

*На правах рукописи*



Дышекова Аминат Хусеновна

**МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОГО СВИНЦА С  
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ РАЗЛИЧНЫХ  
ОРИЕНТАЦИЙ И ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КВАРЦА И ОКСИДОВ  
ЖЕЛЕЗА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Нальчик 2020

Работа выполнена на кафедре электроники и информационных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова».

**Научный руководитель:** **Кармоков Ахмед Мацевич,**  
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», (г. Нальчик), профессор кафедры электроники и информационных технологий

**Официальные оппоненты:** **Козаков Алексей Титович,**  
доктор физико-математических наук, профессор, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, (г. Ростов-на-Дону), профессор кафедры физики твердого тела, заведующий лабораторией физики поверхности

**Хасанов Асламбек Идрисович,**  
кандидат физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Чеченский государственный университет» (г. Грозный), доцент, заведующий кафедрой физической электроники

**Ведущая организация:** ФГБУН Дагестанский федеральный исследовательский центр Российской академии наук (г. Махачкала)

Защита состоится «15» декабря 2020 года в 16 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.076.02, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и на сайте <http://diser.kbsu.ru>.

Автореферат разослан « 9 » октября 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д. 212.076.02

А.А. Ахкубеков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Процессы смачивания и растекания на межфазных границах конденсированных сред играют важную роль при разработке технологических процессов, связанных с границей раздела фаз, например, для жидких теплоносителей в циркуляционном контуре энергетических установок.

Межфазное взаимодействие на границе раздела двух разнородных веществ зависит от характеристик контактируемых фаз и может изменяться при изменении свойств одного из компонентов. Эффекты на границе раздела двух фаз также чувствительны к примесям и к физическому состоянию поверхности, например, шероховатости, дислокациям, структурным изменениям поверхности и др. Однако экспериментальное исследование современными методами электронной и ионной спектроскопии процессов, происходящих на закрытых межфазных границах, таких как контакт двух конденсированных фаз (например, твердая – жидкая), является, по меньшей мере, трудной задачей.

Классическим методом исследования межмолекулярных взаимодействий твердой подложки с жидким веществом до настоящего времени является метод лежащей капли. Что же касается теории, то лишь спустя два столетия после первых работ Юнга и Лапласа, некоторые фундаментальные проблемы капиллярности начинают решаться.

На практике находит широкое применение особо чистый свинец и его сплавы в качестве тяжелых жидкометаллических теплоносителей в атомных реакторах на быстрых нейтронах. Для получения металлов особой чистоты часто используют в качестве адсорбентов добавки солей и щелочей. В связи с этим изучение закономерности взаимодействия свинца с названными адсорбентами представляет научный и практический интерес.

**Степень разработанности темы исследования.** Экспериментальные исследования влияния структурных изменений подложки в результате фазового перехода или при изменении ретикулярной плотности являются весьма сложной задачей, так как они в большинстве случаев сопровождаются незначительными изменениями энергетических параметров межфазной границы или отсутствием изменений. В настоящей работе методом лежащей капли исследовано влияние кристаллографической ориентации щелочно-галогенидных монокристаллов, а также реконструкции структуры кристаллов кварца и оксидов железа в результате фазового перехода на краевой угол смачивания этих кристаллов расплавом свинца. Рассчитаны энергетические характеристики межфазного слоя указанных систем.

**Целью настоящей работы является** исследование влияния ориентационной зависимости монокристаллов и фазового перехода в подложке на свойства межфазной границы кристалла с расплавом свинца.

Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Модернизация экспериментальной установки для измерения температурной зависимости краевого угла смачивания в контролируемых термодинамических условиях.

2. Изучение влияния кристаллографической ориентации монокристаллов хлорида натрия, хлорида калия и бромида калия на краевой угол смачивания их расплавом свинца.

3. Построение политерм межфазного натяжения и работы адгезии границы раздела монокристалл – расплав свинца для указанных подложек.

4. Исследование влияния фазового перехода подложки на краевой угол смачивания и межфазные свойства в системах монокристалл кварца – расплав свинца и оксид железа – расплав свинца.

#### **Научная новизна полученных результатов**

1. Установлены температурные зависимости краевого угла смачивания расплавом свинца монокристаллических подложек хлоридов натрия и калия и бромида калия.

2. Установлено влияние кристаллографической ориентации на величину краевого угла смачивания расплавом свинца хлоридов натрия и калия и бромида калия, а также характер изменения температурных зависимостей межфазного натяжения и работы адгезии для этих систем.

3. Установлено влияние фазового перехода подложки монокристаллического кварца на краевой угол смачивания свинцом, а также характер изменения температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела фаз для этой системы.

4. Изучено влияние фазового перехода в пленках оксидов железа на поверхностях армко-железа и конструкционной стали ЭИ852.

#### **Практическая значимость результатов**

Полученные экспериментальные данные по политермам смачивания галогенидов щелочных металлов могут быть использованы в технологии очистки свинца.

Полученные результаты по влиянию фазового перехода кварца на работу адгезии свинца можно использовать для металлизации кварца.

Результаты исследования влияния фазового перехода в оксидах железа на поверхности конструкционной стали ЭИ852 на краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работу адгезии свинца, можно использовать в атомной энергетике.

Результаты работы используются в учебном процессе, в частности, в преподавании дисциплин Физическая химия материалов и процессов электронной техники и Физика конденсированного состояния.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Экспериментальные результаты температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом подложек щелочно-галогенидных монокристаллов NaCl, KCl и KBr.

2. Влияние кристаллографической ориентации на краевой угол смачивания расплавом свинца монокристаллов NaCl, KCl и KBr и на энергетические характеристики межфазной границы.

3. Влияние фазового перехода в монокристалле кварца на температурные зависимости межфазного натяжения, работы адгезии и краевого угла смачивания кварца расплавом свинца.

4. Влияние фазового перехода в оксидах железа на поверхности армо-железа и конструкционной стали ЭИ852 на краевой угол смачивания свинцом, а также результаты расчетов межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела фаз.

**Степень достоверности результатов** диссертационной работы подтверждается воспроизведением результатов при повторении экспериментов в одних и тех же условиях, применением теоретически обоснованных методов расчета межфазных характеристик границы раздела диэлектрик – расплав свинца, а также согласием экспериментальных данных с расчетными данными других авторов.

**Личный вклад автора** подтверждается рядом научных результатов, последовательно изложенных в данной работе. Научная новизна исследования просматривается как в самом его содержании, так и в последующей системе конкретных выводов. Цели и задачи исследования сформулированы совместно с научным руководителем профессором А.М. Кармоковым, который принимал участие в выборе объектов исследования и обсуждении полученных результатов.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2005); II Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ» (Нальчик, 2006); I форуме молодых ученых Юга России и I Всероссийской конференции молодых ученых «Наука и устойчивое развитие» (Нальчик, 2007); Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника» (Нальчик, 2008); XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008); III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2010); Межотраслевом семинаре «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах «Теплофизика-2010» (Обнинск, 2010); VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», (Москва, 2011); VI, VIII и X Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014, 2016, 2018).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 20 работ, из них 7 – в рецензируемых научных изданиях Высшей Аттестационной Комиссии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Одна работа проиндексирована международными системами цитирования Scopus и Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и выводов. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 52 рисунка и список литературы из 151 наименования.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дается обоснование актуальности темы, формулируются цель и задачи диссертационной работы, описывается научная и практическая ценность полученных результатов.

**В первой главе** анализируются литературные данные по изучению межфазных характеристик на границе раздела двух сред при фазовом переходе, а также ориентационная зависимость поверхностного натяжения металлических и солевых систем на границе с собственным расплавом.

**Во второй главе** описывается экспериментальная установка, а также методика подготовки и исследования образцов. Установка для измерения краевого угла смачивания по методу лежащей капли состоит из следующих элементов: вакуумного поста с рабочей камерой, высокотемпературной измерительной ячейки с радиационным нагревателем, фотографической системы, блока питания нагревателя и регулятора температуры. Хромель-алюмелевая термопара имеет тепловой контакт с исследуемой подложкой. Температура изотермической выдержки контролируется с точностью  $\sim 1$  °К от комнатной температуры до 1173 °К. В камере предусмотрена система контролируемого напуска газа. По диаметру цилиндрической вакуумной камеры горизонтально вварены два фланца для окон, через которые производится освещение и фотографирование образца. Окна выполнены из плоского оптического кварца. Вакуумная камера оснащена водяной охлаждающей рубашкой. Конструкция ячейки позволяет производить юстировку подложки. Профиль капли фотографируется цифровой фотокамерой через специальную оптическую трубу. Полученные изображения профилей капель обрабатываются на компьютере программой Corel Draw.

После откачки вакуумной камеры до давления  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па в камеру напускается инертный газ. В процессе исследования подложка нагревается до температуры плавления свинца (600 °К), после чего вся система выдерживается до термодинамического равновесия при данной температуре ( $\sim 20$  минут). Профиль капли на подложке фотографируется по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Результаты измерения обрабатываются методом наименьших квадратов, и ошибка измерения составляет не более 2 %.

Методами рентгеноструктурного, рентгенофазового и атомно-абсорбционного анализа, атомно-силовой спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии контролировался состав, структура и морфология исследованных поверхностей.

**В третьей главе** представлены результаты исследования межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галогенидными кристаллами NaCl,

KCl и KBr, а также влияние их кристаллографической ориентации на величину краевого угла смачивания.

С целью изучения влияния примесей, содержащихся в свинце на характеристики межфазной границы, использовался свинец марок С0 и С0000. Измерение краевого угла смачивания монокристалла KBr свинцом осуществлялось в вакууме и в среде гелия при давлении ~ 50 кПа, а KCl и NaCl – только в вакууме. Температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом марок С0000 и С0 подложек хлоридов натрия и калия, а также бромида калия представлены на рисунке 1.

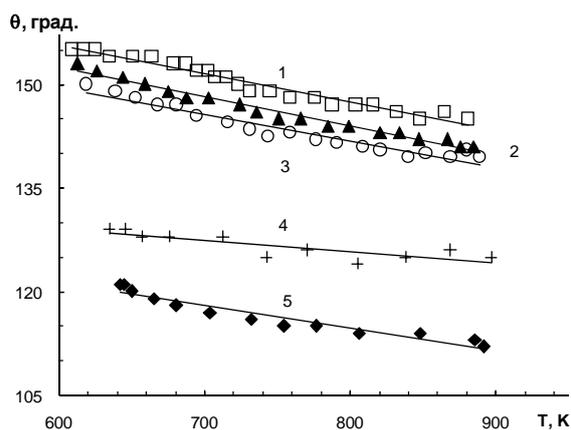


Рисунок 1 – Температурные зависимости краевого угла смачивания: 1 – Pb (С0000) – KBr, гелий; 2 – Pb (С0000) – KCl, вакуум; 3 – Pb (С0000) – KBr, вакуум; 4 – Pb (С0000) – NaCl, вакуум; 5 – Pb(С0) – NaCl, вакуум

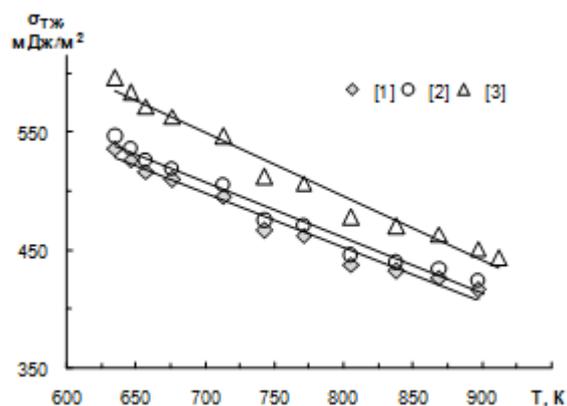


Рисунок 2 – Температурная зависимость межфазного натяжения системы NaCl – Pb, рассчитанная с использованием литературных данных  $\sigma_{жг}$  авторов: [1], [2] и [3]

Из рисунка видно, что при прочих равных условиях краевой угол смачивания твердых галогенидов щелочных металлов уменьшается в ряду KCl, KBr, NaCl. Кроме этого для кристалла NaCl с увеличением концентрации примеси в свинце (переход от С0000 к С0) краевой угол смачивания уменьшается, а температурная зависимость этого угла становится круче. Отмеченные уменьшения краевого угла происходят, по-видимому, за счет взаимодействия примесей в свинце с солевой подложкой, а взаимодействие примесей в свинце с рассмотренными солями более вероятно для случая NaCl. Из рисунка также видно, что температурная зависимость краевого угла смачивания в вакууме ниже, чем в среде гелия, что, по-видимому, связано с классом чистоты гелия. При этом температурный коэффициент краевого угла смачивания практически совпадает.

При повышении температуры выше 900°K в вакууме наблюдается испарение исследуемых материалов. Можно считать, что значения краевого угла выше этих температур получены в неравновесных условиях. В связи с этим, последующие эксперименты во всех исследуемых системах проводились в среде аргона до температуры ~ 1000 К.

Температурная зависимость поверхностного натяжения хлорида натрия определяется уравнением вида:

$$\sigma_{NaCl} = 114,1 - 0,323(T - T_{пл}).$$

Межфазное натяжение в системе NaCl – Pb рассчитывалось по формуле Юнга. Результаты представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, значения межфазного натяжения  $\sigma_{ТЖ}$  с использованием данных разных авторов несколько различаются. Очевидно, это связано со степенью чистоты эксперимента, так как измерения поверхностного натяжения свинца, проведенные в сверхвысоком вакууме, дают результаты, превышают аналогичные значения в среднем вакууме.

Аналогично этому с использованием литературных данных по температурной зависимости поверхностного натяжения свинца сделаны расчеты для монокристаллов KBr и KCl (рисунок 3).

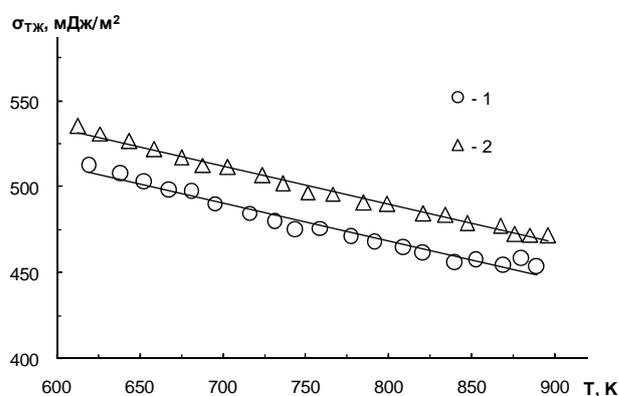


Рисунок 3 – Температурная зависимость межфазного натяжения систем: 1 – KBr – Pb, 2 – KCl – Pb

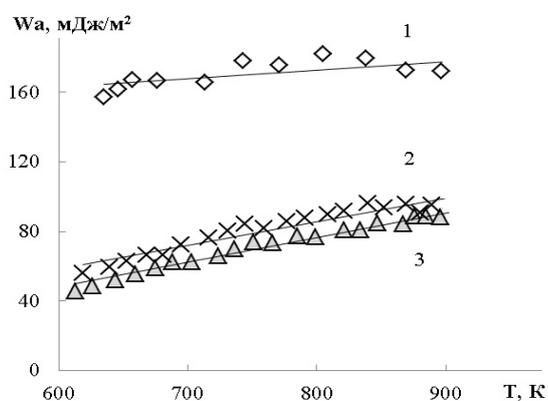


Рисунок 4 – Температурная зависимость работы адгезии свинца к монокристаллам: 1 – NaCl, 2 – KBr, 3 – KCl

Температурные коэффициенты межфазного натяжения для монокристаллов KCl и KBr практически совпадают. Полученные зависимости аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{KCl} = 663,1 - 0,215(T - T_{пл}) \text{ и } \sigma_{KBr} = 644,1 - 0,218(T - T_{пл}).$$

С использованием полученных данных краевого угла смачивания и поверхностного натяжения свинца произведена оценка работы адгезии  $W_a$  (рисунок 4) по уравнению Дюпре–Юнга.

Работа адгезии свинца к хлориду натрия превосходит соответствующие величины для других солей примерно в 3 раза и возрастает при увеличении концентрации примесей в свинце.

Исследование физико-химических процессов протекающих на границе жидкого свинца с отдельными компонентами солевого расплава показало, что для хлорида натрия это взаимодействие проявляется в большей степени. Была изучена температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом подложки хлорида натрия трех кристаллографических ориентаций: (100), (110) и (111).

На рисунке 5 представлена температурная зависимость краевого угла смачивания хлорида натрия кристаллографической ориентации (100), (110) и (111) расплавом свинца.

Видно, что с увеличением температуры, углы смачивания  $\theta$  понижаются. Наименьшее значение краевого угла смачивания наблюдается для грани (100), хотя во всех случаях имеет место несмачивание.

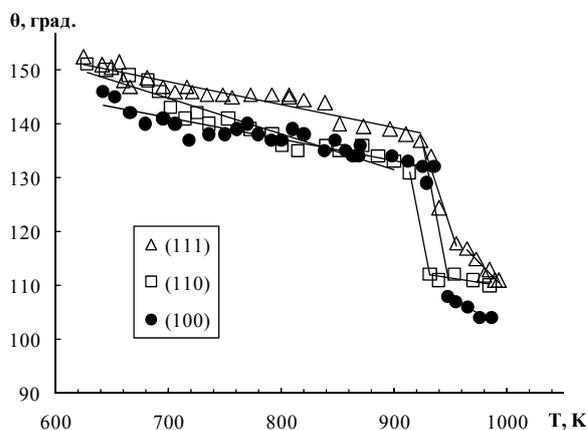


Рисунок 5 – Температурные зависимости краевого угла смачивания NaCl различных кристаллографических ориентаций свинцом в среде аргона

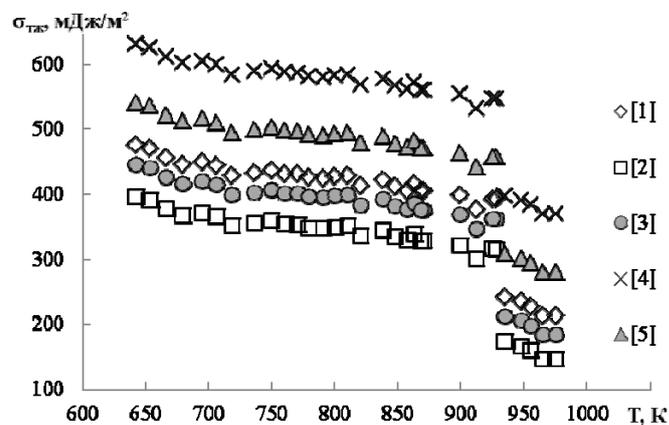


Рисунок 6 – Температурная зависимость межфазного натяжения на границе NaCl (100) – Pb, рассчитанные с использованием значения  $\sigma_{TG}$  авторов: 1 – [4]; 2 – [5]; 3 – [6]; 4 – [7]

Температурная зависимость межфазного натяжения системы NaCl (100) – Pb, представлена на рисунке 6. Значения межфазного натяжения, рассчитанные по данным поверхностного натяжения  $\sigma_{TG}$  разных авторов, испытывают разброс более чем в два раза. Это связано с выбором метода расчета поверхностной энергии хлорида натрия в твердом состоянии, т.к. экспериментальных данных о поверхностном натяжении и поверхностной энергии для щелочно-галогидных кристаллов в литературе очень мало.

Используя экспериментально полученные значения краевого угла смачивания и литературные данные поверхностного натяжения ионных кристаллов, рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии на границе жидкий свинец – NaCl ориентации (100), (110) и (111).

Ориентационная зависимость межфазного натяжения границы раздела хлорид натрия – свинец представлена на рисунке 7. Межфазное натяжение в системе натрий хлор – свинец возрастает в ряду (100), (110) и (111), причем, значения для разных граней отличаются примерно в 3 раза.

На рисунке 8 представлена температурная зависимость работы адгезии свинца к грани (100) хлорида натрия. Для граней (110) и (111) значения работы адгезии практически совпадают со значениями для (100).

Подготовка образцов монокристаллов хлорида калия и исследование их ориентационной зависимости проводилось по той же методике, что и для хлорида натрия. Полученные результаты представлены на рисунке 9.

Ход кривой температурной зависимости краевого угла смачивания подложек хлорида калия для разных граней имеет одинаковый вид. Значение краевого угла смачивания для плоскости (100) немного меньше, чем для плоскостей (110) и (111), и это различие больше погрешности измерения, составляющей  $\sim 2\%$ .

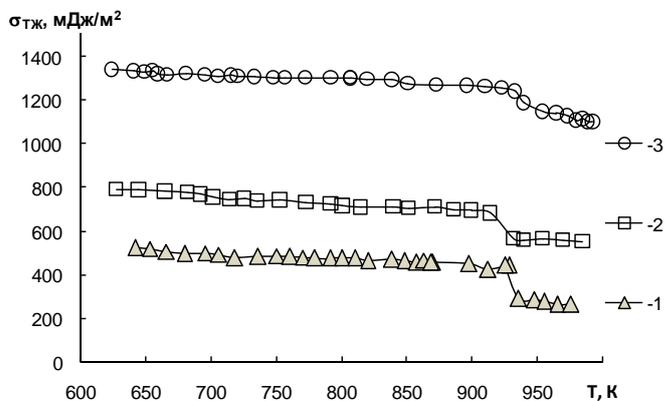


Рисунок 7 – Ориентационная зависимость межфазного натяжения на границе NaCl – Pb: 1 – (100); 2 – (110); 3– (111)

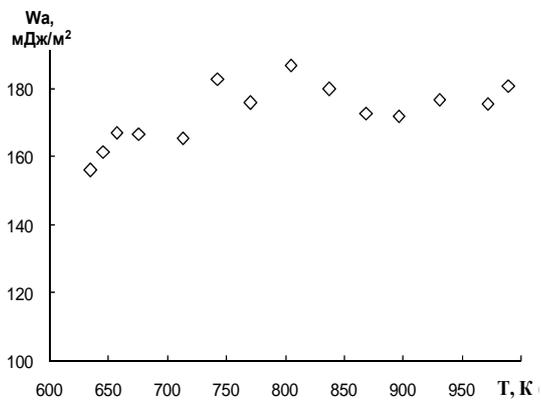


Рисунок 8 – Зависимость работы адгезии в системе NaCl – Pb от температуры

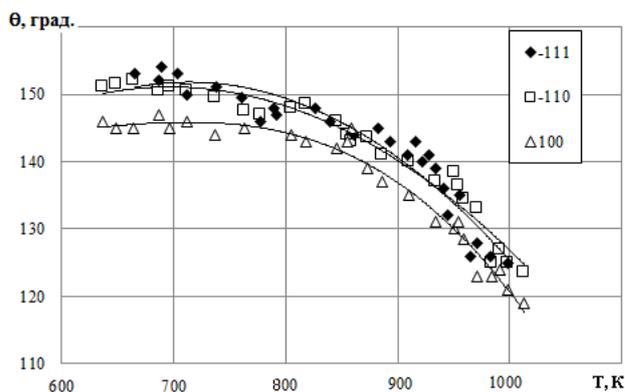


Рисунок 9 – Температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом хлорида калия различных кристаллографических ориентаций

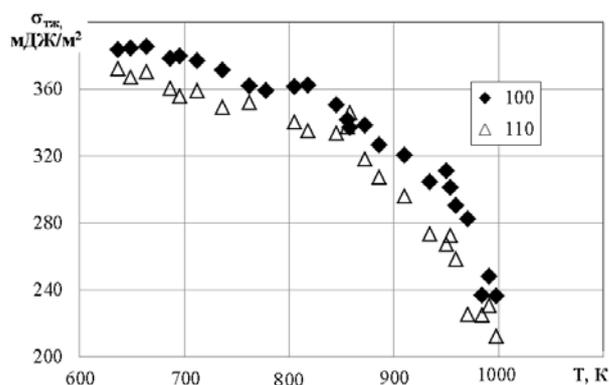


Рисунок 10 – Температурные зависимости межфазного натяжения хлорида калия кристаллографических ориентаций (100) и (110) расплавом свинца

В виду отсутствия экспериментально полученных значений поверхностного натяжения грани (111) хлорида калия, расчет межфазного натяжения проведен для граней (100) и (110) (рисунок 10). Как видно, значения межфазного натяжения для этих граней различаются незначительно.

С использованием экспериментальных значений краевого угла смачивания для плоскостей (100), (110) и (111) в системе хлорид калия – свинец по формуле Дюпре–Юнга рассчитана работа адгезии (рисунок 11).

Методика подготовки образцов и исследования межфазного взаимодействия в системе бромид калия – свинец аналогичны хлоридам натрия и

калия. Однако в данной системе не наблюдается ориентационная зависимость краевого угла смачивания.

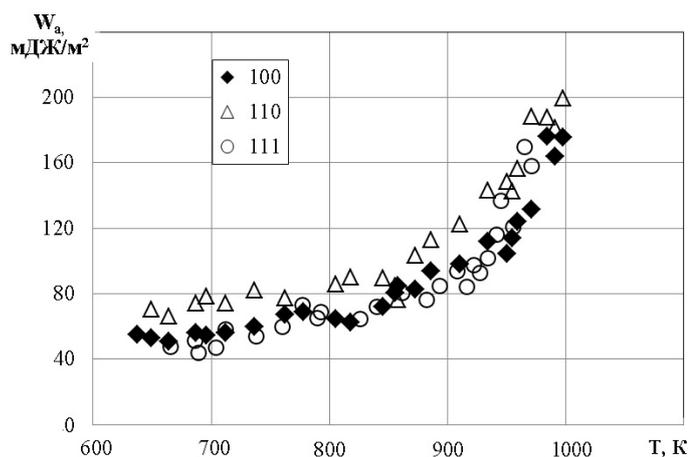


Рисунок 11 – Температурная зависимость работы адгезии в системе хлорид калия – свинец

Полученные значения межфазных характеристик для разных кристаллографических ориентаций практически совпадают, и различия находятся в пределах ошибки измерения.

**В четвертой** главе представлены результаты исследования краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии при взаимодействии жидкого свинца с поверхностями монокристалла кварца и оксидов железа при фазовых переходах в подложке. Оксид железа специально формируется на поверхности конструкционной стали применяемой в ядерных реакторах.

К оксидам, испытывающим структурные фазовые превращения, относятся соединения железа с кислородом. Наиболее распространенные модификации это оксид двухвалентного железа – FeO, оксид трехвалентного железа – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и оксид железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Железо и стали на основе железа, хрома и других элементов (марки стали Т91, ЭП-753, ЭИ 852, ЭК-173 и другие) используются в качестве конструкционных материалов в активной зоне атомных энергетических реакторов. К этим сталям предъявляют высокие требования по коррозионной стойкости. Существенное влияние может оказать изменение свойств оксидной пленки на рабочей поверхности, контактирующей с жидким теплоносителем в процессе нагрева и охлаждения. Поэтому межфазное взаимодействие на границе раздела жидкого свинца и сплавов на его основе со сталью циркуляционного контура и железом является важной задачей.

Соединение Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре 900 К имеет фазовый переход α→β, который протекает без изменения энтальпии (ΔH = 0), но при этом кубическая решетка перестраивается в орторомбическую. Модификация Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет два фазовых перехода: первый фазовый переход α → β протекает при 950 К с изменением энтальпии на величину ΔH=0,67 кДж/моль. При этом ромбоэдрическая кристаллическая решетка перестраивается в кубическую β. Второй фазовый переход β → γ происходит при 1040–1050 К без изменения

энтальпии, и кристаллическая решетка в обеих фазах имеет кубическую сингонию.

Экспериментальные исследования температурной зависимости краевого угла смачивания проводились на специально окисленных образцах армко-железа и реакторной стали ЭИ852. Окисление проводилось в среде кислорода при температуре 873 К в течении 20 мин. Состав полученных пленок контролировался методом рентгенофазового анализа. На поверхности армко-железа обнаружены оксидные фазы  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Фазовый анализ окисленных образцов из стали ЭИ852 показал содержание только одной фазы  $Fe_2O_3$ .

В соответствии с методикой, описанной во второй главе, исследовано влияние фазового перехода в слоях оксидов на армко-железе и стали ЭИ852 на краевой угол смачивания этих оксидов расплавом свинца. Полученная температурная зависимость краевого угла смачивания представлена на рисунках 12 и 13 и сравнивается с результатами других авторов.

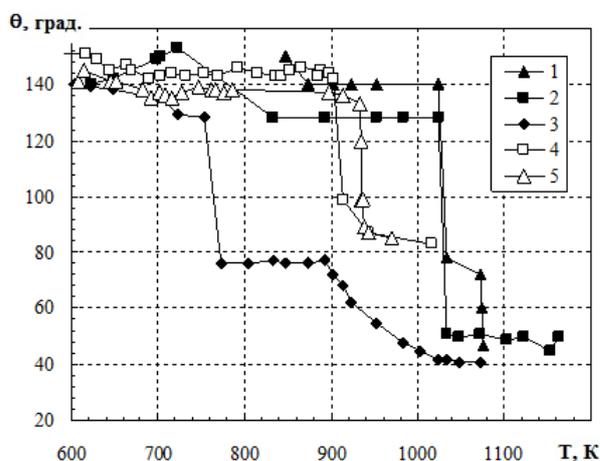


Рисунок 12 – Зависимости краевых углов смачивания железа расплавом свинца в средах: 1 – He технической чистоты; 2 – He очищенный; 3 – смесь He- $H_2$  и оксидов железа, 4 – Ar; 5 – вакуум (1, 2, 3 – [8])

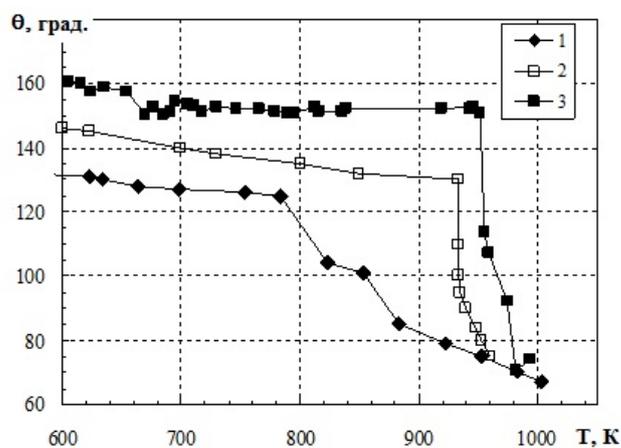


Рисунок 13 – Температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности реакторных сталей: 1 – ЭП-753 [9], 2 – ЭК-173 [10], 3 – ЭИ852

На рисунке 12 представлены температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности чистого железа в трех различных средах: He технически чистый, очищенный He и смесь He+8 об. %  $H_2$  [8]. Здесь же представлены результаты наших измерений краевого угла смачивания окисленной поверхности железа чистым свинцом (99,92 % Pb) в среде аргона высокой чистоты при давлении в камере  $2 \cdot 10^{-1}$  мм рт.ст. и в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт.ст. Сравнение наших результатов с результатами [8], показывает, что в низкотемпературной области они имеют близкие значения. С повышением температуры кривые расходятся в зависимости от атмосферы в рабочей камере. Кривые 1 и 2 претерпевают скачок при температуре, близкой к температуре фазового перехода в  $Fe_2O_3$   $\beta \rightarrow \gamma$  1040–1050 К. Следует ожидать, что на поверхности железа в указанных атмосферах образуются оксиды железа. Ход кривой, полученной в смеси гелия с водород (кривая 3) отличается от

первых двух. Участок кривой (723–873 К) соответствует температурам доокисления  $Fe_3O_4$  до  $Fe_2O_3$  в среде кислорода. Кроме того, присутствие водорода, вероятно, способствует восстановлению жидкого свинца. Результаты исследования температурной зависимости краевого угла смачивания жидким свинцом окисленной поверхности армко-железа в среде аргона и в вакууме, показывают совпадение хода кривых до 900–950 К. При этих температурах наблюдаются фазовые переходы  $\alpha \rightarrow \beta$  в соединениях  $Fe_3O_4$  (900 К) и  $\alpha \rightarrow \beta$   $Fe_2O_3$  (950 К).

Результаты аналогичных исследований для реакторных сталей представлены на рисунке 13. Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали ЭП-753 жидким свинцом (кривая 1) получена в вакууме  $1 \cdot 10^{-2}$  Па. На кривой 2 температура, при которой происходит резкие уменьшения краевых углов смачивания, близка к температуре фазового перехода оксида железа  $Fe_2O_3$ , который может образоваться на поверхности стали ЭК-173 в процессе нагрева. На специально окисленной поверхности стали ЭИ852 с содержанием на поверхности  $Fe_2O_3$  наблюдался скачок краевого угла смачивания при температуре 950 К, соответствующей фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  этого оксида.

Из полученных результатов следует, что краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей армко-железа и реакторной стали ЭИ852 становится меньше 90 градусов при температурах выше фазовых переходов оксидов. В процессе эксплуатации реактора для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура, покрытой слоем оксидов железа, следует ограничивать температуру теплоносителя, не допуская уменьшения краевого угла смачивания ниже 90 градусов (порог смачивания).

По экспериментальным значениям температурной зависимости краевого угла смачивания, рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии границ раздела оксидов на армко-железе и на стали ЭИ852 со свинцом (рис. 14, 15).

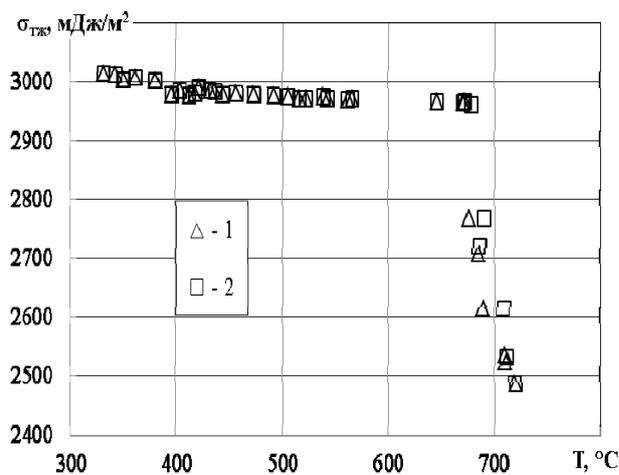


Рисунок 14 – Температурная зависимость межфазного натяжения жидкого свинца на границе с оксидами железа: 1 – армко-железо; 2 – сталь ЭИ852

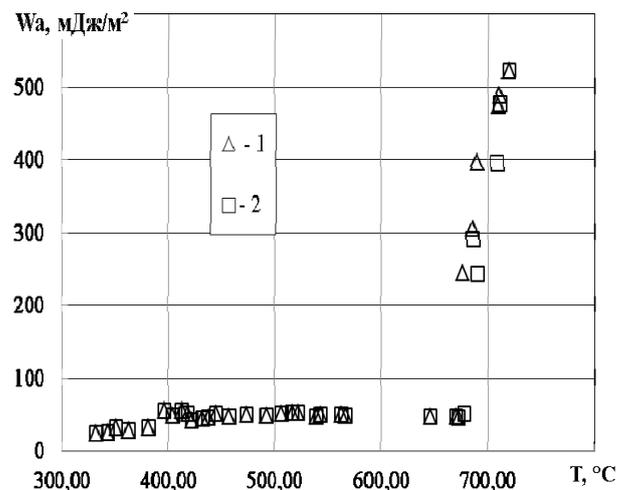


Рисунок 15 – Температурная зависимость работы адгезии в системе  $Pb-Fe_2O_3$  на армко-железе (1) и на стали ЭИ852 (2)

В расчетах мы использовали значение поверхностной энергии  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , усредненное по всем граням и равное  $2600 \text{ мДж/м}^2$ .

Результаты исследования температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии жидким свинцом окисленной поверхности армко-железа показывают резкие изменения при температуре  $\sim 949 \text{ К}$ . При этой температуре наблюдается фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $950 \text{ К}$ ), что связано с изменением параметров решетки подложки при фазовом переходе.

Следующим веществом, претерпевающим фазовое превращение, является монокристаллический кварц, который имеет несколько модификаций в твердом состоянии. Однако в изучаемом температурном интервале наибольшее изменение энтальпии ( $\Delta H=630 \text{ Дж/моль}$ ) соответствует фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $846 \text{ К}$ ), который был выбран для дальнейшего исследования влияния фазового перехода подложки на краевой угол смачивания. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров, а связи  $\text{Si-O}$  не разрушаются. В качестве монокристаллических подложек в экспериментах использовались кристаллы кварцевых резонаторов для радиотехники.

Измерения краевого угла смачивания монокристалла кварца расплавом свинца проводили при температурах от  $600$  до  $1000 \text{ К}$  в среде аргона при давлении  $\sim 1 \text{ кПа}$ , что выше упругости паров свинца при этих температурах. Измерения краевого угла проводились через  $5\text{--}10$  градусов. Результаты измерений представлены на рисунке 16.

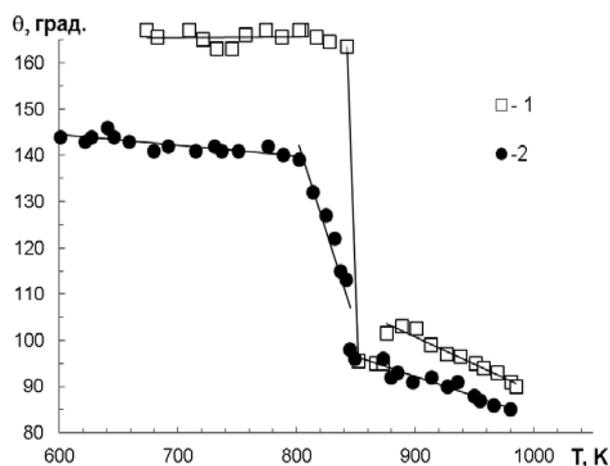


Рисунок 16 – Температурная зависимость краевого угла  $\theta$  смачивания свинцом кварцевой подложки:

1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев

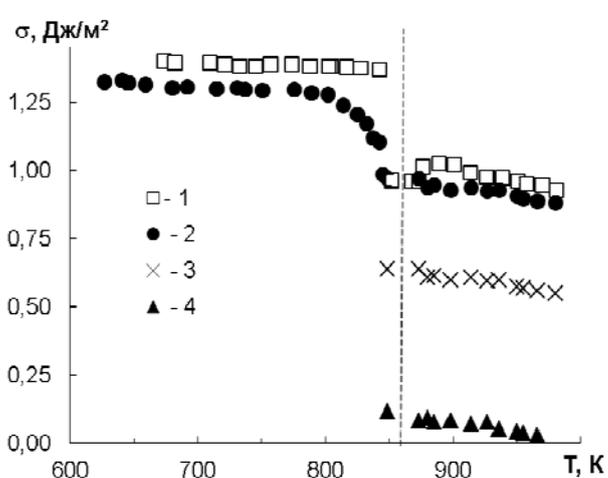


Рисунок 17 – Температурная зависимость межфазного натяжения системы кварц–свинец: 1 – первый нагрев, 2 – второй нагрев; литературные данные с учетом изменения поверхностного натяжения  $\beta$ -фазы кварца: 3 – [11], 4 – [12]

Из рисунка видно, что ход кривой краевого угла смачивания при первом нагреве испытывает скачкообразное снижение при температуре 843–853 К, что совпадает с температурой фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  в кварце. Величина скачка краевого угла смачивания при фазовом переходе в подложке составляет 70 градусов. Измерения при повторном нагреве той же подложки показывают снижение краевого угла смачивания в температурной области  $\alpha$ -фазы на  $\sim 25$  градусов. При этом во всем интервале температур исследования поверхностное натяжение свинца не имеет особых точек. Поэтому можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки.

С использованием экспериментальных данных температурной зависимости краевого угла смачивания, в системе кварц – свинец рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии. Ввиду отсутствия достоверных литературных данных по температурной зависимости поверхностного натяжения монокристаллического кварца в расчетах использовалось значение  $\sigma = 350 \text{ мДж/м}^2$  [11] при комнатной температуре, а при температуре 1473 К  $\sigma = 68 \text{ мДж/м}^2$  [12].

Температурная зависимость межфазного натяжения системы кварц – свинец представлена на рисунке 17. Как видно из рисунка, межфазное натяжение также испытывает скачок при температуре фазового перехода. Изменение параметров элементарных ячеек  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз кварца указывает на изменение ретикулярной плотности, что может привести к снижению поверхностного натяжения  $\beta$ -фазы кварца и уменьшению межфазного натяжения.

С использованием полученных данных краевого угла смачивания и поверхностного натяжения свинца  $\sigma_{\text{ж}}$  произведена оценка работы адгезии  $W_a$  свинца к поверхности кварца по уравнению Дюпре–Юнга (рисунок 18).

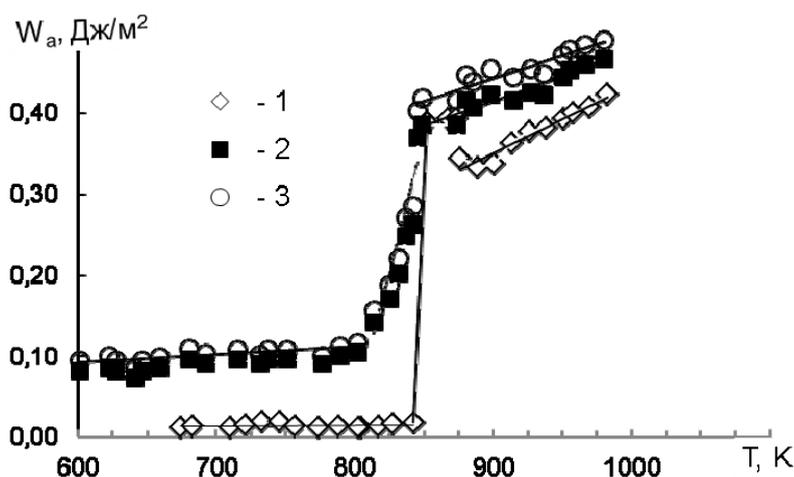


Рисунок 18 – Температурная зависимость работы адгезии свинца к монокристаллической кварцевой подложке

Полученные результаты показывают, что фазовый переход в монокристалле кварца существенно влияет на краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работу адгезии на границе с жидким свинцом.

Таким образом, установлено, что при изучении температурных зависимостей краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии на границах раздела  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  с жидким свинцом происходит скачок значений этих характеристик. Очевидно, это связано с изменением параметров решетки подложки при фазовом переходе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания жидким свинцом поверхностей монокристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ . В системе  $\text{NaCl-Pb}$  обнаружена ориентационная зависимость краевого угла смачивания и установлена его зависимость от ретикулярной плотности поверхности контакта, то есть  $\theta_{(100)} < \theta_{(110)} < \theta_{(111)}$ . В системе  $\text{KCl-Pb}$  температурные зависимости краевого угла смачивания для граней (110) и (111) практически совпадают и отличаются от грани (100), то есть  $\theta_{(100)} < \theta_{(110)} \approx \theta_{(111)}$ . В системе  $\text{KBr-Pb}$  анизотропия температурной зависимости краевого угла смачивания не обнаружена.

2. Величина краевого угла смачивания поверхностей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  зависит от содержания примесей в свинце. Краевой угол смачивания свинца особой чистоты (марка С0000) имеет большее значение, чем для свинца марки С0, что свидетельствует о возможности применения этих солей для очистки свинца от примесей. Из рассмотренных солей наиболее предпочтительной для очистки свинца от примесей представляется хлорид натрия.

3. Межфазное натяжение на границе расплава свинца с монокристаллов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  уменьшается линейно с возрастанием температуры, и температурные коэффициенты имеют значения  $-0,478$ ;  $-0,249$  и  $-0,245$ , соответственно. Работа адгезии для указанных систем возрастает с увеличением температуры.

4. Обнаружено, что при фазовых переходах в оксидах на армко-железе и на реакторной стали ЭИ852 краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей изменяется скачком и при температурах выше точки фазового перехода становится меньше  $90$  градусов, то есть, происходит переход от несмачивания к смачиванию.

5. Исследована температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности кварца. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания в области фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ . При этом краевой угол смачивания на границах жидкий свинец –  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаза кварца испытывает переход порога смачивания.

6. Обнаружено, что при фазовом переходе в кварце уменьшение ретикулярной плотности, сопровождающееся преобразованием связей на поверхности, приводит к уменьшению межфазного натяжения и увеличению работы адгезии между жидким свинцом и кварцем.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и кинетика поверхностной сегрегации свинца из сплавов олова–свинец / Б.Б. Алчагиров, Х.И. Ибраги-

- мов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Республ. науч. конф. по материаловедению. – Нальчик: КБГУ, 1998. – С. 4–10.
2. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
  3. Ашхотов, О.Г. Поверхностные характеристики жидких металлов / О.Г. Ашхотов // Поверхность. – 1996. – № 2. – С. 5–22.
  4. Соколова, И.Д. Поверхностное натяжение расплавленных солей / И.Д. Соколова, Н.К. Воскресенская // Успехи химии. – 1966. – Вып. 7. – С.1186–1203.
  5. Дохов, М.П. Расчет ориентационной зависимости межфазной энергии ионных соединений на границе кристалл-расплав / М.П. Дохов, И.Г. Кипов, М.Х. Афаунов // Научно-техн. конф., посвященная 60-летию Ленинского комсомола. – Нальчик, 1980. – Т. I. – С. 58–69.
  6. Задумкин, С.Н. Поверхностная энергия некоторых окислов, сульфидов и селенидов / С.Н. Задумкин, В.Х. Хуламханов // Изв. высш. учебных заведений. Физика. – 1962. – № 4. – С. 112–114.
  7. Кузнецов, В.Д. Поверхностная энергия твердых тел / В.Д. Кузнецов. – М.: Гостехиздат, 1954. – 220 с.
  8. Protsenko, P. Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic / P. Protsenko, N. Eustathopoulos // Journal of materials science. – 2005, vol. 40. – P. 2383–2387.
  9. Кашежев, А.З. Смачивание свинцом и висмутом реакторных сталей / Кашежев А.З., Мозговой А.Г., Понежев М.Х., Созаев В.А., Хасанов А.И. // Вестник КБГУ. Серия физические науки. – Нальчик, 2008. – Вып. 11. – С. 8–10.
  10. Алчагиров, Б.Б. Изучение смачиваемости реакторной стали ЭК-173 свинцом, висмутом и эвтектическим расплавом PbBi / Б.Б. Алчагиров, Ф.Ф. Дышекова, Л.Х. Афаунова, Л.Г. Алчагирова, А.Р. Тебуева // Межотраслевой семинар «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах». – Обнинск. – 2010. – С. 79–81.
  11. Юзевич, В.Н. Особенности температурных зависимостей энергетических параметров межфазного взаимодействия в системах кристаллический кварц-Pb и (NaCl, KCl)-Pb / В.Н. Юзевич, Б.П. Коман // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, №. 3. – С. 583–588.
  12. Канунникова, О.М. Методика анализа строения тонких силикатных пленок / О.М. Канунникова // Электрон. научный журнал «Исследовано в России». – 2006. – С. 225–232.

#### **СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:**

1. Дышекова, А.Х. Межфазное взаимодействие жидкого свинца с щелочно-галогенидными солями / А.Х. Дышекова, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // III Международная научно-техническая конференция «Микро - и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2010. – С. 51–53.
2. Дышекова, А.Х. Межфазное взаимодействие жидкого свинца с монокристаллами солей / А.Х. Дышекова, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков //

- Сборник тезисов докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика–2010)». – Обнинск, 2010. – С. 85–87.
3. Дышекова, А.Х. Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галогидными кристаллами / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов, Б.Н. Нагоев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14, №1. – С.29–32. **(из перечня ВАК)**
  4. Дышекова, А.Х. Влияние фазового перехода монокристалла кварца на краевой угол смачивания свинцом / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37, Вып. 21. – С.1–8. **(из перечня ВАК)**
  5. Дышекова, А.Х. Ориентационная зависимость краевого угла смачивания монокристаллов NaCl свинцом / А.Х. Дышекова, М.Ф. Нармок, А.М. Кармоков // Сборник тезисов докладов межотраслевого семинара «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика–2010)». – Обнинск, 2010. – С. 67–69.
  6. Дышекова А.Х. Межфазное взаимодействие расплава свинца с монокристаллом NaCl ориентации (100), (110) и (111) / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I, № 2. – С. 93–96. **(из перечня ВАК)**
  7. Кармоков, А.М. Нелинейный характер температурных зависимостей некоторых межфазных характеристик / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова // Нелинейный мир.– 2011. – Т. 9, № 10. – С. 631–634. **(из перечня ВАК)**
  8. Кармоков, А.М. Межфазное взаимодействие жидкого свинца с железом под расплавом окислов / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, З.О. Чеченов, О.А. Молоканов // V межд. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2005. – С. 68–72.
  9. Дышекова, А.Х. Влияние межфазной сегрегации примесей на процесс рафинирования свинца методом зонной перекристаллизации / А.Х. Дышекова, Д.Н. Хамурзова, Р.Ю. Кармокова // Сборник научных трудов молодых ученых. – Нальчик. – 2004. – С.192.
  10. Абрегов, М.Х. Распределение примесей в зависимости от размеров сферических частиц свинца в солевом расплаве / М.Х. Абрегов, М.М. Кармоков, А.Х. Дышекова // Материалы Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника». – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2008. – С.19.
  11. Алхасов, Р.М. Влияние магнитного поля и электрического тока на движение частиц в жидких проводниках / Р.М. Алхасов, А.Х. Дышекова А.Х., А.М. Кармоков // V междун. науч. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». – Кисловодск, 2005. – С. 308–310.
  12. Дышекова, А.Х. Движение проводящей жидкости под влиянием магнитного поля и электрического поля / А.Х. Дышекова, Р.М. Алхасов, А.М. Кармоков // Труды II международного семинара «Теплофизические свойства веществ». – Нальчик, 2006. – С. 173–175.

13. Дышекова А.Х. Движение расплава в скрещенных электрическом и магнитном полях / А.Х. Дышекова // Матер. I форума молодых ученых Юга России и I Всерос. конф. молод. уч. "Наука и устойчивое развитие". – Нальчик, 2007. – С. 202–205.
14. Дышекова, А.Х. Перераспределение примесей в жидких металлах под действием скрещенных магнитного и электрического полей / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2018. – Т. VIII, № 2. – С.35–39. **(из перечня ВАК)**
15. Дышекова, А.Х. Измерение краевого угла смачивания свинцом поверхности оксида железа и реакторной стали ЭИ-852 / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Материалы VIII Международ. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик: КБГУ, 2016. – С. 77–80.
16. Кармоков, А.М. Измерение краевого угла смачивания свинцом поверхности оксида железа и реакторной стали ЭИ-852 / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, О.О. Молоканова // Прикладная физика. – 2017. – №3.– С.85–88. **(из перечня ВАК)**
17. Дышекова, А.Х. Межфазное натяжение и работа адгезии на границе оксида железа с жидким свинцом / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков, О.А. Молоканов // Материалы X международ. науч.-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2018. – С. 54–58.
18. Дышекова, А.Х. Влияние фазового перехода кварцевой подложки на краевой угол смачивания свинцом / А.Х. Дышекова, О.А. Молоканов, А.М. Кармоков // III Международная науч.-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2010. – С. 47–50.
19. Дышекова, А.Х. Влияние полиморфного превращения в кварце на межфазные характеристики при взаимодействии с жидким свинцом / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков, А.Г. Мискарова, М.Х. Дышеков // Материалы VI международ. науч.-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике». – Нальчик, 2014. – С. 115–117.
20. Кармоков, А.М. Межфазное взаимодействие жидкого свинца с монокристаллом кварца при фазовом переходе / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, А.А. Канаметов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2016. – Т. VI, № 4. – С.27–30. **(из перечня ВАК)**