изучения движения металлических капель в шлаках// Заводская лаборатория. 1977. Т. 43. № 12. С. 1481—1483.
 514. Хлынов В.В., Есин О.А. Извлечение сульфидных включений из расплавленных шлаков с помощью электрического поля// ДАН СССР. 1958. Т. 123. № 2. С. 320—323.
 515. Хлынов В.В., Есин О.А., Никитин Ю.П. Электрокапиллярное движение сульфидов в оксидных расплавах// Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1961. Т. 4. № 2. С. 53—56.
 516. Хлынов В.В., Есин О.А. О применении электрокапиллярных движений для уменьшения потерь ферросплавов в шлаке// Изв. вузов. Черная металлургия. 1959. № 7. С. 3—11.
 517. Хлынов В.В., Есин О.А. О снижении содержания королек ферросплавов в шлаках// Физико-химические основы производства стали. — М.: АН СССР, 1961. — С. 242—245.
 518. Никитин Ю.П. Особенности электрокапиллярного движения капель металлов в расплавленных силикатах// Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. — Л.: Химия, 1968. — С. 228—230.
 519. Никитин Ю.П., Есин О.А., Хлынов В.В. и др. Исследование кинетики выгорания углерода электрохимическими методами// Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 5. С. 16—24.
 520. Никитин Ю.П. О кинетике выгорания углерода из жидких железоуглеродистых сплавов// Физико-химические основы производства стали. — М.: Наука, 1964. — С. 242—248.
 521. Никитин Ю.П., Коваленко В.Г. Об особенностях межфазной границы металла со шлаком// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 528—531.
 522. Никитин Ю.П., Новохионов Н.И., Паркачева В.П. и др. Электрокапиллярное движение капель никеля и его сплавов с кремнием в расплавленных оксидах// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1973. — С. 112—113.
 523. Синельщикова И.С., Никитин Ю.П. О характере электрокапиллярных движений сплавов Fe—C—Al в жидких шлаках// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1978. — С. 102—106.
 524. Никитин Ю.П., Синельщикова И.С., Киселева Л.О. Выделение капель медно-го штейна из расплавленных шлаков с помощью электрического тока// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1975. — С. 76—78.
 525. Коваленко В.Г. Об электрическом заряде поверхности сульфидов на границе с расплавленными окислами// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 283—287.
 526. Иванов В.В., Шурыгин П.М., Марбах А.Л. Электрокапиллярные движения в расплавленных солях// Электрохимия, 1972. Т. 8. № 2. С. 191—194.
 527. Попель С.И. Электрокапиллярное движение капель металла в оксидных расплавах// Ионные расплавы и их применение в науке и технике. — Киев: Наукова думка, 1984. — С. 88—108.
 528. Деев А.В., Панфилов А.М., Попель С.И. и др. Электрокапиллярное движение капель железа и его сплавов с серой в шлаке// Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. № 9. С. 16—20.
 529. Дерябин В.А., Попель С.И. Десульфурация капель стали ШХ15, движущихся в шлаке// Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 1. С. 36—42.
 530. Никитин Ю.П., Новохионов Н.И., Сорокина А.В. и др. О перемещении капель ферротитана в жидких шлаках под влиянием электрического тока// Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 6. С. 5—7.
 531. Синельщикова И.С., Никитин Ю.П. Об электрокапиллярных движениях капель меди и медного штейна в железистых шлаках// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1977. — С. 61—66.
 532. Деев А.В., Попель С.И., Панфилов А.М. Оседание капель железа в шлаке в электрическом поле// Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 9. С. 10—12.
 533. Платонов И.И., Панфилов А.М., Попель С.И. Влияние горизонтального электрического поля на скорость оседания капель железа в шлаке// Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 2. С. 152—153.
 534. Панфилов А.М., Деев А.В. Электрокапиллярное движение капель сплавов на основе железа в алюмосиликатном шлаке// Расплавы. 1988. Т. 2. № 4. С. 101—104.
 535. Karchmer J.H. Polarographic determination of dissolved oxygen. Study of drop time with rapid dropping mercury electrode// Anal. Chem. 1959. V. 31. P. 502—508.
 536. А.с. 958912 СССР. Способ получения капель металла/ И.И.Платонов, Б.Н.Пойгин, А.М.Панфилов, С.И.Попель// Открытия. Изобретения. 1982. № 34.
 537. Платонов И.И., Попель С.И., Панфилов А.М. Регулирование размеров металлических капель, формирующихся в оксидном расплаве, электрическим полем// Изв. вузов. Черная металлургия. 1983. № 2. С. 1—3.
 538. Коваленко В.Г., Никитин Ю.П., Бармин Л.Н. Десульфурация капель металла в шлаке с помощью электрического тока// Физико-химические основы производства стали. — М.: Наука, 1968. — С. 260—262.
 539. Никитин Ю.П., Привалов Т.П., Бармин Л.Н. Обессеривание капель чугуна и стали в жидком шлаке под влиянием электрического тока// Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 4. С. 15—17.
 540. Синельщикова И.С., Никитин Ю.П. Электрокапиллярное движение капель железо-углеродистых сплавов в шлаке, как метод интенсификации их обесфосфоривания// Изв. вузов. Черная металлургия. 1978. № 8. С. 10—13.
 541. Минаев Ю.А. Роль поверхностных сил при движениях частиц в растворах с неоднородным концентрационным полем// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 75—79.
 542. Минаев Ю.А. Влияние концентрационной неоднородности расплава на движение макрочастиц// Физико-химические основы производства стали. — М.: Наука, 1971. — С. 240—242.
 543. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
 544. Русанов А.И. Три типа линейного натяжения// Вопросы физики формообра-

- зования и фазовых превращений. — Калинин: КГУ, 1989. — С. 23—29.
545. Попель С.И. Растекание шлака по поверхности жидкого металла// Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 2. С. 9—17.
 546. Захарова Т.В., Попель С.И., Кожурков В.Н. Изменение адгезии расплавов при фазовом переходе// Физическая химия поверхности расплавов. — Тбилиси: Мецниереба, 1977. — С. 222—225.
 547. Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С. Адгезия простейших силикатных расплавов к окисленной и неокисленной стали// ЖПХ. 1962. Т. 35. № 2. С. 271—275.
 548. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. — Киев: Наукова думка, 1972. — 196 с.
 549. Зилмон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. — М.: Химия, 1974. — 413 с.
 550. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. — М.: Химия, 1976. — 231 с.
 551. Быховский А.И. Растекание. — Киев: Наукова думка, 1983. — 191 с.
 552. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Листовничий В.Е. и др. Физическая химия неорганических материалов. — Киев: Наукова думка, 1988. — Т. 3. 191 с.
 553. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических материалов в расплавах: Справочник. — Киев: Наукова думка, 1986. — 352 с.
 554. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии// Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фазах. — Кишинев: Штиинца, 1974. — С. 190—260.
 555. Морохин В.А., Пастухов Б.А., Хлынов В.В. и др. Гистерезис краевого угла смачивания железа расплавами оксидов// Расплавы. 1987. С. 5—8.
 556. Bikerman J.J. The physical basis of wetting// Kolloid-Z und Z.für Polymere. 1967. V. 218. № 1. S. 52—56.
 557. Захарова Т.В., Попель С.И., Кожурков В.Н. Изменение адгезии фаз при кристаллизации металла// Защита металлов. 1975. Т. 11. № 5. С. 639—640.
 558. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей// Собрание избранных трудов, т. 3. — М.: Наука, 1969. — 460 с.
 559. Русанов А.И. Термодинамика пленок// Исследования в области поверхностных сил. — М.: Наука, 1967. — С. 120—128.
 560. Павлов В.В., Попель С.И. О взаимодействии поверхностей раздела фаз// Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1972. — С. 210—214.
 561. Найдич Ю.В., Костюк Б.Д., Колесниченко Г.А. и др. Смачиваемость в системе металлический расплав—тонкая металлическая пленка—нематаллическая подложка// Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 15—27.
 562. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К. и др. Смачивание свинцом пленок никеля различной толщины на кремниевой подложке// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1985. Вып. 14. С. 27—28.
 563. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Степанова С.В. и др. Определение смачивания островковыми пленками различных подложек// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1985. Вып. 15. С. 32—36.
 564. Johnson R.E., Dettre R.H. Contact angle hysteresis, IV — studying of ideal heterogeneous surface// J.Phys. Chem. 1964. V.63. № 10. P. 1729—1736.
 565. Dettre R.H., Johnson R.E. Contact angle on heterogeneous surfaces// J.Phys. Chem. 1965. V. 69. № 5. P. 1507—1515.
 566. Cassie A.B.D. Contact angles//Discussion Faraday Society. 1948. V.3. № 1. P. 11—15.
 567. Найдич Ю.В., Войтович Р.П., Колесниченко Г.А. и др. Смачивание металлическими расплавами неоднородных твердых поверхностей типа оксид—металл// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1987. Вып. 18. С. 24—27.
 568. Дерязин Б.В. О зависимости краевого угла от микрорельефа или шероховатости смачиваемой поверхности//ДАН СССР. 1946. Т. 51. С. 357—360.
 569. Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С. Поверхностное натяжение расплавов $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ и их адгезия к малоуглеродистой стали// Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 8. С. 5—8.
 570. Del H.J. Die Benetzung von Glas und Metallschmelzen an festen metalischen und keramischen Hochtemperaturwerkstoffen.//Berichte Deutsche keram. Gesellschaft. 1961. Bd 38(6). S. 258—267.
 571. Найдич Ю.В., Журавлев В.С. Изучение влияния шероховатости поверхности на ее смачиваемость металлами// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.— Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 245—250.
 572. Frisch B., Hargarter E. Zur Randwinkelmessung des liegenden Tropfens, dargestellt am System α - Aluminiumoxid—Quecksilber// Ber. Deutsche keram. Gesellschaft. 1963. Bd. 40. № 8. S. 460—466.
 573. Миронцева С.А., Розов В.В. Поверхностные явления при вплавлении свинцово-индиевых сплавов в германии// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 569—573.
 574. Щербаков Л.М., Рязанцев П.П. Об одном методе измерения краевых углов// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.— Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 230—234.
 575. Щербаков Л.М. Расчетные методы определения краевых углов по параметрам свободной поверхности жидкости, искаженной тонкой нитью// Методы исследования свойств границ раздела контактирующих фаз. — Киев: Наука, 1977. — С. 19—29.
 576. Щербаков Л.М., Новоселов А.Р., Честюнин В.П. Исследование краевых углов субмикроскопических капель// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1978. Вып. 3. С. 13—16.
 577. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Степанова С.В. и др. Определение смачиваемости островковыми пленками различных подложек// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1985. Вып. 15. С. 32—36.
 578. Новоселов А.Р. О размерной зависимости избыточной свободной энергии периметра смачивания// Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. Калинин: КГУ, 1989. С. 79—82.
 579. Еременко В.Н., Найдич Ю.В. Исследование смачивания жидкими металлами твердых поверхностей тугоплавких окислов// ЖФХ. 1959. Т. 33. № 6. С. 1238—1245.
 580. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов/Ю.В.Найдич, Г.А.Колесниченко, И.А.Лавриненко и др. — Киев: Наукова думка, 1977. — 187 с.
 581. Найдич Ю.В., Чувашов Ю.Н., Красовский В.П. и др. Смачиваемость фторида кальция и селенида цинка некоторыми металлическими расплавами// Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев. 1984. Вып. 12. С. 48—51.
 582. Преснов В.А., Новодворский Ю.Б., Якубеня М.П. Основы техники и физики спая. — Томск: ТГУ, 1961. — 234 с.
 583. Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С. Поверхностное натяжение боросиликатных расплавов и их адгезия к малоуглеродистой стали// Изв. вузов. Черная металлургия. 1961. № 8. С. 5—8.

584. *Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С.* Адгезия простейших борных эмалей к малоуглеродистой стали// Изв. вузов. Черная металлургия. 1962. № 11. С. 150–155.
585. *Хино Мицухиса, Эдзима Тацухико, Камэда Мицуо.* Поверхностное натяжение, плотность и вязкость тройных расплавов $PbO-Na_2O-SiO_2$ // Нихон киндзоку гаккайси (J.Jap.Inst.Metals.) 1968. Т. 32. № 9. С. 809–814.
586. *Маринина В.Т.* Исследование смачивания и прилипания расплава стекла к черным металлам// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 400–403.
587. *Висоцкис К.К., Аппен А.А.* Смачивание железа силикатными расплавами// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 405–410.
588. *Перминов А.А., Попель С.И., Смирнов Н.С.* Адгезия простейших силикатных расплавов к окисленной и неокисленной сталям// ЖПХ. 1962. Т. 35. С. 271–275.
589. *Jordan D.O., Lane J.E.* The wetting of solid metals by liquid alkali metals. — L.: Chem. Soc., 1967. — P. 147–152.
590. *Казакевич З.А., Жемчужина Е.В.* Исследование смачивания никеля щелочными металлами, сплавами щелочных металлов и расплавами хлоридов щелочных металлов// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 348–351.
591. *Преснов В.А., Вяткин А.П.* Смачивание германия индием и сплавные контакты полупроводников с металлами// Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. — Киев: Наукова думка, 1961. — С. 91–99.
592. *Родякин В.В., Скрипнюк В.М., Ключкин В.П.* Исследование смачивания титана. Ст. 3 и 1X18H9T магнием и хлористым магнием// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 634–638.
593. *Попель С.И., Кожурков В.Н., Захарова Т.В.* Плотность, поверхностное натяжение свинцово-оловянистых расплавов и их адгезия к железу// Защита металлов. 1971. № 4. С. 421–426.
594. *Попель С.И., Захарова Т.В., Коженикова В.А.* Плотность, поверхностное натяжение и адгезия к железу расплавов $Pb-Sn-Bi$ // Защита металлов. 1976. № 4. С. 473–476.
595. *Захарова Т.В., Попель С.И., Новожилова А.Ю.* Адгезия свинцово-серебряных сплавов к железу// Защита металлов. 1979. № 3. С. 376–379.
596. *Захарова Т.В., Попель С.И., Макарычева О.Н. и др.* Адгезия оловянно-серебряных расплавов к железу// Защита металлов. 1978. № 2. С. 230–232.
597. *Захарова Т.В., Попель С.И., Гаврилова А.В.* Адгезия тройных расплавов свинец-олово-серебро к железу// Защита металлов. 1979. № 4. С. 491–494.
598. *Захарова Т.В., Попель С.И.* Поверхностное натяжение цинка, смачивание им железа и адгезия фаз// Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 8. С. 17–20.
599. *Найдин Ю.В., Перевертайло В.М., Обущак Л.П.* Исследование капиллярных явлений и смачиваемости при кристаллизации сплавов по линиям фазового равновесия диаграмм состояния// Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 3–14.
600. *Виткин А.И., Иванова В.Н., Мельников А.С. и др.* Влияние никелевого подслоя на смачивание оловом поверхности жести// Защита металлов. 1973. № 3. С. 361–363.
601. *Самсонов Г.В.* Некоторые вопросы поверхностной активности металлических и неметаллических сплавов в связи с их электронным строением// Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — Киев: Наукова думка, 1963. — С. 90–96.
602. *Попель С.И.* Смачивание огнеупорных материалов расплавленным металлом и шлаком// Теория и практика литейного производства. — Свердловск: Машгиз, 1959. — С. 162–172.
603. *Аппен А.А.* Основные физико-химические принципы создания жаростойких неорганических покрытий// Жаростойкие покрытия. — Л.-М.: Металлургия, 1965. — С. 3–54.
604. *Попель С.И.* Кинетика растекания расплавов по твердым поверхностям и кинетика смачивания// Адгезия расплавов и пайка материалов. — Киев: Наукова думка, 1976. — Вып. 1. — С. 3–28.
605. *Павлов В.В., Попель С.И.* Кинетическое сопротивление растеканию и его доля в общем балансе сил// Адгезия расплавов и пайка материалов. — Киев: Наукова думка, 1978. — Вып. 3. — С. 3–14.
606. *Хлынов В.В., Пастухов Б.А., Фурман Е.Л. и др.* Кинетика растекания и пропитки твердых тел жидкостью// Поверхностные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 151–174.
607. *Еременко В.Н., Иванова Т.С., Лесник Н.Д.* Закономерности растекания в металлических системах// Поверхностные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 174–188.
608. *Левин Е.С., Люшина Г.Д., Щипанова Л.В. и др.* Плотность и поверхностная энергия жидких сплавов систем алюминий-хром, алюминий-железо и германий-железо// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наука, 1968. — С. 191–202.
609. *Гегузин Я.Е.* Диффузия по реальной кристаллической поверхности// Поверхностная диффузия и растекание. — М.: Наука, 1969. — С. 11–77.
610. *Минаев Ю.А., Иксанов Б.А., Жуховицкий А.А.* Полислоино-диффузионный механизм растекания жидкости// Коллоидный журнал. 1974. Т. 36. № 1. С. 167–170.
611. *Цинес Б.Я., Иванов И.Г.* Диффузионное растекание и явление реакционной конденсации// ФММ. 1960. Т. 9. № 2. С. 205–211.
612. *Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А.* О растекании расплавленных шлаков под действием поверхностных сил// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 359–364.
613. *Nickolas M., Pool D.M.* The kinetics of sessile Drop Spreading in Reaction Metal-Metal Systems// Trans. AIME. 1966. V. 238. № 11. P. 1535–1540.
614. *Blake T.D., Haynes G.M.* Kinetics of Liquid-Liquid Displacement// J. of Colloid and Interface Soc. 1969. V. 30. № 3. P. 421–423.
615. *Попель С.И., Павлов В.В., Захарова Т.В.* Кинетические особенности растекания жидких металлов по поверхности твердых// Адгезия расплавов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 7–11.
616. *Щербаков Л.М., Самсонов В.М., Баукин О.Н.* Феноменологическая теория процесса растекания// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1988. Вып. 21. С. 1–7.
617. *Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А.* Изучение кинетики растекания расплавов по поверхности твердых окислов// ЖФХ. 1967. Т. 41. № 7. С. 1764–1769.
618. *Горюнов Ю.В.* Физико-химические закономерности распространения жидкого металла на твердой металлической поверхности// Успехи химии. 1964. Т. 33. № 9. С. 1062–1087.
619. *Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А.* Определение скорости растека-

- ния жидкого титана на поверхности графита// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 352—356.
620. Рауд Э.А., Сумм Б.Д., Шукин Е.Д. Растекание ньютоновской жидкости по поверхности твердого тела// ДАН СССР. 1972. Т. 205. № 5. С. 1134—1137.
 621. Попель С.И., Захарова Т.В., Павлов В.В. Кинетика смачивания цинком тугоплавких металлов и растекания по ним// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1975. — Вып. 3. — С. 108—117.
 622. Григорьев Г.А. О кинетике смачивания в условиях интенсивного растворения// Изв. вузов. Черная металлургия. 1973. № 5. С. 13—16.
 623. Горюнов Ю.В., Должикова В.Д., Рауд Э.А., Сумм Б.Д. Роль растворения межзеренных границ при распространении ртути по поверхности твердых металлов// Адгезия расплавов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 65—69.
 624. Дерягин Б.В., Мельникова М.К. Исследование движения воды под влиянием температурного градиента// Сборник, посвященный 70-летию акад. А.Ф.Иоффе. — М.: АН СССР, 1950. — С. 482—487.
 625. Tamman G., Arntz F. Die Ausbreitung von Quecksilbertröpfchen auf metallischen Oberflächen// Z.anorg. und allgem. Chem. 1930. Bd.192. H.1. S. 45—64.
 626. Сумм Б.Д., Поспелова К.Б., Горюнов Ю.В. Растекание ртути по поверхности кадмия, меди, свинца и цинка и условиях катодной поляризации// Коллоидный журнал. 1973. Т. 35. № 4. С. 705—709.
 627. Бекулов М.Т., Задумкин С.Н., Хатажуков А.С. Влияние магнитного поля на кинетику растекания// К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. — Орджоникидзе: Северо-осетинское книжное изд-во, 1975. — С. 31—36.
 628. Задумкин С.Н., Хатажуков А.С. Влияние магнитного поля на кинетику смачивания и растекания некоторых легкоплавких металлов по твердой поверхности меди// Совместимость и адгезионное взаимодействие расплавов с металлами. — Киев: Наукова думка, 1978. — С. 3—15.
 629. Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А. Установка для изучения смачивания твердых тел жидкими металлами// Заводская лаборатория. 1964. Т. 30. № 8. С. 1022—1023.
 630. Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А. Кинетика растекания фторидно-оксидного расплава по твердым окислам// ЖФХ. 1966. Т. 40. № 7. С.1598—1603.
 631. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Пестун Т.С. и др. Исследование кинетики растекания алюминия по железу// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 201—206.
 632. Найдич Ю.В., Неводник Г.М. Кинетика растекания жидкой меди по твердым металлическим поверхностям// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 238—241.
 633. Шукин Е.Д., Горюнов Ю.В., Деньщикова Г.И. и др. О распространении жидких металлов по поверхности твердых металлов в связи с адсорбционным эффектом понижения прочности. Закономерности растекания ртути по поверхности цинка// Коллоидный журнал. 1963. Т. 25. № 1. С. 108—114.
 634. А.с. 928199 СССР. Устройство для исследования поверхностных свойств расплавов/Т.В.Захарова, С.И.Попель, А.Г.Залазиский// Открытия. Изобретения. 1982. № 18.
 635. Захарова Т.В., Сивков М.Н., Попель С.И. и др. Установка для исследования плотности и поверхностных свойств расплавов// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1983. Вып. 11. С. 30—32.
 636. Сивков М.Н., Захарова Т.В., Попель С.И. и др. Кинетика растекания медно-никелевых расплавов по поверхности твердого железа// Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 4. С. 1—5.
 637. Гребенник И.П., Тонкопряд А.Г. Распространение жидкого галлия по поверхности тонких пленок серебра и золота// Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1972. — С. 58—61.
 638. Григорьев Г.А., Архипкин В.И., Агаев А.Д. и др. О кинетике смачивания графита жидкими тугоплавкими металлами// Изв. вузов. Черная металлургия. 1972. № 7. С. 15—18.
 639. Григорьев Г.А., Лалин В.Л., Балеевский В.С. и др. О применении теории размерностей для описания кинетики смачивания твердых тел жидкостью// Смачивание и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1972. — С. 80—83.
 640. Попель С.И., Кожурков В.Н., Захарова Т.В. Плотность, поверхностное натяжение свинцово-оловянистых расплавов и их адгезия к железу// Защита металлов. 1971. Т. 7. № 4. С. 421—426.
 641. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Неводник Г.М. Автоматическая установка для изучения сверхбыстрых процессов растекания металлических расплавов// Заводская лаборатория. 1976. № 1. С. 39—41.
 642. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Неводник Г.М. Исследование быстропротекающих процессов растекания золотокремниевых расплавов по твердому кремнию в системе кремний—золото// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1977. Вып. 2. С. 11—15.
 643. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Перцов Н.В. и др. О распространении ртути по свободной поверхности цинка в связи с изучением адсорбционного понижения прочности// ДАН СССР. 1961. Т. 137. С. 1413—1415.
 644. Рауд Э.А., Сумм Б.Д. Смачивание и растекание в процессах нефтепереработки и нефтехимии// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1988. № 21. С. 71—82.
 645. Naumann T., Forch K. Die Ausbreitung flüssiger Metalle auf der Oberfläche Metalle//Z. Metallkunde. 1962. Bd. 53. H.2. S. 122—130.
 646. Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А. Определение скорости растекания жидкого титана по поверхности графита// Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. — Нальчик: Кабардино-балкарское книжное изд-во, 1965. — С. 352—357.
 647. Вайнерман А.Е., Константинова Г.П., Обуховский В.В. Исследование растекания жидких медных сплавов по поверхности стали// Современное состояние высокотемпературной металлографии. — М.: Наука, 1974. — С. 127—137.
 648. Биховский А.И., Пролесковская А.Ю. Про температурну залежність швидкості розтікання ртуті по олову// Український фізический журнал. 1974. Т. 19. № 10. С. 2628—2630.
 649. Еременко В.Н., Кострова Л.И., Лесник Н.Д. Влияние физико-химических факторов на кинетику растекания алюминия по кобальту// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1977. № 2. С. 9—11.
 650. Попель С.И., Захарова Т.В., Павлов В.В. Растекание свинцово-оловянистых расплавов и цинка по поверхности железа// Адгезия расплавов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 53—58.
 651. Захарова Т.В., Попель С.И., Кожевникова В.А. Кинетика растекания расплавов свинец—олово—висмут по железу// Защита металлов. 1976. Т.12. Вып. 5. С. 603—604.
 652. Захарова Т.В., Попель С.И., Новожилова А.Ю. Кинетика растекания свинцово-серебряных расплавов по железу и меди и адгезия фаз// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1978. Вып. 3. С. 16—18.

653. Захарова Т.В., Попель С.И., Гаврилова А.В. Кинетика растекания тройных расплавов Pb-Sn-Ag по железу и адгезия фаз// Поверхностные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 205–208.
654. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Кострова Л.И. Кинетические закономерности растекания олова по железу в условиях перетекания капли на верхнюю пластинку// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1987. Вып.18. С. 28–32.
655. Особенности растекания алюминия по никелю/В.Н.Еременко, Н.Д.Лесник, Т.С.Иванова и др.// Адгезия металлов и сплавов. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 12–16.
656. Лазарев В.Б., Дашевский М.Я. Изучение поверхностных явлений в системах индий-сурьма// Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — Киев: АН УССР, 1963. — С. 125–132.
657. Сивков М.Н., Захарова Т.В., Корчемкин А.В. Кинетика растекания расплавов Mn-Ni-Cu по твердому железу// Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов. Ч.2. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. — С. 224.
658. Попель С.И., Захарова Т.В., Павлов В.В. Кинетика смачивания цинком тугоплавких металлов и растекания по ним// Физико-химические исследования металлургических процессов. — Свердловск: УПИ, 1975. — Вып. 3. — С. 108–117.
659. Тарасова А.А., Попель С.И., Фрейдензон М.Е. Кинетика растекания цинка по кипящим и спокойным сталям// Адгезия металлов и сплавов. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 3–7.
660. Тарасова А.А., Новожилова А.Ю. Кинетика растекания цинк-алюминиевых сплавов по кипящим сталям// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1983. Вып. 11. С. 24–26.
661. Тарасова А.А., Новожилова А.Ю., Филиппова И.А. Влияние микрогеометрии поверхности стали на кинетику смачивания и растекания цинка и алюминия// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 6. С. 10–13.
662. Попель С.И., Захарова Т.В., Масленников Ю.И. Особенности формирования интерметаллидов при контакте жидкого олова с железом// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1977. Вып. 2. С. 21–23.
663. Попель С.И., Захарова Т.В., Масленников Ю.И. Начальные стадии формирования интерметаллидов в системе Fe-Zn// Изв. АН СССР. Металлы. 1979. № 2. С. 198–200.
664. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Пестун Т.С. Особенности растекания алюминия по железу// Физика и химия обработки материалов. 1974. № 5. С. 32–35.
665. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Иванова Т.С. Кинетика растекания алюминия по никелю// Порошковая металлургия. 1978. № 11. С. 46–51.
666. Еременко В.Н., Лесник Н.Д., Кострова Л.И. Исследование межфазного взаимодействия на контактной границе при растекании алюминия по кобальту// Контактные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 3–7.
667. Поверхностное натяжение расплавов системы индий-кадмий/В.С.Саввин, В.П.Визаев, Н.Н.Кислицина и др.// Изв. АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 57–59.
668. Ватолин А.Н., Ухов В.Ф., Метелкин И.И. и др. Влияние рения и титана на смачивающие свойства медь-германиевых припоев// Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела. — Киев: Наукова думка, 1975. — С. 59–61.
669. Квасинский В.Ф., Алтухов Н.В., Логинова О.Б. и др. Растекание никель-хромистого расплава по поверхности жаропрочного сплава ЭП-99// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 6. С. 19–20.
670. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Неводник Г.М. Исследование кинетики растекания металлических расплавов по твердым поверхностям// Порошковая металлургия. 1972. № 7. С. 51–55.
671. Перевертайло В.М., Логинова О.Б. Кинетика растекания и кинетика смачивания графита жидкими палладием и платиной// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1985. Вып. 14. С. 53–55.
672. Ишимов В.И., Хлынов В.В., Есин О.А. Кинетика смачивания жидкими металлами твердых окислов// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 213–218.
673. Ченцов В.П., Денисов В.М., Пастухов Э.А. Поверхностные и объемные свойства бинарных расплавов германия с ванадием и молибденом// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1986. Вып. 17. С. 26–28.
674. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Шукин Е.Д. Закономерности растекания жидких металлов по поверхности твердых тел// Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 133–139.
675. Быховский А.И., Пролесковская А.Ю. О влиянии заданного рельефа на кинетику растекания жидкости по твердой поверхности// Поверхностная диффузия и растекание. — М.: Наука, 1969. — С. 193–200.
676. Быховский А.И., Пролесковская А.Ю. О влиянии предварительной освещенности образцов германия на фотокапиллярный эффект// Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 97–101.
677. Быховский А.И., Порфирьев Л.А. Фотокапиллярный, термокапиллярный и термоосмотический эффекты на титане// Украинский физический журнал. 1971. Т. 16. № 10. С. 1669–1675.
678. Быховский А.И., Пащенко А.В. Кинетика растекания ртути по металлам при наличии градиента температуры// Металлофизика. 1977. Вып. 67. С. 80–86.
679. Быховский А.И., Глушенко А.А., Пролесковская А.Ю. Влияние электрического поля на растекание жидкого металла по твердому в электролитах// Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев: Техника, 1972. — С. 177–178.
680. Быховский А.И., Глушенко А.А., Рябов В.Т. Влияние электрического поля на растекание алюминия по нержавеющей стали в расплавленных солях// Адгезия расплавов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 96–99.
681. Быховский А.И., Глушенко А.А. Влияние поляризации на растекание по меди в реактивном флюсе свинца, олова и их сплава// Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. — Киев: Техника, 1977. — С. 107–114.
682. Щербаков Л.М., Самсонов В.М. Термодинамика поверхностных явлений. — Калинин: КГУ, 1986. — 88 с.
683. Баукин О.Н., Самсонов В.М. Применение неравновесной термодинамики периметра смачивания к кинетике растекания малой капли// Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. — Калинин: КГУ, 1986. — С. 46–51.
684. Хлынов В.В., Сорокин Ю.В., Горновой В.А. Кинетика смачивания шлаком неметаллических включений на границе с металлом// Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1971. — С. 234–238.
685. Попель С.И., Шерстобитов М.А., Дерябин А.А. Влияние поверхностных свойств расплавов на полноту удаления неметаллических включений из стали// Поверхностные явления в расплавах. — Киев: Наукова думка, 1968. — С. 364–375.

686. Бабкин В.Г., Царевский Б.В., Попель С.И. Растекание оксидных расплавов по поверхности формовочных материалов// Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. — Киев: Наукова думка, 1972. — С. 91—93.
687. Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А. Кинетика растекания фторидно-оксидного расплава по твердым окислам// ЖФХ. 1966. Т. 40. № 7. С.1598—1603.
688. Попель С.И., Царевский Б.В., Бабкин В.Г. Смачивание огнеупорных окислов металлическими и шлаковыми расплавами// Огнеупоры. 1974. № 9. С. 52—58.
689. Соколов В.И., Попель С.И., Есин О.А. Вязкость расплавленных силикатов, содержащих окислы железа, марганца и кальция// Изв. вузов. Черная металлургия. 1970. № 4. С. 40—45.
690. Никитин Ю.П., Паркачева Н.В., Селищев В.Д. Кинетика смачивания железистыми расплавами магнетита и графита// Адгезия расплавов. — Киев: Наукова думка, 1974. — С. 196—198.
691. Беляева Е.В., Никитин Ю.П., Ранская Н.В. Контактное взаимодействие и кинетика растекания оксидных расплавов по окиси алюминия, окиси магния и углеродсодержащим материалам// Смачивание, растекание, адгезия. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 18—22.
692. Третьяков С.В., Беляева Е.В., Никитин Ю.П. и др. Контактное взаимодействие алюминия и корунда с расплавами на основе железа и шлаками// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1984. Вып. 12. С. 53—55.
693. Бабкин В.Г., Золотухин В.А., Кадышева Г.И. и др. Скорости смачивания и пропитки криолитовым флюсом огнеупорных материалов// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1980. Вып. 5. С. 25—29.
694. Пастухов Б.А., Горновой В.А., Боксер Э.Л. и др. Некоторые особенности растекания эмалей на основе B_2O_3 по поверхности тугоплавких металлов// Адгезия металлов и сплавов. — Киев: Наукова думка, 1977. — С. 25—29.
695. Никитин Ю.П., Третьяков С.В., Власов Н.Н. и др. О характере процессов на периметре пятна смачивания жидкого железа шлаком//Изв. вузов. Черная металлургия. 1980. № 8. С. 5—8.
696. Никитин Ю.П., Третьяков С.В., Власов Н.Н. и др. О кинетике процессов, сопровождающих растекание железистых шлаков по железо-углеродистым расплавам//Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 2. С. 1—4.
697. Никитин Ю.П., Сотников А.И., Третьяков С.В. О возможном режиме процесса образования межфазной поверхности контактирующих жидких капель// ЖФХ. 1983. Т. 57. Вып. 3. С. 1038—1040.
698. Никитин Ю.П., Сотников А.И., Третьяков С.В. Об особенностях процесса растекания шлаковых капель по поверхности капель сплавов на основе железа// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1985. Вып. 14. С. 71—73.
699. Natarajanaswamy O.S. One dimensional model of stretching float glass//J. Amer.Ceram.Soc. 1977. V. 60. № 1—2. P. 1—5.
700. Листовничий В.Е., Кислицын Б.Ф., Фабрикант С.А. Влияние поверхностных и внешних сил на скорость и размеры капель вязкой жидкости// Поверхностные свойства расплавов. — Киев: Наукова думка, 1982. — С. 39—46.
701. Newman S. Kinetics of wetting of surface by polymers, capillary flow// J.Colloid and Interface Sci. 1968. V. 26. № 2. P. 209—213.
702. Cherry B.W., Holmes C.M. Kinetics of wetting of surfaces by polymers// J.Colloid and Interface Sci. 1969. V. 29. № 1. P. 174—176.
703. Рауд Э.А., Сумм Б.Д. Капиллярная модель процесса растекания// Адгезия расплавов и пайка материалов. 1984. Вып. 12. С. 3—7.

1363