

сплавов при этом достигается за счет [5]: более глубокого рафинирования металла от включений и водорода; измельчения в сплавах оксидов, интерметаллидных фаз и микрогруппировок при плазмокинетическом воздействии на расплав.



Список литературы

1. Колесникова Т. П., Самарин А. М. Влияние марганца, хрома и ванадия на поверхностное натяжение жидкого железа // Изв. АН СССР, ОТН. – 1959. – № 5. – С.36-41.
2. Архаров В. И., Ершов Г. С., Новохатский И. А., Коваленко А. М. Влияние неметаллических включений на вязкость металлических расплавов // ДАН СССР. – 1970. – Т. 190. – № 2. – С. 366-368.
3. Наривский А. В. Исследование структурно-механических и фильтрационных характеристик алюминиево-кремниевых сплавов в интервале температур кристаллизации и их влияния на процесс питания отливок / Автореф. канд. дис. – К.: ИПЛ АН УССР. – 1976. – 34 с.
4. Справочник по чугунному литью / Н.Г. Гиршович. – Л.: Машиностроение, 1978. – 758 с.
5. Найдек В. Л., Наривский А. В. Повышение качества отливок из алюминиевых сплавов плазморегентной обработкой их расплавов. – К.: Наук. думка. – 2008. – 184 с.

Поступила 08.09.2014

УДК 621.74.011:669.35:532.64.08

Д. С. Каниболоцкий, А. М. Верховлюк, А. В. Железняк

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕДИ, ЦИНКА, МАРГАНЦА И ИХ СПЛАВОВ С ОГНЕУПОРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Проведен обзор литературных данных по поверхностному натяжению и плотности жидких меди, цинка, марганца и сплавов Cu-Zn и Cu-Mn, а также их контактному взаимодействию с поликристаллическим оксидом алюминия, кварцевым стеклом и графитом. Выбраны наиболее достоверные данные, рассчитаны температурные и концентрационные зависимости контактных углов смачивания. Исходя из литературных данных по плотности чистых компонентов, а также сплавов систем Cu-Zn-Pb и Cu-Zn-Sn, рассчитана плотность сплавов Cu-10,1 %мас. Zn, Cu-34,8 %мас. Zn и Cu-36,8 %мас. Zn в интервале температур от 1070 до 1250 °С.

Ключевые слова: медь, цинк, марганец, Cu-Zn, Cu-Mn, расплавы, поликристаллический оксид алюминия, кварцевое стекло, графит, смачивание, контактное взаимодействие, краевой угол смачивания, плотность, поверхностное натяжение.

Проведено огляд літературних даних про поверхневий натяг та густину рідких міді, цинку, марганцю та сплавів Cu-Zn і Cu-Mn, а також про їх контактну взаємодію з графітом, полікристалічним оксидом алюмінію та кварцовим склом. Вибрано найбільш достовірні літературні дані, розраховано температурні та концентраційні залежності контактних кутів змочування.

Получение и обработка расплавов

Виходячи з літературних даних про густини чистих компонентів та сплавів систем Cu-Zn-Pb і Cu-Zn-Sn, розраховано густину сплавів Cu-10,1%мас. Zn, Cu-34,8%мас. Zn та Cu-36,8%мас. Zn в інтервалі температур від 1070 до 1250 °C.

Ключові слова: мідь, цинк, марганець, Cu-Zn, Cu-Mn, розплави, полікристалічний оксид алюмінію, кварцове скло, графіт, змочування, контактна взаємодія, крайовий кут змочування, густина, поверхневий натяг.

The paper represents a review concerning surface tension and density of liquid pure copper, zinc, manganese, Cu-Zn and Cu-Mn alloys and their interfacial interaction with polycrystalline α -Al₂O₃, vitreous silica and graphite. The most reliable data have been selected; temperature and concentration dependences of wetting angle have been evaluated. The density of liquid Cu-10.1wt.% Zn, Cu-34.8 wt.% Zn and Cu-36.8 wt.% Zn alloys have been calculated for temperatures from 1070 to 1250 °C using literature data on pure components and on Cu-Zn-Pb and Cu-Zn-Sn alloys.

Keywords: copper, zinc, manganese, Cu-Zn, Cu-Mn, melts, polycrystalline α -Al₂O₃, vitreous silica, graphite, wetting, interfacial interaction, wetting angle, density, surface tension.

Для получения различного типа сплавов важно правильно подобрать материалы плавильных тиглей и форм, чтобы минимизировать взаимодействие расплава с твердой поверхностью. Известно, что медь плохо смачивает графит, алунд и кварцевое стекло. Однако добавки цинка и марганца в некоторой степени повышают адгезионное взаимодействие. В настоящее время в отделе физико-химии сплавов проводятся экспериментальные исследования смачивания указанных материалов жидкими сплавами Cu-10 Zn-(0-2) %мас. Mn методом лежащей капли. Для интерпретации полученных данных, а именно для оценки степени отклонения от идеальных растворов, а также для отработки методики расчета свойств трех- и многокомпонентных систем по данным для чистых компонентов, проведен литературный обзор процессов смачивания жидкими медью, цинком, марганцем, их сплавами графита, оксидов алюминия и кремния. Выбраны наиболее достоверные литературные данные, построены температурные и концентрационные зависимости краевых углов смачивания (θ). Поскольку из результатов измерения по методу лежащей капли, используя плотность расплава и контуры капли, можно рассчитать поверхностное натяжение жидкого сплава, нами проведен также обзор литературных данных по плотности, поверхностному натяжению меди, цинка, марганца и их сплавов в жидком состоянии.

Смачивание жидкой медью поликристаллического оксида алюминия изучалось в работах [1-15]. Известно, что при температурах от 1077 до 1600 °C контактный угол смачивания принимает значения в интервале от 120 до 170°. Сопоставление результатов разных исследований представлено на рис. 1, а.

В работе И. Тангерманна [3] измерения проводились достаточно грубо. Так, показано, что при температуре 1100 °C в вакууме, в восстановительной и инертной атмосферах, краевой угол смачивания расплавленной медью оксида алюминия больше 90°. Поэтому данные из работы [3] не приведены на рис. 1 и не учитывались при расчетах температурных зависимостей краевых углов смачивания.

Из работы [8] видно, что краевой угол смачивания медью шероховатой поверхности поликристаллического оксида алюминия значительно больше (на 19°), чем гладкой. Результаты ранних исследований [1, 6, 7] согласуются с θ , измеренным в работе [8] на шероховатой поверхности, тогда как значения краевого угла смачивания, измеренные в работах [2, 4, 10, 11], лежат еще выше. Высокое значение θ в работе [10] может объясняться тем, что в качестве подложки выбран не алунд, а прозрачный поликристаллический оксид алюминия (лукалокс). Из работы [16] видно, что краевой угол смачивания жидкого цинка на лукалоксе выше, чем на алунде. Вероятно, это касается и жидкой меди. Тогда как завышенные данные ранних работ [1, 2, 4, 6, 7, 11] могут быть объяснены либо шероховатостью подложки, либо недо-

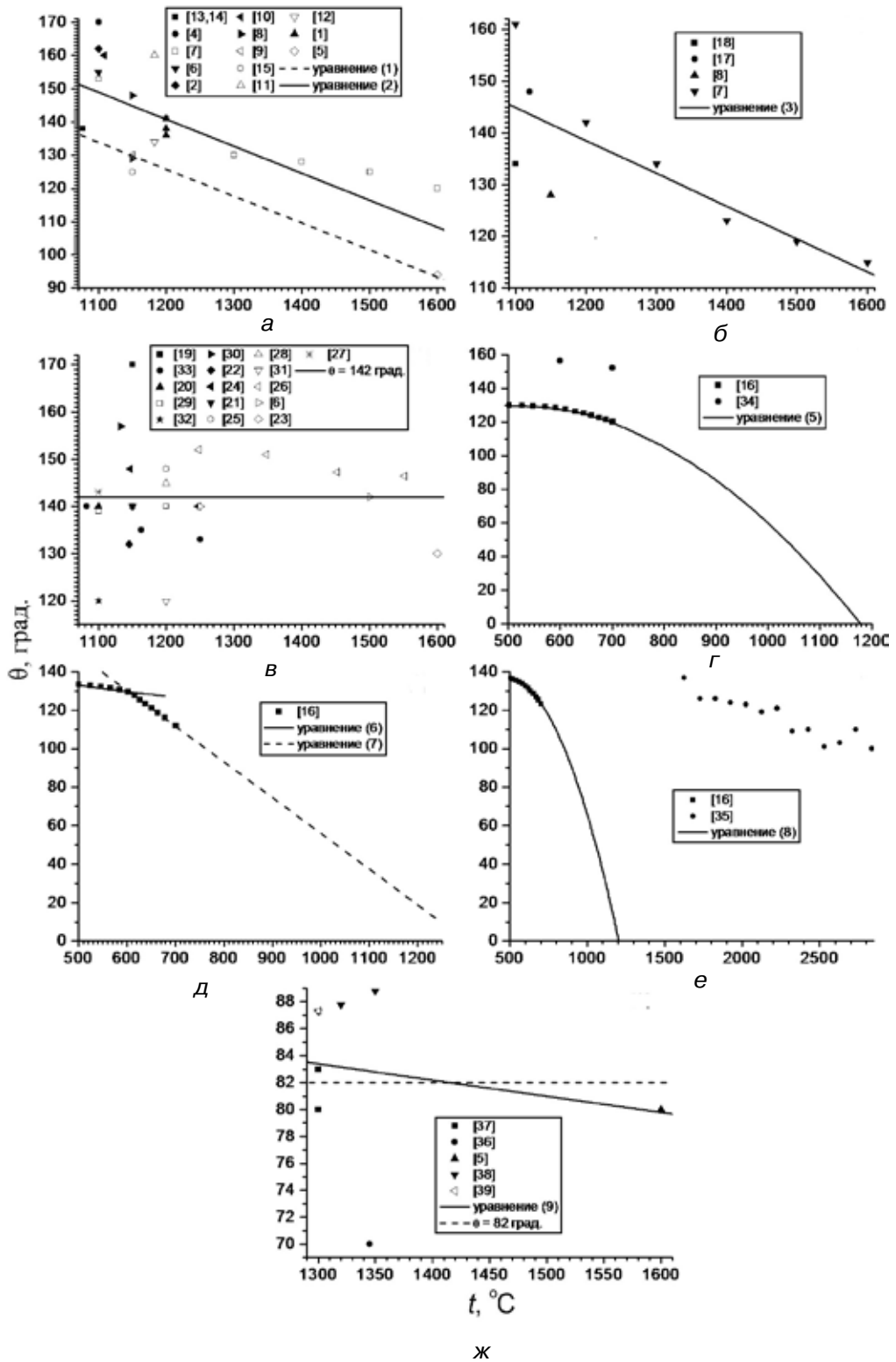


Рис. 1. Температурные зависимости краевых углов смачивания поликристаллического оксида алюминия (а, г, ж), кварцевого стекла (б, д) и графита (в, е) жидкими медью (а-в), цинком (г-е) и марганцем (ж) по данным разных авторов

Получение и обработка расплавов

статочной чистой атмосферы. Более новые данные [12-15] и результаты Ю. В. Найдича 1980 г. [9], полученные на полированной поверхности оксида алюминия, хорошо согласуются с данными [8] на гладкой поверхности. Высокотемпературные данные В. Ф. Ухова [5] примерно настолько же ниже завышенных данных Л. И. Кузьмина [7], насколько θ на гладкой поверхности ниже [8], чем на шероховатой. Отсюда можно сделать вывод, что данные [5], скорее всего, достоверные. Поэтому для построения температурной зависимости θ для жидкой меди на оксиде алюминия были выбраны данные [5, 9, 12-15]. Обработка этих данных по методу наименьших квадратов приводит к следующему уравнению (пунктирная линия на рис. 1, а):

$$\theta = 223,000 - 0,081 \cdot t, \quad (1)$$

где t – температура, °С. Тогда как если построить зависимость по всем приведенным на рис. 1, а экспериментальным данным, то θ увеличится на 15° (сплошная линия):

$$\theta = 238 - 0,081 \cdot t. \quad (2)$$

Смачивание медным расплавом кварцевого стекла исследовалось в работах [7, 8, 17, 18] (рис. 1, б). При температурах от 1100 до 1600 °С краевой угол смачивания принимает значения в пределах от 115 до 161°. Экспериментальные данные описываются линейной зависимостью от температуры:

$$\theta = 214 - 0,063 \cdot t. \quad (3)$$

Согласно результатам исследований [6, 19-33], краевой угол смачивания графита жидкой медью находится в пределах от 120 до 170° при температурах 1150-1600 °С. Из рис. 1, в видно, что показатели [19] являются завышенными относительно общего массива значений θ , тогда как результаты работ [31, 32], наоборот, занижены. Отклонение в ранней работе [19], вероятно, связано с недостаточной чистотой эксперимента, а в работах [31, 32] – со спецификой материала подложки. В работе [31] использовался высокопористый графит, тогда как в [32] – графит марки S7 производства Японии. Поэтому для обобщения литературных данных в настоящей работе использовались только значения θ из работ [6, 20-30, 33]. Расчет температурной зависимости θ по методу наименьших квадратов приводит к уравнению:

$$\theta = 144 - 0,0017 \cdot t. \quad (4)$$

В уравнении (4) среднеквадратичное отклонение температурного коэффициента (0,0101) на порядок больше величины самого коэффициента. Поэтому разумным представляется найти среднее значение θ (142°) и принять, что в изученном интервале температур краевой угол смачивания графита жидкой медью практически не зависит от температуры.

Смачивание поликристаллического оксида алюминия жидким цинком изучалось в работах [3, 16, 34] (рис. 1, г). Результаты [34] расположены выше, чем данные [16]. Когда $\theta > 90^\circ$, при недостаточной гладкости поверхности подложки и при недостаточной чистоте эксперимента чаще может наблюдаться завышенные данные, чем заниженные [6]. Поэтому для построения температурной зависимости использовались только данные [16]. Результаты этой работы описываются уравнением параболы:

$$\theta = 51 + 0,304 \cdot t - 0,000294 \cdot t^2. \quad (5)$$

К сожалению, при температуре выше 700 °С экспериментальные данные по смачиванию Al_2O_3 жидким цинком отсутствуют. Поэтому, чтобы оценить смачивание оксида алюминия расплавами Cu-Zn-Mn при температурах наших экспериментов (1070-1250 °С) по данным для чистых компонентов, мы использовали экстраполяцию величины θ на область перегретого жидкого цинка (температура кипения равна 906 °С).

Получение и обработка расплавов

Согласно уравнению (5) при температуре 1181 °С перегретый жидкий цинк должен полностью растекаться по оксиду алюминия, то есть $\theta = 0$. Поэтому в расчетах для температур выше 1181 °С следует использовать значение $\theta = 0$, а не получаемые по уравнению (5) отрицательные значения.

Контактное взаимодействие расплавленного цинка с кварцевым стеклом при температурах от 500 до 700 °С в атмосфере гелия изучалось в работе [16]. Температурная зависимость θ , полученная в этом исследовании, представляет собой ломаную линию, состоящую из двух отрезков. В интервале температур от 500 до 600 °С краевой угол смачивания кварцевого стекла расплавленным цинком описывается следующим уравнением прямой (сплошная линия на рис. 1, д):

$$\theta = 149 - 0,032 \cdot t. \quad (6)$$

Тогда как при температурах от 600 до 700 °С температурная зависимость θ описывается уравнением (7) (пунктирная линия на рис. 1, д):

$$\theta = 242 - 0,186 \cdot t. \quad (7)$$

Второе уравнение использовали для экстраполяции значений θ на высокотемпературную область.

Смачивание жидким цинком графита изучалось в двух работах: [16] в интервале температур от 500 до 700 °С, в гелии при давлении 1 атм., а также в [35] при высоких температурах (1627-2827 °С) и сверхвысоком давлении 8 ГПа (рис. 1, е). Как показано в статье [28], сверхвысокие давления существенно увеличивают краевой угол смачивания графита жидкими металлами. Поскольку наше экспериментальное исследование расплавов Cu-Zn-Mn осуществлялось при давлении гелия 1 атм. и при температурах от 1070 до 1250 °С, для оценки смачивания графита расплавами тройной системы Cu-Zn-Mn из данных для чистых компонентов, провели экстраполяцию значений θ на область переохлажденного жидкого цинка с использованием только данных [16]. Полученное уравнение имеет вид:

$$\theta = 77 + 0,25 \cdot t - 0,00026 \cdot t^2. \quad (8)$$

При $t = 1207$ °С уравнение пересекает ось абсцисс, то есть $\theta = 0$. Поэтому при температурах выше 1207 °С для расчетов мы взяли значение краевого угла смачивания графита перегретым жидким цинком, равное нулю, а не отрицательные значения, получаемые по уравнению (8).

Смачивание жидким марганцем поликристаллического оксида алюминия изучалось в работах [3, 5, 36-39]. Сопоставление данных разных авторов представлено на рис. 1, ж. Найдено, что краевой угол смачивания принимает значения от 70 до 89° при температурах от 1300 до 1600 °С.

Совместная обработка литературных значений θ по методу наименьших квадратов приводит к следующему уравнению (сплошная линия на рис. 1, ж):

$$\theta = 99 - 0,012 \cdot t. \quad (9)$$

В уравнении (9) среднеквадратичное отклонение температурного коэффициента (0,0266) превышает его абсолютное значение более чем вдвое. Следовательно, имеющихся данных не достаточно, чтобы количественно оценить изменение θ с температурой. Поэтому рассчитано среднее значение θ при температурах от 1300 до 1600 °С по данным работ [5, 36-38] (82°, пунктирная линия на рис. 1, ж).

Найдена только одна работа [44], в которой изучается смачивание графита жидким марганцем. Эксперимент проводился методом лежащей капли при температуре 1550 °С в атмосфере аргона. Обнаружено, что в этих условиях $\theta = 139^\circ$.

Работы, в которых исследовалось смачивание оксида кремния расплавленным марганцем, не обнаружены.

Получение и обработка расплавов

Краевой угол смачивания поликристаллического оксида алюминия расплавами системы Cu-Mn определялся в работе [37] в атмосфере аргона по площади максимального растекания при трех температурах: 1100, 1200 и 1300 °С. При добавке к меди около 5 % мас. марганца (5, 7 ат. %) θ резко снижается, после чего дальнейшее увеличение концентрации Mn либо не влияет на изменение θ , либо влияет незначительно. Так, при температуре 1100 °С и при атомной доле марганца (X_{Mn}) от 0,057 до 0,446 угол θ равен 103°, тогда как для чистой меди согласно уравнению (1) при той же температуре $\theta = 134^\circ$ (рис. 2, а). Поэтому для построения уравнений концентрационной зависимости краевого угла смачивания оксида алюминия расплавами медь-марганец данные при $X_{Mn} = 0$, то есть для чистой меди, не использовались, а полученные уравнения можно применять только для $X_{Mn} > 0,05$. По данным работы [37] в интервале концентраций $0,057 \leq X_{Mn} \leq 0,446$ для температур 1200 и 1300 °С получены соответствующие уравнения (рис. 2, в, г):

$$\theta = 99 + 22 \cdot X_{Mn} - 109 \cdot X_{Mn}^2, \quad (10)$$

$$\theta = 95 - 37 \cdot X_{Mn}. \quad (11)$$

В работе [38] показано, что жидкий марганец взаимодействует с подложкой из Al_2O_3 с образованием плотного слоя алюмината марганца $MnAl_2O_4$. То есть фактически происходит смачивание расплавленным марганцем не оксида алюминия, а новой подложки из $MnAl_2O_4$. Причем при температурах ниже, чем 1350 °С, θ при образовании алюмината марганца уменьшается, а при температурах выше 1350 °С – возрастает. Образованием слоя $MnAl_2O_4$ на поверхности оксида алюминия может объясняться резкое уменьшение краевого угла смачивания при добавлении марганца к меди.

Смачивание графита расплавами Cu-Mn изучалось в работах [4, 6, 20-22, 29, 30]. Сопоставление данных разных авторов приведено на рис. 2, г, д. Литературные значения краевого угла смачивания графита расплавами Cu-Mn можно разделить на две группы по температурным интервалам: первая – при температурах от 1100 до 1145 °С, вторая – от 1200 до 1250 °С. Внутри каждой группы результаты разных исследований хорошо согласуются между собой (рис. 2, г, д). При температурах от 1100 до 1145 °С литературные данные описываются уравнением параболы (рис. 2, г.):

$$\theta = 141 - 313 \cdot X_{Mn} + 135 \cdot X_{Mn}^2. \quad (12)$$

Зависимость краевого угла смачивания от атомной доли марганца в температурном интервале от 1200 до 1250 °С также имеет параболический вид (рис. 2, д):

$$\theta = 137 - 344 \cdot X_{Mn} + 185 \cdot X_{Mn}^2. \quad (13)$$

Поверхностное натяжение расплавленной меди изучалось как экспериментальными, так и расчетными методами в работах [6, 10, 11, 45-56]. Сопоставление данных, полученных в разных исследованиях, приведено в статьях [46, 47, 50, 52, 54, 55], а также на рис. 3, а. Для наших расчетов были выбраны данные [54], полученные методом висячей капли в атмосфере гелия с 8 % H_2 при температурах от 1058 до 1413 °С (в мН/м):

$$\sigma = 1300 - 0,264 \cdot (t - 1085 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (14)$$

Это наиболее поздние экспериментальные данные, которые, к тому же, хорошо согласуются с результатами более ранних исследований. Исключение составляют заниженные данные, приведенные в книге В. М. Чурсина 1982 г. [49]. Примечательно, что тот же автор в более ранней работе [45] приводит значение поверхностного натяжения жидкой меди (2500 мН/м), которое гораздо лучше согласуется с результатами исследований [6, 10, 11, 46-48, 50-56]. Однако в работе [45], к сожалению,

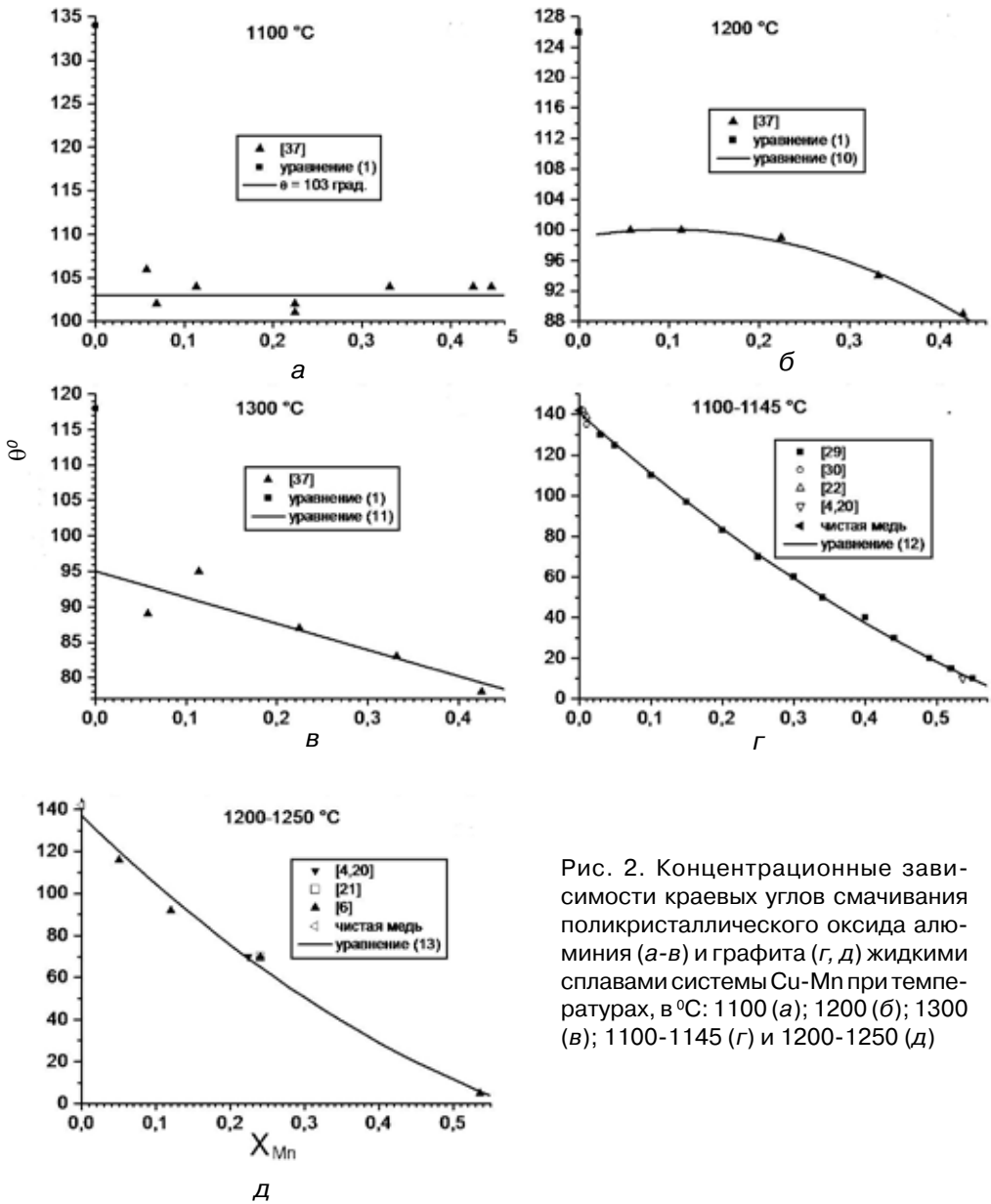


Рис. 2. Концентрационные зависимости краевых углов смачивания поликристаллического оксида алюминия (а-в) и графита (г, д) жидкими сплавами системы Cu-Mn при температурах, в °С: 1100 (а); 1200 (б); 1300 (в); 1100-1145 (г) и 1200-1250 (д)

не указана температура экспериментов, поэтому данные [45] на рис. 3, а показаны горизонтальной пунктирной линией в предположении отсутствия температурной зависимости. Судя по точкам пересечения прямой по данным [45] с наиболее достоверными температурными зависимостями поверхностного натяжения [46, 48, 54, 56], эксперимент в работе [45], вероятно, проводился при температурах от 1250 до 1300 °C (см. рис. 3, а).

Плотность жидкой меди изучалась в работах [49, 53, 57-68]. Сопоставление литературных данных проведено в статьях [57-63, 68] и на рис. 3, б. Из рисунка видно, что данные [53, 57-68] согласуются между собой, тогда как в книге В. М. Чурсина 1982 г. [49] плотность меди завышена. Для расчетов авторы этой статьи использовали результат оптимизации литературных экспериментальных данных в интервале температур от 1083 до 2227 °C, выполненный в работе [63] (в кг/м³):

$$\rho = 7997 - 0,819 \cdot (t - 1085 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (15)$$

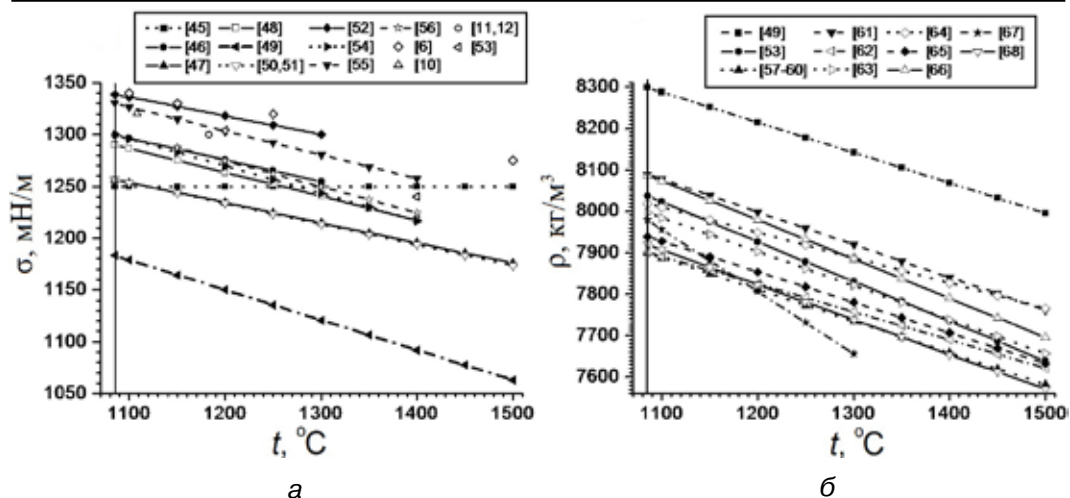


Рис. 3. Температурные зависимости поверхностного натяжения (а) и плотности (б) жидкой меди по данным разных исследований. Вертикальная линия соответствует температуре плавления меди

Поверхностное натяжение жидкого цинка представлено в работах [34, 55, 69-75]. Сопоставление данных разных исследований приведено в работах [69, 73]. В настоящей работе применили данные [69], полученные методом максимального давления в газовом пузырьке:

$$\sigma = 892,5 - 0,1246 \cdot (t + 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (16)$$

Это наиболее позднее экспериментальное исследование поверхностного натяжения жидкого цинка. Кроме того, данные [69] согласуются с результатами [34, 70, 72, 74] и с высокотемпературным (480-570 °C) участком данных [75]. Следует учитывать, что поверхностное натяжение цинка измерено только до температуры 670 °C. Поэтому для оценки σ перегретого жидкого цинка использовали экстраполяцию по уравнению (16).

Плотность жидкого цинка изучена в работах [62, 69, 75-80]. В настоящей работе применен результат оптимизации литературных данных [80] в температурном интервале от 419 до 637 °C:

$$\rho = 6559 - 0,884 \cdot (t - 419,5 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (17)$$

Результат экстраполяции по уравнению (17) на 1227 °C (5845 кг/м³) хорошо согласуется с плотностью, рассчитанной для перегретого жидкого цинка при этой же температуре по методу окруженного атома [77] (5949 кг/м³). Различие составляет 1,8 %.

Поверхностное натяжение жидкого марганца рассмотрено в работах [55, 81-86]. Здесь применяли результат оптимизации литературных экспериментальных данных, выполненный Б. Дж. Кином [55] в интервале температур от 1245 до 1500 °C:

$$\sigma = 1152 - 0,35 \cdot (t - 1245 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (18)$$

Плотность жидкого марганца исследована авторами работ [62, 64, 82, 85-87]. Мы применяли данные [64], полученные в интервале температур 1245-1593 °C методом затухания γ -излучения:

$$\rho = 5950 - 1,053 \cdot (t - 1245 \text{ } ^\circ\text{C}). \quad (19)$$

Эти результаты хорошо согласуются с результатами измерений [82, 85-87], тогда как данные оптимизации [62] несколько завышены.

Получение и обработка расплавов

Поверхностное натяжение жидких сплавов Cu-Zn изучали в работах [45, 49, 88]. Согласно данным В. М. Чурсина и С. П. Герасимова 1972 г. [45], полученным методом максимального давления в газовом пузырьке в атмосфере гелия, при увеличении концентрации цинка от 0 до 10 ат. %, поверхностное натяжение линейно возрастает от 1250 до 1330 мН/м. Однако σ жидкого цинка ниже, чем меди. Поэтому если рассчитывать σ по аддитивности, то при добавлении цинка к меди поверхностное натяжение должно падать. Либо жидкие сплавы Cu-Zn характеризуются значительными отклонениями от идеальных растворов при температуре эксперимента в работе [45], либо в указанной работе были допущены неточности при измерении σ системы Cu-Zn.

В книге В. М. Чурсина 1982 г. [49] представлены концентрационные зависимости поверхностного натяжения и плотности жидких сплавов систем Cu-Zn и Cu-Mn при температурах 1100 и 1200 °С. Плотность и поверхностное натяжение расплавов Cu-Zn из книги [49] были приведены также в статье [88]. Как показано выше (рис. 3), поверхностное натяжение меди по данным [49] занижено, а плотность меди завышена относительно результатов других исследований. Поэтому данные работы [49] для двойных сплавов на основе меди также нельзя считать достоверными.

В работе [65] пикнометрическим методом определены температурные зависимости плотности жидких сплавов Cu-9,9 %мас. Zn-1,8 %мас. Pb, Cu-34,3 %мас. Zn-1,7 %мас. Pb и Cu-36,5 %мас. Zn-0,7 %мас. Sn (Cu-9,7 ат.% Zn-0,6 ат.% Pb, Cu-34,0 ат.% Zn-0,5 ат.% Pb и Cu-36,0 ат.% Zn-0,4 ат.% Sn, соответственно). Используя эти зависимости и плотность жидких свинца [89] и олова [63] можно оценить плотность расплавов Cu-Zn в предположении идеальных растворов (метод 1):

$$\rho_{\text{Cu-Zn}} = (\rho_{\text{Cu-Zn-Me}} - X_{\text{Me}} \cdot \rho_{\text{Me}}) / (1 - X_{\text{Me}}), \quad (20)$$

где Me – Pb или Sn.

Альтернативно (метод 2) можно рассчитать плотность жидких сплавов Cu-Zn, используя данные для чистых компонентов [63, 80] (уравнения (15) и (17)):

$$\rho_{\text{Cu-Zn}} = X_{\text{Zn}} \cdot \rho_{\text{Zn}} + X_{\text{Cu}} \cdot (1 - X_{\text{Cu}}). \quad (21)$$

Рассчитанные методами 1 и 2 плотности жидких сплавов Cu-10,1%мас. Zn, Cu-34,8%мас. Zn и Cu-36,8%мас. Zn (Cu-9,8 ат.% Zn, Cu-34,2 ат.% Zn и Cu-36,2 ат.% Zn, соответственно) в температурном интервале от 1070 °С до 1250 °С приведены в таблице. Из таблицы видно, что для составов Cu-10,1%мас. Zn и Cu-34,8%мас. Zn результаты расчета по обоим методам хорошо согласуются между собой. Тогда как для сплава Cu-36,8%мас. Zn при температурах выше 1200 °С расхождения между результатами расчета по методам 1 и 2 превышают 300 кг/м³ или 4,4 %. Поскольку второй и третий составы близки между собой, то и плотности для этих составов должны быть близкими. Но близкие значения плотности для сплавов Cu-34,8%мас. Zn и Cu-36,8%мас. Zn достигаются только при расчете по методу 2. Поэтому метод 2 следует признать более надежным для широ-

Плотность жидких сплавов Cu-Zn, рассчитанная по уравнениям (20) (метод 1) и (21) (метод 2), кг/м³

<i>t</i> , °С	10,1 %мас. Zn		34,8 %мас. Zn		36,8 %мас. Zn	
	методы					
	1	2	1	2	1	2
1070	7797	7810	7368	7316	7157	7277
1100	7772	7786	7353	7291	7098	7252
1130	7747	7761	7338	7266	7038	7226
1160	7721	7736	7323	7241	6979	7201
1190	7696	7711	7308	7215	6919	7176
1230	7662	7678	7289	7182	6840	7142
1250	7645	7662	7279	7165	6800	7125

кого интервала концентраций. Тогда как метод 1 пригоден только для оценки плотности первых двух составов. Ошибка при определении ρ жидкого сплава Cu-36,8 %мас. Zn методом 1 может быть связана с тем, что расчет для этого состава проводился из температурной зависимости плотности сплава Cu-36,5 %мас. Zn-0,7 %мас. Sn, а плотности для составов Cu-10,1 %мас. Zn и Cu-34,8 %мас. Zn определялись из ρ сплавов системы Cu-Zn-Pb [65]. Либо добавление 0,7 %мас. олова, в отличие от свинца, к сплаву Cu-Zn при температуре выше 1200 °С приводит к значительным отклонениям от идеальных растворов, либо в работе [65] допущена неточность при определении температурной зависимости плотности жидкого сплава Cu-36,5 %мас. Zn-0,7 %мас. Sn.

Выводы

Таким образом, установлено, что чистые меди и цинк не смачивают оксид алюминия, кварцевое стекло и графит ($\theta > 90$ град.) при перегреве на 200-500 °С выше температуры плавления. Наряду с этим для марганца θ на подложке из Al_2O_3 находится в пределах от 70 до 90°. в интервале температур 1300-1600 °С. Также обнаружено, что как увеличение температуры, так и добавка марганца к меди снижают контактный угол смачивания. Кроме того, проанализированы литературные данные по поверхностному натяжению и плотности жидких Cu, Zn, Mn и сплавов Cu-Zn и Cu-Mn. Установлено, что эти характеристики линейно уменьшаются с температурой. Температурные коэффициенты для меди, цинка и марганца составляют 0,264; 0,1246 и 0,35 мН/(м · °С), для ρ – 0,819; 0,884 и 1,053 кг/(м³ · °С), соответственно.



Список литературы

1. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. Змочування рідкими металами поверхнь тугоплавких сполук. К.: Вид-во АН УРСР, 1958. – 60 с.
2. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носович А. А. Межфазная активность кислорода в системах жидкий металл – твердый окисел // Журн. физ. химии. – 1960. – Т. 34, № 6. – С. 1186-1189.
3. Tangermann I. Beitrag zur Benetzbarkeit in Oxyd- und Karbidsystemen // Neue Hutte. – 1961. – Bd. 6 – S. 767.
4. Найдич Ю. В. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Закономерности адгезии и смачиваемости неметаллических тел жидкими металлами. – Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 30-39.
5. Исследования смачиваемости твердых неметаллических тел жидкими сплавами на основе палладия. / В. Ф. Ухов, О. А. Есин, Н. А. Ватолин, Э. К. Дубинин // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. К.: Наукова думка, 1971. – С. 139-142.
6. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наукова думка, 1972, 196 с.
7. Кузьмин Л. И. Смачивание огнеупорных изделий медью и ее окислами // Огнеупоры. – 1973. – № 12. – С. 30-34.
8. Найдич Ю. В., Журавлев В. С. Адгезия, смачиваемость и взаимодействие титансодержащих расплавов с тугоплавкими окислами // Огнеупоры. – 1974. – № 1. – С. 50-55.
9. Смачивание окислов редкоземельных элементов и иттрия титансодержащими металлическими расплавами / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев, В. А. Дубок, и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1980. – Т. 80, № 6. – С. 39-42.
10. Gallois B., Lupis C. H. P. Effect of Oxygen on Surface Tension of Liquid Copper // Metallurgical Transactions B. – 1981. – V. 12, № 9. – P. 549-557.
11. Naidich J. Wettability of solids by liquid metals. In: Progress in Surface and Membrane Science, 1981, V. 14. – P. 354-484.
12. Chidambaram P. R., Edwards G. R., Olson D. L. A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces // Metallurgical Transactions B. – 1992. – V. 23, № 4. – P. 215-222.
13. Zhou X. B., De Hosson J. Th. M. Reactive Wetting of Liquid Metals on Ceramic Substrates // Acta Meter. – 1996. – V. 44, № 2. – P. 421-426.
14. Nicholas M. G. Ceramic-Metal Interfaces. In: Surfaces and Interfaces of Ceramic Materials. Edited by L.C. Dufour et al., New York, Kluwer Academic Publishers, 1989. – P. 393-417.

15. Zhang J.X., Chandel R.S., Seow H.P. A Study of Chromium on Wettability of Liquid Copper on Alumina Ceramics // *Int. J. Modern Physics B*. – 2002. – V. 1, № 1-2. – P. 50-56.
16. Kelley J. E., Harris H. M. Contact Angle of Zinc on Some Ceramic Materials and Metals // *Journal of Testing and Evaluation*. – 1974. – V. 2, № 12. – P. 40-43.
17. Kingery W. D. Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1956. – V. 35, № 2. – P. 108-112.
18. Найдич Ю. В., Журавлев В. С. Изучение влияния шероховатости поверхности на ее смачиваемость металлами. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик, Кабардино-Балкарское книжное изд-во. – 1965. – С. 245-250.
19. Humenik M. Jr., Hall D.W., Van Alsten D.L. Graphite-Base Cermet. A New Materials for Bearing, Electrical and High-Temperature Applications // *Metal Progress*. – 1962. – V. 8, № 2. – P. 101-108.
20. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Исследование смачивания графита и алмаза жидкими металлами. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев.: Изд-во АН УССР, 1963. – С. 158-166.
21. Колесниченко Г. А. Исследование смачиваемости и взаимодействия жидких металлов с поверхностью алмаза и графита. Автореф. дисс... канд. техн. наук. К.: ИПМ АН УССР, 1966. – 18 с.
22. Mortimer D. A., Nicholas M. The Wetting of Carbon by Copper and Copper Alloys // *J. Mater. Sci.* – 1970. – V. 5. – № 2. – P. 149-155.
23. Ниженко В. И., Флока Л. И. Контактное взаимодействие графита с жидким железом и расплавами на основе железа // *Порошковая металлургия*. – 1974. – № 6. – С. 64-71.
24. Костиков В. И., Варенков А. Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Металлургия, 1981. – 184 с.
25. Об исследовании смачиваемости твердых тел металлическими расплавами при сверхвысоких давлениях / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, О. Б. Логинова, и др // *Поверхностные свойства расплавов*. – Киев.: Наук. думка. 1982. – С. 189-193.
26. Смачивание природного графита медными сплавами / Н. В. Кишкопаров, В. П. Ченцов, И. В. Фришберг и др. // *Порошковая металлургия*. – 1984. – № 11. – С. 60-62.
27. Смачиваемость разных граней алмаза металлами, химически инертными к углероду / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, О. Б. Логинова и др. // *Сверхтвердые материалы*. – 1985. – № 4. – С. 17-18.
28. Шульженко А. А. Механизм образования алмазов. В кн.: *Поликристаллические материалы на основе синтетических алмазов и кубического оксида бора*. – Киев.: Ин-т сверхтвердых материалов АН УССР, 1990. – С. 5-11.
29. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении. / Ю.В. Найдича. Киев.: Наук. думка, 1991, 275 с.
30. DeVincent S. M., Ellis D.L., Michal G. M. Graphite/Copper Alloy Interfacial Energies Determined Using the Sessile Drop Method // *National Aeronautics and Space Administration*. – 1991. – Report 187087.
31. Interaction Between Ti or Cr Containing Copper Alloys and Porous Graphite Substrate / N. Sobczak., J. Sobczak, P. Gohadgi et al. // *Proc. Int. Conf. "High Temperature Capillarity*. 29 June – 22 July 1997, Cracow, Poland. – P. 145-152.
32. Влияние ионного облучения на смачивание поверхности графита жидкой медью / И. Пашков, О. Кустова, И. Родин и др. / 8-я международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 23-25 сентября 2009 г., Минск, Беларусь. – С. 189-191.
33. Влияние легирующих элементов на смачивание углеграфита медными сплавами / В. А. Гулевский, Ю.А. Мухин, А.Н. Загребини др. // *Заготовительное производство в машиностроении*. – 2009. – № 6. – С. 45-48.
34. Shinozaki N., Suenaga M., Mukai K. Wettability of Zirconia and Alumina by Molten Zinc // *Materials Transactions JIM*. – 1999. – V. 40, № 1. – P. 52-56.
35. Смачиваемость расплавом цинка графита в условиях высокого давления / А. А. Шульженко, И.Ю. Игнатьева, А.С. Осипов, Т. И Смирнова // *Сверхтвердые материалы*. – 1999. – № 2. – С. 33-36.
36. Beruto D., Barco L., Passerone A. Oxides and Oxide Films. Edited by A.K. Vijn. Marcel Dekker Inc., NY, 1981, V. 6. – P. 1-84.
37. The Wettability of Copper-Manganese Alloys on Alumina and Their Potential as Direct Brazing Filler Metals / A. Meier, V. Gabriel, P.R. Chidambaram, G.R. Edwards // *Materials and Manufacturing Processes*. – 1995. – V. 10, № 4. – P. 625-641.
38. Wettability and Reaction of Alumina with Molten Manganese / N. Shinozaki, N. Fukami, H. Kaku, K. Mukai // *J. Japan Inst. Metals*. – 1999. – V. 63, № 8. – P. 1009-1014.
39. Influence of Pores on Wetting of Alumina- and Zirconia-base Ceramics by Molten Manganese

- / N. Shinozaki, H. Kaku, T. Noboritate, K. Mukai // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2003. – V 34, № 1. – P. 183-185.
40. Физико-химические свойства окислов. / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
41. McDonald J. E., Eberhart J. B. Adhesion in Aluminum Oxide-Metal Systems // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965. – V. 233, № 3. – P. 512-517.
42. Li J. -G. Wetting and Interfacial Bonding of Metals with Ionocovalent Oxides // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75, № 11. – P. 3118-31126.
43. Царевский Б. В., Попель С. И. Адгезия бинарных расплавов на основе железа к твердой окиси алюминия. / Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. – Киев.: Изд-во АН УССР, 1961. – С. 146-154.
44. Никитин Ю. П., Беляева Е. В., Третьяков С. В. Контактное взаимодействие расплавленных металлов подгруппы железа с графитом // Порошковая металлургия. – 1979. – № 1. – С. 72-74.
45. Чурсин В. М., Герасимов С. П. Влияние химического состава на поверхностное натяжение оловянных бронз // Технология, теплотехника и автоматизация металлургического производства. – Московский вечерний металлургический институт. – 1972. – Вып. 12. – С. 121-123.
46. Lee J., Shimoda W., Tanaka T. Surface Tension and its Temperature Coefficient of Liquid Sn-X (X=Ag, Cu) Alloys // Materials Transactions. – 2004. – V. 45, № 9. – P. 2864-2870.
47. Calculation of the surface tension of liquid copper from atomistic Monte Carlo simulations / E. Bourasseau, A.-A. Homman, O. Durand et al. // The European Physical Journal B. – 2013. – V. 86, № 251. – P. 1-8.
48. Brillo J., Egry E. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40. – P. 2213-2216.
49. Чурсин В. М. Плавка медных сплавов. (Физико-химические и технологические основы). М.: Металлургия, 1982. – 152 с.
50. Measurement of surface tension of molten copper using the free-fall oscillating drop method / Matsumoto T., Fujii H., Ueda T. et al. // Meas. Sci. Technol. – 2005. – V. 16. – P. 432-437.
51. Surface Tension Measurement of Molten Metal Using a Falling Droplet in a Short Drop Tube / Matsumoto T., Fujii H., Ueda T. et al. // Transactions of JWRI. – 2005. – V. 34, № 2. – P. 29-33.
52. Novakovic R., Ricci E., Giuranno D., Passerone A. Surface and transport properties of Ag-Cu liquid alloys // Surface Science. – 2005. – V. 576. – P. 175-187.
53. Influence of iron on the surface tension of copper / B. Oleksiak, G. Siwiec, A. Blacha, J. Lipart // Archives of Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 44, № 1. – P. 39-42.
54. Surface tension of liquid Al-Cu binary alloys / J. Schmitz, J. Brillo J., I. Egry, R. Schmid-Fetzer // Int. J. Mater. Res. – 2009. – V. 100, № 11. – P. 1529-1535.
55. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // International Materials Reviews. – 1993. – V. 38, № 4. – P. 157-191.
56. Shen P., Fujii H., Matsumoto T., Nogi K. Influence of substrate crystallographic orientation on the wettability and adhesion of α -Al₂O₃ single crystals by liquid Al and Cu // J. Mater. Sci. – 2005. – V. 40, № 9-10. – P. 2329-2333.
57. Brillo J., Egry E. Density and excess volume of liquid copper, nickel, iron and their binary alloys // Z. Metallkd. – 2004. – V. 95, № 8. – P. 691-697.
58. Brillo J., Egry I., Ho I. Density and Thermal Expansion of Liquid Ag-Cu and Ag-Au Alloys // International Journal of Thermophysics. – 2006. – V. 27, № 2. – P. 494-506.
59. Brillo J., Egry I., Matsushita T. Density and excess volumes of liquid copper, cobalt, iron and their binary and ternary alloys // Int. J. Mater. Res. – 2006. – V. 97, № 11. – P. 1526-1532.
60. Lohöfer G., Brillo J., Egry I. Thermophysical Properties of Undercooled Liquid Cu-Ni Alloys // International Journal of Thermophysics. – 2004. – V. 25, № 5. – P. 1535-1550.
61. Watanabe S., Saito T. Densities of Binary Copper-Based Alloys in the Liquid State // Journal of Japan Institute of Metals. – 1971. – V. 35, № 6. – P. 554-560.
62. Yaws C. L. Liquid Density of the Elements // Chemical Engineering. – 2007. – № 11. – P. 44-46.
63. Assael M. J., Kalyva A. E., Antoniadis K. D. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2010. – V. 39, № 3. – P. 033105-1 – 033105-8.
64. Nasch P. M., Steinemann S. G. Density and Thermal Expansion of Molten Manganese, Iron, Nickel, Copper, Aluminum and Tin by Means of the Gamma-Ray Attenuation Technique // Physics and Chemistry of Liquids. – 1995. – V. 29, № 1. – P. 43-58.
65. Ruud C. O., Hepworth M. T., Fernandez J. M. Copper and Copper Alloy Density Measurements // Metallurgical Transactions B. – 1975. – V. 6. – P. 351-352.
66. El-Mehairi A. E., Ward R. G. A New Technique for Determination of Density of Liquid Metals: Application to Copper // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1963. – V. 227. – P. 1226-1229.

67. Von Krause W., Sauerwald F. Über die Dichte des flüssigen Goldes und flüssiger Gold-Kupfer- und Silber-Kupferlegierungen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1929. – V. 181. – P. 347-352.
68. Gorges E. Bestimmung der Dichte und Oberflächenspannung von levitierten flüssigen Metallegierungen am Beispiel des Systems Kupfer-Nickel, Ph. D. Thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, Germany, 1996. – 123 p.
69. Pstrus J., Moser Z., Gasior W. Surface properties of liquid In-Zn alloys // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – № 9. – P. 3867-3871.
70. Pelzel E. // *Berg. Huttenmann. Monatsh.* – 1948. – Bd. 93. – P. 247-254.
71. Krause W., Sauerwald F., Michalke M. Die Oberflächenspannung geschmolzener Metalle und Legierungen Die Oberflächenspannung von Gold, Zink, Gold-Kupfer-, Silber-Kupfer- und Eisenlegierungen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1929. – V. 181. – № 1. – P. 353-371.
72. Pelzel E., Sauerwald E. // *Z. Metallk.* – 1941. – V. 33. – P. 229-232.
73. The Temperature Coefficient of the Surface Tension of Pure Liquid Metals / K. Nogi, K. Ogino, K. McLean, W. A. Miller // *Metallurgical Transactions B.* – 1986. – V. 17. – P. 163-170.
74. Bircumshaw L. L. The Surface Tension of Liquid Metals. – Part II. The Surface Tension of Bismuth, Cadmium, Zinc, and Antimony // *Philosophical Magazine.* – 1927. – V. 3. – P. 1286-1294.
75. Kucharski M. Density and surface tension of Sn-Zn alloys // *Zeszyty Naukowe AGH, Metalurgia i Odlewnictwo.* – 1977. – V. 3. – № 3. – P. 329-345.
76. Thermal Properties and Wetting Behavior of High Temperature Zn-Al-In Solders / T. Gancarz, Pstrus J., Fima P., Mosinska S. // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2012. – V. 21. – № 5. – P. 599-605.
77. Belashchenko D. K. Computer Simulation of Liquid Zinc // *High Temperature.* – 2012. – V. 50. – № 1. – P. 61-69.
78. Liu Y. H. Density and Viscosity of Molten Zn-Al Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2006. – V. 37. – P. 2767-2771.
79. Wang L., Xian A., Shao H. Density measurement of liquid indium and zinc by the γ -ray attenuation method // *High Temperatures – High Pressures.* – 2003/2007. – V. 35/36. – P. 659-665.
80. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Cadmium, Cobalt, Gallium, Indium, Mercury, Silicon, Thallium, and Zinc / Assael M.J., Armyra I.J., Brillo J. et al. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2012. – V. 41. – № 3. – P. 033101-1–033101-16.
81. Shinozaki N., Sonoda M., Mukai K. Wettability, Surface Tension, and Reactivity of the Molten Manganese/Zirconia-Yttria Ceramic System // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 1998. – V. 29. – P. 1121-1125.
82. Гельд П. В., Акшенцев Ю. Н., Баум Ю. А. Влияние кремния на поверхностные свойства силикомарганца и ферросиликомарганца. В кн.: *Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах.* – Киев.: Наукова думка, 1971. – С. 102-106.
83. Allen B. C. The Surface Tension of Liquid Chromium and Manganese // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1964. – V. 230. – № 6. – P. 1357-1361.
84. Офицеров А. А. Поверхностное натяжение расплавов Fe-Cr-Mn // *Известия АН СССР. Металлы.* – 1971. – № 4. – С. 91-92.
85. Попель С. И., Царевский Б. В., Джемилев Н. К. Изотермы плотности и поверхностного натяжения расплавов железа с марганцем // *Физика металлов и металловедение.* – 1964. – Т. 18. – № 3. – С. 468-470.
86. Цуладзе Т. А., Хантадзе Д. В. Поверхностное натяжение и молярный объем двойных расплавов марганца с лантаном и церием // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 1984. – Т. 13. – С. 27-31.
87. Saito T., Shiraishi Y., Sakuma Y. Density Measurement of Molten Metals by Levitation Technique at Temperatures between 1800° and 2200°C // *Trans. Iron Steel Inst. Japan.* – 1969. – V. 9, № 2. – P. 118-123.
88. Hamani M. S., Laissaoui R. Role of Tin and Zinc on the Properties of Liquid Copper // *Asian Journal of Informational Technology.* – 2006. – V. 5. – № 12. – P. 1351-1355.
89. Reference data for the density and viscosity of liquid antimony, bismuth, lead, nickel and silver / M. J. Assael, A. E. Kalyva, K. D. Antoniadis et al. // *High Temperatures-High Pressures.* – 2012. – V. 41. – P. 161–184.

Поступила 24.11.2014