

УДК 514.72.02

**В. М. Перевертайло, О. Б. Логинова\***,

**С. А. Лысовенко** (г. Киев)

\*pol@ism.kiev.ua

### **О критериях поверхностной активности и классификации изотерм поверхностного натяжения на основе данных о структуре расплава**

*Рассмотрено существование взаимосвязи между структурой металлических расплавов эвтектических систем и систем с отрицательной теплотой смешения с участием р-элементов и их физико-химическими свойствами. Показано, что появление экстремумов на экспериментальных изотермах плотности и поверхностного натяжения связано с изменением характера атомного упорядочения в расплаве. Формирующиеся в расплаве структурные элементы могут проявлять поверхностную активность, если энергия связи между атомами, образующими данный структурный элемент выше, чем энергия их связи с основным металлом-растворителем. При этом, критерием поверхностной активности в системах с любым типом взаимодействия может быть появление ковалентной составляющей в структуре химической связи между атомами расплава одного сорта, а также наличие областей декомпрессии.*

**Ключевые слова:** структура расплава, характер атомного упорядочения, плотность, поверхностное натяжение, классификация изотерм поверхностного натяжения.

Большинство технологических процессов осуществляется в присутствии жидкой фазы, поэтому строение металлических жидкостей при всей сложности их экспериментального изучения и нерешенности большинства теоретических вопросов приобретает все большее внимание исследователей, занимающихся проблемами кристаллизации. Существующая теория кристаллизации не учитывает особенности структуры жидкой фазы, из которой осуществляется непосредственный рост кристалла новой фазы, так как основы термодинамической теории поверхностных явлений и фазовых равновесий не могут описать всей совокупности процессов, протекающих на межфазных границах раздела в процессе кристаллизации из расплава. В литературе практически отсутствуют сведения, касающиеся взаимосвязи поверхностных свойств расплава и его структуры. В то же время, сведения о локальном порядке в металл-углеродном расплаве, например, дают возможность получить ценную информацию о характере взаимодействия углерода с компонентами металлической матрицы, позволяют изучать и объяснять физико-химические свойства исследуемой системы, давать рекомендации по оптимизации условий синтеза алмаза.

Результаты исследования показали, что классификация изотерм поверхностного натяжения по типу диаграмм состояния является весьма условной и неоднозначной. Несмотря на сходство изотерм поверхностного натяжения

систем одной классификационной группы, более детальное рассмотрение показывает, что в отдельных случаях характер изотерм тождествен для систем, попадающих в различные классификационные группы. Поэтому в основу классификации двойных металлических систем, предложенных В. Н. Еременко, положен принцип, учитывающий тип и степень отклонения кривых поверхностное натяжение–состав от идеальной изотермы поверхностного натяжения, рассчитанной по уравнению Жуховицкого.

Физико-химические свойства расплавов, такие как плотность и поверхностное натяжение, в значительной степени определяются ближним порядком атомов, что позволяет отнести их к категории структурно-чувствительных свойств. В частности, характер межчастичного взаимодействия в расплаве должен определять тип и степень отклонения от идеальности экспериментальных изотерм поверхностного натяжения расплавов. Совместное рассмотрение результатов дифракционного эксперимента и поверхностных свойств расплавов позволяет, в ряде случаев, предложить критерии поверхностной активности для описания изотерм поверхностного натяжения, основанные на знаниях о структуре реальных расплавов.

Для качественной оценки влияния растворенного вещества на поверхностное натяжение  $\sigma$  раствора используют понятие поверхностной активности  $F$  растворенного вещества на рассматриваемой границе раздела, определяемое соотношением

$$F = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} .$$

О знаке  $F$ , определяющем, будет ли растворенное вещество поверхностно-активным ( $F > 0$ ) и, следовательно, концентрирующимся на границе раздела (адсорбирующимся), или поверхностно-инактивным ( $F < 0$ ), можно судить по различным свойствам компонентов раствора.

По В. К. Семенченко [1] используется разность обобщенных моментов растворителя и растворенного вещества ( $\Delta m$ ). Обобщенный момент определяется отношением заряда иона к его радиусу. При  $\Delta m > 0$  растворенное вещество поверхностно-активно, при  $\Delta m < 0$  – инактивно на границе растворителя с собственным паром. По С. Н. Задумкину [2] таким критерием служит разность статических обобщенных моментов, т. е. разность потенциалов атомов на расстоянии от ядра, равном радиусу по Гольдшмидту для координационного числа 12. Согласно Королькову [3], поверхностно-активным должен быть компонент с большим молярным объемом, либо с большей стандартной энтропией, по П. А. Ребиндеру [4] – металл с меньшей температурой плавления.

Еременко В. Н. и Ниженко В. И. на основании термодинамической теории поверхностного натяжения растворов показали, что поверхностная активность определяется соотношением поверхностных натяжений компонентов [5]. Поверхностно-активным должен быть компонент с меньшим поверхностным натяжением  $\sigma$  или меньшим молярным поверхностным натяжением  $\sigma_m$ . Поскольку энергия связи равна энергии атомизации, а мерой последней является теплота перехода вещества из конденсированного состояния в идеальный атомарный газ, т. е. теплота сублимации (для твердого тела) или теплота испарения (для жидкости), то в качестве критерия поверхностной активности можно использовать  $\Delta H$  или ее удельную величину (теплоту испарения единицы объема жидкости).

Анализ изотерм поверхностного натяжения показывает, что классификация систем по типу кривых  $\sigma$ -состав неоднозначна. Если для систем эвтектического типа, систем с расслоением и неограниченной растворимостью компонентов изотермы представляются, в основном, плавными кривыми (отображающими поверхностную активность одного компонента по отношению к другому), то для систем с промежуточными фазами (соединениями) наряду с плавными изотермами наблюдаются изотермы с экстремальными точками, угловыми и точками перегиба. Предложено несколько разновидностей классификации изотерм  $\sigma$ -состав. Заурвальд Ф. [6] при классификации систем по типу состав-свойство провел следующее разделение систем:

*V* – системы, в которых существуют прочные интерметаллические соединения, приводящие к отклонениям от аддитивности свойств расплава и появлению нерегулярностей на изотермах  $\sigma$ ;

*L* – системы с непрерывными рядами твердых растворов;

*E* – системы с ограниченной растворимостью в жидком состоянии;

*Z* – системы, которые трудно отнести к какой-либо из перечисленных групп.

Попель С. И. [7], анализируя изотермы поверхностного натяжения бинарных систем, предложил подразделить их на три группы:

– изотермы с плавным снижением поверхностного натяжения без особых точек. К этой группе относятся изотермы систем, компоненты которых не образуют между собой прочных химических соединений;

– изотермы с резким изменением кривизны в небольшом диапазоне концентраций (точки, близкие к угловым);

– изотермы с экстремальными точками.

Классификация систем с химическим взаимодействием компонентов и образованием недиссоциированных соединений предложена Н. А. Трифоновым [8]. Для таких систем возможны следующие типы изотерм поверхностного натяжения:

– на изотерме наблюдается сингулярный максимум при образовании соединения, поверхностно-инактивного по отношению к обоим компонентам;

– на изотерме появляется сингулярный минимум, когда образующееся соединение поверхностно-активное по отношению к обоим компонентам;

– изотерма с угловой точкой – соединение поверхностно-активное по отношению к одному компоненту и поверхностно-инактивное по отношению к другому.

Еременко В. Н. [9] в основу классификации двойных металлических систем выдвинул принцип, учитывающий тип и степень отклонения кривых  $\sigma$ -состав от идеальной (рассчитанной) изотермы Жуховицкого [10]:

– идеальные системы, изотермы поверхностного натяжения которых совпадают с идеальной расчетной изотермой;

– системы, изотермы поверхностного натяжения которых обнаруживают отрицательные отклонения от идеальной изотермы (системы такого типа характеризуются положительными теплотами смешения);

– системы, изотермы поверхностного натяжения которых обнаруживают положительные отклонения от идеальной изотермы, либо характеризуются наличием экстремальных точек и точек перегиба (для систем такого типа характерны отрицательные теплоты смешения).

По сравнению со всеми предложенными принципами классификации систем по типу кривых  $\sigma$ -состав, последний является наиболее строгим и позволяет сделать более полные выводы о характере взаимодействия компонентов

в расплаве. В то же время, ни одна из предложенных классификаций не учитывает характер атомного упорядочения в реальных металлических расплавах, который в ряде случаев является причиной аномального хода экспериментально полученных изотерм поверхностного натяжения [11].

Основным методом исследования структуры металлических расплавов является дифракционное рассеяние рентгеновских лучей. Рентгеновское излучение имеет малую длину волны и может рассеиваться на атомных образованиях нанометрического размера. В результате получается специфическая дифракционная картина, которая отображает реальное строение рассматриваемого объекта. Дифракционные исследования бинарных металлических расплавов дают возможность получать информацию не только о характере ближней упорядоченности атомов, но и о приоритетности того или иного типа межатомных взаимодействий в расплаве. В частности, характер упорядочения атомов в расплаве должен в значительной степени определять тип и степень отклонения от идеальности экспериментальных изотерм поверхностного натяжения. Поэтому совместное рассмотрение результатов дифракционного эксперимента и поверхностных свойств расплавов позволяет предложить описание изотерм поверхностного натяжения, основанное на знании реальной структуры расплавов.

Дифракционные исследования металлических расплавов, которые дают возможность получать информацию не только о характере ближней упорядоченности атомов, но и о приоритетности того или иного типа межатомных взаимодействий в расплаве, показали, что структура большинства металлических расплавов неидеальна и проявляется в склонности атомов формировать различные структурные элементы. Так, атомы *d*-металлов формируют структурные элементы (кластеры) из слабдеформированных тетраэдров [12], *p*-элементы – цепочки с межатомным расстоянием близким к длине ковалентной связи в твердом состоянии [13–15], системы с сильным взаимодействием между разноименными компонентами склонны к образованию атомных кластеров по типу интерметаллических соединений [16–18] (рис. 1).

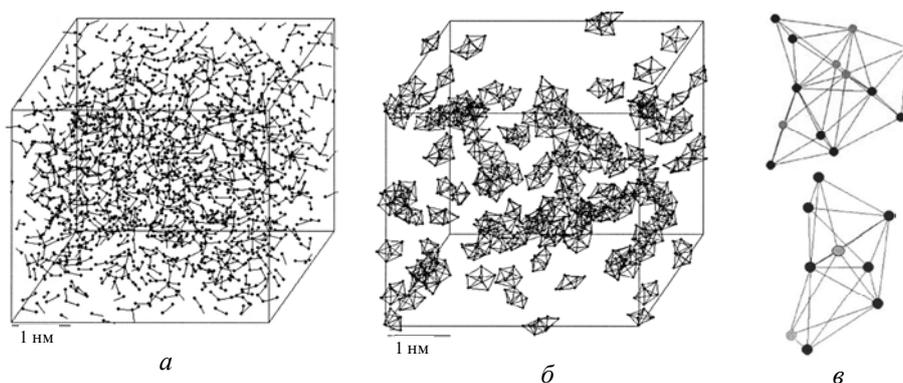


Рис. 1. Кластеры германия, формирующиеся в расплавах Ge (а) [13], кластеры никеля в расплаве  $\text{Ni}_{92}\text{C}_8$  (б) [12] и наиболее характерные кластеры для расплавов системы Ni–Al (в) [17] (метод RMC), серым обозначены атомы Ni, черным – Al.

Цель настоящей работы – показать существование взаимосвязи структуры и физико-химических свойств металлических расплавов простых эвтектических систем и систем с отрицательной теплотой смешения с участием *p*-элементов, предложить критерии их поверхностной активности.

Бинарные системы на основе германия (олова) (Mn–Ge, Ni–Ge, Cu–Ge, Ni–Sn, например) характеризуются значительными отрицательными энтальпиями смешения, для них наблюдаются значительные отрицательные отклонения активности от идеального поведения. В соответствии с классификацией В. Н. Еременко, экспериментальные изотермы поверхностного натяжения этих систем (Ni–Sn [11], Mn–Ge [19, 20], Ni–Ge [21], Cu–Ge [22]) должны лежать выше идеальных. Однако, несмотря на значительную компрессию в перечисленных системах, в области составов богатых германием (оловом) экспериментальные изотермы совпадают с рассчитанными для идеальных растворов по уравнению Жуховицкого [10] и Павлова-Попеля [23] (рис. 2–5).

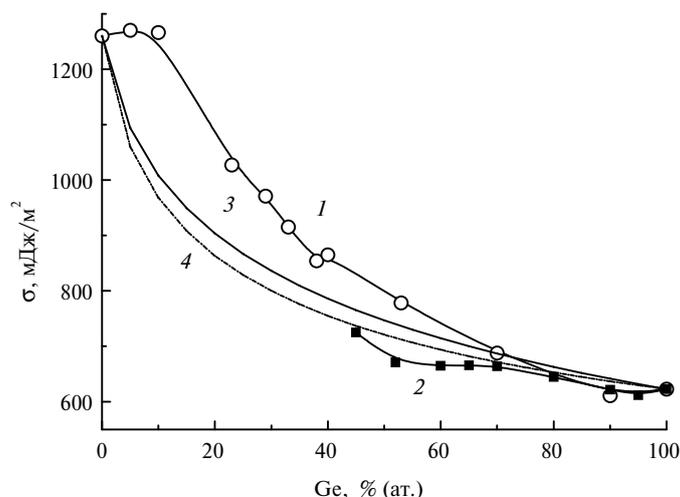


Рис. 2. Изотермы  $\sigma_{\text{жг}}$  Mn–Ge расплавов: эксперимент при температуре 1300 °C (1) [19] и 1100 °C (2) [20], расчет по уравнениям Жуховицкого (3) и Павлова-Попеля (4) для идеальных растворов при 1300 °C.

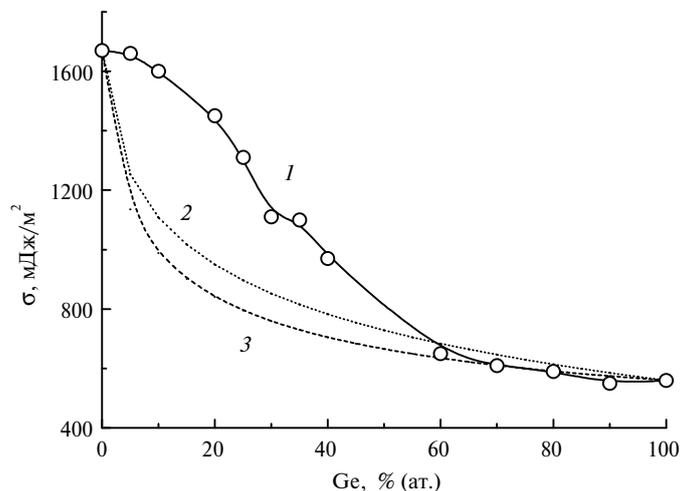


Рис. 3. Изотермы  $\sigma_{\text{жг}}$  расплавов Ni–Ge при 1600 °C: эксперимент (1) [21], расчет по уравнениям Жуховицкого (2) и Павлова-Попеля (3) для идеальных растворов.

Существенная роль в формировании структуры расплавов бинарных систем на базе *p*-элементов в области составов богатых германием (оловом) принадлежит структурным элементам жидкости, характерной чертой кото-

рых является наличие кластеров в виде цепочек между атомами германия (олова) со связью ковалентного типа. Формирование кластеров на основе структуры жидкого германия (олова) начинается в расплавах Mn–Ge и Ni–Ge при содержании ~ 70 % (ат.) германия [24, 25], в расплаве Ni–Sn – при ~ 40 % (ат.) олова [26, 27], в расплаве Cu–Ge – при ~ 50 % (ат.) германия [28]. Наличие подобных кластеров в расплавах обусловлено как термической диссоциацией интерметаллидов при плавлении, так и присутствием их в качестве структурных составляющих. Существенное ослабление взаимодействия между атомами разного сорта и усиление взаимодействия между атомами одного сорта приводит в указанном диапазоне концентраций к изменению характера межатомного взаимодействия в расплаве и, как следствие, экспериментальные изотермы совпадают с расчетными значениями для идеальных растворов [18, 29] (см. рис. 2–5). В этом диапазоне концентраций декомпрессия в расплаве уменьшается, в ряде случаев отклонения активности от идеального поведения приобретают знакопеременный характер (система Ni–Sn).

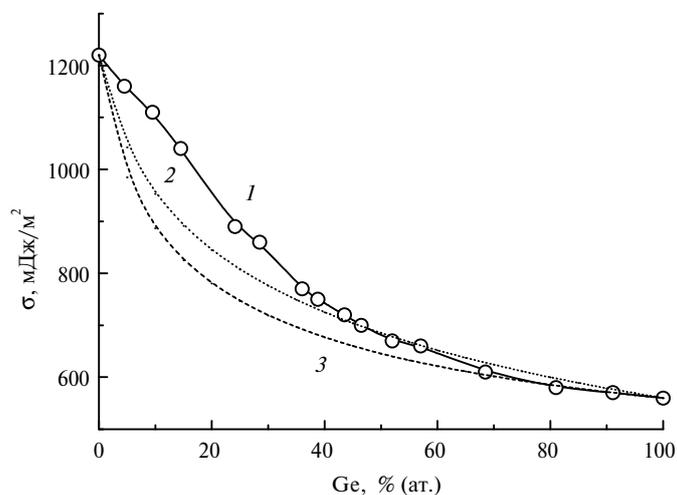


Рис. 4. Изотермы  $\sigma_{\text{жт}}$  расплавов Cu–Ge при 1400 °С: эксперимент (1) [22], расчет по уравнениям Жуховицкого (2) и Павлова-Попеля (3) для идеальных растворов.

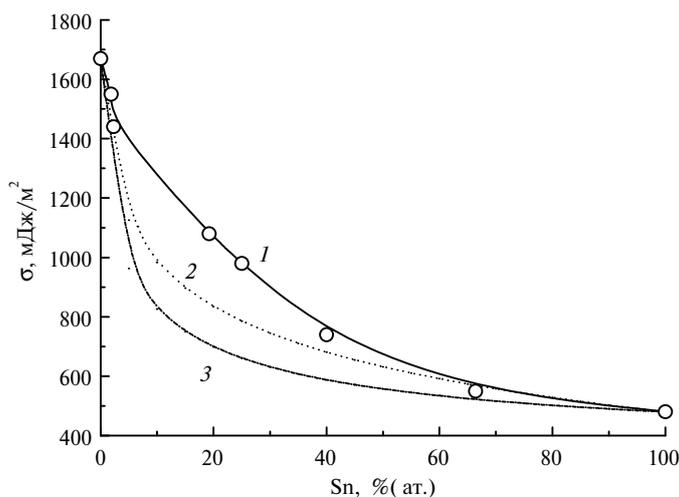


Рис. 5. Изотермы  $\sigma_{\text{жт}}$  системы Ni–Sn при 1500 °С: эксперимент (1) [11], расчет по уравнениям Жуховицкого (2) и Павлова-Попеля (3) для идеальных растворов.

Изменение характера упорядочения атомов в расплавах Cu–Ge, Mn–Ge, Ni–Ge подтверждаются также нелинейностью температурных зависимостей плотности и поверхностного натяжения. Так, в расплавах Mn–Ge и Cu–Ge наблюдаются положительные температурные коэффициенты поверхностного натяжения, а при 1400 °С в системе Cu–Ge зависимость  $d\sigma/dc$  от состава имеет максимум при ~ 50 % (ат.) германия [22]. В системе Ni–Ge политермы плотности расплавов, содержащих 60 и 70 % (ат.) германия, состоят из двух линейных участков. Резкое увеличение (по абсолютной величине) температурного коэффициента плотности этих расплавов происходит при 1250 °С. Для других составов изотермы плотности остаются прямолинейными во всем исследованном интервале температур.

Взаимодействие между разнородными атомами для расплавов Cu–Ge, Mn–Ge и Ni–Ge уменьшается в ряду от Ni к Cu, о чем свидетельствует, в частности, вид диаграммы состояния этих систем. По мере ослабления взаимодействия между разнородными атомами, усиливается взаимодействие между атомами одного сорта, из-за чего экспериментальные изотермы физико-химических свойств расплавов Cu–Ge и Mn–Ge характеризуются меньшими отклонениями от идеальности, чем для расплавов системы Ni–Ge (см. рис. 2–4).

Концентрационные зависимости поверхностного натяжения эвтектических систем в соответствии с принципом классификации изотерм поверхностного натяжения, предложенным В. Н. Еременко, должны быть близки к идеальным. В то же время, в системе Sn–Ge, германий, имея более высокое, по сравнению с оловом, поверхностное натяжение и, не образуя с ним интерметаллидов, в определенном температурно-концентрационном интервале проявляет поверхностную активность. При содержании ~ 17 % (ат.) Ge на изотермах проявляется минимум (рис. 6), глубина которого уменьшается с ростом температуры. При 1000 °С минимум исчезает и поверхностное натяжение расплавов монотонно возрастает с увеличением концентрации германия [30].

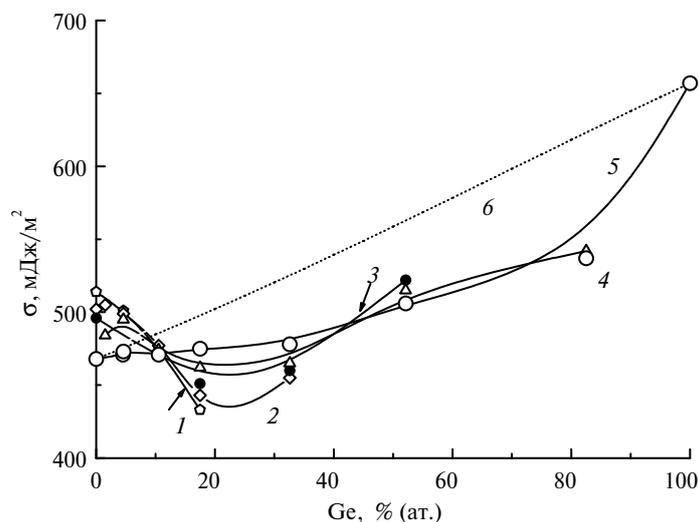


Рис. 6. Изотермы  $\sigma_{жг}$  расплавов Sn–Ge при 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000 (5) °С [29], расчет по уравнению Павлова-Попеля (6) для идеальных растворов.

Как следует из результатов структурных исследований [14], всю концентрационную область Sn–Ge расплавов можно разделить на два интервала:

0–52 % (ат.) Ge и 52–100 % (ат.) Ge. Структура расплавов в первом из них формируется на основе структуры жидкого олова, второго – на основе структуры жидкого германия. Важной особенностью структуры расплавов в первой области составов является наличие цепочек из атомов германия с межатомным расстоянием равным длине ковалентной связи в твердом германии, которые являются характеристикой структуры жидкого германия, указывая, тем самым, на микронеоднородное строение расплавов Sn–Ge. Количество атомов германия в цепочках увеличивается с ростом содержания последнего, достигая значения  $\sim 4,5$  в расплаве с 32,6 % (ат.) Ge. При этом рост числа атомов германия, участвующих в образовании указанных структурных элементов, заметно опережает рост его содержания в расплавах, что наиболее ярко проявляется вблизи линии ликвидус [14]. Увеличение температуры до 1000 °C изменяет количественное соотношение кластеров германия в расплаве, их рекомбинация приводит к исчезновению максимума на изотермах плотности Sn–Ge-расплавов, проявляющийся в этом интервале концентраций (см. рис. 6).

В системе Ni–C наблюдаются небольшие отрицательные отклонения от законов идеальных растворов. Более того, имеются указания о существовании метастабильного карбида  $Ni_3C$  при высоком давлении. Исходя из данных рентгеноструктурного анализа, в расплаве  $Ni_{92}C_8$  имеет место упорядочение: формируются кластеры на основе слабдеформированных тетраэдров и октаэдров из атомов никеля, углеродные цепочки и небольшое количество закрытых углеродных фрагментов [12]. Наиболее вероятное расстояние между атомами в цепочках (1,40 Å) близко к соответствующему значению в плоских сетках графита (1,42 Å), что указывает на частичное сохранение связи ковалентного типа между атомами углерода в расплаве. Экспериментально полученные значения поверхностного натяжения для расплава  $Ni_{92}C_8$  ( $1501 \pm 16$  мДж/м<sup>2</sup> при 1390 °C) оказались значительно более низкими, чем для чистого никеля ( $1795 \pm 20$  мДж/м<sup>2</sup> при 1550 °C) [31]. Очевидно, поверхностную активность проявляют образующиеся в расплавах кластеры углерода, энергия связи внутри которых выше энергии связи атомами растворителя (никеля) и кластера. Полученные выводы справедливы и для других металлов подгруппы железа [32].

Добавление марганца в расплав  $Ni_{92}C_8$  также уменьшает величину поверхностного натяжения: для расплава  $Ni_{92}C_8$  она составляет  $1501 \pm 16$  мДж/м<sup>2</sup> (при 1390 °C), для расплава  $Ni_{35}Mn_{57}C_8$  –  $1452 \pm 18$  мДж/м<sup>2</sup> (при 1250 °C) [33], что также свидетельствует об изменении характера упорядочения в расплаве. Для подтверждения этого факта на основании экспериментальных кривых структурного фактора с использованием квазисилового метода [34] получены конфигурации атомов углерода в моделях расплавов  $Ni_{92}C_8$  и  $Ni_{35}Mn_{57}C_8$ . На рис. 7 представлено взаимное размещение атомов углерода, которые в указанных расплавах являются геометрическими соседями. Видно, что в расплаве  $Ni_{35}Mn_{57}C_8$  атомы углерода формируют с ближайшими соседями более плотную трехмерную сетку, чем в расплаве  $Ni_{92}C_8$ , т. е. возрастает количество закрытых углеродных фрагментов. Предположительно, в расплаве  $Ni_{35}Mn_{57}C_8$  марганец, делясь электронами с никелем, ослабляет связи Ni–C, чем существенно снижает склонность единичных атомов углерода к изоляции от других атомов углерода в металлической матрице, в то время как в расплаве  $Ni_{92}C_8$  атомы углерода склонны к изоляции атомами никеля. Таким образом, количество закрытых углеродных фрагментов увеличивается, но их подвижность в расплаве возрастает за счет ослабления связи с металлической

матрицей. Аналогичный результат показали экспериментальные исследования диффузии углерода в расплаве Fe–Ni: при увеличении содержания никеля в сплаве коэффициент диффузии углерода существенно уменьшается [36].

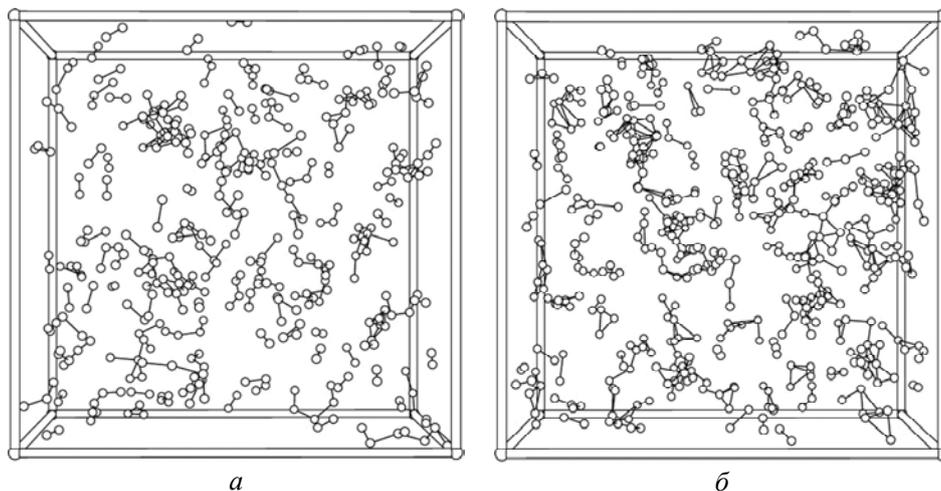


Рис. 7. Конфигурации атомов углерода в моделях расплавов  $\text{Ni}_{92}\text{C}_8$  (а) и  $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$  (б), полученных квазисиловом методом; соединены между собой атомы углерода, которые являются геометрическими соседями.

Общим для рассмотренных систем с различным типом взаимодействия является наличие в них областей концентраций, в которых проявляется тенденция к формированию в расплаве структурных элементов, в которых присутствует ковалентная составляющая химической связи (C–C, Ge–Ge, Sn–Sn) [12, 14, 15]. В этих областях концентраций качественно состав поверхностного слоя остается такой же, как в объеме, но содержит другое количество структурных элементов, присутствие которых в поверхностном слое меняет поверхностное натяжение расплава. Очевидно, поверхностно-активным может быть не только элемент, образующий более слабые связи с металлом-растворителем, но и структурные элементы расплава, если энергия связи между атомами, образующими данный структурный элемент выше, чем энергия связи их с основным металлом-растворителем. Такие структурные элементы могут проявлять поверхностную активность в расплаве, что объясняет появление экстремумов на экспериментальных изотермах плотности и поверхностного натяжения расплавов.

Таким образом, структура расплава обуславливает его термодинамические свойства и характеризует не только объемные (плотность, вязкость, электрическое сопротивление, магнитная восприимчивость), но и поверхностные свойства. Критерием поверхностной активности в системах с любым типом взаимодействия может быть появление ковалентной составляющей в структуре химической связи между атомами расплава одного сорта, а также наличие областей декомпрессии.

*Розглянуто існування взаємозв'язку між структурою металевих розплавів евтектичних систем і систем з негативною теплотою змішання з участю р елементів та їх фізико-хімічними властивостями. Показано, що поява екстремумів на експериментальних ізотермах щільності та поверхневого натягу пов'язано зі зміною характеру атомного упорядкування в розплаві. Створювані в розплаві структурні елементи можуть проявляти поверхневу активність, якщо енергія зв'язку між атомами, що*

утворюють даний структурний елемент вище, ніж енергія їх зв'язку з основним металом-розчинником. При цьому, критерієм поверхневої активності в системах з будь-яким типом взаємодії може бути поява ковалентного складової в структурі хімічного зв'язку між атомами розплаву одного сорту, а також наявність областей декомпресії.

**Ключові слова:** структура розплаву, характер атомного впорядкування, щільність, поверхневий натяг, класифікація ізоTERM поверхневого натягу.

*Examined the relationship between the structure of the existence of metal melts eutectic systems and systems with negative heat of mixing with p elements and their physical-chemical properties. It is shown that the appearance of extrema on the experimental isotherms of density and surface tension due to the change in the nature of atomic ordering in the melt. Emerging melt structural elements may exhibit surface activity when the binding energy between the atoms forming the structural element is higher than the energy of their relationship with the parent metal-solvent. Thus, the surface activity criterion in systems with any type of interaction can be covalent appearance component in the structure of chemical bonds between the atoms of one type of melt and the presence of decompression areas.*

**Keywords:** structure of the melt, the nature of atomic ordering, density, surface tension, surface tension isotherms classification.

1. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 492 с.
2. Задумкин С. Н. Статический обобщенный момент В. К. Семенченко и поверхностная активность металлов // Журн. неорг. химии. – 1960. – 5, № 8. – С. 1892–1893.
3. Корольков А. М. Поверхностное натяжение интерметаллических соединений // Изв. АН СССР. ОТН. – 1961. – № 6. – С. 95–99.
4. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 332 с.
5. Ниженко В. И., Еременко В. Н. О поверхностной активности присадок в жидких металлах // Порошк. металлургия. – 1964. – № 2. – С. 11–18.
6. Заурвальд Ф. Исследование жидких металлических расплавов // Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо. – 1961. – 3. – С. 115–116.
7. Попель С. И. Поверхностные явления в высокотемпературных процессах // Итоги науки и техники. Теория металлургических процессов. – М.: ВИНТИ, 1978. – Т. 4. – С. 100–197.
8. Трифонов Н. А., Александров Т. К. К вопросу о применении поверхностного натяжения в физико-химическом анализе рациональных систем // Изв. сектора физ-хим. анализа. – 1940. – № 12. – С. 85–139.
9. Еременко В. Н., Ниженко В. И., Леви Н. И., Богатыренко Б. Б. Поверхностное натяжение жидких сплавов двойных металлических систем с максимумом на кривой ликвидуса // Укр. хим. журн. – 1962. – 28, № 4. – С. 500–505.
10. Жуховицкий А. А. Поверхностное натяжение растворов // Журн. физ. химии. – 1944. – 18, № 5/6. – С. 21–233.
11. Физическая химия неорганических материалов: В 3 т. / Под ред. В. Н. Еременко. – К.: Наук. думка, 1988. – Т. 2. – 191 с.
12. Казимиров В. П., Роик А. С., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Структура никель-углеродного расплава состава Ni<sub>92</sub>C<sub>8</sub> // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 6. – С. 46–53.
13. Казимиров В. П., Сокольский В. Э., Шовский В. А., Смык С. Ю. Структура жидкого германия // Металлы. – 1996. – № 6. – С. 97–103.
14. Роик А. С., Перевертайло В. М., Казимиров В. П., Логинова О. Б. Структура и поверхностные свойства расплавов Sn–Ge // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 5. – С. 26–31.
15. Роик А. С., Перевертайло В. М., Казимиров В. П. и др. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем // Там же. – 2008. – № 4. – С. 35–53.
16. Поляков А. А., Керн Э. М., Ватолин Н. А. Строение расплава алюминий–никель // Расплавы. – 1996. – № 1. – С. 16–24.
17. Роик А. С., Самсонников А. В., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. Рентгенодифракционное исследование структуры расплавов Al–Ni // Металлы. – 2006. – № 3. – С. 24–31.

18. Казимиров В. П., Роик А. С., Самсонников А. В. и др. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства систем с интерметаллическими соединениями // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 4. – С. 40–54.
19. Гельд П. В., Левин Е. С., Замаев В. Н., Петрушевский М. С. Поверхностные характеристики жидких сплавов германия с 3d-переходными металлами // Методы исследования свойств границ раздела контактирующих фаз. – К.: Наук. думка, 1977. – С. 70–78.
20. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Влияние марганца на поверхностные свойства и плотность жидких золота и германия // Физика поверхностных явлений в расплавах. – Грозный: Чечено-Ингушский государственный ун-т, 1977. – С. 167–172.
21. Ниженко В. И., Флока Л. И. Плотность и поверхностное натяжение жидких сплавов системы никель–германий // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1977. – № 2. – С. 27–30.
22. Хуля Г. П., Иващенко Ю. Н., Еременко В. Н. Исследование температурной зависимости свободной поверхностной энергии и плотности жидких сплавов медь–германий // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – К.: Наук. думка, 1971. – С. 149–153.
23. Попель С. И., Павлов В. В. Термодинамический расчет поверхностного натяжения расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжн. изд-во, 1965. – С. 46–60.
24. Казимиров В. П., Шовский В. А., Баталин Г. И., Сокольский В. Э. Строение германида марганца в жидком состоянии // Укр. физ. журн. – 1984. – **29**, № 7. – С. 1090–1091.
25. Шовский В. А., Казимиров В. П., Сокольский В. Э. и др. Рентгенографическое исследование расплавов системы никель–германий // Там же. – 1982. – **27**, № 10. – С. 1545–1550.
26. Казимиров В. П. Структура и физико-химические свойства металлических расплавов на основе германия: Дис. ... док. хим. наук. – Киев, 1991. – 371 с.
27. Казимиров В. П., Смык С. Ю., Сокольский В. Э. Рентгенографическое исследование и анализ локальной структуры расплавов системы Ni–Sn методом RMC // Труды X Российской конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – Т. 2. – С. 190–194.
28. Казимиров В. П., Шовский В. А., Баталин Г. И. и др. Строение расплавов меди с германием // Укр. физ. журн. – 1987. – **32**, № 7. – С. 1051–1055.
29. Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Казимиров В. П. и др. Характер упорядочения атомов и поверхностные свойства бинарных расплавов на основе германия // Труды XII Российской конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. Т. 2. Экспериментальное изучение жидких и аморфных металлических систем и их взаимосвязь с кристаллическим состоянием. – Екатеринбург: УрОРАН, 2008. – С. 271–274.
30. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Журавлев В. С. Исследование поверхностного натяжения и плотности олово–германиевых расплавов // Журн. физ. химии. – 1971. – **45**, № 4. – С. 991.
31. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Неводник Г. М. Исследование контактных свойств никельуглеродистых и кобальтуглеродистых расплавов с графитом // Изв. АН СССР. Металлы. – 1971. – № 3. – С. 240–244.
32. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Адгезия и смачиваемость графита металлами VIII группы // Там же. – 1979. – № 4. – С. 37–41.
33. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Забуга В. В. Капиллярные свойства и плотность многокомпонентных никелевых сплавов в контакте с графитом // Там же. – 1988. – № 3. – С. 57–61.
34. Роик А. С., Лисовенко С. О., Перевертайло В. М. и др. Моделирование та анализ структури розплаву Ni<sub>35</sub>Mn<sub>57</sub>C<sub>8</sub> // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 3. – С. 59–67.
35. Лисовенко С. О. Аналіз RMC-моделі розплаву системи Ni–C // Там само. – 2006. – № 3. – С. 30–32.
36. Боримский А. И., Делеви В. Г., Нагорный П. А. и др. Взаимодействие сплава железо–никель с углеродом при атмосферном и высоком давлениях // Там же. – 1997. – № 1. – С. 3–8.