

СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СПЛАВОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ОЛОВО-НАТРИЙ (ОБЗОР)

Б.Б. Алчагиров, О.Х. Кясова, А.Н. Узденова

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, г. Нальчик, Российская Федерация,
E-mail: boris@alchagirov.ru*

STATE OF STUDIES ON SURFACE TENSION OF THE BINARY SYSTEM TIN-SODIUM ALLOYS (OVERVIEW)

B.B. Alchagirov, O.Kh. Kyasova, A.N. Uzdenova

*Kabardino-Balkaria State University n.a. Kh.M. Berbekov,
173 Chernyshevskogo str, Nal'chik, Russian Federation,
E-mail: boris@alchagirov.ru*

Показано, что экспериментальные исследования поверхностного натяжения расплавов системы Sn-Na весьма малочисленны: они получены только для узкого интервала составов с содержанием от 0 до 5 ат.% Na в Sn, в котором натрий проявляет заметную поверхностную активность. Теоретические расчеты изотермы ПН выполнены в трех работах для полного интервала составов системы Sn-Na и предсказывают существование на изотерме $\sigma(x)$ двух аномалий в виде минимума и максимума, о достоверности которых невозможно пока однозначно судить из-за отсутствия для сравнения экспериментальных данных о ПН сплавов Sn-Na в полном концентрационном интервале составов.

It has been shown that studies on the surface tension of the Sn-Na system's melts are still rather weak. The experimental data on surface tension of Sn-Na were obtained only for a narrow range of compositions with a content from 0 to 5 at.% of Na in Sn, in which sodium exhibits appreciable surface activity. The theoretical calculations of the surface tension isotherm are performed in three works for the full range of compositions of the Sn-Na system and predict the existence of two anomalies in the form of a minimum and a maximum on the $\sigma(x)$ isotherm. The reliability of the presence of anomalies in the isotherms of the surface tension of the tin-sodium system can not yet be unambiguously judged because of the lack of a comparison between the experimental data of the surface tension of Sn-Na alloys system in the total concentration range of the compositions.

Введение

Жидкие сплавы системы Sn-Na считаются пригодными для разработки новых жидкометаллических теплоносителей ядерных реакторов нового поколения и создания более безопасных миниатюрных аккумуляторов, а также высокоэффективных фото- и термоэмиссионных катодов и т.п. Однако теплофизические и физико-химические свойства сплавов системы Sn-Na мало изучены, что затрудняет анализ перспектив использования этих расплавов [1-9]. В связи с этим в работе анализируется состояние теоретических и экспериментальных исследований поверхностного натяжения сплавов системы Sn-Na [10-14].

В рамках простой статистической модели, основанной на образовании комплексов Sn_mNa_n [8,15] и базирующейся на концепции наличия слоистой структуры вблизи границы фаз, в работе [10] рассчитаны поверхностные и термодинамические свойства жидких сплавов ряда бинарных систем с участием Na, в том числе и изотерма ПН сплавов Sn-Na. Полученные в [10] результаты расчетов концентрационной зависимости ПН $\sigma(x)$ графически представлены на рис. 1. Как видно на рис. 1, на расчетной изотерме ПН сплавов Sn-Na обнаруживаются аномалии в виде минимума и максимума, а в области составов сплавов с малыми добавками

натрия (до 5-6 ат.% Na) к олову поверхностное натяжение сплавов $\sigma(x)$ существенно (~ 40 мН/м) понижается.

С другой стороны, расчеты изотермы ПН $\sigma(x)$ в концентрационной области сплавов олова на основе натрия показывают, что ПН жидких сплавов по мере добавления Sn к Na

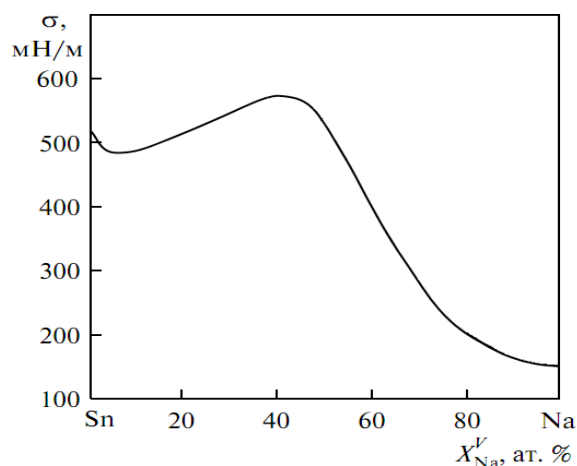


Рис. 1 - Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН сплавов системы Sn-Na при температуре (873 К) [10]

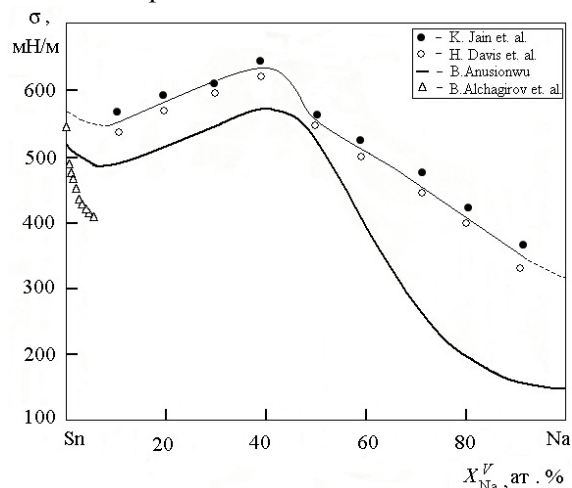


Рис. 2 - Концентрационная зависимость поверхностного натяжения жидких сплавов системы Sn-Na при температуре 873 К: — - В. Anusionwu [10]; ● - К. Jain et al. [11]; ○ - Н. Davis et al., [12]; Δ - В. Alchagirov et al., [14]

повышаются, т.е. олово является инактивной добавкой к натрию, рис. 1. Это означает, что в области взаимных разбавленных расплавов системы Sn–Na оба компонента достаточно строго подчиняются критериям поверхностной активности и инактивности компонентов в бинарных металлических расплавах [16-18]. В этом плане результаты расчетов изотермы ПН $\sigma(x)$ автором [10] следует признать верными.

Из результатов расчетов изотермы $\sigma(x)$ автором [10] в широкой промежуточной концентрационной области составов сплавов следует, что после завершения процесса понижения ПН и достижения минимума на изотерме $\sigma(x)$ у сплавов олова с малым содержанием Na, по мере дальнейшего повышения содержания Na в сплавах вплоть до 40 ат.% Na в объемной фазе, наблюдается увеличение ПН растворов. В результате после отмеченного минимума на изотерме $\sigma(x)$ появляется максимум, соответствующий по составу сплавам с содержанием около 40 ат. % Na в олове.

В работе [11] также проведены теоретические расчеты концентрационных зависимостей теплофизических свойств (вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение) ряда бинарных металлических систем, в том числе и сплавов Na-Sn. Авторы [11] использовали модель Н. Davis и др. [12] для однокомпонентных систем, распространив ее на бинарные системы. Отметим, что Н. Davis и др. [12] разработали модифицированное уравнение Больцмана, решение которого позволило получить соотношения, описывающие вязкость, теплопроводность и поверхностное натяжение. Результаты расчетов авторами [11] изотермы ПН сплавов Sn-Na представлены в таблице. Для сравнения в этой же таблице приведены и результаты расчетов Anusionwu В.С. и Davis Н. [10,12], а также наиболее надежные рекомендуемые опытные данные о ПН чистых компонентов сплавов [19-22].

Анализ содержания таблицы в графическом представлении показывает (рис. 2), что удовлетворительное согласие результатов трех различных теоретических расчетов [10-12] наблюдается в основном для области составов сплавов натрия на основе олова с содержанием от 0 до 10 ат. % Na в Sn). Но авторы [11] считают, что «...полученные (ими) расчетные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов с использованием других теоретических подходов». На наш взгляд, с этим можно согласиться лишь отчасти, поскольку в обширной концентрационной области составов сплавов с содержанием от 65 до 100 ат.% Na в Sn, сравниваемые изотермы ПН сильно (на 200 мН/м и более, рис.2) отличаются друг от друга, что можно говорить лишь о качественном характере рассчитанных авторами [10-12] изотерм ПН $\sigma(x)$.

Таблица:

Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН сплавов системы Sn-Na и рекомендуемые значения поверхностного натяжения чистых олова и натрия

Атомн. доли Na в Sn	Рекомендуемые значения поверхностного натяжения олова и натрия, (мН/м)				Результаты теоретических расчетов концентрационной зависимости ПН чистых олова, натрия и их сплавов (мН/м)		
	В. Ниженко, Л. Флока, [19], 1981 г.	J. Keene [20], 1993 г.	С. Попель, [21], 1994 г.	В. Alchagirov et. al., [22] 2001 г.	Н. Davies [12], 1961 г.	К. Jain et. al., [11], по ур. (4) из [11], 1993 г.	В. Anusionwu [10], 2003 г.
Sn	544	562 (586)	580	544	556.0	-	520 [23]
0.1	-	-	-	-	539.5	561.0	482
0.2	-	-	-	-	566.3	589.5	510
0.3	-	-	-	-	598.9	603.3	550
0.4	-	-	-	-	632.4	646.0	575
0.5	-	-	-	-	541.1	559.6	518
0.6	-	-	-	-	499.8	521.2	400
0.7	-	-	-	-	450.6	480.3	280
0.8	-	-	-	-	403.9	428.6	200
0.9	-	-	-	-	330.0	360.0	167
Na	194	(197) 203	208	205	199.0	194.0	154 [23]

Для обсуждения вопроса о степени согласия результатов расчетных изотерм ПН системы Sn-Na с опытными данными, кратко остановимся на последних [13,14]. В первой из них [13] экспериментально было изучено влияние небольших добавок натрия на ПН олова в интервале температур 573–723 К методом максимального давления в капле. Поскольку в предварительных опытах авторами [13] было установлено, что использование для определения ПН двух образцов олова различной чистоты – спектрально-чистого и олова технической чистоты, в пределах погрешности измерений давали одинаковые результаты, то при определении ПН сплавов Sn-Na они использовали для приготовления сплавов только олово технической чистоты. Для опытов в специальном стеклянном приборе в условиях вакуума были приготовлены 10 сплавов с содержанием от 0,03 до 4,6 ат.% Na в олове. Каждая из экспериментальных точек на изотерме ПН олова в [13] представляет собой средневзвешенный результат 3–4 опытов, а отдельный из опытов включает 7–10 измерений, максимальная ошибка которых не превышала 0,5 мН/м. Более того, имелась также и дополнительная систематическая ошибка, составляющая $\pm 2,5$ мН/м, обусловленная неточностями определения радиуса рабочего капилляра [24].

На наш взгляд, основной недостаток работы [13] состоит в том, что из-за отсутствия в литературе данных о плотности расплавов системы Sn-Na, необходимые для расчетов ПН изученных расплавов, авторами [13] было сделано грубое допущение, приняв, что, поскольку плотность Na невелика в сравнении с плотностью Sn, а содержание Na в сплавах с оловом так же невелико, то и плотности расплавов не должны существенно отличаться от плотности чистого олова. В таком приближении ими и были произведены расчеты ПН всех 10 сплавов натрия на основе олова. Между тем в работе [25] было показано, что и малые добавки натрия (до 5 ат.%) приводят к изменению плотности эвтектического сплава SnZn (имеющую примерно такую же плотность, как и олово) на 1,35 %, что выходит за пределы измерения погрешности плотности в десять раз [26].

Результаты измерений концентрационной зависимости $\sigma(x)$ ПН 10 сплавов Sn-Na, полученные в [13], описываются уравнением $\sigma(x) = 532 - 38 \ln(24x + 1) + 14x$. Для наглядности эти

данные также графически представлены на рис. 3 и свидетельствуют о том, что натрий понижает ПН олова в области составов с содержанием нескольких ат.% Na в олове.

В работе [14] поверхностное натяжение сплавов Sn-Na определялось методом большой лежащей капли [24,27] с погрешностью около 2 % в цельно-паянном стеклянном приборе [28]. Сплавы готовились в вакууме 10^{-4} Па из олова марки "ОВЧ-000" и натрия с содержанием 99,993% основного элемента. Используемая в [14] измерительная ячейка [28] позволяет без вскрытия и разгерметизации ее, по ходу экспериментов готовить сплавы и проводить измерения ПН в одинаковых условиях высокого статического вакуума. Учитывая особенности диаграммы состояния системы Sn-Na (повышенная концентрационная неоднородность сплавов), у которых и в жидкой фазе наблюдается продолжительное время установления равновесного состояния [29,30], в [14] особое внимание уделялось полноте гомогенизации каждого из 19 расплавов. Измерения ПН проводились на автоматизированной экспериментальной установке с использованием программного пакета «SigmaDrop» [31]. Поверхностное натяжение чистого натрия в работе [14] не измерялось, но, по данным [5], оно составляет 205 мН/м и находится в согласии с данными других авторов [2,19-22,32,33]. Температурная зависимость ПН чистого олова, полученная в [14], аналитически описывается уравнением $\sigma(T) = 545 - 0,06(T - T_{пл})$, т.е. при температуре плавления ПН олова составляет 545 мН/м. Эта величина (на рис. 3 отмечена зачерненным треугольником) на 12 мН/м больше ПН олова технической чистоты, полученное Н. Покровским и сотр. в [13]. Различие опытных данных ПН олова в работах [13] и [14] авторы [14] объясняют использованием ими более совершенной экспериментальной техники и образцов олова повышенной чистоты.

Результаты измерения авторами [14] поверхностного натяжения 19 сплавов натрия на основе олова в изученном интервале составов (от 0,06 до 5 ат.% Na в Sn) графически представлены также на рис.3. На нем видно, что изотерма ПН $\sigma(x)$ представляет собой плавную ниспадающую кривую, что свидетельствует также о достаточно высокой поверхностной активности, проявляемой натрием в области составов с малым его содержанием в сплавах с оловом. Таким образом, в согласии с результатами обеих экспериментальных работ - [13] и [14], добавки натрия к олову приводят к заметному понижению ПН сплавов, хотя при этом следует подчеркнуть, что эффект влияния Na на ПН сплавов с Sn более ярче проявился в [14].

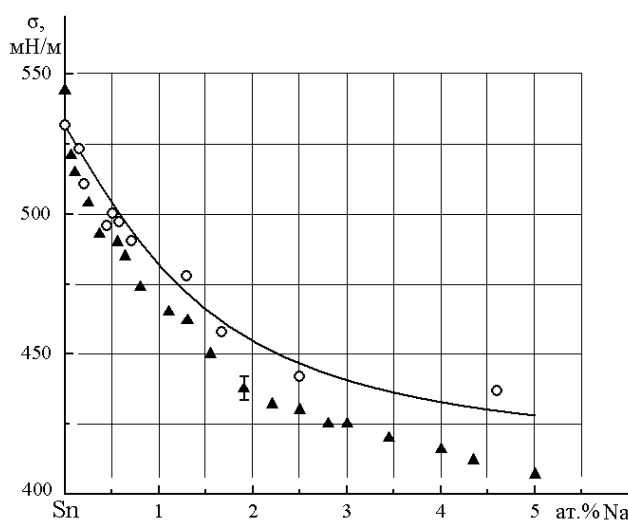


Рис. 3 - Концентрационные зависимости ПН сплавов натрия на основе олова при 573 К :

○ – данные [13], ▲ – данные [14]

Главные причины значительных расхождений обсуждаемых результатов, на наш взгляд, заключаются не только в применении К. Jain и др. [11] к бинарным металлическим сплавам модели [12], разработанной для однокомпонентных систем, но и в сложности структуры расплавов бинарных систем Р- элементов с участием щелочных металлов [7-9,34,35]. Согласно [15,29], в них возможно кластерообразование, что может повлиять на изотерму $\sigma(x)$ системы Sn-Na, в которой образуются около десятка интерметаллических соединений, некоторые из них к тому же способны к полиморфным и эвтектическим превращениям и т.д. В то же время достижением авторов [10-12] следует признать то, что: а) обе аномалии на изотермах ПН были зафиксированы во всех трех работах; б) аномалии оказались имеющими симбатный ход и соответствующими одним и тем же составам сплавов системы Sn-Na. Отсутствие опытных данных об изотерме $\sigma(x)$ системы Sn-Na в широкой концентрационной области составов не

позволяет в настоящее время однозначно судить о достоверности существования теоретически предсказанных в [10-12] аномалий на изотерме ПН системы Sn–Na ввиду множества причин, по которым возможно их появление [37-41].

Выводы:

1. Из обзора исследований температурных и концентрационных зависимостей ПН расплавов системы Sn-Na следует, что они весьма малочисленны.

2. Все три имеющиеся в литературе теоретические расчеты изотермы ПН, выполненные для полного интервала составов системы Sn-Na, предсказывают существование на изотерме $\sigma(x)$ двух аномалий в виде минимума и максимума.

3. О достоверности наличия аномалий на изотермах ПН системы Sn-Na пока невозможно однозначно судить из-за отсутствия экспериментальных данных о ПН сплавов данной системы в полном концентрационном интервале составов.

4. Экспериментальные данные об изотерме ПН системы Sn-Na к настоящему времени получены лишь для узкого интервала составов сплавов с содержанием от 0 до 5 ат.% Na в олове, согласно которым натрий в области небольшого его содержания в расплавах с оловом проявляет поверхностную активность.

Список использованных источников:

1. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. (Справочник). М.: Металлургия, 1986. 248 с.
2. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.; Наука, 1988. 283 с.
3. Ажажа В.М., Гнедая И.Л. // Вопросы Атомной науки и техники. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2006. Т. 15. № 1. С.184-194.
4. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // В кн. «Физика и химия перспективных материалов». Нальчик: КБГУ. 1998.С. 40-44.
5. Алчагиров Б.Б. // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦМ.: ИВТАН, 1991. №3/4(89/90).180 с.
6. Алексеев П.Н., Шимкевич А.Л. // Ежемесячный теоретический и научно-технический журнал государственной корпорации по атомной энергии «Росатом», ядерного общества России и российской академии наук. Т. 119, Вып. 3, 2015. С. 178-179.
7. Fang Q., Wendt H. //Journal of applied electrochemistry. – 1996. Т. 26. №. 3. С. 343-352.
8. Alblas B.P., Van der Lugt W., Dijkstra J., Geertsma W., Van Dijk C. // Journal of Physics F: Metal Physics. 1983. Т. 13. №. 12. С. 2465-2477.
9. Jha I.S., Adhikari D., Singha B.P. // Physics and Chemistry of Liquids, 2012. Т.50, № 2. С.199-209.
10. Anusionwu B.C. // J. Alloys Comp. 2003.V. 359. № 1–2. P. 172.
11. Jain K. C., Gupta N., Saxena N. S. // Physica status solidi (b). 1993. Т. 178. №. 1. С. 109-114.
12. Davis H. T., Rice S. A., Sengers J. V. //The Journal of Chemical Physics. 1961. Т. 35. №. 6. С. 2210-2233.
13. Покровский Н.Л., Галанина Н.Д. // ЖФХ. 1949. Т.23. Вып. 3. С.324-333.
14. Alchagirov B.B., Kyasova O.Kh., Uzdenova A.N., Khibiev A.Kh. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. Т. 347. №. 1. С. 012052.
15. Sangster J., Bale C.W. // Journal of Phase Equilibria, 1998. Vol. 19. No. 1. p.p. 76-811.
16. Задумкин С.Н., Пастухова Ж.П., Рахматов А.Г., Тхагансоев Х.Г. // Физика и химия обработки материалов. 1970. № 4. С. 132.
17. Ниженко В. И. // Сб. научн. тр. Адгезия и контактное взаимодействие расплавов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 248 с.
18. Кононенко В.И., Шевченко В.Г., Торокин В.В., Конюкова А.В. // Металлы, 2005. № 3. С. 20-25.
19. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно-и двухкомпонентные системы): Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
20. Keene B.J. // International Materials Reviews. 1993. V. 38. № 4. P. 157.

21. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
22. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T. M., Khokonov Kh. B. // Transactions of JWRI. Osaka. Japan. Osaka University. 2001. Special Issue. V. 30. P. 287.
23. Iida T. // The Physical Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, 1993.
24. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
25. Gancarz T. and Gasior W. // Fluid Phase Equilibria, 2016. V. 418. P. 57-61.
26. Алчагиров Б.Б., Карамурзов Б.С., Таова Т.М., Хоконов Х.Б. Плотность и поверхностные свойства щелочных металлов и легкоплавких металлов // Нальчик: КБГУ. 2011. 214 с.
27. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ. 2000. 94 с.
28. Алчагиров Б.Б. А.с. 1469318 СССР // Б. И. 1989. № 12. С.188.
29. Прохоренко С.В. Структура и физические свойства околоэвтектических литиевых расплавов: автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.13 / Прохоренко Сергей Викторович. – Львов: ЛГУ им. И. Франко, 1996. – 18 с.
30. Баум Б.А, Тягунов Г. В., Барышев Е.Е., Цепелев В.С // В кн. «Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов». М.: ИКЦ Академкнига, 2002. 469 с.
31. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. // Приборы. 2017. № 2 (200). С. 18-28.
32. Алчагиров Б.Б. Архестов Р.Х. // Известия СКНЦВШ. Сер. Естест. науки. Ростов-на Дону. 1991. № 2. С. 60.
33. Allen B. C. // In: Handbook of the Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals. Ch.6,8, Ed. by R.W. Ohse IUPAC. Oxford: «Blackwell Scientific Publ.» 1985. P.691.
34. Александров Б.Н., Далакова Н.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1982. № 1. С. 133-140.
35. Muller W., Volk K. // Z. Naturlorschung B. 1997. Bd. 32. N. 6. S. 709-710.
36. Каплун А.Б. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 7. С. 30-35.
37. Maze C., Burnet G. // Surface Science. 1971. V. 27. N. 3. P. 411-418.
38. Аyyad A., Agra F. //Theoretical Chemistry Accounts. 2010. V. 127. N. 5-6. P. 443-448.
39. Алчагиров Б.Б., Задумкин С.Н., Коков М.Б., Унежеев Б.Х., Хоконов Х.Б. // Известия АН СССР, Металлы, №3, 1979. С.81-84.
40. Баум Б.А., Клименков Е.А., Тягунов Г.В., Базин Ю.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. № 11. С. 54-57.
41. Губенко А.Я., Шотаев А.Н., Ерманченков В.А. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова думка, 1982. № 9. С. 47-51.