

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА» (КБГУ)**

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

**ДИССЕРТАЦИЯ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**

Научный руководитель: Кармоков Ахмед Мацевич  
доктор физико-математических наук, профессор

Нальчик – 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖКИ НА МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНИЦЫ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСПЛАВ.....	9
1.1 Краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работа адгезии на границе раздела конденсированных фаз.....	9
1.2 Влияние фазового перехода подложки на краевой угол смачивания .....	11
1.3 Фазовый переход смачивания на границах зерен.....	17
1.4 Изучение межфазных характеристик на границе двух твердых тел при наличии фазового перехода .....	21
1.5 Ориентационная зависимость поверхностного и межфазного натяжения кристаллов.....	27
1.5.1 Металлических систем с собственным расплавом.....	28
1.5.2 Солевых систем с собственным расплавом.....	36
Выводы из главы 1 .....	46
Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ.....	47
2.1 Экспериментальная установка для исследования температурной зависимости краевого угла смачивания.....	47
2.2 Методика измерения краевого угла смачивания .....	49
2.3 Методика приготовления образцов монокристаллов хлоридов натрия, калия и бромида калия.....	50
2.4 Аналитические методы анализа состава и структуры материалов.....	55
Выводы из главы 2 .....	59
Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СВИНЦА С ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ .....	60
3.1 Межфазное взаимодействие жидкого свинца с щелочно-галоидными кристаллами .....	60

3.2 Ориентационная зависимость краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии в системе монокристалл хлорида натрия – жидкий свинец .....	68
3.3 Ориентационная зависимость краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии монокристаллов KCl и KBr свинцом.....	72
3.4 Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия жидкого свинца с $\text{NaNO}_3$ и $\text{NaOH}$ .....	77
Выводы из главы 3 .....	93
Глава 4 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВИНЦА С КВАРЦЕМ И ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА.....	95
4.1 Измерение краевого угла смачивания расплавом свинца оксидов на армко-железе и стали ЭИ852 .....	95
4.2 Межфазное натяжение и работа адгезии на границах раздела жидкого свинца с оксидами на армко-железе и стали ЭИ852 .....	103
4.3 Изменение физико-химических свойств монокристаллического кварца при фазовом переходе .....	105
4.4 Влияние фазового перехода в кварце на краевой угол смачивания свинцом .....	111
4.5 Межфазное натяжение и работа адгезии на межфазной границе монокристалла кварца с жидким свинцом .....	113
Выводы из 4 главы .....	117
ВЫВОДЫ .....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Процессы смачивания и растекания на границах раздела 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 физическому состоянию поверхности, например, шероховатостям, 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.

Кроме того, 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.

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 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 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. Установлены 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.

3. Установлены влияние фазового перехода подложки монокристаллического кварца на краевой угол смачивания свинцом и характер изменения температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела фаз.

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

### **Практическая значимость результатов**

Полученные экспериментальные данные по политермам смачивания солей могут быть использованы в технологии очистки свинца.

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

Результаты исследования влияния фазового перехода оксидов 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 дисциплины физическая химия материалов и процессов электронной техники и физики конденсированного состояния.

**Обоснованность и достоверность** основных результатов диссертационной работы подтверждается повторением 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.

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

1. Экспериментальные результаты температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом подложек щелочно-галогидных 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 расплавом свинца.

4. Влияние фазового перехода в оксидах железа на поверхности армко-железа и конструкционной стали ЭИ852 на краевой угол смачивания свинцом и

результаты расчетов межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела фаз.

**Личный вклад автора.** Основные результаты диссертационной работы получены автором самостоятельно, либо при его непосредственном участии. Цели и задачи исследования сформулированы совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно выполнен основной объем экспериментальных исследований, включая разработку методик экспериментальных измерений, проведение измерений, анализ, обобщение полученных результатов и формулировку выводов. Подготовка публикации проводилась совместно с соавторами.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях и семинарах:

1. V Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», (Кисловодск, 2005);
2. II Международном семинаре «Теплофизические свойства веществ» (Нальчик, 2006);
3. I форуме молодых ученых Юга России и I всероссийской конференции молодых ученых “Наука и устойчивое развитие” (Нальчик, 2007);
4. Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии и фотоэлектроника» (Нальчик, 2008);
5. XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008);
6. III Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2010);
7. Межотраслевом семинаре «Тяжелые жидкометаллические теплоносители в быстрых реакторах (Теплофизика-2010)» (Обнинск, 2010);
8. VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", (Москва, 2011);

9. VI, VIII и X Международной научно-технической конференциях «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014, 2016, 2018).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 20 работ, из них 7 – в научных изданиях, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов Высшей Аттестационной Комиссией Минобрнауки Российской Федерации. Одна работа индексируется международными системами цитирования Scopus и Web of Science.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, содержит 10 таблиц, 52 рисунка и список литературы из 151 наименования.



# Глава 1 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ ПОДЛОЖКИ НА МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНИЦЫ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСПЛАВ

## 1.1 Краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работа адгезии на границе раздела конденсированных фаз

Классическим способом исследования границы раздела твердой подложки с жидким веществом является метод лежащей капли, степень межмолекулярного взаимодействия в котором определяется величиной краевого угла смачивания  $\theta$ . Метод используется для изучения смачивания и растекания жидкой фазы по поверхности твердой подложки. При этом предполагается отсутствие деформации подложки и взаимной растворимости между контактирующими фазами (рис. 1.1). В случаях, когда значение межфазного натяжения сравнимо с поверхностным натяжением контактируемых фаз, этим методом можно оценить влияние структурных изменений поверхности, на термодинамические характеристики межфазной границы конденсированных фаз.

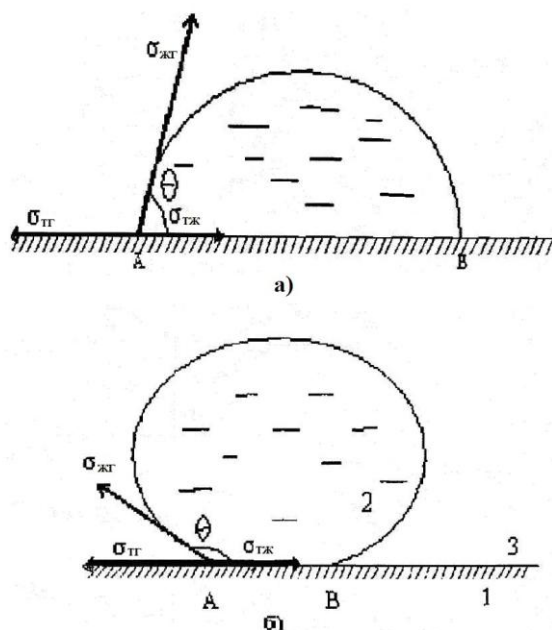


Рисунок 1.1 – Капля жидкости 2 на недеформируемой поверхности твердого тела 1, находящаяся в газообразной среде: (а) – смачивание; (б) – неполное смачивание

Поверхностные натяжения на границах раздела фаз твердое тело – жидкость ( $\sigma_{ТЖ}$ ), твердое тело – газ ( $\sigma_{ТГ}$ ), и жидкость – газ ( $\sigma_{ЖГ}$ ) изображены в виде векторов, приложенных к линии пересечения межфазных границ А и направленных касательно к поверхностям раздела соответствующих фаз. Угол  $\theta$  между  $\sigma_{ТЖ}$  и  $\sigma_{ЖГ}$ , отсчитываемый в области жидкой фазы 2, называется краевым углом или углом смачивания. Данная величина определяется соотношением сил взаимодействия частиц жидкости (молекул, ионов, атомов) между собой и с твердым телом.

Если величина взаимодействия частиц жидкости между собой больше величины взаимодействия жидкости с твердым телом, имеет место неполное смачивание  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  (рис. 1.1 б). Если  $\theta < 90^\circ$ , то жидкость будет смачивать поверхность твердого тела (рис. 1.1 а). В зависимости от краевого угла выделяют еще два крайних случая: абсолютное смачивание  $\theta = 0^\circ$  и абсолютное не смачивание  $\theta = 180^\circ$ .

Изотермическая работа обратимого отрыва жидкости от поверхности твердого тела, отнесенная к единице площади, называется работой адгезии  $W_a$ . Если обозначить площадь смоченной поверхности через  $\omega$ , то изменение свободной поверхностной энергии будет:

$$\Delta F = \sigma_{ТЖ}\omega - (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖГ}) \cdot \omega. \quad (1.1)$$

Изотермическая работа обратимого отрыва жидкости от поверхности твердого тела, отнесенная к единице площади, называется работой адгезии  $W_a$ . Работу адгезии можно определить выражением:

$$W_a = -(\Delta F / \omega) = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}. \quad (1.2)$$

Указанная формула известна как соотношение Дюпре.

Связь между краевым углом смачивания и величиной межфазного натяжения границы раздела твердое тело – жидкость – газ была установлена Томасом Юнгом в виде уравнения:

$$\cos \theta = (\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}) / \sigma_{ЖГ}, \quad (1.3)$$

которое известно, как уравнение Юнга. Из (1.2) и (1.3) следует:

$$W_a = \sigma_{ЖГ} (1 + \cos \theta). \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) называется уравнением Дюпре–Юнга. Оно часто используется для вычисления работы адгезии на границе жидкость – твердое тело, поскольку величины входящие в данное уравнение ( $\sigma_{жг}$  и  $\theta$ ) легко определяются экспериментально путем.

Отметим, что краевой угол смачивания расплавом твердой подложки может значительно изменяться при структурных и фазовых превращениях контактируемых фаз. Поэтому исследование влияния микроскопических изменений атомных структур и фазовых переходов на макроскопические и энергетические свойства межфазных границ является важной задачей. Особенно это актуально для создания современных технологических процессов с участием границ раздела конденсированных сред.

Впервые возможность фазового перехода смачивания теоретически была предсказана Каном [1], а впоследствии экспериментально изучалась в работах [2 – 4]. Со временем были введены понятия фазового перехода смачивания, предплавления и предсмачивания.

## **1.2 Влияние фазового перехода подложки на краевой угол смачивания**

Степень смачивания твердой поверхности жидкостью характеризуется величиной краевого угла смачивания  $\theta$ . В случае неполного смачивания в системе твердое тело (S) – жидкость (L) – пар (G) образуется отличный от нуля равновесной краевой угол  $\theta$ . При полном смачивании образуется малый краевой угол  $\theta$ , который со временем исчезает. Характер смачиваемости поверхности, а, следовательно, величина краевого угла, определяется соотношением величин взаимодействия частиц жидкости (молекул, ионов, атомов) с твердым телом и между собой. При неполном смачивании область поверхности, покрытая жидкостью, ограничена некоторой линией контакта трех фаз: твердой (S), жидкой (L) и равновесный пар (V). Каждая из поверхностей раздела фаз обладает определенной свободной энергией, приходящейся на единицу площади поверхности. Эти параметры адекватно описывают поверхностную энергию вдали от границы раздела фаз. Вблизи

линии контакта структура профиля капли значительно усложняется и зависит от детального описания системы (рис. 1.2).

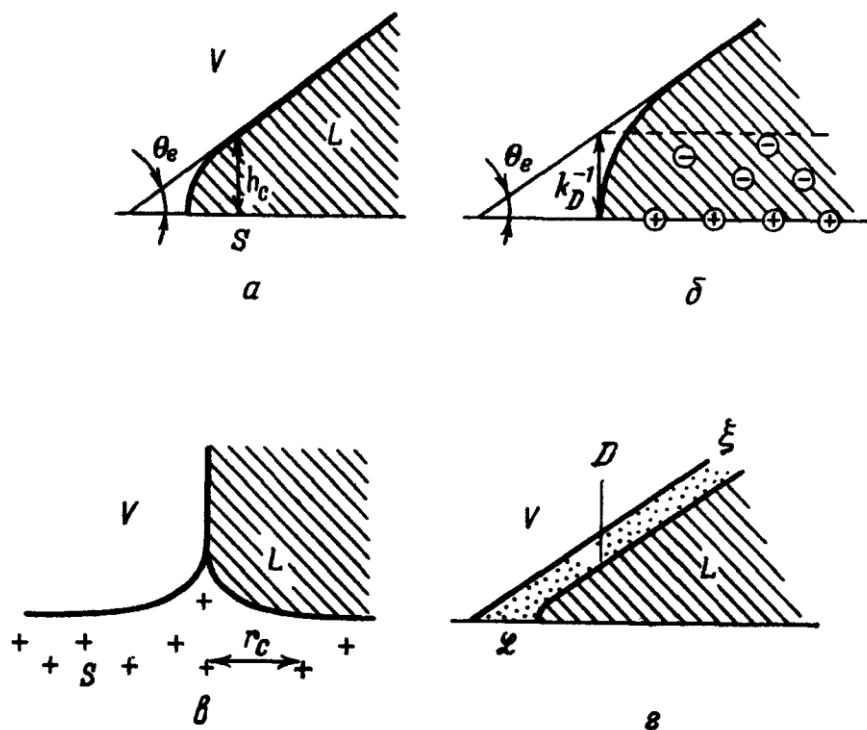


Рисунок 1.2 – Примеры возможных усложнений формы профиля капли

На рисунке 1.2 представлены различные виды структуры переходной зоны вблизи линии трехфазного контакта: *a* – эффект сил притяжения Ван-дер-Ваальса. При значении краевого угла смачивания много меньшем единицы ( $\theta \ll 1$ ) форма профиля гиперболическая, а высота возмущенной области порядка определяется как  $a/\theta$  (где  $a$  – атомный размер); *б* – соленая вода смачивает заряженную поверхность подложки ( $k_D^{-1}$  – радиус экранирования); *в* – эффект деформации подложки. Ширина области деформации ( $r_c$ ) определяется отношением поверхностного натяжения жидкости к модулю Юнга подложки; *г* – в окрестности критической точки системы жидкость – пар, поверхность раздела становится диффузной. Линия трехфазного контакта окружена переходной зоной радиуса  $r_c$  и двойным электрическим слоем  $D$ .

Существует некая переходная зона вокруг условного положения линии трехфазного равновесия, в которой и наблюдаются указанные отклонения профиля от простой формы. Английский ученый Томас Юнг впервые указал на возможность связать величину краевого угла смачивания со значениями энергий в объемной области, не зная ничего о структуре переходной зоны.

Основная идея состоит в том, что в равновесии энергия не должна меняться при произвольных смещениях ( $dx$ ) положения линии контакта. При таком сдвиге: а) объемная энергия не меняется (так как давление жидкости и пара одинаковы); б) энергия переходной зоны остается прежней – зона перемещается как целое; в) площади далеких поверхностей (на единицу длины линии) увеличиваются соответственно на  $dx$  (для границы раздела твердое – газ),  $-dx$  (для границы твердое – жидкость), и  $-\cos\theta dx$  (для границы жидкость – газ).

Переход от неполного смачивания с отличным от нуля значением краевого угла, к полному смачиванию, при котором значение краевого угла равно нулю, является примером фазового перехода. При этом возможно существование температуры фазового перехода смачивания  $T_{\text{п}}$ , при которой происходит переход от одного режима смачивания к другому.

Для исследования подобного фазового перехода система твердое тело – жидкость – газ неудобна, т.к. существенное изменение величины поверхностной энергии возможно только в широком диапазоне температур. В области же высоких температур для поддержания равновесия жидкость-пар, необходимо высокое давление, что в свою очередь создает большие технические сложности. Поэтому большинство измерений температуры перехода  $T_{\text{п}}$ , до сих пор проводились в других равновесных трехфазных системах, где изменения температуры в доступных пределах (при атмосферном давлении) существенно сказываются на величине поверхностного натяжения. Примерами таких систем являются твердое тело – жидкость А – жидкость В и свободная поверхность – жидкость А – жидкость В, где А и В – две сосуществующие фазы в бинарной смеси, которая характеризуется некоторой критической температурой растворения  $T_c$ . Оказывается, что в таком слу-

чае поверхностное натяжение меняется существенно в широкой области температур вблизи  $T_c$ .

Таким образом, обсуждение равновесия в трехфазных системах, будет сделано на примере системы твердое тело – жидкость – жидкость. При этом если предположить, что равновесные свойства всех трехфазных систем сходны, то можно сделать вывод, что фазовые переходы смачивания в системах жидкость – пар будут, вероятно, подчиняться одним и тем же законам. Однако, предварительно опишем основные положения теории Кана, как основной теории фазовых переходов смачивания.

Она включает следующие основные допущения:

а) первое заключается в описании поверхности твердое тело–жидкость в рамках континуальной теории, где численная плотность жидкости изменяется плавно как функция расстояния  $z$  от поверхности подложки. Это приближение наиболее оправдано, если мы имеем дело с температурами  $T$ , не очень далекими от критического значения  $T_c$ . Можно надеяться, что основные изменения плотности от расстояния происходят на интервалах, сравнимых с корреляционной длиной  $\xi$ , и она превосходит характерный масштаб межмолекулярного взаимодействия, а в жидкости, когда  $T \sim T_c$ .

б) второе допущение связано с характером сил взаимодействия жидкости с подложкой, т.е. его короткодейственностью. Данное обстоятельство учитывается введением в выражение для поверхностной энергии дополнительного слагаемого  $\gamma_s$  – некоего функционала, представляющего собой вклад в поверхностную энергию подложка–жидкость, обусловленный прямым контактом и описывающий такие свойства поверхности, как притяжение жидкости к подложке, уменьшение взаимодействия молекул жидкости вблизи поверхности.

в) третье приближение касается статистического описания жидкости в рамках теории среднего поля. Свободная энергия представлена в виде классического функционала с «квадратом градиента»:

$$\gamma_d = \int dz \left[ \frac{1}{2} L \left( \frac{dp}{dx} \right)^2 + W(p) \right],$$

$$W(p) = F(p) - p\mu - p; \quad (1.5)$$

где  $F$  — плотность свободной энергии в объеме жидкости;  $\mu$  - ее химический потенциал;  $p$  — давление жидкости.

Кан выделил два вида переходов смачивания: первого и второго рода [5].

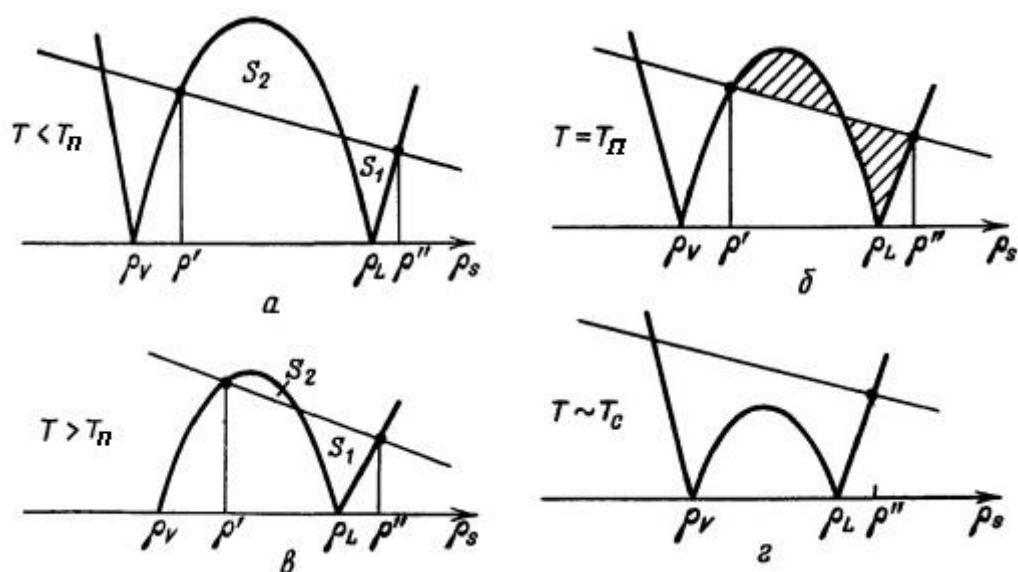


Рисунок 1.3 – Построение Кана в случае перехода первого рода (а-г – см. в тексте)

При этом обращаем внимание на ряд моментов:

а) при малых температурах  $T$  могут существовать два значения поверхностной плотности  $\rho'$  (твердое тело–пар) и  $\rho''$  (твердое тело–жидкость). Коэффициент растекания отрицателен, что соответствует неполному смачиванию;

б) при повышении температуры до  $T = T_n$ , коэффициент растекания  $S$  становится равным нулю т.к.  $S_1 = S_2$ , краевой угол  $\theta = 0$ ;

в) при температурах  $T > T_n$ ,  $S_1 > S_2$  и  $S$  положителен, однако решение, соответствующее малой плотности  $\rho'$  в равновесном состоянии не наблюдается. Энергия образующейся смачивающей пленки всегда ниже;

д) при более высоких температурах  $T \sim T_c$  корень  $\rho'$  полностью исчезает и остается только один устойчивый корень, соответствующий  $\rho''$ . В такой ситуации фазовый переход при  $T_n$  предполагает скачок от одного минимума энергии  $\rho'$  к другому  $\rho''$  и является, очевидно, переходом первого рода. В последнем случае коэффициент растекания  $S$  невозможно определить.

## 2) Фазовый переход второго рода

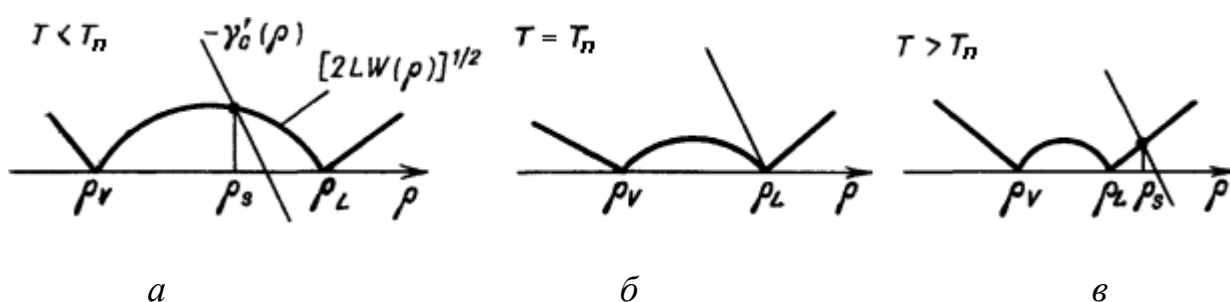


Рисунок 1.4 – Переход второго рода в построении Кана (а-в – см. в тексте)

а) при низких температурах  $\rho_s < \rho_L$  и может иметь место два профиля плотности. Первый профиль для случая твердое тело – газ. При этом  $\rho(z)$  уменьшается от  $\rho_s$  до  $\rho_G$ . Второй профиль для случая твердое тело – жидкость. При этом  $\rho(z)$  увеличивается от  $\rho_s$  до  $\rho_L$ . Поверхностные энергии сравниваются по соотношению площадей. Коэффициент растекания  $S < 0$ , что соответствует неполному смачиванию;

б) при высоких температурах  $T > T_n$  поверхностная плотность  $\rho_s$  выше, чем  $\rho_L$ . В таком случае поверхность твердое тело – жидкость предполагает наличие макроскопической пленки жидкости, и мы имеем дело с полным смачиванием. Очевидно, такая ситуация соответствует непрерывному переходу II рода. При  $T = T_n$ ,  $\rho_s = \rho_L$ .



### 1.3 Фазовый переход смачивания на границах зерен

Особенностью фазового перехода смачивания границ зерен является наличие только двух равновесных фаз – твердой и жидкой, в отличие от смачивания на границах раздела твердое тело – жидкость – пар находящегося в трехфазном равновесии. Поэтому величина краевого угла смачивания  $\theta_{ГЗ}$  на границе раздела зерен определяется значениями поверхностной энергии границ зерен  $\sigma_{ГЗ}$  и энергией межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз  $\sigma_{ТЖ}$ . Поэтому известное условие трехфазного равновесия на границе твердое тело – жидкость – пар

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta \quad (1.6)$$

на границе раздела зерен будет иметь вид:

$$\sigma_{ГЗ} = 2\sigma_{ТЖ} \cos(\theta_{ГЗ} / 2) \quad (1.7)$$

В случае, когда энергия межфазной границы раздела твердой и жидкой фаз больше энергии границы зерен ( $2\sigma_{ТЖ} > \sigma_{ГЗ}$ ), жидкая фаза не полностью смачивает границу раздела зерен, и значение краевого угла  $\theta_{ГЗ} > 0$ . В том случае, когда  $\sigma_{ГЗ} > 2\sigma_{ТЖ}$ , наблюдается полное смачивание границы зерен жидкой фазой и значение краевого угла равно нулю  $\theta_{ГЗ} = 0$ . В последнем случае на границе зерен образуется жидкая фаза [6].

Экспериментальных работ по изучению смачивания на границах зерен и фаз немного [7].

В работах [8, 9] при смачивании жидкостью поверхности твердого тела обнаружен гистерезис, характерный для фазового перехода первого рода и измерены значения производной поверхностной энергии в области фазового перехода.

Экспериментально в работе [10] обнаружен фазовый переход смачивания оловом границы зерен поликристаллического алюминия. Однако температура фазового перехода была определена недостаточно точно, т. к. для поликристаллического материала температура фазового перехода будет различна на границах с разной энергией.

В работах [11–14] фазовые переходы смачивания исследовались на границах зерен бикристаллов алюминия, цинка и меди с разной энергией. Установлено,

что для границ с наибольшей энергией существует некая наименьшая температура  $T_{\Pi(\min)}$  зернограничного фазового перехода смачивания, ниже которой ни одна из границ зерен не может быть полностью смочена расплавом. Отмечено, что максимальной температуре фазового перехода смачивания  $T_{\Pi(\max)}$  условно соответствует температура  $T_{\Pi}$ , выше которой все высокоугловые границы зерен полностью смачиваются расплавом, а также отсутствие максимальной температуры смачивания для малоугловых границ. Например, в системе алюминий–олово фазовый переход смачивания происходит при разных температурах на двух изученных границах:  $T_{\Pi 1} = 877 \pm 1$  К для границы  $\theta = 32^\circ$  с более высокой энергией и при  $T_{\Pi 2} = 890 \pm 1$  К для границы  $\theta = 38,5^\circ$  с более низкой энергией. Энергии этих границ отличаются друг от друга примерно на 30 %. В работе [15] представлена фазовая диаграмма Al-Sn с линиями объемного фазового перехода и двумя конодами фазового перехода смачивания при температурах 877 К и 890 К. Отмечено, что минимально возможной температуре перехода смачивания соответствует  $T_{\Pi(\min)} = 855 \pm 5$  К.

### *Смачивающие пленки*

Существование смачивающих пленок было экспериментально обнаружено в 1972 году Хеди и Каном [16] при исследовании системы фторуглерод–углеводорода, которая имеет критическую точку растворения. Ниже критической температуры  $T_c$ , в равновесии могут находиться две фазы: первая, обогащенная фторуглеродом, выступает как жидкая фаза; вторая, углеводородная – как газовая фаза. В роли твердой выступает именно газовая фаза. Авторы отмечают, что резкое снижение температуры, должно сопровождаться нуклеацией. Однако в присутствии свободной поверхности жидкости порога нуклеации в объеме не наблюдается: капли жидкой фазы беспрепятственно отрываются от поверхности ниже критической температуры  $T_c$ , что свидетельствует о наличии на твердой поверхности смачивающей пленки жидкости.

Другой пример наблюдений смачивающих пленок [17] был обнаружен в монокристалле ниобия, содержащем заметное количество растворенного водорода. Твердой фазой является свободная поверхность. Система ниобий – водород в определенном температурном интервале находится в состоянии двухфазного равновесия. Обе фазы обладают кубической симметрией и отличаются только содержанием водорода. Приповерхностная область расширяется благодаря содержанию водорода в кристаллической решетке ниобия. Оказывается, что фаза, обогащенная водородом, образует смачивающую пленку толщиной порядка 1 микрон.

### *Фазовый переход смачивания в несмешивающихся системах*

Фазовый переход смачивания несмешивающихся жидкостей имеющих границу раздела был обнаружен в работе [18] для двух жидких фаз (А, В) – смесь лутидина с водой на подложке из обычного стекла (S). Методика измерения основана на поднятии жидкости в капилляре (рис. 1.5). Измерение  $h$  позволяет определить величину краевого угла смачивания, построить график зависимости  $\theta$  от температуры. При этом ниже некоторой температуры  $T=T_{II}$ ,  $\cos\theta = 1$ , а выше этой температуры – уменьшается почти по линейному закону.

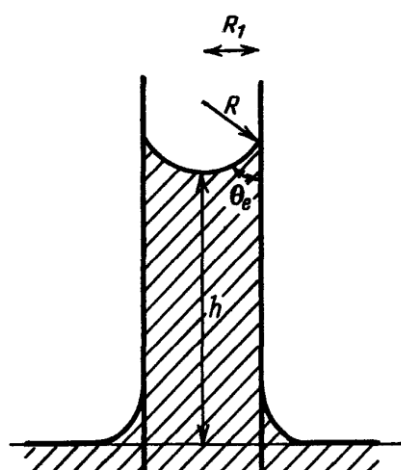


Рисунок 1.5 – Поднятие жидкости в капилляре

Макроскопические измерения краевого угла [19] в системе из двух фаз – спирта и фторуглерода – позволили обнаружить фазовый переход смачивания ( $T_{\text{п}} = 311$  К) и полное смачивание обогащенной фторуглеродом фазой в температурном интервале от  $T_{\text{п}}$  до  $T_{\text{с}} = 363$  К. В качестве твердой фазы использовалась свободная поверхность. Отметим, что в рассмотренных системах полное смачивание наблюдается в интервале температур ( $T_{\text{п}}, T_{\text{с}}$ ) вблизи критической точки и неполное смачивание вдали от  $T_{\text{с}}$ . Однако, возможны более сложные случаи. При этом остается неясным вопрос о влиянии примеси на фазовые переходы смачивания. В ряде работ [20, 21] отмечается, что наличие примесей в малых количествах способствует фазовому переходу. В частности, смесь циклогексан – метанол вблизи свободной поверхности  $S$  демонстрирует сложную последовательность переходов, происходящих только в присутствии малых количеств примесей (воды, ацетона). Переходы смачивания наблюдаются также в твердых пленках. Однако по многим причинам ситуация здесь усложняется. Для кристаллических чешуйчатых пленок, дискретная природа твердотельных слоев обуславливает возникновение новых переходов. Наличие упругих деформаций, вызванных влиянием подложки, усложняет энергетические соотношения.

Отметим, что в рассмотренных случаях большинство авторов пренебрегают влиянием ориентации и разориентации границ зерен, что, безусловно, упрощает рассмотрение данного вопроса. Хотя отмечается различие в ориентационной зависимости поверхностного натяжения, подвижности, параметров диффузии и др. свойствах специальных границ и границ общего типа, носящее резко немонотонный характер с экстремумами на разориентациях совпадения [22]. Поэтому вопрос об ориентационной зависимости поверхностного натяжения как на границе зерен, так и на трехфазной границе раздела твердое – жидкость – пар остается не до конца ясным.

## 1.4 Изучение межфазных характеристик на границе двух твердых тел при наличии фазового перехода

### *Методы измерения межфазной энергии и межфазного натяжения*

Существующие методы определения межфазной энергии и межфазного натяжения можно условно разделить на несколько групп. Первая группа основана на определении межфазной энергии и межфазного натяжения из кинетических кривых образования и роста новой фазы. Вторая группа – методы определения межфазной энергии через параметры направленно-кристаллизованных эвтектических структур на границе. Эти методы (калориметрический, направленной кристаллизации, нулевой ползучести) связаны с кинетическими особенностями формирования направленной структуры или со свойствами уже сформированной структуры. И третья группа методов основывается на определении межфазной энергии из условия равновесия линий пересечения межфазных границ.

Скорость образования центров новой фазы и скорость их роста в большей степени определяются величиной межфазного натяжения на границе зародыш – матричная фаза. Поэтому использование кинетических закономерностей процессов зародышеобразования лежит в основе методов определения межфазной энергии на границе двух твердых фаз. Теория этих методов основывается на флуктуационной теории кристаллизации жидкостей.

Впервые возможность применения теории кристаллизации для определения поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав была рассмотрена [23]. Согласно флуктуационной теории скорость зарождения центров кристаллизации в переохлажденной жидкости связана с поверхностным натяжением формулой

$$J = K_1 e^{-\frac{U}{kT_e} - \frac{B\sigma^3}{T(\Delta T)}} \quad (1.8)$$

где  $U$  – энергия активации,  $\sigma$  – поверхностное натяжение между зародышем и жидкой фазой,  $K_1$  – коэффициент, определяемый скоростью обмена молекулами между зародышем и старой фазой и не зависящий практически от температуры,

$\Delta T$  – переохлаждение,  $T$  и  $T_0$  – температура измерения и температура равновесия между новой и старой фазами соответственно,

$$B = 32 \left( \frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{T_0}{kq^2}, \quad (1.9)$$

$M$  – молекулярный вес зародыша,  $q$  – теплота плавления в расчете на одну молекулу,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\rho$  – плотность.

Ориентированность кристаллизации в твердом состоянии обуславливает то, что при использовании формулы (1.8) значения величин  $\sigma$ ,  $U$  и  $K_1$  для каждой грани будут различны. Однако при малых переохлаждениях ход зависимости скорости возникновения зародышей  $J$  и  $\Delta T$  определяются, главным образом, протеканием этих процессов на тех гранях, где наиболее легко образуются зародыши, т.е., наиболее выгодно ориентированных. Поэтому полученные значения можно отнести к наиболее выгодно ориентированным граням.

В работе [24] показано, что кинетические кривые фазовых превращений можно использовать не только для определения межфазной энергии на границе различных твердых фаз, но и для измерения температурного коэффициента межфазной энергии. Уравнение кинетической кривой превращения в твердой фазе может быть построено для каждого конкретного случая. Сопоставление опытных и расчетных значений времени превращения для заданных исходных условий позволяет определить параметры превращения, в том числе и температурный коэффициент межфазной энергии. Время изотермического фазового превращения при сферическом выделении новой фазы и одновременном действии механизма полимерного превращения и диффузии атомов растворенных веществ для доли  $\eta$  превращенного объема записывается в виде:

$$t_\eta = A(\eta, T, c) \cdot \exp[(2U + 2W + 2Q)/5RT], \quad (1.10)$$

где  $U$  – энергия активации диффузии,  $W$  – работа образования центров критического размера равна  $12\pi\sigma^3(\Delta\gamma)^2$ ,  $Q$  – потенциальный барьер на границе раздела фаз,  $c$  – концентрация компонентов.

Вычисление  $\sigma$  требует независимого задания изменения свободной энергии  $\Delta\gamma$  при фазовом превращении, которое можно вычислить с учетом влияния температуры, напряжения, влияния примесей и других факторов.

В работах [25, 26] предложен метод определения межфазной энергии, основанный на одновременном измерении скорости роста зародышей новой фазы и изменения концентрации растворенного вещества в матрице как функции времени. Измеряя изменение размеров частиц примеси со временем, получают постоянную скорости роста в виде

$$K = \frac{8 \cdot \gamma \cdot D \cdot c_e \cdot V_\mu^2}{9 \cdot R \cdot T}, \quad (1.11)$$

где  $\gamma$  – межфазная свободная энергия на границе частица – матрица,  $D$  – коэффициент диффузии растворенного вещества в матрице,  $V_\mu$  – молярный объем частиц,  $c_e$  – концентрация растворенного вещества при равновесии матрицы с частицей бесконечных размеров.

Средняя концентрация  $c$ , растворенного в матрице вещества, связана со средним радиусом частицы  $r$  уравнением Гиббса-Томсона

$$c - c_e = \frac{2\gamma c_e V_\mu}{RT}. \quad (1.12)$$

Данный метод применим к твердым матрицам при выполнении следующих условий:

а)  $\gamma$  должно быть заменено на  $\gamma(n)$  – межфазную энергию элемента поверхности, ориентация которого определяется нормалью  $\bar{n}$ ,  $r$  заменяется на  $\lambda(n)$  – расстояние от центра инверсии равновесного тела до плоскости касательной к элементу поверхности ориентации  $\bar{n}$ ;

б)  $D$  заменяется на  $D_{\text{эф}}$ , тем самым учитывается влияние объемных и композиционных искажений, не сферичность как формы частиц так и поля диффузии вокруг этих частиц.

В работе [27] оценивается применимость классической теории нуклеации для расчета энергии межфазной границы Al–Al<sub>3</sub>Sc. Ориентация и температурная зависимость энергии межфазной границы были рассчитаны методом Монте Кар-

ло. Результаты расчетов анизотропии межфазной границы на основе атомной модели при температуре абсолютного нуля показали следующие соотношения для энтальпии  $(100) < (110) < (111)$ . Аналогичный расчет межфазной энергии между равновесными формами  $\alpha$  и  $\gamma$  железа был проведен в [28].

Межфазная энергия на границе двух твердых фаз в работах [29 – 31] определяется косвенно. При этом используются экспериментальные данные по кинетике коалесценции (коагуляции) мелкодисперсных фаз в металлических сплавах. Данный процесс приводит к растворению мелких и росту крупных частиц. Состояние системы твердых дисперсных частиц сфероидальной формы, окруженных жидкой или твердой металлической средой, характеризуется функцией распределения частиц по размерам  $f(r, t)$  и критическим радиусом  $r_k$  по данным [30, 31]. Стабильность такой системы зависит от положения критического радиуса по отношению к другим размерам ансамбля частиц. Изменение среднего радиуса частиц в процессе коалесценции определяется соотношением

$$\bar{r} = r_0 + \frac{U_0}{\xi} [1 - \exp(-\xi t)], \quad (1.13)$$

где  $U_0 = \left(\frac{dr}{dt}\right)$ ,  $t$  – время и  $\xi = \frac{8\gamma \cdot mV^2 Dc_e}{27RT r_m^3}$ ,  $V$  – удельный объем вещества дисперсной фазы,  $c_e$  – концентрация на границе с частицей радиуса  $r_\infty$ ,  $r_m$  – конечный критический радиус. Определение величины  $\xi$  из эксперимента дает возможность рассчитать величину межфазной удельной поверхностной энергии  $\gamma$ . Для этого измеряя размеры частиц на шлифах, экспериментально получают зависимость  $r$  от  $t$ , строят кривую распределения частиц по размерам  $f(r, t)$ . Подставляя экспериментальную функцию  $r(t)$  в формулу (1.13), определяют  $\xi$  и, сопоставляя экспериментальную функцию  $f(r, t)$  с теоретической, находят конечный радиус  $r_m$ . По указанной методике рассчитаны значения  $\gamma$  в высокоуглеродистых сталях на границах цементит – феррит, цементит – аустенит, графит – аустенит для различных температур [32].

Достоверность данного метода можно проверить проведением большого числа экспериментов для разных сплавов при различных температурах. Однако



отметим, что величина межфазной энергии  $\gamma$  имеет разумный порядок, а значение межфазного натяжения, полученное с использованием экспериментальных данных приблизительно дает одно и то же значение и уменьшается с увеличением температуры.

Авторами [33] предложена методика определения межфазной энергии путем измерения критических размеров частиц новой фазы ( $r_k$ ) при данной температуре в зависимости от объемной молярной доли выделившейся фазы в матрице. Критический размер определялся трансмиссионным микроскопом. Объектом исследования являлась граница  $\delta$ -фаза  $Al_3Li$  с ее матрицей  $\alpha$   $Al-Li$  твердый раствор в сплавах  $Al-Li$ .

Межфазная энергия  $\gamma$  на границе твердых фаз при обратимых структурных превращениях в кристаллах кварца ( $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращение),  $K_2SO_4$  ( $\beta \leftrightarrow \alpha$ ),  $CsCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NH_4Br$ ,  $AgI$  (превращение гексагональная  $\leftrightarrow$  кубическая решетка) изучалась в [34]. Оценка межфазной энергии проводилась на основе теории зародышеобразования по формуле

$$\ln|r| = B + n(\gamma^3 / \Delta T^2), \quad (1.14)$$

где  $r$  – размер зародыша,  $n$  – число зародышей, образовавшихся за единицу времени,  $B = \ln \frac{3R_0 k T \Delta H_V^2}{T_0 f(\theta)}$ ,  $R_0$  – скорость роста зародышей при равновесной температуре фазового перехода  $T_0$ ,  $\Delta H$  – теплота превращения на единицу объема,  $0 < f(\theta) < 1$ ,  $\Delta T = T - T_0$ . Для проверки полученных результатов авторы попытались оценить  $\gamma$  по кривым обратимых превращений, используя данные дифференциально-термического анализа (ДТА). Полученная зависимость имеет вид:

$$y = KR_0 \exp[- Af(\theta)\gamma^3 / \Delta T^2], \quad (1.15)$$

где  $K$  – очень малая величина,  $A = \frac{16\pi\Gamma_0^2}{3kT\Delta H_V^2}$ . Наклон зависимости  $\ln y$  от  $1/\Delta T$  определяет величину  $\gamma$ . Для сравнения экспериментальных результатов с теоретическими авторы рассчитали межфазную энергию на границе твердых фаз в кристал-

лах CsCl, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, AgI, пользуясь методом Брюса [35]. Уравнение для расчета  $\gamma$ , используемое в [34], имеет вид:

$$\gamma = \frac{B_1}{A_{1cp}} \cdot \Delta H \frac{I_D}{N_A}, \quad (1.16)$$

где  $B_1/A_{1cp}$  – отношение “свободных” связей к полному числу связей атомов (молекул) на поверхности,  $\Delta H$  – теплота превращения грамм - атома вещества,  $N_A$  – число Авогадро,  $I_D$  – постоянная Джоуля.

Экспериментальные и теоретические значения  $\gamma$ , полученные в [35], приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Межфазная энергия на границе фаз при структурных превращениях

Система	Превращение	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup>		
		по размеру зерен	по ДТА	теоретич.
Кварц	$\alpha \leftrightarrow \beta$	1,3	1,0	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	орторомб.-гексагон.	1,4	-	-
CsCl	P <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub> ↔ F <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub>	-	0,9	1,5
NH <sub>4</sub> Cl	P <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub> ↔ F <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub>	-	2,0	3,4
NH <sub>4</sub> Br	P <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub> ↔ F <sub>m</sub> 3 <sub>m</sub>	-	1,5	1,6
AgI	гексагон. - ромбич.	-	4,4	1,6

В работе [36] отмечается, что при фазовых превращениях значительное влияние оказывает строение межфазной границы. Поверхностная энергия на границе зародыша с исходной фазой зависит от строения этой границы. Автор выделяет три типа межфазных границ: когерентные – решетка одной фазы изгибаясь, плавно переходит в решетку другой фазы; полукogerентные – несоответствие решеток двух фаз компенсируется частично за счет дислокаций (дислокаций несоответствия); некогерентные – большая степень несоответствия решеток двух фаз, при котором расстояние между дислокациями уменьшается, и они сливаются. По-

верхностная энергия межфазной границы включает химическую и структурную составляющие.

В работе [37] дается обзор новых методов определения поверхностного натяжения твердых тел, малых частиц и тонких пленок. Методы основаны на универсальной зависимости физической величины от размера малых частиц твердого тела или толщины пленок. Полученное соотношение имеет вид:

$$A(r) = A_0 \left( 1 - \frac{d}{r} \right), \quad d = \frac{2\sigma\vartheta}{RT} \quad (1.17)$$

где  $A_0$  – измеряемая физическая величина (электрическая, магнитная и т.д.) массивного образца;  $\vartheta$  – молярный объем;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\sigma$  – поверхностное натяжение монокристалла. Если в качестве измеряемой величины берется поверхностное натяжение монокристалла, то уравнение примет вид:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left( 1 - \frac{r_k}{r} \right), \quad (1.18)$$

совпадающее по форме с формулой Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа.

## **1.5 Ориентационная зависимость поверхностного и межфазного натяжения кристаллов**

### ***1.5.1 Металлических систем с собственным расплавом***

Исследования процессов взаимодействия на границе двух фаз ведутся давно, и к настоящему времени накоплен достаточно большой материал по этому вопросу. Интерес к такого рода исследованиям связан с тем, что эти процессы играют важную роль во многих физических явлениях, таких как кристаллизация, зародышеобразование, фазообразование и т.п. Основную информацию о процессах взаимодействия на границе раздела двух тел несут такие параметры, как межфазная энергия и межфазное натяжение. В термодинамике поверхностных явлений основными понятиями являются поверхностная энергия и поверхностное натяжение. В связи с этим теоретическому и экспериментальному изучению данных величин для химических элементов посвящено значительное число работ [39–46].

Поверхностное натяжение является проявлением свободной поверхностной энергии и непосредственно связано с жидким состоянием вещества. Существуют многочисленные теории поверхностного натяжения, описывающие взаимосвязь различных параметров структуры вещества и позволяющие оценить эти свойства. Наиболее простой и хорошо согласующейся с экспериментальными результатами является зависимость, отражающая взаимосвязь поверхностного натяжения с плотностью и атомной массой вещества по формуле С.Н. Задумкина

$$\sigma = \alpha \cdot D / A \quad (1.19)$$

где  $D$  – плотность,  $A$  – атомная масса,  $\alpha$  – коэффициент, равный  $7,87 \cdot 10^3$  мДж/м<sup>2</sup> и характеризующий взаимосвязь поверхностного натяжения, работы выхода и атомного радиуса;  $\sigma = 444,5 \varphi / R_2 - 110$  мДж/м<sup>2</sup>, где  $\varphi$  – работа выхода электронов,  $R$  – атомный радиус (формула Л.Л. Кунина).

Отметим, что большая часть работ посвящена теоретическому изучению ориентационной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических кристаллов. Для ионных кристаллов ориентационная зависимость данных характеристик менее изучена. Ниже приводится обзор наиболее значимых теоретических и экспериментальных работ в этой области, проведенных за последнее время.

Первые теоретические работы по оценке ориентационной зависимости поверхностных свойств металлов и сплавов при температуре абсолютного нуля принадлежат С.Н. Задумкину [42, 43]. Используя концепцию распределения энергии по связям ближайших соседей и термодинамическую теорию капиллярности Гиббса, он рассчитал для металлов удельную свободную поверхностную энергию  $\gamma_{ТЖ}^*$  грани (hkl) на границе раздела твердая фаза – собственный расплав:

$$\gamma_{ТЖ}^*(hkl) = \frac{\Delta f(hkl)}{f} n(hkl) \left( 1 - \frac{P'}{3} \right) Q_{Пл} + \frac{1}{3} P' \gamma_{ЖП} \left( 1 + \frac{\gamma_{Пл}^*(hkl)}{\gamma_{ЖП}^*} \right), \quad (1.20)$$

где  $\frac{\Delta f}{f}$  – относительное число недостающих ближайших соседей для частицы на поверхности раздела твердое – жидкость;  $n(hkl)$  – число частиц на 1 см<sup>2</sup> грани

$(hkl)$ ,  $Q_{пл}$  – молярная теплота плавления;  $P' = \left| \frac{\Delta V}{V} \right|$  – относительное изменение объема при плавлении,  $T_{пл}$  – температура плавления, °К. Используя формулы удельной свободной поверхностной энергии на границе жидкая фаза – пар ( $\gamma_{жп}^*$ ) и твердое тело – пар ( $\gamma_{тп}^*(hkl)$ ) С.Н. Задумкин нашел среднее значение  $\bar{\gamma}_{тж}^*$  поликристалл – расплав [42]:

а) для металлов с кубической гранецентрированной решеткой

$$\bar{\gamma}_{тж}^* = 1,82\gamma_{жп}^* \left( \frac{Q_{пл}}{L_0} + \frac{2}{3} P' \right); \quad (1.21)$$

б) для металлов с объемноцентрированной кубической решеткой

$$\bar{\gamma}_{тж}^* = 1,89\gamma_{жп}^* \left( \frac{Q_{пл}}{L_0} + \frac{2}{3} P' \right); \quad (1.22)$$

в) для веществ с кубической решеткой типа алмаза

$$\bar{\gamma}_{тж}^* = 2,39\gamma_{жп}^* \left( \frac{Q_{пл}}{L_0} + \frac{2}{3} P' \right); \quad (1.23)$$

г) для металлов с гексагональной компактной структурой

$$\bar{\gamma}_{тж}^* = \gamma_{жп}^* \left( \frac{Q_{пл}}{L_0} + \frac{2}{3} P' \right). \quad (1.24)$$

В дальнейшем он с учениками, электронно-статистическим методом [43–46], используя приближения Томаса – Ферми, а также определение избыточной удельной поверхностной энергии Гиббса, рассчитал поверхностные энергии граней чистых металлов по формуле [43]:

$$\gamma(hkl) = \frac{1}{5} n(hkl) |W(r_0)| \sum_{j=0}^{\infty} \left[ 1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-6}, \quad (1.25)$$

где  $n(hkl)$  – число частиц на  $1 \text{ см}^2$  грани кристалла с индексами Миллера  $(hkl)$ ,  $\delta(hkl)$  – межплоскостное расстояние семейства  $\{hkl\}$ ,  $s$  – линейный параметр, приводящий уравнение Томаса-Ферми к безразмерному виду,  $(s=0.824(3.21/V_F)^{1/4})$ ,  $V_F$  – энергия Ферми, эВ),  $\lambda$  - вариационный параметр, минимизирующий поверхностную энергию металлов на границе с вакуумом при учете обменной поправки (для щелочных металлов  $\lambda \approx 0.85 - 0.90$ ),  $b \approx 5.09$ ,  $W(r_0)$  – полная энергия металли-

ческой решетки в равновесии (в расчете на один атом), рассчитывается по формуле

$$W(r_0) = -\left(L + \sum_{i=1}^z eV_i\right), \quad (1.26)$$

где  $L$  – теплота сублимации,  $V_i$  – потенциал ионизации  $i$ -го порядка.

Расчеты по формуле (1.23) показали, что поверхностная энергия и поверхностное натяжение любой грани металлических монокристаллов пропорциональны полной энергии кристаллической решетки и тем больше, чем меньше ретикулярная плотность грани. Отметим, что в данных расчетах не учитывались поляризация ионов, искажения межплоскостных расстояний в поверхностной области, хотя произведенные расчеты для металлических кристаллов в целом подтвердили правило Бравэ: плоскости с максимальной ретикулярной плотностью обладают минимальной молярной поверхностной энергией [47].

В работе А.А. Карашаева и С.Н. Задумкина [46] на основе формулы для оценки энергии поверхности раздела металлических фаз

$$\gamma_{12} \cong \gamma_1 + \gamma_2 - (1 - \xi) \frac{L_1 \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{1/2} + L_2 \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{1/2} - 2w}{\sqrt{L_1 L_2}} \cdot \sqrt{\gamma_1 \gamma_2} \quad (1.27)$$

получено выражение  $\gamma_{12}$  на границе двух полиморфных фаз. Учитывая, что координационные числа для полиморфных фаз не одинаковые  $f_1 \neq f_2$ ,  $w=0$  и полагая

$L_1 \approx L_2$  и  $\sigma_1 \approx \beta \sigma_2$ , где  $\beta = \frac{\Delta f_1}{f_1} n_1 / \frac{\Delta f_2}{f_2} n_2$ , получено:

$$\gamma_{12} \cong \gamma_2 \left\{ 1 + \beta - \beta^{1/2} (1 - \xi) \left[ \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{1/2} \right] \right\}. \quad (1.28)$$

Здесь  $\xi = \frac{2Q_s \delta^2}{L_1} \exp[Q_s / 3kT] / \left[ \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{1/2} + \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^{1/2} \right]$ , где  $Q_s$  – теплота фазового пе-

рехода,  $1/2 \leq \delta \leq 1$  и  $\bar{\delta} = \sqrt{\delta_1 \delta_2}$ . В частности, для  $\alpha \leftrightarrow \beta$  кварца, полагая  $f_1 \approx f_2$  и  $\beta \approx (\rho_1 / \rho_2)^{2/3}$ , где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности  $\alpha \leftrightarrow \beta$  кварца.  $Q_s / L_1 \approx$ , получено  $\sigma_{12} \approx 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot \sigma_2$ .

Если теперь вычислить  $\sigma_2 = \sigma_T$  сначала по температуре плавления, а затем при температуре фазового перехода (846 К) по данным  $d\sigma_2/dT$ , то  $\sigma_{12} \approx 12,7$  мДж/м<sup>2</sup>.

В дальнейшем развитие электронных теорий поверхностной энергии основывалось на изотропной модели “желе” и теории неоднородного электронного газа [48–51]. При этом учитывались нелокальные эффекты в объемно-корреляционном взаимодействии. Отметим, что правило Бравэ в большинстве случаев подтверждается.

В работе [52] в расчетах использовалась двухпараметрическая функция распределения электронной плотности. Вклад электрон–ионного и ион–ионного взаимодействия в поверхностную энергию оценивался с использованием потенциалов Ашкрофта и Анималу-Хайне [53]. Расчет поверхностной энергии при температуре абсолютного нуля проводился с учетом эффекта перекрытия ионных псевдопотенциалов. Также учитывались нелокальные эффекты в объемно-корреляционном взаимодействии. Это позволило более точно оценить поверхностную энергию различных граней.

На основе электронно-статистической теории и экспериментальных данных полной энергии решетки, И.Г. Шебзуховой [54] рассчитаны поверхностные энергии металлов IV и IIВ, с учетом изменения всех компонент энергии металлической связи в переходном слое металл – насыщенный пар. В расчетах учтены поправки на дисперсионные взаимодействия S – сфер с учетом не только сил притяжения, но и отталкивания, поправки на поляризацию ионов и неоднородность поля (квантовая поправка Вейцеккера-Киржица и осцилляционная поправка). Авторы отмечают, что дисперсная поправка и поправка на неоднородность поля дают положительный вклад в поверхностную энергию, а поправка на поляризацию ионов – отрицательный. Для расчета ориентационной зависимости поверхностной энергии ряда металлов с кубической решеткой использовалась формула (1.25). Расчет поверхностного натяжения граней металлического кристалла осуществлялся по формуле:

$$\sigma(hkl) = 2\gamma(hkl) \left\{ 1 - \frac{3\delta(hkl)}{4bs\lambda} \frac{\sum_{i=0}^{\infty} (2j+1) \left[ 1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-7}}{\sum_{j=0}^{\infty} \left[ 1 + \frac{\delta(hkl)(2j+1)}{2bs\lambda} \right]^{-6}} \right\}, \quad (1.29)$$

где  $\gamma(hkl)$  – поверхностная энергия грани  $(hkl)$ .

Результаты расчетов показали, что поверхностная энергия и поверхностное натяжение любых граней металлических монокристаллов пропорциональны полной энергии кристаллической решетки и тем больше, чем меньше ретикулярная плотность грани. Авторы отмечают удовлетворительное согласие расчетных значений поверхностного натяжения с экспериментальными значениями для меди, серебра, золота, железа, хрома, кобальта, никеля, молибдена, вольфрама и платины. При этом анизотропия поверхностной энергии кристаллов кубической структуры определяется следующими усредненными для всех металлам отношениями:

$$\frac{\gamma(110)}{\gamma(111)} = 1,22 \text{ для ГЦК решетки; } \quad \frac{\gamma(111)}{\gamma(110)} = 1,43 \text{ для ОЦК решетки.}$$

Для гексагональной плотноупакованной структуры анизотропия поверхностной энергии граней с малыми индексами имеет вид:

$$\frac{\gamma(11\bar{2}1)}{\gamma(0001)} \cong 2,39$$

В работах группы авторов [55, 56] определяется удельная свободная энергия с помощью экспериментальных значений краевого угла смачивания водой и формамидом поверхностей монокристаллов рубина и кварца. Ориентационная зависимость краевого угла смачивания монокристаллов рубина и кварца водой и формамидом представлена в таблице 2:



Таблица 2. Ориентационная зависимость краевого угла смачивания монокристаллов рубина и кварца водой и формамидом

Жидкость	Рубин				
	$\theta(11\bar{2}3)$	$\theta(10\bar{1}3)$	$\theta(0001)$	$\theta(1\bar{1}23)$	$\theta(10\bar{1}3)$
Вода	$52 \pm 6^\circ$	$53 \pm 4^\circ$	$28 \pm 6^\circ$	$44 \pm 6^\circ$	$50 \pm 6^\circ$
Формаид	$41 \pm 5^\circ$	$39 \pm 4^\circ$	$12 \pm 5^\circ$	$32 \pm 5^\circ$	$37 \pm 5^\circ$
Кварц					
	S -среза	Z - среза	+X – среза	–X – среза	
Вода	$41.0 \pm 4.0$	$41.2 \pm 3.6$	$46.7 \pm 4.0$	$53.8 \pm 3.4$	
Формаид	$27.0 \pm 3.1$	$27.4 \pm 2.7$	$30.4 \pm 4.7$	$33.8 \pm 3.8$	

При этом авторы отмечают, что скорость роста различных граней кристалла можно рассматривать как функцию экспериментально полученных значений удельной свободной поверхностной энергии. Для синтетических кристаллов кварца –X, +X, Z и S срезов полученные значения удельной свободной поверхностной энергии составляют 51.9, 55.6, 57.4 и 58.9 мДж/м<sup>2</sup> соответственно.

Отметим, что анизотропия поверхностных свойств обнаруживается не только в металлических материалах [57–59], но и в сплавах и полупроводниках [60–62]. В большинстве случаев показана выполнимость правила Бравэ. Так ориентационную зависимость краевого угла смачивания германия собственным расплавом по данным [61] можно представить в виде

$$\theta_{(100)} < \theta_{(110)} < \theta_{(111)}$$

В случае же смачивания основных граней германия несобственным расплавом жидким индием [62] – найдена другая зависимость краевого угла смачивания:

$$\theta_{(111)} < \theta_{(110)} < \theta_{(100)}$$

При этом данные авторы ориентационную зависимость смачивания связывают с различием энергии поверхностного слоя кристалла в зависимости от кри-

сталлографической ориентации. Соотношение между величинами поверхностной энергии для различных граней германия представляется как

$$\gamma_{(111)} < \gamma_{(110)} < \gamma_{(100)}$$

Влияние эффектов сегрегации на ориентационную зависимость поверхностной энергии рассматривается, как правило, в модели оборванных поверхностных связей [63]. Данная модель в большинстве случаев качественно согласуется с экспериментальными данными, хотя наблюдаются и отклонения [64, 65].

В работе [66] при исследовании сплава меди с содержанием германия (6 ат.%) выявлена ориентационная зависимость кинетики поверхностной сегрегации.

Отметим, что зависимость поверхностной энергии от кристаллографической ориентации может изменяться под влиянием различных факторов. Так, в рамках метода функционала электронной плотности показано, что наличие диэлектрического субмонослоя может привести к сглаживанию анизотропии поверхностной энергии и работы выхода электрона [67]. Оценка размерной и ориентационной зависимости поверхностной энергии тонких пленок кадмия в работе [68] показала возрастание поверхностной энергии с уменьшением индексов Миллера, что согласуется с экспериментальными данными для массивных образцов. Электронно-статистическим методом в работе [69] установлена связь между работой выхода электрона граней металлических монокристаллов и молярной поверхностной энергией в виде

$$\gamma_M(hkl) = eN_A(\varphi(hkl) + \frac{e}{4x} - V_i), \quad (1.30)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $e/4x$  – потенциал электрического изображения при удалении электрона с поверхности металла;  $n$  – число атомов на единицу площади грани;  $\gamma_M(hkl)$  – молярная поверхностная энергия грани  $(hkl)$ :

$$\gamma_M(hkl) = \gamma(hkl)N_A / n(hkl) \quad (1.31)$$

Соотношения (1.30) и (1.31) указывают на то, что грани металлического монокристалла с большей ретикулярной плотностью имеют меньшую молярную поверхностную энергию и меньшее значение работы выхода электрона. Поэтому изменение работы выхода электрона с адсорбцией, поверхностной сегрегацией

будет сказываться на величине поверхностной энергии, что не всегда учитывается.

В работе [70] вычисляется энергия адгезии наиболее плотных граней сколов простых металлов как функция ширины зазора при разделении полученных частей. На основе профиля электронной плотности с помощью полуаналитических вычислений указывается зависимость работы адгезии от кристаллографической ориентации соприкасающихся граней.

Экспериментально влияние кристаллографической ориентации на величину краевого угла смачивания было обнаружено для кристаллов квасцов [71]. При этом для плоскости кристалла (110) значение краевого угла  $\theta$  составляет  $\sim 150^\circ$ , что соответствует неполному смачиванию. Для плоскости (100) значение краевого угла  $\theta$  значительно отличается от плоскости (110) и составляет  $\sim 50^\circ$ , что соответствует смачиванию. Отметим, что плоскость (111) характеризуется промежуточным значением краевого угла смачивания и составляет примерно  $110^\circ$ .

Относительно экспериментальных методов определения поверхностной энергии чистых элементов коротко остановимся на методах нулевой ползучести, компенсационном методе нулевой ползучести, автоэлектронного микроскопа, многофазного равновесия и др.

В методах нулевой ползучести непосредственно измеряется поверхностное натяжение. При этом в температурном диапазоне, близком к температуре плавления вещества, вследствие увеличения подвижности поверхностных частиц поверхность вещества остается идентичной самой себе. Следовательно, можно предположить, что удельная свободная поверхностная энергия не зависит от изменения площади поверхности, поэтому поверхностное натяжение считается равным поверхностной энергии.

Метод автоэлектронного микроскопа заключается в изменении формы образца, один конец которого имеет форму острия. При нагревании атомы под действием сил поверхностного натяжения начинают перемещаться от вершины острия к основанию, стремясь к положению с наименьшей поверхностной энергией. Исходя из равенства в равновесном состоянии давления сжатия, создаваемого по-

верхностным натяжением, и давления электростатического поля находят измеримую величину удельной поверхностной энергии, которая численно совпадает с поверхностным натяжением.

Сравнительно небольшая точность измерения, значительные расхождения в величинах поверхностной энергии, полученные разными методами, свидетельствуют о необходимости разработки новых методов измерения и способов оценки поверхностной энергии твердых тел.

### *1.5.2 Солевые системы с собственным расплавом*

Ориентационная зависимость поверхностных характеристик металлических кристаллов теоретически наиболее полно описана в отличие от ионных кристаллов. Кроме того, имеющиеся экспериментальные данные поверхностного натяжения и поверхностной энергии относятся в большинстве случаев к жидкому состоянию вещества или же рассчитаны при температуре абсолютного нуля. Если для однокомпонентной жидкости и эквимолярной поверхности раздела эти величины численно совпадают, то для твердых тел поверхностная энергия и поверхностное натяжение могут значительно отличаться. Для ионных кристаллов со структурой NaCl численные расчеты поверхностного натяжения при температуре абсолютного нуля превосходят величину поверхностной энергии в 3-7 раз. Важность вычисления и измерения этих величин для твердого тела и их зависимости от кристаллографической ориентации является актуальной задачей.

Согласно принципу Гиббса–Кюри термодинамически устойчивой является такая внешняя форма твердого тела, при которой ее суммарная свободная поверхностная энергия будет наименьшей.

Если общую поверхность одинаковых граней обозначить через  $F_{hkl}$ , то ее свободная поверхностная энергия будет равна:

$$\gamma''_{hkl} = \gamma_{hkl} F_{hkl} \quad (1.32)$$

Тогда суммирование по всей поверхности однофазного тела, согласно принципу Гиббса – Кюри для  $i$  разных граней имеет вид:

$$\sum_i \gamma_{hkl}'' = \sum_i \gamma_{hkl} F = \min, \quad (1.33)$$

при постоянном заданном объеме  $V$  однофазного тела.

Для кристаллов вследствие действия закона анизотропии  $\gamma_{hkl}$  для разных граней различна. Согласно закону Вульфа минимум поверхностной энергии кристалла при данном объеме достигается при таком взаимном расположении граней кристалла, когда они удалены от одной и той же внутренней точки на расстояния, пропорциональные их удельным свободным поверхностным энергиям:

$$r_1 : r_2 : r_3 \dots = \gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \dots$$

Из принципа Гиббса – Кюри и закона Вульфа следует, что равновесная форма кристалла определяется значением не удельной полной  $\gamma_{hkl}'$ , а удельной свободной поверхностной энергии  $\gamma_{hkl}^*$ . В химической термодинамике величина удельной свободной поверхностной энергии  $\gamma_{hkl}^*$  определяется уравнением Гиббса-Гельмгольца:

$$\gamma_{hkl}^* = \gamma_{hkl}' + T \left( \frac{\partial \gamma_{hkl}'}{\partial T} \right)_P, \quad (1.34)$$

где  $\gamma_{hkl}'$  – удельная полная поверхностная энергия.

Существующие методы расчета поверхностной энергии ионных кристаллов делятся на классические, основанные на применении полуэмпирических аппроксимационных потенциалов парного взаимодействия, и квантовомеханические. К классическим расчетам поверхностной энергии относятся работы [75–77], которые хорошо согласуются для грани (100) хлорида натрия.

Для расчета межфазной энергии ионных соединений на границе монокристалл – расплав на основе статистической термодинамики и классической теории кристаллической решетки получено выражение [78]:

$$f_{ТЖ} = f_{ТЖ}' + \Delta f_{ТЖ}' + f_{ТЖ}'', \quad (1.35)$$

где  $f_{ТЖ}' + \Delta f_{ТЖ}'$  – вклад в межфазную энергию со стороны твердой фазы;  $f_{ТЖ}''$  – то же со стороны жидкой фазы, причем

$$f'_{ТЖ} = \frac{\Delta f}{f} n_s \left[ \frac{A_M e_+ e_-}{r'_0} \left( \frac{1}{S} \cdot \frac{n'-1}{n'} - \frac{n-1}{n} \right) + 6kT \ln \eta + 3k\Theta \frac{\eta^{1/2} - 1}{\eta^{1/2}} \right], \quad (1.36)$$

$$\Delta f'_{ТЖ} = \frac{2}{3} P' \sigma, \quad (1.37)$$

$$f''_{ТЖ} = -1,69 \cdot 10^{-4} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{r_0^3}. \quad (1.38)$$

В выражениях (1.36 – 1.38)  $f$  – поверхностная энергия кристалла при температуре плавления;  $A_M$  – постоянная Маделунга;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $\Theta$  – дебаевская температура;  $e$  – заряд иона;  $r'_0$  – кратчайшее расстояние между анионом и катионом в твердой фазе;  $n$  – показатель степени в потенциале сил отталкивания;  $k$  – постоянная Больцмана.

Полная межфазная энергия грани (100), соприкасающейся с расплавом, для ионных соединений типа NaCl составляет 20–40% величины свободной поверхностной энергии расплава.

В работе [79] указывается на то, что выбор параметров парного взаимодействия неоднозначен и оказывает существенное влияние на получаемые результаты. В данной работе на основе полуэмпирических аппроксимационных потенциалов парного взаимодействия приведены и сравниваются между собой рассчитанные значения поверхностной энергии и поверхностного натяжения для ионных кристаллов с решеткой NaCl грани (100). Для расчета поверхностного натяжения идеального неискаженного ионного кристалла при температуре абсолютного нуля авторы использовали формулу по данным [80]:

$$\sigma(100) = 0.5a^2 \left\{ \frac{A_1}{a} + \left( \frac{G_{++} + G_{--}}{2} A_2 + G_{+-} A_3 \right) a^6 + \left( \frac{D_{++} + D_{--}}{2} A_4 + D_{+-} A_5 \right) a^{-2} - [U_{+-} + 2(U_{++} + U_{--})] \right\} \quad (1.39)$$

где  $A_1 \dots A_6$  – постоянные,  $U_{++}$ ,  $U_{--}$ ,  $U_{+-}$  – энергии отталкивания ионов разного типа. Расчетные значения поверхностной энергии с различными потенциалами неплохо согласуются друг с другом и [81], хотя с использованием потенциала Фуми-Този получены несколько заниженные значения. Расчет поверхностного натяжения производился по формуле:

$$\alpha = \sigma + \omega \frac{d\sigma}{d\omega}, \quad (1.40)$$

где  $\omega$  - площадь грани ( $a^2$  для грани (100)). В случае степенной зависимости  $\sigma$  от  $\alpha$  авторами получено более простое соотношение, учитывающее вклад взаимодействия для последнего выражения:

$$\alpha_i = -0.5\sigma_i m_i \quad (1.41)$$

Отметим, что если параметры потенциала правильно выбраны и сам потенциал удовлетворяет условию  $U'(a)=0$ , то последнее выражение переходит в известный результат [75].

Для поверхностного натяжения расчетные значения с использованием различных потенциалов расходятся в несколько раз. Поэтому авторы отдают предпочтение результатам, полученным с помощью бесаппроксимационных теорий поверхностной энергии и поверхностного натяжения.

В работе [82] расчет поверхностной энергии ионных кристаллов проводился с учетом всех сил взаимодействия между ионами при температуре абсолютного нуля с учетом нулевых колебаний, межплоскостных сокращений по выражению:

$$\gamma(hkl) = 0.5n_0(hkl) \left[ \sum_i W_\infty^{(i)} \left( \eta^{(i)} - 1 + \frac{|\delta_0|}{2} \eta^{(i)} m_i \right) - 0.3808W_0 \right], \quad (1.42)$$

где  $W_\infty^{(i)}$  - энергия одной частицы в объеме кристалла, обусловленная  $i$ -ым типом сил взаимодействия,  $\delta_0$  - относительное изменение межплоскостного расстояния,  $W_0$  - энергия нулевых колебаний одной частицы,  $\eta^{(i)}$  - отношение сумм по бесконечной плоской сетке к сумме по бесконечной решетке для  $i$ -го вида сил взаимодействия ионов. Для кулоновских сил  $\eta$  есть отношение постоянной Маделунга для плоской сетки к постоянной Маделунга для объема.

Поправка на поляризацию поверхностных ионов осуществлялась по выражению:

$$\Delta\gamma_p = -\frac{6\pi A^2 e^2}{r_0^3} \frac{\nu^2 - 1 + 4\pi \frac{e^2}{\omega^2} \frac{\rho N^2}{\mu_1 \mu_2}}{\nu^2 + 2 + 4\pi \frac{e^2}{\omega^2} \frac{\rho N^2}{\mu_1 \mu_2}} \cdot e^{-\frac{2\sqrt{2}\pi \cdot z}{r_0}}, \quad (1.43)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $N$  – число Авагадро,  $\omega$  - частота нулевых колебаний,  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – атомные веса ионов,  $\nu$  - показатель преломления кристалла,

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\pi} \sum_{n(\text{неч})} \frac{1}{2+n^2}, \text{ в нулевом приближении (j=0) полагается } z=r_0.$$

Результаты расчетов поверхностной энергии по данным разных авторов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Поверхностные энергии плоскостей {100} ионных кристаллов

Вещество	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>	
	теория	эксперимент
NaCl	161 [83]	114,1 [91]
	155 [84]	356 – 406 [86]
	300 [86]	276 [88]
	130 [76]	300 [89]
	188 [85]	366 [90]
	183 [75]	
	218 [91]	
	158 [80]	
280 [87]		
KCl	134 [84]	97,4 [91]
	195 [85]	
	110 [86]	
	155 [75]	
	141 [80]	
	145 [91]	
177 [87]		
KBr	130 [85]	88,8 [91]
	151 [87]	



Таблица 4. Изменение энергии для различных плоскостей кристаллов

Вещество	Плоскость	Энергия, мДж/м <sup>2</sup>			
		поверхностная			межфазная [92]
		[73]	[85]	[94]	
NaCl	{001}	212	188	223	51,6
	{110}	425	445	375	74,7
	{111}	-	-	458	96,7
KBr	{001}	-	151	105	30,0
	{110}	-	317	223	36,4
	{111}	-	-	324	39,3
KCl	{001}	170	163	122	34,0
	{110}	350	352	252	54,5
	{111}	-	-	364	60,5

В работе [93] определение поверхностной энергии основано на том, что количественное изучение процесса скалывания может дать информацию о поверхностной энергии. Энергия, необходимая для распространения трещины через кристалл путем последовательного разрыва атомных связей перпендикулярна плоскости распространения, определяется, как истинная поверхностная энергия кристалла. Она связана с энергией сцепления и силой, необходимой для разрыва связей. Ионные кристаллы структурного типа NaCl имеют перпендикулярные плоскости скола {001}. Следовательно, эти плоскости имеют наименьшую поверхностную энергию. При определенных условиях наблюдаются также вторичные плоскости скола {110}. Однако про случаи скола по плоскостям {111} в литературе не указывается. Отсутствие скола по плоскостям {111} связано, по-видимому, с тем, что плоскости не являются электростатически нейтральными. Поэтому разделение указанных плоскостей сопровождается выделением значительного количества электростатической энергии.

В работе [94] с использованием экспериментальных данных по температурной зависимости упругих постоянных монокристаллов щелочно-галогенидного ряда

устанавливается зависимость между модулем сдвига и поверхностной энергией граней (100), (110) и (111) в виде:

$$\gamma_{(hkl)}(T) = \beta \cdot G_{(hkl)}(T) \cdot r_{(hkl)}(T), \quad (1.44)$$

где  $\beta$  - постоянный коэффициент;  $\gamma_{(hkl)}(T)$  – температурная зависимость поверхностной энергии для различных граней кристалла;  $G_{(hkl)}(T)$  – температурная зависимость модуля сдвига по кристаллографическому направлению;  $r_{(hkl)}(T)$  – температурная зависимость кратчайшего межатомного расстояния в этом направлении.

Расчет удельной поверхностной энергии ионных (мДж/м<sup>2</sup>) кристаллов солей щелочных металлов был осуществлен в работах [95, 96]. Значения  $\gamma'_{(100)}$ ,  $\gamma'_{(110)}$  и  $\gamma'_{(111)}$  выражены уравнениями:

$$\gamma'_{(100)} = 0,0145 \frac{e^2}{r_0^3} = 0,116 \frac{e^2}{a^3} \quad \text{по [95]}$$

$$\gamma'_{(110)} = 2,7\gamma'_{(100)}$$

$$\gamma'_{(100)} = 0,016 \frac{e^2}{r_0^3} = 0,128 \frac{e^2}{a^3}, \quad \text{по [96]}$$

$$\gamma'_{(110)} = 2,5\gamma'_{(100)}$$

$$\gamma'_{(111)} = 5,81\gamma'_{(100)}$$

Так как в структуре типа NaCl расстояние между центрами ионов  $r_0 = 0,5a$ , где  $a$  – период идентичности, то коэффициент в уравнении с  $a$  – в восемь раз больше, чем в уравнении с  $r_0$ . Расчет для NaCl по данным [96] дает:

$$\gamma'_{(100)} = 164, \text{ эрг} / \text{см}^2,$$

$$\gamma'_{(110)} = 410, \text{ эрг} / \text{см}^2,$$

$$\gamma'_{(111)} = 953, \text{ эрг} / \text{см}^2.$$

Так как полная поверхностная энергия  $\gamma_{hkl} \cong \sigma_{hkl}$ , то можно сопоставить величины  $\gamma$  для разных граней:

$$\frac{\gamma_{110}^*}{\gamma_{100}^*} = \frac{\gamma_{110}}{\gamma_{100}} \cdot \frac{F_{110}}{F_{100}} = 2,5 \frac{1}{\sqrt{2}} = 1,77,$$

$$\frac{\gamma_{111}^*}{\gamma_{100}^*} = \frac{\gamma_{111}}{\gamma_{100}} \cdot \frac{F_{111}}{F_{100}} = 5,81 \frac{1}{\sqrt{3}} = 3,36.$$

В работе [97] зависимость между удельной полной поверхностной энергией и энергией атомизации соединения определяется уравнением (мДж/м<sup>2</sup>):

$$\gamma'_{hkl} = M_{\gamma(hkl)} \frac{\Omega}{a^2},$$

где  $M_{\gamma(hkl)}$  – структурная постоянная поверхностной энергии, зависящая от структурного типа и символа грани (hkl). Расчеты по данной формуле для кремния, показали следующие результаты (мДж/м<sup>2</sup>):

Si(100)	$\gamma' = 2124$	$\sigma = 2085$
Si(111)	$\gamma' = 1232$	$\sigma = 1210.$

В первых работах по теории поверхностного натяжения ионных кристаллов получено отрицательное значение поверхностного натяжения для большинства щелочно-галогидных кристаллов, что весьма сомнительно и в последующем не подтверждено другими авторами.

Поверхностное натяжение в работе [98] рассчитывается из связи между поверхностным натяжением и поверхностной энергией, по формуле:

$$\sigma(hkl) = \gamma(hkl) + \frac{r}{2} \left. \frac{\partial \sigma(hkl)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = -0.25n_0(hkl) \sum_i m_i \eta^{(i)} W_{\infty}^{(i)}(r_0) \quad (1.42)$$

В последующем, в данное выражение добавлялись коэффициенты учитывающие поправку на межплоскостные сокращения, нулевые колебания, а также поляризацию ионов на поверхности кристалла. Результаты расчетов показали, что вклад нулевых колебаний в поверхностное натяжение примерно на порядок больше, чем в поверхностную энергию.

В работе [84] на основе обобщенного метода Маделунга для кулоновских сил рассчитывалось поверхностное натяжение с учетом поляризации поверхностных ионов, а также кулоновских, ван-дер-ваальсовых и борновских сил. При этом в работах [84, 98] не учитывается вклад нулевых колебаний.

В работе [99] исходят из того, что наличие поверхности приводит к изменению состояния напряжения в кристалле, описываемого тензором поверхностного натяжения.

Рассчитанные значения поверхностного натяжения для щелочно-галогидных кристаллов по данным разных авторов представлены в табл. 5. Можно видеть, что различные методы расчета согласуются друг с другом только по порядку величины.

Таблица 5. Поверхностное натяжение ионных кристаллов по данным разных авторов

Вещество	$\sigma$ , мН/м по данным		
	[98]	[99]	[87]
NaCl	562	848	462
KCl	310	602	316
KBr	250	-	-
KJ	172	492	243
KF	549	-	-
NaF	1031	521	521
NaBr	454	-	-
NaJ	303	-	-
LiF	2287		-
LiCl	1025		-
LiBr	827		-

В работе [78] рассчитывается межфазная энергия ионных кристаллов на границе раздела кристалл – расплав с учетом вклада жидкой фазы в межфазную энергию. По результатам расчет часть межфазной энергии, относящейся к расплаву, имеет отрицательное значение. По абсолютному значению величина межфазной энергии составляет 1% от поверхностной энергии грани (100) и 1,5÷2% от поверхностной энергии расплава. Основную часть межфазной энергии составляет доля, относящаяся к твердой фазе. Для ионных соединений типа NaCl полная межфазная энергия грани (100) составляет 30-50% от величины свободной по-

верхностной энергии жидкость-пар и примерно 25% от величины свободной поверхностной энергии твердое тело - пар. Отметим, что все расчеты проведены при  $T=0$  К. Считая характер ориентационной зависимости поверхностной энергии ионных кристаллов на границе с паром аналогичным границе раздела кристалл – расплав, авторы рассчитали межфазную энергию на границе кристалл ( $hkl$ ) - расплав [92]. Соотношение между поверхностной энергией граней (100) и (110) кубического кристалла учитывалось в виде

$$\gamma_{\text{III}}(110) = 2,56 \cdot \gamma_{\text{III}}(100).$$

Для определения краевого угла смачивания твердой фазы ионных кристаллов собственным расплавом авторы [78, 92] используют метод капиллярного поднятия жидкости в щели переменной ширины. Данный метод применяется для тугоплавких веществ, какими являются щелочные кристаллы. Для систем, в которых отсутствует химическое взаимодействие между жидкой и твердой фазами с использованием экспериментальных значений краевого угла смачивания и поверхностной энергии расплава, авторы рассчитывают поверхностную энергию на границе с собственным расплавом, а также с насыщенным паром по уравнениям:

$$\gamma_{\text{TЖ}} = \gamma_{\text{ЖП}} \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)^{1/3} \quad (1.43)$$

$$\gamma_{\text{ПП}} = \gamma_{\text{ЖП}} \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)^{1/3} + \cos \theta. \quad (1.44)$$

## Выводы из главы 1

Из анализа литературных источников, посвященных исследованию влияния ориентационной зависимости и фазового перехода на границе конденсированных сред, следует:

1. Переход от неполного смачивания с отличным от нуля значением краевого угла к полному, при котором значение краевого угла смачивания равно нулю, является примером фазового перехода смачивания. При этом возможно существование температуры фазового перехода смачивания  $T_{\Pi}$ , при которой происходит переход от одного режима смачивания к другому.

2. Большинство работ по исследованию ориентационной зависимости межфазного натяжения являются теоретическими и используют термодинамические и электронно-статистические методы расчета. Объектами исследования являются границы раздела жидких и твердых металлических и ионных кристаллов как с собственным расплавом, так и между контактирующими фазами.

3. Разработаны расчетные методы определения закономерности ориентационной зависимости поверхностного натяжения металлических и ионных кристаллов, а также некоторые экспериментальные результаты полученные различными методами.

4. Методы измерения межфазного натяжения на границе разнородных твердых и жидких фаз хорошо разработаны и применяют для широкого круга разнородных веществ, однако наиболее трудной является определение межфазного натяжения на границе твердых фаз при фазовых переходах.

Как видно из обзора литературы исследования связанные с изучением ориентационной зависимости краевого угла смачивания жидкостью поверхности монокристаллов, а также влияние изменения ретикулярной плотности при фазовом переходе в твердой подложке до настоящего времени остаются неизученными. Хотя подобные исследования могут иметь большой научный и практический интерес.

## **Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ**

Для исследования температурной зависимости краевого угла смачивания в контролируемых вакуумных и газовых средах создана вакуумная установка. Отработана методика измерения краевого угла смачивания и методики расчета межфазных характеристик с использованием полученных экспериментальных результатов. Также разработаны методики подготовки и контроля ориентированных поверхностей монокристаллических образцов солей и кварца для исследования и поверхностей с окисленной структурой специальных сталей. Описание использованных установок, оборудования и методик приготовления образцов для исследования представлены в настоящей главе.

### **2.1 Экспериментальная установка для исследования температурной зависимости краевого угла смачивания**

Экспериментальная установка состоит из следующих узлов: вакуумный пост с охлаждаемой цилиндрической рабочей камерой из нержавеющей стали, высокотемпературная измерительная ячейка с радиационным нагревателем, фотографическая система, блок питания нагревателя с регулятором температуры (рис. 2.1).

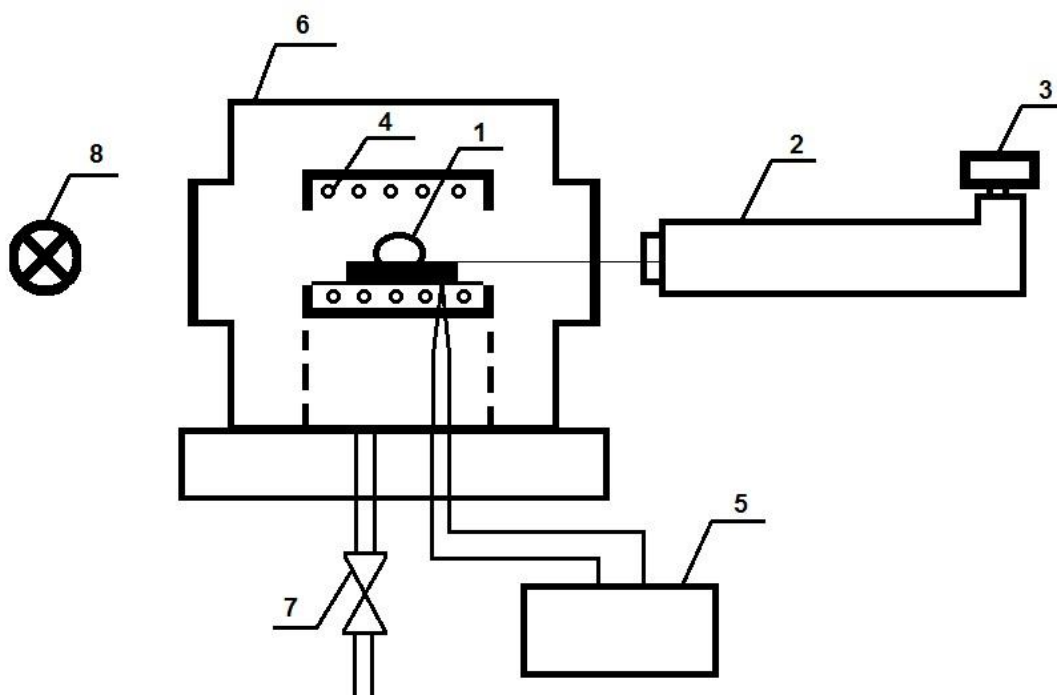


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки: 1 – капля исследуемого вещества на подложке; 2 – оптическая система; 3 – цифровой фотоаппарат; 4 – нагреватель; 5 – потенциометр с термопарой; 6 – корпус; 7 – вакуумметр; 8 – осветитель

Корпус камеры предназначен для герметизации рабочего объема, а также для обеспечения возможности монтажа внутренних элементов конструкции. В качестве материала для корпуса использовалась нержавеющая сталь марки X18H9T. Корпус выполнен в виде вертикального цилиндра, нижнее основание которого неподвижно закреплено на опорной плите, а верхняя часть поднимается. По диаметру вакуумной камеры сварены два фланца для иллюминаторов ДУ-50, через которые производится освещение и фотографирование образца. Поскольку установка рассчитана на получение высоких температур, то для предотвращения перегрева корпуса, а также эластомерных уплотнений предусмотрено водяное охлаждение. Дно корпуса неподвижно закреплено на опорной плите и имеет ряд выполняющих определенные функции вводов. Через вакуум-провод осуществляется соединение установки с вакуумным постом. Нагреватель выполнен в виде цилиндра из нержавеющей стали, на которую по периметру намотана нихромовая спираль. Внутри нагревателя размещается также спай термопары, защищенный



алундовым чехлом и помещенный вплотную к образцу. Для увеличения механической прочности печь снизу и сверху жестко фиксировалась с помощью пластин из листовой стали. В установке использовалась хромель-алюмелевая термопара, подключенная к потенциометру А 565 - 001 - 03, используемому в качестве регистрирующего прибора. В установке предусмотрена система для контролируемого напуска газа. Конструкция измерительной ячейки позволяет производить юстировку подложки.

## 2.2 Методика измерения краевого угла смачивания

Исследование температурной зависимости краевого угла смачивания проводилось по методу лежащей капли. Вакуумная камера откачивалась до давления  $5 \cdot 10^{-3}$  Па, после чего в камеру напускался аргон (ОСЧ). В процессе исследования подложка нагревалась до температуры плавления свинца (600 К), после чего вся система выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 10—15 минут). Измерения краевого угла проводятся при температурах от точки плавления свинца (600 К) до 1050 К с изотермической выдержкой в точках измерения. Длительность изотермической выдержки определялась по времени достижения термодинамического равновесия в исследуемой системе. Температура контролировалась с точностью  $\pm 1$  °С. В качестве подложек использовались монокристаллы хлоридов натрия и калия, бромида калия, кварца и оксида железа. Фотографирование объекта исследования состоит из двух основных частей: оптической части и цифрового фотоаппарата «Canon A 480». В оптической части для освещения капли применялись осветитель с рассеянным светом и светофильтр для избавления ареала вокруг капли в процессе нагрева и фотографирования.

Профиль капли на подложке фотографируется по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Полученные изображения профилей капли обмеряются в программе Corel Draw на персональном компьютере. Значение краевого угла определяли проведением касательной к контуру в точке встречи кривой, образующей поверхность капли и поверхность твердого тела. Типичное изображение профиля капли свинца

на поверхности монокристалла NaCl представлено на рис. 2.2. Результаты измерения обрабатываются методом наименьших квадратов, ошибка измерения составляет ~ 2 %.

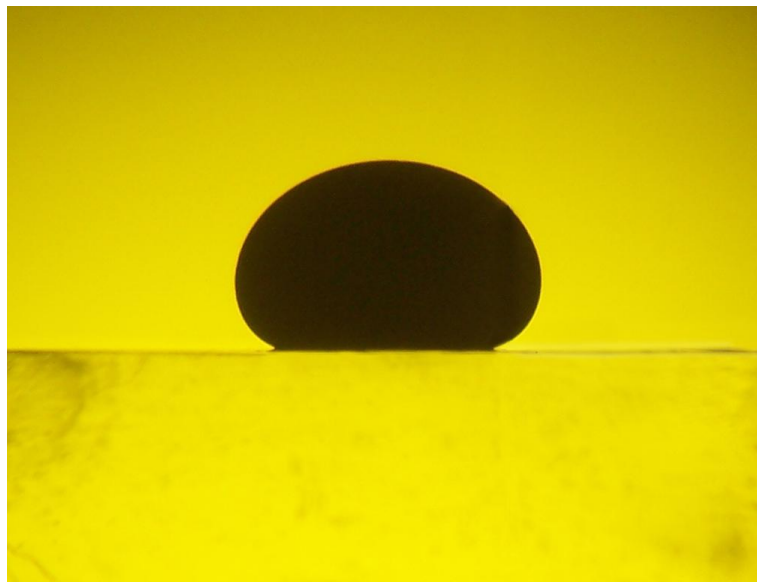


Рисунок 2.2 – Типичный профиль капли свинца, сформированной на поверхности монокристалла NaCl

### **2.3 Методика приготовления образцов монокристаллов хлоридов натрия, калия и бромида калия**

Для исследования температурной и ориентационной зависимости краевого угла смачивания свинцом были выбраны монокристаллы хлоридов натрия, калия и бромида калия.

Монокристаллы щелочно-галогенидных кристаллов были выращены по методу Чохральского и соответствовали классу особо чистых веществ по ТУ 2621-006-26083472-2006, «ОСЧ(М)23-3».

Ориентированные поверхности подложек с индексами плоскостей (100), (110) и (111) получали методом скола исходных кристаллов до размеров 25×15×15 мм. Идентификацию плоскостей и состава образцов проводили с помощью рентгеноструктурного и спектрального анализов. В качестве примера, на рис. 2.3–2.7 представлены рентгенограммы NaCl, KCl и KBr. На рентгенограммах обнаруживаются только пики, соответствующие кристаллам NaCl, KCl и KBr.

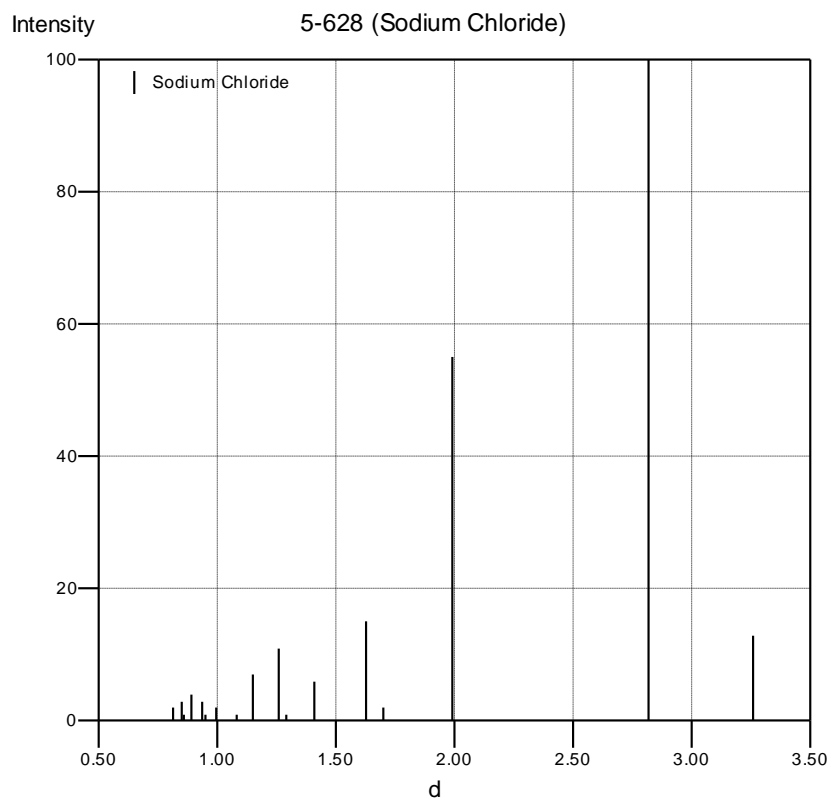


Рисунок 2.3 – Рентгенографическая идентификация кристаллографических плоскостей монокристалла NaCl

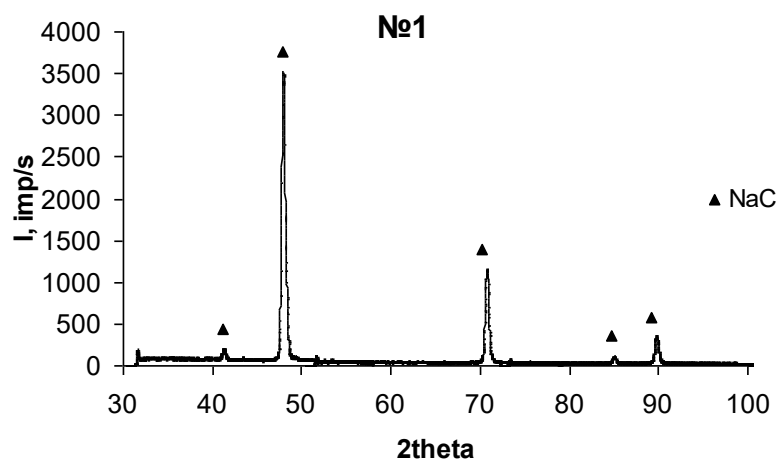


Рисунок 2.4 – Спектр рентгенофазового анализа монокристалла NaCl

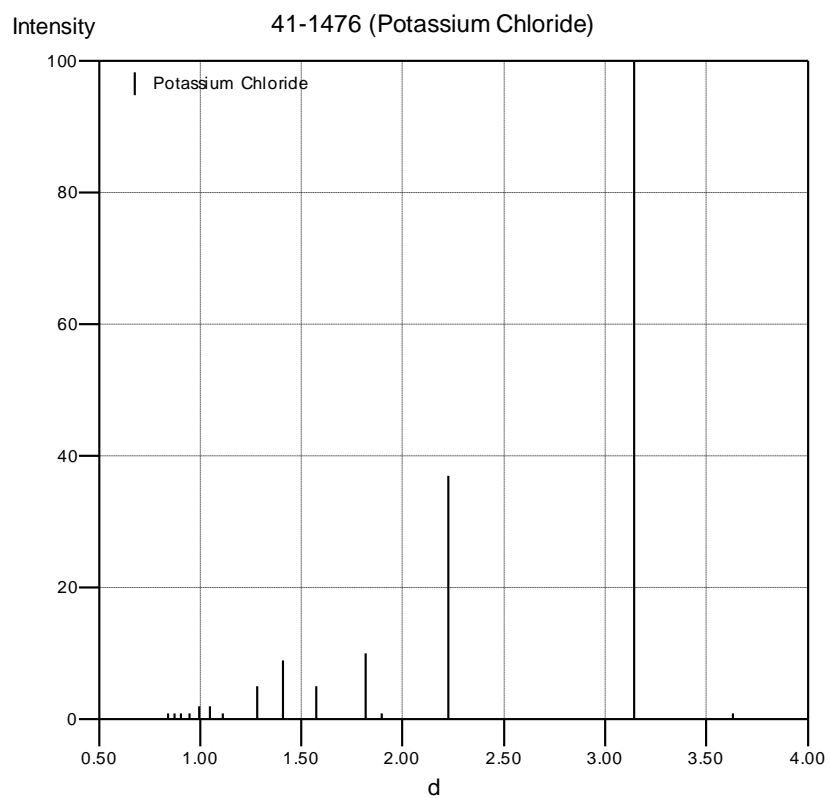


Рисунок 2.5 – Рентгенографическая идентификация кристаллографических плоскостей монокристалла KCl

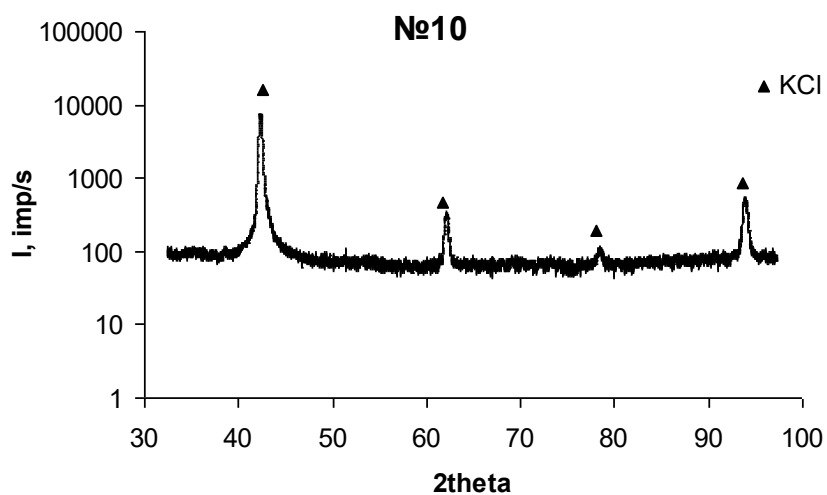


Рисунок 2.6 – Спектр рентгенофазового анализа монокристалла KCl

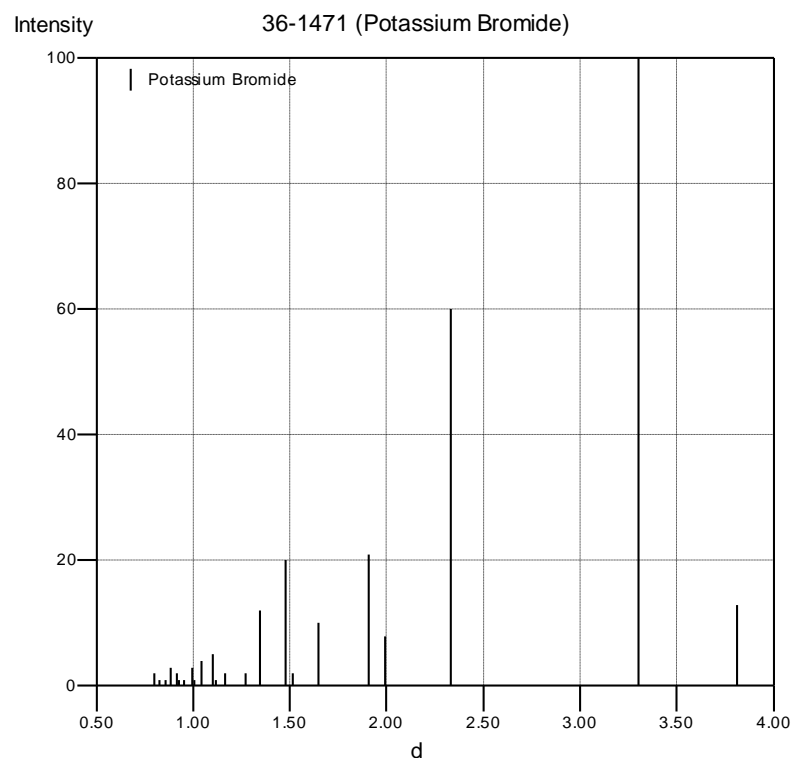


Рисунок 2.7 – Рентгенографическая идентификация плоскостей монокристалла KBr

После скалывания кристаллов с ориентацией (100) и (110) поверхности скола получаются достаточно гладкими, без шероховатостей. В отличие от них плоскость (111) получается с большими неровностями. Для снижения шероховатости поверхность (111) дополнительно шлифовалась и полировалась по известной методике [71].

Перед загрузкой образцов в рабочую камеру проводили идентификацию ориентации поверхности кристалла путем выявления фигур травления химическими реактивами (рис. 2.8 и 2.9).

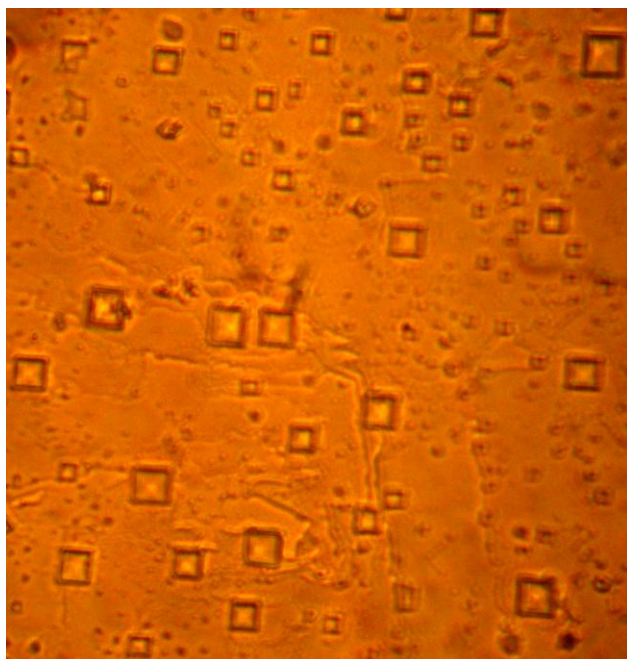


Рисунок 2.8 – Микрофотография фигур травления на поверхности монокристалла NaCl (100)

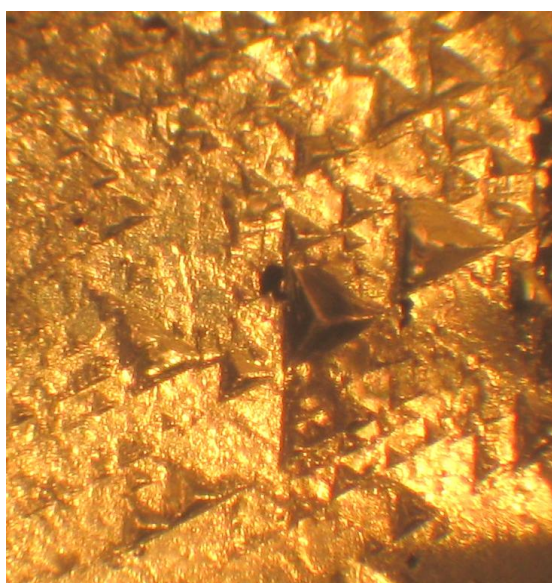


Рисунок 2.9 – Микрофотография фигур травления на поверхности монокристалла NaCl (111)

Выявление фигур травления плоскости поверхности NaCl(100), проводили в ледяной уксусной кислоте ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  лед.) в течение  $\sim 0,1$  с, плоскость NaCl(110) и NaCl(111) в 2 ч.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ +1 ч.  $\text{CH}_3\text{COH}$  в течение 5–30 с. Для выявления фигур травления монокристалла KCl использован 25% насыщенный раствор  $\text{BaBr}_2$  в этиловом спирте. Травление осуществлялось в течение 20 секунд. Для травления

поверхностей монокристалла KBr применялись ледяная уксусная кислота. Травление плоскости (100) проводилось в течение 3 секунд, затем полосканием в  $CCl_4$ , а плоскости (110) и (111) в 100 мл изопропилового спирта+1,4% (объемного)  $H_2O$  (дист.)+5,8 мг  $PbBr_2$  при температурах 20–80°C. [64].

## 2.4 Аналитические методы анализа состава и структуры материалов

### *Атомно-абсорбционный анализ*

Атомно-абсорбционные спектрометры предназначены для проведения количественного элементного анализа (до 70 элементов) по атомным спектрам поглощения, в первую очередь для определения содержания металлов в различных растворах. Принцип действия атомно-абсорбционного спектрометра основан на измерении величины поглощения луча света, проходящего через атомный пар исследуемой пробы. Для превращения исследуемого вещества в атомный пар используется атомизатор. В качестве источника света используются различные узкополосные источники. При этом для достижения наилучшего результата необходимо, чтобы длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров была равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника, а полуширина линии поглощения атомных паров должна быть по крайней мере в два раза больше полуширины линии испускания источника.

После прохождения через атомные пары исследуемой пробы луч света поступает на монохроматор, а затем на приёмник, который и регистрирует интенсивность излучения.



Рисунок 2.10 – Атомно-абсорбционный спектрометр AA 6800

В качестве атомизаторов могут использоваться пламенный или электротермический атомизаторы, смена которых осуществляется автоматически.

Спектральный диапазон работы прибора- 190 – 900 нм

К основным техническим преимуществам атомно-адсорбционного спектрометра относятся:

- высочайшая чувствительность;
- обеспечение безопасной работы;
- автоматическое измерение до 20 элементов и 60 образцов;
- полностью автоматическая смена и юстировка пламенного и графитового атомизаторов и встроенные функции контроля качества
- автоматическое разбавление (до 300 раз) и повторное измерение, в случае, если результаты выходят за диапазон калибровки.

### ***Атомно-силовая микроскопия***

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации короткодействующей силы Ван-дер-Ваальса между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли, на больших расстояниях обеспечивая притяжение, а на малых – отталкивание. Появление воз-



вышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и к изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение рельефа поверхности.

Морфологию поверхности монокристаллических подложек NaCl, KCl и KBr контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro. Для получения профиля поверхности монокристаллов использовался полуконтактный режим работы. Программное обеспечение зондовых микроскопов включает в себя достаточно широкий набор средств по визуализации и обработке АСМ данных. Полученные изображения проанализированы с помощью программного модуля обработки зондовых изображений Image Analysis, программного обеспечения Nova атомно-силового микроскопа.

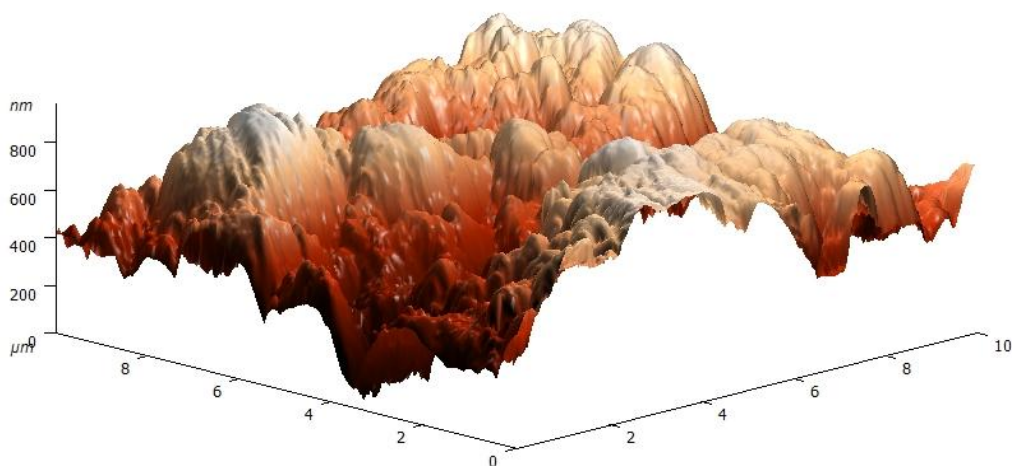
Атомно-силовая микроскопия является одним из основных методов измерения шероховатости. Для оценки данного параметра наиболее часто используется среднее арифметическое отклонение профиля от средней линии  $R_a$  и среднеквадратичная шероховатость  $R_q$ . Параметры шероховатости грани (111) NaCl до и после полировки представлены в таблице 6.

***Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы*** исследуемых образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6 в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» при КБГУ. При расшифровке рентгенограмм щелочно-галоидных кристаллов выявлены только фазы исследуемых образцов.

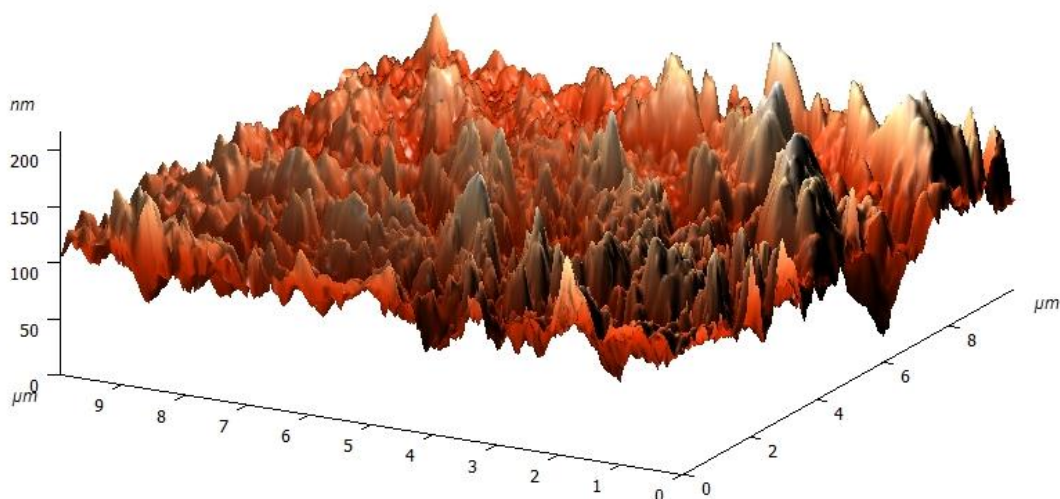
С помощью ***сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan*** с микрозондом EDX для химического анализа исследован состав пятна контакта свинца с поверхностью хлорида натрия после отрыва капли.

Таблица 6 – Параметры шероховатости грани (111) NaCl

Параметр	Значение, нм	
	до полировки	после полировки
перепад высот	963,9	217
по 5 макс. и 5 мин.	486,2	109,8
ср. арифм.	156,4	17,6
ср. геометр.	185	23,1



а)



б)

Рисунок 2.11 – Профили поверхности монокристалла NaCl (111) до а) и после б) полировки

## Выводы из главы 2

1. Создана экспериментальная установка для измерения температурной зависимости краевого угла смачивания в контролируемых термодинамических условиях, позволяющая проводить измерения в интервале температур от комнатной до 1100 К.

2. Разработана методика приготовления ориентированных образцов монокристаллов хлоридов натрия, калия и бромида калия и контроля качества полученной поверхности.

3. Отработана методика измерения краевого угла смачивания по методу лежащей капли и компьютерной обработки результатов измерений.

4. Методами атомно-абсорбционного анализа, атомно-силовой спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии контролировались составы и шероховатости исследованных поверхностей.

## **Глава 3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СВИНЦА С ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ**

Из литературного обзора видно, что в некоторых монокристаллах металлов и солей наблюдается ориентационная зависимость поверхностного натяжения и энергии, а также межфазного натяжения на границе кристалла с собственным расплавом. Это, как отмечают авторы работ, свидетельствует о том, что изменение ретикулярной плотности поверхности кристалла оказывает влияние на энергетические характеристики межфазной границы. Однако до настоящего времени остается слабо изученным влияние изменения ретикулярной плотности поверхности кристалла в результате фазового перехода первого рода на краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работу адгезии.

Кроме того, среди существующих методов очистки свинца, в настоящее время наиболее распространенными являются электролитическое и пирометаллургическое рафинирование [100], дробная кристаллизация, зонная перекристаллизация [101], а также щелочное рафинирование [102]. Последний метод заключается в том, что через слой расплавленных солей и щелочей пропускают жидкий свинец. О механизме взаимодействия примесей свинца с компонентами солевого расплава нет единой точки зрения. В рамках данной работы предпринята попытка исследования физико-химических процессов протекающих на границе жидкого свинца с твердыми хлоридами натрия и калия, а также бромидом калия, которые могут быть использованы в технологических циклах очистки свинца.

### **3.1 Межфазное взаимодействие жидкого свинца с щелочно-галлоидными кристаллами**

Исследования температурной зависимости краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии границы раздела жидкий свинец – щелочно-галлоидные кристаллы проводились по методике, описанной в пункте 2.2 главы 2. Основные результаты представлены в [103–105]. С целью определения

влияния среды предварительно эксперименты проводились в различных средах. Краевой угол смачивания монокристалла KBr свинцом измеряли в вакууме и в среде гелия при давлении  $\sim 50$  кПа, а KCl и NaCl в вакууме.

Для определения влияния примесей, содержащихся в свинце на характеристики межфазной границы, использовался свинец марок C0 и C0000. В качестве подложек использовалась грань (100) монокристаллов бромида и хлорида калия и хлорида натрия.

Температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом марки C0000 и C0 подложек хлоридов натрия и калия, а также бромида калия представлены на рисунке 3.1.

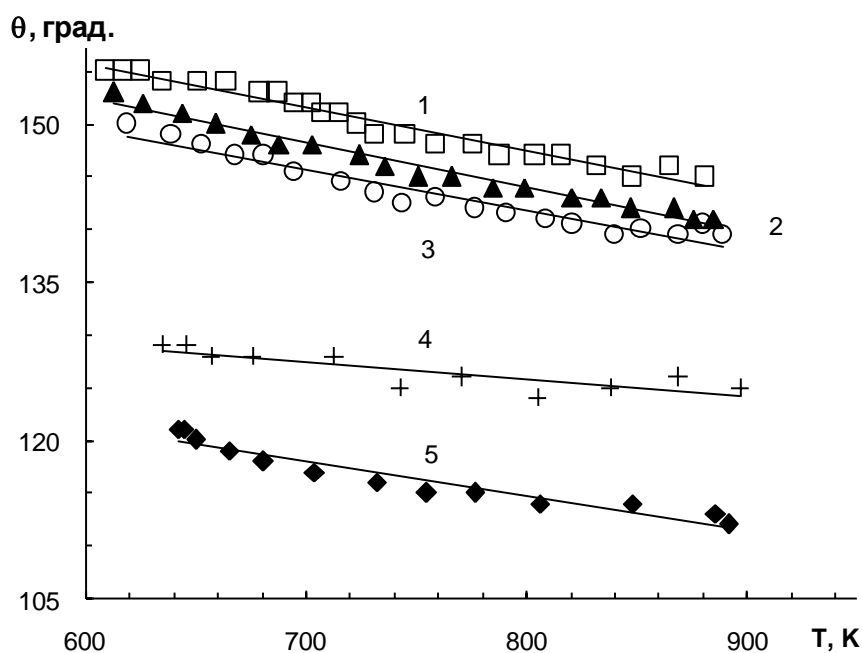


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости краевого угла смачивания [105]:  
1- Pb(C0000)-KBr, гелий; 2- Pb(C0000)-KCl, вакуум; 3- Pb(C0000)-KBr, вакуум;  
4- Pb(C0000)-NaCl, вакуум; 5- Pb(C0)-NaCl, вакуум

Из рисунка 3.1 видно, что температурная зависимость краевого угла смачивания в вакууме ниже, чем в среде гелия, что связано, по-видимому, 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.

Отметим, что для хлорида натрия увеличение концентрации примеси в свинце (переход от C0000 к C0) приводит к уменьшению краевого угла смачивания и его температурная зависимость становится круче. При одинаковых термодинамических условиях краевой угол смачивания твердых галогенидов щелочных металлов уменьшается в ряду KCl, KBr, NaCl. Эти факты позволяют предположить, что отмеченные уменьшения краевого угла происходят за счет взаимодействия примесей в свинце с солевой подложкой, а взаимодействие примесей в свинце с рассмотренными солями более вероятно для случая NaCl.

Экспериментальных данных о поверхностном натяжении и поверхностной энергии для щелочно-галогидных кристаллов в литературе очень мало, или они отсутствуют, как и данные о температурной зависимости. Используя экспериментальные значения поверхностной энергии хлорида натрия [90] и значения поверхностного натяжения вблизи точки плавления [91], получено уравнение температурной зависимости поверхностного натяжения кристалла хлорида натрия в виде:

$$\sigma_{NaCl} = 114,1 - 0,323 \cdot (T - T_{пл}). \quad (3.1)$$

Отметим, что полученное с помощью данного уравнения значение поверхностного натяжения при температуре абсолютного нуля для хлорида натрия составляет 491 (мДж/м<sup>2</sup>), что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 462 (мДж/м<sup>2</sup>) по данным [79].

В расчетах использованы экспериментальные значения поверхностного натяжения свинца по данным [107–109]. Используя эти данные и экспериментальные значения краевого угла смачивания, рассчитано межфазное поверхностное натяжение системы NaCl – Pb по формуле (1.6) Юнга. Результаты представлены на рисунке 3.2.

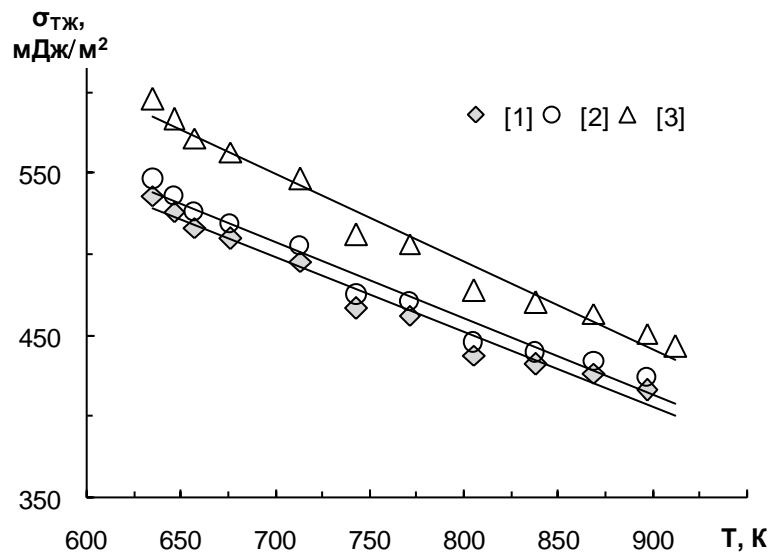


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы NaCl–Pb, с использованием  $\sigma_{\text{ж}}$  по данным : 1–[107], 2–[108], 3–[109]

Из рисунка 3.2 видно, что межфазное натяжение для системы NaCl–Pb с использованием температурной зависимости свинца [107] **Ошибка! Источник ссылки не найден.** и [108] практически совпадают, и аппроксимируются уравнениями  $\sigma_{\text{TЖ}} = 798,3 - 0,431 \cdot (T - T_{\text{пл}})$  и  $\sigma_{\text{TЖ}} = 813,3 - 0,440 \cdot (T - T_{\text{пл}})$ . Значения  $\sigma_{\text{TЖ}}$  с использованием данных [109] несколько превышают указанные результаты. Очевидно, это связано со степенью чистоты эксперимента, так как измерения поверхностного натяжения свинца проводились в сверхвысоком вакууме. В работах [107, 108] измерения производились в высоком вакууме.

В последующих расчетах для монокристаллов KBr и KCl использовались значения, полученные в [107] методом лежащей капли в вакууме в виде  $\sigma_{\text{Pb}} = 439 - 0,074 (T - T_{\text{пл}})$ , так как вакуумные условия в наших экспериментах наиболее близки к этим данным.

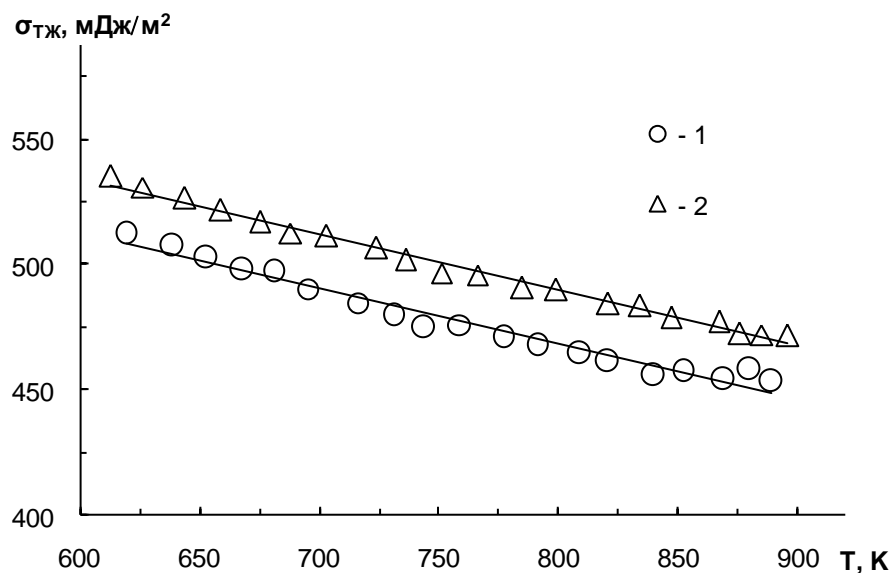


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость межфазного натяжения систем:  
1 – KBr–Pb, 2 – KCl–Pb

На рисунке 3.3 представлены аналогичные исследования температурной зависимости межфазного натяжения монокристаллов KCl и KBr грани (100) расплавом свинца в интервале температур от 600 до 1050 К. Температурные коэффициенты межфазного натяжения для данных монокристаллов практически совпадают и составляют  $-0,215$  и  $-0,218$  (мДж/м<sup>2</sup> °К), а полученные зависимости аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{KCl} = 663,1 - 0,215 \cdot (T - T_{пл}) \quad (3.2)$$

$$\sigma_{KBr} = 644,1 - 0,218 \cdot (T - T_{пл}) \quad (3.3)$$

Значение работы адгезии  $W_a$  свинца к монокристаллической поверхности хлорида и бромида калия рассчитывалось по выражению (1.4). Полученная температурная зависимость работы адгезии свинца к подложкам щелочно-галогидным кристаллов представлена на рисунке 3.4.



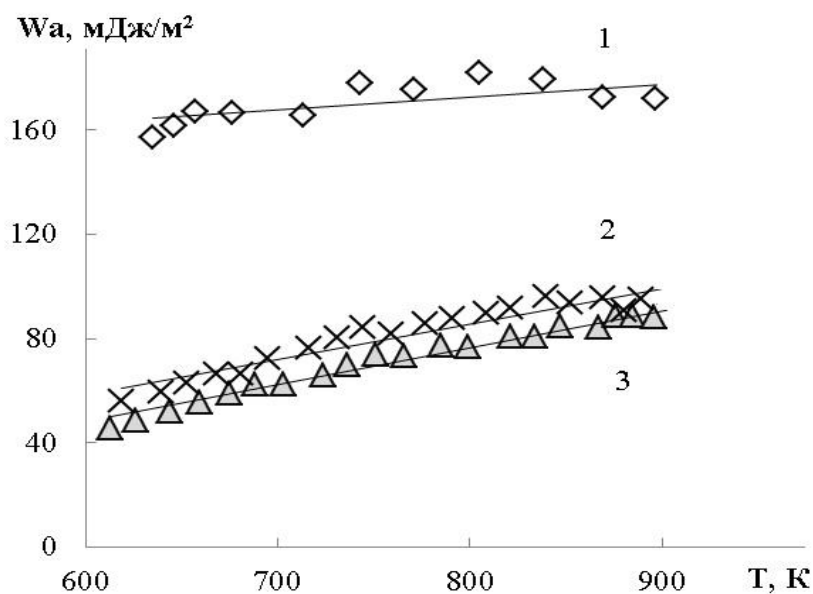


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость работы адгезии свинца к монокристаллам: 1 – NaCl, 2 – KBr, 3 – KCl

Как видно из рисунка, работа адгезии свинца к хлориду натрия превосходит другие величины примерно в 3 раза и возрастает при увеличении концентрации примесей в свинце.

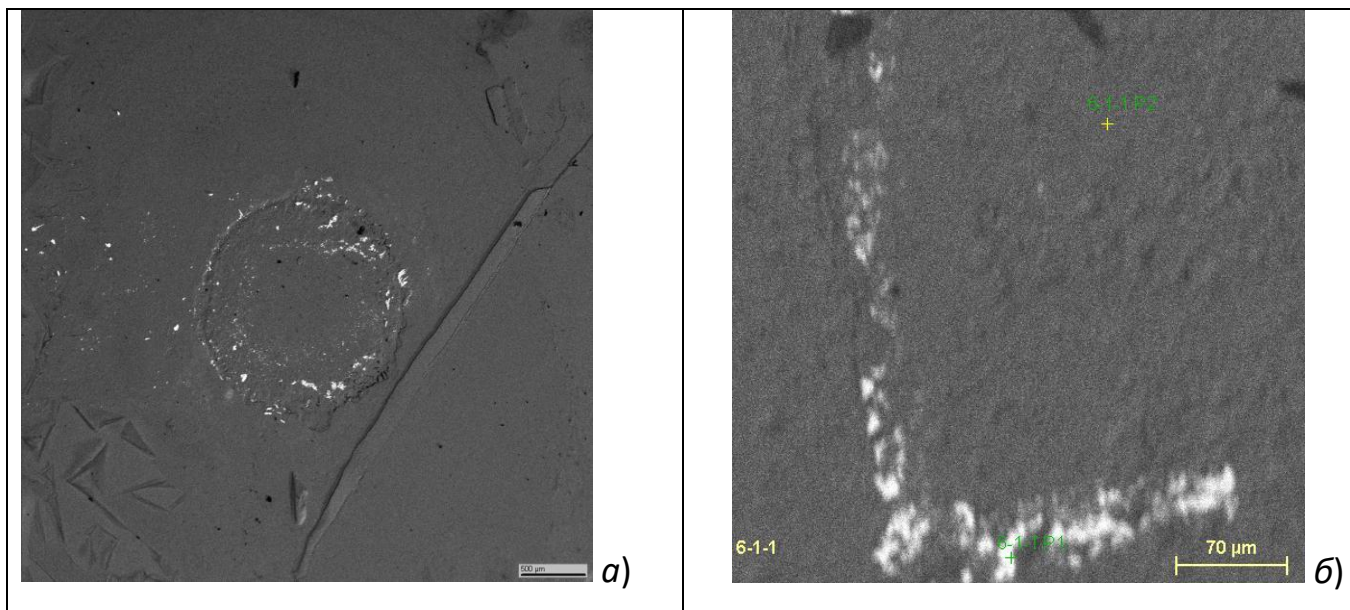
Используя наши экспериментальные данные [106, 110] в работе [111] исследованы температурные зависимости энергии межфазного взаимодействия, межфазного натяжения, работы адгезии и энергии адгезионных связей в системах кристаллический кварц – свинец и (NaCl, KCl) – Pb при наличии структурного фазового перехода в подложке кварца. Авторы отмечают, что наравне с кристаллической структурой эффективным фактором, влияющим на энергетические параметры межфазного взаимодействия, является тип химической связи подложки. Из исследованных параметров, селективно чувствительными к такому виду изменений в электронной структуре, являются только работа адгезии и энергия адгезионных связей. Для систем с ковалентной связью эти два параметра значительно превышают аналогичные параметры для ионных соединений с относительным различием в 3–10 раз. В то же время авторы отмечают, что межфазная энергия и межфазное натяжение в пределах каждой группы могут существенно отличаться в

силу их большой чувствительности к фазово-химическому состоянию поверхности. Для анализированных систем значение энергии межфазного взаимодействия, межфазного натяжения, работы адгезии и энергии адгезионных связей уменьшаются в ряду подложек обладающих металлической, ковалентной и ионной типом связи.

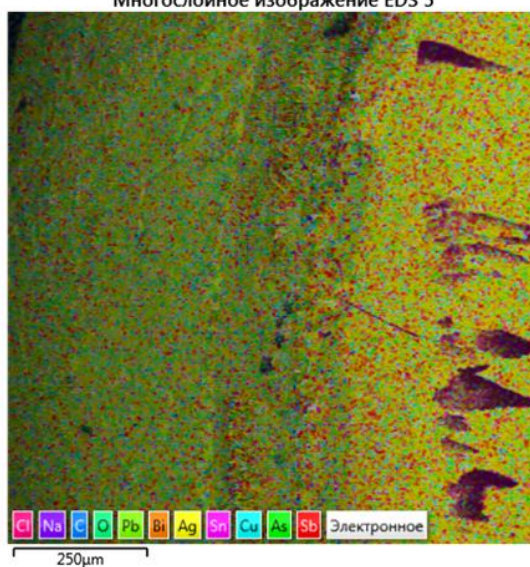
С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan с микрозондом EDX для химического анализа исследован состав пятна контакта свинца с поверхностью хлорида натрия после отрыва капли. Результаты анализа состава в разных областях поверхности раздела представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Состав остатков свинца на поверхности хлорида натрия по результатам сканирующей электронной микроскопии

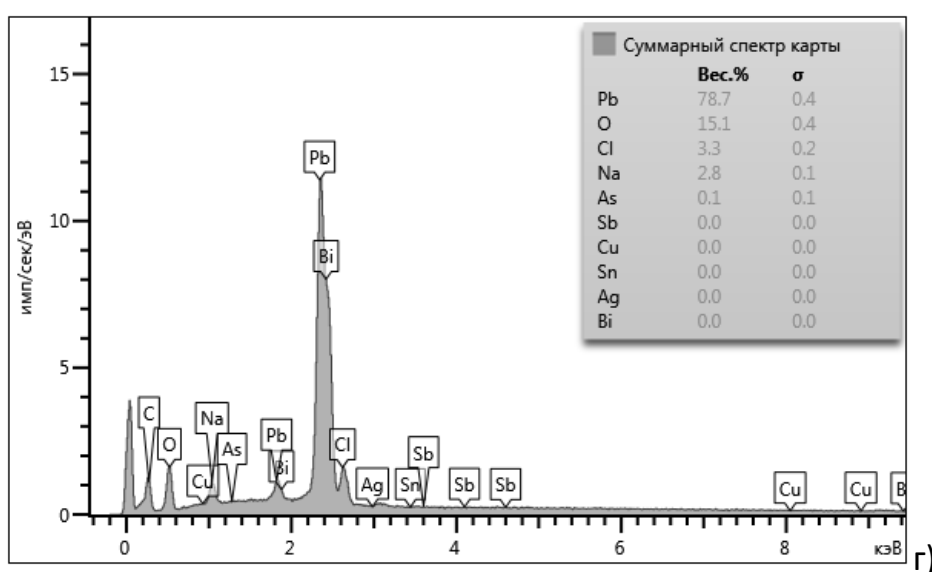
Точки исследования	O	Na	Si	Cl	In	Pb
1-1-1-1 P1		47,68663		52,31337		
1-1-1-1 P2	8,869343	42,58763		44,96623		3,576798
1-1-1-1 P3	34,48102	15,55349		19,34459		30,6209
1-1-1-1 P1	19,13388	5,889644		33,71376		41,26272
1-1-1-1 P2		47,12658		52,87342		
3-1-1-1 P1	39,20943	24,96703		7,934196		27,88934
3-1-1-1 P2		48,5373		51,4627		
5-1-1-1 P1	16,49921	1,060402		38,01728		44,42311
5-1-1-1 P2		57,06107		42,93893		
6-1-1 P1	25,997		7,341565		66,66144	
6-1-1 P2	59,12943		40,87057			



Многослойное изображение EDS 5



В)



Г)

Рисунок 3.5 – Поверхность монокристалла NaCl после взаимодействия и отрыва капли свинца (знаком «+» показаны точки исследования состава)

На рисунке 3.5 а) представлена область взаимодействия свинца с хлоридом натрия после отрыва по плоскости контакта. Как видно, на поверхности подложки остаются частицы свинца. С помощью сканирующего электронного микроскопа проводились исследования состава различных участков границы раздела монокристалл хлорида натрия – свинец. На рисунке 3.5 б) знаком «+» показаны точки исследования состава. Как видно, в процессе температурного взаимодействия на границе раздела контактируемых фаз скапливаются примеси, содержащиеся в исходных материалах (рисунок 3.5 г). В частности, были обнаружены примеси мышьяка, индия, кремния и кислорода. Примесь мышьяка содержится во всех марках свинца и его присутствие на границе раздела фаз видимо связано с межфазной сегрегацией. Примеси индия, кремния и кислорода присутствуют в исходных монокристаллах солей, в соответствии с сертификатом качества.

### **3.2 Ориентационная зависимость краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии в системе монокристалл хлорида натрия – жидкий свинец**

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. Впоследствии встал вопрос о влиянии кристаллографической ориентации хлорида натрия на межфазные характеристики системы NaCl – Pb. Для этого изучалась [112–114] температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом подложки хлорида натрия трех кристаллографических ориентаций: (100), (110) и (111).

Подложки хлорида натрия ориентации (100) и (110) получали методом скола. Хлорид натрия ориентации (111) вырезался из монокристаллического слитка, после чего подвергался полировке по известной методике. Для идентификации соответствующих плоскостей выявлялись фигуры травления [71].

На рисунке 3.6 представлена температурная зависимость краевого угла смачивания хлорида натрия кристаллографической ориентации (100), (110) и (111) расплавом свинца. Измерение краевого угла проводились в интервале температур от 620 до 1050 К.

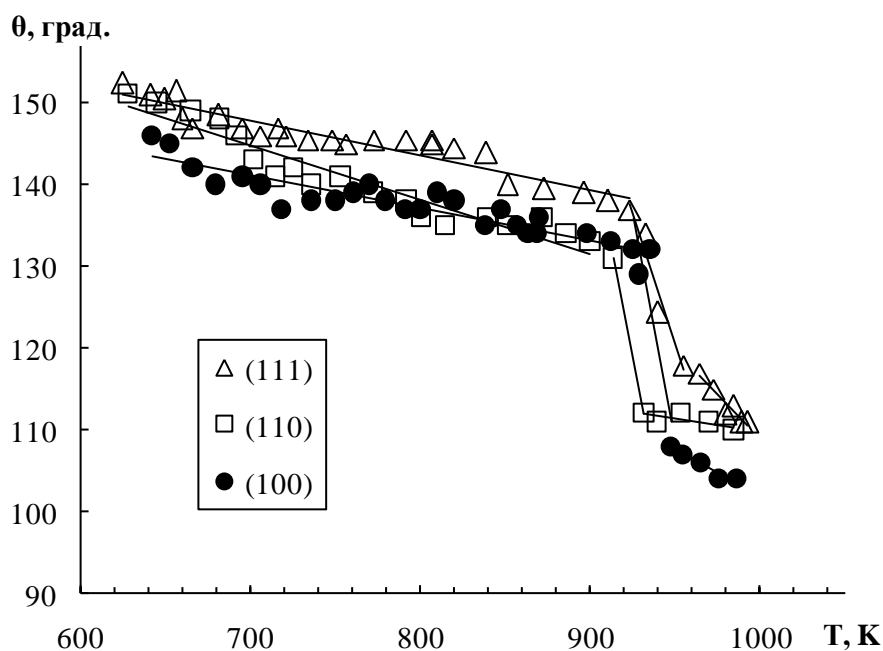


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости краевого угла смачивания NaCl различных кристаллографических ориентаций свинцом в среде аргона

Видно, что с увеличением температуры, краевой угол смачивания понижаются в соответствии с изменением ретикулярной плотности поверхности в ряду  $\theta_{(100)} < \theta_{(110)} < \theta_{(111)}$ , что совпадает с результатами [47]. Наименьшее значение краевого угла смачивания наблюдается для грани (100), хотя во всех случаях имеет место неполное смачивание.

На рисунке 3.6 видно, что при температуре  $\sim 900^\circ\text{K}$  наблюдается спад краевого угла смачивания свинцом подложки хлорида натрия. По-видимому, это связано с сегрегацией на межфазную границу примесей содержащихся в свинце и подложке, а также со структурными изменениями оксидной пленки на поверхности свинца, которая присутствует при любых вакуумных условиях.

Используя полученные экспериментальные значения краевого угла смачивания и литературные данные поверхностного натяжения ионных кристаллов (таблица 8), нами рассчитаны [113, 114] межфазное натяжение и работа адгезии на границе жидкий свинец – NaCl ориентации (100), (110) и (111).

Таблица 8 – Значения поверхностной энергии хлорида натрия по данным разных авторов

Монокристалл	$\gamma$ , мДж/м <sup>2</sup> по данным				
	[91]	[92]	[77]	[88]	[89]
NaCl	114,1	51,6	84,1	270	180

Температурная зависимость межфазного натяжения, рассчитанная по формуле (1.6) для системы NaCl – Pb, представлена на рисунке 3.7.

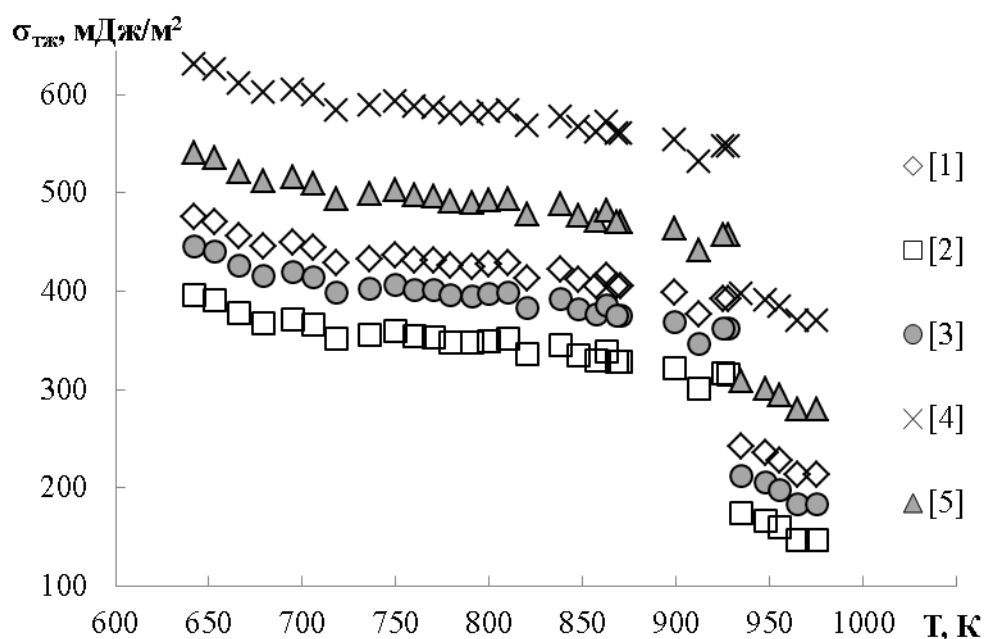


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость межфазного натяжения на границе NaCl (100)–Pb, рассчитанные с использованием значения  $\sigma_T$  авторов: 1 – [91]; 2 – [92]; 3 – [77]; 4 – [88]; 5 – [89]

Как видно, значения межфазного натяжения, рассчитанные по данным 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 или они отсутствуют.

Для определения ориентационной зависимости поверхностного натяжения мы использовали данные [95], результаты которой нам кажутся наиболее достоверными (таблица 9).

Таблица 9 – Удельная поверхностная энергия для граней NaCl [96]

$(hkl)$	(100)	(110)	(111)
$\gamma, (\text{мДж}/\text{м}^2)$	164	410	953

Используя эти данные, рассчитана ориентационная зависимость межфазного натяжения, представленная на рисунке 3.8.

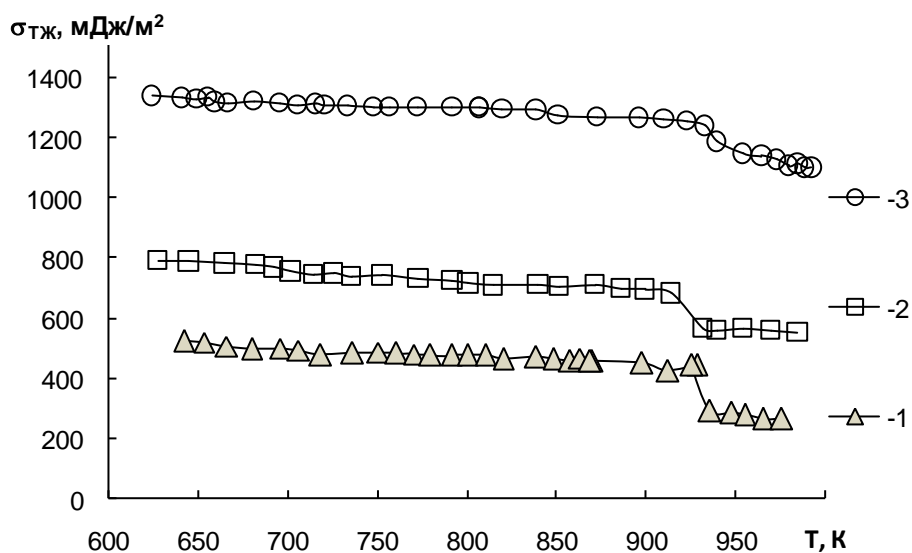


Рисунок 3.8 – Ориентационная зависимость межфазного натяжения на границе NaCl – Pb: 1 – грань (100); 2 – грань (110); 3 – (111) по данным [96]

Межфазное натяжение в системе натрий хлор – свинец возрастает в ряду (100), (110) и (111), причем значения для разных граней отличаются примерно в 3 раза.

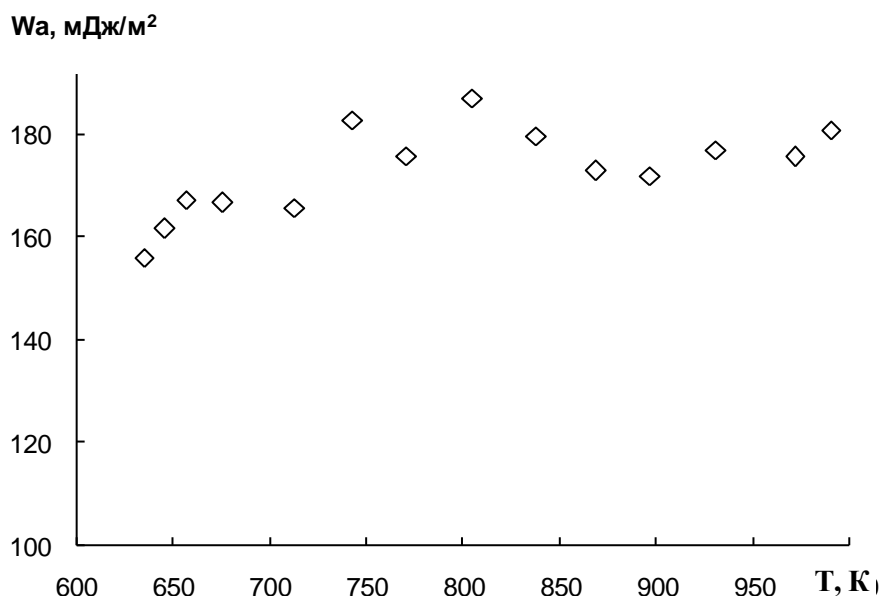


Рисунок 3.9 – Зависимость работы адгезии в системе NaCl – Pb от температуры

На рисунке 3.9 представлена температурная зависимость работы адгезии свинца к грани (100) хлорида натрия. Отметим, что для граней (110) и (111) значения работы адгезии практически совпадают и находятся в пределах ошибки эксперимента. Поэтому они на графике не представлены.

### **3.3 Ориентационная зависимость краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии монокристаллов KCl и KBr свинцом**

Подготовка образцов монокристаллов хлорида и бромида калия и исследование их ориентационной зависимости проводилось по той же методике, что и для хлорида натрия. Полученные результаты представлены на рисунке 3.10.



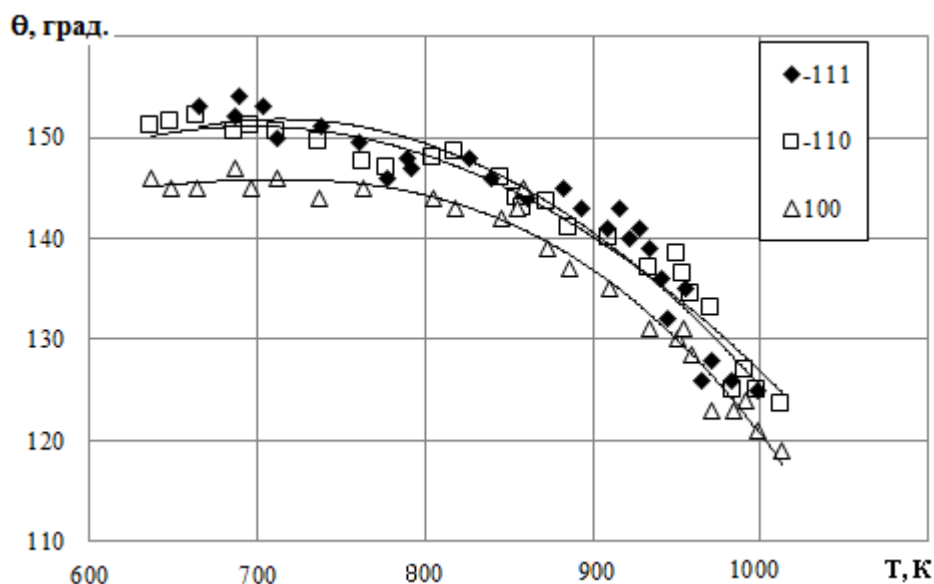


Рисунок 3.10 – Температурные зависимости краевого угла смачивания KCl различных кристаллографических ориентаций свинцом

Как видно, кривые температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом монокристаллических подложек NaCl различных ориентаций имеют одинаковый вид. Значение краевого угла смачивания для плоскости (100) немного меньше, чем для плоскостей (110) и (111). Краевой угол смачивания плоскостей (110) и (111) с изменением температуры практически не отличается. В отличие от них краевой угол смачивание свинцом плоскости (100) меньше на  $\sim 5$  градусов, что больше погрешности измерения ( $\sim 2\%$ ). В этой системе наблюдается небольшая ориентационная зависимость между плоскостями (100) – (110) и (100) – (111).

Для определения ориентационной зависимости межфазного натяжения в системе хлорид калия–свинец использовались значения поверхностной энергии по данным [96].

Таблица 10. Поверхностная энергия ( $\text{мДж/м}^2$ ) граней KCl [96]

$(hkl)$	(001)	(110)	(111)
$\gamma(hkl), (\text{мДж/м}^2)$	151	317	-

Рассчитанные значения температурной зависимости межфазного натяжения в системе хлорид калия –свинец представлены на рисунке 3.11.

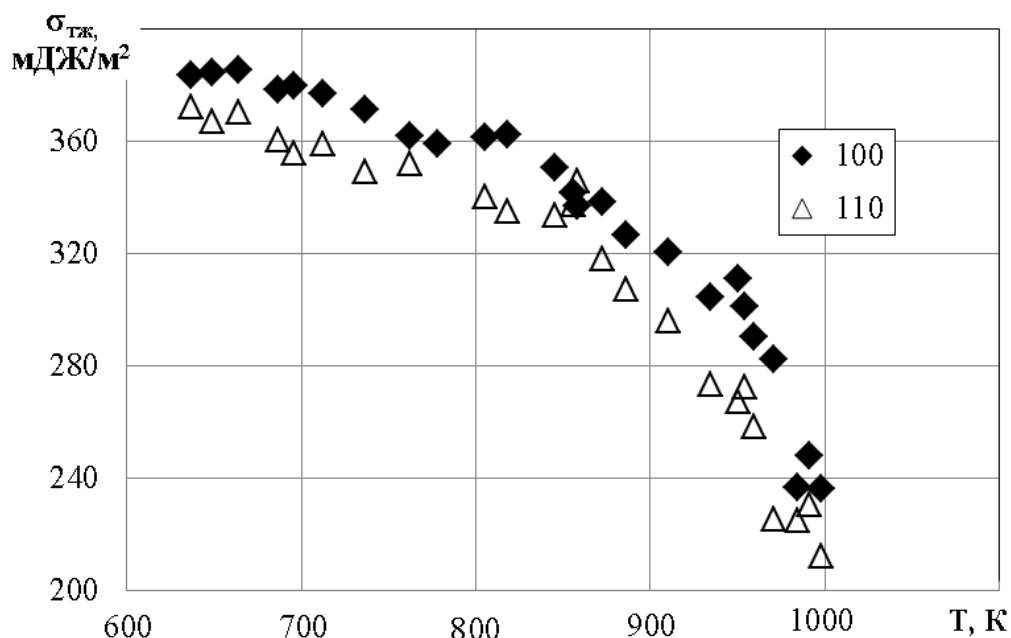


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость межфазного натяжения хлорида калия расплавом свинца

Ввиду отсутствия экспериментально полученных значений поверхностного натяжения грани (111) хлорида калия, расчет межфазного натяжения проведен для граней (100) и (110). Как видно, значения межфазного натяжения отличаются незначительно.

Используя экспериментально полученные значения краевого угла смачивания, рассчитана работа адгезии в системе хлорид калия–свинец для кристаллографических плоскостей (100), (110) и (111) по формуле (1.4).

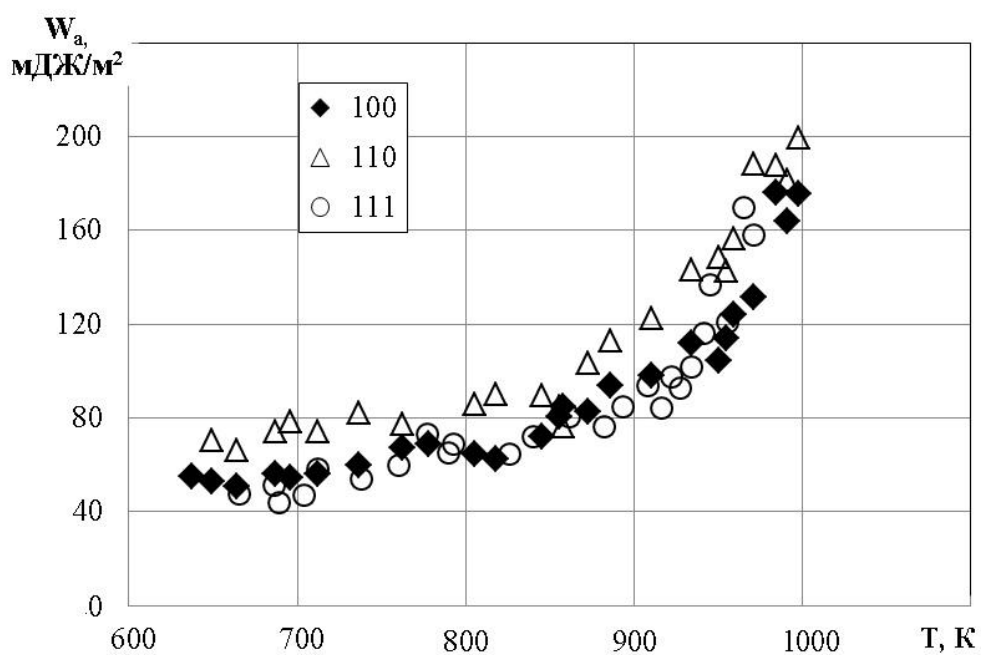


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость работы адгезии в системе хлорид калия – свинец

Методика подготовки образцов и исследования межфазного взаимодействия в системе бромид калия – свинец аналогичны хлоридам натрия и калия. Отличие состоит в том, что в данной системе не наблюдается ориентационная зависимость краевого угла смачивания и полученные значения находятся в пределах ошибки измерения (рис. 3.13).

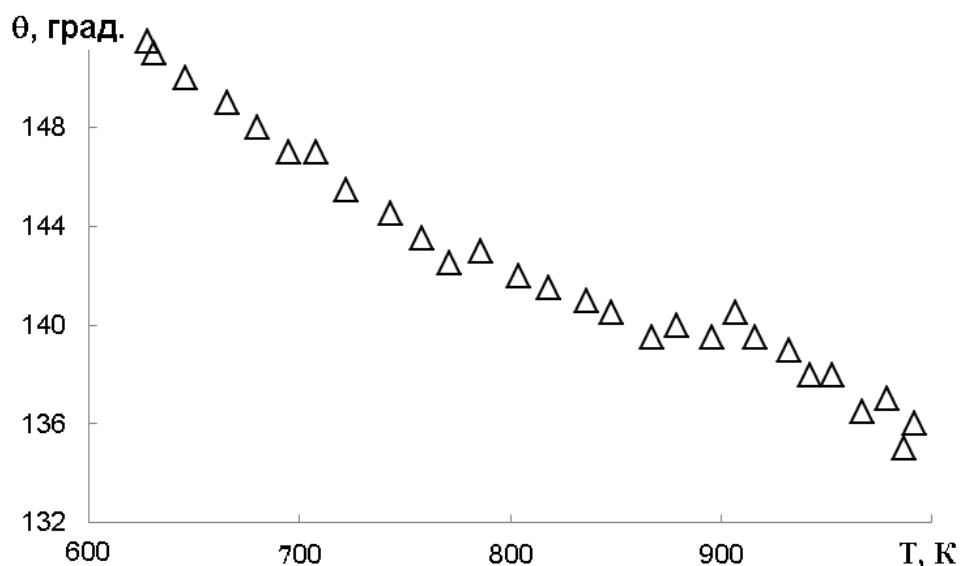


Рисунок 3.13 – Температурная зависимость краевого угла смачивания бромида калия свинцом

Значения межфазного натяжения и работы адгезии в системе KBr–Pb рассчитаны по выше описанной методике и представлены на рисунках 3.14 и 3.15.

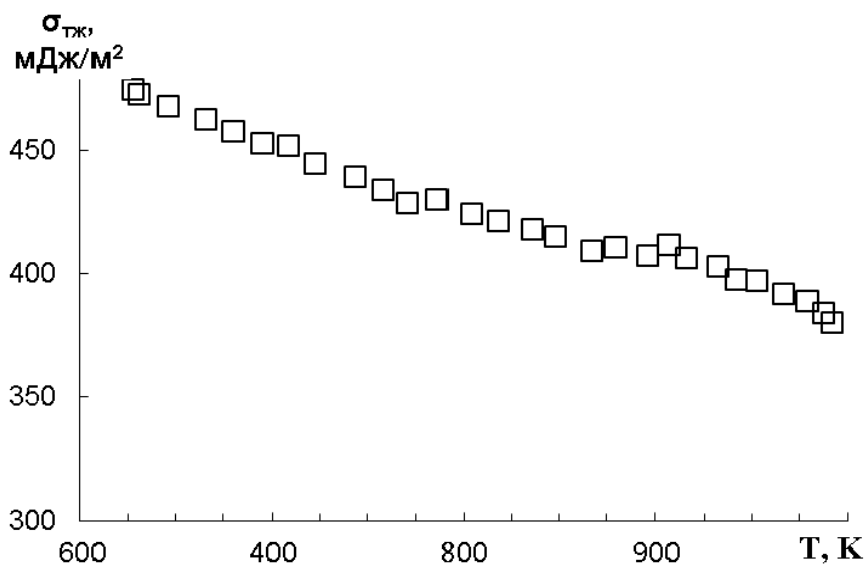


Рисунок 3.14 – Температурная зависимость межфазного натяжения в системе NaCl – Pb

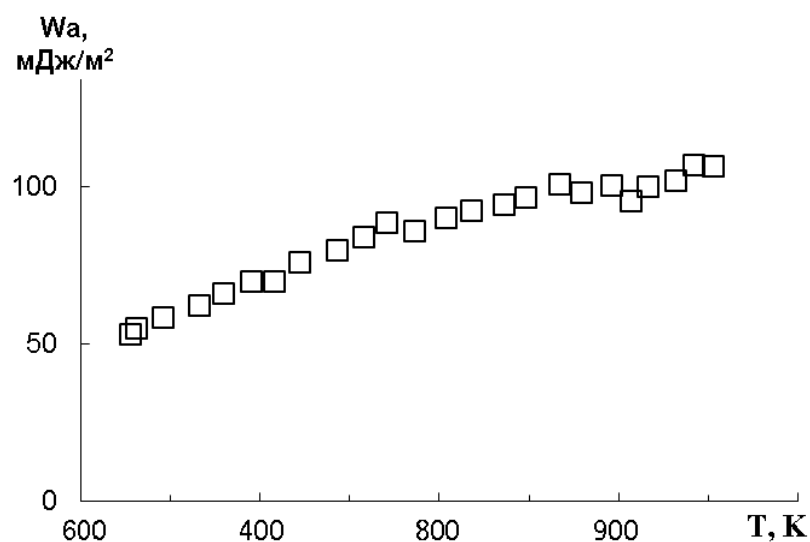


Рисунок 3.15 – Температурная зависимость работы адгезии в системе NaCl–Pb

Приведённые данные температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии носят линейный характер.

### 3.4 Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия жидкого свинца с $\text{NaNO}_3$ и $\text{NaOH}$

Описанные выше интерметаллидные методы очистки свинца применяются под защитным слоем гидроксида натрия и в большинстве случаев с участием натриевой селитры. О механизме взаимодействия примесей свинца с компонентами солевого расплава нет единой точки зрения. Поэтому нами проведена попытка исследования физико-химических процессов, протекающих на границе жидкого свинца с компонентами солевого расплава [121], в частности, с гидроксидом натрия и натриевой селитрой.

#### 3.4.1 Кинетика взаимодействия гидроксида натрия со свинцом

Для исследования взаимодействия жидкого свинца с  $\text{NaOH}$  (класс чда) в керамические чашки помещаем одинаковое количество гидроксида натрия ( $t_{\text{пл}}=595$  К). Чашки загружаем в предварительно разогретую до температуры 613 К печь и

выдерживаем при данной температуре в течение 10 мин. Затем в гидроксид натрия поочередно помещаем предварительно приготовленные навески свинца, одинаковой массы (разброс по массе  $\pm 0,002$  г). Содержание примесей в исходном свинце составляет (масс.%): сурьмы – от 0.04 до 0.14; олова – не более 0.005; мышьяка – не обнаружено; меди – от 0.001 до 0.002; цинка – не более 0.04, никеля – не более  $2 \cdot 10^{-5}$ , железа – 0.16. Расплавленный свинец ( $t_{пл}=600$  К), выдерживаем в расплаве гидроксида натрия при данной температуре в течение определенного времени (60 мин., 120 мин. и т.д.), затем достаем образцы.

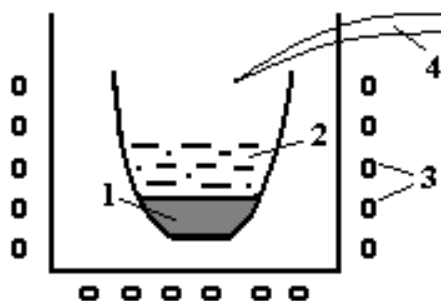


Рисунок 3.16 – Схема установка для исследования взаимодействия свинца с гидроксидом натрия: 1–расплав свинца; 2–расплав NaOH; 3–нагреватель; 4–термопара

Анализ отобранных проб производился на атомно-абсорбционном спектрометре АА-6800 в Центре коллективного пользования “Рентгеновская диагностика материалов” КБГУ. Результаты изменения концентрации примеси (масс.%) со временем представлены на рисунках 3.16–3.20.

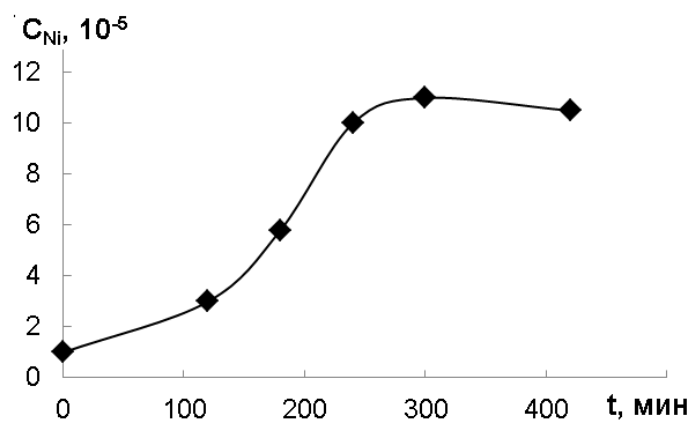


Рисунок 3.17 – Изменение концентрации никеля в гидроксиде натрия при взаимодействии Pb с NaOH

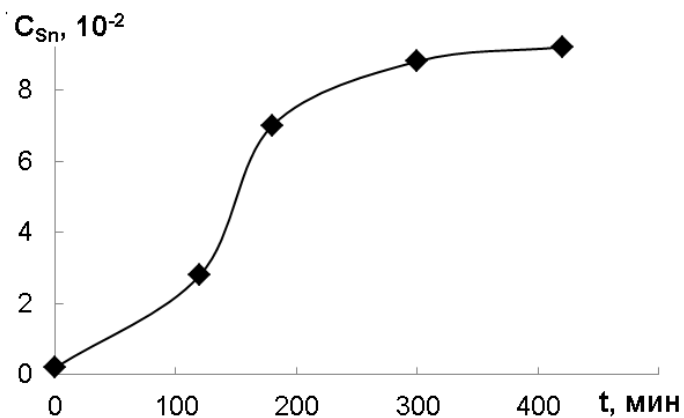


Рисунок 3.18 – Изменение концентрации олова в гидроксиде натрия при взаимодействии Pb с NaOH

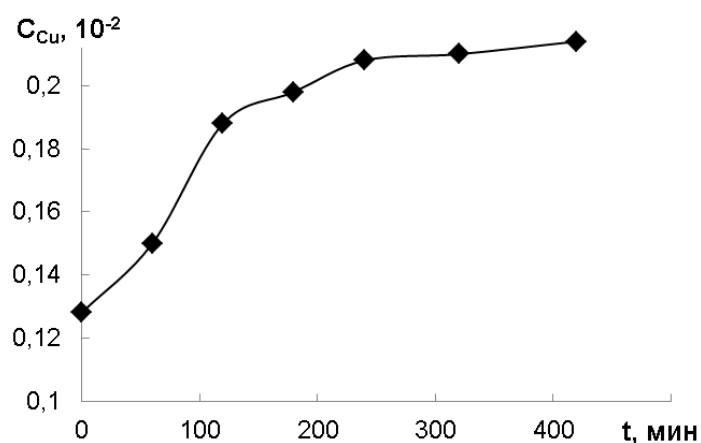


Рисунок 3.19 – Изменение концентрации меди в гидроксиде натрия при взаимодействии Pb с NaOH

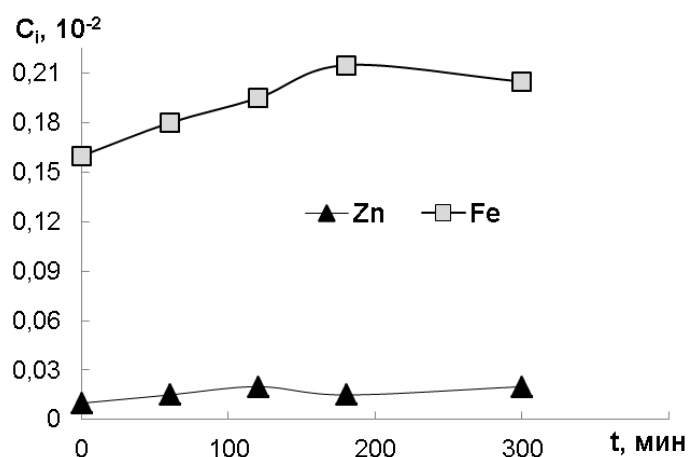


Рисунок 3.20 – Изменение концентрации железа и цинка в гидроксиде натрия при взаимодействии Pb с NaOH

На рисунке 3.16 показано изменение концентрации никеля с течением времени. Видно, что концентрация никеля в приповерхностной области увеличивается в течение 4 часов и составляет  $1,1 \cdot 10^{-4}$  масс. %.

Концентрация меди (рис. 3.18) в приповерхностной области свинца возрастает в 1,7 раз. Содержание меди в гидроксиде натрия увеличивается ~ в 20 раз. По мере обогащения приповерхностной области свинца происходит перенос примеси меди через межфазную границу Pb–NaOH. Концентрация железа (рис. 3.20) воз-



растает незначительно (в 1,3 раза). Диаграмма состояния Fe–Pb указывает на то, что железо и свинец практически не растворяются друг в друге ни в жидком, ни в твердом состоянии.

### 3.4.2 Кинетика взаимодействия натриевой селитры со свинцом

Методика эксперимента для исследования взаимодействия свинца с  $\text{NaNO}_3$  аналогична исследованию с гидроксидом натрия. Отличие состоит в том, что при взаимодействии жидкого свинца с  $\text{NaNO}_3$  происходит образование окисной пленки свинца  $\text{PbO}$  на границе раздела  $\text{Pb}\text{--}\text{NaNO}_3$ . Для анализа пробы отбирались из всех трех областей ( $\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ). Экспериментальные данные представлены на рисунках 3.21–3.25.

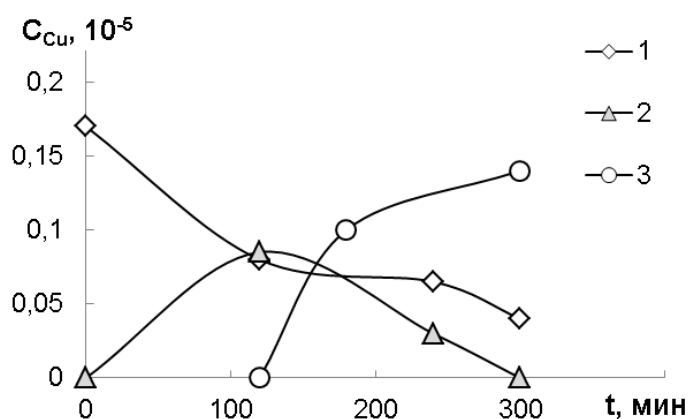


Рисунок 3.21 – Изменение концентрации меди при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$ : 1 – в  $\text{Pb}$ ; 2 – в  $\text{PbO}$ ; 3 – в  $\text{NaNO}_3$

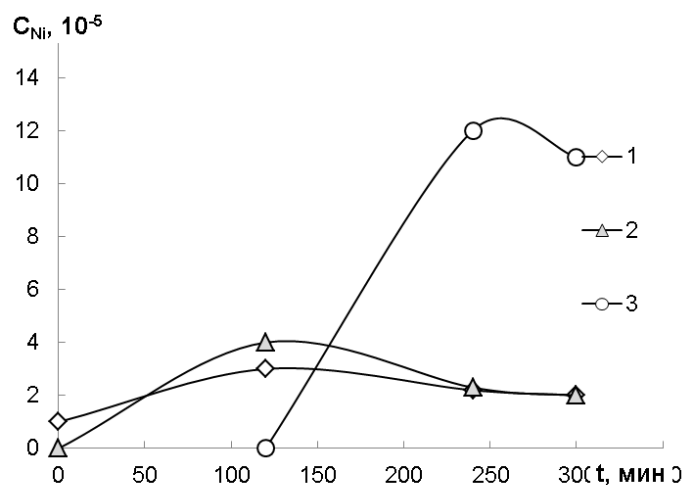


Рисунок 3.22 – Изменение концентрации никеля при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$ : 1 – в Pb; 2 – в  $\text{PbO}$ ; 3 – в  $\text{NaNO}_3$

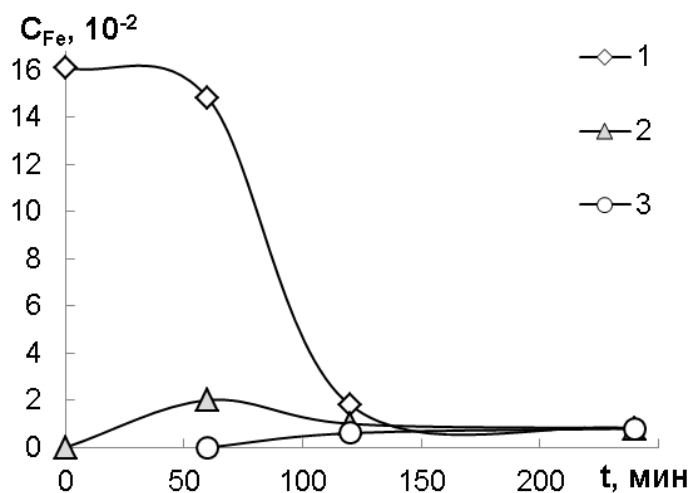


Рисунок 3.23 – Изменение концентрации железа при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$ : 1 – в Pb; 2 – в  $\text{PbO}$ ; 3 – в  $\text{NaNO}_3$

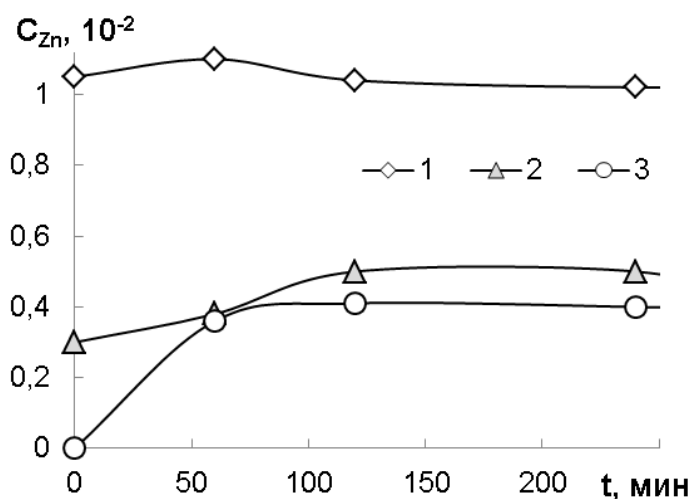


Рисунок 3.24 – Изменение концентрации цинка при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$ : 1 – в Pb; 2 – в PbO; 3 – в  $\text{NaNO}_3$

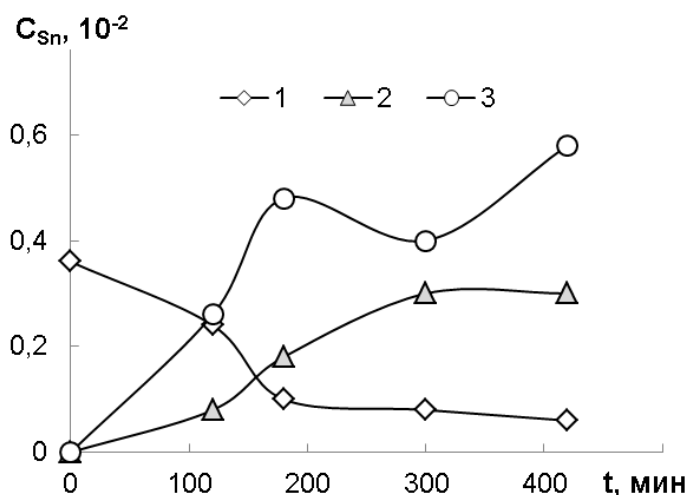


Рисунок 3.25 – Изменение концентрации олова при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$ : 1 – в Pb; 2 – в PbO; 3 – в  $\text{NaNO}_3$

При взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$  образуется оксид свинца. По мере обогащения оксидной области примесями происходит распределение примеси на границе раздела PbO –  $\text{NaNO}_3$ . С течением времени концентрация примесей выравнивается, и система переходит в равновесное состояние.

Концентрация меди в свинце в течение 2 часов уменьшается вдвое. При этом, если принять концентрацию в PbO в начальный момент равной нулю (т.к. оксид свинца образуется как промежуточный продукт), то после 2 часов взаимодействия концентрация меди в Pb и PbO выравниваются (рис. 3.21). При увели-

чении времени выдержки концентрация меди в окисле уменьшается, но при этом увеличивается концентрация в натриевой селитре.

По результатам анализа в исходном свинце содержится значительное количество железа (0,16 масс.%). После 2 часов взаимодействия свинца с натриевой селитрой, концентрация железа уменьшается примерно в 10 раз (0,017 масс.%). При увеличении времени выдержки наблюдается незначительное уменьшение концентрации железа в свинце. При этом следует отметить, что содержание железа в окисле свинца и в натриевой селитре возрастает незначительно (в 2 и 3,5 раза соответственно).

Примесь мышьяка не обнаружена в исходном свинце. При последующем взаимодействии свинца с натриевой селитрой и гидроксидом натрия независимо от времени выдержки примесь мышьяка также не обнаруживается. Содержание мышьяка в  $\text{NaNO}_3$  после взаимодействия со свинцом остается приблизительно равной первоначальной концентрации до взаимодействия (0,0042% по массе). В окисле свинца, который образуется после взаимодействия свинца с  $\text{NaNO}_3$ , содержится такое же количество примеси, что и в  $\text{NaNO}_3$  (0,0044%).

Концентрация цинка при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$  со временем не меняется и составляет 0,01 масс.% (разброс составляет  $\pm 0,003\%$ ). При этом отметим, что свинец с цинком образуют широкую область несмешивающихся растворов. Очистка свинца от цинка осуществляется окислительными методами (воздушный, хлорный), где используется различие в сродстве к элементу у цинка и свинца. По последовательности осуществления пирометаллургических операций удалению цинка должны предшествовать обессеребрение, которое производится после удаления из свинца меди, мышьяка и теллура, образующих интерметаллические соединения со свинцом. Этим можно объяснить постоянство концентрации цинка.

Полученные данные согласуются с результатами расчетов межфазной сегрегации примеси в процессе рафинирования свинца [116, 117], с использованием уравнения изобар межфазного натяжения и состава на границе конденсированных фаз [118].

Возможность очистки свинца путём воздействия на жидкий металл магнитного и электрического полей нами исследовалось в [119 – 122]. Для этого была построена упрощенная математическая модель взаимодействия магнитного и электрического полей с проводящей жидкостью (свинцом) для образца цилиндрической формы.

### ***3.4.3 Математическая модель влияния магнитного и электрического полей на расплав свинца***

Действие магнитного поля и электрического поля на проводящие металлические и неметаллические жидкости приводит к динамическим эффектам в жидкости [123]. Равновесное состояние электропроводной жидкости зачастую неустойчиво [124]. Турбулентность возникает тогда, когда силы инерции вызывающие неустойчивость ламинарного течения, становятся больше сил вязкости, сглаживающих возмущения. Это означает, что турбулентность возникает при достаточно большом числе Рейнольдса, равном отношению этих членов [125]. Аналогично, силы инерции вызывают движение магнитных силовых линий вслед за возмущениями скорости, а силы магнитной “вязкости” стабилизируют возмущение магнитного поля. Наличие неустойчивости делает точное решение уравнений магнитной гидродинамики не только безнадежно сложным, но и бесполезным. Решения, соответствующие начальным условиям, различающимся неконтролируемо малыми значениями, уже через небольшой промежуток времени могут существенно отличаться друг от друга. Однако, при определенных ориентациях поля и тока это явление может быть использовано для подавления конвективного течения, возникающего под влиянием гравитационных, капиллярных и иных сил. Это позволит управляемо воздействовать на перераспределение примеси в жидкости, например, в расплаве свинца.

В связи с этим, ниже представлена упрощенная математическая модель стационарного ламинарного течения жидкого проводника в цилиндрическом сосуде, при воздействии магнитного поля и электрического тока.

Пусть  $\Omega = \{(r, z); r_1 < r < r_2, 0 < z < h\}$  - расчётная область, однородное внешнее магнитное поле  $\vec{B}$  направлено параллельно оси симметрии цилиндра, электрическое поле  $\vec{E}$  - вдоль радиуса (рис. 3.26).

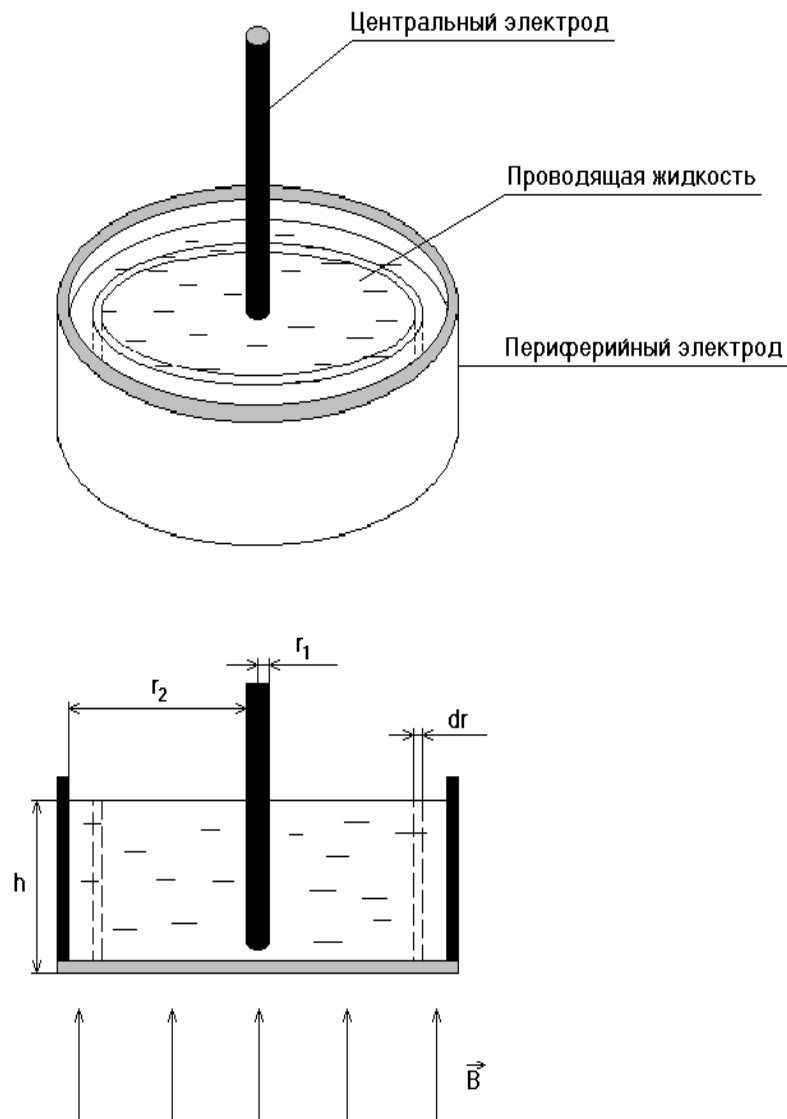


Рисунок 3.26 – Схема расчётной области в задаче о течении в цилиндрическом сосуде

Ток от периферийного электрода в виде боковой поверхности цилиндра течет к центральному электроду, выполненному в виде стержня. Под действием си-

лы Ампера цилиндрический элемент проводящей жидкости толщиной  $dr$  приводится во вращение магнитным полем  $\vec{B}$ .

Сила Ампера равна

$$dF_A = IBdr . \quad (3.4)$$

Момент, создаваемый этой силой равен

$$dM_A = dF_A r = IBrd r . \quad (3.5)$$

Этот момент в стационарном режиме компенсируется моментом сил вязкости. Сила вязкости в точке  $r$  равна

$$F_e = 2\pi h \kappa r r \frac{d\omega}{dr} = 2\pi h \kappa r^2 \frac{d\omega}{dr} , \quad (3.6)$$

где  $h$  - высота цилиндра,  $\kappa$  - динамическая вязкость,  $r \frac{d\omega}{dr}$  - градиент (дивергенция) скорости. Момент силы вязкости в точке  $r$ :

$$M_e = F_e r = 2\pi h \kappa r^3 \frac{d\omega}{dr} .$$

Тогда

$$dM_e = 6\pi h \kappa r^2 \frac{d\omega}{dr} dr + 2\pi h \kappa r^3 \frac{d^2\omega}{dr^2} dr . \quad (3.7)$$

В стационарном режиме должно выполняться условие:

$$dM_A = dM_e$$

или

$$IBrd r = 6\pi h \kappa r^2 \frac{d\omega}{dr} dr + 2\pi h \kappa r^3 \frac{d^2\omega}{dr^2} dr , \quad (3.8)$$

откуда получаем:

$$IB = 6\pi h \kappa \frac{d\omega}{dr} + 2\pi h \kappa r^2 \frac{d^2\omega}{dr^2} ,$$

$$\frac{d^2\omega}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{d\omega}{dr} = \frac{IB}{2\pi h \kappa} \frac{1}{r^2} . \quad (3.9)$$

Обозначив выражение  $\frac{IB}{2\pi h \kappa}$  через  $A$ , получим линейное неоднородное дифференциальное уравнение для  $\omega$ :

$$\frac{d^2 \omega}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{d\omega}{dr} = \frac{A}{r^2}. \quad (3.10)$$

Следуя схеме решения такого типа уравнений, получаем:

Решение однородного уравнения (без правой части).

$$\frac{d^2 \omega}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{d\omega}{dr} = 0. \quad (3.11)$$

Обозначив  $\frac{d\omega}{dr} = y$ ;  $\frac{d^2 \omega}{dr^2} = \frac{dy}{dr} = y'$ , получим

$$y' + \frac{3y}{r} = 0 \text{ или } \frac{dy}{y} = -\frac{3dr}{r}. \quad (3.12)$$

Интегрируем и получаем

$$\begin{aligned} \ln y &= -3 \ln r + \ln C_1; \\ y &= \frac{C_1}{r^3}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

где  $C_1$  – постоянная интегрирования. Для нахождения решения неоднородного уравнения используем метод переменных коэффициентов Лагранжа, т.е. считаем  $C_1 = C_1(r)$ .

Тогда

$$y = \frac{C_1}{r^3}; \quad \frac{dy}{dr} = -\frac{3C_1}{r^4} + \frac{1}{r^3} \frac{dC_1}{dr} \quad (3.14)$$

Подставив (3.14) в (3.10), получим:

$$\begin{aligned} \left( -\frac{3C_1}{r^4} + \frac{1}{r^3} \frac{dC_1}{dr} \right) + \frac{3C_1}{r^4} &= \frac{A}{r^2} \text{ или } \frac{dC_1}{dr} = Ar; \\ C_1 &= \int Ar dr = \frac{A}{2} r^2 + C_2. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Тогда решение неоднородного уравнения имеет вид:

$$y = \frac{A}{2r} + \frac{C_2}{r^3}. \quad (3.16)$$

Учитывая, что  $y = \frac{d\omega}{dr}$ , получим

$$\frac{d\omega}{dr} = \frac{A}{2r} + \frac{C_2}{r^3} \text{ и } \omega = \int \frac{A}{2r} dr + \int \frac{C_2}{r^3} dr$$

или



$$\omega = \frac{A}{2} \ln r - \frac{C_2}{2r^2} + C_3. \quad (3.17)$$

Для определения постоянных  $C_2$  и  $C_3$  воспользуемся такими граничными условиями:

$$\omega|_{r=r_1} = 0; \quad \omega|_{r=r_2} = 0,$$

где  $r_1$  и  $r_2$  - радиусы внутреннего и внешнего цилиндров (электродов).

Тогда получим:

$$\begin{cases} 0 = \frac{A}{2} \ln r_1 - \frac{C_2}{2r_1^2} + C_3 \\ 0 = \frac{A}{2} \ln r_2 - \frac{C_2}{2r_2^2} + C_3 \end{cases} \quad (3.18)$$

Вычтем из второго уравнения первое и выразим  $C_2$ :

$$\begin{aligned} \frac{A}{2} (\ln r_2 - \ln r_1) + \frac{C_2}{2} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) &= 0, \\ A \ln \frac{r_2}{r_1} &= C_2 \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right), \\ C_2 &= - \frac{Ar_1^2 r_2^2 \ln \frac{r_2}{r_1}}{r_2^2 - r_1^2}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Теперь находим постоянную  $C_3$ :

$$\begin{aligned} C_3 &= \frac{1}{4} \left[ -A \ln(r_1 r_2) + \frac{C_2}{r_1^2} + \frac{C_2}{r_2^2} \right]; \\ C_3 &= \frac{1}{4} \left[ C_2 \frac{r_1^2 + r_2^2}{r_1^2 r_2^2} - A \ln(r_1 r_2) \right]; \\ C_3 &= \frac{1}{4} \left[ - \frac{Ar_1^2 r_2^2 (r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}{r_2^2 - r_1^2} - A \ln(r_1 r_2) \right] = - \frac{A}{4} \left[ \frac{(r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}{r_2^2 - r_1^2} + \ln(r_1 r_2) \right]. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Подставив найденные в (3.19) и (3.20) значения постоянных интегрирования в (3.17), получим окончательное выражение для  $\omega$ :

$$\omega = \frac{A}{2} \ln r + \frac{Ar_1^2 r_2^2 \ln \frac{r_2}{r_1}}{2(r_2^2 - r_1^2)r^2} - \frac{A}{4} \left[ \frac{(r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}{r_2^2 - r_1^2} + \ln(r_1 r_2) \right] \text{ или}$$

$$\omega = \frac{A}{2} \left[ \ln r + \frac{r_1^2 r_2^2 \ln \frac{r_2}{r_1}}{(r_2^2 - r_1^2)r^2} \right] - \frac{A}{4} \left[ \frac{(r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}{r_2^2 - r_1^2} + \ln(r_1 r_2) \right]. \quad (3.21)$$

Полученное выражение не отражает всех процессов, происходящих в жидкости, так как при его выводе нами принималось, что жидкость идеально скользит по дну сосуда. Кроме того, не учитывалось влияние магнитных полей, индуцированных проходящим через жидкость электрическим током. Тем не менее, данная математическая модель довольно хорошо описывает движение электропроводной жидкости под действием электрического и магнитного полей. Можно утверждать, что этим методом возможно достижение очистки металла от более тяжелых, чем сам металл примесей.

#### **3.4.4 Обработка и анализ результатов расчётов**

На рисунке 3.27 приведено семейство зависимостей угловой скорости слоя жидкого металла (свинца) от расстояния до центра цилиндра, в зависимости от скорости обратного вращения внешнего электрода по формуле (3.21). Видно, что положение максимума угловой скорости практически не меняется. Отсюда следует, что более тяжелые примеси в расплаве будут сосредоточены вблизи этого максимума (центробежный эффект).

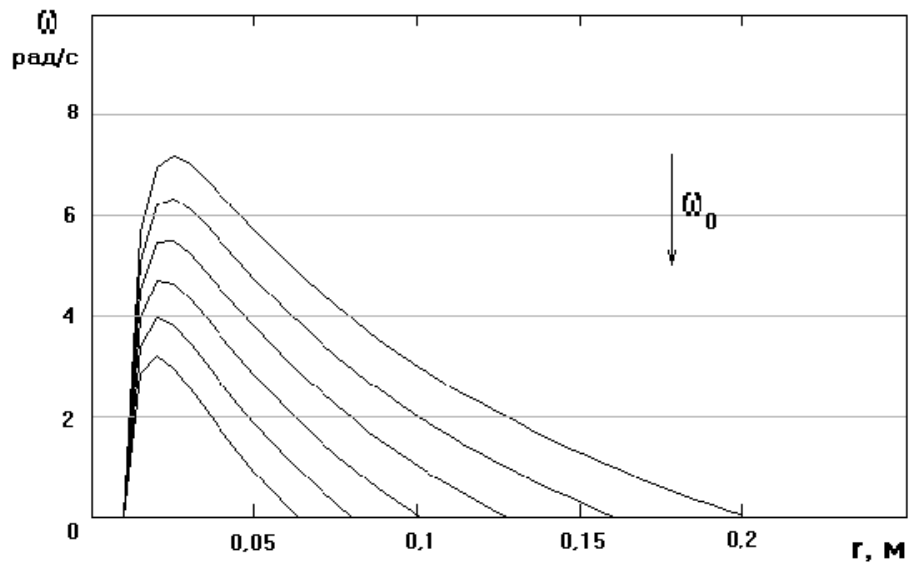


Рисунок 3.27 – Зависимость распределения  $\omega(r)$  от скорости обратного вращения периферийного электрода

Распределение линейной скорости вращения жидкости по радиусу цилиндра показано на рисунке 3.28.

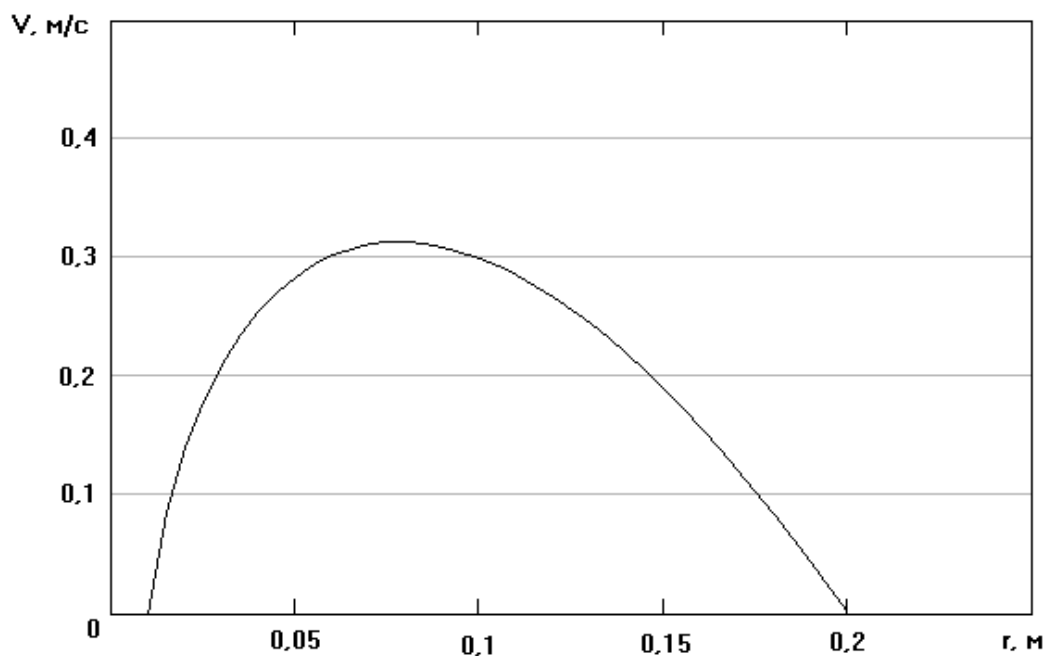


Рисунок 3.28 – Распределение линейной скорости вращения жидкости по радиусу цилиндра

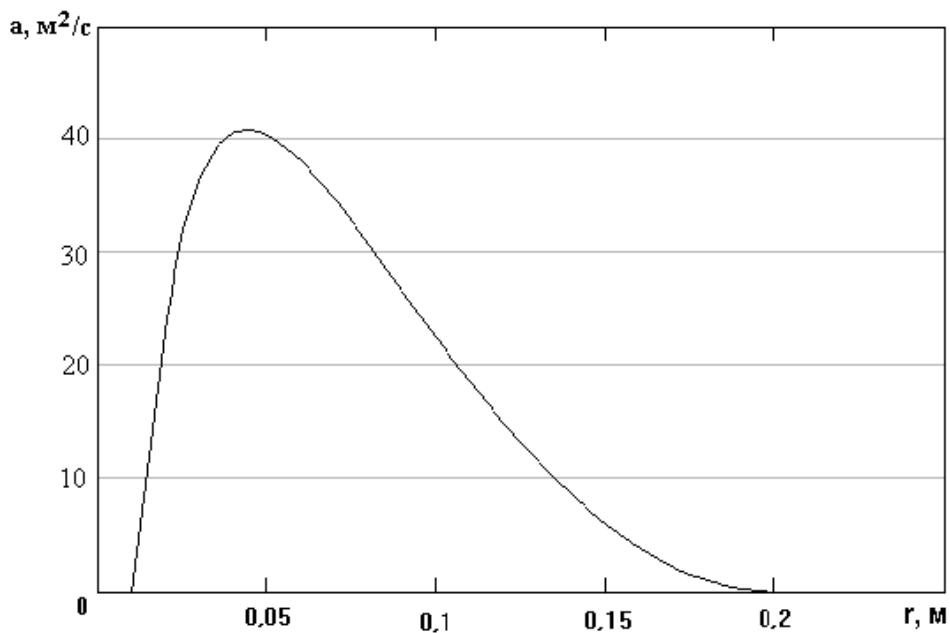


Рисунок 3.29 – Распределение центростремительного ускорения

На рисунке 3.29 представлен график зависимости центростремительного ускорения слоя жидкого металла от расстояния до центра цилиндра.

В предварительных исследованиях на легкоплавких сплавах получено хорошее согласие измеренных величин скорости и ускорения отдельных слоев жидкого металла с теоретическими значениями. Можно утверждать, что этим методом возможно достижение глубокой очистки металла от более тяжелых, чем сам металл примесей.

### Выводы из главы 3

1. Краевой угол смачивания поверхности монокристаллов NaCl, KCl, KBr ориентации (100) расплавом свинца уменьшается линейно с повышением температуры и принимает наименьшее значение в системе NaCl-Pb.

2. Содержание примесей в свинце влияет на значение краевого угла смачивания,  $\theta$  уменьшается при использовании свинца с большим содержанием примесей.

3. Межфазное натяжение на границе монокристаллов NaCl, KCl и KBr с расплавом свинца уменьшается линейно. Для указанных солей наиболее предпочтительным для очистки примесей в свинце представляется хлорид натрия.

4. Температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом подложки хлорида натрия трех кристаллографических ориентаций (100), (110) и (111) показала, что наименьшее значение  $\theta$  проявляется для грани (100). При этом значение краевого угла остается в области неполного смачивания.

5. Изучение температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом подложек хлорида калия показало отсутствие ориентационной зависимости. Полученные значения краевого угла смачивания для плоскостей (100), (110) и (111) совпадают и лежат в пределах ошибки измерения.

6. Поверхностная концентрация примесей меди, никеля и олова на границе раздела Pb-NaOH увеличивается при взаимодействии гидроксида натрия со свинцом. Выход примесей на межфазную границу наблюдается в течение 3 – 5 часов.

7. Слабая зависимость константы скорости от температуры, а также увеличение интенсивности процесса при увеличении поверхности раздела фаз свидетельствует о том, что щелочное рафинирование протекает в диффузионной области.

8. По мере обогащения оксидной пленки свинца примесями происходит их перераспределение на границе раздела PbO-NaNO<sub>3</sub>. Мышьяк в исходном свинце не обнаружен.

9. Концентрация цинка при взаимодействии свинца с  $\text{NaNO}_3$  со временем не меняется. Процессу удаления цинка должно предшествовать предварительное удаление из свинца меди, мышьяка, теллура, серебра, образующих интерметаллические соединения со свинцом. Этим можно объяснить неизменность концентрации цинка.

10. Построена математическая модель движения проводящей жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях, описывающая распределение угловой скорости отдельных слоев жидкости как функции расстояния  $r$  от центра цилиндра.

## **Глава 4 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СВИНЦА С КВАРЦЕМ И ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА**

Из литературного обзора видно, что в некоторых монокристаллах наблюдается ориентационная зависимость поверхностного натяжения и энергии, а также межфазного натяжения на границе кристалла с собственным расплавом. Это, как отмечают авторы работ, свидетельствует о том, что изменение ретикулярной плотности поверхности кристалла оказывает влияние на энергетические характеристики межфазной границы. Однако до настоящего времени остается слабо изученным влияние изменения ретикулярной плотности поверхности кристалла в результате фазового перехода первого рода на краевой угол смачивания, межфазное натяжение и работу адгезии.

В связи с этим в настоящей 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.

### **4.1 Измерение краевого угла смачивания расплавом свинца оксидов на армко-железе и стали ЭИ852**

В связи с расширяющейся тенденцией перехода от горючих видов топлива к ядерным источникам энергии, в настоящее время ведется интенсивный поиск новых методов очистки жидкометаллических теплоносителей, которые могут быть использованы в реакторах. При использовании жидкого металла (свинца) как теплоносителя в ядерных энергетических установках в случае плохого смачивания стенок теплообменника может возникнуть пленочный режим кипения, что резко снижает теплопередачу или же при хорошем смачивании к эрозионно-коррозионному воздействию и жидкометаллическому охрупчиванию.

Измерение краевого угла смачивания жидкими металлами поверхности твердых тел позволяет определить межфазное натяжение, которое является одной из важнейших характеристик системы, так как отражает энергетический параметр взаимодействия между данной парой веществ – работу адгезии. Эти энергетические параметры дают возможность определить необходимую чистоту свинца.

### *Строение и свойства оксида железа*

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 (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 [126]. Поэтому межфазное взаимодействие на границы 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> имеет  $\alpha \rightarrow \beta$  – фазовый переход при температуре 900 К, который протекает без изменения энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), но при этом кубическая решетка с параметром  $a=0.841$  нм перестраивается в орторомбическую с параметрами решетки  $a = 0.5912$ ;  $b=0.5945$ ;  $c=0.8388$  нм. Модификация Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет два фазовых перехода: первый фазовый переход ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) протекает при 950 К с изменением энтальпии на величину  $\Delta H=0.67$  кДж/моль. При этом ромбоэдрическая кристаллическая решетка с параметрами  $a=b=0.5028$ ,  $c=1.373$  нм перестраивается в кубическую  $\beta$  с  $a=0.9393$  нм]. Второй фазовый переход  $\beta \rightarrow \gamma$  происходит при 767–777 С без изменения энтальпии, и кристаллическая решетка в обеих фазах имеет кубическую сингонию с параметрами 0.9393 и 0.835 нм, соответственно,



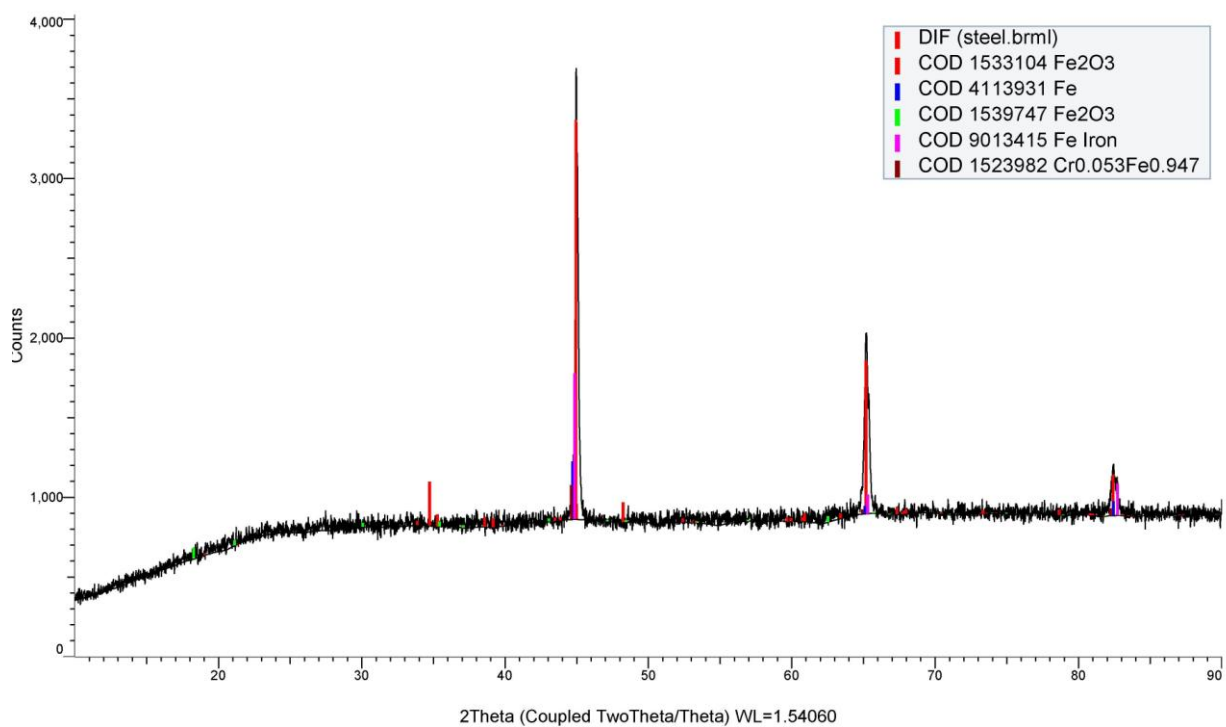
для  $\beta$  и  $\gamma$  [127]. Фаза FeO имеет кубическую решетку с параметром 0.4301 нм. В ромбоэдральной  $\alpha$  фазе до температуры 260 К железа является антиферромагнетиком, выше этой температуры до 960 К – слабый ферромагнетик. Кубическая  $\gamma$  фаза Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является также ферромагнетиком.

Межфазное взаимодействие реакторных сталей со свинцом и сплавами свинца с висмутом исследовались в работах [128–131], в которых выявлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания  $\theta$  с повышением температуры. Однако остаются недостаточно выясненными причины этих скачков краевых углов смачивания на кривых температурных зависимостей.

В соответствии с методикой пункта 2.2 нами исследовано влияние фазового перехода в окислах на поверхностях армко-железа и стали ЭИ852 на краевой угол смачивания расплавом свинца [132–134]. Полученная температурная зависимость краевого угла смачивания сравнивается с результатами других работ.

Экспериментальные исследования температурной зависимости краевого угла смачивания проводились на специально окисленных образцах чистого армко-железа и стали ЭИ852. Окисление проводилось в среде кислорода при температуре 873 К в течении 20 мин. Состав полученных пленок контролировался методом рентгенофазового анализа (рис. 4.1– 4.2).

Рентгенофазовый анализ исследованных окисленных образцов, проведенных на установке ДРОН-6, показал, что на поверхности армко-железа содержатся оксидные фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, причем содержание последней приблизительно в 2 раза меньше, чем Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Фазовый анализ окисленных образцов из стали ЭИ852 показал содержание фазы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также соединения железа с хромом.

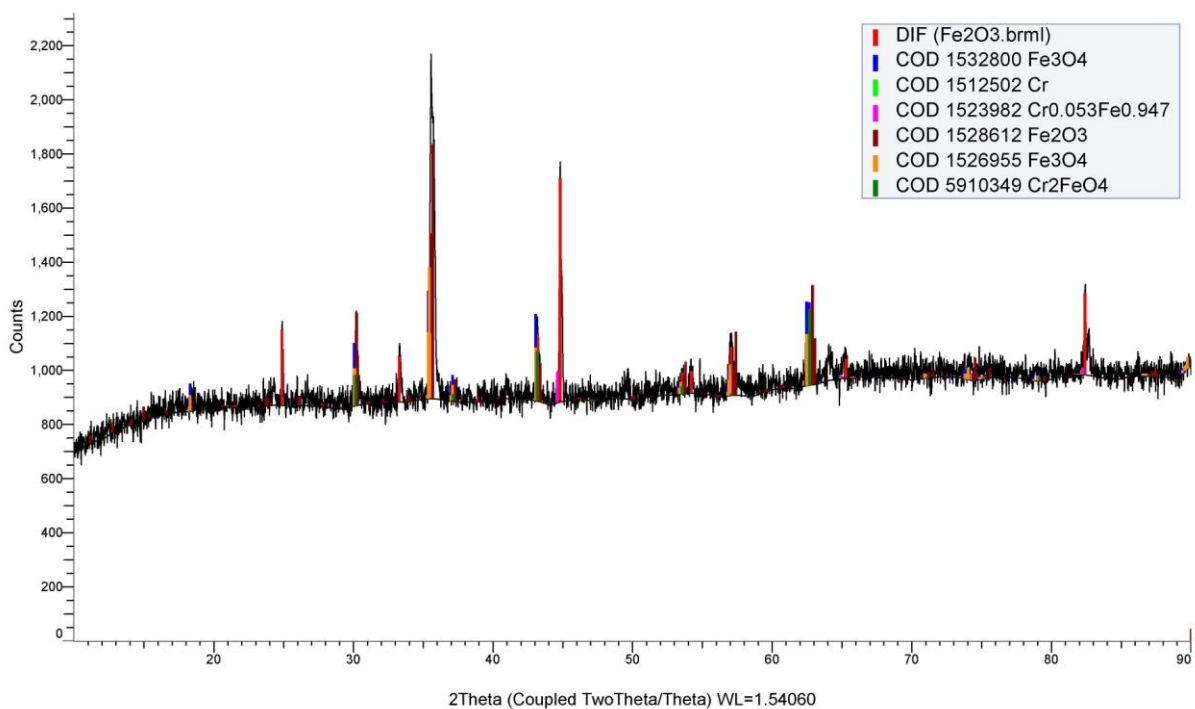


Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #	ICSD #
Yes			1	DIF (steel.brml)	Pattern List #1	steel.brml #1	DIF (steel.brml)	
Yes			2	COD 1533104	Pattern List #1	steel.brml #1	COD 1533104	
Yes			3	COD 4113931	Pattern List #1	steel.brml #1	COD 4113931	
Yes			4	COD 1539747	Pattern List #1	steel.brml #1	COD 1539747	
Yes			5	COD 9013415	Pattern List #1	steel.brml #1	COD 9013415	
Yes			6	COD 1523982	Pattern List #1	steel.brml #1	COD 1523982	

CSD #	NIST #	LPF #	Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User
						100.00 %		0.000
				Fe2O3	Quality Unknown	9.74 %	3.360	0.000
				Fe	Quality Unknown	12.84 %	14.030	0.000
				Fe2O3	Quality Unknown	2.47 %	4.610	0.000
			Iron	Fe	Quality Unknown	32.37 %	13.260	0.000
				Cr0.053Fe0.947	Quality Unknown	7.60 %	13.210	0.000

Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume	Density
							0		
B b m m (63)	9.32600 Å	9.28800 Å	2.75550 Å				4	238.68 Å³	6.443 g/cm³
I m -3 m (229)	2.86280 Å						2	23.46 Å³	7.904 g/cm³
F -4 3 m (216)	8.39410 Å						8	591.46 Å³	5.200 g/cm³
I m -3 m (229)	2.85500 Å							23.27 Å³	7.970 g/cm³
I m -3 m (229)	2.86900 Å						2	23.62 Å³	7.825 g/cm³

Рисунок 4.1 – Рентгенограмма и фазовый состав образцов стали ЭИ852



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #	ICSD #
Yes			1	DIF (Fe2O3.brml)	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	DIF (Fe2O3.brml)	
Yes			2	COD 1532800	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 1532800	
Yes			3	COD 1512502	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 1512502	
Yes			4	COD 1523982	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 1523982	
Yes			5	COD 1528612	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 1528612	
Yes			6	COD 1526955	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 1526955	
Yes			7	COD 5910349	Pattern List #1	Fe2O3.brml #1	COD 5910349	

CSD #	NIST #	LPF #	Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User
						100.00 %		0.000
				Fe3O4	Quality Unknown	32.27 %	1.020	0.000
				Cr	Quality Unknown	6.19 %	11.640	0.000
				Cr0.053Fe0.947	Quality Unknown	9.01 %	13.210	0.000
				Fe2O3	Quality Unknown	73.83 %	3.280	0.000
				Fe3O4	Quality Unknown	38.22 %	3.020	0.000
				Cr2FeO4	Quality Unknown	22.05 %	20.530	0.000

a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume	Density	Cell Tuned	F (N)
						0			Invalid	
5.94440 Å	5.92470 Å	16.77520 Å		90.236 °		8	590.80 Å³	5.206 g/cm³	No	
2.87100 Å						2	23.66 Å³	7.297 g/cm³	No	
2.86900 Å						2	23.62 Å³	7.825 g/cm³	No	
8.33200 Å		25.11300 Å				32	1743.40 Å³	4.867 g/cm³	No	
5.92770 Å		14.56990 Å				6	443.36 Å³	5.203 g/cm³	No	
8.37600 Å							587.64 Å³		No	

Рисунок 4.2 – Рентгенограмма и фазовый состав образцов железа

Процесс окисления Fe происходит последовательно [135]. Первоначально на поверхности армко-железа образуется окисная пленка FeO при температурах до 450°K, затем по мере увеличения температуры на поверхности FeO формируется пленка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (при температурах 423–873 K). На образование оксидной пленки и восстановление поверхности Fe оказывает влияние атмосфера, в которой выдерживается образец. При температурах 723–873 K в среде кислорода Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> доокисляется и образуется Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Железо восстанавливается в среде водорода при температуре 1273 K, а в CO – при 973 K.

Следовательно, в процессе нагрева и окисления структура оксидной пленки на поверхности армко-железа и стали несколько раз меняется. На эти процессы также влияет и атмосфера, в которых они исследуются. Реконструкция поверхности образца сопровождается изменением ретикулярной плотности, следствием чего является изменение поверхностной энергии и межмолекулярных сил взаимодействия подложки с жидкой каплей. Поэтому, согласно уравнению Юнга, на графиках зависимостей краевого угла смачивания эти особенности изменения структуры подложки должны отражаться в виде скачков. Подобные исследования проведены в [110, 136, 137], где обнаружено скачкообразное изменение краевого угла при температуре фазового перехода твердой подложки.

В [128] получены температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности чистого железа в трех различных средах: гелий технической чистоты, очищенный гелий и смесь He + 8 об. % H<sub>2</sub>. На рисунке 4.3 приведены эти данные, а также результаты наших измерений краевого угла смачивания окисленной поверхности армко-железа чистым свинцом (99,92 % Pb) в среде аргона высокой чистоты при давлении в камере 0,5 Па и в вакууме  $5 \cdot 10^{-3}$  Па.

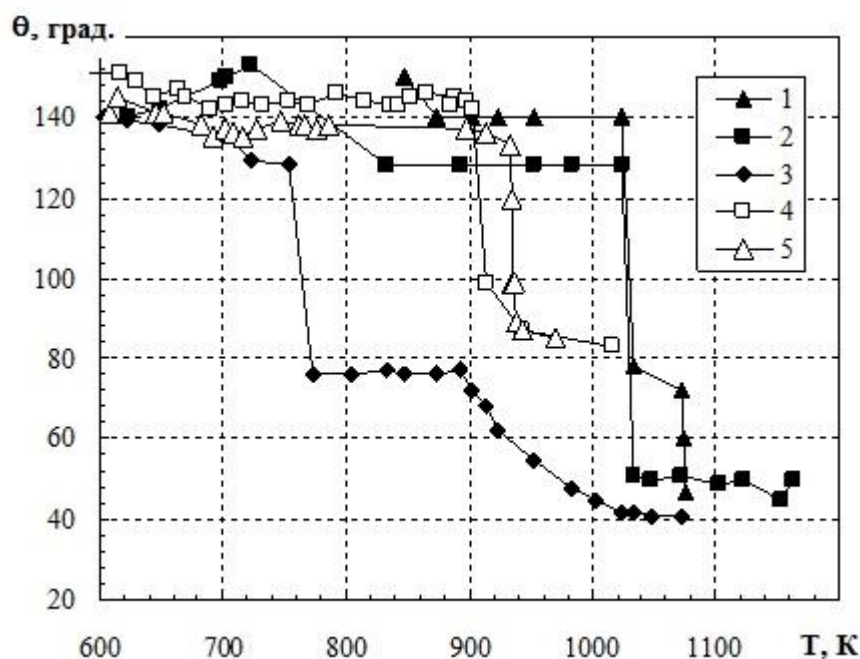


Рисунок 4.3 – Зависимости краевых углов смачивания расплавом свинца железа в средах: 1 – Не технической чистоты; 2 – Не очищенный; 3 – смеси Не-Н<sub>2</sub> [128] и оксидов железа [133]; 4 – в аргоне; 5 – в вакууме

Как видно из рисунка, значения краевого угла смачивания свинцом поверхности окисленного железа, полученные нами, в вакууме меньше, чем в атмосфере аргона на 5–8 градусов. Сравнение этих результатов с результатами [128] 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  $\beta \rightarrow \gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1040–1050 К. Следует ожидать, что на поверхности железа в указанных атмосферах образуются оксид железа. Ход кривой, полученной в смеси гелия с водородом (кривая 3) отличается от первых двух. Наиболее значимый участок кривой по температуре совпадает с температурой доокисления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в среде кислорода до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (723–873 К). Кроме того, очевидно, присутствие водорода способствует восстановлению жидкого свинца. Результаты исследования температурной зависимости краевого угла смачивания жидким свинцом окисленной поверхности железа, полученные нами в среде аргона и вакууме, показывают совпадение хода кривых до температуры ~ 900–950 К. При этих темпе-

ратурах наблюдается фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  в соединениях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (900 К) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (950 К).

Результаты аналогичных исследований для разных реакторных сталей представлены на рисунке 4.4.

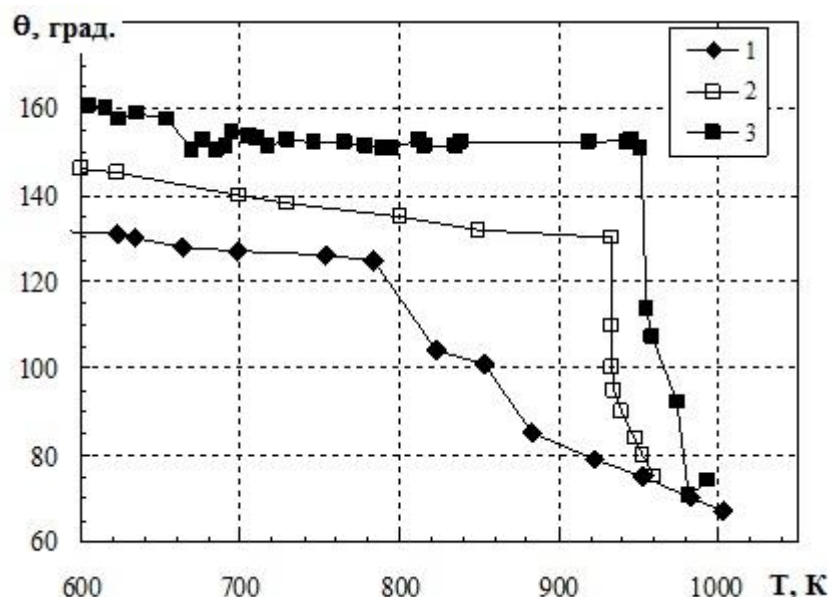


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности реакторных сталей: 1 – ЭП-753 [130], 2 – ЭК-173 [129] и 3 – ЭИ852 [133]

Температурная зависимость краевого угла смачивания поверхности стали ЭП-753 жидким свинцом (кривая 1) получена в вакууме 0.01 Па [130]. Авторы отмечают, что, как и в [128], ход кривой определяется образованием в процессе нагрева пленки хрома на поверхности стали. Поэтому характер изменения угла смачивания отличается от сплавов на основе железа. На кривой 2 температура, при которой происходит резкие уменьшения краевых углов смачивания, близка к температуре фазового перехода оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который может образоваться на поверхности стали ЭК-173 в процессе нагрева. На специально окисленной поверхности стали ЭИ852 с содержанием на поверхности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдался скачок краевого угла смачивания при температуре 950 К, соответствующий фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$  этого оксида.

Из полученных результатов следует, что краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей железа и реакторной становится меньше 90 градусов при температурах выше температур 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).

#### **4.2 Межфазное натяжение и работа адгезии на границах раздела жидкого свинца с оксидами на армко-железе и стали ЭИ852**

Как уже выше отмечалось, структурные изменения в оксиде железа могут оказать влияние на межфазное взаимодействие с жидким свинцом в циркуляционном контуре атомного реактора, что влияет на долговечность эксплуатации энергетической установки [126]. Используя наши экспериментальные результаты [132–134], построены температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела жидкого свинца с оксидом железа и сталью ЭИ852.

С использованием значений краевого угла смачивания армко-железа и стали ЭИ852 расплавом свинца, проведен расчет температурной зависимости межфазного натяжения, представленный на рисунке 4.5.

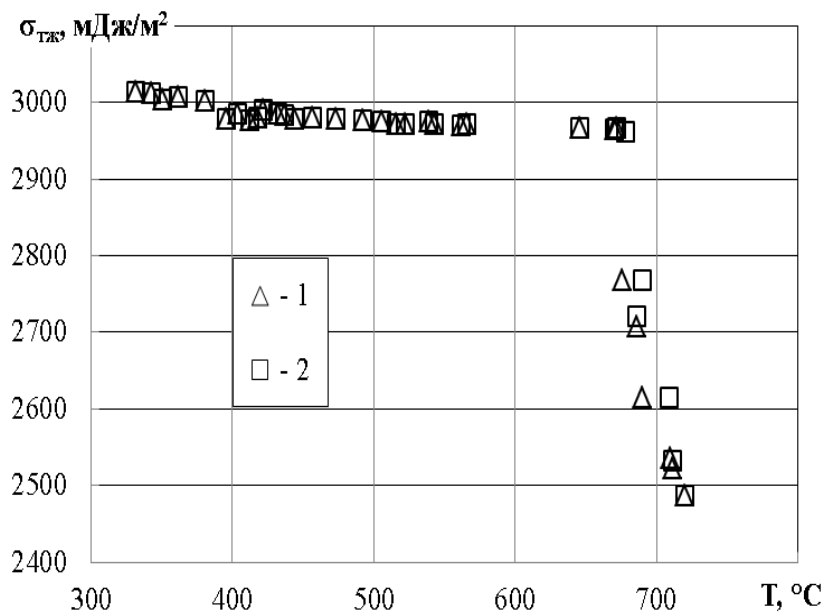


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость межфазного натяжения жидкого свинца на границе: 1 – с окисленным армко-железом; 2 – с окисленной сталью ЭИ852

Экспериментально полученных значений поверхностного натяжения оксида железа в твердой фазе в литературных источниках не найдено или же эти значения получены для поликристаллических подложек. Поэтому в расчетах использовались значения поверхностной энергии  $\sigma_{TG}$ , полученные в [138] для различных граней оксида железа.

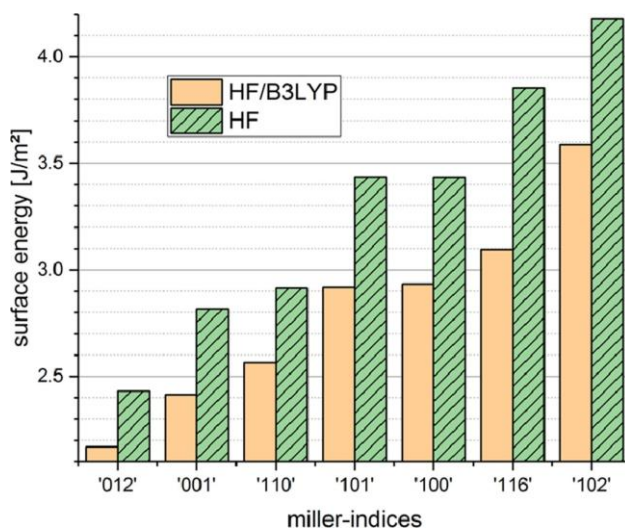


Рисунок 4.6 – Значение поверхностной энергии по данным [138]



В расчетах использовалось усредненное значение поверхностной энергии по всем граням  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , равное  $\sigma_{\text{IT}}=2600$  мДж/м<sup>2</sup>.

На рисунке 4.7 представлена температурная зависимость работы адгезии в исследованных системах.

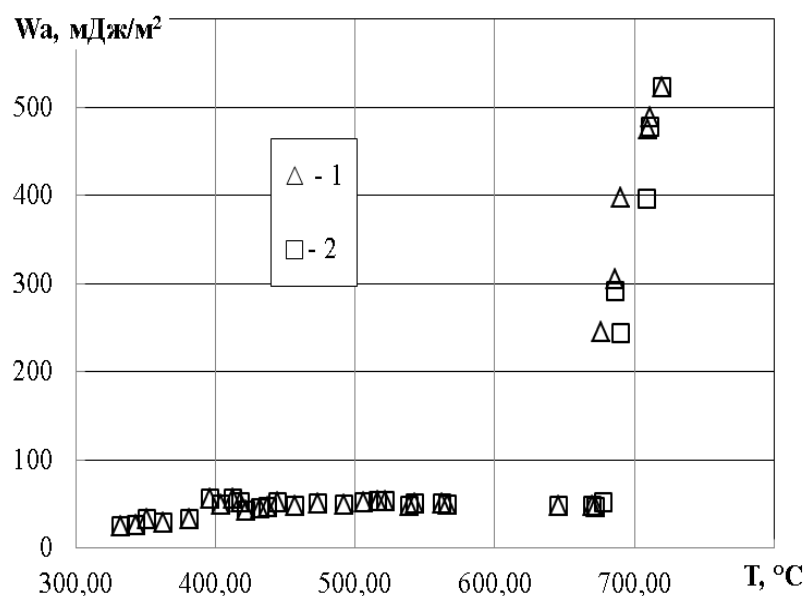


Рисунок 4.7 – Температурная зависимость работы адгезии в системе Рb- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на окисленной поверхности армко-железа (1) и стали ЭИ852 (2)

Результаты исследования температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии жидким свинцом окисленной поверхности армко-железа, показывают резкие изменения при температуре  $\sim 949$  К. При этой температуре наблюдается фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  в соединениях  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (950К) [139].

При изучении температурных зависимостей межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с жидким свинцом происходит скачок значений этих характеристик. Очевидно, это связано с изменением параметров решетки подложки при фазовом переходе в оксиде железа.

### 4.3 Изменение физико-химических свойств монокристаллического кварца при фазовом переходе

#### *Свойства кварца*

Кварц представляет собой двуокись кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и состоит из 46,7% кремния и 53,3% кислорода. Широкое применение кварца обусловлено пьезоэлектрическим эффектом, т.е. возникновением электрической поляризации под действием механического напряжения.

Строение решетки кварца определяется химическим составом среды образования кристаллов и термодинамическими параметрами их роста. Кварц относится к соединениям с каркасными группами [140]. Каркас решетки кварца состоит из атомов кремния, образующих шестигранные призмы (рис. 4.8). Каждый атом кремния в решетке окружен четырьмя атомами кислорода. Такая совокупность атомов представляет собой тетраэдр – основную структурную единицу кристалла. Пространственная связь тетраэдров осуществляется с помощью атомов кислорода. Тип связей решетки кварца смешанный, ионно-ковалентный. Кремнекислородные тетраэдры, располагаясь по спиральям, направленным по оси третьего порядка, образуют структурные каналы.

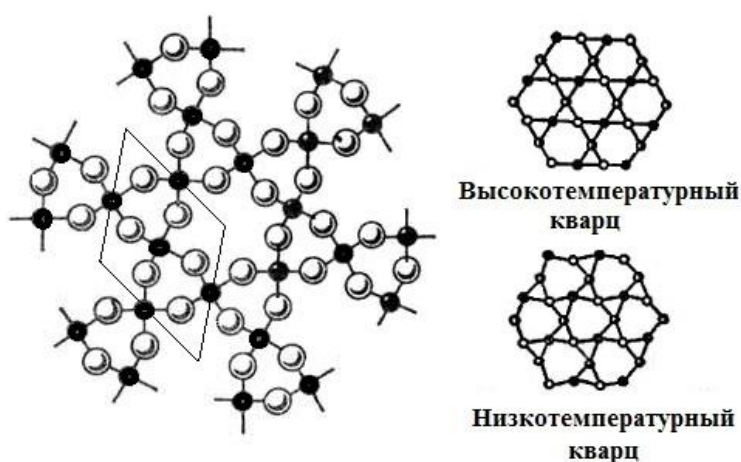


Рисунок 4.8 – Схематическое изображение кристаллической структуры кварца

В природе существуют десять кристаллических полиморфных модификаций и две кристаллические формы диоксида кремния, каждая из которых термодинамически устойчива в определенных интервалах температур и давлений [140, 141]. Основные разновидности кварца в зависимости от температуры его образования:



Наибольшее значение в технике имеет  $\alpha$ -кварц, обладающий пьезоэффектом. К гексагональной системе тригонально-трапецоэдрического класса принадлежит  $\beta$ -кварц, к тригональной системе –  $\alpha$ -кварц. Каждая система имеет свой тип кристаллической решетки. Кристаллические системы отличаются типом элементарных ячеек, составляющих кристаллическую решетку с разными углами между ребрами ячеек. Кристаллографические оси кристалла (оси  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) параллельны этим ребрам.

Элементарная ячейка пространственной кристаллической решетки кварца имеет форму параллелепипеда [142]. Ребра параллелепипеда – это кристаллографические оси кристалла, а его грани – грани пинакоида кристалла: для  $\beta$ -кварца – гексагональной призмы, для  $\alpha$ -кварца – двух тригональных призм. В тригональной системе, к которой относится  $\alpha$ -кварц, за ось  $c$  принимается ось симметрии высшего порядка (тройная); перпендикулярные к ней три оси симметрии второго порядка являются эквивалентными осями  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , расположенными под углом  $120^\circ$  друг к другу.

Кварц – анизотропное тело, имеющее несколько кристаллофизических (кристаллографических) осей, положение которых относительно решетки кристалла неизменно, эти оси взаимно перпендикулярны [143]. Различают следующие оси:

- ось  $Y$  (механическая) проходит в направлении, перпендикулярном грани призмы  $m$ , при этом как в левом, так и в правом кристаллах ось  $Y$  в положительном направлении пересекает ту грань призмы, над которой расположена грань малого ромбоэдра. Осей  $Y$  в кристалле кварца три, и они составляют между собой углы в  $120^\circ$ ;

- ось  $X$  (электрическая) направлена параллельно какой-либо из граней призмы  $m$  и, следовательно, перпендикулярна оси  $Y$ . Осей  $X$  в кристалле кварца тоже три;

- ось  $Z$  (оптическая) направлена вдоль оси симметрии 3-го порядка и перпендикулярно плоскости, образованной осями  $X$  и  $Y$ .

Для кристаллического класса, к которому относится кварц, характерны ось симметрии 3-го порядка ( $Z$ ), три полярных оси 2-го порядка ( $X$ ) и отсутствие центра симметрии. Наиболее распространенными гранями, участвующими в огранке кристаллов кварца, является: призма  $m$ , основной (большой) ромбоэдр  $R$ , второй (малый) ромбоэдр  $r$ , дипирамида  $S$ , трапецоэдр  $x$  [144].

В природе различают правую и левую формы кварца, отличающиеся по расположению грани  $X$ : в верхнем левом углу грани призмы для левого кварца и в кристалле правого кварца - в правом верхнем углу грани призмы.

### ***Влияние фазового перехода на физико-химические свойства кварца***

При температуре  $\sim 646$  К в кварце наблюдается переход кристаллической структуры из тригональной симметрии 3:2 в гексагональную 6:2, т.е., в результате полиморфного превращения  $\alpha$ -кварц переходит в  $\beta$ -кварц, который не обладает свойствами пьезоэффекта. При этом в течение последних лет экспериментально и теоретически были изучены новые акустические и оптические явления при фазовых переходах в кварце. При критической температуре, в точке фазового перехода, происходят резкие скачкообразные изменения пьезоэлектрических и упругих постоянных, коэффициентов линейного и объемного теплового расширения, теплоемкости, электрической проводимости, диэлектрических постоянных, коэффициентов преломления, вращения плоскости поляризации, углов между гранями при вершине и т.п. [145].  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения относятся к так называемым фазовым переходам второго рода, при которых все физические величины для данного вещества, зависящие от вторых производных термодинамического потенциала по температуре, испытывают разрыв в точке перехода ( $\lambda$ -точке).

Теоретическое рассмотрение новых вопросов при фазовом превращении может быть проведено на основе теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау (1937). Он предложил общую трактовку всех фазовых переходов второго рода как точек изменения симметрии: выше точки перехода система обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. В термодинамической теории Ландау показано, что в  $\lambda$ - точке кривая теплоемкости испытывает разрыв в виде скачка. Перестройка кристаллической решетки связано с затратой энергии, что и выражается в резком повышении теплоемкости кварца в точке  $\alpha \leftrightarrow \beta$  перехода.

Из теории Ландау вытекает возможность аномального поглощения звука в кварце при фазовом переходе второго рода, что впоследствии экспериментально было обнаружено и исследовано.

Молекулярное рассеяние света в твердых телах было обнаружено впервые именно в кристаллическом кварце Г.С. Ландсбергом. А затем совместно с Л.И. Мандельштамом ими было открыто комбинационное рассеяния света.

Опыт показывает, что при 293 К молекулярное рассеяние света в кварце весьма слабо: интенсивность света, рассеянного по всем направлениям, освещенным кварцем, составляет при 293 К всего лишь  $10^{-7}$  интенсивности падающего на него света. Интенсивность рассеянного света в интервале температур от комнатной до 523 К практически линейно зависит от температуры. Рассеянный свет частично деполаризован в соответствии с анизотропией.

На основании измерений теплоемкости теплового расширения кварца [145] и на основании характера изменения симметрии его кристаллической решетки при фазовом превращении  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -фазовый переход следует считать  $\lambda$ -превращением, близким к критической точке Кюри. Характерной и весьма существенной для описываемых ниже явлений особенностью фазового превращения кварца является резкое изменение показателя преломления  $n$  этого кристалла вблизи его  $\lambda$ -точки. Именно  $\Delta n = 0,0012$  в интервале температуры  $\sim 0,1^\circ$  вблизи точки превращения.

В работе [145] была поставлена задача исследования молекулярного рассеяния света в кристалле кварца, испытывающем перестройку кристаллической ре-

шетки при переходе ее из  $\alpha$ - в  $\beta$ -модификацию при 846 К. Сущность опыта заключалась в измерении, в зависимости от температуры, интенсивности света, рассеянного монокристаллом кварца под углом в  $90^\circ$  к направлению распространения первичного светового пучка.

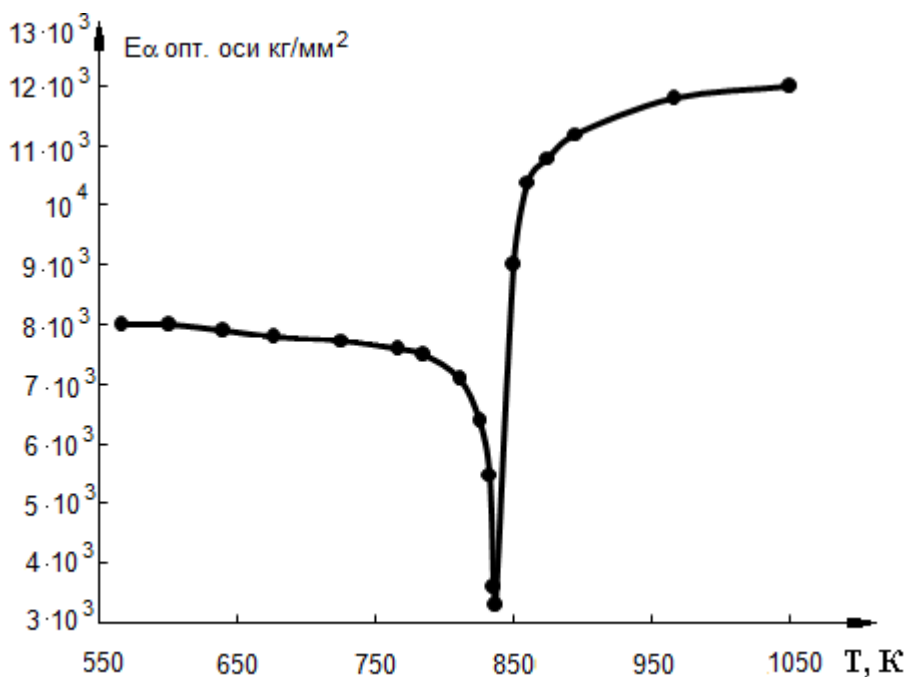


Рисунок 4.9 – Зависимость модуля упругости кварца  $\perp$  оптической оси от температуры [145]

В интервале температур 566–793 К установлен линейный ход зависимости  $I/I_{20^\circ\text{C}}$  от температуры. Дальнейшее повышение температуры кристалла приводит величину  $I/I_{20^\circ\text{C}}$  к острому максимуму вблизи температуры фазового превращения. Крутой спад кривой со стороны высоких температур соответствует уменьшению рассеяния света в высокотемпературной фазе кварца. По данным работы [145] показано, что после минимума интенсивности рассеянного света, достигнутого в высокотемпературной фазе при 873 К, начинается новый, небольшой подъем величины  $I/I_{20^\circ\text{C}}$  при еще более высоких температурах. Исследования молекулярного рассеяния света в кварце при температуре, близкой к его  $\lambda$ -точке, показали, что в этом случае в кристалле имеет место интенсивная опалесценция, т. е. сильное рассеяние света полосой тумана, лежащей между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами кварца.

В литературе отсутствуют данные о влиянии фазового перехода в монокристаллическом кварце на межфазные характеристики границы раздела твердое тело – жидкость – пар. Поэтому ниже представлены результаты исследования влияния структурных изменений в подложке монокристаллического кварца на краевой угол смачивания жидким свинцом [110, 137, 146].

#### **4.4 Влияние фазового перехода в кварце на краевой угол смачивания свинцом**

Для исследования влияния реконструкции поверхности на межфазные характеристики в качестве подложек использовались образцы монокристаллического кварца, который, как отмечено выше, имеет несколько структурных модификаций. Однако в изучаемом температурном интервале наибольшее значение изменения энтальпии ( $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} = 630$  Дж/моль) имеет фазовый переход при температуре 846 К [131]. Поэтому для исследования влияния фазового перехода подложки на краевой угол смачивания выбран этот переход. В обеих модификациях координационный многогранник – тетраэдр, в углах которого находятся атомы кислорода, а в центре – атом кремния. Соседние тетраэдры связаны между собой вершинами. При этой температуре в результате внутренней структурной перестройки атомы Si занимают новые положения и  $\alpha$ -фаза, относящаяся к тригональной кристаллической системе с симметрией  $D_3$  и параметрами решетки  $a = 0.495$  нм;  $b = 0.495$  нм;  $c = 0.543$  нм переходит в  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> гексагональную кристаллическую структуру с более высокой симметрией  $D_6$  с параметрами  $a = 0.4999$  нм;  $b = 0.4999$  нм;  $c = 0.5457$  нм. При переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -кварцу атомы кремния сохраняют свои положения в слоях по оси Z, а по направлению осей X и Y смещаются к центрам элементарных трансляций на небольшие величины. В процессе этого полиморфного превращения происходит только снятие искажений и поворот тетраэдров, а связи Si–O не разрушаются [144]. Используемые в экспериментах кварцевые подложки используются в качестве высокочастотных резонаторов в радиотехнике.

Пластину монокристаллического кварца круглой формы диаметром 14 мм и толщиной 0,3 мм перед экспериментом подвергался травлению в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 в течение ~ 2 минут, после чего промывался в деионизованной воде и высушивался. Свинец, используемый для эксперимента, относился к классу чистых материалов N4 (99,99 %).

Измерения краевого угла смачивания монокристалла кварца расплавом свинца проводили при температурах от 600 до 1000 К в среде аргона при давлении ~ 1 кПа, что выше упругости паров исследуемых материалов. Измерения краевого угла проводились через каждые 5–10 градусов. Результаты измерений представлены на рисунке 4.10.

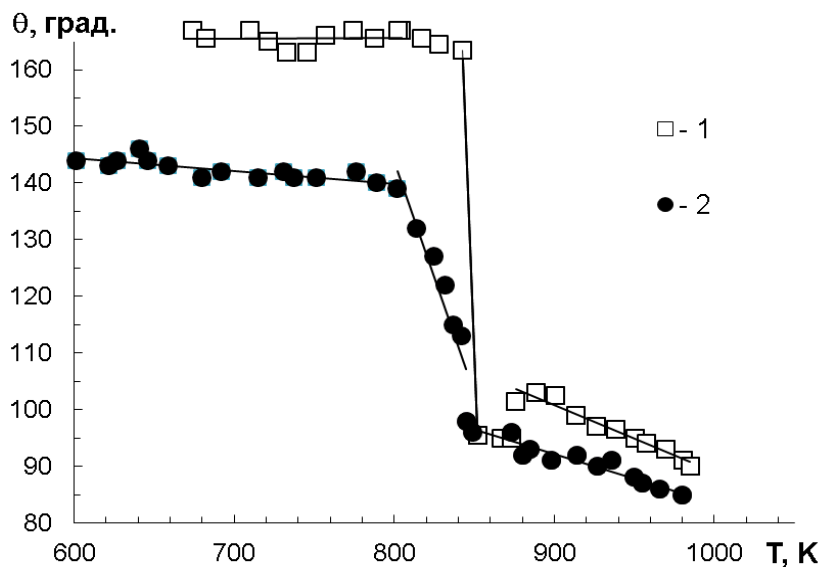


Рисунок 4.10 – Температурная зависимость краевого угла  $\theta$  смачивания свинцом кварцевой подложки: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев

Для выявления особенностей влияния фазового перехода на краевой угол смачивания измерения проводили при двух последовательных нагревах одного и того же образца подложки кварца [110]. Из рисунка видно, что значения краевого угла смачивания, полученные при первом нагреве, испытывают скачкообразное снижение при температуре 843–853 К, что совпадает с температурой фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  кварца (рис. 4.10). Полученную зависимость можно разделить на три



области. Первая - от температуры плавления свинца до скачка  $\theta$ , аппроксимируется линейной зависимостью. Аналогично изменяется краевой угол смачивания и в третьей области, т.е. выше температуры фазового перехода. Во второй области  $\theta$  также меняется линейно. Но в этой области температурный коэффициент краевого угла смачивания превосходит более, чем на два порядка величины других областей. Абсолютное значение краевого угла смачивания свинца при фазовом переходе подложки составляет 70 градусов. Повторное измерение краевого угла смачивания на той же подложке (рис. 4.10, повторный нагрев) показывает снижение первоначального значения краевого угла смачивания на  $\sim 20\text{--}25$  градусов. Во всем интервале температур исследования поверхностное натяжение свинца изменяется линейно. Поэтому можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки. При повторном нагреве скачок оказывается размытым и происходит в более широкой области 803 – 848 К.

#### **4.5 Межфазное натяжение и работа адгезии на межфазной границе монокристалла кварца с жидким свинцом**

Используя полученные экспериментальные данные температурной зависимости краевого угла смачивания, рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии в системе кварц – свинец. При этом учитывалась температурная зависимость поверхностного натяжения свинца по данным [107].

В расчетах межфазного натяжения и работы адгезии использованы имеющиеся в литературе данные по поверхностному натяжению монокристалла кварца [147–149]. Однако эти данные сильно различаются, что связано, по-видимому, с различием расчетных и экспериментальных методов. Для расчета нами выбрано значение поверхностного натяжения  $\alpha$ -фазы кварца равной  $\sigma_{\text{ТТ}} = 920 \text{ мДж/м}^2$ . Это значение, на наш взгляд, является наиболее близким к реальному и среднему значению. В литературе отсутствуют данные по поверхностному натяжению  $\beta$ -фазы кварца, поэтому в расчетах использованы значения межфазного натяжения, полу-

ченные расчетным методом с использованием теории зародышеобразования Тернбулла по формуле [150]

$$\ln \langle r \rangle = B + C \sigma_{\alpha \rightarrow \beta}^3 / \Delta T^2,$$

где  $r$  – радиус зародыша новой фазы,  $B$  – число атомов в элементарной ячейке с оборванными связями,  $C = R \times 4\pi r^3 / 3$ ,  $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}$  – межфазное натяжение на границе  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз при фазовом переходе,  $\Delta T = (T_0 - T)$ ,  $T_0$  – температура фазового перехода,  $T$  – текущая температура эксперимента,  $R$  – скорость роста зародыша новой фазы, а также экспериментальных данных, представленных в той же работе по результатам дифференциально-термического анализа ДТА. По этим данным значения межфазного натяжения на границе  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз кварца при фазовом переходе составляют 1,3 (по расчету) и 1 (по ДТА) мДж/м<sup>2</sup>. Используя эти данные проведена оценка поверхностного натяжения  $\beta$  – фазы кварца, что составляют 590 мДж/м<sup>2</sup> по данным [111] и 68 мДж/м<sup>2</sup> при температуре 1473 К по данным [151]. Значения межфазного натяжения, полученные в этих работах сильно различаются, поэтому на рис. 4.6 температурная зависимость межфазного натяжения выше температуры фазового перехода также не совпадают.

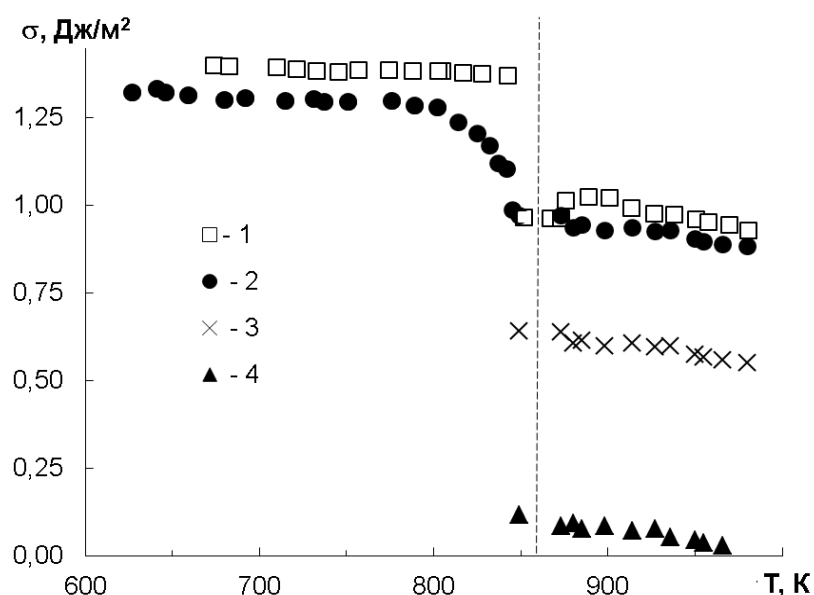


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы SiO<sub>2</sub>-Pb: 1 – первый нагрев, 2 – второй нагрев [146]; 3 – [111]; 4 – [151]

Как видно из рисунка, межфазное натяжение также меняется скачком при температуре фазового перехода. Этот скачок составляет  $330 \text{ мДж/м}^2$ , т.е. при фазовом переходе межфазное натяжение уменьшается на 42 % (кривая 1). С учетом изменения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$ , уменьшение межфазного натяжения составляет 750 (кривая 3) и 1250 (кривая 4)  $\text{мДж/м}^2$ .

С использованием экспериментальных значений краевого угла смачивания и температурной зависимости поверхностного натяжения свинца, по уравнению Дюпре–Юнга рассчитана работа адгезии свинца к поверхности кварца (рис. 4.12 – кривые 1, 2).

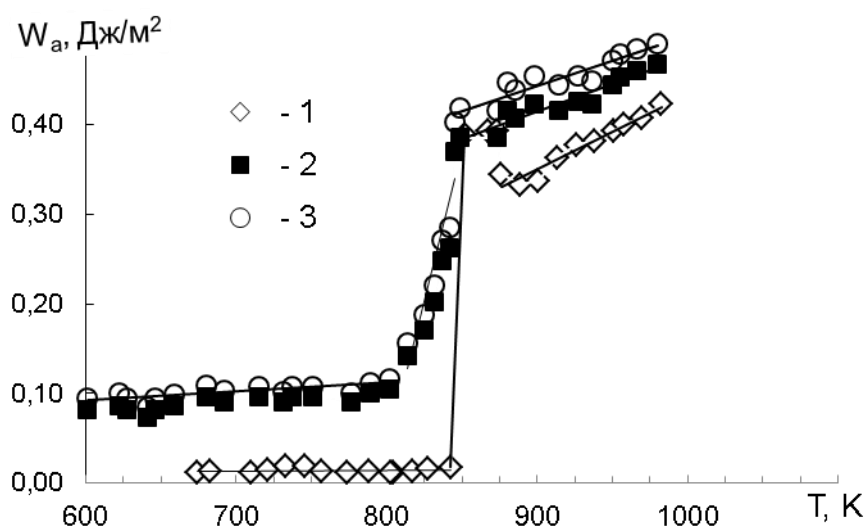


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость работы адгезии свинца к кварцу: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев; 3 – с учетом поверхностных натяжений контактируемых фаз и межфазного натяжения между ними

Как видно из рисунка, значения работы адгезии на межфазной границе свинец – кварц для первого и второго нагревов отличаются примерно в 4 раза. В низкотемпературной области значения работы адгезии, рассчитанные по формулам (1.2) и (1.4), практически совпадают. Выше температуры фазового перехода наблюдается небольшое различие, связанное с поправкой на коэффициент поверхностного натяжения  $\beta$ -фазы кварца.

Полученные экспериментальные результаты температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности кварца при  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовом переходе показывает значительный скачок краевого угла в области фазового перехода. При этом краевой угол смачивания жидким свинцом поверхности кварца становится меньше 90 градусов. Изменение ретикулярной плотности, сопровождаемые преобразованием связей поверхности кварца при фазовом переходе, также приводит к значительному изменению межфазного натяжения и работы адгезии между жидким свинцом и кварцем.

## Выводы из 4 главы

1. Температурная зависимость краевого угла смачивания жидким свинцом поверхности кварца при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$  показывает значительный скачок краевого угла в области фазового перехода.

2. Впервые установлено, что на поверхности кварца происходит переход из области несмачивания в область смачивания, т.е. краевой угол на границах жидкий свинец –  $\alpha$ -фаза и  $\beta$ -фаза становится меньше  $90^\circ$ .

3. Уменьшение ретикулярной плотности, сопровождающееся преобразованием связей поверхности кварца при фазовом переходе, также приводит к уменьшению межфазного натяжения и увеличению работы адгезии между жидким свинцом и кварцем.

4. Краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей железа и реакторной стали ЭИ852 становится меньше  $90$  градусов при температуре выше температуры фазового перехода оксидов.

5. При температуре фазового перехода в оксиде железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  происходит изменение ретикулярной плотности и энергии связи в молекуле. Эти изменения оказывают влияние на межмолекулярные взаимодействия на границе оксид железа – жидкий свинец.

6. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических режимов работы ядерных реакторов для предотвращения эрозии поверхности циркуляционного контура.

## ВЫВОДЫ

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

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

3. Межфазное натяжение на границе монокристаллов NaCl, KCl и KBr с расплавом свинца уменьшается линейно с возрастанием температуры, и оценочные значения температурных коэффициентов имеют значения  $-0,478$ ;  $-0,249$  и  $-0,245$ , соответственно. Работа адгезии для указанных систем возрастает с увеличением температуры.

4. Методом атомно-адсорбционного анализа установлено, что примеси меди, никеля и олова содержащиеся в свинце сегрегируют на межфазную границу Pb-NaOH и накапливаются в гидроксиде натрия.

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, т.е. из области несмачивания в область смачивания.

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

7. Обнаружено, что краевой угол смачивания жидким свинцом окисленных поверхностей армко-железа и реакторной стали ЭИ852 при фазовом переходе в оксидах изменяется скачком и при температурах выше точки фазового перехода становится меньше 90 градусов, то есть происходит переход от несмачивания к смачиванию.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cahn, J.W. Wetting transitions on surface / J.W. Cahn // J. Chem. Phys. – 1977. – Vol. 66. – P. 3667–3679.
2. Pelton, A.D. Phase diagrams. In: Cahn R.W, Haasen P. (eds.) / A.D. Pelton // Physical metallurgy. Amsterdam: North-Holland, 1983. – P. 327–383.
3. Dietrich, S. Phase transitions and critical phenomena / S. Dietrich // London: Academic Press, 1988. – Vol. 12. – P. 1–218.
4. Jasnov, D. Phase transitions on surfaces / D. Jasnov // Rep. Prog. Phys. – 1984. – Vol. 47, № 8. – P.1059 – 1070.
5. де Жен, П.Ж. Смачивание: статистика и динамика, / П.Ж. де Жен // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – С. 619–681.
6. Страумол, Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен / Б.Б. Страумал. М.: МИСиС, 2004. – 65 с.
7. Rabkin, E.I. Grain boundaries: phase transitions and critical phenomena / E.I. Rabkin, L.S. Shvindlerman, B.B. Straumal, W. Gust // Mater. Sci. Forum – 1993. – Vol. 126–128. – P. 305–313.
8. Kellay, H. Prewetting in a binary liquid mixture / H. Kellay, D. Bonn, J. Meunier // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol.71. – № 16. – P. 2607–2610.
9. Schmidt, J.W. First-order wetting transition at a liquid-vapour interface / J.W. Schmidt, M.R. Moldover // J. Chem. Phys. – 1983. – № 1. – P. 379–387.
10. Ikeuye, K.K. Studies of interface energies in some aluminium and copper alloys / K.K. Ikeuye, C.S. Smith // Trans. Am. Inst. Met. Engrs. – 1949. – Vol. 185, № 10. – P.762–768.
11. Straumal, B. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Al-Sn system / B. Straumal, W. Gust, D. Molodov // J. Phase Equilibria. – 1994. – Vol. 15. – P. 386–391.



12. Straumal, B. Wetting transition on the grain boundaries in Al contacting with Sn-rich melt / B. Straumal, W. Gust, D. Molodov // *Interface Sci.* – 1995. – Vol. 3. – P. 127—132.
13. Straumal, B. The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system / B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel // *Acta metall. Mater.* – 1992. – P. 939–945.
14. Straumal, B.B. Tie lines of the grain boundary wetting phase transition in the Zn-rich part of the Zn—Sn phase diagram / B.B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe // *Mater. Sci. Forum.* – 1999. – Vols. 294–296. – P. 411–414.
15. Massalski, T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams.* / T.B. Massalski. – Materials Park, Ohio: ASM International. – 1993. – 3534 p.
16. Heady, R.B. An experimental test of classical nucleation theory in a liquid-liquid miscibility gap system / R.B. Heady, J.W. Cahn // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 58. – P. 896-908.
17. Zabel, H. Critical point wetting in NbH / H. Zabel, B. Schonfeld, S. Moss // *J. Phys. and Chem. Sol.* – 1981. – V. 42. – P. 897–900.
18. Pohl, D. Wetting transition in lutidine-water mixtures / D. Pohl, W. Goldberg // *Phys. Rev. Lett.* – 1982. – V. 48. – P. 1111–1114.
19. Schmidt, J.W. First order wetting transition at a liquid vapor interface / Schmidt J.W. and Moldover M.R. // *J. of Chem. Phys.* – 1983. – V. 79, № 1. – P. 379–387.
20. Moldover, M.R. An Interface Phase Transition: Complete to Partial Wetting. / M.R. Moldover, J.W. Cahn // *Science.* – 1980. – Vol. 207. – P. 1073–1075.
21. Beaglehole D. Adsorption and wetting at the liquid-vapour interface of cyclohexane-methanol-water mixtures / D. Beaglehole // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87. – P. 4749–4755.
22. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. / Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман // М.: Металлургия. – 1986. – 224 с.

23. Данилов, В.И. Некоторые вопросы кинетики кристаллизации жидкостей / В.И. Данилов, Ю.А. Криштал // Проблемы металловедения и физики металлов. – М.: Metallurgizdat, 1949. – С. 7–45.
24. Александров, Л.Н. Оценка величины поверхностной энергии границ раздела твердых фаз по кинетическим кривым превращения / Л.Н. Александров // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 142–146.
25. Ardell, A.J. Further applications of the theory of particle coarsening / A.J. Ardell // Acta Metallurgica. – 1967. – Vol. 15. – № 11. – P. 1772–1775.
26. Ardell, A.J. An application of the theory of particle coarsening: The  $\gamma'$  precipitate in Ni Al alloys / Acta Metallurgica. – 1968. – Vol. 16. – № 4. – P. 511–516.
27. Hyland, R.W. Al:Al<sub>3</sub>Sc interphase boundary energy calculations / R.W. Hyland, M. Asta, S.M. Foiles, C.L. Rohrer // Acta mater. – 1998. – Vol. 46, № 10. – P. 3667–3678.
28. Enomoto, M. Calculation of the interfacial energies between  $\alpha$  and  $\gamma$  iron and equilibrium particle shape / M. Enomoto, T. Nagano // Metallurgical and materials transactions. – 2006. – Vol. 37, № 3. – P. 929–937.
29. Венгреневич, Р.Д. Определение величины поверхностного натяжения на границе твердых фаз / Р.Д. Венгреневич, Ю.М. Маковичук, В.И. Псарев // Изв. высших учебных заведений. Физика. – 1972. – № 4. – С. 114–120.
30. Маковичук, Ю.И. Коалиценция дисперсных фаз в легированных Fe-C и Ag-Mg-сплавах: автореф. канд. диссерт. / Ю.И. Маковичук. – Черновцы, 1977. – 21 с.
31. Билляк, А.И. Кинетика коалиценции и определение поверхностного натяжения на границе твердых фаз в сплавах Sn-Sb, Al-Si, Al-Si-Mn, Al-Si-Cr / А.И. Билляк // Физика поверхностных явлений. – Киев, 1977. – С. 57–61.
32. Псарев, В.И. О кинетике коагуляции мелкодисперсных фаз в металлических сплавах / В.И. Псарев, Р.Д. Венгреневич // Изв. высших учеб. зав. Черная металлургия. – 1966. – № 8. – С. 16–20.

33. Asimov, R. Clustering kinetics in binary alloys / R. Asimov // *Acta Metall.* – 1963. – Vol. 11. – P. 72–73.
34. Das, A.R. Interfacial energies in crystal structure transformations / A.R. Das, M. Natarajan // *J. of Mater Sci.* – 1970. – Vol. 5. – P. 268–270.
35. Bruse, R.H., Science of ceramics, V 2, edited by G.H. Stewart / R.H. Bruse. – Academic Press, London, 1965. – 431 p.
36. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. – М.: Металлургия, 1978. – 392 с.
37. Юров, В.М. Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок / В.М. Юров, В.С. Портнов, Н.Х. Ибраев, С.А. Гученко // *Успехи современного естествознания.* – 2011. – №11. – С. 55–58.
38. Zyкова-Timan, T. Physics of solid and liquid alkali halide surfaces near the melting point / T. Zyкова-Timan, D. Ceresoli, U. Tartaglino, E. Tosatti // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 123. – P. 164701–164716.
39. Дохов, М.П. О поверхностной энергии на границе раздела твердая фаза – собственный расплав / М.П. Дохов, С.Н. Задумкин // *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел.* – Киев: Наукова думка, 1972. – С. 17–20.
40. Задумкин, С.Н. Взаимосвязь между поверхностными и другими свойствами веществ / С.Н. Задумкин, А.И. Темроков, И.Г. Шебзухова, И.М. Алиев // *Поверхностные явления в расплавах.* Киев: Наукова думка, 1968. – С. 9–20.
41. Темроков, А.И. О теплофизических характеристиках поверхностей кристаллических тел. / А.И. Темроков // *Теплофизика высоких температур.* – 2000. – Т. 38, № 4. – С. 573–578.
42. Задумкин, С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов / С.Н. Задумкин // *Поверхностные явления в сплавах и возникающих из них твердых фазах.* – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во. – 1965. – С. 408–419.

43. Задумкин, С.Н. Приближенная оценка ориентационной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлического кристалла./ С.Н. Задумкин., И.Г. Шебзухова // Физика металлов и металловедение. – 1969. – Т. 28, № 3. – С. 434–439.
44. Шебзухова, И.Г. О расчете поверхностной энергии металлов Ib группы электронно-статистическим методом / И.Г. Шебзухова, С.Н. Задумкин, С.К. Кумыков // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. – Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 146–151.
45. Шебзухова, И.Г. Расчет анизотропии поверхностной энергии металлических кристаллов / И.Г. Шебзухова // Физика и химия поверхности. – Нальчик: КБГУ, 1982. – С. 27–31.
46. Карашаев, А.А. Межфазная поверхностная энергия на границе контакта разнородных металлов / А.А. Карашаев, С.Н. Задумкин // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во, 1965. – С. 46–60.
47. Задумкин, С.Н. К обоснованию правила Бравэ / С.Н. Задумкин // Физика твердого тела. – 1963. – Т.5. – Вып. 11. – С. 3317–3318.
48. Lang, N.D. Theory of metal surface energy / N.D. Lang, W. Kohn // Phys. Rev. – 1970. – Vol. 1, №12. – P. 4555–4568.
49. Monnier, R. Surface energy of simple metals: self consistent inclusion of ion potential / R. Monnier, J.R. Perdew // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37, №19. – P. 1286–1289.
50. Кобелева Р.М. К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда / Р.М. Кобелева, Б.Р. Гельчинский, В.Ф. Ухов // Физика металлов и металловедение. – 1978. – Т. 45, №1. – С. 25–32.
51. Kiejna, A. Surface properties of simple metals in a structureless pseudopotential model / A. Kiejna // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, №12. – P. 7361–7364.

52. Дигилов, Р.М. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода щелочных металлов / Р.М. Дигилов, В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов // Поверхность, Физика, Химия, Механика. – 1987. – Вып. 6. – С. 13–18.
53. Хейне, В. Теория псевдопотенциалов / В. Хейне, М. Коэн, Д. Уэйр. – М.: Мир, 1973. – 224 с.
54. Шебзухова, И.Г. Поверхностные энергия и натяжение металлических кристаллов, кинетика адсорбции компонентов бинарных систем: автореф. дисс... докт. физ.-мат. наук / И.Г. Шебзухова. – Нальчик, 2013. – 45 с.
55. Suzuki, T. Measurement of specific surface free energy of ruby and quartz single crystals using contact angle of liquids / T. Suzuki, N. Sugihara, E. Iguchi, K. Teshima, S. Oishi, M. Kawasaki // Cryst. Res. Technol. – 2007. – Vol. 42. – P. 1217–1221.
56. Suzuki, T. Specific surface free energy and etch pit density of synthesized quartz crystal / T. Suzuki, N. Sugihara, K. Teshima, S. Oishi, M. Kawasaki // J. of Crystal Growth. – 2009. – Vol. 311, Issue 3. – P. 719–721.
57. Shen, P. Influence of substrate crystallographic orientation on the wettability and adhesion of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals by liquid Al and Cu / P. Shen, , H. Fujii, T. Matsumoto, K. Noqi / J. of Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. P. 2329–2333.
58. Дигилов, Р.М. Анизотропия поверхностной энергии и работы выход электрона простых металлов в модели Ланга / Р.М. Дигилов, Ю.А. Орквасов, Х.Б. Хоконов // Поверхностные явления на границах конденсированных фаз. – Нальчик: КБГУ. – 1983. – С. 3–22.
59. Солонович, В.К. Анизотропия и температурная зависимость поверхностной энергии низкоиндексных граней простых и благородных металлов / В.К. Солонович, К.Г. Мягков, Л.В. Кухаренко, Л.Н. Макутина, М.П. Якушин // Высококичистые вещества. – 1991. – №4. –С. 75–82.
60. Покровский, Н.Л. Вычисление поверхностной энергии сплавов Юм-Розери / Н.Л. Покровский, В.А. Созаев // Адгезия расплавов и пайка материалов. – Киев: Наукова Думка, 1984. – №12. – С. 51–55.

61. Найдич, Ю.В. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов / Ю.В. Найдич, В.М. Перевертайло, Н.Ф. Григоренко – Киев: Наукова думка, 1983. – 100 с.
62. Преснов, В.А. Смачивание германия индием и сплавные контакты полупроводников с металлами / В.А. Преснов, А.П. Вяткин // Поверхностные свойства металлов и сплавов и их роль в процессах порошковой металлургии. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – С. 91–99.
63. Williams, F.L. Binary alloy surface composition from bulk alloy thermodynamic data / F.L. Williams, D. Nason // Surf. Sci. – 1974. –V. 5. –№2. – P. 377–381.
64. Матысина, З.А. Ориентационная зависимость поверхностной энергии свободных граней идеальных ГПУ – кристаллов / З.А. Матысина, И.Б. Лимина // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1999. – № 11. – С. 88–90.
65. Матысина, З.А. Поверхностная энергия свободных граней типа (hkl) ГПУ–кристаллов / З.А. Матысина // Поверхность. – 1995. – № 4.– С. 13–17.
66. Сергеев, И.Н. Ориентационная зависимость кинетики поверхностной сегрегации в сплаве Cu-6 ат. % Ge / И.Н. Сергеев, А.А. Шебзухов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2009. – Т. 73, № 11. – С. 632–1634.
67. Дигилов, Р.М. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода в присутствии адсорбата / Р.М. Дигилов, В.А. Созаев, Х.Б. Хоконов // Поверхность. – 1987. – № 12. – С. 138–139.
68. Шебзухова, И.Г. Размерная зависимость поверхностной энергии тонких пленок кадмия / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов // Известия РАН, Серия физическая. – 2012. – Т. 76, № 10. – С. 1262–1264.
69. Задумкин, С.Н. Взаимосвязь между поверхностными и другими свойствами веществ / С.Н. Задумкин, А.И. Темроков, И.Г. Шебзухова, И.М. Алиев // Поверхностные явления в расплавах. – Киев: Наукова думка, 1968. – С.9–20.
70. Kiejna, A. On adhesive energies at bimetallic interfaces / A. Kiejna, J. Zieba // Surf. Sci. Lett. – 1985. – №159. – P. 411–415.

71. Пшеничников, Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. Справочник / Ю.П. Пшеничников. – М.: Металлургия, 1974. – 528 с.
72. Butt, H.-J. Measurement of the surface tension and surface stress of solids / H.-J. Butt, R. Raiteri // Surfactant Science Series, Editor: A.J. Milling, Academic Press. – 1999. – P. 1–36.
73. Tasker, P.W. The surface energies, surface tensions and surface structure of the alkali halide crystals / P.W. Tasker // J. Philos. Magazine A. – 1979. – Vol. 39. – P. 119 – 136.
74. Lipsett, S.G. The surface energy and the heat of solution of solid sodium chloride / S.G. Lipsett, F.G. Johnson, O. Maass // J. Am. Chem. Soc. 49 (4): 925. – 1927.
75. Задумкин, С.Н. Простой метод расчета поверхностной энергии и поверхностного натяжения ионных кристаллов / С.Н. Задумкин, А.И. Темроков // Изв. вузов, Физика. – 1968. – №9. С. 40–47.
76. Глауберман, А.Е. Теория поверхностного натяжения металлов / А.Е. Глауберман // Журнал физической химии. – 1949. – Т. 23, № 2. – С. 115–123.
77. 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.
78. Дохов, М.П. Межфазная энергия твердых тел и расплавов: автореф. дисс. докт. техн. наук / М.П. Дохов. – М., 1993. – 38 с.
79. Дедков, Г.В. О расчетах поверхностной энергии и натяжения ионных кристаллов в рамках аппроксимационных методов / Г.В. Дедков, А.И. Темроков, Л.Ж. Шугунов // Физика межфазных явлений. – 1978. – Вып.3. – С. 145–154.
80. Benson, G.C. Surface energy and surface tension of crystalline solids. / G.C. Benson, K.S. Yun, // The solid-gas interface. – 1967. – Vol. 1. – P. 203–269.
81. Дедков, Г.В. Статистическая модель ионных кристаллов / Г.В. Дедков, А.И. Темроков // Физика твердого тела. – 1979. – Т. 21. – С. 1218–1222.

82. Кипов, И.Г. Исследование поверхностной энергии и поверхностного натяжения твердых и жидких ионных соединений: автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. / И.Г. Кипов – Нальчик, 1972. – 28 с.
83. Marco, B. Structures and surface energies of (100) and octopolar (111) faces of halite (nacl): an ab initio quantum-mechanical and thermodynamical study / M. Bruno, D. Aquilano, L. Pastero, M. Prencipe // Cryst. Growth Des. – 2008.– №8 (7). – P.2163–2170.
84. Shuttleworth, R. The surface tension of solids / R. Shuttleworth // Proc. Phys. Soc. – London, 1950. – A63. – P. 444–457.
85. van Zeggeren, F. Calculation of the Surface Energies of Alkali Halide Crystals / F. van Zeggeren, G.C. Benson // J. Chem. Phys. – 1957. – Vol. 26. – P. 1077–1051.
86. Hans-Jürgen, B. Physics and Chemistry of Interfaces / B. Hans-Jürgen, Kh. Graf, M. Kappl. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006.– 373 p.
87. Ухов, В.Ф. Электронно-статистическая теория металлов и сплавов / В.Ф. В.Ф. Ухов, Р.М. Коболева, Г.В. Дедков, А.И. Темроков. – М.: Наука, 1982. – 160 с.
88. Benson, G.C. Recalculation of the surface energies of alkali halide crystals / G.C. Benson // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35. – P. 2113–2117.
89. Кузнецов, В.Д. Поверхностная энергия твердых тел / В.Д. Кузнецов. – М.: Гостехиздат, 1954. – 220 с.
90. Hutchinson, E. Review of Scientific Instruments / E. Hutchinson, К.Е. Manchester. – 1955. – P. 364–372.
91. Соколова, И.Д. Поверхностное натяжение расплавленных солей / И.Д. Соколова, Н.К. Воскресенская // Успехи химии. – 1966. – Вып. 7. – С.1186–1203.
92. 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.
93. Гильман, Дж. Механические свойства ионных кристаллов / Дж. Гильман // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 80, Вып 3. – С. 455–503.



94. Беломестных, В.Н. Связь между модулем сдвига и поверхностной энергией щелочногалоидных соединений / В.Н. Беломестных, Ю.Н. Сухушин // Изв. Томск. политех. инст. им. С.М. Кирова. – 1973. – Т. 257. – С. 192 – 199.
95. Born, M. Uber die oberflachenenergie der kristalle und ihren einfluss auf die kristallgestalt / M. Born, D. Stern // Preuss. Akad. Wissensch. – 1919. – Vol. 48. – P. 901–938.
96. Френкель, Я. И. Электрическая теория твердых тел / Я.И. Френкель. – Л.: Изд. М. и С. Сабашниковых, 1924. – 285 с.
97. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1973. – 655 с.
98. Nicolson, M.M. Surface Tension in Ionic Crystals / M.M. Nicolson // Proceedings of the Royal Society. – 1955. – Vol. 228 (1175). – P. 490–510
99. Benson, G.C. Surface tension of the {100} face of alkali halide crystals / G.C. Benson, K.S. Yun // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42. – P. 3085–3094.
100. Orowan, E. Surface energy and surface tension in solids and liquids / E. Orowan // Proc. Roy. Soc. Lond. A. – 1970. – Vol. 316. – P. 473–491/
101. Смирнов, М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / М.П. Смирнов. – М.: Metallurgia, 1977. – 280 с.
102. Козин, Л.Ф. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л.Ф. Козин, А.Г. Морачевский. – М.: Metallurgia, 1991. – 224 с.
103. Морачевский, А.Г. Электрохимия свинца в ионных расплавах / А.Г. Морачевский, З.И. Вайсгант, А.И. Демидов. – СПб.: Химия, 1994. – 152 с.
104. Дышекова, А.Х. Межфазное взаимодействие жидкого свинца с щелочногалоидными 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.
105. 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.
106. 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.
107. Алчагиров, Б.Б. Поверхностное натяжение и кинетика поверхностной сегрегации свинца из сплавов олова–свинец / Б.Б. Алчагиров, Х.И. Ибрагимов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов // Республ. науч. конф. по материаловедению. – Нальчик: КБГУ, 1998. – С. 4–10.
108. Ниженко, В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
109. Ашхотов, О.Г. Поверхностные характеристики жидких металлов / О.Г. Ашхотов // Поверхность. – 1996. – № 2. – С. 5–22.
110. 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.
111. 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.
112. 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.
113. Дышекова А.Х. Межфазное взаимодействие расплава свинца с монокристаллом NaCl ориентации (100), (110) и (111) / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия КБГУ. – 2011. – Т. I, № 2. – С. 93–96.

114. 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.
115. 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.
116. 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.
117. 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.
118. Кармоков, А.М. Уравнения изобар межфазного натяжения и состава на границе конденсированных фаз с учетом межчастичных взаимодействий / А.М. Кармоков, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Физика межфазных явлений и процессов взаимодействия потоков частиц с твердыми телами. – Нальчик, КБГУ. – 1998. – С. 52–56.
119. 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.
120. 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.

121. 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.
122. Дышекова, А.Х. Перераспределение примесей в жидких металлах под действием скрещенных магнитного и электрического полей / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия КБГУ. – 2018. – Т. VIII, № 2. – С.35–39.
123. Основные понятия магнитной гидродинамики. МГД-устройства и МГД-установки. Терминология. – М.: Наука, 1982. – 47 с.
124. Морозов, А.И. Стационарные течения плазмы в магнитном поле / А.И. Морозов, Л.С. Соловьев // Сб.: Вопросы теории плазмы. – М.: Атомиздат, 1974. – № 8. – С. 3–87.
125. Блум, Э.Я. Тепло- и массоперенос в магнитном поле / Э.Я. Блум, Ю.А. Михайлов, Р.Я. Озолс. – Рига: Зинанте. – 1980. – 351 с.
126. Воеводин, В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века. / В.Н. Воеводин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловед. – 2007. – № 2, (90). – С. 10–22.
127. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ. Справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л. Химия. – 1977. – 392 с.
128. Protsenko, P. Surface and grain boundary wetting of Fe based solids by molten Pb and Pb-Bi eutectic / P. Protsenko, N. Eustathopolos // Journal of materials science. – 2005, vol. 40. – P. 2383–2387.
129. 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.

130. 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.
131. Таова, Т.М. Температурная зависимость смачиваемости стали 12Х18Н9Т жидкими оловом, индием и свинцом / Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров, Б.С. Кармурзов, Х.Б. Хоконов // Труды II Международ. семинара “Теплофизические свойства веществ”. – Нальчик, 2006. – С. 175–177.
132. 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.
133. 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.
134. 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.
135. Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т. 2. – 671 с.
136. 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.
137. Дышкова, А.Х. Влияние полиморфного превращения в кварце на межфазные характеристики при взаимодействии с жидким свинцом / А.Х. Дышкова, 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.

138. Stirner, Th. Ab initio simulation of structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Th. Stirner, D. Scholz, S. Jizhong // Surface Science. – 2018. – Vol. 671. – P. 11–16.
139. Таблица физических величин / Справочник. Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
140. Айлер, Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982, Ч. 1. – 416 с.
141. Пащенко, А.А. Физическая химия силикатов / А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 368 с.
142. Глюкман, Л.И. Пьезоэлектрические кварцевые резонаторы / Л.И. Глюкман. – М.: Радио и связь, 1981. – 232 с.
143. Альтшуллер, Г.Б. Кварцевая стабилизация частоты / Г.Б. Альтшуллер. – М.: Связь, 1974. – 272 с.
144. Смагин, А.Г. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы / А.Г. Смагин, М.И. Ярославский. – М.: Энергия, 1970. – 488 с.
145. Яковлев, И.А. Два новых явления при фазовых превращениях второго рода / И. А. Яковлев, Т.С. Величкина // Успехи физических наук. – Т. 63, вып. 2. – 1957. – С. 411 – 433.
146. 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.
147. Алексеев, А.Д. Эффективная поверхностная энергия горных пород / А.Д. Алексеев, Е.В. Гладкая, В.Н. Ревва, В.И. Чистоклетов // Физико-химические основы горного производства. – 2001. – №4. – С. 126 – 132.
148. Кандырин, Л.Б. Принципы создания полимерных материалов с заданными свойствами / Л.Б. Кандырин // Конспект лекций для студентов V курса. – Москва, 2007. – Ч. 1. – 69 с. МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

149. Авдохин, В.М. Обогащение углей. / В.М. Авдохин. – М.: Горная Книга. – 2012.– Т.1. – 424 с.
150. Das, A.R. Interfacial energies in crystal structure transformations / A.R. Das // Journal of Materials Science. – 1970. – P. 268–270.
151. Канунникова, О.М. Методика анализа строения тонких силикатных пленок / О.М. Канунникова // Электрон. научный журнал «Исследовано в России». – 2006. – С. 225–232.