

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л. В. КИРЕНСКОГО

Препринт № 229 Ф

Смешиваемость насыщенных жидкометаллических  
растворов. II. Формы кривых сосуществования  
и строение растворов над куполом несмешива-  
емости.

Корчагин А. И., Александров К. С.

Красноярск, 1983

УДк 539.2:547 12.01  
548. 5.01

**Аннотация.**

Показано, что в логарифмических координатах кривые сосуществования жидких растворов имеют в верхней части излом, который соответствует появлению в растворах концентрационных неоднородностей, обусловленных самоассоциацией растворенных атомов. Процесс самоассоциации напоминает процесс мицеллообразования в молекулярных растворах. Анализ дифракционных измерений критической опалесценции с учетом существования в жидком растворе статических неоднородностей приводит к хорошему согласию с модельными теориями.

## ФОРМА КРИВЫХ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ И СТРОЕНИЕ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ НАД КУПОЛОМ НЕСМЕШИВАЕМОСТИ

Как было показано ранее [1], на некоторых эвтектических диаграммах состояния в области гомогенных жидких растворов над линией ликвидус следует выделять температурно-концентрационные интервалы, где в атомарных растворах существуют устойчивые концентрационные неоднородности (кластеры), и состояние жидкой фазы здесь напоминает состояние ассоциативных коллоидных растворов или мицеллярных микроэмульсии.

Формирование концентрационных неоднородностей в насыщенных растворах сопровождается существенным возрастанием растворимости и характеризуется появлением в срединной части линии ликвидус сравнительно плоского "переходного" участка, длина и более пологой наклон которого относительно оси составов в разных системах систематически изменяются. В таких бинарных системах переход по линии ликвидус от раствора на основе А-компонента к раствору на основе В-компонента не происходит непрерывно, а осуществляется через формирование сосуществующих концентрационных неоднородностей, и подобен процессу обращения фаз в микроэмульсиях типа "вода-масло".

Данные [1] позволили предположить, что аналогичный переход имеет место не только между жидкостями ликвидусного состава, т.е. находящаяся в равновесии с твердой фазой, но и между сосуществующими жидкостями в бинарных системах с областью несмешиваемости. В таких случаях при охлаждении статистического бинарного раствора макроскопическому расслаиванию должно предшествовать микроскопи-

ческое расслаивание в определенной области температур и составов. Соответственно, при нагревании двухфазной системы исчезновению межфазной границы может предшествовать кластерообразование в сосуществующих фазах за пределами критической (флуктуационной) области. В данном сообщении рассматриваются эти явления.

#### Форма кривых сосуществования

Экспериментальные данные. На рис. 1а, б, в, г, д в логарифмических координатах изображены левая и правая ветви наиболее достоверных кривых сосуществования в бинарных системах, которые в табл. I расположены в порядке возрастания ширины основания купола несмешиваемости  $\Delta C$ . В большинстве случаев в области температур  $T \approx 0,9T_0$  прямолинейность графиков в пределах несовпадения экспериментальных данных разных авторов сомнений не вызывает. В области температур порядка  $0,9T < T < T_0$  в точках Р происходит резкое возрастание растворимости и тогда купола несмешиваемости имеют вид, как это показано на рис. 2.

Согласно [1], до точки перехода Р на кривой растворимости атомы примеси распределены статистически равномерно и концентрация насыщения атомарных растворов может быть выражена соответствующими уравнениями, связывающими составы находящихся в равновесии фаз [3]. При повышении температуры кривые атомарной растворимости сходятся, в общем случае, в критической точке К (рис. 3).

Если атомы примеси имеют склонность к ассоциации, то при достижении точки Р в сосуществующих фазах появляются концентрационные неоднородности, растворимость резко возрастает за счет обособления кластеров растворенного вещества и кривые равновесия сходятся в точке К'. В качестве первого приближения предложено считать [1], что составы сосуществующих атомарных растворов и кластеров определяются кривыми атомарной растворимости  $aK''$  и  $bK''$  (рис. 3). В таком случае равновесие фаз выше точек  $P_1, P_2$  можно описать (как и в [1]) следующим образом. Будем полагать, что закон действующих масс и правило рычага применимы для определения состава и количественного соотношения сосуществующих атомарных растворов и кластеров. Тогда при температуре  $T_1$  (рис. 3) насыщенная фаза (точка 2) будет состоять из атомарного раствора (матрицы), состава ко-

Таблица I

Координаты точек пересечения кривых атомарной растворимости  $K^*$  и точек перехода P (состав указан по второму элементу).

Система	$T^*$ K	$C^*$ ат%	$T_P$ K	$C_P$ ат%	$T_D$ K	$C_D$ ат%	$T^* - T^*$ $T_c$	$T_c - T_P$ $T_c$	$T_c$ K	$T^* - T_P$ $T_c$
Zn-Bi	925	16	840	7	840	35	0,063	0,034	870	0,1
Na-Ca	1520	25	1370	16	1400	45	0,048	0,055	1450	0,1
In-Al	1280	81	1180	50	1100	89	0,066	0,017	1200	0,083
Bc-Al	1740	78	1460	40	1470	90	0,11	0,070	1570	0,18
Li-Na	858	25	660	10	670	65	0,20	0,080	715	0,28
Ga-Pb	1020	33	810	13	850	74	0,16	0,080	880	0,24
Ga-Te	930	37	820	16	820	70	0,095	0,035	850	0,13
Zn-Pb	1170	24	1025	8	1010	65	0,104	0,033	1060	0,14
Ga-Hg	530	58	470	26	470	76	0,10	0,021	460	0,12

торой определяется точкой I, а количество — отрезком 2-4, и кластеров  $L_\beta^1$ , состав которых определяется точкой 4, а количество — отрезком 1-2. С другой стороны, сосуществующая фаза  $L_\beta$  (точка 3) при этой же температуре состоит из матричного раствора, состав которого определяется точкой 4, а количество — отрезком 1-3, и кластеров  $L_\alpha^1$  состава I в количестве 3-4. Таким образом, некоторая доля одного раствора находится в виде кластеров в другом растворе. При повышении температуры в точ. K количество матричного раствора и кластеров такого же состава, входящих в другую фазу, становится равными. В случае симметричной кривой сосуществования в точ. K становятся равными количества всех структурных составляющих, поэтому фаза на матричную и кластерную части теряет смысл и идентификация фаз становится невозможной.

Коллекция таким образом, мы определили области "микрораспределения" в термодинамических диаграммах равновесия (табл. I, рис. 40-41).

Для проверки полноты получено было сделано было сравнение с данными В.А.Робинсона с соавторами [8], полученными условиями равновесия в условиях равновесия, образующая и диффузия в фазе-образующей, а также в фазе, образующей. Данные ука-

новили наличие особой серповидной области, ограниченной двумя кривыми растворимости I и II, в которой самопроизвольно возникают стабильные коллоидные эмульсии (рис.14). Первая кривая определяет начало помутнения раствора, вторая - появление границы раздела между прямой и обратной эмульсиями. Например, при температуре T сосуществуют: система  $\sigma$ , в которой дисперсной является оксихинолиновая фаза  $h$ , в среде - парафиновая фаза  $b$  и система  $\rho$ , представляющая собой коллоидную эмульсию фазы  $b$  в фазе  $h$ . Система  $\epsilon$  распадается на две насыщенные эмульсии. Кривая II может рассматриваться как граница коллоидной растворимости. Напротив, кривая I описывает предельную молекулярную растворимость в гомогенных фазах и не определяется так четко и однозначно, как кривая II, поскольку флуктуации концентрации размывают переход от молекулярного к коллоидному раствору.

Размер области сильно развитой микро неоднородности (или области стабильной коллоидной эмульсии по Ребиндеру) над куполом макроскопической несмешиваемости определяется положением кривых атомарной растворимости  $aK^*$ ,  $bK^*$  и границы расслоения  $P_1K_2$  (рис.3). В табл.1 видно, что значения температур переходных точек  $P_{1,2}$  на левой и правой ветвях кривой сосуществования очень близки или совпадают. Принципиально важно установить, должны ли они быть равными.

Определим  $(T^* - T_c)/T_c$  как полную высоту микро неоднородной области, тогда  $(T^* - T_c)/T_c$  и  $(T_c - T^*)/T_c$  будут высоты соответственно, закритического и субкритического неоднородного состояния растворов (далее  $|\frac{T - T_c}{T_c}| = \epsilon$ ). Очевидно, что по высоте микро неоднородная область существенно смещена, как правило, в закритическую область.

В [1] было установлено, что максимальная ширина (по шкале составов) микро неоднородной области над переходным участком линий ликвидус не превышает 55 ат.-% и может закономерно уменьшаться в зависимости от типа бинарной системы до полного исчезновения. В табл.2 видно, что отмеченное обстоятельство характерно и для микро неоднородной области над куполом несмешиваемости. Этот факт обращает на себя внимание: по-видимому, количественное соотношение компонентов в сосуществующих растворах, а не температура, является ведущим фактором в осуществлении процесса микрорасслоивания. Поэтому можно ожидать, что теории растворов, где концентрационная

зависимость параметра взаимодействия считается не существенной, оказывают не пригодными для анализа рассматриваемого явления.

В свете более чем "вечного" спора о непрерывности закритического состояния вещества (подробный обзор имеется в [4]), следует подчеркнуть, что выделение микронеоднородных областей на диаграммах Фэзового равновесия не является общим правилом и относится к смесям, компоненты которых имеют предпосылки к самосоорганизации в концентрированных фазах.

Таблица 2

Система	$\Delta C$ вт.%	$\Delta C_{P_1}$ вт.%	$\Delta C_{P_2}$ вт.%	$C_{кр}$		
				вт.%	вес.%	об.%
Zn-Bi	63	32	24	17	40	33
Na-Ca	74	32	30	25	37	27
In-Al	84	49	30	65	33	57
Bi-Al	87	50	50	75	30	40
Li-Na	88	57	50	36	65	50
Ga-Pb	92	60	54	42	67	50
Ga-Tl	94	50	54	40	64	50
Zn-Pb	94	57	57	28	57	47
Ga-Hg	95	50	50	50	74	55

$\Delta C$  - ширина основания купола несмешиваемости;  $\Delta C_{P_1}$ ,  $\Delta C_{P_2}$  - ширина области микрорасолевания в точках  $P_1$  и  $P_2$ .

#### Уравнения кривых осуществования (КС).

При выводе уравнений КС в различных приближениях теории растворов всегда подразумевается, что обнадель энантична, обе ветви кривой сходятся в одной точке и имеют здесь общую касательную [3]. Строго говоря, критическая и докритическая ветви КС должны рассматриваться отдельно [5].

Формы критической части КС анализируются, главным образом, с целью подтвердить общность результатов теории критических явлений

и универсальность величины  $\beta$ , близкой к 0,312 в трехмерной модели Изинга и к  $\beta \approx 0,38$  в модели Гейзенберга [35]. При таком анализе часто остаются без внимания два важных обстоятельства. Во-первых, Гугенгейм впервые представил уравнение КС жидкость - газ для инертных газов в виде

$$(\rho^+ + \rho^-) \propto (T_c - T)^\beta \quad (I)$$

которое затем было применено к бинарным смесям путем замены  $\rho^+$  и  $\rho^-$  на вариации состава, выражаемыми объемными или мольными долями каждого компонента в соответствующей фазе [6-9]. Эгелстаф [10], сопоставив изменение величины подобных параметров вблизи критической точки однокомпонентных систем и бинарных смесей, заключил, что для строгой проверки справедливости общепринятого положения о подобии бинарных систем однокомпонентной системе жидкость-газ в отношении поведения вблизи критической точки недостаточно количественных данных. По его мнению, в "настоящий момент еще невозможно составить отчетливое представление о физической природе критической точки смешения в бинарных системах".

Как известно, критический показатель  $\beta$ , характеризующий температурную зависимость параметра порядка  $\eta$  ( $\sim \epsilon^\beta$ ), должен определяться в асимптотическом пределе при  $T \rightarrow T_0$  ( $\epsilon \rightarrow 0$ ), так что заключение о соответствии наблюдаемого  $\beta$  теоретическому значению должно учитывать, в какой мере это условие достигается в эксперименте. Измерения для чистых жидкостей дали [9]:  $\beta = 0,355 \pm 0,007$  в области  $10^{-4} < \epsilon < 10^{-1}$ ,  $\beta = 0,321 \pm 0,329$  в области  $5 \cdot 10^{-6} < \epsilon < 5 \cdot 10^{-5}$ ,  $\beta = 0,34 \pm 0,01$  в области  $2 \cdot 10^{-7} < \epsilon < 1,4 \cdot 10^{-2}$ . Как показано в [33], область приведенных температур  $\epsilon$ , в которых при сравнении теории с экспериментом можно не учитывать поправочных членов, в общем случае оказывается очень мала ( $\epsilon \leq 10^{-3}$ ). Однако практически значение  $\beta = 1/3$  часто оказывается пригодным для описания КС в чрезвычайно широкой области  $\epsilon$ . В упомянутой формуле Гугенгейма  $\beta = 1/3$  в интервале температур  $0,45 < t < 0,05$ . Аналогично характерно и для бинарных смесей. На рис.14 представлены правая и левая ветви КС для жидких смесей, приведенных в табл.1. Эта часть КС для  $\epsilon > 0,1$  хорошо воспроизводится в различных экспериментах и значение  $\beta = 1/3$  часто оказывается вполне приемлемым. Такая "универсальность"  $\beta = 1/3$  обусловлена тем, что при достигну-



той точности измерений абсолютный температурный интервал рассматриваемых КС недостаточно широк для однозначной аппроксимации: во всех случаях легко убедиться, что кроме кубической зависимости (I) практически в равной степени могут оказаться пригодными экспоненциальная и другие. Например, авторы [8] показали, что  $\beta = 0,29$  и  $\beta = 0,38$  можно одинаково хорошо использовать для обработки экспериментальных данных, при этом значении  $T_0$  изменяется несущественно. Следует отметить попытку [II] описать всю симметричную кривую существования, используя лишь экспоненциальный член. Сначала определяется температурная зависимость растворимости и вероятность этого процесса полагается пропорциональной бoльцмановскому фактору  $\exp(-E/RT)$ , где E - абсолютная величина возрастания молярной потенциальной энергии, сопровождающей процесс смешения. Затем постулируется, что критическое состояние реализуется, если достигается определенная критическая величина бoльцмановского фактора, который при критической температуре записывается в виде  $\exp(-E/RT_c)$ . Тогда равенство

$$\exp(-E/RT_c) - \exp(-E/RT) \quad (2)$$

будет связано с температурным расстоянием от критической точки. В критической точке симметричной системы мольная доля каждого компонента равна 1/2. При субкритических температурах эта величина определится как  $(1/2 - X)$  и представляет "концентрационное расстояние" от критического состава. Тогда, основываясь на существовании пропорциональности между различиями в бoльцмановских факторах и различием в составах, можно подставить

$$[1/2 - X] \propto [\exp(-E/RT_c) - \exp(-E/RT)]^\beta \quad (3)$$

После учета граничных условий это выражение легко приводится к виду:

$$\Delta X = [1 - \exp(-E/RT) (1 - T_c/T)]^\beta \quad (4)$$

где  $\Delta X = (1 - 2X)$  - значение параметра порядка в мольных долях. Когда T близко к  $T_0$ , то выражение (4) может быть представлено в виде степенного ряда по  $(1 - T/T_0)$ . Так, полагая  $E/RT_c \approx d$ , можно записать

$$\lim \Delta X = d^\beta (1 - T/T_c)^\beta + (\beta \cdot d^\beta - \frac{\beta \cdot d^{\beta+1}}{2}) (1 - T/T_c)^{\beta+1} + \dots$$

$$\dots + f(\alpha, \beta) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\beta+2} + \dots \quad (5)$$

Заметим, что  $i$ -й член в выражении (5) имеет форму, получаемую и в теории подобия. Предложенный метод автор [11] распространяет и на несимметричные кривые сосуществования. Полученные выражения проверены на некоторых бинарных системах в температурной области, как далекой ( $6 \cdot 10^{-4} < \epsilon < 2 \cdot 10^{-1}$ ), так и близкой ( $10^{-6} < \epsilon < 7 \cdot 10^{-3}$ ) к критической точке и получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Метод автора основан на использовании экспоненциальной зависимости концентрации насыщения от температуры и следовательно пригоден лишь для описания концентрации насыщения статистических растворов. В общем случае зависимость растворимости от температуры должна представляться уравнением вида

$$C_{\infty} = C_0 + C(T) + C(T, X_p) \quad (6)$$

где не зависящий ( $C_0$ ) и зависящий ( $C(T)$ ) от температуры члены определены для различных элементов периодической системы, растворенных в  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Al$  [15]. Последний член дает вклад, начиная с некоторой пороговой концентрации  $X_p$ , которая определяется положением точки  $P$  на КС (рис.3).

Для жидкометаллических растворов значения  $P$  находятся в пределах  $0,3 \pm 0,5$  [10] и несовпадение данных различных авторов в области  $\epsilon < 0,1$  исключает возможность проверки теории. При этом важно заметить, что указанное несовпадение, по-видимому, не является следствием неточности измерений. Тщательное исследование характера равновесия между двумя несмешивающимися жидкостями (система  $Zn-Bi$ ) выполнено в работе [12, 13]. Авторы построили три сопряженные кривые ограниченной растворимости  $Zn$  и  $Bi$  в жидком состоянии, каждая из которых согласуется с теми или иными литературными данными. Факт существования этих кривых объясняется особенностями механизма расслаивания, начинающегося у стенок контейнера. Предполагается, что на расслаивание оказывает влияние также и газы, находящиеся в расплаве; влияния защитной среды (расплав солей хлористого калия и лития) по полученным результатам не замечено.

Такое поведение металлических расплавов напоминает известное

свойство эмульсий: если устойчивость эмульсий масло-вода, вода - масло, образующихся из заданных фаз, почти одинакова, то вязкость, избирательно омывающая стенки сосуда, стремится стать дисперсионной средой. Это сопровождается существенным изменением растворимости [14].

Имеются и другие сходные признаки в поведении металлических расплавов и коллоидных (эмульсионных) смесей. На рис.17 приведена качественная диаграмма состояния типичного коллоидного электролита (система вода-ПАВ) [18]. Температура  $T_K$ , соответствующая точке В, называется температурой Крафта. При  $T > T_K$  вязкость коллоидного электролита увеличивается очень быстро благодаря образованию мицеллы, которое начинается в точке В, и поэтому в мицеллярных микроэмульсиях "плоская" форма участка кривой равновесия является наиболее распространенной. Над линией ВД вязкость имеет "ультрамикрогетерогенное" строение. Уплощенная форма характерна и для верхней части большинства металлических куполов несмешиваемости (выше  $P_1$ ,  $P_2$ , рис.3). Например, в системе *Ca-Cd* температура расплавления расплавов в интервале составов от 22,7 до 72,5 ат. % изменяется в пределах 10К.

Особо показательной плоская форма участков кривой равновесия представляется в молекулярных системах с замкнутой областью несмешиваемости, т.е. имеющих верхнюю и нижнюю точку смешения (рис.16). Анализ равновесия осуществляющих фаз как молекулярных растворов всегда сопровождается принятием не совсем обычных предположений о характере межмолекулярного взаимодействия, чтобы получить уменьшение растворимости с ростом температуры [16]. С другой стороны, П.А. Ребиндер отмечал, что "в лиофильных коллоидных системах легко осуществить удивительный непрерывный переход от прямой эмульсии к обратной" путем понижения температуры или повышения концентрации. В таких молекулярных системах все "стороны" области несмешиваемости часто являются настолько плоскими, что рассмотреть их обычными способами как участки кривых молекулярной растворимости становится невозможным.

В изинговойкой аппроксимации кривые осуществления должны быть строго симметричны при правильном выборе параметра порядка. В качестве последнего может выступать молярная, весовая доля каждого компонента, массовая плотность и др. Для бинарных смесей выражение концентрации в объемных долях дает более симметричные кривые осу-

ществования [9]. Значения критической концентрации в объемных процентах представлены в табл.2. Очевидно, что выраженная таким образом критическая точка смещения наиболее часто находится в области около 50 об.%.  
С другой стороны, такая концентрация обычно указывается как критическая в процессе обращения эмульсий, который зависит от объемного соотношения осуществляющих фаз и схематично изображен на рис.13. [20,21]. Наблюдения показывают, что вблизи критической точки дисперсии фаз сильно удлиняются и большие массы "масла" и "воды" находятся в активном движении вследствие осуществления двух непрерывных фаз. Критические составы перехода  $M/V \rightleftharpoons V/M$  теоретически должны совпадать, но практически эмульсии обоих типов могут образовываться в области от 25 до 75 об.%. Мицеллярные микроэмульсии испытывают более сложные структурные превращения при изменении относительных объемов сосуществующих фаз.

#### Мицеллярные микроэмульсии.

Термодинамически стабильные дисперсные системы, образованные мицеллярными коллоидными растворами, относят к микроэмульсиям [19-23]. Мицеллы - это коллоидные ассоциаты длинноцепочных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующиеся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы, длины цепи или асимметрии молекул и существующие в равновесии с молекулами или ионами, из которых они образовались. Дифильность, например, наличие в одной молекуле полярной и неполярной частей, является фундаментальной особенностью мицеллообразующих мономеров. Этим обусловлена самосоорганизация в растворе, приводящая к образованию агрегатов, в которых гидрофобные фрагменты молекул обложены так, что их общая площадь контакта с растворителем уменьшена или отсутствует.

Кривые, описывающие концентрационную зависимость физических свойств водных растворов типичных коллоидных электролитов, испытывают наиболее значительные изменения в области так называемой критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Приблизительное постоянство осмотического давления при концентрации ПАВ выше ККМ показывает, что в этих условиях протекает процесс, весьма сходный

с выделением новой фазы. И хотя разделения фаз в гиббсовом определении здесь не происходит, резкое увеличение рассеяния света свидетельствует о переходе системы в коллоидное состояние. По эффективному размеру, кинетическим и поверхностным свойствам мицеллы подобны коллоидным частицам, но в отличие от последних они находятся в динамическом равновесии с молекулярным раствором, устойчивы в небольшом температурном интервале и, за исключением отдельных форм, имеют молекулярные размеры в одном или двух измерениях [23]. Строение мицеллярных растворов может существенно отличаться от классических коллоидных. С повышением концентрации полимероподобные мицеллы взаимодействуют друг с другом, что приводит к образованию различных по форме надмолекулярных структурообразований (например, жидкокристаллических мезофаз). Критические концентрации формирования надмолекулярных структур, их агрегирования и образования объемных структур зависят от природы растворов. При достаточно большой концентрации растворенного вещества в области перколяционных составов осуществляется процесс обращения микроэмульсий, который сопровождается возникновением сложных биконтинуальных взаимопроникающих структур сосуществующих фаз [30]. Процесс столь сложных мицеллярных структурообразований может быть пояснен следующим образом. Займан [25] обратил внимание, что в случае сильно концентрированных неупорядоченных растворов (например, состава АВ) легко показать с помощью теории перколяции, что почти все атомы А или В принадлежат бесконечному кластеру одинаковых атомов. Такие "кластеры" или "домены" взаимно проникают друг в друга, образуя очень сложную топологическую структуру. Все сказанное справедливо, коль скоро концентрация меньшей компоненты превышает критическое значение  $X_n$  перколяционной задачи для узлов данной решетки. Так, для простой кубической решетки статистически распределенных А,В атомов  $X_n \approx 0,3$  [25]. Следовательно, замечание Займана относится к широкой области сплавов, охватывающей практически весь диапазон концентраций, в котором может происходить обращение микроэмульсии. В таком интервале составов для образования мицелл достаточно небольших различий в энергиях взаимодействия атомов. В качестве примера можно привести систему Fe-Ni, где энергии парных взаимодействий атомов весьма близки. В жидком [26] и твердом [27] состоянии этой системы было установлено немонотонное изменение разнообразных свойств сплава-

вов и их изотермы заметно отличаются от свойств идеальных растворов. Авторы [27] предположили существование в твердом состоянии области несовместимости ( $T_0 = 1120^\circ\text{K}$ ,  $C_K = 0,3$ ).

Существование притяжения между подобными атомами изменяет природу перколяционной проблемы и снижает перколяционную концентрацию, которая становится зависящей от температуры. Например, цитированное выше значение  $X_n \approx 0,3$  снижается при включении притяжения до  $X_n \approx 0,2$  и достигает кривой сосуществования примерно при  $0,95 T_0$  [28]. Наконец, в [29] показано, что теория перколяции качественно и количественно применима к анализу процессов обращения микроэмульсий, который происходит при превышении относительного объема растворенного вещества некоторого критического значения  $\phi_{кр}$ . Рассчитанное значение  $\phi_{кр}$  в приближении сферических капель находится в пределах  $0,09 \pm 0,23$  ( $\phi_{экс} \sim 0,075 \pm 0,14$ ). В табл.2 можно видеть, что все переходные точки ( $P_1$ ,  $P_2$ ) для бинарных расплавов находятся в области перколяционных концентраций по каждому компоненту.

Сложные субмикроскопические неконтигуальные структуры, через которые осуществляется обращение сосуществующих фаз, являются термодинамически выгодными, т.к. имеют значительно меньшую площадь границы раздела, чем в случае дисперсных глобулярных единиц, обладающих таким же суммарным объемным отношением и таким же средним расстоянием между повторяющимися единицами [30]. При наличии ярко выраженной периодичности и анизотропии такие структуры будут давать дополнительные брэгговские отражения и эффекты рассеяния.

#### Строение бинарных расплавов над куполом несовместимости.

Многочисленные измерения физико-химических свойств расплавов (плотность, вязкость, внутреннее трение, поверхностное натяжение и т.д.), изучение их термодинамических характеристик (теплот смешения, активностей), а также рентгеноструктурные и нейтронографические исследования показывают, что в широкой области концентраций и при значительных перегревах над куполом несовместимости часто наблюдаются значительные отклонения от свойств регулярных растворов, свидетельствующие об отсутствии полного атомного перемешивания компонентов. При этом расплавы дают дифракционные спектры, которые можно рассматривать как наложение рентгенограмм жидких компонентов

или растворов на их основе. Как известно, сведения, получаемые из дифракционных опытов, носят статистический характер и не позволяют сделать однозначный выбор какой-либо модели без изучения макроскопических физических свойств материала, либо исходя из определенных химических принципов. В большинстве исследований критической опалесценции (начиная с 60-х годов) в большей мере преследовалась задача проверки и подтверждения положений теории об универсальности критических явлений. Поэтому все найденные аномально большие эффекты рассеяния в области температур, значительно превышающих  $T_0$  ( $\epsilon \leq 2 \cdot 10^{-1}$ ,  $\Delta T \sim 100\text{K}$  и выше) обычно связывались с критическими флуктуациями, хотя неоднократно подчеркивалось, что характерной чертой критической опалесценции является сильная температурная зависимость, определяющая наблюдения этого явления только в узком температурном интервале ( $\epsilon \leq 10^{-3}$ ) вблизи точки перехода [31-34]. Поэтому прежде чем перейти к конкретным экспериментальным результатам в связи с рассматриваемым кругом явлений, напомним, как может поведение системы с квазистатистическими неоднородностями в предпереходной области отличаться от идеального критического.

Подробно аналогичный вопрос рассматривался в [33] на примере твердых тел. Понятие "статистической неоднородности" в ядком состоянии менее определено, но в первом приближении под этим мы будем понимать концентрационные неоднородности со временем релаксации, много большим, чем это могло бы происходить благодаря диффузионным явлениям. Присутствие даже гауссовых неоднородностей может привести к существенному изменению критического поведения системы: изменению критических показателей, сглаживанию сингулярного поведения некоторых величин, расширению температурного интервала критической области или даже исчезновению критической точки [35]. При большой концентрации дефектов возникает характерный параметр - среднее расстояние между неоднородностями, который в критической области начинает конкурировать с корреляционной длиной. Наконец, в области средних составов ( $P_1$ ,  $K$ ,  $P_2$ , рис.3) возможно образование надмолекулярных периодических структур из цепочечных или слоистых ассоциатов мицеллярного типа и последние можно рассматривать, например, в отношении дифракции и рассеяния, как новые более крупные структурные единицы расплава. В этом смысле поведение жидкометаллических растворов может стать аналогичным поведению мицеллярных микроэмуль-

сий, полимерных растворов или жидкометаллических мезофаз. Если это так, то концентрационные неоднородности в расплавах должны обнаруживаться экспериментально в значительно более широком диапазоне температур по сравнению с идеальным критическим поведением системы. При этом расходимость физических величин (например, интенсивности рассеяния) по мере приближения к критической точке смещения может описываться значениями показателей, получаемых в приближении среднего поля, когда флуктуациями полностью пренебрегают.

Ниже будут рассмотрены результаты экспериментальных исследований для ряда бинарных сплавов.

а) Системы  $\text{Bi-Zn}$ ,  $\text{Pb-Ga}$ ,  $\text{Bi-Ga}$ .

В [37] изучалась критическая опалесценция в расплавах  $\text{Bi-Zn}$ ,  $\text{Pb-Ga}$ ,  $\text{Bi-Ga}$  при облучении нейтронами с длиной волны  $\lambda = 5,3 \text{ \AA}$  в области значений  $\xi \leq 0,047; 0,068; 0,185$  соответственно. Экспериментально находилась квазиупругая часть спектра рассеяния, которая связана с поперечным сечением концентрационных флуктуаций. Как и ожидалось, площадь квазиупругого пика растет с уменьшением  $q$  и  $\xi$ . На рис. 18 в качестве примера показана зависимость обратной величины интенсивности рассеяния  $I(q)^{-1}$  от  $q^2$  ( $q \approx 2k \sin \frac{\theta}{2}$ ) для минимальной и максимальной температур системы  $\text{Bi-Ga}$  (для промежуточных температур результаты подобны). Линейность графиков дает возможность определять  $I(0)$  ( $q = 0$ ) при различных температурах (рис. 18б). Следовательно, можно записать

$$\begin{aligned} I(0) &\propto |T - T_c|^{-\gamma} \\ \xi &\propto |T - T_c|^{-\nu} \end{aligned} \quad (7)$$

Для всех систем  $\gamma \approx 1$ ,  $\nu \approx 0,5$ , что соответствует классическим значениям. Авторы обратили внимание, что ширина квазиупругого пика  $\Delta \omega$  практически оставалась неизменной. Поскольку теоретически при  $T \rightarrow T_0$ ,  $D \rightarrow 0$  и  $\Delta \omega \rightarrow 0$  авторы заключили, что изменение  $\Delta \omega$  находилось за пределами экспериментального разрешения.

Существование значительных концентрационных неоднородностей в широкой закритической области ( $\xi \leq 0,2$ ) в данных системах подтверждается и другими исследованиями [50, 51]. Поэтому авторы [37] были убеждены, что более точные измерения должны привести к значениям критических показателей  $\gamma$  и  $\nu$ , отвечающим модельным

теориям (см. выше). Подобные надежды могут и не оправдаться, поскольку авторы не учитывали возможность образования в сплавах каких-либо "статистических неоднородностей", связанных дальнедействующими силами. Не исключено, что именно по этой причине поведение рассматриваемых металлических расплавов оказалось вилгологичным поведению жидкокристаллической мезофазы при переходе изотропная фаза-нematic [36]. В этом случае температурная зависимость интенсивности рассеяния описывается формулой (7) со значениями  $\gamma = 1$  и  $\nu = 0,5$ , а поляризационные характеристики рассеяния согласуются с вычисленными для случая беспорядочно расположенных вилгоотропных областей. Автор [36] применял критерий Гинзбурга [38] для анализа упомянутого перехода в жидкокристаллической мезофазе:

$$\epsilon < \left(\frac{\lambda}{16\pi}\right)^2 \left(\frac{k_B}{\Delta C_p \cdot d^3}\right)^2 \left(\frac{d}{\xi_0}\right)^6 \equiv \epsilon_{кр}$$

$d$  - мезатомное расстояние,  $\xi_0$  - длина когерентности или корреляционная длина  $\xi$  при  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta C_p$  - скачок теплоемкости в теории Ландау. Для структурных фазовых переходов  $(k_B/\Delta C_p \cdot d^3) \sim 1$  и  $\xi_0$  определяет ширину критической области. При  $\xi_0 = d$   $\epsilon_{кр} \sim 4 \cdot 10^{-3}$  и резко уменьшается по мере возрастания  $\xi_0$ . Положив, что  $\xi_0$  может быть связана с длиной молекулы в жидкокристаллической мезофазе, тогда  $2d/\xi_0 > 5$  и теория Ландау оказывается применимой почти во всей температурной области. В металлических расплавах протяженность единичных мицеллярных ассоциатов находится в пределах 10-20А, поэтому найденные в [37] значения  $\gamma$  и  $\nu$  соответствуют классическим.

Более строгий анализ должен учитывать влияние концентрации мицеллярных ассоциатов и характера их взаимодействия на поведение системы. Например, мицеллярные расплавы околокритического состава можно уподобить сильно концентрированным растворам полимеров, когда формируется система сильно переплетенных цепей. Строгий теоретический результат здесь, как оказалось, не соответствовал ожидаемому [40]: в плотной системе переплетенных цепей каждую цепь можно считать гауссовой и идеальной, а поведение системы описывается классическими показателями  $\gamma$  и  $\nu$ . Такой результат остается справедливым и для простых мицеллярных и для простых мицеллярных микроэмульсий. Недавно в [54,55] изучалось пове-

денне двухкомпонентных мицеллярных растворов в широкой температурной области ( $\xi \leq 0,1$ ) около точки помутнения. Авторы [54] измеряли температурную зависимость интенсивности рассеянного света водных растворов веществ, молекулы которых самопроизвольно ассоциируются в форме мицелл. Поперечное сечение рассеяния возрастает по мере приближения к  $T_0$ , что объясняется с возрастанием числа агрегации молекул. Полученные значения показателей соответствуют классическим:  $\gamma = 0,97 \pm 0,05$  и  $\nu = 0,53 \pm 0,05$ . При этом  $\xi_0$  равно  $20 \pm 5 \text{ \AA}$  — величина того же порядка, что и радиус мицеллы и на порядок больше величины, характерной для простых флюидов.

Как мы уже видели, аналогичное поведение было установлено и для систем Bi-Sa, Pb-Sa, Bi-Zn. Однако нельзя рассчитывать на широкую общность данного результата. Следует помнить, что свойства мицеллярных микроэмульсий существенно зависят от состава, что обусловлено удивительной способностью мицеллы сольватизировать различные примеси. Для трехкомпонентной микроэмульсии в работе [41] показатель  $\gamma$  в интервале  $\xi \leq 0,07$  оказался равным  $1,22 \pm 0,05$ , а  $\nu$  принимает значения  $0,75 \pm 0,05$  в однофазной и  $0,68 \pm 0,08$  в верхней двухфазной области. Исследуя пятикомпонентную микроэмульсию, авторы [42] обнаружили, что показатели  $\gamma$  и  $\nu$  имеют в два раза большие значения:  $\gamma = 2,24$  и  $\nu = 1,13$ . Авторы отметили, что рассматриваемая микроэмульсионная система проявляет сильную опалесценцию при значениях  $\xi$  на порядок больших, чем для простых жидкостей. (Диаметр дисперсий в данной системе —  $50-100 \text{ \AA}$ ). Там не менее важнейшее соотношение гипотезы подобия  $\gamma = 2\nu$  и здесь выполняется в пределах неизбежных погрешностей. Поэтому авторы заключают, что несмотря на сложность изученных микроэмульсий, их поведение в сравнительно большой температурной области около точки помутнения подобно критическому для классических бинарных смесей. Смысл подобия, с учетом постоянства размеров дисперсий, заключается, по мнению авторов, в отражении скоррелированного движения многих индивидуальных "частиц", когда  $T \rightarrow T_0$ .

б) Система Ba-Cd. Высота купола несмешиваемости 13К, ширина основания  $\sim 50$  ат.%,  $T_0 \sim 568$  К. В результате измерения давления паров в интервале температур на 300К выше  $T_0$  было установлено, что изотермы активности имеют большое положительное отклонение от законов Рауля, указывая на сильные сегрегационные тенденции [42].



Температурная зависимость вязкости, термического расширения, электропроводности также подтверждают склонность к сегрегации в этих расплавах. Обстоятельное исследование расплавов рентгенографическими и ультразвуковыми методами [44] непосредственно подтвердило существование концентрационных неоднородностей при температурах, превышающих критическую не менее чем на 145К. В области составов 20-80 ат. %  $\text{Cu}$  структурный фактор  $S_{\text{Cu}}(q)$ , соответствующий флуктуациям концентрации, во всю выше значений для идеальных растворов со статистически равномерным распределением атомов ( $\approx C_A \cdot C_B$ ) и обнаруживает острый пик для расплавов критического состава с превышением идеального значения в 3500 раз. Между поведением  $S_{\text{Cu}}(0)$  и активностью атомов компонентов имеется хорошая корреляция во всей концентрационной области. Температурная зависимость  $\chi$  и  $I(q)$  для сплава критического состава может быть описана показателями  $\nu = 0,565$  и  $\gamma = 1,142$ . Однако более точная оценка приводит к разделению всей температурной области на две части, перекрывающиеся при  $\xi \approx 8 \cdot 10^{-3}$ . В области  $\xi < 8 \cdot 10^{-3}$   $\gamma = 1,185$ ,  $\nu = 0,615$ , а в области  $\xi > 8 \cdot 10^{-3}$   $\gamma = 1,06$  и  $\nu = 0,51$ .

в) Система Pb-Cu. Высота купола  $\sim 50\text{K}$ , ширина основания  $\sim 50$  ат.%.  $T_0 \approx 1250\text{K}$ . В [45] методом нейтронной дифракции определены структурные факторы и парные корреляционные функции пяти жидких растворов системы Pb-Cu (10, 35, 65, 80, 85 ат. % Cu,  $\xi \leq 0,08$ ). В богатых свинцом и медью растворах расстояния между ближайшими соседями соответствует таковому в почти чистых Pb и Cu. В интервале составов не менее 35-65 ат. % меди в отличие от статистически равномерного распределения атомов существуют области, состоящие преимущественно из однотипных атомов, поэтому расплав в промежуточной точной области рассматривается вторыми как состоящий из трех структурных составляющих. К первой и второй структурным составляющим авторы относят области, обогащенные свинцом и медью, где преобладают корреляции между атомами Pb-Pb и Cu-Cu, соответственно. К третьей структурной составляющей относятся области, где атомы Pb и Cu распределены статистически неравномерно, что означает равнозначность межатомных корреляций типа Pb-Pb, Cu-Cu и Pb-Cu. В сплаве, содержащем 65 ат. % меди, интенсивность рассеяния в малоугловой области резко возрастает.

г) Система Li-Na. Высота купола  $\approx 200\text{K}$ , ширина основания

88 ат.%, область "микрорасплавления" показана на рис. 6.

В однофазной области растворов системы  $Li-Na$  при температурах, на  $145K$  ( $\epsilon \approx 0,18$ ) превышающих критическую, преимущественное расположение одноименных атомов в пределах первой координационной сферы отвечает значительным и размер концентрационных неоднородностей медленно изменяется с температурой [46, 47].

В области температур  $1,03 \cdot 10^{-4} < \epsilon < 1,5 \cdot 10^{-2}$  значения критических показателей  $\chi$  и  $\chi'$  оказываются равными  $1,296 \pm 0,061$  и  $0,655 \pm 0,030$ ; для  $2 \cdot 10^{-2} < \epsilon < 0,176$ ,  $\chi$  и  $\chi'$  имеют величину  $\sim 1,1$  и  $\sim 0,57$ .

д) Система  $Ga-Te$ . Структура расплавов изучалась рентгенографическим методом при температурах (850K и 875K) и ниже (675K) критической [48]. На околоне пика когерентного рассеяния выявлен побочный максимум, совпадающий с положением такого же максимума для чистого теллура. Это указывает на существование в расплавах микрорегионов с "собственной" структурой компонентов. Наряду с такими областями существуют и области со среднестатистическим распределением атомов. Авторы заключили, что наиболее приемлемой моделью структуры ближнего порядка расплавов (возле  $50$  ат.%) является "квазиэвтектическая". С повышением температуры начинается постепенное перемешивание "квазиэвтектических группировок", приводящее к образованию раствора со среднестатистическим распределением атомов.

е) Система  $Al-In$ . [49]. Методом малоугловой рентгеновской дифракции было установлено, что расплавы  $Al-In$  при температуре на  $20K$  выше бинадиала, состоят из матрицы со статистическим распределением атомов и двумя сортами шероховатых сегрегационных областей диаметром  $\sim 10A$ . Одна из них содержит только  $Al$ -, другая - только  $In$ -атомы. Изменение объемной концентрации  $\phi_i$  областей любого сорта может достигать от  $20$  до  $80$  объемных %.

Значения "диаметров" концентрационных неоднородностей в изученных системах возле критической области представлены в табл. 3.

Прямую информацию о статических и динамических свойствах системы дает ультразвуковые измерения. Распространение УЗВ в закритической области бинарных смесей имеет свои особенности [10, 52].

Таблица 3

Система	$z, \lambda$	Источник
<i>Al-Sn</i>	10	[36]
<i>Al-In</i>	10	[49]
<i>Bi-Sa</i>	13	[50-51]
<i>Bi-Zn</i>	10	[37]
<i>Ga-Pb</i>	15	[45]
<i>Li-Na</i>	8-10	[46-47]

1. В отличие от однокомпонентных систем, скорость звука (при нулевой частоте) по мере приближения к  $T_0$  не испытывает разрыва и не падает до нуля.

2. Аномально большое затухание существует в широком концентрационном интервале и при достаточно удаленных от  $T_0$  температурах - порядка 10-20К в молекулярных, 100К и более - в металлических смесях.

Несмотря на вполне отчетливый фазовый переход, в бинарных жидкостях, в отличие от однокомпонентных жидкостей, никогда не наблюдается критической температурной зависимости скорости звука. Например, в системе *Cd-Sa* [45] скорость звука не обнаруживает критических эффектов в области гомогенного расплава выше  $T_0=568\text{K}$ , хотя поведенческие температурного коэффициента скорости звука в области температур до 670К указывает на происходящие в расплаве структурные изменения. Автор [53] утверждает, что критическое поведение скорости звука должно наблюдаться при сравнительно более низких, чем обычно применяемые, частотах. Однако хорошо известно, что дисперсия скорости звука в жидкостях очень мала и ее значения в килогерцевом и мегагерцевом диапазонах можно считать равными низкочастотному пределу.

Для объяснения аномально большого затухания УЗВ вблизи критической области сначала предполагалась, что флуктуации плотности или концентрации, ответственные за критическую опалесценцию в видимом свете, могут действовать как рассеивающие центры и для звуковых волн. Поскольку размеры отдельных кластеров, определенные экспериментально по светорассеянию (критической опалесценции) имеют порядок длины волны видимого света

( $0,5 \cdot 10^{-6}$  м), стали подвергать, что ощутимый вклад рассеяния в потери связан с наличием корреляций между флуктуациями плотности или состава в смежных объемах, причем корреляционная длина должна иметь порядок длины звуковой волны. Однако, возмущения, вносимые звуковой волной, могут быть существенными лишь в непосредственной близости от критической точки ( $\Delta T \sim 10^{-3} K$ ). Все попытки проанализировать детали механизма, посредством которого флуктуации концентрации обуславливают аномально большое критическое поглощение звука, приводят к коэффициенту поглощения, который значительно меньше экспериментального. Достаточно хорошее согласие теории с экспериментом получается, только приняв аномально большое изменение пространственной протяженности концентрационных флуктуаций, вызванное звуковыми волнами. Поэтому Эггельстаф заключает [10], что объяснения рассматриваемого явления еще не найдено. Причины этого может заключаться в том, что во всех теориях бинарные жидкости выше  $T_c$  считаются однородной средой. По-видимому, это не всегда так. В [24] для молекулярной микроэмульсии типа в/м было установлено существенное изменение коэффициента поглощения ультразвука в зависимости от концентрации, что обусловлено рядом структурных переходов в рассматриваемой системе (рис.19). Аналогичные эффекты можно ожидать и в металлических расплавах.

Таким образом, диаграммы состояния двойных металлических систем, рассмотренные в [1] и данной работе, имеют хорошо определяемые температурно-концентрационные интервалы в жидкой однофазной области, где расплавы находятся в состоянии ближнего расслоивания. По ряду признаков (пороговая концентрация формирования, эффективный размер, температурная область стабильности, термодинамическая устойчивость) процесс образования концентрационных неоднородностей в металлических системах напоминает мицеллообразование в молекулярных растворах. Установление природы ассоциатива, имея в виду чрезвычайную сольбилизирующую способность мицелл, имеет принципиально важное значение, в частности, в связи с проблемами рафинирования и модифицирования металлических расплавов.

Возможные механизмы образования концентрационных неоднородностей будут рассмотрены в следующем сообщении.

Авторы благодарны проф. Попелю С.И. за критическое обсуждение рассмотренных вопросов.

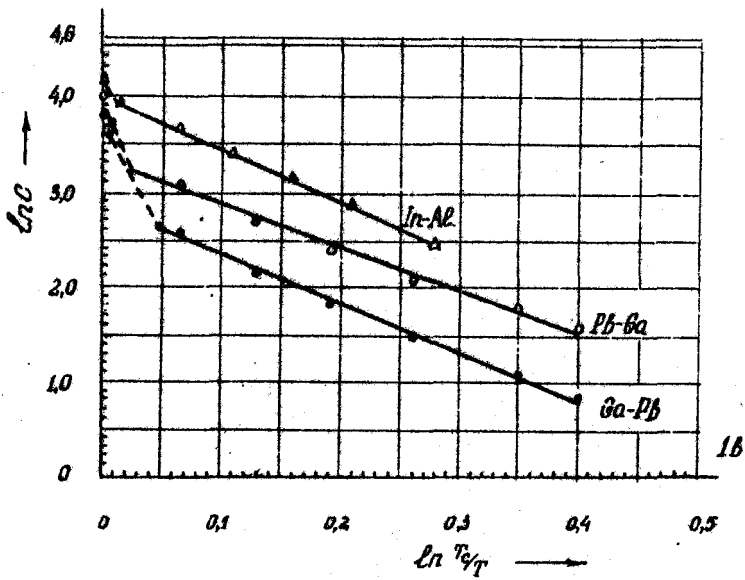
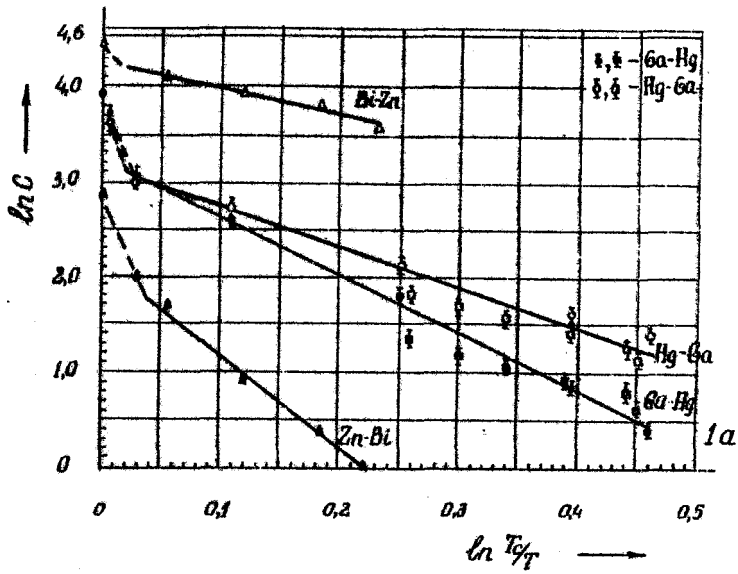
1. Корчагин А.И., Александров К.С. Смешиваемость неогнеченных жидко-металлических растворов. I. Феноменологический анализ линии ликвидус в простых бинарных системах. Препринт № 213Ф, Ин-т физики СО АН СССР, Красноярск, 1982.
2. Ребиндер П.А., Щукин В.Д., Федосеева Н.П., Кочанов Л.А. Об условиях образования стабильных эмульсий в системе парафин-оксикинолин вблизи критической области смещения. ДАН СССР, 1969, т.189, №1, с.123.
3. Пригожин И.И., Дефей Р., Химическая термодинамика. Наука, Новосибирск, 1966.
4. Sengers L., Liquids and gases: controversies about the continuity of states. *Physica*, 1979, 98A, 3, p.363.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Наука, М., 1964.
6. Cox J.D., Herington E.F., The coexistence curve in liquid-liquid binary systems. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, v.52, 7-8, p.926.
7. Rice O.K. General consideration of critical phenomena. *J.Phys. Colloid. Chem.*, 1950, v54, 9, p.1293.
8. Stein A., Allen G.F. An analysis of coexistence curve data for several binary liquid mixtures near their critical points. *J.Phys. Chem. Ref. Data*, 1973, v2, 3, p.443.
9. Greer S.C. Coexistence curve at liquid-liquid critical points: Ising exponents and extended scaling. *Phys. Rev.*, 1976, v14, no.5, p.1770.
10. Эгелстаф П., Ринг Дж. Экспериментальные данные в критической области. Сб. Физика простых жидкостей. Под ред. Темперли Г., Роулинсона Дж. Мир, М., 1973, с.231.
11. Mints D.J. Liquid-liquid solubility and critical phenomena in binary mixtures. *CALPHA*, 1979, v3, no.4, p.259.
12. Okajima K., Sakao H., Equilibria between the two immiscible liquid phase in the Zn-Bi system. *Trans. Jap. Inst. Metals*, 1980, v21, no.4, p.226.
13. Okajima K., Sakao H., Study on the equilibria between two immiscible liquid phase in the zinc-bismuth system-activities in molten Zn-Bi alloys. *Trans. Jap. Inst. Metals*, 1981, v22, no.5, p.347.

14. Ребиндер П.А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Наука, М., 1978.
15. Корчаткин А.И., Александров К.С. Определение составляющих растворимости в двойных системах. Известия СО АН СССР, сер.хим.н., 1979, в.5, с.44.
16. Walker J.S., Vause C.A. Theory of closed-loop phase diagrams in binary fluid mixtures.  
Phys. Letter., 1980, A79, no.5-6, p.421.
17. Meijering J.L. Thermodynamic analysis and synthesis of phase diagrams.  
Physika, 1981, BC103, no.1, p.123.
18. Майер Дж., Гешперт-Майер М. Статистическая механика, ИЛ, М., 1952.
19. Адамсон А., Физическая химия поверхностей. Мир, М., 1979.
20. Сб.: Мицеллообразование, сольubilization и микроэмульсии. Под ред. К.Миттел, Мир, М., 1980.
21. Клейтон В., Эмульсии и их техническое применение. ИЛ, М., 1960
22. Прико Л.М. Мицеллообразование, сольubilization и микроэмульсии. В [20], с.32.
23. Сб.: Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. Под ред.Садыхова А.С., Фуко Г.И., Фан, Ташкент, 1977.
24. Babaro B., Mallapragade F., Wanderlingh F., Ultrasonic attenuation in microemulsions and structural transitions.  
Phys. Lett., 1979, A70, no.5-6, p.497.
25. Зейман Дж. Модель беспорядка. Мир, М., 1982, с.44.
26. Гельд П.В. и др. Влияние ближнего порядка на физические свойства твердых и жидких металлов. Сб.: Физико-химические основы производства стали. Металлургия, М., 1979.
27. Tanje Y., Nakagawa Y., Saito Y., Nishinaka, anomalous thermodynamic properties of iron-nickel (f.c.c.) alloys.  
Phys. State solidi, 1979, v56, no.2, p.513.
28. Binder K., Percolation effect in the kinetics of phase separation.  
Solid State Commun., 1980, v34, no.3, p.191.
29. Иoffee И.В. К теории фазового перехода в эмульсии. Письма ЖТФ, 1982, т.6, №8, с.505.
30. Скriveren Л.Е. Равновесные биконтинуальные структуры, в [20], с.548.

31. Sengers L., How close its "Close to the critical point"?  
Perspect. Statist. phys., M.B. Green Mem. vol., Amsterdam, 1981.
32. Greer S.C., Moldover M.R. Thermodynamic anomalies at critical points of fluids.  
Ann. Rev. Phys. Chem., 1981, v32, p.253.
33. Гинзбург В.А., Левянок А.П., Собынин А.А. Рассеяние света вблизи точек фазового перехода в твердом теле. УЧН, 1980, т.130, в.4, с.615.
34. Паташинский А.З., Покровский В.А. Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука, М., 1975.
35. Ма Ш. Современная теория критических явлений. Мир, М., 1980.
36. де Жен П. Физика ионных кристаллов. Мир, М., 1977.
37. Wignall G.D., Egelstaff P.A., Critical opalescence in binary liquid metal mixtures. I. Temperatures dependence.  
J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.), 1968, ser.2, v1, no.1, p.1080.
38. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о фазовых переходах второго рода и микроскопическая теория сегнетоэлектриков. ФТТ, 1980, т.11, в.9, с.2031.
39. Dobashi T., Nakata M., Kaneko M., Coexistence curve of polystyrene in methyl - cyclohexane.  
J. Chem. Phys., 1980, v72, no.12, p.6685
40. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. Мир, М., 1980.
41. Huang J.S., Kim M.W., Critical behavior of microemulsion.  
Phys. Rev. Lett., 1981, v47, no.20, p.1462.
42. Dorsnow R., Buzzaccarini F., Bunton G., Nicoly D., Critical-like behavior observed for a five-component microemulsion.  
Phys. Rev. Lett., 1981, v47, no.18, p.1336.
43. Herman G., Bek R., Steeb S., Structure of Cd-Ga melts. Part I: x-ray high-angle scattering and ultrasonic measurements.  
Z. Naturforsch., 1980, A35, no.9, p.930.
44. Herman G., Bek R., Steeb S. Structure of Cd-Ga melts. Part II. x-ray small-angle scattering.  
Z. Naturforsch., 1980, A35, no.9, p.945.
45. Lampater P., Steeb S., Structure factor of liquid Cu-Pb alloys by neutron diffraction.  
Z. Naturforsch., 1980, A35, no.11, p.1178.
46. Wu E.S., Brumberger H., Critical small-angle X-ray scattering of the liquid sodium-lithium system.  
Phys. Letters., 1975 v43A, no.6, p.475.

47. Kupperberg H., Knoll W., Short rang order in liquid Li-Na alloys.  
Z. Naturforsch, 1977, v32A, no.12, p.1374.
48. Мудрый С.И. Микронеоднородное строение расплавленных металлических расплавов системы Ga-Tl. ЖФХ, 1979, т.53, в.5, с.1306.
49. Hoehler J., Steeb S., structure of Al-In melts by means of X-ray wide angle diffraction.  
Z. Naturforsch, 1975, A30, no.6-7, p.771.
50. Тсухиya Y., Tamaki S., Tachibana K., Neutron diffraction on liquid binary alloys with miscibility gaps.  
IAERI, 1978, M., no.8009, p.98.
51. Попова Л.И., Попель С.И., Мясенников Ю.И. Электронографическое исследование строения расплавов системы галлий-висмут. ЖФХ, 1981, т.55, №7, с.1754.
52. Гарланд К. Ультразвуковые исследования фазовых переходов и критических точек. Сб.: Физическая акустика. Под ред. Мэсона, Мир, М., 1974.
53. Ferrel R., Bhattacharjee J.E., Dynamical universality and critical sound velocity in a binary liquid.  
Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1981, v24, no.7, p.4095.
54. Corti M., V.DigIorgio. Critical behavior of a micellar solution.  
Phys. Rev. Lett., 1980, v45, n 13, p.1045.
55. Corti M., V.DigIorgio. Micellar properties and critical fluctuations in aqueous of nonionic amphiphiles.  
J.Phys. Chem., 1981, v85, N10, p.1442.





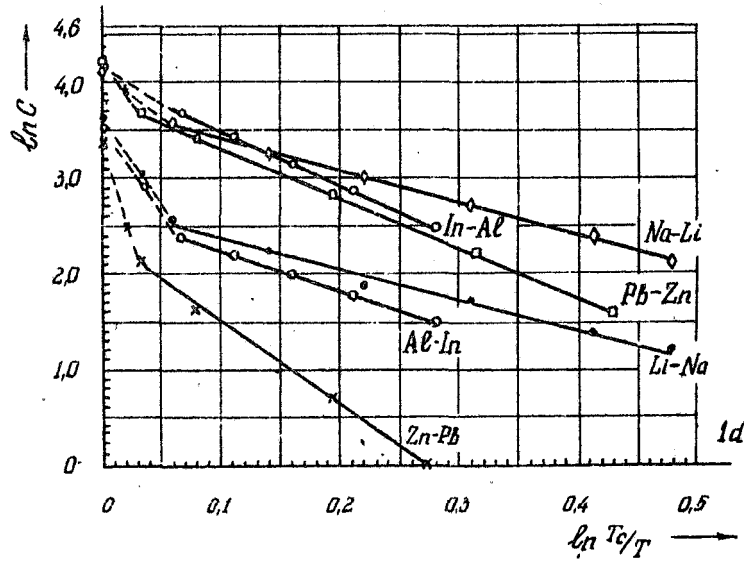
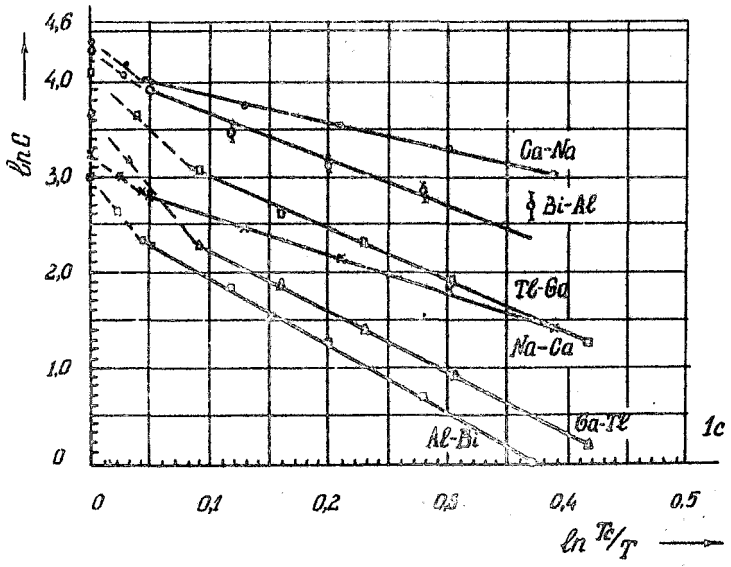


Рис. 1 a, b, c, d.

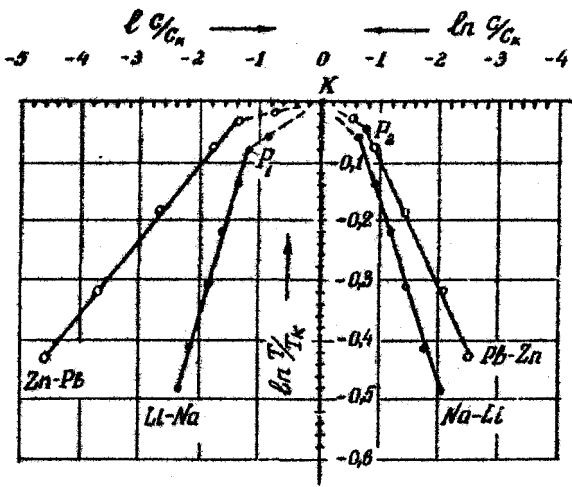


Рис 2 форма куполов несмешиваемости с переходными точками  $P_1$ ,  $P_2$  на кривых сосуществования.

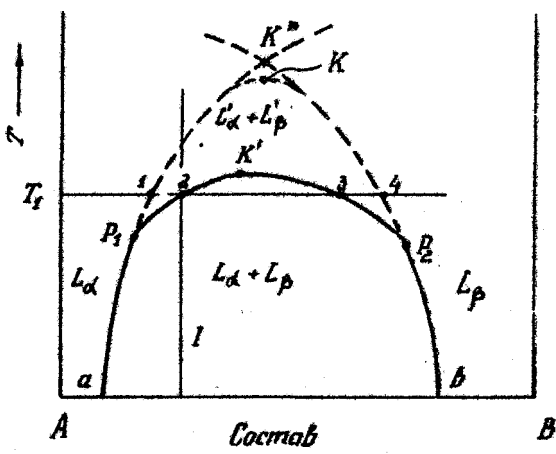


Рис 3  $aK^*$ ,  $bK^*$  - кривые равновесия статистических растворов,  
 $P_1K'$ ,  $P_2K'$  - кривые равновесия растворов с концентрационными неоднородностями.

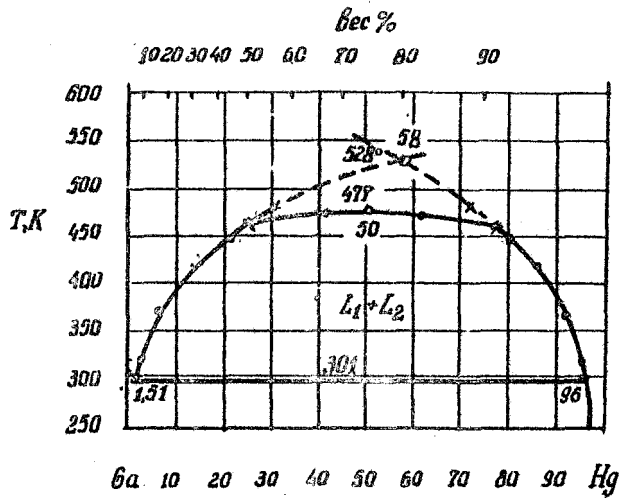


Рис 4 Система Ga-Hg ат%

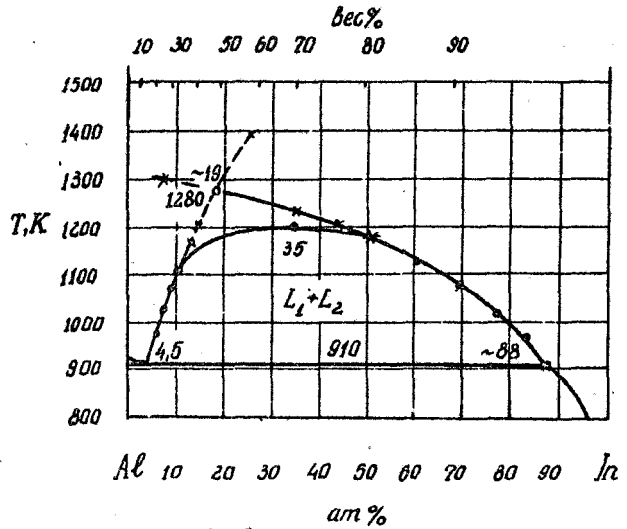


Рис 5 Система Al-In ат%

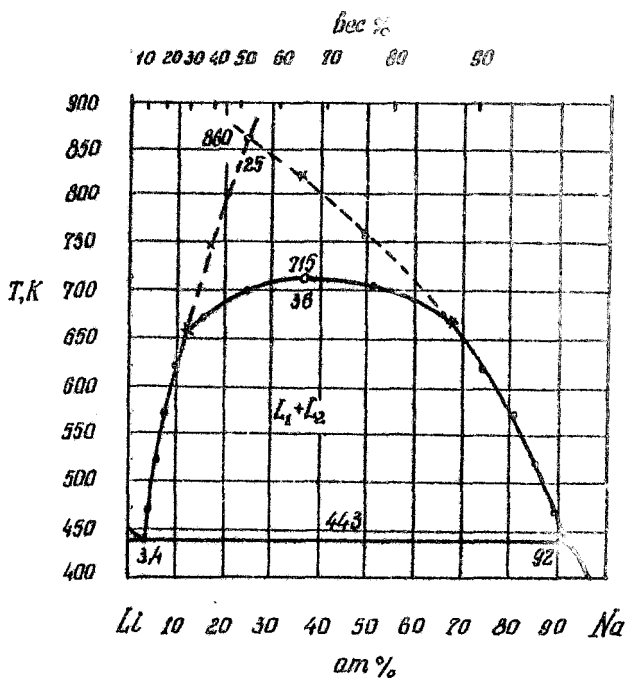


Рис. 6 Система Li-Na

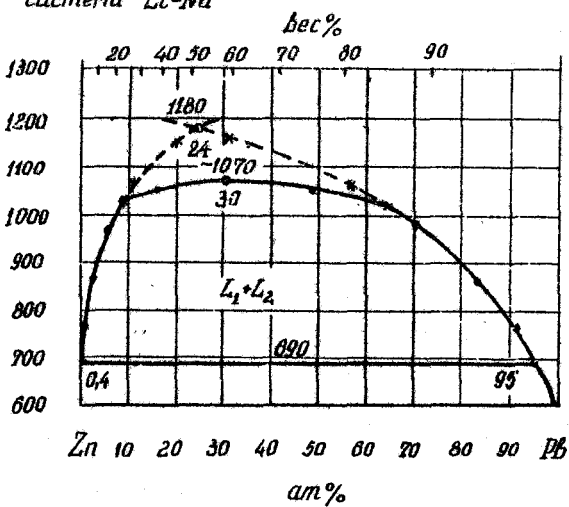


Рис. 7 Система Zn-Pb

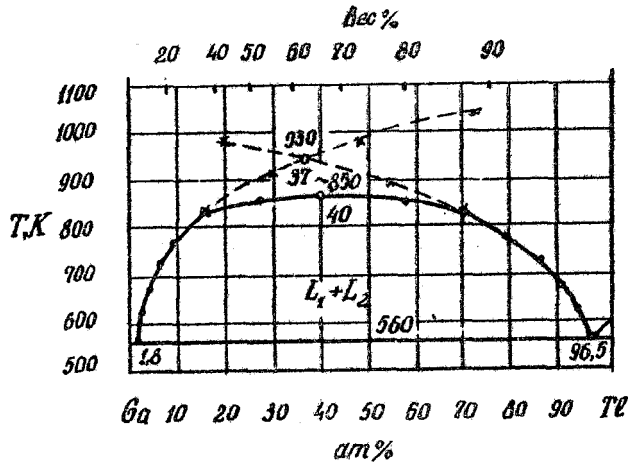


Рис. 8 Система Ga-Te

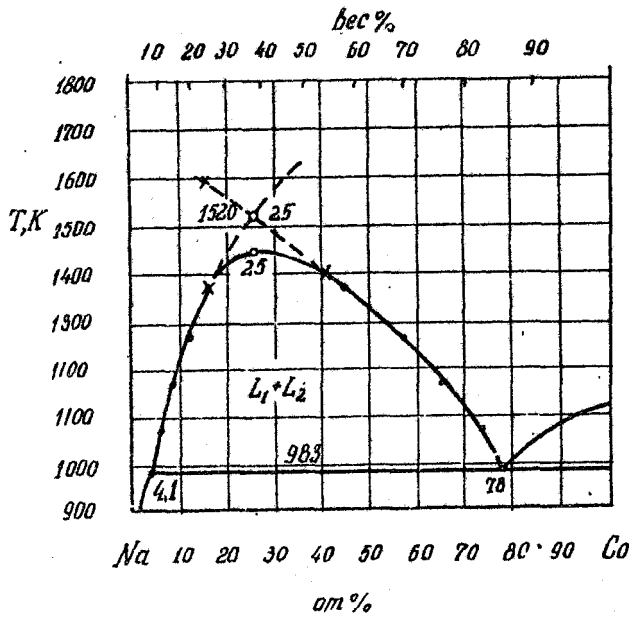


Рис. 9 Система Na-Ga

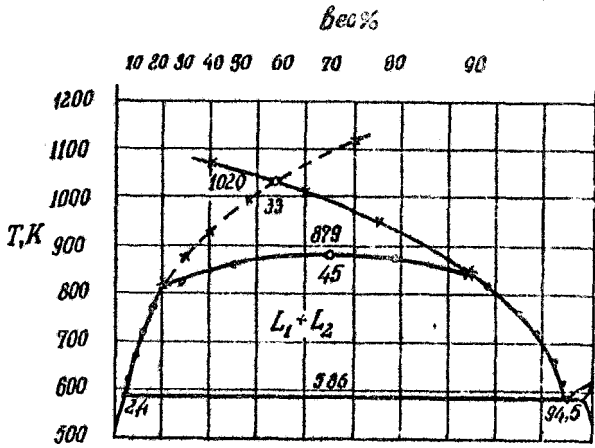


Рис. 10. Система Ga-Pb  
at. %

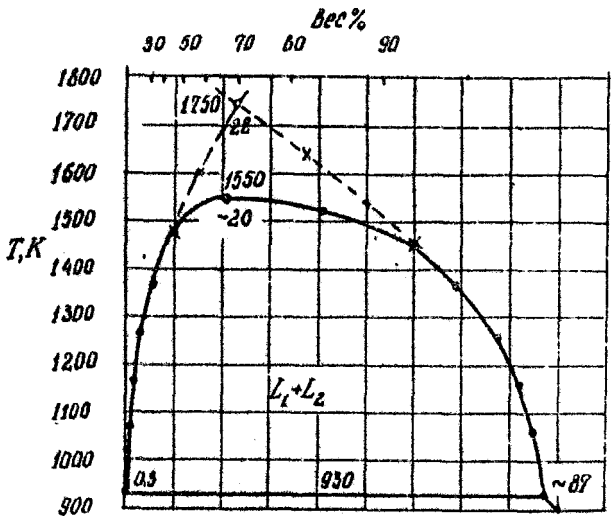


Рис. 11 Система Al-Bi  
at. %

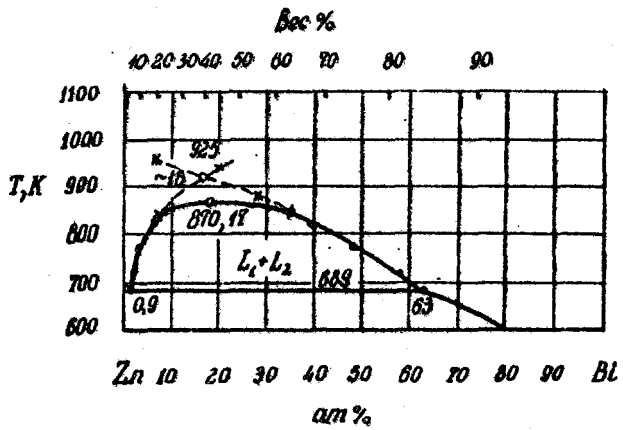


Рис 12 Система  $Zn-Bi$

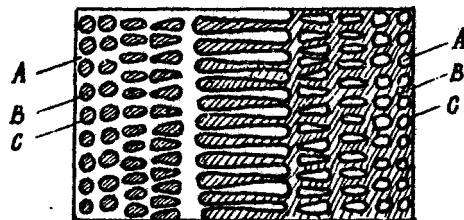


Рис 13 Схема обращения эмульсии,  
 А-водная фаза, В-масляная фаза,  
 С- адсорбированная пленка ПАВ, [2:1].



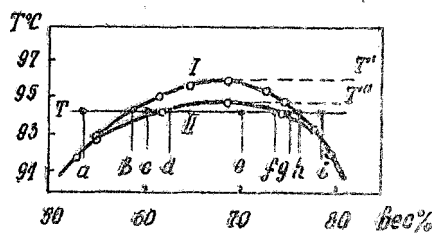


Рис 14 Область растворимости системы парафин-8-оксихинолин. По оси абсцисс- концентрация оксихинолина, [ 2 ] .

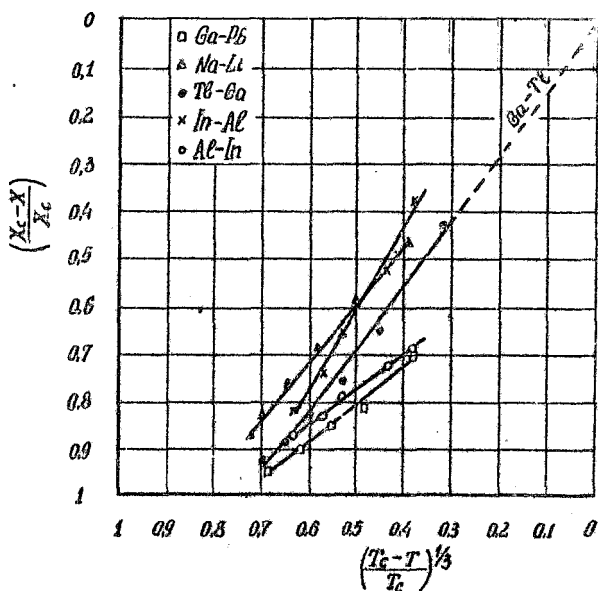


Рис 15 Участки кривых сосуществования до точек перехода  $P_1, P_2$  на рис. 3

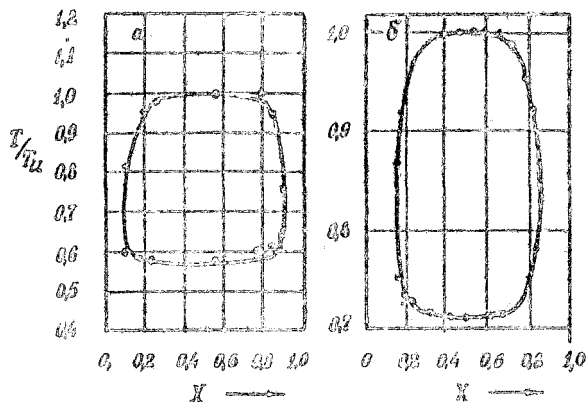


Рис. 16 Фазовые диаграммы состояния с загнутой областью несмешиваемости в системах:  
 а- glycerol + benzylethylamine  
 б- glycerol + *m*-toluidine [16]

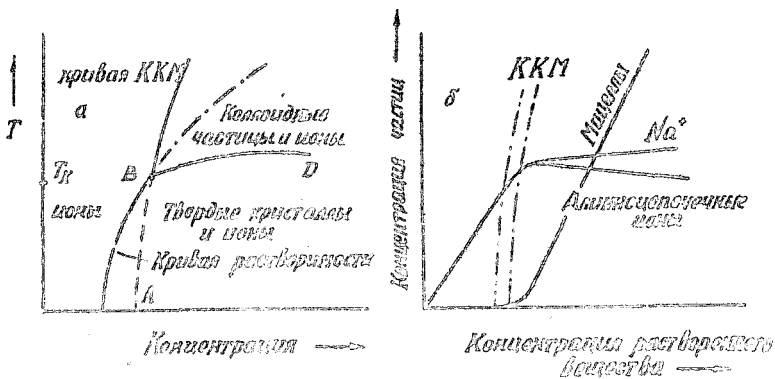


Рис. 17 Трехкомпонентная диаграмма состояния коллоидного электролита (а) и концентрации в нем отдельных частиц (б). [16]

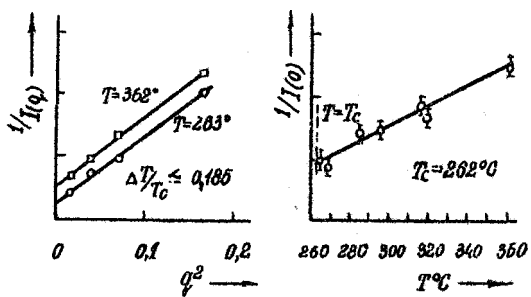


Рис. 18 Зависимость обратной интенсивности рассеяния от  $q$  ( $\approx 2k \sin \frac{\theta}{2}$ ) и  $T$ , расплав Вг-Вд критического состава. [57].

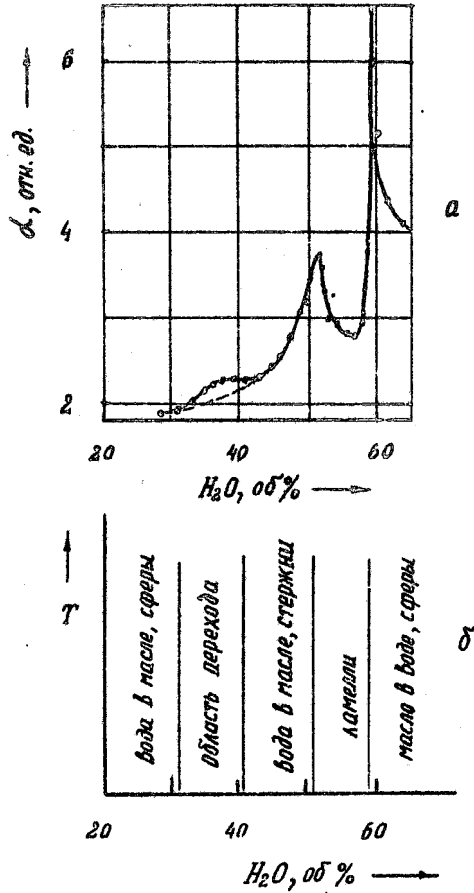


Рис.19 а-поглощение ультразвука в зависимости от концентрации воды при 25 °С и  $f=15\text{МГц}$ . б-схема фазовой диаграммы микровмульсии, [24].

Ответственный за выпуск Карчагин А.И.

Подписано к печати 31. III. 85 АИО2085

Усл.печ.л. 2.0 Тираж 200, Заказ # 283

Формат бумаги бесплатно

Отпечатано на ротационте ИФ СО АН СССР  
660036, Красноярск-36, Академгородок