

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО СВИНЦА С ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

© 2012 А. Х. Дышекова, А. М. Кармоков, О. А. Молоканов, Б. Н. Нагоев

Кабардино-Балкарский государственный университет, ул. Чернышевского 173, 360000 Нальчик, Россия

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Аннотация. Исследована зависимость краевого угла смачивания грани (100) монокристаллов бромида и хлорида калия и хлорида натрия расплавом свинца в интервале температур 350—700 °С.

Ключевые слова: адгезия, краевой угол смачивания, межфазное натяжение, монокристалл, свинец, щелочно-галлоидный кристалл.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный поиск новых методов очистки жидкометаллических теплоносителей, которые могут быть использованы в реакторах, обусловлен расширяющейся тенденцией перехода от горючих видов топлива к ядерным источникам энергии. При использовании свинца, как теплоносителя в ядерных энергетических установках, возникает вопрос примесей в свинце, которые приводят к накоплению активности в теплоносителе. Одновременно с этим, примеси существенно влияют на поверхностные характеристики. 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 зависят от чистоты свинца, то есть от его марки.

Среди существующих методов очистки свинца в настоящее время наиболее распространенными являются пирометаллургическое рафинирование [1, 2], электролитическое рафинирование [3], дробная и зонная перекристаллизация, а также щелочное рафинирование [1, 2]. Последний метод заключается в том, что через слой расплавленных солей и щелочей пропускают жидкий свинец. О механизме взаимодействия примесей в свинце с компонентами солевого расплава нет единой точки зрения [1]. В рамках данной работы проведена попытка исследования физико-химических процессов, протекающих на границе жидкого свинца с

твердыми хлоридами натрия и калия, а также бромидом калия, которые используются в технологических циклах очистки свинца [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения краевого угла смачивания проводились по методу большой капли. Экспериментальная установка состоит из следующих узлов: вакуумного поста с цилиндрической рабочей камерой из нержавеющей стали; высокотемпературной измерительной ячейки с радиационным нагревателем; фотографической системы; блока питания нагревателя с регулятором температуры. В установке предусмотрена система для контролируемого напуска газа. По диаметру вакуумной камеры вварены два фланца для окон, через которые производится освещение и фотографирование образца. Окна выполнены из оптического кварца. Вакуумная камера оснащена водяным охлаждением. Конструкция ячейки позволяет производить юстировку подложки. Профиль капли фотографировался цифровой фотокамерой через специальную оптическую трубу. Защищенная алундовой трубкой хромель-алюмелевая термопара имела тепловой контакт с исследуемой подложкой. Измерения краевого угла проводились при температурах от точки плавления свинца (327 °С) до 700 °С с изотермической выдержкой в точках измерения. Температура контролировалась с точностью ~ 1 °С.

Вакуумная камера откачивалась до давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па (ниже этого давления начинается сублимация). В процессе исследования подложка на-

гревалась до температуры плавления свинца (327 °С), после чего вся система выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 10—15 минут). Смачивание монокристалла КВг свинцом измеряли в вакууме и в среде гелия при давлении ~50 кПа, а КСl и NaCl — только в вакууме.

В экспериментах использовался свинец марок С0 и С0000. В качестве подложек использовалась грань (100) монокристаллов бромида и хлорида калия и хлорида натрия, выращенных по методу Чохральского и соответствующих классу особо чистых веществ по ТУ 2621-006-26083472-2006, «ОСЧ(М)23-3». Подложки получали методом скоса исходных кристаллов до размеров 25×15×15 мм и подвергали полировке в деионизованной воде в течение 3—5 мин. Гладкость поверхности подложек контролировали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Pro. Параметры шероховатости поверхности монокристаллов до и после полировки, вычисленные по данным АСМ, представлены в табл. 1.

Профиль капли на подложке фотографировался по мере ступенчатого повышения температуры с предварительной выдержкой на каждой температурной полке. Полученные изображения профилей капли обмерялись в программе Corel Draw на персональном компьютере. Результаты измерения обрабатывались методом наименьших квадратов, ошибка измерения была менее 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости краевого угла смачивания θ свинцом марок С0 и С0000 грани (100) исследованных кристаллов представлены на рис. 1.

Из рисунка видно, что при прочих равных условиях краевой угол смачивания твердых галогенидов щелочных металлов уменьшается в ряду КСl, КВг, NaCl. Кроме этого, для кристалла NaCl

Таблица 1. Параметры шероховатости грани (100) NaCl до и после полировки

| Параметры шероховатости | До полировки | После полировки |
|-------------------------|--------------|-----------------|
| перепад высот, нм | 452,5 | 176,5 |
| по 5 макс. и 5 мин., нм | 225,9 | 210,5 |
| ср. арифм., нм | 49,9 | 15,2 |
| ср. геометр., нм | 63,3 | 18,3 |

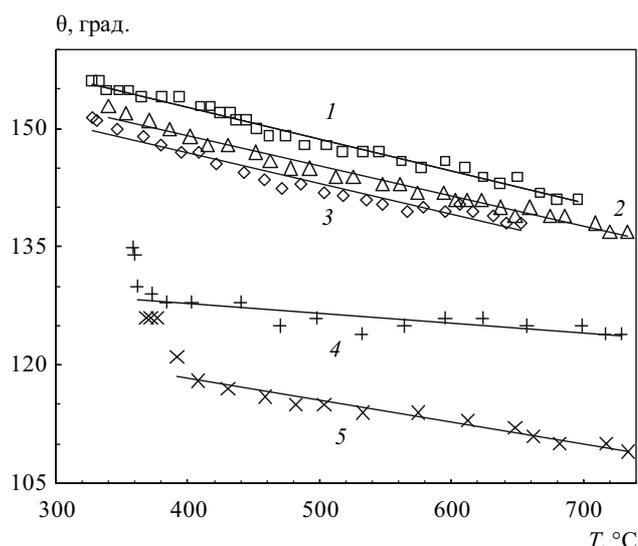


Рис. 1. Температурные зависимости краевого угла смачивания: 1 — Pb(C0000) — КВг, гелий; 2 — Pb(C0000) — КСl, вакуум; 3 — Pb(C0000) — КВг, вакуум; 4 — Pb(C0000) — NaCl, вакуум; 5 — Pb(C0) — NaCl, вакуум

с увеличением концентрации примеси в свинце (переход от С0000 к С0) краевой угол смачивания уменьшается, а температурная зависимость этого угла становится круче. 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. По температурным зависимостям также видно, что значения краевого угла смачивания для КВг в вакууме ниже, чем в среде гелия, а наклоны соответствующих кривых (температурный коэффициент краевого угла смачивания) практически совпадают.

Экспериментальных данных о поверхностном натяжении и поверхностной энергии для щелочно-галогенидных кристаллов в литературе очень мало или они отсутствуют, как и данные о температурной зависимости. Для грани (100) хлорида натрия нами получена с использованием экспериментальных значений поверхностной энергии [4] и значения поверхностного натяжения вблизи точки плавления $T_{пл}$ NaCl [5] температурная зависимость поверхностного натяжения σ_{NaCl} (мДж/м²) в виде уравнения: $\sigma_{NaCl} = 114,1 - 0,323(T - T_{пл})$. Полученное по данному уравнению значение поверхностного натяжения при $T = 0$ К составляет 461 мДж/м², что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением 462 мДж/м² [6].

С использованием экспериментальных значений краевого угла смачивания рассчитано межфаз-

ное поверхностное натяжение σ_{SL} на границе кристалл-расплав для исследованных подложек по формуле Юнга $\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG} \cos\theta$, где σ_{SG} и σ_{LG} — поверхностное натяжение подложки и жидкого свинца, соответственно, на границе с газом. В расчетах использованы экспериментальные значения поверхностного натяжения свинца по данным [7—9]. Результаты приведены на рис. 2.

Из рисунка видно, что межфазное натяжение для системы NaCl — Pb с использованием температурной зависимости свинца [7, 8] практически совпадают и аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{SL} = -0,478T + 709,6 \text{ и } \sigma_{SL} = -0,488T + 723,3,$$

где T — температура в градусах Цельсия. Значения σ_{SL} по данным [9] несколько превышают указанные результаты. Очевидно, это связано с тем, что в [9] измерения поверхностного натяжения свинца проводились в сверхвысоком вакууме, а в [7 и 8] — в высоком.

В последующих расчетах для монокристаллов KBr и KCl использовано значение σ_{Pb} в виде $\sigma_{Pb} = 439 - 0,074(T - T_{пл.})$, которое получено методом лежащей капли в вакууме в работе [7], вакуумные условия которой наиболее близки к условиям наших экспериментов.

На рис. 3 представлены аналогичные исследования температурной зависимости σ_{SL} грани (100) NaCl и KBr на границе с расплавом свинца при температурах 330—720 °C. Температурные коэффициенты межфазного натяжения для данных монокристаллов практически совпадают и составляют $-0,249$ и $-0,245$ мДж/(м²·К), а полученные зависимости аппроксимируются уравнениями:

$$\sigma_{KCl} = -0,249T + 650,4 \text{ и } \sigma_{KBr} = -0,245T + 625,3,$$

где T — температура в градусах Цельсия.

С использованием полученных значений краевого угла смачивания и поверхностного натяжения для свинца C0000 проведена оценка работы адгезии W_a к исследованным монокристаллам по выражению $W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta)$ (рис. 4).

Как видно из рисунка, работа адгезии свинца к хлориду натрия превосходит работу адгезии к другим солям в ~ 3 раза. С увеличением содержания примесей в свинце работа адгезии возрастает и для свинца C0 изменяется линейно в температурном интервале 350—720 °C от 210 до 280 мДж/м².

ВЫВОДЫ

Краевой угол смачивания расплавом свинца поверхности монокристаллов NaCl, KCl, KBr ориентации (100) с повышением температуры умень-

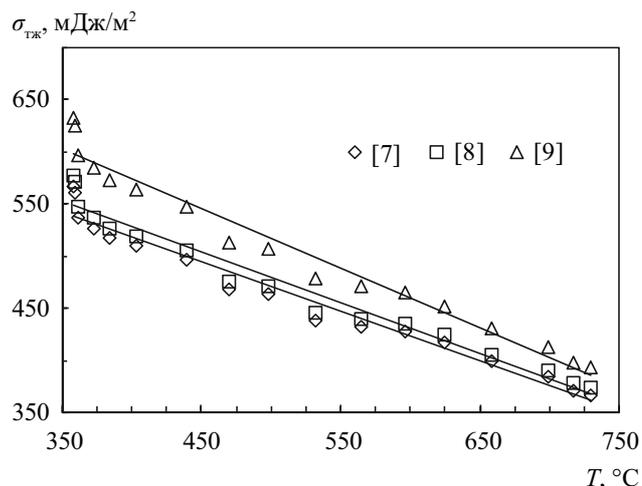


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы NaCl — Pb с использованием поверхностного натяжения свинца по [7—9]

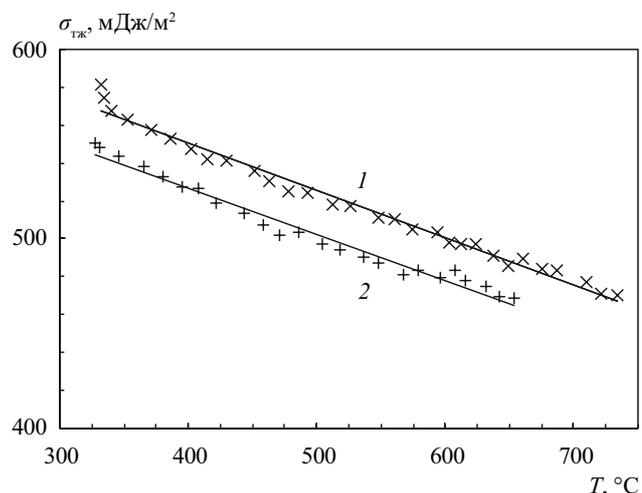


Рис. 3. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения на границе свинца с: 1 — KCl; 2 — KBr

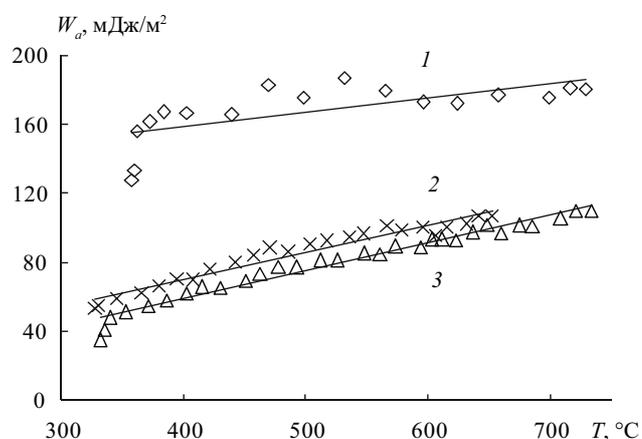


Рис. 4. Температурная зависимость работы адгезии свинца C0000 к граням (100): 1 — NaCl; 2 — KBr; 3 — KCl

шается линейно и принимает наименьшее значение в системе NaCl — Pb. При этом чистота свинца влияет на значение краевого угла смачивания: θ уменьшается при использовании свинца с большим содержанием примесей. Межфазное натяжение на границе монокристаллов NaCl, KCl и KBr с расплавом свинца с ростом температуры уменьшается линейно, и оценочные значения температурных коэффициентов составляют $-0,478$; $-0,249$ и $-0,245$ мДж/(м²К), соответственно. На основе анализа работы адгезии наиболее предпочтительным из исследованных солей для очистки свинца от примесей представляется хлорид натрия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М. П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М.: Металлургия, 1977. С. 280.

2. Козин Л. Ф., Морачевский А. Г. Физико-химия и металлургия высокочистого свинца. М.: Металлургия, 1991. С. 224.

3. Морачевский А. Г., Вайсгант З. И., Демидов А. И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб: Химия, 1994. С. 152.

4. Hutchinson E., Manchester K. E. // Rev. Sci. Instrum. 1955. V. 26. P. 364.

5. Morris K., McNair M., Koops G. // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. P. 224.

6. Дедков Г. В., Тетроков А. И. // Изв. вузов, Физика. 1978. С. 145—154.

7. Алчагиров Б. Б. Диссертация... д. физ.-мат. н. Нальчик, 1992.

8. Ниженко В., Флока Л. Поверхностное натяжение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981.

9. Аухотов О. Г., Здравомыслов М. В. // Поверхность. 1996. № 1. С. 42—45.

Дышекова Аминат Хусеновна — старший преподаватель, кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (903) 4269569, e-mail: aminatdh@mail.ru

Кармоков Ахмед Мацеевич — д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Молоканов Олег Артемович — к.т.н., кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (928) 9642039, e-mail: molokanov@kbsu.ru

Нагоев Борис Нагоевич — инженер-электроник, кафедра материалов и компонентов твердотельной электроники, Кабардино-Балкарский государственный университет; тел.: (988) 7292317

Dysheкова Aminat H. — senior teacher, materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (903) 4269569, e-mail: aminatdh@mail.ru

Karmokov Ahmed M. — grand PhD (physical and mathematical science), professor, chief of materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (928) 7218818, e-mail: karmokov@kbsu.ru

Molokanov Oleg A. — PhD (technical sciences), materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (928) 9642039, e-mail: molokanov@kbsu.ru

Nagoev Boris N. — engineer-elektronik, materials and components of solid-state electronics chair, Kabardino-Balkarian State University. tel.: (988) 7292317