

УДК 532.614

**СМАЧИВАНИЕ ЖИДКИМ ЦИНКОМ ТВЕРДЫХ МОЛИБДЕНА,
КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ**© 2020 г. М. П. Дохов^а, Э. Х. Шериева^{б, *}, М. Н. Кокоева^а^аКабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокоева,
Нальчик, Россия^бКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

*e-mail: teuva.ella@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2020 г.

После доработки 06.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

В статье, используя известные из литературы экспериментальные данные углов смачивания тугоплавких металлов жидким цинком, проведены расчеты межфазных энергий в этих системах. В связи с тем, что прямого метода измерения межфазной энергии на границе твердая фаза–расплав другого металла не существует, то вычисление этой величины становится актуальной задачей. Поскольку расчеты межфазных энергий на границах раздела твердых металлов с жидким цинком проведены с использованием величин поверхностных энергий твердых металлов, измеренных бесконтактным методом, т.е. в отсутствие контакта с жидким металлом, то учет влияния жидкой фазы на поверхностную энергию твердого металла не представляется возможным. Однако, если иметь в виду, что цинк не образует с данными металлами растворов и соединений, то влиянием жидкого цинка на поверхностные энергии твердых металлов, по-видимому, можно пренебречь. Если удельная свободная поверхностная энергия больше межфазной энергии на границе раздела твердый металл–расплав, то равновесный краевой угол оказывается острым, в противном случае, т.е. при $\sigma_{\text{тп}} < \sigma_{\text{тж}}$ – угол смачивания тупой. При угле смачивания большем девяноста градусов работа адгезии жидкости к твердому металлу тем больше, чем угол смачивания ближе к прямому углу, но ее отношение к поверхностной энергии расплава остается меньше единицы. Дальнейшее увеличение краевого угла по абсолютному значению приводит к уменьшению работы адгезии до нуля при 180° . В равновесных условиях в любых системах, по-видимому, угол смачивания 180° не достигает. Результаты вычислений межфазных энергий изученных систем показывают принципиальную применимость уравнения Юнга для расчета межфазной энергии на границе раздела твердое–жидкость (расплав) в системах, в которых не протекают химические реакции, т.е. в равновесных условиях. Эти результаты могут быть использованы при подборе металлических расплавов при пайке изделий из тугоплавких металлов.

Ключевые слова: межфазная энергия, поверхностная энергия, твердый металл, жидкий металл, контактный угол, краевой угол

DOI: 10.31857/S0235010620060031

ВВЕДЕНИЕ

Изучение явлений и процессов происходящие на межфазных границах позволяет определять межфазную энергию взаимодействия между твердой фазой и жидким металлом. В частности, она играет важную роль в процессах зарождения и роста кри-

сталлов из расплава. Несмотря на научную и техническую значимость этой величины до настоящего времени прямого метода, ее измерения не существует. В связи с тем, что все необходимые параметры для расчетов, указанных выше рассматриваемых систем стали уже известны, то теперь появилась возможность вычислить межфазную энергию на границе раздела твердый металл–жидкий металл ($\sigma_{\text{тж}}$).

Целью настоящей работы является по известным значениям равновесных краевых углов Θ_0 , поверхностной энергии твердых металлов $\sigma_{\text{тп}}$ и поверхностной энергии жидкого цинка $\sigma_{\text{рп}}$ вычислить межфазную энергию границы раздела твердый металл–расплав $\sigma_{\text{тж}}$ указанных металлов. Здесь $\sigma_{\text{тп}}$ – удельная свободная поверхностная энергия твердого металла на границе с насыщенным паром; $\sigma_{\text{рп}}$ – удельная свободная поверхностная энергия расплава на границе с насыщенным паром.

Для расчетов межфазных энергий нами использованы поверхностные энергии твердых металлов $\sigma_{\text{тп}}$, измеренные высокоточным компенсационным методом “нулевой” ползучести в работе [1]:

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{тп}}(\text{Mo}) &= 2620 \text{ мДж/м}^2, & \sigma_{\text{тп}}(\text{Co}) &= 1970 \text{ мДж/м}^2, \\ \sigma_{\text{тп}}(\text{Ni}) &= 1920 \text{ мДж/м}^2\end{aligned}$$

– при их температурах плавления.

Температурные коэффициенты поверхностных энергий твердых металлов $\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T$ также взяты из работы [1]:

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T(\text{Mo}) &= -0.18 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}, & \Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T(\text{Co}) &= -0.17 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}, \\ \Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T(\text{Ni}) &= -0.50 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) твердых металлов заимствованы из [2] и равны:

$$T_{\text{пл}}(\text{Mo}) = 2893 \text{ К}, \quad T_{\text{пл}}(\text{Co}) = 1766 \text{ К}, \quad T_{\text{пл}}(\text{Ni}) = 1723 \text{ К}.$$

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ

В работе [3] были измерены равновесные краевые углы Θ_0 , образуемые жидким цинком на поверхностях молибдена, кобальта и никеля. Цинк не образует растворов и соединений с молибденом и угол смачивания $\Theta_0 = 53^\circ$ при температуре плавления цинка, то есть при $T_{\text{пл}}(\text{Zn}) = 693 \text{ К}$.

Как указывается в автореферате Т.В. Захаровой, ей не удалось измерить поверхностное натяжение $\sigma_{\text{рп}}$ цинка выше температуры плавления из-за его сильной летучести. При температуре плавления Zn она получила значение величины поверхностного натяжения 770 мДж/м^2 . Что касается систем Co–Zn и Ni–Zn, то в них $\Theta_0 = 0^\circ$.

Отметим, что для жидкостей (расплавов) поверхностная энергия численно равна поверхностному натяжению, поэтому отмеченный выше термин вполне правомерен.

В качестве примера проведем процедуру расчета поверхностной энергии твердого молибдена при температуре, при которой измерен равновесный краевой угол, образуемый расплавом цинка на поверхности молибдена, т.е. при температуре плавления цинка.

Для определения поверхностной энергии молибдена при температуре, при которой измерен угол смачивания цинком молибдена, составим соотношение:

$$\sigma_{\text{тп}}(\text{Mo}) = \sigma_{\text{тп}}(\text{пл}) + [T_{\text{пл}}(\text{Mo}) - T_{\text{пл}}(\text{Zn})] \cdot \Delta\sigma_{\text{тп}}/\Delta T. \quad (1)$$

При составлении уравнения (1) мы исходили из следующих соображений. Поскольку измерение краевого угла в работе [3] проведено при температуре плавления жидкого цинка, то разность между температурой плавления $\sigma_{\text{тп}}(\text{Mo})$ и температурой

плавления цинка, равной $T_{\text{пл}}(\text{Zn}) = 693$ К, умноженной на величину температурного коэффициента поверхностной энергии твердого молибдена дает температурный вклад в поверхностную энергию молибдена. Прибавив к этому вкладу значение величины $\sigma_{\text{тп}}(\text{Mo})$ при температуре плавления, можно записать формулу (1). В выражении (1) учтено, что при понижении температуры поверхностная энергия линейно увеличивается.

Подставляя в (1) численные значения величин, получим

$$\sigma_{\text{тп}}(\text{Mo}) = 2620 + (2893 - 693) \cdot 0.18 = 3016 \text{ мДж/м}^2. \quad (2)$$

Для вычисления $\sigma_{\text{тж}}$ воспользуемся уравнением Юнга:

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{рп}} \cos \Theta. \quad (3)$$

Подставив в (3) численные значения, имеем:

$$\sigma_{\text{тж}} = 3016 - 770 \cdot \cos 53^\circ = 3016 - 770 \cdot 0.6018 = 2553 \text{ мДж/м}^2. \quad (4)$$

По такой же схеме проведены расчеты и для других систем.

Для приведения поверхностной энергии твердого кобальта к температуре измерения равновесного краевого угла Θ_0 , воспользуемся формулой (1), заменив $T_{\text{пл}}(\text{Mo})$ величиной $T_{\text{пл}}(\text{Co})$. Подставляя в получающуюся формулу численные значения величин, получим:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{тп}}(\text{Co}) &= 1970 + [T_{\text{пл}}(\text{Co}) - T_{\text{пл}}(\text{Zn})] \cdot 0.17 = \\ &= 1970 + [1766 - 693] \cdot 0.17 = 2152 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

В случае полного смачивания, то есть при $\Theta_0 = 0^\circ$, формула (3) примет вид:

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{тп}} - \sigma_{\text{рп}}. \quad (6)$$

Затем, подставляя в (6) численные значения величин, имеем:

$$\sigma_{\text{тж}}(\text{Co-Zn}) = 2152 - 770 = 1382 \text{ мДж/м}^2. \quad (7)$$

Подставляя численные значения величин в формулу (1) вычислим $\sigma_{\text{тп}}$ для никеля при температуре, при которой измерен Θ_0 :

$$\sigma_{\text{тп}}(\text{Ni}) = 1920 + (1726 - 693) \cdot 0.5 = 2436 \text{ мДж/м}^2. \quad (8)$$

Расчет $\sigma_{\text{тж}}$ для системы Ni-Zn при температуре измерения Θ_0 дает результат:

$$\sigma_{\text{тж}}(\text{Ni-Zn}) = 2436 - 770 = 1666 \text{ мДж/м}^2. \quad (9)$$

Все цифры в расчетах округлены до целых чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За последнее время в литературе по межфазным явлениям накоплен большой объем экспериментальных данных, требующих теоретического обоснования. При отсутствии прямого экспериментального метода измерения величин межфазной энергии на границе твердое тело—раслав другого тела, предложенный здесь метод расчета является вполне подходящим для оценки этой величины.

В частности, остановимся на анализе, проведенном Ю.В. Найдичем [4], уравнения Юнга, чтобы определить роль каждой величины поверхностных энергий на угол смачивания Θ_0 . В результате рассмотрения влияние $\sigma_{\text{тж}}$ он пишет, что величина $\sigma_{\text{тж}}$ зависит от энергии взаимодействия фаз и может меняться независимо от величин $\sigma_{\text{тп}}$ и $\sigma_{\text{рп}}$, например, при адсорбции межфазноактивного вещества, а также при повышении

температуры вследствие протекающего взаимодействия. Изменение $\sigma_{тж}$ может происходить благодаря растворению твердого тела жидкостью (расплавом).

Одним из авторов настоящей статьи в работе [5] показано, что для смачивания твердого тела жидкостью с углом смачивания $\Theta < \pi/2$ необходимо, чтобы $\sigma_{тп} > \sigma_{рп}$. Последнее условие наиболее четко проявляется в низкоэнергетических твердых поверхностях при их смачивании низкоэнергетическими жидкостями: например, вода—твердое органическое соединение, вода—полимер, ртуть—стекло, ртуть—сланца и др. Другими словами, к равновесным контактными системам относятся многие практически важные низкотемпературные системы, содержащие в качестве жидкой фазы вещества с низкой поверхностной энергией — воду, органические растворители и некоторые другие жидкости [4].

Что касается переходных металлов, граничащих с другими легкоплавкими жидкими металлами, то как показывает практика работы по пайке и сварке металлов, контактное поведение жидкого металла по отношению к твердому в значительной степени определяется наличием пленки оксида, практически всегда присутствующей на контактных поверхностях и препятствующей истинному контакту металлов. Случаи несмачиваемости в межметаллических системах при контакте чистых поверхностей наблюдаться не должны. Отметим, что в изученных нами межметаллических системах случаев несмачивания твердых тугоплавких металлов жидким цинком не существуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые проведены расчеты межфазных энергий твердожидких металлических систем с учетом температур, при которых измерены углы смачивания.

2. Показано, что при остром угле смачивания межфазная энергия на границе твердый металл—расплав другого металла меньше, чем поверхностная энергия твердого металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Труды междунар. и междисциплинар. симпозиума “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. 2018. № 8. С. 5.
2. Федорченко И.М. Энциклопедия неорганических материалов/ Киев. Гл. редакция Украинской советской энциклопедии. 1977. 1—2.
3. Захарова Т.В. Растекание расплавов по поверхности твердых металлов и адгезия фаз. Автореферат. Дис. ... канд. техн. наук, Свердловск, 1973.
4. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наук. Думка, 1972.
5. Дохов М.П. О межфазной энергии твердого тела — расплав разнородных металлов // Письма в журн. технической физики. 1996. 22. № 12. С. 25—28.

THE WETTABILITY OF SOLIDS MOLIBDEN, COBALT AND NICKEL BY MELTED ZINC AND THE CALCULATION OF THEIR INTERFACIAL ENERGIES

M. P. Dokhov¹, E. Kh. Sherieva², M. N. Kokoeva¹

¹Kabardino-Balkaria state agrarian university named after V.M. Kokova, Nalchik, Russia

²Kabardino-Balkarian state university named after Kh.M. Berbekova, Nalchik, Russia

In the article, using experimental data known from the literature on wetting angles of refractory metals with liquid zinc, calculations of interfacial energies in these systems are made. Due to the fact that there is no direct method for measuring the interfacial energy at the solid—melt interface of another metal, the calculation of this value becomes an urgent task. Since the calculations of interfacial energies at the interface of solid metals with liquid zinc

are carried out using the values of surface energies of solid metals measured by the non-contact method, i.e. in the absence of contact with the liquid metal, it is not possible to account for the influence of the liquid phase on the surface energy of the solid metal. However, if we keep in mind that zinc does not form solutions and compounds with these metals, then the influence of liquid zinc on the surface energies of solid metals can probably be ignored. If the specific free surface energy is greater than the interfacial energy at the solid–melt interface, then the equilibrium edge angle is sharp, otherwise, i.e. at, the wetting angle is blunt. At a wetting angle greater than ninety degrees, the greater the adhesion of the liquid to the solid metal, the closer the wetting angle is to the right angle, but its ratio to the surface energy of the melt remains less than one. A further increase in the absolute value of the edge angle reduces the adhesion to zero at 180° . Under equilibrium conditions in any systems, the wetting angle does not appear to reach 180° . The results of calculations of the interphase energies of the studied systems show the fundamental applicability of the young equation for calculating the interphase energy at the solid–liquid (melt) interface in systems where chemical reactions do not occur, that is, under equilibrium conditions. These results can be used in the selection of metal melts when soldering products made of refractory metals.

Keywords: interfacial energy, surface energy, solid metal, liquid metal, contact angle, boundary angle

REFERENCES

1. Hokonov H.B., Taova T.M., Shebzuhova I.G., Kумыков V.K., Alchagirov B.B. Poverhnostnye energiya i natyazhenie metallov i dvoynyh metallicheskih splavov v tverdom sostoyanii. [Surface energy and tension of metals and double metal alloys in the solid state.] // Trudy mezhdunarodnogo i mezhdisciplinarnogo simpoziuma “Fizika poverhnostnyh yavlenij, mezhfaznyh granic i fazovye perekhody”. 2018. № 8. P. 5. [In Russian].
2. Fedorchenko I.M. Enciklopediya neorganicheskikh materialov [Encyclopedia of Inorganic Materials]. Kiev. Gl. redakciya Ukrainskoj sovetskoj enciklopedii. 1977. 1–2. [In Russian].
3. Zaharova T.V. Rastekanie rasplavov po poverhnosti tverdyh metallov i adgeziya faz. [Spreading of melts on the surface of solid metals and phase adhesion]. Cand. of techn. sci. ab. diss. Sverdlovsk, 1973. [In Russian].
4. Najdich Yu.V. Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavah [Contact phenomena in metal melts]. Kiev: Nauk. Dumka, 1972. [In Russian].
5. Dohov M.P. O mezhfaznoj energii tverdogo tela – rasplav raznorodnyh metallov. [On the interfacial energy of a solid – a melt of dissimilar metals] // Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 1996. 22. № 12. P. 25–28. [In Russian].