

СМАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ ЖИДКИМИ ОЛОВОМ, СВИНЦОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

© 2019 М. П. Дохов¹, М. Н. Кокоева¹, Э. Х. Шериева²✉

¹Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В. М. Кокова
пр. Ленина, 1«В», 360030 Нальчик, Российская Федерация

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова
ул. Чернышевского, 173, 360004 Нальчик, Российская Федерация

Аннотация. В статье по известным в литературе экспериментальным значениям краевых углов и поверхностных энергий твердых и жидких металлов рассчитаны межфазные энергии границ раздела между твердыми и жидкими металлами. В настоящее время при вычислении величин межфазных энергий появилась возможность учета температурного фактора для многих твердо-жидких металлических систем. Показано, что при $\theta_0 = \pi/2$ межфазная энергия σ_{SL} в исследованных системах меньше, чем поверхностная энергия твердых металлов σ_{SV} .

Ключевые слова: краевой угол, поверхностная энергия, межфазная энергия, олово, свинец, железо, медь.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиями отечественных и зарубежных ученых к настоящему времени измерены удельные поверхностные свободные энергии почти всех чистых металлов в жидком состоянии σ_{LV} [1–3].

Что касается поверхностной энергии металлов в твердом состоянии, то до недавнего времени были измерены σ_{SV} только для ограниченного их количества, которые не отличались достаточной степенью точности. Поэтому в науке о межфазных явлениях сложилось парадоксальное положение, при котором не было возможности провести расчет межфазной энергии σ_{SL} , используя уравнение Юнга. В связи с этим в литературе накоплен большой объем работ, в которых вычислялись только разности между поверхностной энергией металла в твердом состоянии и межфазной энергией на границе твердый металл-расплав другого металла.

Следует отметить, что прямого метода измерения этой величины не существует. Между тем, она определяет краевой угол θ_0 в равновесных системах и контактный угол θ в неравновесных системах. Последние величины необходимы при жидкофазном спекании, пайке, сварке и т. д.

В настоящее время появилась возможность её вычислить как отдельную величину, так как

✉ Шериева Эльвира Хусеновна, e-mail: teuva.ella@mail.ru

уже измерены поверхностные энергии многих металлов в твердом состоянии σ_{SV} и их температурные коэффициенты $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T$. Эти данные σ_{SV} , многие из которых получены усовершенствованным компенсационным методом «нулевой ползучести», обобщены в работе [4].

Целью настоящей статьи является попытаться частично восполнить этот пробел и вычислить межфазные энергии в указанных выше системах.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В работе Т. В. Захаровой [5] были измерены равновесные краевые углы θ_0 , образуемые жидкими оловом и свинцом на поверхностях твердых железа и меди.

Углы смачивания железа оловом и свинцом при температуре 623 К по её данным равны 43 и 48° соответственно. Углы смачивания меди оловом и свинцом при той же температуре равны 20 и 34°.

Для жидких олова и свинца ею получены эмпирические уравнения, выражающие поверхностные натяжения в зависимости от температуры:

$$\sigma_{LV}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(T - 505), \quad (1)$$

$$\sigma_{LV}(\text{Pb}) = 455 - 0.085(T - 608). \quad (2)$$

В связи с тем, что температура плавления свинца равна не 608 К, а 601 К, то мы ввели в уравнение (2) поправку 1 мДж/м².



При низких температурах железо имеет гра-
нецентрированную кубическую структуру, поэ-
тому из двух экспериментальных значений ве-
личин поверхностных энергий твердого железа,
приведенных в работе [4], мы выбрали γ -Fe для
которого $\sigma_{SV} = 2170 \text{ мДж/м}^2$ при T_m (T_m – темпе-
ратура плавления). Поскольку в литературе отсут-
ствует экспериментально измеренное значение
величины температурного коэффициента по-
верхностной энергии твердого железа $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T$,
то мы воспользовались полуэмпирическим зна-
чением этой величины, полученной нами в ра-
боте [6]: $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T = 0.3333 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$.

Для меди $\sigma_{SV} = 1760 \text{ мДж/м}^2$ при температуре
плавления, а $\Delta\sigma_{SV} / \Delta T = 0.50 \text{ мДж/(м}^2 \cdot \text{К)}$. Темпе-
ратуры плавления железа и меди взяты из [7] и рав-
ны: $T_m(\text{Fe}) = 1809 \text{ К}$, $T_m(\text{Cu}) = 1356 \text{ К}$. Температуры
измерения равновесных краевых углов T_{ms} (T_{ms} –
температура измерения) приведены в табл. 1.

В качестве примера проведем процедуру
расчета поверхностной энергии твердого желе-
за при температуре, при которой автор диссер-
тации измерила равновесный краевой угол θ_0 ,
образуемый оловом на поверхности железа. Пе-
ревод поверхностной энергии твердого железа
к той температуре, при которой измерен кра-
евой угол, осуществим по формуле:

$$\sigma_{SV}(\text{Fe}) = 2170 + (T_{пл} - T_{изм}) \frac{\Delta\sigma_{SV}}{\Delta T}. \quad (3)$$

Подставляя в (3) численные значения вели-
чин, получим:

$$\sigma_{SV}(\text{Fe}) = 2170 + (1809 - 623) \cdot 0.3333 = 2565 \text{ мДж/м}^2. \quad (4)$$

Знак плюс в (3) и (4) означает, что при умень-
шении температуры σ_{SV} растет.

Для вычисления σ_{SL} воспользуемся уравне-
нием Юнга:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} \cos\theta. \quad (5)$$

Для подстановки в формулу (5) σ_{LV} также не-
обходимо привести к температуре, при которой
измерен краевой угол. Для этого воспользуемся
уравнением (1):

$$\sigma_{LV}(\text{Sn}) = 537 - 0.052(623 - 505) = 537 - 118 \cdot 0.052 = 531 \text{ мДж/м}^2. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) и учитывая формулу (4)
имеем:

$$\sigma_{SL} = 2565 - 531 \cos 43^\circ = 2565 - 531 \cdot 0.7314 = 2177 \text{ мДж/м}^2. \quad (7)$$

В связи с тем, что краевые углы автором [5]
измерены при низких температурах, то влия-
нием паров жидких металлов на поверхнос-
тную энергию твердого металла можно пре-
небречь. Тем не менее, считаем необходимым
дальнейшее исследование по выяснению воз-
действия паров жидких металлов на поверх-
ностные и межфазные характеристики твёр-
до-жидких контактирующих металлических
систем.

Работу адгезии расплава W_A можно вычис-
лить с помощью одного из двух тождественных
выражений:

$$W_{A_1} = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL}, \quad (8)$$

$$W_{A_2} = \sigma_{LV} (1 + \cos\theta_0). \quad (9)$$

Подставляя численные значения величин в (8)
или (9), например, в (8), получим:

$$W_{A_1} = [2565 + 531 - 2171] \text{ мДж/м}^2 = 919 \text{ мДж/м}^2.$$

Как отмечено, в автореферате гистерезис
краевого угла в системе Fe–Sn не наблюдался, и
растворимость железа в олове была малой.

Отметим, что во всех изученных системах,
результаты округлены до целых чисел.

По такой же схеме проведены расчеты и для
других систем. Результаты вычислений пред-
ставлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчетов межфазных энергий твердых железа и меди жидкими оловом и свинцом в зависимости от температуры.

[Table 1. Results of calculations of interfacial energies of solid iron and copper by liquid tin and lead depending on temperature]

System	T, K	θ , °	σ_{SV} , мДж/м ²	σ_{LV} , мДж/м ²	σ_{SL} , мДж/м ²	W_A , мДж/м ²
Fe–Sn	623	43	2565	531	2177	919
Fe–Pb	623	48	2565	454	2261	758
Fe–Pb	1023	48	2432	420	2151	701
Cu–Sn	573	20	2152	533	1651	1034
Cu–Sn	623	20	2126	531	1627	1030
Cu–Sn	723	20	2076	526	1582	1020
Cu–Sn	873	0	2002	518	1484	1036
Cu–Pb	623	34	2126	454	1750	830
Cu–Pb	873	34	2002	433	1643	792

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При составлении табл. 1 нами учитывались, высказанные в автореферате диссертации положения [5]:

1. Краевой угол θ_0 свинца к меди при всех температурах составлял $\theta_0 = 34^\circ$.

2. В системе медь–олово краевой угол не изменялся до 723 К, а затем θ уменьшался до нуля, то есть $\theta_0 = 0^\circ$.

3. При нагревании систем Fe–Sn и Fe–Pb краевые углы снижались сравнительно слабо, а при последующем охлаждении возвращались к исходным значениям только у свинца, который не образует с железом растворов и химических соединений. По этой причине расчеты σ_{SL} при температуре 1023 К проведены только для свинца с железом. При высоких температурах в системе Fe–Sn образовывались интерметаллиды, поэтому расчеты с последней системой не проводились.

4. Отметим, что наши расчеты проводились без учета возможного изменения σ_{SV} подложек под действием расплавов.

В литературе нередко появляется утверждение о том, что уравнение Юнга, связывающее межфазную энергию с поверхностной энергией твердого тела, расплава и угла смачивания, неприменимо для расчета межфазной энергии твердо-жидких систем, так как в этом уравнении не учитывается вертикальная составляющая вектора движущей силы. В частности, также утверждается, что оно не содержит упругих констант твердого тела [8]. Действительно, это так. Однако нужно иметь в виду, что речь идет об абсолютно твердом теле и термодинамическом равновесии трёхфазной системы. Если соблюдать последние условия, то уравнение Юнга вполне применимо и не только в области, где угол смачивания больше 90° , но и для систем, в которых равновесный краевой угол меньше девяноста градусов.

Из табл. 1 следует, что межфазные энергии σ_{SL} всех изученных систем меньше, чем σ_{SV} при всех температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые применено уравнение Юнга непосредственно без каких-либо косвенных вычислений для определения межфазной энергии на границе раздела твердая фаза одного более тугоплавкого металла с жидкой фазой другого легкоплавкого металла.

Показано, что при $\theta_0 < \frac{\pi}{2}$ межфазная энергия всегда меньше, чем поверхностная энергия твердой подложки. Показано также, что при контакте высокоэнергетических твердых металлов с низкоэнергетическими жидкостями низкое значение величины краевого угла не гарантирует низкое значение межфазной энергии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allen B. C. *In liquid metals: Chemistry and physics* / Ed. by S.Z. Beer. Marcel Dekker, New York, 1972, pp. 3–161.
2. Ниженко В. И., Флока Л. И. *Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы)*. М.: Metallurgia, 1981, 208 с.
3. Попель С. И. *Поверхностные явления в расплавах*. М.: Metallurgia, 1994, 432 с.
4. Хоконов Х. Б., Таова Т. М., Шебзухова И. Г., Кумыков В. К., Алчагиров Б. Б. Поверхностная энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии. *Труды международного и междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*, 16–21 сентября 2018 г., Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – Шепси, 2018, В. 8, с. 5–20.
5. Захарова Т. В. Растекание расплавов (Pb–Sn и Zn) по поверхности твердых металлов и адгезия фаз. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. Свердловск, 1973. 23 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/reCORD/01007087710>
6. Дохов М. П., Кокоева М. Н. Межфазные энергии расплавленных хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на границе с твердым железом // *Международный научный журнал. Инновационная наука*, 2018(6), с. 23–28. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35125318>
7. *Энциклопедия неорганических материалов*. В 2 т. / Ред. коллегия: Федорченко И. М. (отв. ред.) и др. Киев: Укр. сов. энциклопедия, 1977, т. 1, 840 с, т. 2, 816 с.
8. Новосадов В. С., Хоконов Х. Б. Движущие силы и коэффициент растекания в неравновесных условиях смачивания. *Труды международного и междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*, 16–21 сентября 2014 г., Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – пос. Южный, 2014, В.4, с. 207–212.

UDC 532.614.2

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1152

Received 12.07.2019

Accepted 15.08.2019

THE WETTABILITY OF SOLIDS IRON AND COPPER BY LIQUIDS STANNUM, PLUMBUM AND CALCULATION INTERFACIAL ENERGIES

© 2019 M. P. Dokhov¹, M. N. Kokoeva¹, E. Kh. Sherieva²✉

¹Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova

1 «V», Lenina ave., 360030 Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic

²Kabardino-Balkarian State University named after Kh. M. Berbekova

173, Chernyshevskogo str., 360004 Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic

Abstract

Object. Until recently, due to the absence of many solid metal experimental values of the surface energy σ_{sv} and the temperature coefficient $\Delta\sigma_{sv} / \Delta T$ not possible to bring the computed values of interfacial energy σ_{sl} of the same temperature at which measurements were made of the contact angle, which naturally negatively influence in the results of calculations of interfacial energies. At the present time by their calculation them will be able to account the temperature factor for many solid-liquid metal systems.

Purpose. The purpose of this paper is calculating interfacial energy between melting metal and another solid metal. The interfacial energy of iron, copper on the boundary with meltings stannum, plumbum is calculated. It is showed that if the wetting angles more than ninety degrees, it then the interfacial energy is more than surface energy of a solid body. In case, when boundary angle is smaller ninety degrees then the interfacial energy less than the surface energy of solid body.

Method and Methodology. According to the literature, data know experimental values of contact angles formed by liquid tin, lead on the surfaces of solid iron, and copper their interfacial energy calculated. For calculations, we used the Young's equation relating interfacial energy with the surface energies of the solid, the liquid and the cosine of the contact angle.

Results. It is showed that if the take in to account the temperature at which it the makes a significant is measured, contributes to the of a significant contribution in the interfacial energy.

Conclusions. In conclusion, it should be noted that our method of calculation can be also adapted to the investigations of other solid-melt system.

Keywords: boundary angle, surface energy, interfacial energy, stannum, plumbum, iron, copper.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Allen B. C. *In liquid metals: Chemistry and physics* / Ed. by S.Z. Beer. Marcel Dekker, New York, 1972, pp. 3–161.

2. Nizenko V. I. Floka L. I. *Poverkhnostnoe natyazhenie zhidkikh metallov i splavov (odno- i dvukhkomponentnye sistemy)* [Surface tension of liquid metals and alloys (one - and two-component systems)]. Moscow, Metallurgy Publ., 1981, 208 p. (in Russ.)

✉ Sherievae Elvira Kh., mail: teuva.ella@mail.ru

3. Popel S. I. *Poverkhnostnoe yavleniya v rasplavakh* [Surface phenomena in melts]. Moscow, Metallurgy Publ., 1994, 432 p. (in Russ.)

4. Khokonov H. B., Taova T. M., Shebzukhova I. G., Kумыков V. K., Alchagirov B. B. *Poverkhnostnye energiya i natyazhenie metallov i dvoynykh metallicheskikh splavov v tverdom sostoyanii*. [Surface energy and tension of metals and double metal alloys in solid state]. *Proceedings of the international and interdisciplinary Symposium "Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions"*, September 16–21, Nalchik – Rostov-on-don – Grozny – Shepsi. 2018, v. 8, pp. 5–20. (in Russ.)

5. Zakharova T. V. *Rastekanie rasplavov (Pb–Sn i Zn) po poverkhnosti tverdykh metallov i adgeziya faz* [Melt Spreading (Pb–Sn and Zn) over the surface of

solid metals and phase adhesion]. Cand. sci. diss. (abstract) Sverdlovsk, 1973, 23 с. URL: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007087710>

6. Dokhov M. P., Kokoeva M. N. Mezhfaznye energii rasplavlennykh khloridov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov na granitse s tverdym zhelezom [Interfacial energies of molten chlorides of alkali and alkaline earth metals on the border with solid iron], *International Scientific Journal Innovative Science*, 2018(6), pp. 23–28. URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=35125318> (in Russ.)

7. *Entsiklopediya neorganicheskikh materialov* [Encyclopedia of inorganic materials]. In 2 vol. / Fedor-

chenko I.M. (ed.) and others. Ukrainian Soviet Encyclopedia. Kiev, 1977, v. 1, 840 p., v. 2, 816 p. (in Russ.)

8. Novosadov V. S., Khokonov Kh. B. Dvizhushchie sily i koeffitsient rastekaniya v neravnovesnykh usloviyakh smachivaniya [Driving forces and spreading coefficient in non-equilibrium wetting conditions]. *Proceedings of the international and interdisciplinary symposium "Physics of surface phenomena, phase boundaries and phase transitions"*, September 16–21, 2014, Nalchik – Rostov-on-Don – Grozny – pos. South, 2014, Vol. 4, pp. 207–212. (in Russ.)

Дохов Магомед Пашевич – д. т. н., профессор кафедры технической механики и физики, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика; ORCID-0000-0002-3224-9850.

Кокоева Муза Нургалиевна – старший преподаватель кафедры технической механики и физики, Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика.

Шериева Эльвира Хусеновна – соискатель кафедры теоретической и экспериментальной физики Института физики и математики, Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Российская Федерация, Кабардино-Балкарская Республика; e-mail: teuva.ella@mail.ru. ORCID-0000-0002-9350-9310.

Dokhov Magomed P. - Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Department of Technical Mechanics and Physics, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic; ORCID-0000-0002-3224-9850.

Kokoeva Muza N. – Senior Lecturer of the Department of Technical Mechanics and Physics, Kabardino-Balkarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic.

Sherieva Elvira Kh. – PhD student of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Institute of Physics and Mathematics, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova, Nalchik, Russian Federation, Kabardino-Balkarian Republic; e-mail: teuva.ella@mail.ru. ORCID-0000-0002-9350-9310.