

## СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДОЙ МЕДИ ЖИДКИМ ИНДИЕМ В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ И ГАЗОВОЙ СРЕДЕ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

М.П. Дохов<sup>1</sup>, Э.Х. Шериева<sup>2</sup>, М.Н. Кокоева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет  
им. В.М. Кокова, г. Нальчик, КБР, Россия

<sup>2</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, КБР, Россия

С помощью полученных в последние годы экспериментальных данных по краевым углам и поверхностным энергиям твердой меди и жидкого индия рассчитаны их межфазные энергии при различных температурах. Исследования межфазных характеристик диктуют необходимость получения новых материалов, способных работать в экстремальных условиях. Для этих и некоторых других целей в современной технике и технологии начали, например, применять высоковакуумную пайку высокотемпературных металлических изделий с помощью низкотемпературных металлов и сплавов. Важную роль в таких процессах играет межфазная энергия на границе твердое тело – расплав, которая определяет величину краевого угла: чем меньше межфазная энергия, тем меньше краевой угол, а чем меньше краевой угол, тем лучше протекают процессы пайки, сварки и жидкофазного спекания и т.д. К сожалению, до настоящего времени прямого метода измерения межфазной энергии не существует. Поэтому вычисление этой величины является актуальной задачей.

**Ключевые слова:** угол смачивания, поверхностная энергия, межфазная энергия, твердая медь, жидкий индий, азот.

### Введение

Для расчета межфазной энергии на границе раздела твердое тело – жидкость  $\sigma_{ТЖ}$  издавна пользовались и пользуются уравнением Юнга. Однако из-за отсутствия экспериментальных данных, таких как поверхностная энергия твердых тел с насыщенным паром  $\sigma_{ТП}$  и температурные коэффициенты поверхностной энергии твердых тел  $\Delta\sigma_{ТП}/\Delta T$ , расчет межфазной энергии невозможно было провести. Разность  $\sigma_{ТП} - \sigma_{ТЖ}$ , входящая в уравнение Юнга, равна произведению поверхностной энергии расплав – пар на косинус угла смачивания  $\sigma_{рп} \cos\theta$ . Тогда уравнение Юнга примет вид

$$\sigma_{ТП} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{рп} \cos\theta. \quad (1)$$

В другом случае, не обращая внимание на температуру, при которой измерен краевой угол, в (1) подставили значения  $\sigma_{ТП}$ , найденные полуэмпирическими оценками, и, зная  $\sigma_{рп}$  и  $\cos\theta$ , которые надежно измеряются в эксперименте, вычислили  $\sigma_{ТЖ}$ . Ясно, что точность таких расчетов была невелика.

Цель настоящей работы – вычислить межфазные энергии и работу адгезии системы Cu–In при различных температурах.

### Методика проведения расчетов межфазных характеристик

В работе [1] было изучено смачивание меди жидким индием в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-9}$  Торр) и в газовых средах – азоте и аргоне – при различных давлениях. Авторы использовали индий марки In–O, а подложки изготовляли из бескислородной меди МБ с содержанием основного металла не менее 99.99%. Поверхность медных подложек полировали до 9–10 классов чистоты.

Экспериментальная установка состояла из высоковакуумного откачного поста на основе Гин-05М, осуществляющего безмасляную откачку воздуха до  $10^{-9}$  Торр, что важно для проведения опытов в чистых условиях, и воздушного термостата, исключаяющего градиент температуры. Прибор и измерительная ячейка были изготовлены из молибденового стекла.

Для расчетов межфазных характеристик нами использовано значение величины поверхностной энергии твердой меди  $\sigma_{\text{ТП}}$ , измеренной в [2], а величина температурного коэффициента  $\Delta\sigma_{\text{ТП}}/\Delta T$  поверхностной энергии твердой меди взята из [3]:  $\Delta\sigma_{\text{ТП}}/\Delta T = 0.5 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ .

Температуры плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) меди и индия взяты из [4]:  $T_{\text{пл}}(\text{Cu}) = 1356 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}}(\text{In}) = 430 \text{ К}$ .

В связи с тем, что поверхностная энергия твердой меди измерена при температуре 1253 К, то для удобства дальнейших расчетов мы привели  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{Cu})$  к температуре плавления меди:

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

Подставляя в (2) численные значения величин, получим

$$\sigma_{\text{ТП}}(\text{пл}) = 1520 - (1356 - 1253) \cdot 0.5 = 1468 \text{ мДж}/\text{м}^2. \quad (3)$$

В (3) учтено, что при повышении температуры  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{Cu})$  линейно уменьшается.

Зная  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{Cu})$  при температуре плавления, мы пересчитывали эту величину на температуры измерения краевых углов:

$$\sigma_{\text{ТП}}(T) = \sigma_{\text{ТП}}(\text{пл}) + (T_{\text{пл}} - T_{\text{изм}}) \Delta\sigma_{\text{ТП}}/\Delta T. \quad (4)$$

Аналогичную процедуру проводили и для  $\sigma_{\text{РП}}(T)$  индия, используя данные, приведенные в [5]:  $\sigma_{\text{РП}}(\text{пл}) = 565 \text{ мДж}/\text{м}^2$ ,  $\Delta\sigma_{\text{РП}}/\Delta T = 0.09$ ,

$$\sigma_{\text{РП}}(T) = \sigma_{\text{РП}}(\text{пл}) + (T_{\text{пл}} - T_{\text{изм}}) \Delta\sigma_{\text{РП}}/\Delta T. \quad (5)$$

Затем из уравнения Юнга (1) вычислялись межфазные энергии  $\sigma_{\text{ТЖ}}(\text{Cu} - \text{In})$  при температурах, при которых измерялись краевые углы:

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{РП}} \cos \theta. \quad (6)$$

В качестве примера проведем расчет межфазной энергии твердой меди на границе с жидким индием при температуре  $T = 448 \text{ К}$ , при которой измерен угол смачивания  $\theta = 35^\circ$ .

Прежде всего вычислим поверхностную энергию меди при данной температуре. Для этого подставим в формулу (4) численные значения величин. В результате получим

$$\sigma_{\text{ТП}} = 1468 + (1356 - 448) \cdot 0.5 = 1922 \text{ мДж}/\text{м}^2. \quad (7)$$

Далее, подставляя в формулу (5) численные значения величин, имеем

$$\sigma_{\text{РП}} = 565 - 0.09(448 - 430) = 563 \text{ мДж}/\text{м}^2. \quad (8)$$

Наконец, подставляя в (6) численные значения величин, получим

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = 1922 - 563 \cos 35^\circ = 1922 - 563 \cdot 0.8192 = 1416 \text{ мДж}/\text{м}^2. \quad (9)$$

По такой же схеме проведены расчеты межфазных энергий и при других температурах. Результаты вычислений  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и  $W_A$  представлены в табл. 1–3.

Таблица 1

**Смачивание полированной меди жидким индием ( $10^{-9}$  Торр)  
и рассчитанные значения их межфазных характеристик при различных температурах**

№ п/п	T, К	In				
		Cu				
		$\sigma_{\text{РП}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , град	$\sigma_{\text{ТП}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{ТЖ}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	448	563	35	1922	1461	1024
2	483	560	35	1904	1445	1019
3	523	557	34	1884	1422	1019
4	553	554	34	1870	1411	1013
5	613	548	30	1840	1365	1028
6	663	544	28	1814	1334	1024
7	713	540	28	1790	1313	1017

Таблица 2

**Смачивание индием меди в атмосфере азота ( $10^{-2}$  Торр)  
и рассчитанные значения их межфазных характеристик**

№ п/п	T, К	In				
		Cu				
		$\sigma_{рп}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Theta$ , град	$\sigma_{тп}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{тж}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	438	564	35	1927	1465	1026
2	473	561	35	1910	1450	1021
3	523	557	35	1884	1428	1013
4	573	552	35	1860	1408	1004
5	618	548	30	1837	1362	1023
6	673	543	30	1810	1340	1013
7	688	542	18	1802	1286	1058
8	713	540	18	1790	1276	1057
9	748	536	18	1772	1257	1051

Таблица 3

**Смачивание меди индием в атмосфере азота ( $10^{-1}$  Торр)  
и рассчитанные значения их межфазных характеристик при различных температурах**

№ п/п	T, К	In				
		Cu				
		$\sigma_{рп}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\Theta$ , град	$\sigma_{тп}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{тж}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup>
1	479	561	41	1910	1487	984
2	523	557	40	1884	1457	984
3	548	554	40	1872	1448	978
4	563	553	33	1864	1400	1017
5	598	550	30	1847	1371	1026
6	688	542	30	1802	1333	1011
7	723	539	30	1784	1317	1006

### Обсуждение результатов вычислений

Из табл. 1 – 3 видно, что медь хорошо смачивается индием. Особенно это заметно в атмосфере азота при давлении  $\sim 10^{-2}$  Торр.

Рассчитанные значения  $\sigma_{тп}$  и  $\sigma_{тж}$  линейно уменьшаются с ростом температуры.

Что касается работы адгезии, то наблюдаются области температур, при которых  $W_A$  уменьшается, и области температур, при которых происходит увеличение работы адгезии. Такое поведение работы адгезии, по нашему мнению, объясняется неравномерным изменением температуры.

Например, в табл. 2 есть интервалы температур, обозначенные № 6 и 7, в которых разница в поверхностном натяжении жидкого индия составляет всего 1 мДж/м<sup>2</sup>. При этом уменьшение краевого угла – 12°. Такое уменьшение  $\theta$  приводит к резкому увеличению косинуса угла, т.е. большее влияние на результат работы адгезии оказывает изменение краевого угла, а не поверхностная энергия расплава с насыщенным паром  $\sigma_{рп}$ .

Такое резкое уменьшение краевого угла, наблюдаемое в системе Cu–In при температуре 688 К, объясняется существованием так называемого порога смачивания, связанного с разрушением оксидной пленки, практически всегда присутствующей в контактных поверхностях и препятствующей истинному контакту металлов.

Что касается смачивающей жидкости, то мы исходили из того, что в литературе существуют экспериментальные данные поверхностного натяжения жидкого индия в зависимости от температуры, разброс которых во много раз превышает погрешности методов измерения этой величины.

В работе [6] авторы проанализировали эти данные. Как отмечается в этой работе, изучение поверхностной энергии индия и его соединений имеет большое значение для развития теории и

практики межфазных явлений. Авторы особое внимание обращают на появившиеся в последнее время в литературе данные  $\sigma_{рп}$  (расплав – пар), значительно превышающие величины, измеренные классическими методами [7, 8].

В некоторых работах обнаружены положительные температурные коэффициенты поверхностной энергии расплавленного индия, т.е. до некоторой температуры от начальной наблюдается рост поверхностной энергии жидкого индия, а затем происходит ее линейное уменьшение. Если бы температурный коэффициент был положительным до критической температуры, то можно было бы сказать, что это противоречит термодинамике.

Процессы, происходящие в начале опыта, легко объяснимы в рамках термодинамики поверхностных явлений.

Что касается высоких значений  $\sigma_{рп}$  индия, полученных в [7, 8], то исследователи связывают их, как правило, с чистотой используемых образцов, чистотой атмосферы в измерительной ячейке или вакууме, методикой измерений и т.д.

С другой стороны, нужно иметь в виду, что абсолютно чистый жидкий металл имеет свое предельное (истинное) значение величины поверхностного натяжения при данных условиях.

Измеренное авторами [7, 8] значение величины поверхностного натяжения индия в жидком состоянии составляет 701 мДж/м<sup>2</sup>. Эта величина больше среднестатистического значения индия  $\sigma_{рп}$ , приведенного в справочнике [5], на величину равную 136 мДж/м<sup>2</sup>. Однако этот результат, полученный с использованием современных электронно-спектроскопических методов контроля исследуемых поверхностей, вряд ли целесообразно в настоящее время применять в наших расчетах. Поэтому в своих расчетах мы использовали данные температурной зависимости  $\sigma_{рп}$  индия, полученные традиционным методом неподвижной капли.

### Заключение

1. По известным экспериментальным данным поверхностных энергий твердой меди и расплавленного индия и краевым углам рассчитана межфазная энергия между твердой медью и жидким индием в зависимости от температуры.

2. Дано объяснение поведению работы адгезии жидкого индия к твердой меди в зависимости от температуры. Работа адгезии в системе твердая медь – расплав индия достигает максимального значения при температуре 688 К, поэтому ее можно рекомендовать для использования в технологии получения неразъемных соединений металлических конструкций с применением пайки в атмосфере ( $10^{-2}$  Торр) азота.

3. Обсуждены некоторые вопросы, связанные с поведением поверхностной энергии жидкого индия в зависимости от температуры. Отмечается высокий уровень проведения измерения поверхностного натяжения индия в жидком состоянии с применением современного метода оже-спектроскопии для контроля исследования поверхностей. Тем не менее мы воздержались от использования этой величины до тех пор, пока другими исследователями с таким же оборудованием не будут получены результаты, согласующиеся с последней величиной поверхностного натяжения жидкого индия.

4. Показано, что межфазная энергия на границе раздела твердая медь – расплав индия при всех изученных температурах меньше поверхностной энергии твердой меди. Это обстоятельство является общепризнанным и следует из уравнения Юнга, согласно которому при остром краевом угле межфазная энергия должна быть меньше поверхностной энергии твердой фазы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алчагиров Б.Б., Новосадов В.С., Радковский С.Г., Хоконов Х.Б. // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1976. – С. 103–107.
2. Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.К., Хоконов Х.Б. // ФММ. – 1976. – Т. 41. – № 5. – С. 979–982.
3. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г. и др. // Тр. междунар. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – 2018. – С. 5–20.
4. Энциклопедия неорганических материалов / под ред. И.М. Федорченко. – Киев.: Гл. редакция Украинской советской энциклопедии, 1977. – Т. 1. – 840 с.

5. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов (одно- и двухкомпонентные системы). – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
6. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Дышекова Ф.Ф., Элимханов Дж.З. // Тр. междунар. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». – Нальчик; Ростов н/Д; Туапсе, 2013. – Вып. 3. – С. 78–81.
7. Ашхотов О.Г., Здравомыслов М.В., Плющенко Р.В. и др. // ЖФХ. – 1997. – Т. 71. – № 1. – С. 129–131.
8. Ашхотов О.Г., Ашхотов А.О. // Расплавы. – 2008. – № 1. – С. 22–35.

Поступила в редакцию 14.09.2020,  
после доработки – 09.12.2020.

---

**Дохов** Магомед Пашевич, д.т.н., профессор кафедры технической механики и физики КБГАУ, e-mail: teuva.ella@mail.ru;  
**Шериева** Эльвира Хусеновна, аспирантка кафедры теоретической и экспериментальной физики ИФим КБГУ, e-mail: teuva.ella@mail.ru;

**Кокоева** Муза Нургалиевна, ст. преподаватель кафедры технической механики и физики КБГАУ, e-mail: muza.kokoeva@mail.ru.