

ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГИЙ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИСТЕМЫ ХЛОРИСТЫЙ КАЛИЙ—ХЛОРИСТЫЙ НАТРИЙ ПО СПОСОБУ СВЕРЛЕНИЯ И ВЗАИМНОГО ШЛИФОВАНИЯ

П. А. САВИНЦЕВ и В. В. КУЦЕПАЛЕНКО

Поверхностные частицы кристалла обладают большей потенциальной энергией, чем частицы, находящиеся внутри кристалла. Этот избыток потенциальной энергии, отнесенный к единице поверхности кристалла, называется поверхностной энергией σ . К определению σ можно подойти и таким образом. Некоторый кристалл разделим мысленно на две части плоскостью S . При этом энергию кристалла можно представить в виде суммы энергий его частей, то есть $U = U_1 + U_2$. Если же этот кристалл в действительности разделить на две части, то получатся два кристалла с общей энергией $U' = U_1 + U_2 + U_{12}$.

Общая энергия возросла на U_{12} вследствие того, что в результате скола часть внутренних частиц превратилась в поверхностные. При таком опыте поверхностная энергия σ находится по формуле $\sigma = \frac{U_{12}}{2S}$. Это определение поверхностной энергии, развитое В. Д. Кузнецовым [1], дает право рассматривать σ как меру прочности кристалла по плоскости S .

Поверхностная энергия кристаллов вычислялась рядом авторов. Некоторые результаты, полученные для интересующих нас кристаллов NaCl и KCl, приводятся в табл. 1

Таблица 1

Поверхностная энергия кристаллов KCl и NaCl в $\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$ для грани куба

Кристаллы \ Авторы	Борн и Штерн	Френкель	Жданов	Расплавленные соли при температуре плавления
NaCl	150,2	164	210	114
KCl	107,5	121	—	97,5

Для кристаллов NaCl рассчитаны также поверхностные энергии граней (110) и (111). Установлено, что $\sigma_{(110)} = 2,5 \sigma_{(100)}$, а $\sigma_{(111)} = 5,81 \sigma_{(110)}$. Эти значения σ подтверждены опытами по сколу каменной соли, выполненными В. Д. Кузнецовым и В. М. Кудрявцевой [1]. В. Д. Кузнецовым было также показано, что кристалл NaCl невозможно сколоть по плоскостям (110) и (111). Во всех случаях скол идет по поверхности (100).

Позже В. Д. Кузнецов [1,2,3] разработал еще ряд методов для определения поверхностной энергии, а именно: шлифование на наждачном круге, сверление, взаимное шлифование кристаллов. В теории метода сверления для двух кристаллов с поверхностными энергиями σ_1 и σ_2 получено соотно-

шение $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{a_2}{a_1}$, где a — угловые коэффициенты на диаграммах сверления: диаметр конической лунки — число оборотов сверла при постоянном надавливаемом грузе. Коэффициенты a_1 и a_2 легко определить, если найти разность между диаметрами лунок, например, при 50 и 100 оборотах сверла. Если для первого кристалла получается разность диаметров Δd_1 , а для второго кристалла Δd_2 , то $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\Delta d_2}{\Delta d_1}$.

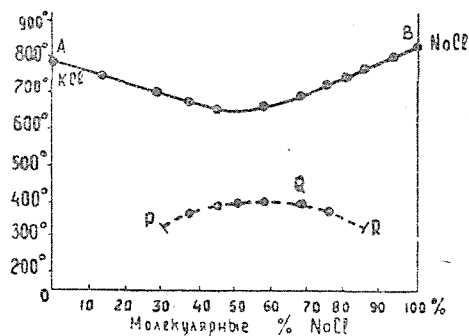
По способу взаимного шлифования двух кристаллов поверхностная энергия определяется из формулы $\sigma_1 v_1 = \sigma_2 v_2$, где v — сошлифованный объем.

Как указывалось выше, поверхностную энергию чистых монокристаллов определял В. Д. Кузнецов методами скола, шлифования по абразиву и затухающих колебаний. Методом взаимного шлифования им же была определена поверхностная энергия чистых поликристаллов. Результаты дали хорошее подтверждение теории этого метода.

Представляло интерес определить поверхностную энергию монокристаллов твердых растворов методом шлифования и сравнить результаты, получаемые этим методом и методом сверления.

Данная задача решалась нами на системе $KCl-NaCl$.

Хлористый натрий и хлористый калий дают твердые растворы (фиг. 1), образующиеся с поглощением тепла и распадающиеся при температуре ниже $495^\circ C$ [4,5]. По способу Киропулоса [6] с применением затравки получались монокристаллы $NaCl$ с примесью KCl (до 12 мол %) и монокристаллы KCl с примесью $NaCl$ (до 12 мол %).



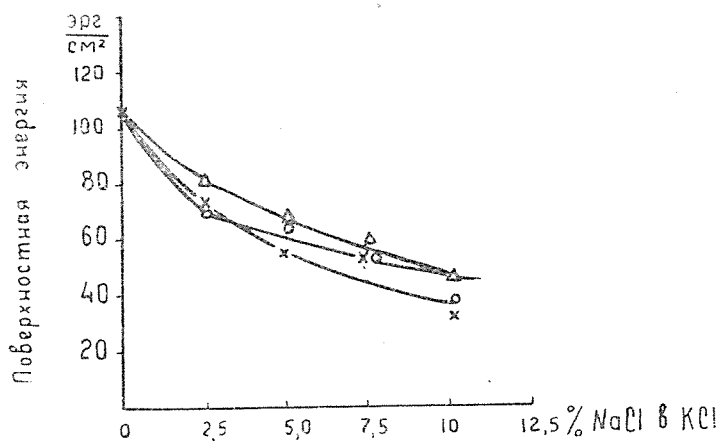
Фиг. 1. Диаграмма состояния сплава $KCl-NaCl$.

Кристаллы отжигались при температуре $620^\circ C$, после чего определялась поверхностная энергия по методу сверления и взаимного шлифования. Сверление проводилось на ручном сверлильном станке при постоянной нагрузке 2,5 кг. Сверлом служил стальной закаленный стержень, заточенный в виде четырехгранной пирамиды с углом при вершине 90° .

Результаты опытов для кристаллов твердых растворов приводятся в табл. 2 и на фиг. 2 и 3.

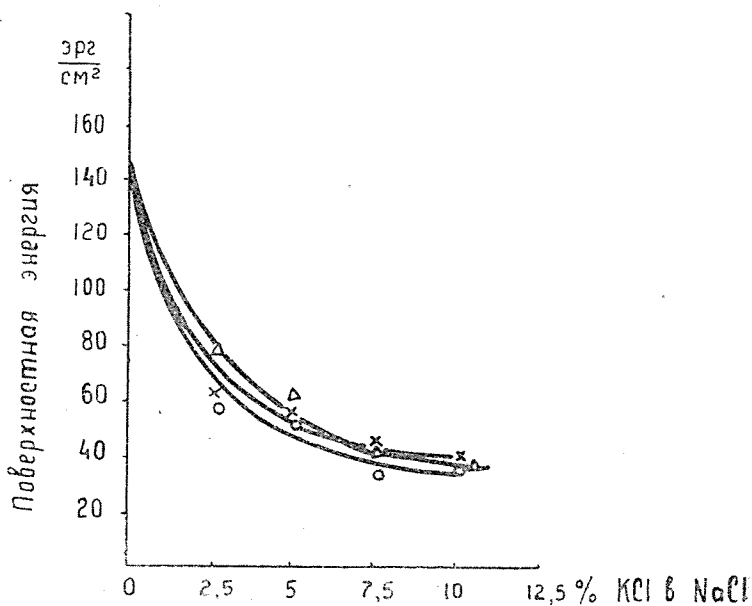
При расчете поверхностных энергий монокристаллов KCl с добавкой $NaCl$ мы исходили из теоретического значения $\sigma_{0KCl} = 108 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$, а при определении поверхностной энергии монокристаллов $NaCl$ с примесью KCl мы пользовались теоретическим значением $\sigma_{0NaCl} = 150 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$.

Эти цифровые результаты получены Борном и Штерном и подтверждены опытом В. Д. Кузнецова.



Фиг. 2. Δ—сверление, x—взаимное шлифование отожженных образцов, о—взаимное шлифование неотожженных образцов.

Поверхностная энергия монокристалла KCl, определенная относительно NaCl, получается равной $113 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$, а σ для NaCl относительно KCl равна $143 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$.



Фиг. 3. x—взаимное шлифование отожженных образцов, о—взаимное шлифование неотожженных образцов, Δ—сверление.

Таблица 2

Поверхностная энергия монокристаллов хлористый натрий—хлористый калий

Способ измерения	Состав	мол % KCl	97,5	95	92,5	90	2,5	5,0	7,5	10
		мол % NaCl	2,5	5,0	7,5	10	97,5	95	92,5	90
Взаимное шлифование отожженных образцов	$v : v_0$	1,46	1,83	2,0	3,4	1,68	1,82	2,23	2,60	
	$\sigma = \frac{\sigma_0}{v : v_0}$	75	58	54	32	64	59	49	41	
Взаимное шлифование неотожженных образцов	$v : v_0$	1,56	1,65	2,0	2,7	1,80	2,04	2,90	2,73	
	$\sigma = \frac{\sigma_0}{v : v_0}$	69	66	54	40	60	53	37	40	
Сверление отожженных образцов	$\Delta d : \Delta d_0$	1,33	1,61	1,74	2,4	1,87	2,30	3,33	3,75	
	$\sigma = \frac{\sigma_0}{\Delta d : \Delta d_0}$	81	67	62	45	80	65	45	40	

При взаимном шлифовании кристаллов в качестве эталона брался отожженный монокристалл KCl. Каждый раз определялась с точностью до 1 мг масса сошлифованного слоя KCl и исследуемого образца, который испытывался до отжига и после отжига. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на фиг. 2 и 3. В таблице величины $v_0, \sigma_0, \Delta d_0$ относятся к эталону, а величины $v, \sigma, \Delta d$ — к испытываемым образцам.

Наши опыты дают основание сделать следующие заключения:

1. Результаты, даваемые методом взаимного шлифования, сравнимы с результатами, получаемыми по способу сверления.

2. В системе KCl—NaCl поверхностная энергия σ уменьшается с увеличением процента второго компонента. Уменьшение σ с концентрацией, выражающееся в уменьшении энергии диспергирования, видимо, связано с ослаблением сил взаимодействия между частицами решетки.

3. Особенно велико изменение σ при начальных концентрациях примеси (у нас 2,5%). Видимо, при этом происходит более значительное ослабление связей в решетке.

4. Отжиг монокристаллов твердых растворов не оказал заметного влияния на значение σ . Можно полагать, что наряду со снятием напряжений при отжиге в данной системе идет процесс распада твердого раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. Томск, т. 1, 1937.
2. Кузнецов В. Д. Физика твердого тела. Томск, т. 4, 1947.
3. Кузнецов В. Д. Взаимное шлифование хрупких тел. Журн. ТФ, 22, 9, 1952.
4. Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. Изоморфизм соединений калия и натрия. Собрание избранных работ, т. 1, 186, ОНТИ, Химтеоретиздат, 1938.
5. Аносов В. Я. и Погочин С. А. Основные начала физико-химического анализа. 330, изд. АН СССР, 1947.
6. Кублицкий А. М. и Гопоред А. С. Искусственные монокристаллы. Издание АН СССР, 1935.