

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

V. I. Kononenko, A. L. Suhman, S. P. Yatsenko,
Приближенный расчет поверхностного натяжения
расплавов на основе галлия и индия,
TVT, 1973, Volume 11, Issue 2, 439–441

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt9859>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that
you have read and agreed to these terms of use
<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.87

May 16, 2025, 02:45:14



**ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ
РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ**

В. И. Копоненко, А. Л. Сухман, С. П. Яценко

Для вычисления избыточной свободной поверхностной энергии воспользуемся моделью свободного объема. В этой модели жидкий металл или сплав, занимающий объем V , — среда, состоящая из частиц, собственный объем которых ω и объем микрополостей между ними — свободный объем

$$V_f = V - \omega. \quad (1)$$

Статистическая сумма Z металлического расплава этой модели равна

$$Z = Z_{ид} Z_{вз},$$

в котором $Z_{ид}$ — статистическая сумма идеального газа, а $Z_{вз}$ учитывает взаимодействие частиц расплава. Пусть

$$Z_{вз} = (V / V_f \cdot e^{-\varepsilon/KT})^N,$$

где ε — энергия активации вязкого течения. Тогда статистическая сумма запишется в виде уравнения [4]

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{\sqrt{2\pi mKT}}{h} \right)^3 V_f e^{-\varepsilon/KT} \right]^N, \quad (2)$$

в котором все обозначения общепринятые, ε (потенциальная энергия) равна энергии активации вязкого течения.

Поскольку уравнение состояния в данном случае записывается в виде

$$P = (RT / V_f) - (\partial E / \partial V)_T, \quad (3)$$

где $P_i = (\partial E / \partial V)_T = T\alpha / \beta$, то учитывая, что в жидких металлах $(\partial E / \partial V)_T \gg P$, для V_f получим уравнение

$$V_f = R\beta / \alpha, \quad (4)$$

где α и β — коэффициенты объемного расширения и изотермического сжатия соответственно.

Пусть $\varepsilon = P_i \cdot V$, где V — объем единичной микрополости. Предполагая, что перемещение частицы в соседнее положение равновесия связано с образованием микрополости, объем которой соизмерим с объемом частицы, можно записать

$$E = \omega \cdot RT / V_f. \quad (5)$$

Комбинацией теорий [2] и [3] можно получить следующее уравнение для температурной зависимости кинематической вязкости ν :

$$\nu = B \cdot T \cdot \exp(E / RT). \quad (6)$$

Учитывая уравнение (5), получаем

$$\nu = B \cdot T \cdot \exp[\omega / (V - \omega)] \quad (7)$$

и ω можно вычислить по соотношению (7), решая систему двух уравнений (7) (чтобы исключить постоянную B) относительно ω .

В таблице приведены значения V_f , рассчитанные по уравнениям (1), (4). Как видно из таблицы, соответствие расчетных данных удовлетворительно. В расчете использованы исходные литературные значения по плотности [4—6], вязкости [4, 7, 8] *, скорости звука [9], теплоемкости [10] **.

Нетрудно показать, что в выбранной модели изобарный потенциал G с достаточным приближением равен свободной энергии, поскольку $G = KT[(\partial \ln Z / \partial \ln V)_T - \ln Z]$, а $(\partial \ln Z / \partial \ln V)_T = 0$. Так как $G^s = G' - G$, то $\sigma = G^s / S$ и

$$\sigma = \frac{RT \ln(V_f / V_f')}{S} + \frac{E' - E}{S}, \quad (8)$$

где E' и E — потенциальная энергия частиц на поверхности и в глубине раствора соответственно. Для определения площади, занимаемой молекулами вещества в поверхностном слое, необходимо знать эффективную толщину поверхностного слоя. Она различна для разных свойств и металлов [12].

* См. также Д. Н. К а г а н. Канд. дис., ИВТАН, 1963.

** См. также В. А. Ф о м и н. Канд. дис., ИВТАН, 1966.

Для металлов, у которых относительная толщина поверхностного слоя близка к единице, можно записать выражение поверхности, занимаемой молекул вещества, в виде $S = f \cdot N^{1/3} \cdot V^{2/3}$, где f — коэффициент, равный примерно единице.

Для расчета σ рассмотрим второе слагаемое уравнения (8). В [13] показано, что разность $(E' - E)$ связана с теплотой сублимации λ и объемом уравнениями

$$E' - E = \lambda / \Pi; \quad \lambda \cdot V = \text{const.} \quad (9)$$

Следовательно, вычисление сводится к нахождению λ . Согласно закону Кирхгофа

$$d\lambda / dT = c_{p\text{II}} - c_p,$$

где $c_{p\text{II}}$ — теплоемкость насыщенного пара; c_p — теплоемкость жидкости.

Для того чтобы найти зависимость c_p от свободного объема жидкости, продифференцируем G по T . Считаем $\omega = \text{const}$, а V_f находим из уравнения (1), учитывая что $V = V_0(1 + \alpha T)$. Так как $S = -(\partial G / \partial T)_p$, то

$$S = R \left[3 \ln \frac{\sqrt{2\pi m K T}}{h} \left(\frac{V_f}{N} \right)^{1/3} + \frac{2,5 V_f^2 + V_0 \alpha T V_f + V_0 \alpha T \omega - V_f \omega}{V_f^2} \right]. \quad (10)$$

Из тождества $G = H - TS$ находим уравнение для энтальпии H , дифференцируя которое по T , получим c_p , т. е.

$$c_p = R \left[1,5 + \frac{2V_0 \alpha T}{V_f} + \frac{2V_0 \alpha T \omega - V_0^2 \alpha^2 T^2}{V_f^2} + \frac{2V_0 \alpha^2 T^2 \omega}{V_f^3} \right]. \quad (11)$$

Считая насыщенный пар идеальным газом, имеем $c_{p\text{II}} = 2,5 R$. Поскольку $V_0 \alpha T = V - V_0$, выражение для λ приобретает вид

$$\lambda = \frac{R}{\alpha} \frac{[2V \cdot V_f (V - V_0) - (V - V_0)^2 (V + \omega - V_f^3)]}{V_0^3},$$

а σ запишется следующим образом:

$$\sigma = \frac{RT \ln V_f / V_f'}{N^{1/3} V^{2/3}} + \frac{R [2V \cdot V_f (V - V_0) - (V - V_0)^2 (V + \omega) - V_f^3]}{\alpha \cdot \Pi \cdot V_f^3 N^{1/3} V^{2/3}}. \quad (12)$$

При выводе уравнения (12) мы не делали различия между чистым металлом и сплавам, поэтому представляет определенный интерес применение его к расчету σ сплавов, плотность и вязкость которых измерены.

Величина свободного объема и поверхностные характеристики чистых металлов

Металл	T, °K	V_f' , см ³ , по (1)	V_f , см ³ , по (4)	$\sigma_{\text{расч}}$, мдж/м ²	$\sigma_{\text{эксп}}$, мдж/м ²
Na	467	5,10	5,49	---	---
K	365,5	3,21	9,45	---	---
Cu	1356	1,79	1,51	---	---
Rb	376	14,36	9,92	---	---
Ag	1233,5	1,5	1,62	935	930
Cs	376,5	11,13	10,3	---	---
Zn	693	1,4	1,44	868	750
Cd	594	2,62	1,97	570	577
Hg	300	2,57	1,82	480	470
Ga	303	1,44	1,49	730	712
In	428	2,05	2,07	585	569
Sn	505	2,3	2,53	572	540
Pb	600	3,14	2,41	489	455
Sb	903	3,52	2,57	401	395
Bi	544	3,76	2,74	385	380

В таблице приведены экспериментальные и рассчитанные (предполагалось, что $V_f' = 2V_f$) по уравнению (12) значения σ чистых металлов при температуре плавления.

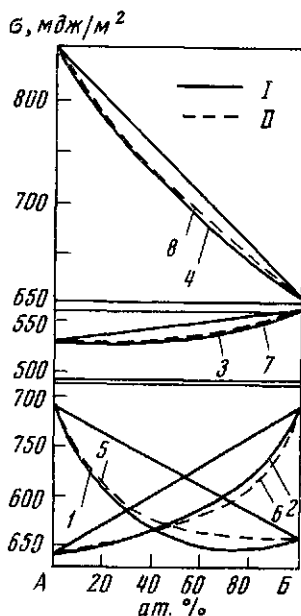
Для сравнения с расчетом экспериментальные данные σ взяты из наших исследований и из работ [4, 14]. Сравнение показывает, что рассчитанные и экспериментальные значения σ металлов согласуются удовлетворительно.

Тем не менее, приближение $V_f' = 2V_f$ — недостаточно точно отражающее соотношение свободного объема на поверхности и в глубине раствора. Следует отметить, что хотя принятое соотношение свободных объемов ориентировочное, тем не менее оно слабо влияет на общую ошибку расчета, поскольку первое слагаемое уравнения (12) составляет 10–20% от общего значения σ .

Аналогичные расчеты проводились для сплавов Ga—In, Ga—Sn, Ga—Al и In—Sn (см. рисунок). Судя по диаграммам состояния систем, а также по другим

Рассчитанные (I) и экспериментальные (II) значения изотерм поверхностного натяжения в системах:

Ga—In кривые (1, 5), $T = 500^\circ\text{K}$; In—Ga (2, 6), $T = 500^\circ\text{K}$; Sn—In (3, 7), $T = 700^\circ\text{K}$; Al—Ga (4, 8), $T = 950^\circ\text{K}$; А — первый, В — второй компоненты систем



свойствам жидких сплавов [15, 16], можно предположить, что σ в этих системах будет изменяться по зависимостям, близким к идеальным. Эксперимент показывает, что σ сплавов систем Ga—In и Ga—Sn существенно отличается от идеальных. С этим согласуются изотермы γ [15, 16]. Видимо поэтому расчет σ по уравнению [13] дал для всех систем результаты, весьма близкие к эксперименту.

Институт химии Уральского
научного центра АН СССР
Свердловск

Поступило в редакцию
12 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Х. Виниард. Жидкие металлы и их затвердевание. Металлургияздат, 1962.
2. G. Houghton. J. Chem. Phys., 40, 1628, 1964.
3. Я. Н. Френкель. Введение в теорию металлов. Изд. физ.-матем. мет., М.—Л., 1958.
4. А. Н. Соловьев и др. Исследование теплофизических свойств веществ. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1967, стр. 56.
5. S. W. Strauss. Nucl Sci and Engng, 18, 280, 1964.
6. J. R. Wilson. Metallurg. Rev., 10, 40, 1965.
7. В. И. Конonenko, С. П. Яценко. Изв. АН СССР. Металлы, № 6, 52, 1967.
8. М. Н. Гавзе. Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. «Наука», 1966.
9. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. Акуст. ж., 12, 151, 1966.
10. Спр. Физико-химические свойства элементов (под ред. Г. В. Самсонова). «Наукова думка», Киев, 1965.
11. Ф. Я. Резник. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии, Киев, 391, 1963.
12. В. В. Белогуров. Ж. физ. химии, 35, 2717, 1961; в сб. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Изд. АН СССР, Киев, 1963, стр. 19.
13. С. Н. Задумкин. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Нальчик, 1965, стр. 12.
14. С. П. Яценко, В. И. Конonenko, В. Н. Данилин, Е. П. Дружинина. Свойства галлия в водных растворах и сплавах, Свердловск, 1966.
15. В. И. Конonenko, С. П. Яценко, Г. М. Рубинштейн. Изв. АН СССР, Металлы, № 5, 1969.