

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Х.Б. Хоконов, Т.М. Таова, И.Г. Шебзухова, В.К. Кумыков, Б.Б. Алчагиров

ФГБОУ ВО Кабардино – Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004 Нальчик, Чернышевского, 173
E-mail: khb180532@mail.ru

SURFACE ENERGY AND TENSION OF METALS AND BINARY METAL ALLOYS IN THE SOLID STATE

Kh.B. Khokonov, T.M. Taova, I.G. Shebzukhova, V.K. Kumykov, B.B. Alchagirov

Kabardino-Balkarian State University n.a. Kh.M. Berbekov, 173 Chernyshevskogo Street, Nalchik,
Kabardino-Balkaria, 360004 Russia
E-mail: khb180532@mail.ru

В работе представлены основные экспериментальные методы определения поверхностного натяжения и удельной свободной поверхностной энергии твёрдых тел. Достаточно перспективным для измерения указанных поверхностных свойств металлов и их бинарных сплавов в твёрдом состоянии оказался компенсационный метод «нулевой» ползучести. С помощью этого метода определены поверхностные натяжения и их температурные коэффициенты для 21 металла и 4-х бинарных металлических систем.

In this paper, the main experimental methods for determining the surface tension and the specific free surface energy of solids are presented. Sufficiently promising method for measuring these surface properties of metals and their binary alloys in a solid state was the compensation method of "zero" creep. With the help of this method, the surface tensions and their temperature coefficients for 21 metals and for the first time for 4 binary metal systems are determined.

1. Поверхностные напряжение, натяжение и удельная свободная поверхностная энергия

1.1. Поверхностное напряжение $\vec{\gamma}_n$ и поверхностное натяжение σ - силовые характеристики, удельная свободная поверхностная энергия f_ω – энергетическая характеристика переходного слоя между фазами.

При переходе от одной фазы к другой в нормальном к слоям направлении Z локальные свойства (плотность вещества, состав, энергия, энтропия и т.д.) меняются от слоя к слою, причем эти изменения заметны уже на межмолекулярных расстояниях. Поэтому поверхностная зона существенно неоднородна в направлении нормали z, а в тангенциальных направлениях x и y слои являются однородными. Следовательно, переходный слой обладает свойством анизотропии [1,2]. Отсюда следует, что тензор давления в плоском поверхностном слое является симметричным: скалывающие компоненты тензора $P_{xy} = P_{xz} = P_{yz} = 0$, тангенциальные компоненты $P_{xx} = P_{yy} = P_\tau$, а компонент по нормали $P_{zz} = P_n$. В условиях равновесия давления в фазах равны $P_1 = P_2 = P$. В переходной зоне между фазами $P_n \approx P$ (влиянием поля тяготения можно пренебречь, т.к. толщина слоя τ мала и $\Delta P_n = \Delta \rho g \tau$). Давление в тангенциальном направлении $P_\tau(z)$ является функцией z и меняется внутри переходной зоны в направлении z. Вследствие этого в каждой точке внутри поверхностного слоя возникает избыточное тангенциальное напряжение $\vec{\gamma}_n$, что приводит к появлению избыточной поверхностной силы во всем поверхностном слое. Избыточная тангенциальная сила для всего переходного слоя, взятая с обратным знаком и рассчитанная на единицу длины со стороны вещества межфазного слоя, называется поверхностным напряжением.

Тензор поверхностного напряжения является двумерным симметричным тензором второго ранга с компонентами $\gamma_{im} : \gamma_{im} = \gamma_{mi}$, где $i, m = x, y$. Поверхностное напряжение $\vec{\gamma}_n$ и поверхностное натяжение $\vec{\sigma}$ являются силовыми характеристиками, а удельная свободная поверхностная энергия f_ω – энергетической характеристикой переходного слоя между фазами.

Изотермическая работа поверхностного напряжения при малой деформации поверхности равна

$$dA_\omega = \int_\omega \gamma_{im} du_{im} d\omega', \quad (1.1)$$

где $d\omega'$ – элемент новой площади слоя поверхности раздела фаз.

$$u_{im} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_m} + \frac{\partial u_m}{\partial x_i} \right) - \quad (1.2)$$

компоненты тензора деформации поверхности, x_m и x_i – компоненты радиусов-векторов, определяющих положение точки на площади поверхности ω до и после ее деформации.

В случае однородной деформации, когда γ_{im} и u_{im} не зависят от положения точки на поверхности, (1.1) примет вид:

$$dA_\omega = \omega \gamma_{im} du_{im}, \quad (1.3)$$

где ω – площадь новой поверхности.

С другой стороны, поверхностным натяжением σ называется изохорно-изотермическая работа образования единицы новой поверхности, т.е.

$$\sigma = \frac{dA_\omega}{d\omega} = \frac{\int \gamma_{im} du_{im} d\omega'}{d\omega}. \quad (1.4)$$

Соотношение (1.4) выражает связь между поверхностным натяжением σ и компонентами тензора поверхностного напряжения γ_{im} .

В случае однородной деформации с учетом (1.3) и $\frac{d\omega}{\omega} = du_{ii}$, получим:

$$\sigma = \gamma_{im} du_{im} \frac{1}{d\omega / \omega} = \gamma_{im} \frac{du_{im}}{du_{ii}}, \quad (1.5)$$

Выражение (1.5) принимает особенно простой вид в двух практически важных случаях: кристаллические грани обладают ротационной симметрией не ниже 3-го порядка или деформация тела является изотропной. В первом случае $\gamma_{11} = \gamma_{22}$ и $\gamma_{12} = \gamma_{21} = 0$, а во втором – $du_{11} = du_{22}$ и $du_{12} = du_{21} = 0$. Тогда в обоих случаях из (1.5) получаем:

$$\sigma = \frac{\gamma_{ii}}{2} = \frac{\gamma_{11} + \gamma_{22}}{2}. \quad (1.6)$$

Соотношение (1.6) устанавливает связь между σ и γ_{im} : поверхностное натяжение является полусуммой диагональных компонентов тензора поверхностного напряжения.

Связь между γ_{im} и удельной свободной поверхностной энергией Гельмгольца f_ω установим из фундаментального уравнения Гиббса:

$$dF_\omega = d(f_\omega \omega) = -S_\omega dT - PdV + \frac{\gamma_{ii}}{2} d\omega + \mu_j dN_{j\omega}. \quad (1.7)$$

При $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$ имеем:

$$\sigma = \frac{\gamma_{ii}}{2} = f_\omega + \omega \frac{df_\omega}{d\omega} - \mu_j \Gamma_j, \quad (1.8)$$

где μ_j – химпотенциал j -го компонента, а $\Gamma_j = \frac{dN_{j\omega}}{d\omega}$ – избыточное число частиц j -го компонента на единицу площади поверхности. По дважды повторяющимся индексам производится суммирование.

При определении поверхностного натяжения следует различать два способа создания новой поверхности:

1) путем разделения тела на две части, когда образующиеся поверхности идентичны исходной;

2) путем растяжения исходной поверхности, когда образующаяся новая поверхность деформирована. В первом случае $\partial f_\omega / \partial \omega = 0$ и из (1.8) получаем

$$\sigma = f_\omega - \mu_j \Gamma_j. \quad (1.9)$$

Соотношение (1.9) всегда выполняется для жидкости, т.к. благодаря высокой подвижности частиц образующаяся поверхность всегда идентична исходной. Для Гиббсовой эквимолярной поверхности раздела, на которой автоадсорбция $\Gamma_j = 0$,

$$\sigma = f_\omega. \quad (1.10)$$

В этом случае поверхностное натяжение σ , названное Гиббсом первым поверхностным натяжением, численно равно удельной свободной поверхностной энергии f_ω .

Во втором случае $\partial f_\omega / \partial \omega \neq 0$ и $\sigma \neq f_\omega$. Для однокомпонентной системы в отсутствие автоадсорбции (1.8) принимает вид:

$$\sigma = f_\omega + \omega \frac{\partial f_\omega}{\partial \omega}. \quad (1.11)$$

В соотношении (1.11) σ , названное Гиббсом вторым поверхностным натяжением, может значительно отличаться от f_ω . Для ионных кристаллов, например, σ в 5÷10 раз больше f_ω . В случае многокомпонентной системы σ всегда отличается от f_ω из-за адсорбции компонентов, как следует из формулы 1.9.

2. Компенсационные методы определения поверхностного натяжения и удельной свободной поверхностной энергии твердых тел

Проблема разработки методов и создания экспериментальных установок для измерения ПН твердых тел является сложной задачей [3]. Предложено большое число методов измерения σ твердых тел. Однако результаты, получаемые этими методами, являются чаще всего оценочными. Погрешность измерения наиболее полно разработанных методов составляет не менее 10 % (табл. 1). Наиболее достоверные результаты поверхностного натяжения металлов получены компенсационным методом “нулевой” ползучести и другими методами - скола, термического травления, колебания струны, метод многофазных равновесий.

Таблица 1:

Методы измерения поверхностного натяжения и поверхностной энергии твердых тел

№ п/п	Название метода	Измеряемая величина	Погрешность (в %)
1	Метод скола	$f_\omega(hkl) \equiv \sigma(hkl)$	10-20
2	Метод растворимости	f_ω	≤40
3	Метод автоэлектронного микроскопа	$\gamma, f_\omega \approx \sigma$	10-20
4	Метод “нулевой” ползучести по Удину	$\sigma \approx f_\omega$	10-15
5	Компенсационный метод “нулевой” ползучести	$\sigma \approx f_\omega$	1-3
6	Метод термического травления	$^1) \sigma_{11} / \sigma_{13}$ и $\sigma_{11} / \sigma_{13}(hkl)$	2-5
7	Метод многофазных равновесий	σ_{13} и σ_{12}	10-15
8	Метод измерения параметра решетки мелких частиц	σ	30-60
9	Методы колебаний струны	σ	3-4

Индексы 1,2,3 – твердое тело, жидкость и пар (газ).

В таблице 1 приводятся основные методы измерения σ , f_ω и γ_{im} твердых тел, даются оценки результатам и анализируются методы, которые являются, по нашему мнению, перспективными.

2.1. Метод “нулевой” ползучести по Удину

В настоящее время наиболее разработанным и часто применяемым методом для определения ПН твердых тел является метод “нулевой” ползучести (НП). В применении к металлам этот метод используется для определения ПН многими авторами. В основе метода лежит известное явление, состоящее в том, что под действием сил ПН площадь поверхности фольги или проволоки в твердом состоянии сокращается, т.к. при этом уменьшается удельная свободная поверхностная энергия изучаемого образца. Чрезвычайно большая вязкость твердого тела практически сводит к нулю этот эффект. Однако при температурах, близких к температуре плавления, вязкость металла резко уменьшается, и силы ПН могут вызвать заметные сокращения поверхности металла, т.е. будет наблюдаться ползучесть материала с малой скоростью.

Если в условиях ползучести материала к нему приложить внешние силы, компенсирующие действие сил ПН, то не будет наблюдаться явление ползучести, т.е. скорость ползучести обращается в нуль. Это и есть явление “нулевой” ползучести (НП). В методе НП определяется величина силы, компенсирующей силы поверхностного натяжения. Образцы изготавливают в виде тонкой проволоки или в виде тонкой фольги. Опыты проводят при температурах, близких к точке плавления металла и в условиях высокого вакуума или инертной среды, исключающих загрязнение поверхности исследуемого материала.

Ползучесть есть пластическая деформация тела под действием постоянной нагрузки. В зависимости от времени действия нагрузки различают три стадии ползучести – неустановившуюся, установившуюся и ускоренную. На первой стадии происходит постепенное уменьшение относительной скорости $\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial t}$, где L – длина образца. Она сопровождается формированием некоторой равновесной блочной структуры металла или сплава. Вторая стадия протекает с постоянной скоростью; возникшая на первой стадии блочная структура при этом мало меняется вплоть до достижения больших деформаций. На третьей стадии наблюдается быстрое нарастание скорости, сопровождающееся образованием микротрещин, которое завершается разрушением образца. В зависимости от температуры испытания и приложенного напряжения наблюдаются следующие виды ползучести: низкотемпературная; высокотемпературная; неупругая; диффузионная. Каждый вид ползучести имеет свой механизм и подчиняется специфическим закономерностям, выражающим связь между деформацией ϵ или скоростью $\dot{\epsilon}$ и временем t .

В методе “нулевой” ползучести используется явление высокотемпературной ползучести в установившейся стадии процесса, когда ползучесть протекает в диффузионном режиме. Возможность диффузионного вида ползучести высказана Френкелем Я.И. Она обусловлена потоком вакансий или встречным потоком атомов, источниками которых являются границы зерен, блоков, внешняя поверхность металла и другие типы дефектов в кристалле. Обычно высокотемпературная ползучесть металлов и сплавов при медленных деформациях протекает при постоянстве объема образца, если его поверхности свободны.

В расчетах предполагается, что металлическая фольга изотропна и ведет себя как сплошная среда. В условиях высоких температур $T \sim 0,9 T_{пл}$ для поликристаллического образца достаточно обосновано пренебрежение ориентационной зависимостью ПН. Более того, в этих условиях численные значения поверхностного натяжения и свободной ПЭ совпадают. Однако поликристалл обладает значительным запасом зернограничной энергии. Вклад границ зерен в σ обычно составляет около 10 %. Корректный учет этого вклада является одной из сложных задач в методе “нулевой” ползучести.

Экспериментальная методика измерения σ методом НП была усовершенствована Удиным и другими специалистами [4]. Идея методики без существенных изменений используется и теперь. Е. Шукин с сотрудниками [5] получили этим методом для Cd $\sigma = P_0 / a = 650$ мН/м и для Sn + 0,2 масс. % Zn $\sigma = 450$ мН/м. По этой методике измерено поверхностное натяжение ряда чистых металлов на различных межфазных границах. Погрешность измерения σ этим методом в лучшем случае оценивается в 10-15 %. Отметим некоторые сложности метода “нулевой” ползучести по Удину-Шукину. Они следующие: сложность изготовления большого числа одинаковых образцов в виде тонкой фольги или проволок длиной 25-30 мм; нанесение метки на поверхности образцов любым способом приводит к разрушению поверхности образца и влияет на результаты; определение истинной нагрузки сложно, ибо положение узкого участка образца, где имеет место “нулевая” ползучесть, меняется от образца к образцу в

зависимости от величины добавочной нагрузки P'_i ; поликристаллические образцы содержат большое число зерен, что влияет на результаты измерения σ ; в зависимости от величины деформации образцов может изменяться механизм ползучести и т.д. В опытах Удина-Щукина разные образцы испытывали различные деформации, следовательно, различно и влияние границ зерен, блоков на результаты измерения.

2.2. Компенсационный метод “нулевой” ползучести для измерения поверхностного натяжения легкоплавких металлов и сплавов

Хоконовым Х.Б., Задумкиным С.Н., Шебзуховой И.Г. и Таовой Т. М. разработан новый *компенсационный метод “нулевой” ползучести* для измерения поверхностного натяжения твердых тел σ_{mn} на границах с парами и газами, основанный на явлении “нулевой” ползучести [6 - 11]. Идея метода состоит в следующем.

Образец цилиндрической формы подвешен в трубчатой градиентной печи (рис. 1).

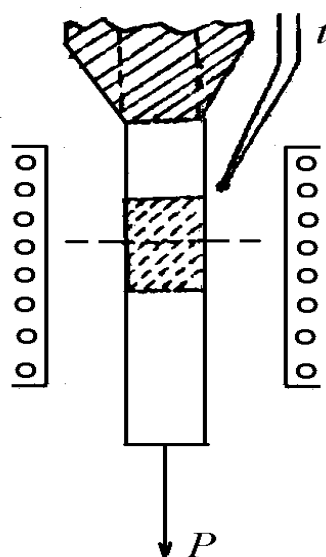


Рис.1 - Образец в цилиндрической градиентной печи, t – стационарная термопара

Градиент температуры в печи такой, что максимальная температура приходится около середины образца. При температуре, близкой к точке плавления, этот участок образца будет испытывать ползучесть с заметной скоростью. Если вес нижней части образца $P' > P_0$, образец будет растягиваться, а при $P' < P_0$ – образец сжимается. Пусть P_0 – нагрузка, которая компенсирует действие сил ПН, приводя скорость ползучести в ноль. Можно добиться компенсации сил ПН, прибавляя (отнимая) к P' некоторую силу f так, чтобы

$$P' + f = P_0. \quad (2.1)$$

При выполнении (16) наблюдается явление “нулевой” ползучести на рассматриваемом участке образца. Следовательно, величину ПН можно рассчитать по уравнению

$$\sigma = \frac{1}{\pi r} (P' + f) \quad (2.2)$$

В [3,6] предложены приборы, позволяющие создавать и измерять эту добавочную силу f . Прибор [1,6] состоит из стеклянной камеры 1 (рис. 2), в которой можно создавать вакуум или инертную атмосферу через отвод 2. С помощью держателя 12 на стеклянной панели 19 укрепляют образец 17 из исследуемого материала. Трубчатая печь 16 питается переменным током от стабилизатора через вводы 13. Стержень 3 на упоре 4 вместе с компенсационным грузом 8 образуют механический рычаг. Один конец стержня касается образца через кольцо, а на другом конце укреплено зеркальце 5, которое вместе с осветителем 6 и шкалой 7 составляет оптический рычаг прибора.

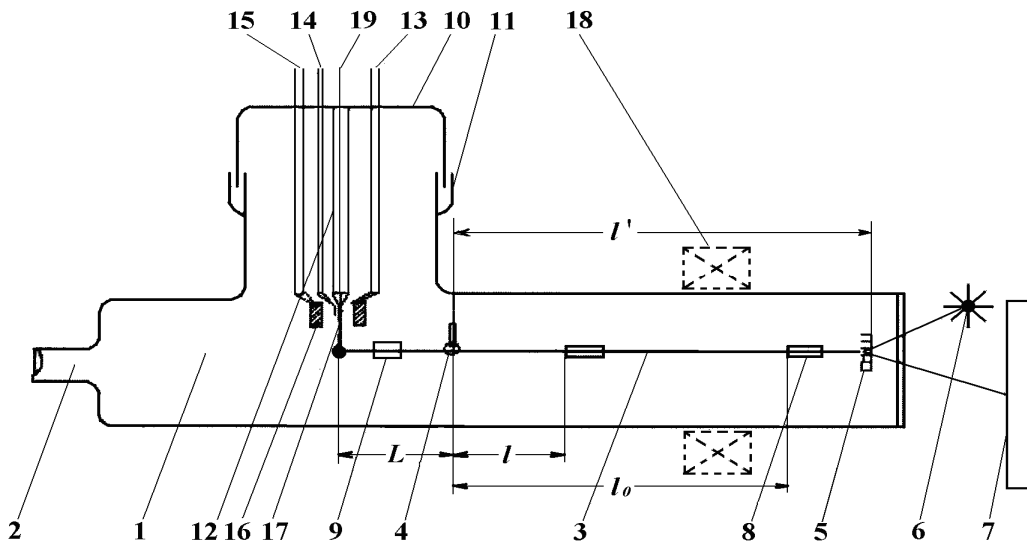


Рис.2 - Схема прибора для измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии

Стержень 3 изготавливают из неферромагнитного материала, который сохраняет свою механическую упругость при рабочей температуре в камере. Компенсационный груз 8 изготовлен из ферромагнитного материала – никеля. Груз 8 перемещают вдоль стержня с помощью электромагнита 18, а его точное положение фиксируют при помощи двух шкал.

После откачки камеры до 10^{-4} - $5 \cdot 10^{-5}$ Па и заполнения ее водородом до давления порядка 10^2 Па образец подвергают очистке в газовом разряде, подавая необходимое для этого напряжение на электроды 19 и 13. После этого снова откачивают прибор до $5 \cdot 10^{-5}$ Па и отпаивают от вакуумной установки. В приборе измерение σ может проводиться в инертной атмосфере (аргон, азот и др.).

Конструкция печи 16 позволяет создавать внутри нее определенный профиль температурного поля, температура которого достигает максимального значения на расстоянии около 10-12 мм от нижнего края печи. Эта максимальная температура принята за рабочую. Заметная ползучесть образца прежде всего будет иметь место на узком участке в 1-2 мм в области максимума температуры вдоль образца.

После подготовки прибора к работе образец отжигают при температуре на 15-20% ниже температуры плавления в течение двух-трех часов, а затем нагревают до рабочей температуры, которая устанавливается на 5-10% ниже температуры плавления металла. При этой температуре перемещением компенсационного груза 8 рычаг 3 устанавливается в равновесии так, чтобы его конец только касался колечка образца. Показание “зайчика” на шкале принимается за нулевую точку. Пусть груз 8 при этом находится на расстоянии l_0 от опоры 4. Условие равновесия рычага запишется

$$\frac{P_1 L}{2} = P l_0 + \frac{P_2 l'}{2} + P_3 l' \quad (2.3)$$

где P_1 – вес части стержня 3, составляющей плечо L (рис. 2), P_2 – вес второй части того же стержня, составляющей плечо l' , P – вес компенсационного груза 8, P_3 – вес зеркала 5.

По истечении некоторого времени образец испытывает ползучесть, начало которой отмечается смещением “зайчика” от нулевого положения. Перемещая компенсационный груз с помощью электромагнита, можно удерживать зайчик около нулевого положения и таким образом добиться равновесия всех сил, действующих на образец. Пусть это новое положение груза 8 будет l . Тогда условие равновесия запишется

$$\frac{P_1 L}{2} + fL = Pl + \frac{P_2 l'}{2} + P_3 l', \quad (2.4)$$

где f – сила, которую необходимо добавить или отнять к весу нижней части образца P' , чтобы уравновесить действие сил ПН. Эта сила создается перемещением груза P из положения l_0 в положение l . Вычитая (2.3) из (2.4), будем иметь

$$f = \frac{\Delta l}{L} P, \quad (2.5)$$

где $\Delta l = l - l_0$.

Подстановка (2.5) в (2.2) дает расчетную формулу:

$$\sigma = \frac{2}{\pi d} \left(P' + \frac{\Delta l}{L} P \right), \quad (2.6)$$

где d – диаметр образца при рабочей температуре.

Постоянные прибора P и L заданы с большой точностью: в одном из приборов $P = (0,0206 \pm 0,0002)$ г, $L = (2,500 \pm 0,005)$ см.

В процессе опыта измеряются перемещение компенсационного груза Δl и вес нижней части образца P' . Обычно перемещение Δl составляет 40-60 мм и измеряется с точностью 0,2-0,3 %. После измерения Δl путем перемещения груза 8 создается некоторая растягивающая образец сила и несколько повышается температура, не превышая, однако, $T_{пл}$. Тогда участок “нулевой” ползучести немного растягивается и образуется “шейка”. Этот момент отмечается резким смещением “зайчика” вверх. Отключается питание печи, и образец охлаждается. После вскрытия прибора отрезается нижняя часть образца по середине этой “шейки” и взвешивается (P').

В опытах с разными образцами вес P' составлял 0,02-0,03 г и измерялся с точностью 0,05-0,10 %. Диаметры исследуемых образцов составляли 0,01-0,04 см и измерялись с точностью 0,2-0,5 %.

Образцы для исследования σ металлов и сплавов готовятся тремя способами. Метод вытягивания стеклянной трубочки, внутри которой находится расплавленный металл, применялся для получения нитевидных образцов Sn, In, Pb, Bi, Tl и др. Затем стеклянная оболочка растворяется в плавиковой кислоте. В полученных таким способом образцах удается найти участки чистые и достаточно гладкие.

Другой способ получения образцов связан с применением фильер. Фильеры изготавливались из закаленной нержавеющей стали диаметрами 0,02, 0,03 и 0,35 см. Продавливанием расплавленного металла или сплава через фильеры легко получить проволочки из легкоплавких металлов и сплавов, за исключением галлия и кадмия.

Проволочки в подвешенном состоянии помещают в термостат и подвергают отжигу в вакууме или инертной среде (аргоне) при температуре $\sim 0,85 T_{пл}$ в течение 4-6 часов. Режим отжига должен обеспечить снятие всех напряжений и стабилизацию по размерам и форме зерен в образцах. Образцы имеют зернистую структуру, размеры зерен обычно порядка диаметра образцов. Для достижения стабильных размеров зерен в образцах достаточно проводить отжиг в течение 4 часов.

С помощью этого прибора измерено поверхностное натяжение восьми легкоплавких металлов – Sn, In, Pb, Tl, Bi, Cd, Zn, Ga [13,21,22] и четырех двойных систем In-Pb, Tl-In, Sn-Pb и Tl-Pb [15,17,24]. Погрешность измерений около 1 % при доверительной вероятности 99,5 %.

2.3. Компенсационный метод “нулевой” ползучести для измерения ПН тугоплавких металлов

Позднее был разработан вариант прибора для измерения σ тугоплавких металлов [7,10]. В этом приборе по-новому осуществляется нагрев образца. Создание температурного поля на узком участке металлического образца с максимумом около 1000 °С с помощью цилиндрической микроэлектropечи оказалось весьма сложной задачей. Трудно подобрать материал нагревателя и способ нагрева с высокой термической прочностью и низкой упругостью паров при температурах 2000÷2500 °С и малой активностью к средам N₂, H₂, Ar и др.

Наиболее удачным для проведения высокотемпературных измерений σ оказался прибор, показанный на рис. 3.

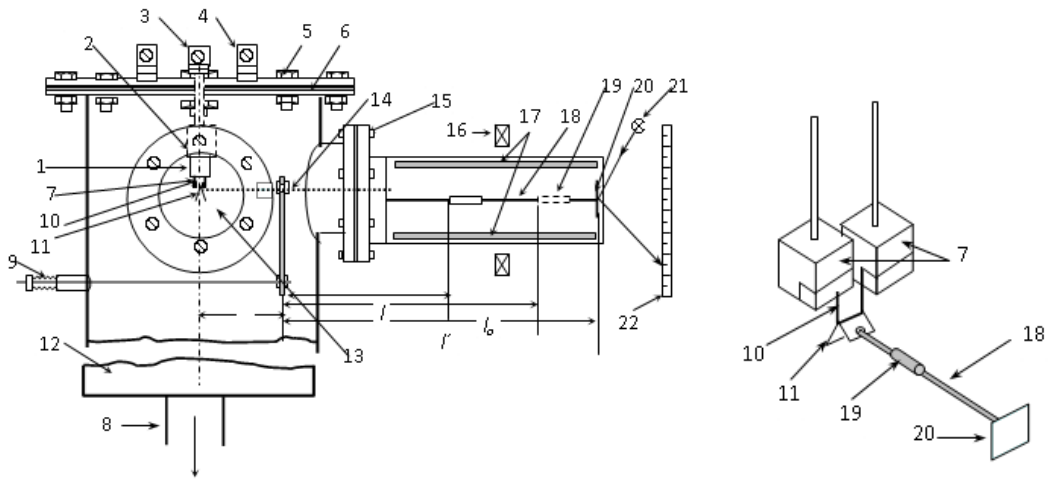


Рис.3 - Высокотемпературный прибор для измерения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе

Особенность высокотемпературного прибора - электротокковый разогрев проволочного образца, выполненного в виде перевернутой буквы П. Градиент температуры в образце обеспечивается теплоотводом сверху массивными зажимами и снизу легким радиатором из исследуемого металла в виде изогнутой пластинки, навешиваемой на горизонтально расположенную часть образца. Подогреваемый экран из исследуемого металла обеспечивает предварительный нагрев образца.

Стальной корпус 1 цилиндрической формы установлен на массивной подставке 12 с микровинтами для регулирования положения прибора. Отвод 8 служит для соединения прибора с откачными устройствами и впуска инертных газов.

Съемные части прибора – крышка 6, окна для наблюдения и прозрачный объем для коромысла механического рычага 13 вакуумно уплотняются с корпусом прибора фторопластовыми прокладками через встречные фланцы. Держатель термодпары и зажимы образца монтируются к крышке прибора. В ней же монтируются вводы: 3 (плюс симметричный ему ввод) для термодпары 7, 4 (плюс симметричный ему ввод) для электротоккового питания образца 10 и 3-4 для подачи напряжения разряда при очистке поверхности образца в водороде.

Механический рычаг 18 с компенсационным грузом 19 устанавливается на опоре 14, которая может перемещаться с помощью сильфона 9 при установке образца в прибор. Компенсационный груз перемещается вдоль стержня коромысла с помощью кольцеобразного электромагнита 16. Коромысло 18 изготавливается из неферромагнитного материала (в данном случае из молибдена), которое сохраняет свою механическую упругость при рабочей температуре в камере. Компенсационный груз 19 изготавливается из ферромагнитного материала (никеля). Точное положение груза 19 фиксируется визуально с помощью двух шкал 17.

Один конец стержня 18 касается образца 10 через радиатор 11, а на другом его конце укреплено зеркальце 20, которое вместе с осветителем 21 и шкалой 22 составляет оптический рычаг. Последний позволяет обнаружить любое сжатие и растяжение образца по длине.

Перед установкой образца и радиатора камера тщательно очищалась, с образца и радиатора снималась защитная пленка, затем их поверхность протиралась спиртом. Методика измерений на высокотемпературном приборе аналогична методике, применяемой при работе на стеклянном приборе с той разницей, что в расчетной формуле для σ учитывается, что ползучесть образца наступает одновременно в обоих коленах образца.

К числу систематических ошибок в данном эксперименте следует отнести влияние магнитного давления на образец, обусловленного прохождением электрического тока. При прохождении тока по проводнику азимутальное магнитное поле имеет такое направление силовых линий, что проводник с током испытывает действие радиальных сил, стремящихся сжать его.

Поправка на «пинч-эффект» учитывается в данном методе введением дополнительного члена в расчетную формулу. В конечном виде она записывается так:

$$\sigma = \frac{1}{\pi d} \left(P + \frac{\Delta l}{L} P + I^2 \right) , \quad (2.7)$$

где d – диаметр образца при рабочей температуре, L – плечо рычага от точки опоры до образца, p – вес компенсационного грузика, I – сила тока, P – суммарный вес нижней части образца и радиатора.

С помощью высокотемпературного прибора были проведены измерения σ для ряда тугоплавких металлов на поликристаллических образцах нитевидной формы чистотой не хуже 99,95%. Измерения для каждого металла проводились по 7-10 раз, после чего их результаты подвергались статистической обработке при надежности 0,95.

2.4. Компенсационный метод “нулевой” ползучести для измерения ПН хрупких твердых тел

Особые экспериментальные трудности возникают при измерении ПН металлов, обладающих некоторой хрупкостью (цинк, висмут и др). Нитевидные образцы из таких материалов с большим трудом удается изготовить и смонтировать в приборе (рис. 4), так как при закреплении концов образцы легко разрушаются вследствие их малых размеров.

Для упрощения измерений ПН хрупких твердых тел авторы [10,13] отказались от механического рычага. На рис. 4 представлен прибор для измерения ПН хрупких твердых тел. Он состоит из стеклянной камеры 1 с отводом 2, через который в камере можно создавать вакуум или необходимую инертную среду; крышки 3, к которой крепится держатель 4 с образцом 5; стакана 6 с сильфоном 7; печи 8 с держателем 9, который прикрепляется через панель 10 к микровинту 11; фланца 12, в который вакуумно-плотно устанавливается крышка 3; лазера 13, полупрозрачной пластины 14, линзы 15, экрана 16, вводов для печи и двух термопар 17-19 (на рис. не показаны).

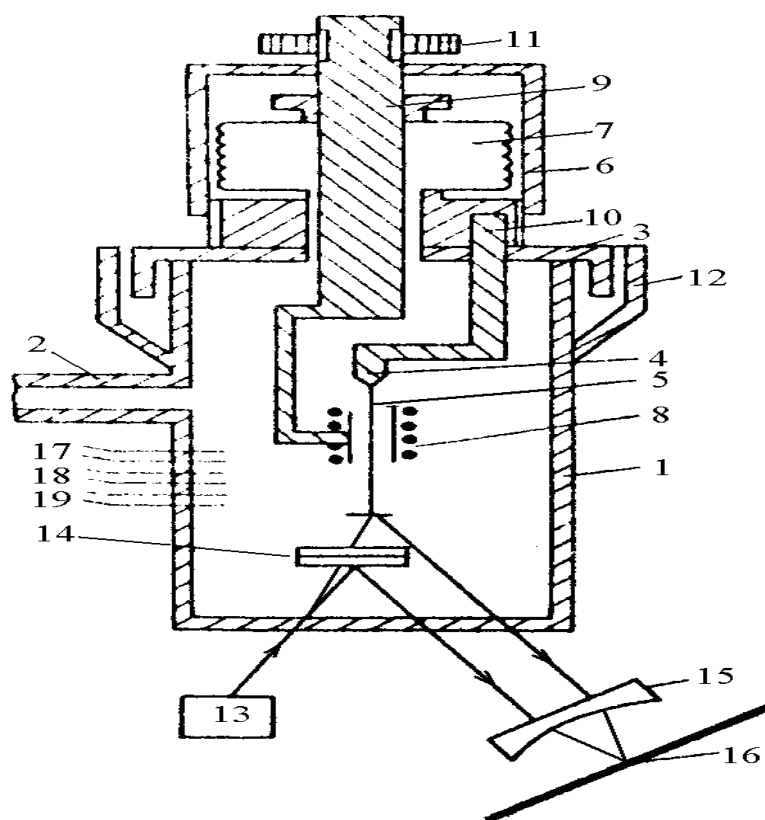


Рис.4 - Прибор для измерения ПН хрупких твердых тел [13]

Подготовка образца, его термическая обработка и отжиг в вакууме производится обычным, описанным выше способом [10]. Устройство прибора и процесс измерения ПН претерпели изменения. В частности, после установления режима ползучести образца регистрация движения его нижнего конца осуществляется с помощью лазерного луча, который падает через полупрозрачную пластину 14 на нижний зеркальный торец образца 5. Отраженные от последнего и полупрозрачной пластины лучи, проходя через линзу 15, дают на экране 16 интерференционную картину.

Самое незначительное перемещение нижнего конца образца в результате сжатия или растяжения образца в процессе ползучести приводит к изменению интерференционной картины на экране. Перемещая печь 8 микровинтом 11 вдоль образца, находят область “нулевой” ползучести образца, когда наступает компенсация сил ПН и веса нижней части. В этом случае интерференционная картина на экране 16 устанавливается неизменной.

Для определения веса части образца ниже локально нагреваемого участка (область “0” – ползучести) несколько повышают температуру, не достигая, однако, $T_{пл}$ образца. При этом в области ползучести образуется “шейка”. Этот момент фиксируется резким изменением интерференционной картины, наблюдаемой на экране. Отрезав часть образца от середины “шейки” и взвесив ее, находят вес нижней части образца P' , и по формуле (2.7) вычисляют ПН исследуемых металлических образцов.

Опыт показывает, что исследования ПЭ и ПН твердых тел представляют трудную задачу. До настоящего времени отсутствуют экспериментальные методы, позволяющие измерять ПЭ и ПН многих различных классов твердых тел в широкой области температур. Определенный прогресс достигнут в этой области измерений поверхностного натяжения твердых металлов благодаря разработке новых вариантов метода “нулевой” ползучести [1,3]. Особенно удачными оказались приборы, разработанные на базе *Компенсационный метод “нулевой” ползучести* в КБГУ с участием Хоконова Х.Б. [3,6,9-12], позволяющие измерять ПН металлов и сплавов в твердом состоянии с высокой точностью. К настоящему времени определено поверхностное натяжение 24 металлов в твердом состоянии компенсационным методом “нулевой” ползучести. В табл. 2 приводятся наиболее достоверные значения поверхностного натяжения жидких и твердых металлов. Поверхностное натяжение 48 металлов в жидком состоянии определялось методом “лежащей” капли.

3. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия бинарных металлических систем в твердом состоянии

До настоящего времени в литературе отсутствуют систематические исследования ПН бинарных металлических сплавов в твердом состоянии в полном интервале концентраций. Мы использовали компенсационный метод НП для измерения σ_{mz} систем индий-свинец, олово-свинец, индий-таллий и таллий-свинец [15, 22,24] во всем концентрационном интервале. Эти исследования являются первой попыткой экспериментального построения изотерм ПН бинарных металлических систем на границе твердое тело–газ.

Таблица 2:

Наиболее достоверные значения поверхностной энергии (натяжения) и их температурных коэффициентов для металлов в твердом и жидком состоянии [3]

№ п/п	Металл	$\sigma_{ж}, \frac{мН}{м}$	$-\beta_{ж}, \frac{мН}{м \cdot K}$	Лит.	$\sigma_{т}, \frac{мН}{м}$	$-\beta_{т}, \frac{мН}{м \cdot K}$	Лит.	$\frac{\sigma_{т}}{\sigma_{жс}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ag	920	0,125	[18]	1140	0,40	[10]	1,26
2	Al	914	0,142	[18]	1140	-	[12]	1,26
3	Au	1170	0,1	[19]	1350	0,5	[10]	1,20
4	Bi	390	0,077	[19]	501	0,05	[21]	1,33
5	Ce	707	0,080	[19]	1000	-	-	-
6	Cs	75	0,050	[20]	-	-	-	-
7	Cd	627	0,080	[18]	675	0,10	[12]	1,07
8	β -Co	1830	0,340	[19]	1970	0,17	[10]	1,31
9	Cr	1640	-	-	2080	0,14	[10]	1,25
10	Cu	1350	0,240	[18]	1760	0,50	[10]	1,09
11	Dy	648	0,130	[19]	-	-	-	-
12	Er	637	0,120	[19]	-	-	-	-
13	Eu	264	0,050	[19]	-	-	-	-
14	δ - Fe	1856	0,230	[19]	2320	-	[17]	1,10
15	γ - Fe	1856	0,230	[19]	2170	-	[17]	1,11
16	Ga	714	0,088	[18]	767	0,08	[22]	1,07

17	Gd	664	0,060	[19]	-	-	-	-
18	Ge	605	0,105	[19]	-	-	-	-
19	Hg	497	0,280	[18]	-	-	-	-
20	Ho	650	0,120	[19]	-	-	-	-
21	In	565	0,090	[18]	633	0,12	[21]	1,12
22	K	116	0,060	[20]	-	-	-	-
23	La	729	0,100	[19]	-	-	-	-
24	Li	419	0,150	[20]	-	-	-	-
25	Lu	940	0,070	[19]	-	-	-	-
26	Mg	588	0,180	[19]	-	-	-	-
27	Mo	2225	-	[19]	2660	0,18	[10]	1,16
28	Na	205	0,090	[20]	-	-	-	-
29	Nb	2010	-	[19]	2100	0,17	[10]	1,07
30	Nd	685	0,090	[19]	-	-	-	-
31	Ni	1770	0,390	[19]	1920	0,50	[10]	1,08
32	Pb	470	0,080	[19]	530	0,21	[21]	1,22
33	Pd	1475	0,280	[18]	-	-	-	-
34	Pr	690	0,070	[19]	-	-	-	-
35	Pt	1746	0,370	[18]	2040	0,13	[17]	1,22
36	Rb	96	0,050	[20]	-	-	-	-
37	Sb	380	0,070	[19]	-	-	-	-
38	Sc	939	0,120	[25]	-	-	-	-
39	Si	746	0,150	[18]	-	-	-	-
40	Sn	544	0,080	[18]	573	0,13	[21]	1,23
41	Ta	2140	0,250	[19]	2650	0,17	[10]	1,13
42	Tb	669	0,060	[19]	-	-	-	-
43	Ti	1650	0,300	[17]	1928	-	[17]	1,17
44	Tl	458	0,110	[18]	562	0,22	[21]	1,21
45	V	1857	-	[18]	1925	0,12	[10]	1,04
46	W	2316	-	[18]	2653	0,17	[10]	1,13
47	Y	872	0,090	[19]	-	-	-	-
48	Yb	319	0,100	[19]	-	-	-	-
49	Zn	821	0,260	[18]	868	0,21	[22]	1,05

¹⁾ Некоторые данные таблицы 3 – результаты анализов обзорных работ (смотри [3]).

Подобные исследования встречаются с трудностями, связанными с тем, что в бинарных сплавах в твердом состоянии часто имеются двухфазные области ниже линии солидуса, а измерения σ в области между линиями ликвидуса и солидуса невозможно осуществить. Затруднения есть и в интерпретации полученных данных.

Имеются многие попытки экспериментального определения величины ПЭ и ПН металлических растворов в твердом состоянии в зависимости от концентрации легирующих добавок. Однако во всем интервале составов изучена только одна система медь-золото, а около 15 систем изучено в весьма узкой области концентраций, достигающей до 0,01-5,00 % добавки. Такое состояние исследований ПЭ твердых металлических растворов объясняется трудностью разрешения подобной задачи с помощью существующих методов.

Специфические трудности экспериментального изучения σ_{ms} растворов состоят в следующем. В бинарных сплавах ниже линии солидуса нередко имеются двухфазные области, для которых найденные на опыте значения σ_{ms} становятся неоднозначными. Измерения ПН сплавов, составы и температуры которых лежат между линиями солидуса и ликвидуса, вообще невозможно осуществить. Воспроизводимые в пределах 2-3 % результаты можно получить только в гомогенной области твердых растворов. Кроме того, влияние границ зерен на измеренную величину σ_{ms} в случае многокомпонентных сплавов бывает значительным.

Все это предьявляет к диаграмме состояния изучаемой системы требования, основными из которых являются следующие: а) диаграмма состояния должна иметь широкие области непрерывных твердых растворов вблизи солидусной линии; б) разность между температурами ликвидуса и солидуса в широком интервале составов не должна превышать 5-8 % солидусных

температур. Эти требования выполняются удовлетворительно в случаях двойных систем медь-золото, индий-свинец, индий-таллий, таллий-свинец и олово-свинец, которые изучены в работах [15,22,24].

Диаграммы состояния двух из 4-х изученных систем приведены на рис.5 и 6. Диаграммы двойных систем индий-свинец и индий-таллий характеризуются наличием больших областей твердых растворов на основе компонентов и довольно узких областей двухфазных состояний. В частности, температурный интервал между линиями ликвидуса и солидуса не превышает 15° . Эти особенности диаграмм состояния благоприятствуют проведению измерения σ_{ms} для этих систем. Диаграмма состояния системы таллий-свинец характеризуется также наличием большого поля твердых растворов на основе свинца, а двухфазные состояния занимают весьма узкие области. На кривой плавкости имеется максимум, соответствующий соединению Tl_2Pb , хотя существование этого соединения подвергается сомнению. Последнее обстоятельство делает исследование ПН системы таллий-свинец в твердом состоянии весьма интересным.

Составы сплавов и температуры, при которых проводились измерения σ_{ms} , лежат в гомогенных областях твердых растворов изученных систем. Сплавы для исследования готовились из индия ИН-00, свинца С-000 и таллия Тл-II, общее содержание примесей в которых не превышало 10^{-3} вес. %. Навески металлов сплавляли либо в атмосфере чистого аргона, либо в очищенном глицерине.

Нитевидные образцы диаметрами от 120 до 360 мкм готовились из чистых металлов и сплавов с помощью фильеры. Они отжигались в специальной камере при температуре на $10-20^{\circ}$ С ниже температуры измерения в течение 2,5 - 3 часов в условиях вакуума ($\sim 10^{-3}$ Па) или в инертной среде (аргон). Такой режим отжига обеспечивает стабильное состояние зерен в образцах и снимает механические напряжения. Для каждой системы готовилось по 12-15 сплавов, а для каждого состава проводилось от 7 до 15 отдельных измерений.

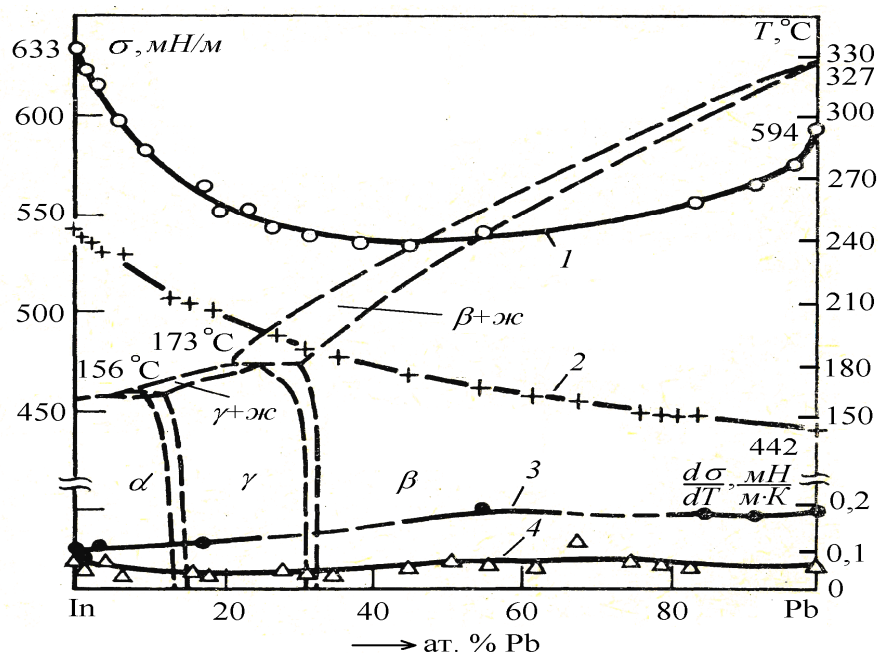


Рис.5 - Диаграмма состояния и ПН системы индий-свинец: 1 – изотерма σ_{ms} при 146° С; 2 – изотерма σ_{ms} при 400° С; 3 и 4 – температурные коэффициенты σ_{ms} и σ_{ms} соответственно

Относительная погрешность измерений σ_{ms} для бинарных сплавов составляет около 2 %. Для доверительного интервала в 0,01 Н/м надежность результатов оценивается в 95 %.

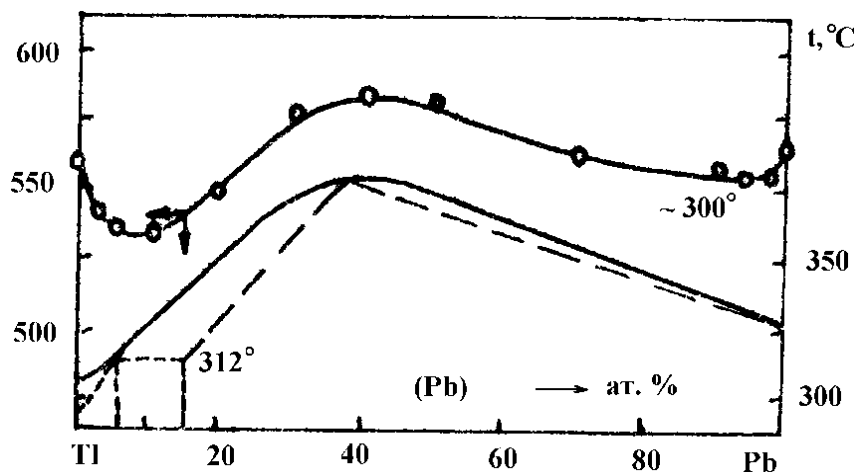


Рис.6 - Диаграмма состояния и ПН системы Tl-Pb в твердом состоянии: о – σ_{me} сплавов при температурах, одинаково отличающихся от солидусных температур

Результаты измерений ПН изученных двойных систем приведены на рис. 5 и 6. С целью построения изотерм ПН нами были определены температурные коэффициенты $\beta_{me} = -(\partial\sigma_{me}/\partial T)_x$ ряда сплавов: для семи сплавов системы индий-свинец, девяти сплавов индий-галлий и 11 сплавов системы Sn-Pb. Измерения σ_{me} проводились при двух температурах, отличающихся друг от друга на 30-40°; беря отношение разности $\overline{\Delta\sigma_{me}}$ к величине ΔT , определялся β_{me} сплава данного состава. Основная трудность при этом связана с тем, что дополнительные измерения σ_{me} при более низких температурах компенсационным методом требует в полтора-два раза больше времени. Погрешность измерения β_{me} определена нами в 40-50 %. Температурные коэффициенты σ_{me} сплавов, для которых не проводились непосредственные их измерения, определялись как интерполяционные по кривым концентрационной зависимости $\beta_{me}(x)$.

В случае системы таллий-свинец не проводилось измерений β_{me} отдельных сплавов, так как, приняв непосредственно полученную из первичных измерений кривую концентрационной зависимости σ_{me} (рис. 6) за изотерму ПН при 300 °С, мы допускаем ошибку около 2,5 %, что находится в пределах общей погрешности измерений σ_{me} сплавов.

На рис. 5 представлены диаграмма состояния системы индий-свинец, составы изученных сплавов и температуры измерения, а также график зависимости σ_{me} от состава при температурах, одинаково отличающихся от солидусных температур в области твердых фаз [24].

Кривая концентрационной зависимости σ_{me} имеет пологий минимум в области составов 30-50 ат. % свинца и не отражает особенностей диаграммы состояния. Для построения изотермы ПН проводили измерения σ_{me} для чистых компонентов и пяти сплавов в температурном интервале 25-30 °С и по полученным данным оценили $d\sigma/dT$. Оказалось, что температурный коэффициент σ металлов и сплавов в твердом состоянии в 2-3 раза больше (рис. 5), чем в жидком состоянии. На этом рисунке приведена изотерма поверхностного натяжения системы индий-свинец, построенная при температуре 146 °С. Для сравнения на этом же рисунке представлена изотерма σ в жидком состоянии при температуре 400 °С, полученная Покровским и др. [23].

Изотерма ПН сплавов в твердом состоянии отличается от таковых для жидкого состояния тем, что она имеет пологий минимум, а компоненты сплава In и Pb обнаруживают взаимную поверхностную активность: малые добавки Pb значительно снижают ПН In, а добавки In в Pb снижают ПН свинца.

Изотерма ПН системы таллий-свинец имеет более сложный вид (рис. 6): дважды – в областях 10 и 90 ат. % свинца – проходит через минимумы и через один максимум примерно при 40 ат. % свинца. Наличие максимума на изотерме $\sigma(x)$ естественно связать с наличием химического соединения Tl_2Pb в этой системе. Поверхностное натяжение этого соединения в твердом состоянии больше ПН чистых металлов таллия и свинца. Однако группировки $Tl_2 - Pb$, образующиеся в системе при малых концентрациях компонентов, очевидно, являются поверхностноактивными по отношению к таллию и свинцу. Тогда в областях малых

концентраций компонентов должно наблюдаться уменьшение σ_{me} растворов по сравнению с ПН чистых металлов. Затем по мере увеличения концентрации соединения Tl_2Pb σ_{me} раствора растет, достигая максимального значения вблизи состава 40 ат. % свинца.

В жидком растворе соединение Tl_2Pb диссоциирует, образуются группировки типа Tl-Pb-Tl, которые, являясь поверхностноактивными, снижают $\sigma_{мс}$ чистых компонентов. Поэтому изотерма ПН жидкого раствора системы таллий-свинец должна проходить через минимум примерно в средней области составов, что и наблюдается в экспериментах [24].

Таким образом, полученные нами изотермы ПН для систем In-Pb и Tl-Pb позволяют сделать следующие выводы:

1. Компоненты бинарных металлических растворов в твердом состоянии обнаруживают взаимную поверхностную активность.
2. Предельная поверхностная активность компонентов в твердых растворах заметно выше по сравнению с таковой для жидких растворов, что связано с большей величиной адсорбции компонентов в поверхностном слое твердых растворов.
3. Изотермы ПН бинарных растворов в твердом состоянии более тесно связаны с типами диаграмм состояния изученных систем, чем для случаев жидкого состояния (смотри рис.6)

Существование такого эффекта взаимной поверхностной активности компонентов отмечалось в литературе для Sn и Zn. Заметим, что изотермы ПН с наличием пологого минимума получены для некоторых металлических систем в жидком состоянии, например, для бинарных систем таллий-свинец, индий-олово и др. Оказалось, что на изотермах ПН подобных систем глубина минимума уменьшается с повышением температуры.

Можно предположить, что при некотором составе сплавов образуются устойчивые группировки атомов (кластеры), для которых поверхностное натяжение сплава меньше, чем σ чистых компонентов. Сплав такого состава является, очевидно, поверхностно-активным по отношению к компонентам.

Заключение

В данной статье представлены новые экспериментальные методы определения поверхностной энергии и поверхностного натяжения твёрдых тел. Особенно подробно изложены методы измерения поверхностного натяжения металлов и металлических сплавов.

Достаточно перспективным для измерения ПН металлов и сплавов в твёрдом состоянии оказался метод «нулевой» ползучести в новом варианте компенсационного метода, с помощью которого определены поверхностное натяжение и его температурный коэффициент для 20 металлов из 24-х изученных. Впервые удалось измерить ПН бинарных металлических сплавов указанным методом во всем концентрационном интервале составов.

Следует отметить, что достоверные значения ПН металлов и сплавов получены методами, основанными на явлении «нулевой» ползучести, в частности, компенсационным методом нулевой ползучести, разработанным в КБГУ.

Для дальнейшего развития перспективными являются методы колебаний струны, автоэлектронного микроскопа и многофазных равновесий, которые значительно расширяют температурный интервал определения ПН и упрощают методику измерений, позволяя при этом получать достаточно точные результаты.

Актуальной задачей физики межфазных явлений является разработка новых, более совершенных методов измерения поверхностной энергии и поверхностного натяжения на границе «твёрдое тело-газ».

Список использованных источников:

1. Хоконов, Х.Б. Методы измерения поверхностей энергии и натяжения металлов и сплавов в твёрдом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твёрдых фазах. – Кишинев: Изд. Штейница, 1974. – С. 190 – 261.
2. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б, Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах.// Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2014, – 247 с.
3. Таова Т.М., Унежев Б.Х. Методы измерения поверхностного натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии., Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2007, -53 с.
4. Udin H, Shaller A.J., Wulff J. Zero-creep method for measurement of the solid metals surface tension // Trans AJME. – 1949. – V. 185. – P. 186 – 191.
5. Андреева И.А., Брюханова Л.С., Щукин Е.Д. // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 124 – 128.
6. Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Шебзухова И.Г. А.с. № 408198. Компенсационный метод “нулевой” ползучести для измерения поверхностного натяжения металлов в твёрдом состоянии. Бюллетень изобретений 1973, № 47.
7. Kutikov V.K., Khokonov Kh.B. On the measurement of surface free energy and surface tension of solid metals // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. - № 3. P. 1346 – 1350.
8. Кумыков В.К., Коков Х.Н., Таова Т.М. // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений (научные сообщения).- Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1972. – С. 36 – 39.
9. Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г., Таова Т.М. А.с. № 1356696. Способ измерения поверхностного натяжения твёрдых тел // Бюллетень изобретений. - 1984. №28.
10. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.Х., Хоконов Х.Б. Поверхностное натяжение некоторых тугоплавких металлов в твёрдом состоянии // ФММ. – 1976. – Т. 41, № 5. – С 523 – 525.
11. Таова Т.М., Хоконов Х.Б., Шебзухова И.Г. // А.с. № 1323930. Способ измерения поверхностного натяжения хрупких металлов // Бюллетень изобретений – 1987. - № 26.
12. Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б. //Труды международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», Нальчик-Лоо, 2012. – С. 162-165.
13. Таова Т.М., Унежев Б.Х., Хоконов Х.Б. Патент РФ № 2200313. Устройство для измерения поверхностного натяжения твёрдого тела // Бюллетень изобретений – 2003. - №7.
14. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б. Физика межфазных явлений. //Нальчик: Каб.-Балк.ун-т.-1978. -Ч. 1.- 84 с.
15. Хоконов Х.Б., Коков Х.Н., Таова Т.М. Исследования двойных металлических растворов в твёрдом состоянии // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин, 1977. С. 68 – 74.

16. *Задумкин С.Н.* Современные теории поверхностной энергии чистых металлов: Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твёрдых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. книг-изд. 1965. – С. 12 – 29.
17. *Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* Surface energy and surface tension of solid and liquid metals/ Recommended values // Trans. JWRI. Special Issue (Japan). 2001. V. 30. P. 287 – 291.
18. *Ниженко В.И., Флока Л.И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов // Справочник. – М.: Metallurgia. 1981. – 208 с.
19. *Попель С.И.* Поверхностные явления в расплавах. – М.: Metallurgia, 1994. – 440 с
20. *Алчагиров, Б.Б.* Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. - М.: ИВТАН, 1991. - №3 (89), 4 (90). – 178 с.
21. *Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н.* // ФММ. – 1972. – Т. 33. – С. 1112 – 1113
22. *Кокова А.Х., Хоконов Х.Б.* // Межвузовская научная конференция по физике межфазных явлений (научные сообщения). - Нальчик: Каб.-Балк ун.-т. 1972. - С. 34 – 35.
23. *Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П., Семенченко В.К.* Исследование поверхностного натяжения систем олово-висмут и олово-свинец // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: КБГУ, 1965. – С. 269 – 276
24. *Таова Т.М., Алчагиров Б.Б., Куршев О.И., Хоконов Х.Б.* Поверхностное натяжение системы индий – свинец в жидком и твердом состояниях. // ЖФХ.- 2007.- Т. 21, № 4.- С. 695 – 698.