

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И
НАТРИЯ С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА, ОЛОВА И МЕДИ НА
ГРАНИЦЕ С ЖИДКИМ СВИНЦОМ**

А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков, К.Ч. Бжихатлов

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
aminatdh@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.115

Аннотация: Рассмотрено влияние малых добавок меди, серебра и олова на краевой угол смачивания и работу адгезии монокристаллов хлоридов калия и натрия. Выявлен характер межфазного взаимодействия границы раздела свинец – монокристаллы хлоридов натрия и калия с добавками указанных металлов.

Ключевые слова: краевой угол смачивания, работа адгезии, хлорид натрия, хлорид калия, монокристалл.

1. Введение

Свинец высокой и особой чистоты находит широкое применение в энергетических установках, в частности, в качестве теплоносителя в атомных реакторах [1, 2], а также в некоторых технологиях современной микроэлектроники. Для очистки свинца используют различные адсорбенты, например, соли щелочных металлов [3, 4]. Добавление этих солей в расплав свинца позволяет адсорбировать на межфазную границу те или иные примеси содержащиеся в жидкости. В связи с этим, исследования межфазных взаимодействий жидкого свинца с твердыми щелочно-галлоидными кристаллами дает возможность определения характера взаимодействия и температурную область наилучшего взаимодействия адсорбента и адсорбата. В процессе очистки, каждая из солей адсорбирует из расплава определенные примеси. В работах [5, 6] были исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом чистых щелочно-галлоидных монокристаллов и рассчитаны энергетические характеристики межфазной границы, такие как межфазное натяжение и работа адгезии. Было установлено влияние примесей, содержащихся в свинце, на значения этих параметров.

Настоящая работа посвящена исследованию зависимости краевого угла смачивания монокристаллов хлоридов калия и натрия с добавками меди, серебра и олова и выявлению характера взаимодействия на межфазной границе свинец – монокристалл.

2. Методика эксперимента

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 $\pm 1^\circ\text{C}$. В качестве подложек использовались монокристаллы хлоридов натрия и калия с добавками *Ag*, *Sn* и *Cu*.

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. Результаты измерения обрабатываются методом наименьших квадратов, ошибка измерения составляет ~ 2%.

3. Результаты измерений

Результаты экспериментальных измерений температурной зависимости краевого угла смачивания для хлоридов калия и натрия с примесями *Ag*, *Sn* и *Cu*, а также ориентационной зависимости щелочногалоидных кристаллов с примесью серебра представлены на рис. 1-3. Из рис. 1 видно, что при повышении температуры начиная от плавления свинца наблюдается монотонное уменьшение краевого угла смачивания поверхности хлорида калия. На графике наблюдается уменьшение краевого угла смачивания при определенной температуре в зависимости от металла-добавки. Для этой системы температура начала уменьшения угла смачивания свинца кристаллом *KCl* наблюдается при содержании примеси *Cu*. Она составляет ~ 880 К и снижение угла наблюдается вплоть до 950 К. Примесей *Ag* и *Sn* в кристалле приводят к скачкообразному спаду угла смачивания при ~ 950 К от 147° до 124° . Конечное значение краевого угла смачивания для всех трех примесей совпадают в пределах ошибки измерения. На рис. 2 показаны аналогичные исследования температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности монокристалла *NaCl* с теми же добавками *Ag*, *Sn* и *Cu*. В этом случае также наблюдается уменьшение краевого угла смачивания при повышении температуры, но для разных металлов примесей спад начинается при разных температурах. Как и на рис. 1, температура начала крутого снижения краевого угла смачивания наблюдается для *NaCl* с

примесью Cu (кривая 1) и составляет ~ 820 К и снижается от 145° до 123° при температуре 870 К. В монокристалле $NaCl$ с содержанием примеси Ag резкое уменьшение угла смачивания начинается при температуре ~ 890 К и снижается от 140° до 118° при температуре 900 К (кривая 2).

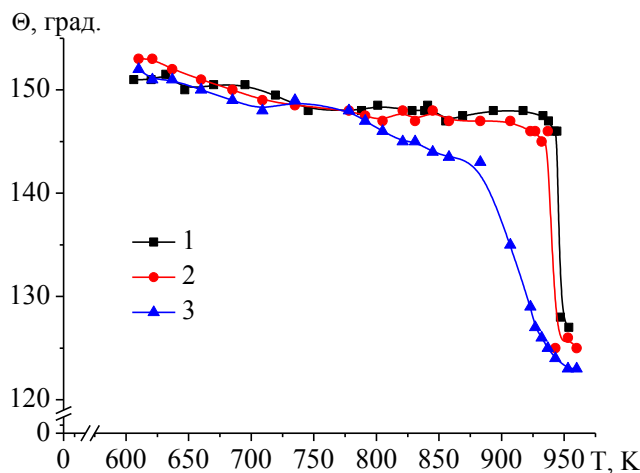


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида калия (100) с добавками: 1 – Ag , 2 – Sn , 3 – Cu .

Наибольшее снижение краевого угла смачивания с повышением температуры наблюдается в кристаллах $NaCl$ с добавкой Sn , который снижается от $\sim 145^\circ$ до 110° . При этом интервал температур резкого уменьшения краевого угла имеет наибольшее значение, по сравнению с предыдущими, и составляет 940–950 К (кривая 3).

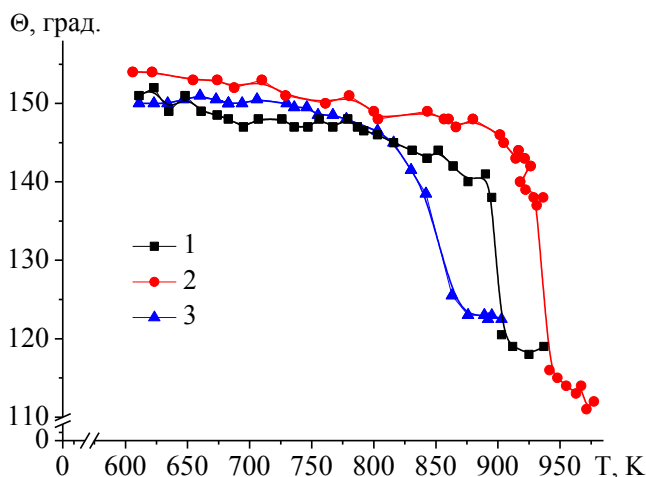


Рис. 2. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида натрия (100) с добавками: 1 – Ag , 2 – Sn , 3 – Cu .

Кроме того, исследованы температурные зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности монокристалла хлорида калия с добавкой Ag для трех кристаллографических ориентаций (100), (110), (111). Результаты исследования представлены на рис. 3.

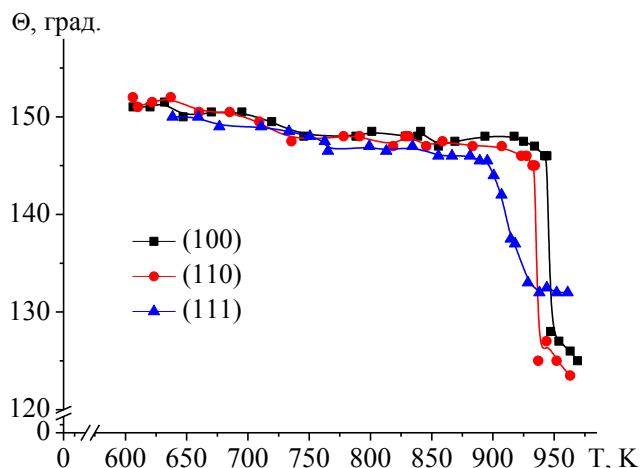


Рис. 3. Температурная зависимость краевого угла смачивания свинцом хлорида калия с добавкой Ag для ориентаций (100), (110), (111).

Как видно из графика наблюдается небольшая ориентационная зависимость температуры начала резкого уменьшения краевого угла смачивания, причем она согласуется с изменением ретикулярной плотности поверхности для различных ориентаций. Для кристаллографических ориентаций (110) и (110) изменения температурных зависимостей почти совпадают и скачек угла смачивания происходит при температурах ~935 К и 945 К соответственно (кривые 1 и 2). При этом краевой угол смачивания уменьшается от ~147° до 123–125° градусов. Наиболее пологий спад угла смачивания наблюдается для кристаллографической ориентации (111), но в этом случае изменение краевого угла происходит в пределах от ~146° до 132° (кривая 3).

Успользуя температурную зависимость поверхностного натяжения свинца σ_L и экспериментально полученные значения краевого угла смачивания Θ рассчитана работа адгезии для указанных систем по формуле:

$$W_a = \sigma_L(1 + \cos \Theta).$$

Результаты расчетов представлены на рис. 4-6.

Как видно из рис. 4 температурные зависимости работы адгезии свинца к хлориду калия (100) практически совпадают в области температур до 800 К для добавок серебра, меди и олова. Выше этой температуры для всех добавок наблюдается резкое возрастание работы адгезии примерно в 3 раза. Однако добавка меди ведет себя наиболее активно и по температуре испытывает смещение графика работы адгезии примерно при 70 К относительно других добавок.

Аналогичные исследования для хлорида натрия (100) с добавками серебра, меди и олова показывают расхождение графиков работы адгезии (см. рис. 5) в высокотемпературной области. Добавка меди приводит к

скачку работы адгезии свинца при температуре ~ 840 К. Для хлорида натрия с добавкой серебра аналогичный скачок происходит при 900 К, а для добавки олова – при 950 К.

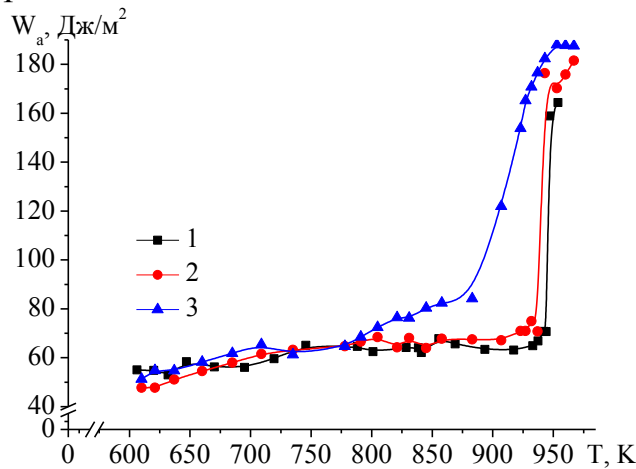


Рис. 4. Температурная зависимость работы адгезии свинца к хлориду калия (100) с добавками: 1 – Ag, 2 – Sn, 3 – Cu.

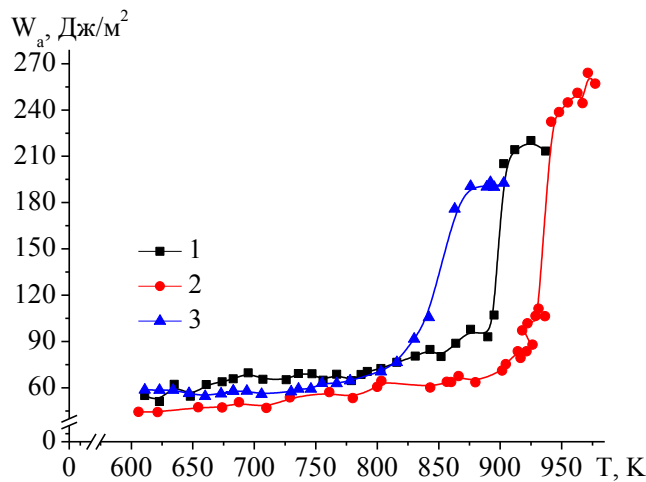


Рис. 5. Температурная зависимость работы адгезии свинца к хлориду натрия (100) с добавками: 1 – Ag, 2 – Sn, 3 – Cu.

Для хлорида калия с добавкой серебра рассчитана работа адгезии свинца для кристаллографических ориентаций (100), (110) и (111) (см. рис. 6). Как видно из графика наблюдается небольшая ориентационная зависимость температуры начала резкого возрастания работы адгезии для грани (111), причем она согласуется с изменением ретикулярной плотности поверхности для различных ориентаций.

Применяя уравнение, полученное А.А. Жуховицким в [7], для случая предельно разбавленных растворов состав поверхности x_i^σ можно рассчитать по формуле

$$x_i^\sigma = x_i \cdot \exp \left[\left(\frac{\Delta z}{z} \cdot Q + (\sigma_{0j} - \sigma_{0i}) \omega_{0i} \right) / RT \right],$$

где x_i^σ – концентрация примеси на поверхности (ат.%), x_i – концентрация примеси в объеме материала (ат.%), Q – энергия смешения, z – координационное число в объеме, $\Delta z = z - z^{(\sigma)}$ – разность координационных чисел в объеме и на поверхности, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, σ_{0i} , σ_{0j} – поверхностное натяжение примеси i и основного компонента j в чистом состоянии, ω_{0i} – площадь поверхности примеси i -го компонента. Молярная поверхность второго компонента определяется выражением:

$$\omega_{02} \approx f_p \cdot N_A^{1/3} \cdot (A/\rho)^{2/3},$$

где N_A – число Авогадро, A – молярная масса, ρ – плотность, f_p – коэффициент упаковки.

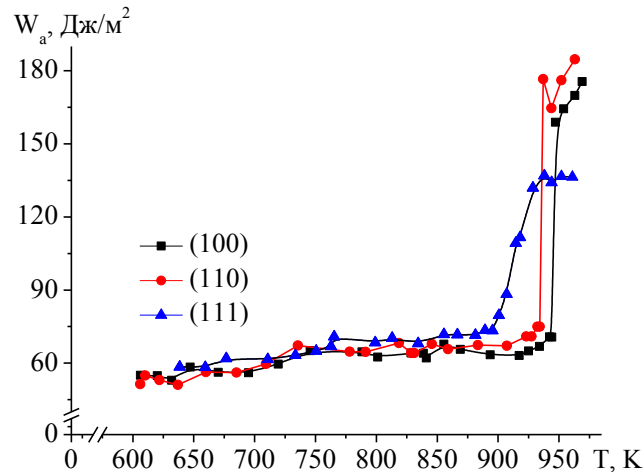


Рис. 6. Температурная зависимость работы адгезии свинца к хлориду калия с добавкой Ag для ориентаций (100), (110) и (111).

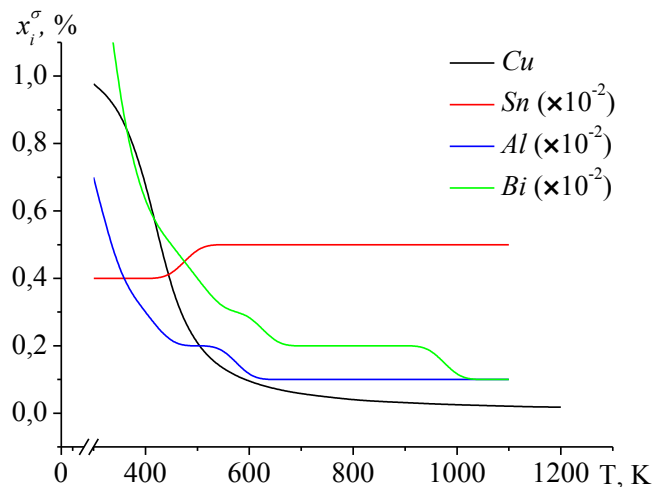


Рис. 7. Температурная зависимость распределения x_i^σ висмута, меди, олова и алюминия в свинце.

Результаты расчетов состава для сплавов свинца с добавками висмута, олова, меди и алюминия представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7, с ростом температуры концентрация висмута, меди и алюминия на поверхности уменьшается. Такое распределение характерно для большинства бинарных металлических систем. Изменение концентрации олова на поверхности происходит несколько иначе. До температуры ~ 450 К концентрация олова остается постоянной. В интервале температур от 450 К до 500 К наблюдается небольшое возрастание концентрации олова, которая впоследствии остается постоянной.

4. Заключение

Полученные результаты показывают уменьшение температурной зависимости краевого угла смачивания ($\sim 25^\circ$) для хлорида калия с добавками *Ag*, *Sn* и *Cu* при температурах от 900 К до 950 К. Для хлорида натрия аналогичная зависимость претерпевает скачек при температуре 850–950 К и составляет 35° . Также установлена ориентационная зависимость краевого угла смачивания свинцом монокристаллов хлорида калия с добавками *Ag*, *Sn* и *Cu*, что отличается от результатов полученных для чистых кристаллов в контакте с жидким свинцом [5]. Установлен характер температурной зависимости распределения олова, меди, алюминия и висмура в бинарной системе свинец – примесь для случая предельно разбавленных растворов.

Библиографический список:

1. **Воеводин, В.Н.** Конструкционные материалы ядерной энергетики – вызов 21 века / В.Н. Воеводин // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (90). – 2007. – № 2. – С. 10-22.
2. Проект 3: «Конструкционные материалы для перспективных атомных энергетических установок с теплоносителем – свинец или сплав свинец - висмут». – Режим доступа: [www.url: http://www.crisp-prometey.ru/about/activities/reactor-Pb.pdf](http://www.crisp-prometey.ru/about/activities/reactor-Pb.pdf). – 20.10.2019.
3. **Смирнов, М.П.** Рафинирование свинца и переработка полупродуктов / М.П. Смирнов. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
4. **Козин, Л.Ф.** Физико-химия и металлургия высокочистого свинца / Л.Ф. Козин, А.Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1991. – 223 с.
5. **Кармоков, А.М.** Исследование межфазного взаимодействия жидкого свинца с щелочно-галоидными кристаллами / А.М. Кармоков, А.Х. Дышекова, О.А. Молоканов, Б.Н. Нагоев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 29-32.
6. **Дышекова, А.Х.** Межфазное взаимодействие расплава свинца с монокристаллом *NaCl* ориентации (100), (110) и (111) / А.Х. Дышекова, А.М. Кармоков // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2011. – Т. I. – № 2. – С. 93-96.
7. **Жуховицкий, А.А.** Физическая химия: учебник для вузов / А.А. Жуховицкий,

Л.А. Шварцман. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1987. – 688 с.

References:

1. **Voevodin, V.N.** Nuclear Engineering Materials - A Challenge of the 21st Century / V.N. Voevodin // Voprosy atomnoj nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdenij i radiatsionnoe materialovedenie (90). – 2007. – № 2. – P. 10-22. (In Russian).
2. Project 3: «Structural materials for promising nuclear power plants with a coolant - lead or lead-bismuth alloy». – Access mode: www.url: <http://www.crismprometey.ru/about/activities/reactor-Pb.pdf>. – 20.10.2019. (In Russian).
3. **Smirnov, M.P.** Lead refining and intermediate processing / M.P. Smirnov. – М.: Metallurgiya, 1977. – 280 p. (In Russian).
4. **Kozin, L.F.** Physico-chemistry and metallurgy of high-purity lead / L.F. Kozin, A.G. Morachevskij. – М.: Metallurgiya, 1991. – 223 p. (In Russian).
5. **Karmokov, A.M.** Study of the interfacial interaction of liquid lead with alkali halide crystals / A.M. Karmokov, A.Kh. Dyshekova, O.A. Molokanov, B.N. Nagoev // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. – 2012. – V. 14. – № 1. – P. 29-32. (In Russian).
6. **Dyshekova, A.Kh.** Interfacial interaction of lead melt with a single crystal orientation (100), (110) and (111) / A.Kh. Dyshekova, A.M. Karmokov // Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2011. – V. I. – № 2. – P. 93-96. (In Russian).
7. **Zhukhovitskij, A.A.** Physical chemistry: textbook for high schools / A.A. Zhukhovitskij, L.A. Shvartsman. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1987. – 688 p. (In Russian).

Short communication

INTERFACIAL CHARACTERISTICS OF POTASSIUM AND SODIUM CHLORIDES DOPED WITH SILVER, TIN AND COPPER ON THE BOUNDARY WITH LIQUID LEAD

A.Kh. Dyshekova, A.M. Karmokov, K.Ch. Bzhikhatlov

Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.115

Abstract: Influence of small additives of copper, silver and tin on the wetting angle and the work of adhesion of monocrystals of potassium and sodium chlorides is considered. The nature of interfacial interactions at the lead – single sodium/potassium chloride boundaries has been revealed with respect of the above additives.

Keywords: *angle of wetting, work of adhesion, sodium chloride, potassium chloride, monocrystal.*

Дышекова Аминат Хусеновна – старший преподаватель кафедры электроники и информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Кармоков Ахмед Мацевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и информационных технологий ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Бжикхатлов Кантемир Чамалович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физических основ микро- и наноэлектроники ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Aminat Kh. Dyshekova – Senior Lecturer, Department of Electronics and Information Technology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Akhmed M. Karmokov – Dr. Sc., Professor, Department of Electronics and Information Technology, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Kantemir Ch. Bzhikhatlov – Ph. D., Docent, Department of Physical Foundations of Micro- and Nanoelectronics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Поступила в редакцию/received: 25.09.2019; после рецензирования/reviced: 27.10.2019; принята/accepted 20.11.2019.