

---

## Раздел I

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

---

УДК 541.1

Н. А. Красовская, В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, В. И. Ниженко\*

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ Ti—Cu и Zr—Cu

Измерено поверхностное натяжение и плотность расплавов титан—медь и цирконий—медь в интервале температур 1000—1250 °С. Впервые обнаружены для металлических систем приблизительно линейные зависимости изотерм поверхностного натяжения. В сплавах наблюдается компрессия. Расплавы характеризуются отрицательным отклонением от идеального состояния. Рассчитаны адсорбция и термодинамическая активность компонентов, состав поверхностного слоя, энергии Гиббса образования раствора и их избыточные величины в поверхностном слое и объеме расплавов. Кривая адсорбции меди в обоих расплавах имеет пологий максимум. Состав поверхностного слоя мало отличается от объемного состава. В поверхностном слое образуются растворы с отрицательным отклонением от закона Рауля. Энергии Гиббса образования растворов и их избыточные величины в поверхностном слое во всем интервале концентраций отрицательны и меньше их значений в объеме.

#### *Введение*

Развитие современного материаловедения, разработка новых материалов и технологических процессов невозможны без знания структуры, свойств и состава поверхностного слоя, который образуется на границах сосуществующих фаз и обладает уникальными физико-химическими и механическими свойствами. Физико-химическим исследованиям поверхностного слоя в последнее время уделяется особое внимание. Развитие и усовершенствование современных методов микроструктурных исследований и высокочувствительного экспериментального оборудования позволяет непосредственно изучать “тончайшие” процессы, протекающие на контактной границе в системе закристаллизовавшийся металлический расплав — твердое тело. Непосредственное исследование процессов,

---

\* Н. А. Красовская — научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины; В. П. Красовский — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; Ю. В. Найдич — академик, доктор технических наук, профессор, зав. отделом, там же; В. И. Ниженко — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, там же.

© Н. А. Красовская, В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, В. И. Ниженко, 2007

происходящих в поверхностном слое в высокотемпературных системах жидкий металлический расплав — газ (собственный пар), определение состава и толщины поверхностного слоя затруднены либо вообще невозможны.

Одним из методов получения информации о составе и термодинамических свойствах поверхностного слоя является анализ экспериментально найденных концентрационных зависимостей поверхностного натяжения совместно с данными о молярных объемах и термодинамических активностях компонентов [1, 2]. Этот метод остается пока основным для изучения термодинамических свойств поверхностного слоя жидких сплавов меди и элементов IVA группы титана и циркония. Эти исследования представляют и теоретический и практический интерес. Последнее объясняется тем, что сплавы этой системы способны к аморфизации в широком концентрационном интервале и выступают основой многокомпонентных композиций, пригодных для получения объемных металлических изделий методом быстрой закалки из жидкого состояния.

В настоящее время измерено поверхностное натяжение большинства чистых металлов, многих бинарных и многокомпонентных расплавов [3—5]. Наибольшее количество данных получено методом лежащей капли или его прецизионным вариантом — методом “большой” капли. Однако в литературе практически отсутствуют данные по поверхностному натяжению и плотности бинарных Ti—Cu и Zr—Cu расплавов. Это объясняется большой реакционной способностью этого расплава в контакте со всеми известными огнеупорными материалами, которые можно использовать для изготовления чашек, необходимых для метода “большой” капли.

Существенным ограничением метода лежащей капли является необходимость применять подложки (или чашки в случае метода “большой” капли), материал которых является инертным, не взаимодействующим и не смачиваемым изучаемым расплавом ( $\theta > 90$  град). Однако этот метод можно использовать для измерения поверхностного натяжения в случае, когда краевой угол смачивания меньше 90 град, но точность измерения при этом значительно снижается. Сплавы титана интенсивно смачивают все известные тугоплавкие материалы (оксиды, нитриды, графит и другие). При концентрации активного металла более 20% (ат.) они, взаимодействуя со стандартными огнеупорами, разъедают и разрушают последние. Расплав насыщается продуктами взаимодействия титана с материалом подложки, что существенно влияет на точность и достоверность результатов определения поверхностного натяжения таких сплавов.

В наших предыдущих работах [6—8] найдены материалы, которые не смачиваются сплавами со значительными концентрациями титана, циркония и других химически активных металлов. Это фториды щелочноземельных металлов. Краевые углы смачивания при высоких температурах ( $T \geq 1000$ — $1300$  °C) составляют 100—130 град (рис. 1). Так, сплавы Cu—Ti (50—60% (ат.)) образуют при температуре 1200 °C на поверхности  $\text{CaF}_2$  краевые углы 118—120 град. Загрязнение сплавов кальцием при плавке в контакте с фторидом кальция при температуре 1250 °C и

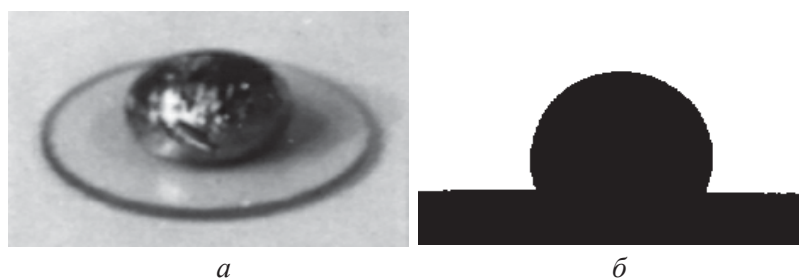


Рис. 1. Смачивание в системе  $\text{CaF}_2\text{—Cu—50\% (мас.) Ti}$ : *a* — реальная капля; *б* — профиль капли

Fig. 1. Wetting of  $\text{CaF}_2\text{—Cu—50\% (mass.) Ti}$ : *a* — real drop; *б* — profile

выдержке в течение одного часа было меньше 0,01%. Таким образом, использование фторидных огнеупорных подложек и чашек позволяет расширить возможности метода лежащей капли для измерения поверхностного натяжения расплавов с высоким содержанием титана, циркония, гафния. Ограничением применения фторидных огнеупорных материалов является температура плавления фторидов. Она составляет 1420—1480 °С.

Цель настоящих исследований — определение состава поверхностного слоя и термодинамической активности его компонентов, интегральных и избыточных величин энергии Гиббса образования раствора в поверхностном слое расплавов  $\text{Ti—Cu}$  и  $\text{Zr—Cu}$ .

#### *Результаты исследований и их обсуждение*

Ранее в наших работах [9—14] получены температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения, плотности и молярных объемов для сплавов  $\text{Ti—Cu}$  и  $\text{Zr—Cu}$ . На рис. 2—4 приведены концентрационные зависимости поверхностного натяжения и молярных объемов, необходимые для расчетов. Изотермы молярных объемов (рис. 2) и поверхностного натяжения (рис. 3) — плавные кривые, без явных особенностей, обусловленных наличием в системе в твердом состоянии конгруэнтно плавящихся соединений меди с титаном и циркония [15]. Поверхностное натяжение расплавов растет с увеличением концентрации титана и циркония. Экспериментальные значения молярных объемов расплавов ниже рассчитанных по правилу аддитивности:

$$V = V_1x_1 + V_2x_2 = V_1(1 - x_2) + V_2x_2, \quad (1)$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  — молярные объемы чистых компонентов;  $x_1$ ,  $x_2$  — мольные доли первого и второго компонентов.

Для системы  $\text{Ti—Cu}$  максимальная компрессия составляет около 8,3% при содержании титана 70% (ат.) (63,755% (мас.)), а для системы  $\text{Zr—Cu}$  — около 3,4% при концентрации циркония 47% (ат.). Это характерно для систем с отрицательным отклонением от идеальности.

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, экспериментальная изотерма поверхностного натяжения при температуре 1200 °С (кривая 1) проходит выше изотермы Жуховицкого А. А. [16] и изотермы, рассчитан-

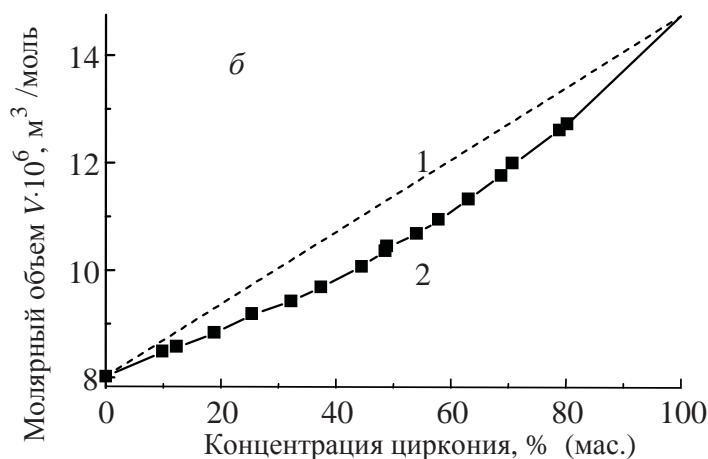
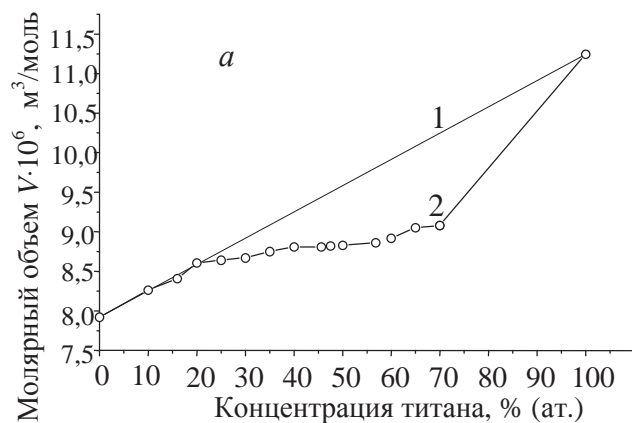


Рис. 2. Концентрационные зависимости молярных объемов расплавов титан—медь (а) и цирконий—медь (б) при температуре 1200 °С: 1, 2 — аддитивная и экспериментальная кривые

Fig. 2. Dependencies of molar volume of Ti—Cu(a) and Zr—Cu (б) alloys at 1200 °С: 1, 2 — additive and experimental curves

ной по уравнению Попеля С. И. и Павлова В. В. [17] для идеальных растворов:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{x_{i,\omega}}{x_i}, \quad (2)$$

где  $\sigma$ ,  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение раствора и  $i$ -го чистого компонента;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $\omega_i$  — площадь, занимаемая молем  $i$ -го компонента в виде мономолекулярного слоя;  $x_i$  и  $x_{i,\omega}$  — мольные доли  $i$ -го компонента в объеме раствора и в поверхностном слое.

Зависимость поверхностного натяжения от концентрации определяется по уравнению Попеля С. И. и Павлова В. В.

$$\sigma = \sigma_i \frac{\omega_i}{\bar{\omega}_i} + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{x_{i,\omega} V}{x_i V_\omega} - \beta_i \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \gamma_i, \quad (3)$$

которое учитывает отличие состава поверхностного слоя  $x_{i,\omega}$  от состава объема  $x_i$  и вызванное этим различие молярных объемов поверхностного ( $V_\omega = \bar{V}_{1,\omega} x_{1,\omega} + \bar{V}_{2,\omega} x_{2,\omega}$ ) и объемного ( $V = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2$ ) растворов, где  $\bar{V}_i, \bar{\omega}_i$  — парциальные молярные объемы и площади  $i$ -го компонента;  $\beta_i$  — коэффициент структурный, учитывающий долю недостающих связей в поверхностном слое по сравнению с объемом;  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента в растворе.

Для идеальных растворов ( $\gamma = 1$ ;  $\omega_i / \bar{\omega}_i = 1$ ) уравнение (3) имеет вид

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{\bar{\omega}_i} \ln \frac{x_{i,\omega} V}{x_i V_\omega}, \quad (4)$$

а парциальные молярные площади компонентов оцениваются по соотношению

$$\bar{\omega}_i = f N^{1/3} \bar{V}_i^{2/3}, \quad (5)$$

где  $f$  — коэффициент упаковки, близкий к единице;  $N$  — число Авогадро.

Положительное отклонение экспериментальной изотермы поверхностного натяжения от теоретически рассчитанных указывает на отрицательное отклонение расплавов Ti—Cu и Zr—Cu от закона Рауля. Энергия связи разноименных атомов больше энергии связи одноименных атомов, образуются интерметаллидные соединения. Это соответствует общим принципам поведения изотерм поверхностного натяжения для бинарных систем с химическими соединениями [18]. Отрицательное отклонение поведения расплавов подтверждается характером отклонения экспериментальной кривой молярных объемов от аддитивной прямой (см. рис. 2), а также исследованиями термодинамических свойств расплавов (низкая активность компонентов [19]; отрицательные интегральные теплоты смешения, достигающие  $10,7 \pm 3,0$  кДж/м<sup>2</sup> при  $x_{Ti} = 0,63$  и  $18,0 \pm 2,7$  кДж/м<sup>2</sup> при  $x_{Zr} = 0,48$  [20] для системы Ti—Cu).

Следует отметить некоторые особенности исследованных систем. В подавляющем большинстве изученных двухкомпонентных расплавов поверхностно-активным компонентом является металл с большим молярным объемом, что позволило сформулировать один из критериев поверхностной активности [5]. Исследованные расплавы Ti—Cu и Zr—Cu — исключение из этого правила. Согласно классификации Трифанова Н. А.,

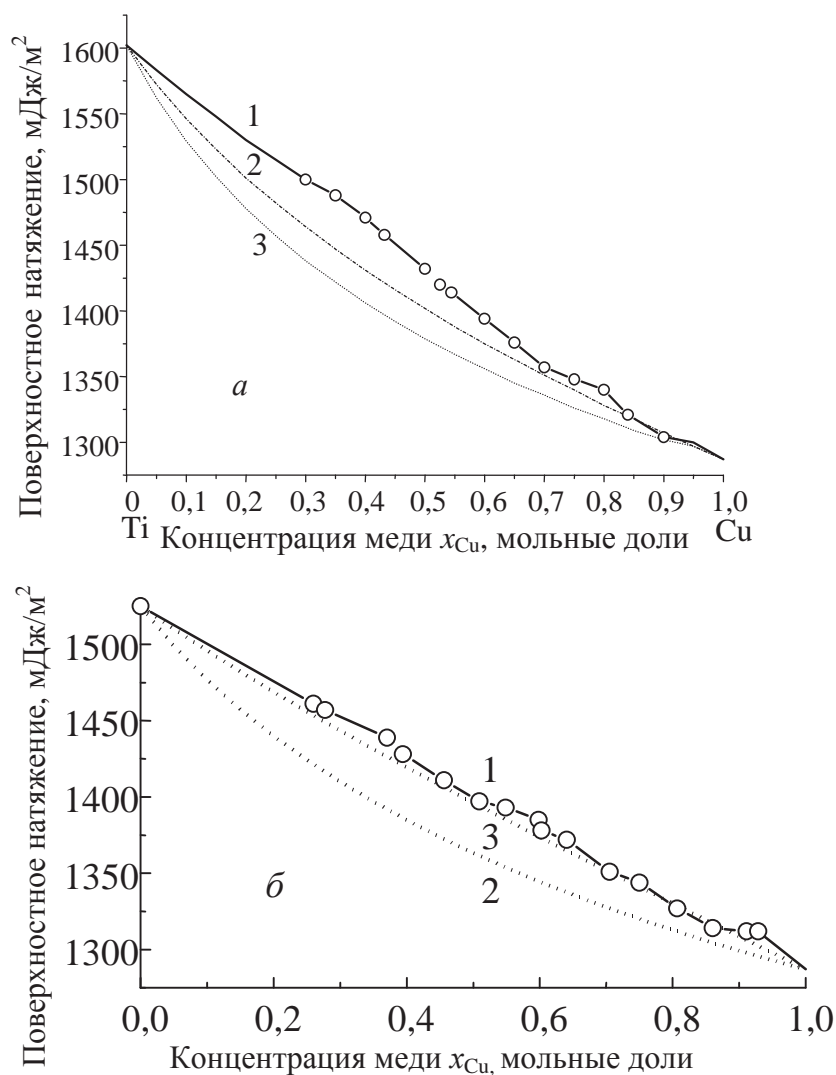


Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов Ti—Cu (а) и Zr—Cu (б) при температуре 1200 °С: 1 — экспериментальная изотерма; 2, 3 — изотермы для идеальных растворов, рассчитанные по уравнениям (2) и (3)

Fig. 3. Dependencies of surface tension of Ti—Cu (a) and Zr—Cu (b) alloys at 1200 °C: 1 — experimental curve; 2, 3 — calculated curve by (2) and (3)

при образовании химического соединения из двух компонентов возможны три вида изотерм поверхностного натяжения: с максимумом, минимумом и точкой перегиба [21]. Есин О. А. в работе [22] обосновал возможность существования линейной изотермы:

$$\sigma = \sigma_1 x_1 + \sigma_2 x_2, \quad (6)$$

которая характерна для некоторых силикатных систем. В настоящей работе, пожалуй, впервые обнаружены подобные изотермы для металлических систем.

Расчет состава поверхностного слоя, термодинамической активности в поверхностном слое, интегральных и избыточных величин энергии Гиббса образования раствора в поверхностном слое выполнен по известной методике [1, 2]. Для расчета использовали величины поверхностного натяжения, молярных объемов, полученные нами (рис. 2, 3), и термодинамических активностей компонентов [23] для изученных систем. Большинство сведений о составе поверхностного слоя получено из измерений концентрационной зависимости поверхностного натяжения с применением адсорбционного уравнения Гиббса ( $N$ -вариант адсорбции по Guggenheim E. A. и Adam N. K.)

$$\Gamma_{N,2} = -\frac{\alpha_2(1-x_2)}{RT} \frac{d\sigma}{d\alpha_2}, \quad (7)$$

где  $\alpha_2$  — активность второго компонента;  $x_2$  — его концентрация (молярные доли);  $\sigma$  — поверхностное натяжение расплава;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К.

В  $N$ -варианте адсорбции поверхностного слоя двухкомпонентного расплава толщину  $\delta$ , в которой помещаются  $N$  молей обоих компонентов ( $N = N_{\omega,1} + N_{\omega,2}$ , где  $N_{\omega,1}$  и  $N_{\omega,2}$  — количество молей первого и второго компонента в поверхностном слое), сравнивают с объемом расплава, который вмещает такое же количество молей ( $N = N_1 + N_2$ , где  $N_1$  и  $N_2$  — количество молей первого и второго компонентов в объеме расплава). В анализируемом варианте адсорбцию определяют по формуле

$$\Gamma_{N,2} = \frac{N_{\omega,2} - N_2}{\omega}, \quad (8)$$

где  $\omega$  — площадь поверхности раздела.

Так как  $x_{\omega,2} = N_{\omega,2}/N$  и  $x_2 = N_2/N$ , где  $x_{\omega,2}$  — концентрация поверхностно-активного компонента в поверхностном слое, то

$$\Gamma_{N,2} = \frac{N(x_{\omega,2} - x_2)}{\omega}. \quad (9)$$

Площадь поверхности раздела  $\omega$  равняется объему поверхностного слоя  $V_{\omega}$ , деленному на его толщину  $\delta$ , то есть

$$\omega = \frac{V_{\omega}}{\delta} = \frac{V_{\omega,1} N_{\omega,1} + V_{\omega,2} N_{\omega,2}}{\delta} = \frac{N}{\delta} \left( V_{\omega,1} x_{\omega,1} + V_{\omega,2} x_{\omega,2} \right), \quad (10)$$

где  $\overline{V_{\omega,1}}$  и  $\overline{V_{\omega,2}}$  — парциальные молярные объемы первого и второго компонентов в поверхностном слое. Если толщина моноатомного слоя  $\delta_0$ , то  $\delta = \delta_0 n$ , где  $n$  — число слоев поверхности раздела (число монослоев).

Учитывая, что  $\frac{\overline{V_{\omega,i}}}{\delta_0 n} = \overline{\omega}_i$ , где  $\overline{\omega}_i$  — парциальная молярная площадь

$i$ -го компонента, то из (10) следует

$$\omega = \frac{N}{n} \left( \overline{\omega}_1 x_{\omega,1} + \overline{\omega}_2 x_{\omega,2} \right). \quad (11)$$

Подставляя (11) в (9), с учетом, что  $x_1 + x_2 = 1$ , получаем

$$\Gamma_{N,2} = \frac{n(x_{\omega,2} - x_2)}{x_{\omega,2} \left( \overline{\omega}_2 - \overline{\omega}_1 \right) + \overline{\omega}_1}. \quad (12)$$

Тогда зависимость между молярной долей одного из компонентов в поверхностном слое бинарного раствора и адсорбцией имеет вид [24, 25]

$$x_{\omega,2} = \frac{x_2 + \frac{\overline{\omega}_1}{n} \Gamma_{N,2}}{1 - \frac{(\overline{\omega}_2 - \overline{\omega}_1)}{n} \Gamma_{N,2}}, \quad (13)$$

где  $x_{\omega,2}$  и  $x_2$  — содержание второго компонента в поверхностном слое и в объеме раствора;  $\overline{\omega}_1$  и  $\overline{\omega}_2$  — парциальные молярные площади первого и второго компонентов;  $n$  — количество монослоев в поверхностном слое;  $\Gamma_{N,2}$  — адсорбция второго компонента ( $N$ -вариант адсорбции по Guggenheim E. A. и Adam N. K.).

Уравнение (13) для монослоя ( $n = 1$ ) является классическим при определении состава поверхностного слоя [25]. Его роль возросла после предложенного в работе [23] подхода к оценке толщины поверхностного слоя в расплавах. При определении минимально возможной толщины поверхностного слоя использовано условие его устойчивости

$$\left( \frac{dx_{\omega,i}}{dx_i} \right) \geq 0. \quad (14)$$

Согласно этому условию, должно наблюдаться симбатное изменение состава поверхностного слоя в зависимости от состава объемной фазы. При расчете  $x_{\omega,2}$  для различных значений  $n$  следует добиться выполнения



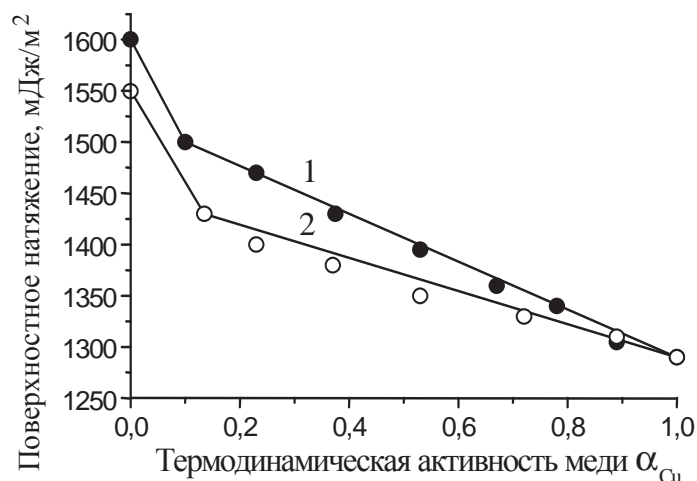


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения от термодинамической активности меди в расплавах титан—медь (1) и цирконий—медь (2) при температуре 1200 °С

Fig. 4. Dependence of surface tension to a copper thermodynamic activity in titanium—copper (1) and zirconium—copper (2) melts at the temperature of 1200 °С

приведенного неравенства, в этом случае найденные значения  $n$  соответствуют минимально возможной толщине поверхностного слоя.

При определении адсорбции по уравнению (7) необходимо знать производную поверхностного натяжения расплава по термодинамической активности поверхностно-активного компонента. На рис. 4 приведены зависимости поверхностного натяжения изученных расплавов от термодинамической активности меди, из которых видно, что в широкой области концентраций производная  $d\sigma/d\alpha_2$  является постоянной величиной ( $\sigma$  — прямолинейная функция активности). Кривая адсорбции меди в медно-титановых расплавах так же, как и в медно-циркониевых, проходит через пологий максимум (рис. 5). Кривая адсорбции меди в расплавах Ti—Cu проходит выше таковой для Zr—Cu расплавов, что объясняется более высоким поверхностным натяжением титана по сравнению с цирконием. Действительно, из основного уравнения адсорбции

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (15)$$

а также из формулы Гиббса—Дюгема  $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$  и соотношения  $\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0$  вытекает, что

$$d\sigma = -\Gamma_1 (1 - N_1)^{-1} d\mu_1. \quad (16)$$

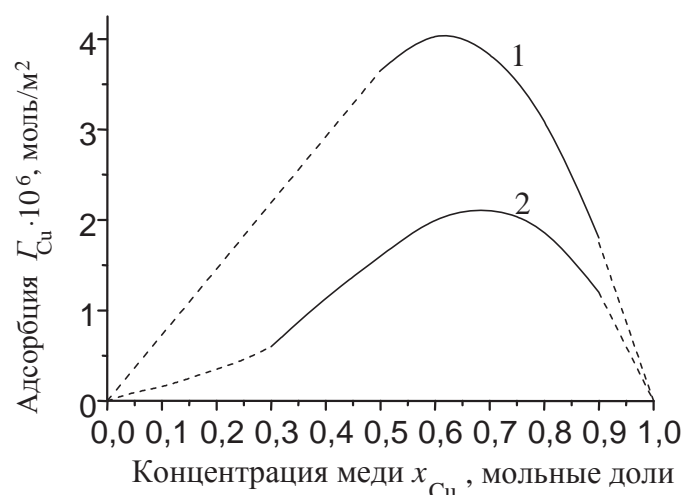


Рис. 5. Адсорбция меди в расплавах Ti—Cu (1) и Zr—Cu (2) при температуре 1200 °С

Fig. 5. A copper adsorption in melts Ti—Cu (1) and Zr—Cu (2) at the temperature of 1200 °С

В первом приближении для идеального раствора

$$d\mu_1 = \frac{RT}{x_1} dx_1, \quad (17)$$

что в сочетании с (6) и (16) дает

$$\Gamma_1 = -\Gamma_2 = -\frac{x_1(1-x_1)}{RT}(\sigma_1 - \sigma_2). \quad (18)$$

В нашем случае более высокое поверхностное натяжение титана по сравнению с этой же величиной для циркония обеспечивает большую по абсолютному значению производную  $d\sigma/da_2$ .

Состав поверхностного слоя в изученных системах незначительно отличается от объемного состава (рис. 6). Для систем Ti—Cu и Zr—Cu применима моноатомная модель поверхностного слоя по концентрации ( $n = 1$  в уравнении (13)), что характерно для систем с образованием химического соединения в твердом состоянии [15].

Для определения парциальной молярной площади  $i$ -го компонента использовано уравнение (5). Активность компонентов  $\alpha_{\omega, i}$  в поверхностном слое оценивали в соответствии с термодинамической теорией поверхностного натяжения реальных растворов [16, 26] согласно уравнению

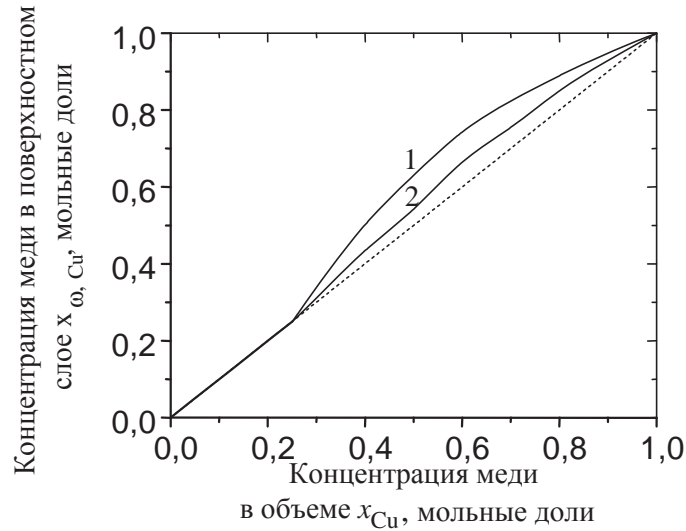


Рис. 6. Зависимость концентрации меди в поверхностном слое от ее содержания в объеме расплавов Ti—Cu (1) и Zr—Cu (2) при  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fig. 6. Dependence of copper concentration in surface layer from its contents in bulk of melts Ti—Cu (1) and Zr—Cu (2) at  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\alpha_{\omega,i} = \alpha_i e^{\frac{\sigma_{\omega_i} - \sigma_i \frac{\omega_i}{n}}{RT}}, \quad (19)$$

где  $\sigma$  и  $\sigma_i$  — поверхностное натяжение раствора и  $i$ -го компонента;  $\omega_i$  — молярная площадь  $i$ -го компонента в виде монослоя.

В поверхностном слое исследованных расплавов так же, как и в объеме, образуются растворы с отрицательными отклонениями от закона Рауля (рис. 7). Зная активность  $i$ -го компонента в поверхностном слое, можно рассчитать энергию Гиббса образования раствора в этом слое и ее избыточную величину:

$$\Delta G_{\omega} = x_{\omega,1} \overline{\Delta G_{\omega,1}} + x_{\omega,2} \overline{\Delta G_{\omega,2}}, \quad (20)$$

где

$$\overline{\Delta G_{\omega,i}} = RT \ln \alpha_{\omega,i}, \quad (21)$$

а

$$\Delta G_{\omega}^{\text{изб}} = x_{\omega,1} \overline{\Delta G_{\omega,1}^{\text{изб}}} + x_{\omega,2} \overline{\Delta G_{\omega,2}^{\text{изб}}}, \quad (22)$$

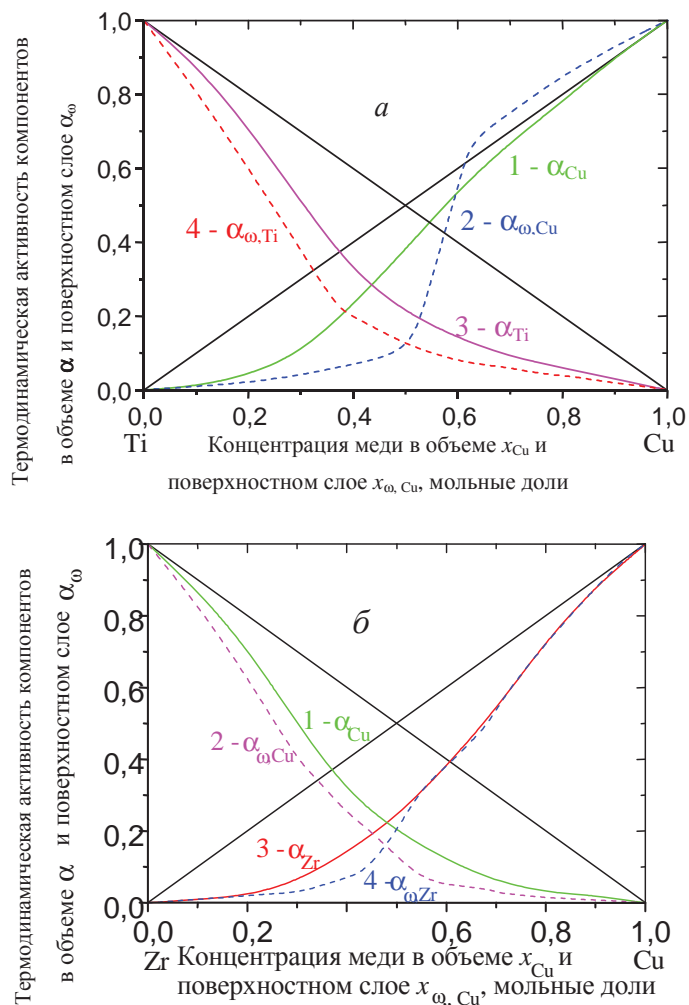


Рис. 7. Концентрационные зависимости термодинамической активности компонентов в объеме  $\alpha$  и поверхностном слое  $\alpha_\omega$  расплавов Ti—Cu (а) и Zr—Cu (б): 1, 2 — термодинамическая активность меди в объеме и в поверхностном слое соответственно; 3, 4 — термодинамическая активность титана в объеме и в поверхностном слое; 5, 6 — термодинамическая активность циркония в объеме и в поверхностном слое

Fig. 7. Concentration dependence of thermodynamic activity of components in bulk  $\alpha$  and in surface layer  $\alpha_\omega$  Ti—Cu (a) and Zr—Cu (b) melts: 1, 2 — thermodynamic activity of copper in bulk and in surface layer; 3, 4 — thermodynamic activity of titanium in bulk and surface layer; 5, 6 — thermodynamic activity of zirconium in bulk and in surface layer

где

$$\overline{\Delta G}_{\omega, i}^{\text{изб}} = RT \ln \frac{\alpha_{\omega, i}}{x_{\omega, i}}. \quad (23)$$

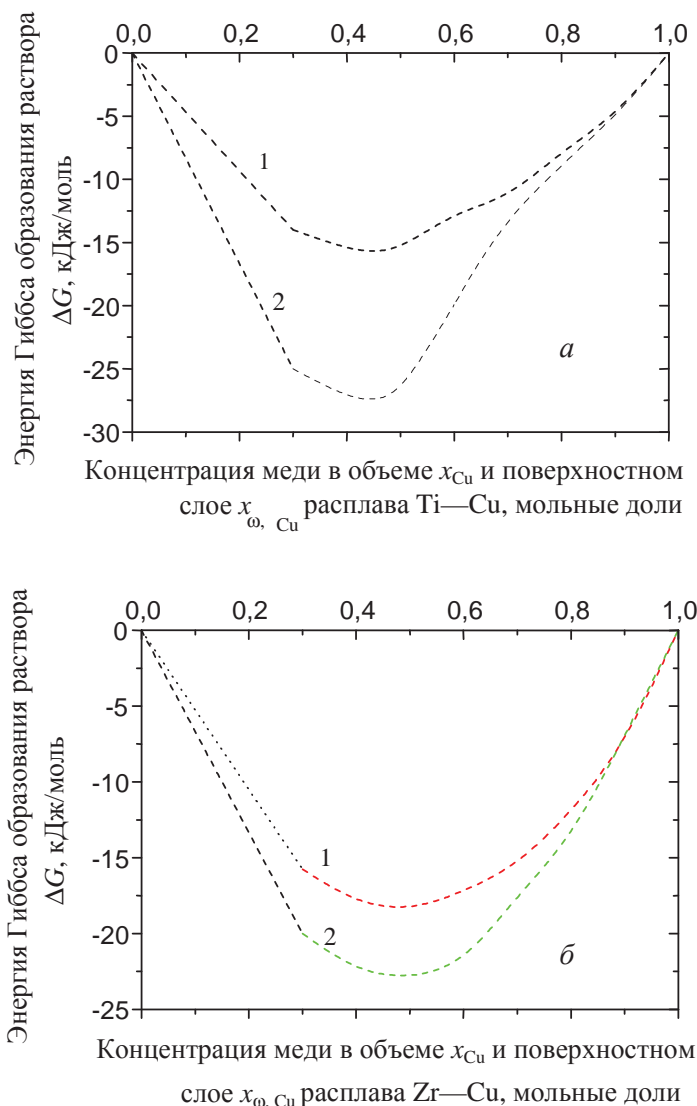


Рис. 8. Энергия Гиббса образования раствора в объеме (1) и поверхностном слое (2) расплавов Ti—Cu (а) и Zr—Cu (б)

Fig. 8. Gibbs energy of solution formation in bulk (1) and in surface layer (2) of Ti—Cu (a) and Zr—Cu (b) melts

В уравнениях (21) и (23)  $\overline{\Delta G_{\omega,i}}$  и  $\overline{\Delta G_{\omega,i}^{изб}}$  — парциальные энергии Гиббса компонентов при образовании раствора в поверхностном слое и их избыточные величины. На рис. 8 и 9 сопоставляются энергии Гиббса в объеме и поверхностном слое расплава, а также их избыточные величины. Принимая избыточную энергию Гиббса образования раствора в качестве меры отклонения системы от идеальности, можно заключить, что поверхностный слой расплавов Ti—Cu и Zr—Cu больше отклоняется от идеального поведения по сравнению с объемом.

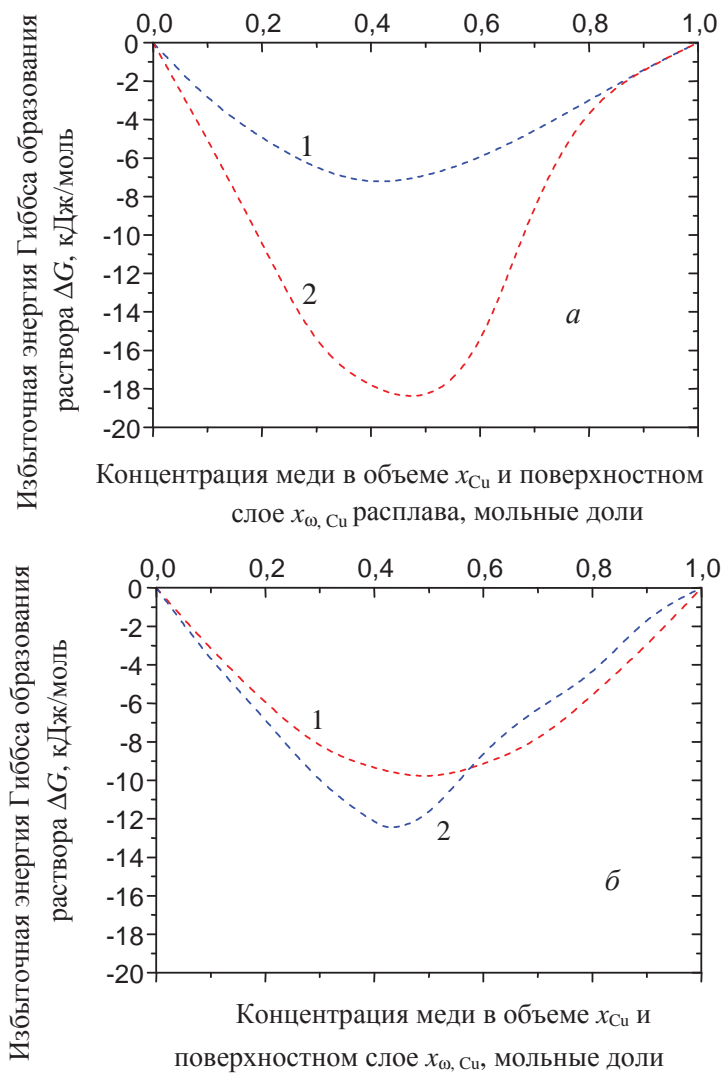


Рис. 9. Избыточная энергия Гиббса образования растворов в объеме (1) и поверхностном слое (2) расплавов Ti—Cu (а) и Zr—Cu (б)

Fig. 9. Excess Gibbs energy of solution formation in bulk (1) and in surface layer (2) of Ti—Cu (а) and Zr—Cu (б) melts

### Выводы

Измерены поверхностное натяжение и плотность расплавов титан—медь и цирконий—медь методом “большой” капли в чашках из новых фторидных огнеупорных материалов в интервале температур 1000—1250 °С. В работе впервые обнаружены для металлических систем почти линейные зависимости изотерм поверхностного натяжения. В сплавах наблюдается компрессия. Расплавы характеризуются отрицательным отклонением от идеального состояния.

Кривая адсорбции меди в обоих расплавах имеет пологий максимум и для Ti—Cu расплавов проходит выше, чем для Zr—Cu, что объясняется более высоким поверхностным натяжением титана по сравнению с цирконием.

Состав поверхностного слоя в изученных сплавах незначительно отличается от объемного состава и для этих систем применима монокристаллическая модель поверхностного слоя по толщине, что характерно для систем с образованием химического соединения в твердом состоянии.

В поверхностном слое исследованных расплавов так же, как и в объеме, образуются растворы с отрицательным отклонением от закона Рауля.

Энергии Гиббса образования растворов и их избыточные величины в поверхностном слое во всем концентрационном интервале отрицательны и меньше их значений в объеме. Поверхностный слой расплавов Ti—Cu и Zr—Cu больше отклоняется от идеального поведения по сравнению с объемом.

**РЕЗЮМЕ.** Виміряно поверхневий натяг та густина розплавів титан—мідь і цирконій—мідь в інтервалі температур 1000—1250 °С. Уперше виявлено для металевих систем майже лінійні залежності ізотерм поверхневого натягу. У сплавах спостерігається компресія. Розплави характеризуються негативним відхиленням від ідеального стану.

Розраховано адсорбцію і термодинамічну активність компонентів, склад поверхневого шару, енергії Гиббса утворення розчину і їхні надлишкові величини в поверхневому шарі й об'ємі розплавів. Крива адсорбції міді в обох розплавах має позитивний максимум.

Склад поверхневого шару мало відрізняється від об'ємного складу. У поверхневому шарі утворюються розчини з негативним відхиленням від закону Рауля. Енергії Гиббса утворення розчинів і їхні надлишкові величини в поверхневому шарі у всьому інтервалі концентрацій негативні і менші їхніх значень в усьому об'ємі.

1. Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П. Состав и свойства поверхности двойных металлических расплавов железа, кобальта и никеля с оловом // Журн. физ. химии. — 1991. — **65**, № 3. — С. 791—795.
2. Ниженко В. И., Флока Л. И., Хиля Г. П. Состав и термодинамика поверхностного слоя двойных расплавов на основе железа, кобальта и никеля // Порошковая металлургия. — 1993. — № 11/12. — С. 48—55.
3. Ниженко В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: (Справ.). — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
4. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. — М.: Металлургия, 1994. — 440 с.
5. *Физическая химия неорганических материалов*: В 3-х т. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / Под общей ред. В. Н. Еременко. — К.: Наук. думка, 1988. — 192 с.

6. *Naidich Y. V. and Krasovsky V. P.* The nonwettability behaviour of solid substrates in contact with chemical active reach Ti-, Zr-, Hf-liquid alloys // *J. Mater. Sci. Lett.* — 1998. — **17**. — P. 683—685.
7. *Пат. 28396 А Україна, МКИ 96124670.* Реакційностійкий вогнетривкий матеріал контейнерів для плавки титан-, цирконій- та/або гафніймістких сплавів / Ю. В. Найдич, В. П. Красовський, О. Ю. Котлов. — Опубл. 29.12.1999, Бюл. № 8.
8. *Naidich Y. V. and Krasovskyy V. P.* Capillary properties of alloys containing chemically active metals in contact with fluoride refractories // *Transaction JWRI.* — 2001. — **30**, special issue. — P. 61—68.
9. *Красовский В. П., Найдич Ю. В., Котлов О. Ю.* Унификация метода лежащей капли для измерения поверхностного натяжения химически активных сплавов // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2002. — № 35. — С. 3—12.
10. *Красовский В. П., Найдич Ю. В., Красовская Н. А.* Поверхностное натяжение и плотность медьтитановых расплавов // *Расплавы.* — 2003. — **4**. — С. 18—24.
11. *Красовский В. П., Найдич Ю. В., Красовская Н. А.* Поверхностное натяжение и плотность медьциркониевых расплавов // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 2003. — № 36. — С. 24—31.
12. *Красовский В. П., Найдич Ю. В., Красовская Н. А.* Температурная зависимость поверхностного натяжения и плотности медьциркониевых расплавов // *Расплавы.* — 2004. — **3**. — С. 38—44.
13. *Krasovskyy V. P. and Naidich Y. V.* Surface tension and specific volume of coppertitanium melts, measured by sessile drop method // *J. Adhesion Science and Technology.* — 2004. — **18**, No. 4. — P. 465—472.
14. *Krasovskyy V. P., Naidich Y. V. and Krasovskaya N. A.* Surface tension and density of copperzirconium alloys in contact with fluoride refractories // *J. Materials Science.* — 2005. — **40**, No. 9/10. — P. 2367—2369.
15. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов: В 2-х т. — М.: Металлургия, 1962. — 1488 с.
16. *Жуховицкий А. А.* Поверхностное натяжение растворов // *Журн. физ. химии.* — 1944. — **18**, № 5/6. — С. 214—233.
17. *Попель С. И., Павлов В. В.* Термодинамический расчет поверхностного натяжения растворов // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* — Нальчик: Кабар.-Балкар. кн. изд-во, 1965. — С. 46—60.
18. *Хиля Г. П.* Расчет изотерм свободной поверхностной энергии идеальных жидких металлических растворов // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* — 1980. — № 5. — С. 11—16.
19. *Белоусов А. А., Нечепуренко А. С.* Термодинамика расплавов на основе меди // *Экспериментальные исследования жидких и аморфных металлов.* — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. — С. 327—329.
20. *Turchanin M. A., Nikolaenko I. V.* Enthalpies of solution of titanium, zirconium, and hafnium in liquid copper // *J. Alloys and Compounds.* — 1996. — **236**. — P. 236—242.
21. *Трифанов Н. А., Александров Т. К.* К вопросу о применении поверхностного натяжения в физико-химическом анализе радио-



- нальных систем // Изв. Сектора физ-хим. анализа. — 1940. — № 12. — С. 85—139.
22. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. Взаимодействия с участием расплавов. — М.: Metallurgy, 1966. — 703 с. (С. 239).
  23. *Агравал П. Г.* Температурно-концентраційна залежність термодинамічних властивостей рідких сплавів кобальту, нікелю та міді з титаном, цирконієм, гафнієм: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2004. — 24 с.
  24. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. — Л.: Химия, 1967. — 388 с.
  25. *Русанов А. И.* Современная теория капиллярности // Сто лет теории капиллярности Гиббса. — Л.: Химия, 1980. — С. 13—37.
  26. *Noar I. P., Melford D. A.* The surface tension of binary mixtures lead + tin and lead + indium alloys // Trans. Faraday Soc. — 1953. — **53**, No. 3. — P. 315—329.

Поступила 20.09.07

**Krasovskaya N. A., Krasovskyy V. P., Naidich Y. V., Nizhenko V. I.**

**Thermodynamics properties of the surface layer  
from alloys of Ti—Cu and Zr—Cu systems**

The surface tension and density of titanium—copper and zirconium—copper melts in temperature range from 1000 up to 1250 °C were measured. For the first approximately the linear dependences of surface tension isotherms of metal systems were established. The compression in alloys takes place. The melts are characterised by negative deviation from an ideal state. An adsorption and thermodynamic activity of components, composition of surface layer, Gibbs energy of solution formation and their excess values in surface layer and bulk of melts were calculated. The adsorption curve of copper for both melts has the slanting maximum. The composition of surface layer from a composition by bulk differs a little. The solutions, which one are formed in surface layer, have negative deviation from a Raoult's law. In surface layer the Gibbs energy of solution formation and their excess values at all concentrations are negative. They are less than their values in bulk.