

Е.В. КОРОЛЕВ, д-р техн. наук (korolev@nocnt.ru),
 А.Н. ГРИШИНА, канд. техн. наук (grishinaAN@mgsu.ru),
 А.П. ПУСТОВГАР, канд. техн. наук

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
 (129337, г. Москва, Ярославское ш., 26)

Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение

Рассмотрено поверхностное натяжение – важнейшая термодинамическая величина, оказывающая влияние на многие физико-химические процессы, протекающие в веществе, – от размера критического зародыша при гомогенной нуклеации до капиллярных явлений при поглощении жидкости пористо-капиллярным телом. Исследована размерная зависимость поверхностного натяжения, устанавливающая его снижение при уменьшении размера частиц. Показано, что наиболее существенное влияние поверхностное натяжение оказывает на этапе раннего структурообразования вещества композита при агрегировании структурных элементов вещества в структуры более высокого иерархического уровня, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ с высоким уровнем латерального взаимодействия. Проведение экспериментальных исследований в указанном направлении позволит ответить на весьма важные для современных строительных композитов материаловедческие задачи, а именно: преобладающая роль размеров дефектов; рациональные направления применения приемов нанотехнологии, а также выявить рациональные группы модификаторов для управления параметрами структуры и свойств строительных композитов.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, дисперсность, поверхностная энергия, дефекты, структурообразование.

Для цитирования: Королев Е.В., Гришина А.Н., Пустовгар А.П. Поверхностное натяжение в структурообразовании материалов. Значение, расчет и применение // *Строительные материалы*. 2017. № 1–2. С. 104–108.

E.V. KOROLEV, Doctor of Sciences (Engineering) (korolev@nocnt.ru),
 A.N. GRISHINA, Candidate of Sciences (Engineering) (grishinaAN@mgsu.ru), A.P. PUSTOVGAR, Candidate of Sciences (Engineering)
 National Research Moscow State University of Civil Engineering (26, Yaroslavskoe Highway, Moscow, 129337, Russian Federation)

Surface Tension in Structure Formation of Materials. Significance, Calculation, and Application

Surface tension, the most important thermodynamic value influencing on many physical-chemical processes occurring in the substance – from a critical nucleus at homogeneous nucleation to capillary phenomena at water absorption by a porous-capillary body – is considered. The size dependence of surface tension establishing its reduction with decreasing particle sizes has been studied. It is shown that the surface tension most significantly influences at the stage of early structure formation of a composite substance in the course of aggregation of structural elements of the substance in structures of a higher hierarchical level, at the presence of surfactants with a high level of lateral interaction especially. Experimental research in this direction will make it possible to answer very important material science issues for current building composites, namely the dominant role of defect sizes, rational directions of application of nano-technology methods as well as to reveal the rational groups of modifiers for controlling parameters of the structure and properties of building composites.

Keywords: surface tension, dispersion, surface energy, defects, structure formation.

For citation: Korolev E.V., Grishina A.N., Pustovgar A.P. Surface tension in structure formation of materials. significance, calculation, and application. *Stroitel'nye Materialy* [Construction materials]. 2017. No. 1–2, pp. 104–108. (In Russian).

Поверхностное натяжение как одна из основных физических величин, определяющих механическое равновесие в системе контактирующих фаз, часто используется как важная величина при анализе различных аспектов структурообразования композитов, в том числе строительных материалов: краевого угла смачивания, капиллярное давление, адсорбция, работа образования критического зародыша, предела текучести материала и др. Влияние поверхностного натяжения на эти и некоторые другие свойства материалов представлено, в частности, в работах [1–14].

Перечисленные свойства и явления можно классифицировать на физические величины, которые оказывают влияние на раннее структурообразование материала как на этапе агрегирования вещества (траектория структурообразования «снизу – вверх»), так и на увеличение общей площади границы раздела фаз и интенсивности их взаимодействия на этой границе посредством измельчения твердого вещества (траектория структурообразования «сверху – вниз»).

Последняя траектория является эффективным инструментом управления структурообразованием материала, которая обеспечивает усреднение химического состава дисперсной фазы, а также увеличение свободной энергии поверхности раздела фаз (далее – энергия гра-

ницы раздела фаз). При постоянных температуре T , составе ($\sum \mu_i n_i = \text{const}$; здесь μ_i и n_i – химический потенциал и количество моль i -го компонента соответственно) и энтропии S энергия границы раздела фаз равна [2, 3]:

$$E_s = \sigma S_f \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение; S_f – площадь границы раздела фаз.

Из этого классического уравнения, которое также получило наименование полного термодинамического потенциала, в [15] получено уравнение для определения свободной удельной энергии Гиббса (отнесенной к площади раздела фаз):

$$\Delta G_s = \Delta \sigma + \sigma_{II} \ln \left(\frac{S_{уд}^{II}}{S_{уд}^I} \right), \quad S_{уд}^{II} \geq S_{уд}^I, \quad (2)$$

где $S_{уд}^i$ – удельная поверхность дисперсной фазы; i – состояние дисперсной системы.

При всей значимости последней формулы, к сожалению, она содержит неточности и неполно раскрывает сущность физических процессов, протекающих на границе раздела фаз и влияющих на структурообразование материала (вещества). Рассмотрим указанное подробнее.

Зависимость поверхностной энергии от дисперсности

Первоначально с применением формулы (1) установлено изменение энергии границы раздела фаз при изменении дисперсности твердого вещества (далее также применяется обозначение «дисперсная фаза»):

$$\Delta E_s = E_{s,1} - E_{s,0} = \sigma_0 \Delta S_f - \Delta \sigma S_0 - \Delta \sigma \Delta S_f, \quad (3)$$

здесь индексом «0» обозначено начальное состояние системы. Предполагается, что поверхностное натяжение σ_0 равно поверхностному натяжению плоской поверхности, т. е.: $\sigma_0 = \sigma_\infty$.

Зависимость (3) выведена при условии уменьшения величины поверхностного натяжения с увеличением дисперсности, т. е.: $\sigma = \sigma_0 - \Delta \sigma$ (правильность указанного будет показана далее). Представленная зависимость наглядно демонстрирует: 1) линейный характер изменения ΔE_s от рассматриваемых переменных (σ или S_f) и 2) изменение величины поверхностного натяжения с увеличением дисперсности снижает величину энергии границы раздела фаз. Последнее более наглядно демонстрирует относительное изменение величины энергии границы раздела фаз:

$$\delta E_s = \delta S_f - \delta \sigma - \delta \sigma \delta S_f, \quad (4)$$

здесь знаком « δ » обозначено относительное изменение величины.

При этом очевидно, что знак изменения δE_s будет зависеть от величин δS_f и $\delta \sigma$. Необходимо отметить, что при $\delta S_f > \delta \sigma$ относительное изменение энергии границы раздела фаз можно определить по формуле: $\delta E_s = (1 - \delta \sigma) \delta S_f$, т. е. вклад величин можно расположить в ряд: $\delta S_f > \delta \sigma \delta S_f > \delta \sigma$.

Для сопоставления формул (2) и (4) преобразуем последнюю формулу к виду:

$$\frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta \sigma) \left(\frac{S_{yd}}{S_{yd,0}} \right) - 1, \text{ или } \frac{\Delta E_s}{E_{s,0}} = (1 - \delta \sigma) \left(\frac{d_f}{d_f} \right) - 1, \quad (5)$$

где d_f – размер частицы.

При выводе формулы (5) произведена замена $S_f = S_{yd} m_f$, здесь m_f – масса дисперсной фазы. Важно отметить, что при этом линейный характер зависимости $E_s = f(S_{yd}/S_{yd,0})$ не изменяется.

Произведем формальный анализ формул (2) и (5). При этом критериями для правильности указанных зависимостей примем следствия, которые вытекают из фундаментальной зависимости (1):

1. Энергия границы раздела фаз линейно увеличивается с ростом площади границы раздела фаз (или дисперсности дисперсной фазы), а следовательно, производная функции должна быть постоянной величиной (константой).
2. При прочих равных условиях уменьшение поверхностного натяжения приводит к снижению E_s . Производные функций (2) и (5) по $S_{yd}/S_{yd,0}$ представлены соответственно зависимостями (6) и (7), анализ которых показывает, что полностью следствиям из формулы (1) соответствует зависимость (7).

$$\frac{d(\Delta G_s)}{dx} = \frac{\sigma_{II}}{x} \neq \text{const}; \quad (6)$$

$$\frac{d(\Delta E_s)}{dx} = (1 - \delta \sigma) E_{s,0} = \text{const}, \quad (7)$$

где x – соотношение удельных поверхностей дисперсной фазы в различных состояниях дисперсной системы.

Из формулы (6) следует, что скорость изменения функции E_s от $S_{yd}/S_{yd,0}$ будет уменьшаться с ростом этого соотношения, что противоречит (1).

Следствие № 2 из формулы (1) выполняется как для (2), так и для (5) (при $x=1$):

$$\Delta G_s = \Delta \sigma \text{ и } \Delta E_s = -\delta \sigma E_{s,0} = -\Delta \sigma S_0. \quad (8)$$

В первом случае знак изменения поверхностного натяжения не установлен, а во втором вывод формулы осуществлялся в предположении об уменьшении поверхностного натяжения.

Таким образом, формулу (2) нельзя применять при анализе (или прогнозе) влияния геометрического фактора – площади границы раздела фаз (или дисперсности) – на величину энергии границы раздела фаз. Для указанных целей целесообразно применять формулу (5), которая лишена неточностей формулы (2).

Влияние дисперсности на поверхностное натяжение

Из формулы (4) следует, что изменение поверхностного натяжения сильно влияет на энергию границы раздела фаз дисперсной системы. Относительное изменение площади границы раздела фаз δS_f – это достаточно просто инструментально контролируемая величина, а изменение поверхностного натяжения с увеличением дисперсности зависит от многих факторов, в том числе от физических свойств вещества.

Размерная зависимость поверхностного натяжения в изотермических условиях для сферических частиц определяется уравнением Гиббса – Толмена – Кёнига – Баффа [4–6, 8–10]:

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{2\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}, \quad (9)$$

где δ – постоянная Толмена.

Решения уравнения Гиббса – Толмена – Кёнига – Баффа многочисленны и зависят от различных предположений. Так, например, в работе [5] показано влияние формы частицы, а в [4] приведен расчет постоянной Толмена. Для сферических частиц получено несколько решений уравнения (9) [5, 11]:

– уравнение Толмена, полученное при условии $r \gg \delta$:

$$\sigma(r) \cong \sigma_\infty \left(1 + \frac{2\delta}{r} \right)^{-1}; \quad (10)$$

– точное решение уравнения (9), которое без существенной потери точности аппроксимируется в виде:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2r}\right), \quad (11)$$

где σ_∞ – постоянная Толмена для плоской поверхности.

Аналогичные зависимости $\sigma(r)$ получены из других соображений, например [9]:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty - \frac{2\pi\lambda}{3\omega_m^2 r^2}, \quad (12)$$

где ω – молярный объем вещества; λ – константа Лондона.

Применение формул (10) и (11) затрудняет необходимость вычисления постоянной Толмена. В работе [4] предложена зависимость для определения постоянной Толмена для плоской поверхности:

$$\delta_\infty = 3a_0(\alpha - 1)/2, \quad (13)$$

где a_0 – высота монослоя структурных элементов вещества; α – коэффициент, характеризующий снижение среднеквадратичного смещения структурных элементов на поверхности и в объеме вещества ($\alpha=2-4$).

Применение указанной зависимости также связано с трудностью определения коэффициента α .

Более простой является геометрической модель, которая также характеризует влияние размера частицы твердого вещества и энергетическую асимметрию поверхностных структурных элементов (атомов, ионов, молекул) твердого вещества на величину поверхностного натяжения. В качестве упрощения в рассматриваемой модели переходный слой отсутствует. Следуя общей закономерности, запишем величину поверхностного натяжения следующим образом (для сферической частицы):

$$\sigma = \frac{N_c e_c}{\pi D_f^2}, \quad (14)$$

где N_c – количество связей в поверхностном слое частицы диаметром D_f ; e_c – энергия связи.

Количество связей и энергию связи можно определить:

$$e_c = u_0 - k_B T \quad (15)$$

и:

$$N_c = N_f (n_k - 1) = \frac{\pi (n_k - 1)}{6 v_m} [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3],$$

где $u_0 = U / (N_A n_k)$ – энергия сублимации вещества, отнесенная к единичной связи; n_k – величина, учитывающая структуру вещества (из формулы Эйлера [16] минимальное значение $n_k = 2$); N_A – постоянная Авогадро; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; v_m – представительский объем, занимаемый структурным элементом вещества:

$$v_m = \frac{M_m}{\rho_0 N_A},$$

где M_m – молярная масса; ρ_0 – плотность вещества.

После преобразований (14) получим:

$$\sigma = K \frac{(u_0 - k_B T) \rho_0 N_A}{M_m D_f^2} [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3], \quad (16)$$

где $K = 2(n_k - 1)/3$.

Проведем анализ полученной формулы, из которой следует, что влияние геометрического фактора описывается зависимостью:

$$f_g = [D_f^3 - (D_f - \sqrt[3]{v_m})^3] / (v_m D_f^2) = v_m^{-2/3} \left(3 - \frac{3}{k} + \frac{1}{k^2} \right). \quad (17)$$

Последнее выражение получено при замене: $D_f = k \sqrt[3]{v_m}$, где k – произвольное целое число; $k \geq 1$.

При увеличении k геометрический фактор f_g (рисунок) приближается к максимальной величине, равной:

$$f_{g, \max} = \lim_{k \rightarrow \infty} (f_g) = \frac{3}{v_m^{2/3}}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что для плоской поверхности поверхностное натяжение равно:

$$\sigma_\infty = 3K \frac{(u_0 - k_B T)}{v_m^{2/3}}. \quad (19)$$

Полученную зависимость можно использовать для верификации формулы – определить величину K . При $k=1$ поверхностное натяжение имеет минимальное значение:

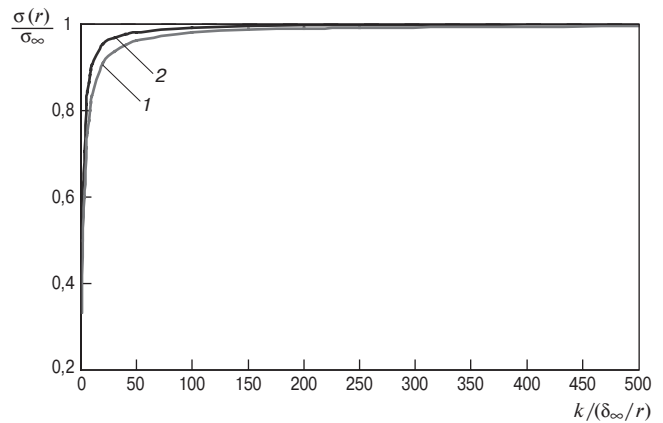
$$\sigma_{\min} = K \frac{(u_0 - k_B T)}{v_m^{2/3}}. \quad (20)$$

Таким образом, максимальное относительное изменение поверхностного натяжения составит:

$$\delta\sigma_{\max} = (\sigma_\infty - \sigma_{\min}) / \sigma_\infty = 2/3. \quad (21)$$

Необходимо отметить, что аналогичное значение $\delta\sigma_{\max}$ следует из формулы Толмена (10) при $\delta_\infty = r$.

Максимальное относительное изменение поверхностного натяжения $\delta\sigma_{\max}$ ($k \in I[1; \infty)$) происходит в существенно большем диапазоне изменения δS_f . Для уста-



Зависимость $\frac{\sigma(r)}{\sigma_\infty} = f(x)$ (здесь $x=k$ или $x=\sigma_\infty/r$): 1 – графическое отображение результатов расчетов по формуле Толмена; 2 – по предлагаемой зависимости

новления δS_f воспользуемся зависимостью площади границы раздела фаз от диаметра частиц:

$$S_f = \frac{3}{2} \frac{m_f}{\rho_0 D_f}. \quad (22)$$

Относительное изменение δS_f равно:

$$\delta S_f = \frac{S_f - S_0}{S_0} = \frac{D_{f,0}}{D_f} - 1 = \frac{k_0}{k} - 1. \quad (23)$$

При $k=1$ получим: $\delta S_f = k_0 - 1$ или при $k_0 \gg 1$ – относительное изменение $\delta S_f = k_0$.

Отсюда из формулы (4) максимальное относительное изменение энергии границы раздела фаз равно:

$$\delta E_{s, \max} = \frac{1}{3} k_0, \quad (24)$$

а $\Delta E_{s, \max}$ –

$$\Delta E_{s, \max} = \frac{1}{2} \sigma_\infty \frac{m_f}{\rho_0 \sqrt[3]{v_m}}. \quad (25)$$

Последняя формула полезна для оценки результатов расчетов и/или экспериментальных данных по изменению энергии границы раздела фаз при увеличении дисперсности частиц твердого вещества посредством измельчения до размеров, при которых влияют размерные эффекты. На участке зависимости $\sigma = f(r)$, слабо зависящей от размера частицы (рисунок; участок, параллельный оси r/k), расчет ΔE_s можно производить по формуле, полученной из (5):

$$\Delta E_{s, S_f} = \sigma_\infty m_f (S_{уд} - S_{уд,0}). \quad (26)$$

Здесь важно отметить, что на структурообразование композитных материалов закономерное влияние оказывает как общая площадь границы раздела фаз, так и ее химический состав. Необходимость учета этих факторов следует из выражения для внутренней энергии термодинамической системы [3]:

$$dU = TdS + \sigma dS_f + \sum_i \mu_i n_i. \quad (27)$$

Поэтому целесообразно при установлении зависимости влияния дисперсности частиц твердого вещества на параметры структуры и свойства композитного материала оценку проводить с применением полной площади частиц дисперсной фазы, т. е. с учетом площади поверхности открытых наружу трещин и пор [17], а также величины адсорбции веществ (газа, жидкостей) на поверхности частиц.

При измельчении твердого вещества до дисперсности менее 1 мкм вследствие трения между частицами происходит аморфизация поверхностного слоя частиц [18]. Оценку величины энергии, затрачиваемой на

аморфизацию поверхности частиц, в [18] предлагается проводить по формуле:

$$E_{\text{амф}} = \beta f D^2 l_{\text{амф}}, \quad (28)$$

где β – средняя объемная плотность энергии, затраченной на аморфизацию поверхности частиц; $f D^2$ – поверхность частицы; f – коэффициент формы; $l_{\text{амф}}$ – глубина аморфизированного слоя.

Изменение структуры поверхностного слоя частиц – переход вещества из кристаллического в аморфное состояние – является фазовым переходом, который сопровождается изменением энтропии:

$$\Delta S = E_{\text{амф}}/T > 0. \quad (29)$$

Из совместного анализа формул (28) и (29) видно, что изменение энтропии при измельчении твердого вещества зависит как от свойств вещества, так и от характеристик технологического оборудования. Содержательный анализ влияния особенностей технологического оборудования для измельчения твердого вещества, в частности, представлен в [19].

Влияние поверхностного натяжения

Несмотря на слабое влияние изменения поверхностного натяжения на энергию границы раздела фаз (по сравнению с изменением дисперсности; см. формулы (21) и (23)), размерная зависимость $\sigma = f(r)$ оказывает значимое влияние на этапе начального структурообразования вещества. Указанное четко представлено в работах профессора Е.М. Чернышова [11]. Принципиальным отличием ранее рассмотренного влияния поверхностного натяжения на энергетическое состояние дисперсной системы, в частности энергии границы раздела фаз, является управление структурообразованием вещества на этапе его агрегации, т. е. реализации траектории «снизу – вверх». В данном направлении уже накоплено достаточное теоретических знаний и экспериментальных данных, подтверждающих теоретические заключения.

В частности, в [10] показано влияние поверхностно-активных веществ на радиус наночастиц, см., например, [20]:

$$r_c = \frac{2v_m \sigma}{\Delta \mu} - 2\delta, \quad (30)$$

$$\text{где } \sigma = \sigma_{\infty} + \frac{n_c k_B T}{v} \left[\ln \left(1 - \frac{1}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{a}} \right) \right) + \frac{a}{8} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{a}} \right)^2 \right];$$

n_c – максимальная слоевая концентрация адсорбирующихся молекул; a , v – параметры изотермы адсорбции.

Из формулы (30) следует [10]:

1. При $\delta=0$ формула (30) преобразуется в известное классическое уравнение для определения размера критического зародыша новой фазы.
2. Для выполнения условия $r_c > 0$ величина разности химических потенциалов для частицы и реакционной смеси $\Delta \mu$ должна быть:

$$\Delta \mu \leq -v_m \sigma / \delta.$$
3. При $\delta > 0$ для пересыщенного раствора частицы могут увеличиваться в размерах до полного перехода растворенного вещества в конденсированную фазу.

Список литературы

1. Королев Е.В., Гришина А.Н., Вдовин М.И., Альбакасов А.И. Метод анализа кинетики поглощения. Ч. 1. Теоретические основы // *Строительные материалы*. 2016. № 5. С. 43–47.
2. Физико-химическая механика дисперсных структур / Под ред. П.А. Ребиндера. М.: Наука, 1966. 400 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.

4. При образовании частиц в присутствии молекул ПАВ постоянная Толмена $\delta > 0$, поэтому фиксация размера частиц возможна при условии сильного латерального взаимодействия между молекулами ($a > 4$). В случае слабого латерального взаимодействия рост новой фазы происходит неограниченно, но с другой скоростью вследствие снижения поверхностного натяжения.

Заключение

Управление ранним структурообразованием вещества композита посредством влияния на величину поверхностного натяжения возможно в основном на этапе агрегирования структурных элементов вещества (атомов, молекул, ионов) в структуры более высокого иерархического уровня. При этом остается приоритетным влияние дефектов структуры верхних иерархических уровней [21].

Диспергирование компонентов композита, обеспечивающих формирование границы раздела фаз, позволяет решить как рецептурные, так и технологические задачи: усреднение химического состава дисперсной фазы (регулирование величины $\Sigma \mu_i n_i$); изменение строения и свойств поверхностных слоев дисперсной фазы (повышение энтропии поверхностного слоя твердого вещества). Изменение указанных физических величин закономерно отражается на внутренней энергии дисперсной системы. Ожидается, что решение только указанных задач должно принести существенные материалолюбческие результаты [22]. Необходимо отметить, что при измельчении дисперсной фазы до дисперсности, при которой начинает проявляться размерный эффект, избыток энергии границы раздела фаз более существен. Так, сопоставление формул (25) и (26) указывает, что $\Delta E_{s, s_j} > \Delta E_{s, \max}$ только при:

$$k < \frac{12k_0}{k_0 + 12}.$$

Для k_0 , изменяющегося в достаточно широком диапазоне значений, $k=10-11$ (при $k_0 \rightarrow \infty$ значение $k=12$). При таких значениях k начинает проявляться размерный эффект (см. рисунок).

Другим важным резервом регулирования параметров структуры композита является применение поверхностно-активных веществ с высоким уровнем латерального взаимодействия между молекулами. Проведение экспериментальных исследований в указанном направлении позволит ответить на весьма важные для современных строительных композитов материалолюбческие задачи, а именно: преобладающая роль дисперсности и размеров дефектов дисперсной фазы на основной эффект действия модификаторов на основе поверхностно-активных веществ; рациональные направления применения приемов нанотехнологии (наномодифицирование или наноструктурирование), а также выявить рациональные группы модификаторов на основе поверхностно-активных веществ для управления параметрами структуры и свойств строительных композитов.

References

1. Korolev E.V., Grishina A.N., Vdovin M.I., Al'bakasov A.I. Method for analysis of absorption kinetics. Part 1. Theoretical basis. *Stroitel'nyye Materialy* [Construction Materials]. 2016. No. 5, pp. 43–47. (In Russian).
2. Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur / pod red. Rebinder P.A. [Physical and chemical mechanics of disperse structures. Ed. by Rebinder P.A.] Moscow: Nauka. 1966. 400 p.

4. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М. К расчету постоянной Толмена // *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. Вып. 2. С. 1–7.
5. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. О размерной зависимости поверхностного натяжения // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 148–152.
6. Сокуров А.А., Рехвиашвили С.Ш. Моделирование равновесных капиллярных поверхностей с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2013. Т. 15. № 2. С. 173–178.
7. Кудинова Н.Р., Полянский В.А., Полянский А.М., Яковлев Ю.А. Моделирование пластичности материалов с микро- и наноструктурой // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2015. № 4 (230). С. 91–99.
8. Онишчук А.А., Восель С.В., Пуртов П.А., Болдырев В.В., Фомин В.М. Учет поступательных и вращательных степеней свободы критического зародыша в теории гомогенной нуклеации // *Вестник НГУ. Серия: Физика*. 2008. Т. 3. Вып. 4. С. 20–24.
9. Шебзухов З.А. Размерная зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии металлических наночастиц на границах жидкость–пар и твердое–жидкость. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик. 2014. 193 с.
10. Кишტიкова Е.В. Термодинамика и кинетика образования неорганических ультрадисперсных частиц в жидкофазных процессах. Дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2010. 119 с.
11. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов. Воронеж: Научная книга, 2016. 132 с.
12. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1972. 303 с.
13. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
14. Королев Е.В., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Соколова Ю.А. Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы. М.: Палеотип, 2006. 272 с.
15. Тутыгин А.С., Айзенштадт А.М., Лесовик В.С., Фролова М.А., Боброва М.П. Проектирование состава строительных композитов с учетом термодинамической совместимости высокодисперсных систем горных пород // *Строительные материалы*. 2013. № 3. С. 74–75.
16. Стюарт И. Величайшие математические задачи. М.: Династия. 2015. 460 с.
17. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 264 с.
18. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
19. Свойства и применение дисперсных порошков / Под ред. В.В. Скороход. Киев: Наукова думка, 1986. 180 с.
20. Холпанов Л.П., Гусев Б.В. Блочная коллоидно-химическая кристаллизация материалов. М.: Научный мир, 2009. 40 с.
21. Королев Е.В. Принцип реализации нанотехнологии в строительном материаловедении // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 60–64.
22. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Киев: Вища школа, 1975. 268 с.
3. Rusanov A.I. Fazovye ravnovesiya i poverkhnostnye yavleniya [Phase balances and superficial phenomena]. Leningrad: Khimiya. 1967. 388 p.
4. Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V., Karmokova R.Yu., Karmokov A.M. To calculation of a constant of Tolmen. *Pis'ma v ZhTF*. 2007. Vol. 33. Iss. 2, pp. 1–7. (In Russian).
5. Rekhviashvili S.Sh., Kishtikova E.V. About dimensional dependence of a superficial tension. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011. Vol. 81. Iss. 1, pp. 148–152. (In Russian).
6. Sokurov A.A., Rekhviashvili S.Sh. Modeling of equilibrium capillary surfaces taking into account dimensional dependence of a superficial tension. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznyegranitsy*. 2013. Vol. 15. No. 2, pp. 173–178. (In Russian).
7. Kudinova N.R., Polyanskiy V.A., Polyanskii A.M., Yakovlev Yu.A. Modeling of plasticity of materials with micro- and nanostructure. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbGPU. Fiziko-matematicheskie nauki*. 2015. No. 4 (230), pp. 91–99. (In Russian).
8. Onishchuk A.A., Vosel' S.V., Purtov P.A., Boldyrev V.V., Fomin V.M. The accounting of forward and rotary degrees of freedom of a critical germ in the theory of homogeneous nucleation. *Vestnik NGU. Seriya: Fizika*. 2008. Vol. 3. Iss. 4, pp. 20–24. (In Russian).
9. Shebzukhov Z.A. Dimensional dependence of a superficial tension and superficial energy of metal nanoparticles on borders liquid-steam and firm – liquid. Cand. Diss. (Physics and mathematics). Nalchik. 2014. 193 p. (In Russian).
10. Kishtikova E.V. Thermodynamics and kinetics of the inorganic ultrafine particles in the liquid phase processes. Cand. Diss. (Physics and mathematics). Nalchik. 2010. 119 p. (In Russian).
11. Chernyshov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodifitsirovanie sistem tverdeniya v strukture stroitel'nykh kompozitov [Nanomodifying of systems of curing in structure of construction composites]. Voronezh: Nauchnaya kniga. 2016. 132 p.
12. Kozlova O.G. Rost i morfologiya kristallov [Growth and morphology of crystals]. Moscow: MGU. 1972. 303 p.
13. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya [Physics of agglomeration]. Moscow: Nauka. 1967. 360 p.
14. Korolev E.V., Proshin A.P., Bazhenov Yu.M., Sokolova Yu.A. Radiatsionno-zashchitnye i korrozionno-stoikie sernye stroitel'nye materialy [Radiation protective and corrosion resistant sulfuric construction materials]. Moscow: Paleotip. 2006. 272 p.
15. Tutygin A.S., Aizenshtadt A.M., Lesovik V.S., Frolova M.A., Bobrova M.P. Design of structure of construction composites taking into account thermodynamic compatibility of high-disperse systems of rocks. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 3, pp. 74–75. (In Russian).
16. Styuart I. Velichaishie matematicheskie zadachi [The greatest mathematical tasks]. Moscow: Dinastiya. 2015. 460 p.
17. Kouzov P.A. Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylei i izmel'chennykh materialov [Bases of the analysis of disperse structure industrial dust and the crushed materials]. Leningrad: Khimiya. 1987. 264 p.
18. Kuznetsova T.V., Kudryashov I.V., Timashev V.V. Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov [Physical chemistry of the knitting materials]. Moscow: Vysshaya shkola. 1989. 384 p.
19. Svoistva i primeneniye dispersnykh poroshkov / Pod red. Skorokhod V.V. [Properties and use of disperse powders/ Ed. by Skorokhod V.V.] Kiev: Naukova dumka. 1986. 180 p.
20. Kholpanov L.P., Gusev B.V. Blochnaya kolloidno-khimicheskaya kristallizatsiya materialov [Block colloidal and chemical crystallization of materials]. Moscow: Nauchnyi mir. 2009. 40 p.
21. Korolev E.V. Principle of realization of nanotechnology in building materials science. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2013. No. 6, pp. 60–64. (In Russian).
22. Kruglitskiy N.N. Osnovy fiziko-khimicheskoi mekhaniki [Fundamentals of physical and chemical mechanics]. Kiev: Vishcha shkola. 1975. 268 p.