

УДК 532.614

СМАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ ЖИДКИМ ОЛОВОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2021 г. М. П. Дохов¹, Э. Х. Шериева² *, А. Х. Ципинова²¹ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия²ФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

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

Поступило в редакцию 29.06.2020 г.

После доработки 28.11.2020 г.

Принято к публикации 19.05.2021 г.

В статье по известным экспериментальным значениям краевых углов, поверхностных энергий вольфрама и рения в твердом состоянии, а также поверхностной энергии жидкого олова вычислены межфазные энергии твердых тугоплавких металлов на границе раздела с жидким оловом в зависимости от температуры. Показано, что учет температуры, при которой измерен краевой угол, образуемый оловом на поверхностях твердых металлов, вносит существенный вклад в межфазные энергии контактирующих твердожидких систем.

DOI: 10.31857/S0040364421040086

ВВЕДЕНИЕ

При изготовлении различных изделий или деталей для ремонта машин и механизмов приходится иметь дело с пайкой и сваркой их с другими тугоплавкими металлами для увеличения срока их службы. Качество получаемых при этом сплавных контактов связано с явлениями смачивания твердых поверхностей тугоплавких металлов расплавленными металлами. Критерием смачивания твердых поверхностей жидкостями или расплавами служит краевой угол θ , образуемый данным расплавом на поверхности твердого тела. Чем меньше этот угол, тем прочнее будет шов. При малой степени смачиваемости твердого тела жидким металлом ($\theta > \pi/2$) невозможно провести процесс пайки и сварки, потому что жидкость вытесняется из места, где проводится, например, пайка. Краевой угол в свою очередь связан с межфазной энергией между твердым телом и расплавом $\sigma_{ТЖ}$ и работой адгезии W_A , а следовательно, с прочностью спая и т.д.

Целью настоящей статьи является определение межфазной энергии $\sigma_{ТЖ}$ и работы адгезии систем W–Sn и Re–Sn в зависимости от температуры измерения краевого угла.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Для определения межфазных энергий указанных выше систем использованы политермы краевых углов, измеренные в работе [1]. Поверхностная энергия вольфрама в твердом состоянии и его температурный коэффициент поверхностной

энергии взяты из работы [2]: $\sigma_{ТП}(W) = 2670$ мДж/м² и $d\sigma_{ТП}/dT = -0.17$ мДж/(м² К) при температуре плавления вольфрама $T_{пл}(W) = 3668$ К из [3].

Температура плавления рения также взята из [3] и равна $T_{пл}(Re) = 3453$ К. Значения поверхностной энергии $\sigma_{РП}$ и температурного коэффициента поверхностной энергии $d\sigma_{РП}/dT$ жидкого олова брались из [4]. Поверхностная энергия жидкого рения при температуре кристаллизации измерялась в работах [5, 6]. Для расчетов межфазной энергии выбрано значение $\sigma_{РП}$ (расплавы) рения, полученное в экспериментах [5] и равное $\sigma_{РП}(Re) = 2614$ мДж/м², так как авторы указали чистоту и погрешности измерений, в работе [6] данные важные аспекты, влияющие на результат эксперимента, не приведены.

В связи с отсутствием в литературе экспериментальных данных о поверхностной энергии твердого рения используется соотношение Л.М. Шербакова, согласно которому при переходе жидкости в твердое состояние поверхностная энергия в среднем увеличивается на 7%, т.е.

$$\sigma_{ТП}(Re) = 1.07\sigma_{РП}(Re). \quad (1)$$

Подставляя в (1) значение $\sigma_{РП}(Re)$, получим $\sigma_{ТП}(Re) = 2797$ мДж/м² в точке плавления.

В литературе отсутствуют не только данные о поверхностной энергии рения $\sigma_{ТП}$, но и о температурном коэффициенте поверхностной энергии твердого рения $d\sigma_{ТП}(Re)/dT$. Поэтому здесь используется теоретически вычисленное значение температурного коэффициента для жидкого ре-

Таблица 1. Результаты вычислений $\sigma_{ТЖ}$ в системе W–Sn в зависимости от температуры

T, K	$\sigma_{РП}, \text{мДж/м}^2$	$\theta, \text{град}$	$\sigma_{ТП}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{ТЖ}, \text{мДж/м}^2$	$W_A, \text{мДж/м}^2$
573	533	141	3196	3610	119
873	518	125	3145	3442	221
1073	507	47	3111	2765	853
1173	502	32	3094	2668	928
1273	497	18	3077	2604	970
1373	492	17	3066	2590	962

ния $d\sigma_{РП}(\text{Re})/dT = -0.18 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ К})$ [7]. Возможность применения величины температурного коэффициента, полученной для жидкого рения без какой-либо поправки к твердому состоянию рения, объясняется следующим обстоятельством. Как известно, температурный коэффициент поверхностной энергии в основном определяется термическим коэффициентом линейного расширения α_p . Как отмечает автор работы [7] С.Н. Задумкин, при расчете $d\sigma_{РП}/dT$ по выведенной им формуле особенно для тугоплавких металлов, в том числе для рения, он брал α_p не для жидкого состояния, а для твердого из-за отсутствия экспериментальных значений для первого. Исходя из данных соображений в первом приближении, по видимому, можно записать следующее соотношение:

$$d\sigma_{ТП}(\text{Re})/dT = -0.18 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ К}).$$

В качестве примера проведем расчет межфазной энергии при температуре 573 К, при которой измерен краевой угол жидкого олова на поверхности твердого вольфрама. При этой температуре авторы работы [1] получили $\theta = 141^\circ$.

Выражение для нахождения поверхностной энергии твердого вольфрама при температуре измерения краевого угла выглядит так

$$\sigma_{ТП}(\text{W}) = \sigma_{ТП}(\text{пл}) + (T_{\text{пл}} - T_{\text{изм}})\Delta\sigma_{ТП}/\Delta T. \quad (2)$$

Здесь учтено, что при понижении температуры поверхностная энергия растет.

Подставляя в (2) численные значения величин, получим

$$\begin{aligned} \sigma_{ТП}(\text{W}) &= \\ &= 2670 + (3668 - 573) \times 0.17 = 3196 \text{ мДж/м}^2. \end{aligned}$$

Далее поверхностную энергию жидкого олова также приводим к температуре измерения угла θ :

$$\sigma_{РП}(\text{Sn}) = \sigma_{РП}(\text{пл}) - (d\sigma_{РП}/dT)(T_{\text{изм}} - T_{\text{пл}}).$$

Подставив численные значения величин, получим [4]

$$\sigma_{ТП}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(573 - 505) = 533 \text{ мДж/м}^2.$$

Для расчета межфазной энергии между вольфрамом и жидким оловом используется уравнение Юнга

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТП} - \sigma_{РП}\cos\theta. \quad (3)$$

Подставляя в (3) численные значения величин, имеем

$$\sigma_{ТЖ}(\text{W–Sn}) = 3196 + 533 \times 0.777 = 3610 \text{ мДж/м}^2.$$

Работу адгезии можно вычислить с помощью двух тождественных формул:

$$W_{A1} = \sigma_{ТП} + \sigma_{РП} - \sigma_{ТЖ}, \quad (4)$$

$$W_{A2} = \sigma_{РП}(1 + \cos\theta). \quad (5)$$

Рассчитывая работу адгезии по формуле (5), получаем $W_{A2} = 533(1 + 0.777) = 119 \text{ мДж/м}^2$. Подставив в (4) найденные выше величины, можно убедиться, что $W_{A1} = 119 \text{ мДж/м}^2$.

По такой же схеме проведены расчеты $\sigma_{ТЖ}$ и W_A для системы Re–Sn в зависимости от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и 2 приведены вычисленные значения межфазных энергий систем W–Sn и Re–Sn при разных температурах, при которых измерены краевые углы θ . При краевом угле, большем $\pi/2$, межфазная энергия больше поверхностной энергии и твердого, и жидкого металлов, взятых в отдельности, но сумма каждой пары величин всегда больше третьей величины. В то же время разность каждой пары величин всегда меньше третьей величины. Последние условия могут служить критерием правильности полученных экспериментальных характеристик или теоретически вычисленных величин.

Если полученные результаты противоречат этим двум условиям, то это будет свидетельствовать об ошибочности таких данных.

Критерии, о которых идет речь при обсуждении результатов расчетов межфазных характеристик, приведенных в таблицах, являются строго установленными и общепризнанными фактами. В частности, эти критерии вытекают из нера-

Таблица 2. Результаты вычислений $\sigma_{ТЖ}$ в системе Re–Sn в зависимости от температуры

T, K	$\sigma_{РП}, \text{мДж/м}^2$	$\theta, \text{град}$	$\sigma_{ТП}, \text{мДж/м}^2$	$\sigma_{ТЖ}, \text{мДж/м}^2$	$W_A, \text{мДж/м}^2$
773	523	139	3279	3674	128
1073	507	87	3225	3198	534
1173	502	85	3207	3163	546
1273	497	75	3189	3060	626

венств, выражающих условия равновесия трех фаз на линии взаимного контакта (треугольник Неймана).

Приведенные в табл. 1 и 2 вычисленные результаты полностью отвечают этим условиям и не противоречат им.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует отметить, что прямого метода измерения межфазной энергии не существует. Между тем она определяет краевой угол на границе твердой фазы с расплавом. Последняя величина, как уже отмечалось, определяет прочность при пайке, сварке, жидкофазном спекании и т.д.

Расчеты показывают, что работа адгезии олова к вольфраму достигает максимального значения, равного 970 мДж/м^2 при температуре 1273 К . В системе Re–Sn соответствующая работа адгезии при той же температуре равна 626 мДж/м^2 , что в 1.5 раза меньше, чем в системе W–Sn. Таким образом, систему W–Sn можно рекомендовать для получения прочной связи при изготовлении различных деталей машин и механизмов, а также при изготовлении электронных приборов.

Смачивание тугоплавких металлов (вольфрама и рения) оловом и другими легкоплавкими металлами, не вступающими с ними в химическое взаимодействие, наблюдается только после удаления оксидных пленок с поверхности подложки. Последнее достигается либо повышением темпе-

ратуры, либо применением различных химикатов, растворяющих оксиды (флюсы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жемчужина Е.А., Казакевич З.А., Загонкин В.С., Натапова Р.И. Смачивание тугоплавких металлов и их сплавов металлическими расплавами // Электровакуумная техника. 1971. № 53. С. 34.
2. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шибзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Междунар. и междисциплинарного симпозиума “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–Шепси. 2018. Вып. 8. С. 5.
3. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. Т. 1, 2. 1656 с.
4. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). М.: Металлургия, 1981. 208 с.
5. Марценюк П.С., Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Определение плотности и удельной свободной поверхностной энергии жидкого рения. В кн.: Физическая химия границ раздела, контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1974. С. 68.
6. Allen B.C. The Surface Tension of Liquid Transition Metals at Their Melting Points // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. 1963. V. 227. P. 1175.
7. Задумкин С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965. С. 12.