

УДК 532.614

## СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ ЖИДКИМИ ОКСИДАМИ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2023 г. М. П. Дохов\*

Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, г. Нальчик, Россия

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

Поступило в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принято к публикации 11.05.2023 г.

С использованием имеющихся в литературе экспериментальных данных о краевых углах смачивания некоторых тугоплавких металлов расплавами оксидов выполнены расчеты их межфазных значений при определенных температурах. В связи с тем, что поверхностные энергии твердых металлов измерены при температурах, отличных от их температур плавления, эти значения приведены к температурам измерений краевых углов, чтобы добиться возможности применения уравнений Юнга.

DOI: 10.31857/S0040364423040038

### ВВЕДЕНИЕ

Переходные металлы – вольфрам, молибден, ниобий, тантал и другие – являются стойкими в агрессивных средах и обладают высокими прочностными характеристиками. Они широко используются в промышленном производстве как легирующие элементы в сплавах для улучшения физико-механических свойств.

Несмотря на перечисленные характеристики, свойства некоторых металлов неизвестны или малоизучены, в частности, недостаточно исследованы поверхностные явления, происходящие в них.

Целью настоящей работы является расчет межфазной энергии границы раздела твердый металл–расплав оксида и поверхностной энергии этих металлов на границе с паром некоторых жидких оксидов.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ МЕЖФАЗНЫХ ВЕЛИЧИН

В работе [1] измерены краевые углы  $\Theta$ , образуемые некоторыми жидкими оксидами на поверхностях вышеперечисленных твердых переходных металлов.

В данной работе в расчетах использованы значения поверхностных энергий жидких оксидов  $\sigma_{LV}$  (расплав–пар), измеренных в [2, 3].

Значения поверхностных энергий твердых тугоплавких металлов  $\sigma_{SV}$  и температурные коэффициенты  $d\sigma_{SV}/dT$  поверхностной энергии твердых металлов взяты из [4].

Температуры плавления  $T_{\text{melt}}$  твердых металлов и результаты измерений  $T_{\text{meas}}$  краевых углов

кислородсодержащих тугоплавких жидких оксидов приводятся в [5] и [1] соответственно.

Прежде чем приступить к расчетам межфазных характеристик, поверхностные энергии твердых металлов и жидких оксидов необходимо привести к температурам, при которых измерены краевые углы.

Например, приведем к температуре измерения краевого угла систему вольфрам–оксид бериллия. Для этого возьмем значения поверхностной энергии твердого вольфрама при температуре плавления  $\sigma_{SV}(W)$  и его температурный коэффициент  $d\sigma_{LV}/dT$  из [4], равные 2653 мДж/м<sup>2</sup> и –0.17 мДж/(м<sup>2</sup> К) соответственно.

Составим следующее эмпирическое соотношение:

$$\sigma_{SV}(W) = \sigma_{SV}(T_{\text{melt}}) + (T_{\text{melt}} - T_{\text{meas}})d\sigma_{SV}/dT. \quad (1)$$

Подставляя в (1) численные значения величин, получаем

$$\sigma_{SV}(W) = 2653 + (3668 - 2855) \times 0.17 = 2791. \quad (2)$$

Здесь 3668 и 2855 К – температуры плавления вольфрама и измерения краевого угла, образуемого жидким оксидом бериллия на поверхности вольфрама. Далее используется уравнение Юнга для косинуса краевого угла при  $\Theta = 0^\circ$ , записанное в виде

$$\sigma_{SL}(W-\text{BeO}) = \sigma_{SV}(\text{meas}) - \sigma_{LV}. \quad (3)$$

Данные вычисления носят стандартный характер, поэтому можно считать, что формула (3) правомочна.

Затем поверхностная энергия жидкого оксида бериллия приводится к температуре измерения краевого угла, т.е. к 2855 К:

$$\sigma_{LV}(\text{BeO}) = \sigma_{LV}(\text{melt}) - (T_{\text{meas}} - T_{\text{melt}})d\sigma_{LV}/dT. \quad (4)$$

Подставляя в (4) численные значения величин, получаем

$$\sigma_{LV}(\text{BeO}) = 415 - (2855 - 2823) \times 0.25 = 407. \quad (5)$$

Теперь вычислим  $\sigma_{SL}(\text{W-BeO})$ , считая  $\cos\Theta = 1$ :

$$\sigma_{SL}(\text{W-BeO}) = 2791 - 407 = 2384.$$

Значение  $d\sigma_{LV}/dT$  взято из [6]. Заметим, что при расчетах по формулам (2), (5) знаки перед скобками правильно поставлены.

Работа адгезии жидкого оксида бериллия к вольфраму вычисляется двумя тождественными выражениями Дюпре–Юнга:

$$W_{A1} = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (6)$$

$$W_{A2} = \sigma_{LV}(1 + \cos\Theta). \quad (7)$$

Подставляя в (6) полученные значения межфазных энергий, имеем

$$W_{A1} = 407 + 2791 - 2384 = 814.$$

Подставив в (7) вместо  $\cos\Theta = 1$ ,  $\sigma_{LV} = 407$  и вычислив  $W_{A2}$ , убеждаемся, что результат совпадает с  $W_{A1}$ , т.е. 814 мДж/м<sup>2</sup>.

По такой же схеме выполнены расчеты и для остальных систем. Полученные результаты представлены в таблице, там же приведены значения поверхностных и межфазных энергий при температурах измерений краевых углов.

Углы смачивания твердых переходных металлов жидкими оксидами и рассчитанные значения величин межфазных характеристик

Жидкий оксид	Твердый металл	$T_{\text{meas}}$ , К	$T_{\text{melt}}$ , К	$\Theta$ , град	$\sigma_{LV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SV}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{SL}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_{A1}$ , мДж/м <sup>2</sup>
BeO	Mo	2855	2893	—	407	2667	—	—
	W	2855	3668	0	407	2791	2384	814
	Nb	2855	2741	—	407	2171	—	—
	Ta	2855	3269	0	407	2720	2313	814
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	2325	2893	15	570	2762	2211	1121
	W	2325	3668	7	570	2881	2315	1136
	Nb	2325	2741	40	570	2026	1589	1007
	Ta	2325	3269	30	570	2720	2226	1064
TiO <sub>2</sub>	Mo	2075	2893	0	380	2807	2427	760
	W	2075	3668	0	380	2924	2544	760
	Nb	2075	2741	0	380	2068	1688	760
	Ta	2075	3269	0	380	2762	2382	760
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	2105	2893	0	280	2802	2522	560
	W	2105	3668	0	280	2919	2639	560
	Nb	2105	2741	6	280	2208	1930	558
	Ta	2105	3269	6	280	2848	2570	558
WO <sub>3</sub>	Mo	1765	2893	0	100	2863	2763	200
	W	1765	3668	0	100	2977	2877	200
	Nb	1765	2741	0	100	2266	2166	200
	Ta	1765	3269	0	100	2906	2806	200
MoO <sub>3</sub>	Mo	1100	2893	0	70	2983	2913	140
	W	1100	3668	0	70	3090	3020	140
	Nb	1100	2741	0	70	2379	2309	140
	Ta	1100	3269	10	70	3019	2950	139
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mo	975	2873	0	90	3005	2915	180
	W	975	3668	0	90	3111	3021	180
	Nb	975	2741	0	90	2400	2310	180
	Ta	975	3269	0	90	3040	2950	180

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В литературе имеются рассчитанные значения межфазных энергий границ раздела четырех твердых металлов с девятью жидкими оксидами. К сожалению, для двух оксидов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) не удалось найти значения поверхностной энергии в жидком состоянии. Однако представленные в [7] величины получены непонятным образом.

Во-первых, сомнительны знаки межфазных энергий, во-вторых, абсолютные величины астрономические. В настоящей работе проведены расчеты по экспериментальным данным поверхностных энергий этих тугоплавких металлов в твердом состоянии при температурах, при которых измерены краевые углы. Все величины  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_{SV}$  положительные, как и должно быть. Поверхностные энергии жидких оксидов невелики, и оксиды хорошо смачивают поверхности твердых металлов, поэтому нет оснований для получения отрицательных значений величин.

Любая химическая реакция в контактной системе является мощным источником снижения межфазной энергии между твердым телом и расплавом, но не настолько, чтобы межфазная энергия стала отрицательной величиной, что не имеет физического смысла.

Всякая химическая реакция приводит к термодинамическому равновесию, после наступления которого можно говорить об определенной физической величине и ее знаке.

Другое дело, когда речь идет о коэффициенте растекания фазы, который не может быть положительным вопреки противоположным сообщениям [8].

В настоящей работе поверхностные энергии твердых металлов (подложек) много больше, чем поверхностные энергии смачивающих жидкостей (расплавов), т.е.  $\sigma_{SV} \gg \sigma_{LV}$  [9].

Температуры плавления рассмотренных металлов достигают нескольких тысяч кельвинов. Краевые углы жидких оксидов для них измерены при гораздо более низких температурах по сравнению с их температурами плавления. Следовательно, в интервале от температуры плавления до температуры измерения краевого угла изменение поверхностной энергии твердого металла практически невозможно учесть иначе, чем в данной статье. Другого способа учета этого изменения (в данном случае увеличения) поверхностной энергии  $\sigma_{SV}$  пока, по-видимому, не существует.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По известным значениям поверхностных энергий при температурах плавления металлов вычислены их поверхностные энергии при температурах, при которых измерены краевые углы при смачивании жидкими оксидами.

2. В отличие от литературных расчетных данных вычисленные в настоящей работе межфазные энергии являются положительными.

3. В тех случаях, когда поверхностная энергия твердой фазы значительно больше поверхностной энергии смачивающей жидкости, предложенный здесь способ расчета межфазной энергии может успешно использоваться в дальнейших вычислениях межфазных характеристик.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маурах М.А., Митин Б.С.* Жидкие тугоплавкие окислы. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
2. *Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А., Митин Б.С., Пеньков И.А.* Физические свойства жидких тугоплавких металлов и оксидов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка, 1968. С. 155.
3. *Митин Б.С.* Свойства окиси алюминия в жидком состоянии. В кн.: Физическая химия поверхности расплавов. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 211.
4. *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 // Тр. Междун. и междисц. симп. "Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы". Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный, 2018. Вып. 8. С. 5.
5. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. ред. Укр. сов. энц., 1977.
6. *Ватолин Н.А., Тимофеев А.И.* Свободная поверхностная энергия твердых кристаллических оксидов // ДАН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 258.
7. *Костиков В.И., Митин Б.С.* О движущей силе процесса растекания жидкой фазы по твердой в условиях, осложненных интенсивным взаимодействием // Высокотемпературные материалы. Сб. М.: Металлургия, 1968. № 49. С. 114.
8. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности / Пер. с англ. Кузьмина В.Л. Под ред. Русанова А.И. М.: Мир, 1986. 376 с.
9. *Дохов М.П., Шериева Э.Х., Ципинова А.Х.* Смачивание вольфрама и рения жидким оловом и расчет их межфазных энергий в зависимости от температуры // ТВТ. 2021. Т. 59. № 4. С. 638.