

01;03;05.03

О МЕЖФАЗНОЙ ЭНЕРГИИ ТВЕРДОЕ ТЕЛО-РАСПЛАВ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© М.П. Дозов

Полученная ранее формула для расчета удельной свободной поверхностной энергии однокомпонентных твердых тел распространена на случай контакта расплава легкоплавкого металла с твердым тугоплавким металлом. Дано объяснение расхождению между вычисленными и экспериментальными данными.

Расчету межфазной энергии на границе контакта разнородных металлов посвящен ряд работ [1,2].

В настоящей работе применен термодинамический метод, разработанный нами для системы твердое тело-собственный расплав, к расчету межфазной энергии твердое тело (А) — расплав тела (В), $\sigma_{A/B}$.

В [3] нами получена формула для расчета поверхностной энергии однокомпонентного твердого тела на границе с собственным насыщенным паром:

$$\sigma_{ТП(A)} = \sigma_{ЖП(A)} \left[\left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)^{1/3} + \cos \theta \right], \quad (1)$$

где $\sigma_{ЖП(A)}$ — поверхностная энергия расплава, из которого возникло твердое тело; θ — угол смачивания твердого тела собственным расплавом.

Сравним выражение (1) с уравнением Юнга для случая контакта тугоплавкого вещества с расплавом легкоплавкого вещества

$$\sigma_{A/B} = \sigma_{ТП(A)} - \sigma_{ЖП(B)} \cos \theta_1. \quad (2)$$

Здесь $\sigma_{A/B}$ — межфазная энергия твердого тела (А) на границе с расплавом тела (В); $\sigma_{ТП(A)}$ — поверхностная энергия твердого тела (А), определяемая формулой (1); $\sigma_{ЖП(B)}$ — поверхностная энергия жидкости (В); θ_1 — контактный угол в случае неравновесных систем и краевой угол — в случае термодинамического равновесия между твердым телом (А) и расплавом (В).

Межфазные энергии некоторых твердых металлов на границе с расплавами легкоплавких металлов (мДж/м²)

Твердый металл	Fe	Ni			Cu			Ag
$\sigma_{\text{ТП(А)}}$	2012	1947			1482			1001
Жидкий металл	Sn	Sn	Pb	Cd	Sn	Pb	Cd	Bi
$\sigma'_{\text{ТП(А)}}$	2664	2557	2510	2513	1908	1860	1864	1277
$\sigma_{\text{ЖП(В)}}$	544	544	468	642	544	468	642	382
θ_1 , град	72	48	40	9	31	27	13	30
$\sigma_{\text{ЖП(В)}} \cos \theta_1$	168	364	358	634	466	417	625	331
$\sigma_{\text{А/В}}$	2496	2193	2152	1879	1442	1443	1239	946
$\sigma_{\text{А/В}}$ (эксп.)	640	470	540	280	200	180	140	250

Подставляя (1) в (2), получим:

$$\sigma_{\text{А/В}} = \sigma_{\text{ЖП(А)}} \left[\left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)^{1/3} + \cos \theta \right] - \sigma_{\text{ЖП(В)}} \cos \theta_1. \quad (3)$$

Поскольку формула (1) определяет поверхностную энергию однокомпонентного твердого тела в тройной точке, при расчете $\sigma_{\text{А/В}}$ по формуле (3) поверхностную энергию $\sigma_{\text{ТП(А)}}$ необходимо привести к температуре, при которой измерен угол смачивания данного твердого тела расплавом другого тела, $\sigma'_{\text{ТП(А)}}$.

В порядке проверки правильности формулы (3) в таблице приведены результаты расчетов $\sigma_{\text{А/В}}$ некоторых тугоплавких металлов в контакте с жидкими легкоплавкими металлами.

Поверхностные энергии жидких Fe, Ni, Cu, Ag при температурах плавления металлов взяты из [4-6] и приняты равными: 1860, 1800, 1370, 926 мДж/м² соответственно.

Углы смачивания тугоплавких металлов собственными расплавами рассчитаны нами в [7] и оказались для всех перечисленных металлов одинаковыми и равными $\theta = 21^\circ$. Углы смачивания легкоплавких металлов и их поверхностные энергии в жидком состоянии заимствованы из [6]. Для пересчета поверхностной энергии твердого металла к температуре, при которой измерены краевые углы смачивания, использованы данные температурного коэффициента

поверхностной энергии твердого металла, приведенные в [8]. Для железа, никеля и меди $\frac{d\sigma_m}{dT} = -0.5 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}$, а для серебра $\frac{d\sigma_{\text{тп}}}{dT} = -0.4 \text{ мДж/м}^2 \cdot \text{К}$.

Из таблицы видно, что вычисленные нами значения $\sigma_{A/B}$ примерно на полпорядка выше, чем экспериментальные значения $\sigma_{A/B}$ (эксп.). Такое несовпадение расчетных данных с экспериментальными, на наш взгляд, объясняется тем, что $\sigma_{A/B}$, найденные в работе [6], сильно занижены. Покажем это на примере системы Fe-Sn.

Поверхностная энергия жидкого железа по экспериментальным данным равна 1860 мДж/м^2 . Поверхностная энергия твердого железа при температуре плавления всегда больше поверхностной энергии расплавленного железа при температуре кристаллизации. Если учесть, что краевой угол жидкого олова на твердом железе измерен при температуре $T \sim 600 \text{ К}$, поверхностная энергия твердого железа при этой температуре еще больше, чем при температуре плавления.

При $\theta < \frac{\pi}{2}$, как следует из уравнения Юнга, $\sigma_{A/B}$ будет равняться разности поверхностной энергии твердого железа и произведения поверхностной энергии жидкого олова на косинус краевого угла. Эта разность не равна 640 мДж/м^2 , как в работе [6], а равна 2496 мДж/м^2 , как показано в таблице. Правда, автор работы [6] утверждает, что под действием паровой фазы расплава поверхностная энергия подложки уменьшается. Однако в работе нет разъяснений механизма столь глубокого уменьшения поверхностной энергии под воздействием паровой фазы расплава. В теоретических расчетах не представляется возможным учет такого уменьшения поверхностной энергии твердого тела.

Аналогичное объяснение справедливо и для других рассмотренных нами металлических систем.

В заключение отметим, что несмотря на некоторые неудобства, связанные с необходимостью знания температурного коэффициента поверхностной энергии твердого тела, предлагаемый нами метод расчета отличается простотой и надежностью.

Список литературы

- [1] Карашаев А.А., Задумкин С.Н. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб-Балк. книжн. изд-во, 1965. С. 79–84.
- [2] Miedema A.R., Broeder F.J.A. // Z. Metallkunde. 1979. Bd. 70. H. 1. S. 1–20.
- [3] Дюхов М.П. // ЖФХ. 1981. Т. 55. N 5. С. 1324–1327.
- [4] Kumikov V.K., Khokonov Kh. B. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 3. P. 1346–1350.

- [5] *Ниженко В.И., Флока Л.И.* // Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Metallurgy, 1981. 208 с.
- [6] *Taylor J.W.* J. Nuclear Energy. 1955. V. 2. N 1. P. 15-30.
- [7] *Дохов М.П.* // Металлы. 1994. N 2. С. 16-21.
- [8] *Хоконов Х.Б.*, // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190-261.

Кабардино-Балкарская
государственная
сельскохозяйственная академия
Нальчик

Поступило в Редакцию
13 февраля 1996 г.

