

УДК 541.8+532.6:532.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА ПО ТВЕРДОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Ю. В. Горюнов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1062
II. Влияние микрорельефа твердой поверхности на характер распространения жидкого металла	1064
III. Кинетика растекания ртути по поверхности цинка	1067
IV. Влияние объемной диффузии на процесс растекания жидкого металла	1073
V. Диффузия ртути и галлия по поверхности цинка	1077

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие металлических расплавов с твердыми металлами представляет сложную физико-химическую проблему, научное и прикладное значение которой за последние годы сильно возросло в связи с непрерывно расширяющимся применением жидких металлов во многих областях современной техники. Жидкие металлы применяются в качестве теплоносителей в ракетных двигателях и в энергетических установках, использующих атомное горючее; в процессах пайки и сварки; при нанесении защитных металлических покрытий; в производстве металлокерамических изделий; при извлечении благородных металлов из руд методом амальгамирования и в ряде других технологических процессов.

При контакте жидкого металла с твердыми, более тугоплавкими металлами, могут происходить различные физико-химические процессы: коррозия¹⁻⁷, адсорбционное понижение прочности, обусловленное резким снижением свободной энергии на межфазной границе металл—расплав⁸⁻¹⁷, и др. Во всех этих процессах очень важную роль играет распространение металлических расплавов по поверхности твердых металлов. Наряду с чисто поверхностным распространением атомы расплава могут проникать и в объем твердого металла посредством регулярной (объемной) диффузии, а также диффузии по границам зерен и по другим дефектам структуры. Закономерности объемной диффузии в металлах подробно изучены и изложены в ряде монографий и обзоров¹⁸⁻²², тогда как вопросам поверхностного распространения, несмотря на их большое значение, уделялось до недавнего времени значительно меньше внимания.

В данном обзоре изложены результаты новых теоретических и экспериментальных исследований кинетики распространения жидких металлов по поверхности более тугоплавких металлов в отсутствие посторонних (внешних) движущих сил — гидростатического давления, силы тяжести и т. п. При этом не рассматриваются методы измерения краевых углов (статические явления при неполном смачивании), а так-

же совокупность вопросов, связанных с самодиффузией. Эти проблемы подробно изложены в ряде работ²³⁻³¹.

Распространение жидких металлов по поверхности твердых металлов может происходить путем поверхностной диффузии, т. е. миграцией атомов расплава.

Математическое описание диффузионных процессов дают законы Фика¹⁸, из которых следует, что при определенных условиях диффузионное распространение происходит пропорционально $t^{1/2}$ (t — время от начала процесса). Скорость распространения вещества характеризуется в этих случаях коэффициентом поверхностной диффузии D_n , который растет с увеличением температуры по экспоненциальному закону.

Экспериментальное подтверждение подвижности атомов на поверхности твердого тела впервые получил Фольмер³²⁻³⁴. Систематические исследования диффузии одного металла по поверхности другого были предприняты в связи с изучением работы электронных ламп с активированными катодами. Работа выхода электронов заметно снижается, если катод из тугоплавкого металла покрыт моноатомным слоем щелочного металла³⁵; поэтому измерение термоэлектронной эмиссии позволяет судить о скорости поверхностной диффузии атомов. Например, было установлено, что атомы Na, Ba, Cs, Th могут быстро мигрировать по поверхности вольфрама³⁶⁻⁴¹; аналогичный процесс наблюдается при нанесении бария на молибден⁴².

Интересные данные о подвижности атомов на поверхности твердых металлов были получены при использовании электронных проекторов⁴³. Такой метод применялся, в частности, для изучения диффузии бария по поверхности вольфрама⁴⁴⁻⁴⁶; при этом было показано, что адсорбция кислорода приводит к прекращению распространения бария⁴⁷.

Поверхностную диффузию удавалось наблюдать при помощи микроскопа при достаточно сильном увеличении: этим способом, например, было обнаружено, что атомы меди, мигрируя по серебру, собираются на дефектах поверхности⁴⁸.

Для определения коэффициентов поверхностной диффузии применялись также радиоактивные изотопы; например, при изучении распространения полония по серебру⁴⁹ и платине⁵⁰, меди по серебру⁵¹.

Экспериментальные данные, полученные в указанных выше работах, были использованы для оценки коэффициентов поверхностной диффузии D_n и их зависимости от температуры; обычно удовлетворительное соответствие с опытом дает соотношение вида $D_n = D_{n_0} \exp(-U_n/kT)$, где D_{n_0} — постоянная, а U_n — энергия активации поверхностной диффузии. В соответствии с представлениями Френкеля⁵², энергия активации характеризует работу, необходимую для удаления атома из его стационарного положения. Диффузия по поверхности сопровождается разрывом меньшего количества межатомных связей, чем при объемной диффузии; поэтому значения энергии активации поверхностной диффузии значительно ниже, чем объемной.

Высокая подвижность атомов в поверхностном слое твердого металла подтверждена также наблюдениями сглаживания поверхностных царапин⁵³. В работах Гегузина с сотрудниками^{30, 54} показано, что диффузионный перенос вещества облегчен (по сравнению с объемной диффузией) не только на чисто «геометрической» поверхности твердого тела, но и в пределах приповерхностного слоя, толщина которого в реальных объектах может достигать нескольких сотен межатомных расстояний.

Особый интерес представляют исследования диффузии ртути по поверхности различных металлов. Интерес к этим опытам обусловлен в значительной мере тем, что поверхностная диффузия ртути протекает с достаточно большой скоростью уже при сравнительно низких температурах.

Тамман⁵⁵ наблюдал распространение ртути на поверхности серебра, золота, меди, олова, свинца, цинка, кадмия; характерно, что распространение ртути сопровождалось образованием хорошо видимого матового пятна⁵⁹.

Неоднократно наблюдавшееся распространение ртути по поверхности олова^{56, 57} сопровождается химическим взаимодействием с твердым металлом⁵⁸. Для этой же пары (Sn — Hg) было показано, что энергия активации уменьшается с увеличением искажений на поверхности образцов после предварительной деформации⁵⁸.

При исследовании диффузии ртути по плоскости базиса цинковых и кадмиевых монокристаллов было обнаружено, что скорость процесса зависит от кристаллографического направления, т. е. имеет место анизотропия диффузии^{21, 60}.

Таким образом, способность атомов различных металлов диффундировать со значительными скоростями по твердой металлической поверхности достаточно убедительно подтверждается экспериментальными фактами*. Вместе с тем следует отметить, что в большинстве случаев работы в этом направлении носили характер отдельных разрозненных наблюдений, и полученные результаты не позволяли построить более или менее общую картину совокупности процессов, происходящих при распространении металлических расплавов по поверхности твердого металла.

В последние годы на кафедре коллоидной химии МГУ проводилось систематическое изучение поверхностного распространения жидких металлов. Результаты этих работ изложены ниже.

В разделе II показана возможность двух принципиально различных форм распространения расплава по твердой поверхности — растекания и поверхностной диффузии — в зависимости от характера микрорельефа этой поверхности. В разделе III изложены основные закономерности кинетики растекания ртути по поверхности цинка; в разделе IV — влияние объемной диффузии на ход и окончание этого процесса. Раздел V посвящен описанию диффузионного распространения ртути и галлия по поверхности цинка.

II. ВЛИЯНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ХАРАКТЕР РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

При анализе поведения жидкости на твердой поверхности обычно рассматривается соотношение между величинами σ_t , $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{тж}$ (σ_t и $\sigma_{ж}$ — удельные свободные поверхностные энергии твердого тела и жидкости на границе со средой, в которой проводится опыт; $\sigma_{тж}$ — свободная энергия на межфазной границе).

При этом предполагается, что если

$$\sigma_t > \sigma_{тж} + \sigma_{ж}, \quad (1)$$

то имеет место полное смачивание, т. е. капля жидкости будет растекаться по твердой поверхности в виде постепенно утоньшающегося фазового слоя.

В противном случае, т. е. при

$$\sigma_t < \sigma_{тж} + \sigma_{ж} \quad (2)$$

* В связи с этим представляется необоснованным вывод Хеймана и Форха⁶¹ о принципиальной невозможности диффузионного распространения жидких металлов по поверхности твердых металлов (эти авторы утверждают, что жидкий металл может распространяться лишь в капиллярном пространстве между поверхностью самого металла и слоем окисной пленки или какого-либо покрытия).

образуется капля с конечным краевым углом. В этих условиях распространение жидкого металла может происходить лишь путем поверхностной диффузии.

Таким образом, уже из анализа условий смачивания следует вывод о принципиальной возможности существования двух качественно различных форм распространения жидкости по твердой поверхности, а именно — растекания (вязкого течения в сплошном фазовом слое) и поверхностной диффузии (миграции атомов)⁶².

Однако неравенства (1) и (2) справедливы лишь для идеально гладкой поверхности твердого тела^{63–65}. Поскольку в реальных условиях каждая твердая поверхность обладает определенным, свойственным ей микрорельефом, для правильного описания распространения жидкости необходимо наряду с физическими свойствами системы учитывать также и геометрические особенности поверхности.

Ребиндер⁶³ рассматривает дополнительную силу трения, действующую по контуру, величина которой связана со степенью шероховатости поверхности. Эта сила тормозит продвижение фронта растекающейся капли и приводит к тому, что краевой угол при натекании больше, чем при оттекании капли (гистерезис смачивания). Дерягин⁶⁴, теоретически исследуя зависимость краевого угла θ от микрорельефа, пришел к выводу, что при условии $K \cos \theta \geq 1$ может происходить растекание жидкости по шероховатой поверхности вдоль микроуглублений и канавок (K — коэффициент шероховатости, т. е. отношение истинной поверхности к кажущейся, θ — краевой угол на идеально гладкой поверхности).

Из условия $K \cos \theta \geq 1$ следует, что при острых углах смачивания на идеально гладкой поверхности (т. е. при $\cos \theta > 0$) принципиально всегда возможно создать такой микрорельеф, что жидкость будет растекаться.

Это положение можно наглядно проиллюстрировать с помощью следующей схемы.

Пусть на поверхности твердого тела имеется продольная канавка с поперечным сечением в виде равнобедренного треугольника с углом φ при вершине (рис. 1, а). Пусть также на гладкой поверхности этого же материала данная жидкость образует острый угол θ^* . В отсутствие посторонних сил растекание термодинамически возможно в том случае, когда оно сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Применительно к рассматриваемой геометрии канавки растекание вдоль нее будет иметь место, если

$$\sigma_{\tau} \cdot b > \sigma_{\tau\kappa} \cdot b + \sigma_{\kappa} \cdot b (\sin \varphi / 2). \quad (3)$$

Поскольку для идеально гладкой поверхности $\sigma_{\tau} - \sigma_{\tau\kappa} = \sigma_{\kappa} \cos \theta$, получим следующее условие растекания жидкости [вдоль канавки:

$$\varphi < 180^{\circ} - 2\theta. \quad (4)$$

Соотношение (4) определяет, таким образом, критическую величину входящего угла φ при вершине микроуглублений на поверхности твердого тела, при которой возможен переход от одной формы поверхностного распространения — диффузии, к другой форме — вязкому растеканию.

Убыль поверхностной энергии при растекании ($\Delta\sigma$) можно оценить следующим образом.

С учетом микрорельефа твердой поверхности (рис. 1, б)

$$\Delta\sigma = K\sigma_{\tau} - (K\sigma_{\tau\kappa} + \sigma_{\kappa}). \quad (5)$$

* При $\theta > 90^{\circ}$ произведение $K \cos \theta$ отрицательно, и растекание невозможно.

В статических условиях (неподвижная капля на гладкой поверхности) $\sigma_t - \sigma_{тж} = \sigma_{ж} \cdot \cos \theta$. Отсюда следует, что

$$\Delta\sigma = \sigma_{ж} (K \cos \theta - 1). \quad (6)$$

Все величины, входящие в соотношение (6), доступны для непосредственного экспериментального измерения. Поверхностное натяжение $\sigma_{ж}$ для многих жидкостей, в том числе металлических расплавов, определено в широких температурных границах⁶⁶; для измерения краевых углов θ также разработаны достаточно надежные методы^{67, 68}.

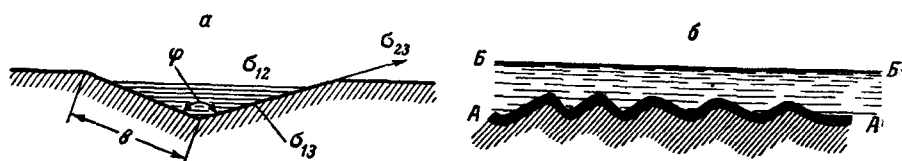


Рис. 1. а — схема к определению условия растекания жидкости по канавке; б — схема к оценке величины $\Delta\sigma$. АА — поверхность твердого тела; ВВ — поверхность жидкости

Значение коэффициента шероховатости K можно найти при помощи микропрофилограмм твердой поверхности, анализ которых позволяет весьма точно определить величину K как отношение фактической площади поверхности к «геометрической».

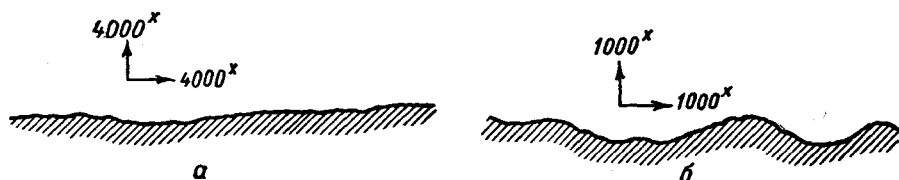


Рис. 2. а — Микрорельеф цинковых пластин с гладкой поверхностью (9 класс чистоты); б — микрорельеф цинковых пластин с шероховатой поверхностью (6 класс чистоты)

Таким образом, анализ влияния микрорельефа твердой поверхности на ее взаимодействие с жидкостью показывает, что жидкости, образующие на гладкой поверхности каплю с небольшим краевым углом, могут растекаться по этому же твердому материалу, но с более шероховатой поверхностью.

Этот вывод был подтвержден нами при изучении распространения ртути по свободной от окисной пленки поверхности цинка*, когда нам впервые удалось наблюдать на одной и той же паре жидкость — твердое тело обе возможные формы распространения жидкости — растекание и поверхностную диффузию, в зависимости от микрорельефа поверхности⁶².

На гладкой поверхности — 9 класса чистоты (рис. 2, а) — ртуть образует каплю с краевым углом $\sim 7^\circ$. Вокруг контура этой капли медленно, по характерному для диффузионных процессов закону $r \propto t^{0.5}$, растет круглое матовое пятно (r — радиус пятна, t — время).

* Опыты проводились на пластинках поликристаллического цинка (98,7% Zn); средней, растворяющей окисную пленку во время опытов, служил во всех случаях 10%-ный раствор аммиака.

На шероховатой поверхности — 6 класса чистоты (рис. 2, б) — распространение ртути носит качественно иной характер. В этом случае ртуть не образует каплю с конечным краевым углом, а значительно быстрее (чем при диффузии) распространяется в виде плоского круглого пятна, радиус которого r растет по закону $r \sim t^n$ ($n \approx 0,27$).

Для выяснения роли микрорельефа распространение ртути изучали на цинковых пластинках, поверхность которых подвергали различной предварительной (химической или механической) обработке: длительному, в течение нескольких суток, и кратковременному (несколько минут) травлению в 10%-ном растворе NH_4OH , 10-минутному травлению в 12%-ной HNO_3 , электрополировке — жесткой и мягкой, шлифовке наждаком и полировке на сукне и т. п.

Анализ микропрофилограмм, снятых с этих образцов, показал, что независимо от способа предварительной обработки растекание происходит во всех случаях, когда микроуглубления на поверхности имеют входящие углы $\sim 160^\circ$ и менее; на более гладкой поверхности (с входящими углами $\geq 166^\circ$) ртуть распространяется лишь диффузионным путем. Эти данные хорошо согласуются с соотношением (4)*.

Определяющая роль микрорельефа была подтверждена и следующими модельными опытами. На гладкой поверхности цинка специальным резцом процарапывали продольные канавки треугольного профиля с различными углами при вершине. Для снятия остаточных напряжений образцы подвергали легкому отжигу. Далее в канавку, под слоем 10%-ного раствора аммиака, наносили каплю ртути. Растекание ртути вдоль канавок наблюдалось лишь в тех случаях, когда углы φ при вершине канавок становились менее 160° , что также удовлетворительно согласуется с соотношением (4), учитывая погрешность в измерении краевого угла ртути и угла φ .

Таким образом, приведенные данные показывают, что необходимо четко разграничивать два качественно различных процесса распространения жидкого металла по свободной от окисной пленки твердой металлической поверхности: поверхностную диффузию и растекание. Поверхностная диффузия наблюдается в больших краевых углах; растекание происходит при сравнительно малых краевых углах и достаточной степени шероховатости твердой поверхности. Оба указанных процесса, наблюдавшиеся нами в зависимости от микрорельефа твердой поверхности на одном и том же объекте (ртуть — цинк)** , различаются не только количественными закономерностями, но и описываются принципиально разными механизмами.

III. КИНЕТИКА РАСТЕКАНИЯ РТУТИ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА

Растекание ртути изучали, в основном, на пластинах поликристаллического цинка толщиной 1,8 мм при комнатной температуре^{71–72}. Микрорельеф, необходимый для растекания, создавали предварительным травлением в 12%-ной HNO_3 в течение 10 мин. После травления пластины промывали проточной водой и помещали в ванну с 10%-ным раствором аммиака, в которой они и находились в течение всего опыта***.

* В связи с этим большой интерес представляют данные о наличии микрорельефа и у других металлов⁶⁹, согласно которым средний угол микроуглублений после шлифовки или химического травления составляет обычно $\sim 168 \pm 2^\circ$.

** Растекание жидкого металла по достаточно шероховатой поверхности наблюдали также Хейман и Форх на паре ртуть — золото⁷⁰.

*** Применение в качестве среды, растворяющей окисную пленку цинка, 5%-ного NaOH или 2%-ной HCl , показало практически такие же результаты, как и в случае 10%-ного раствора аммиака.

Одну из серий опытов проводили на квадратных горизонтально расположенных пластинах. Небольшую каплю ртути — от нескольких десятых миллиграмма до десятков миллиграммов — наносили в центр пластины; условия опыта соответствовали, следовательно, двумерной задаче с «точечным» источником конечной емкости (точнее, источником с малым конечным радиусом). Сразу же после достижения контакта ртути с цинком начинается процесс ее распространения по поверхности пластины, позволяющий в этом случае отчетливо различать три последовательные стадии.

Первая, самая кратковременная стадия (доли секунды) — это быстрое растекание капли при совместном действии капиллярных сил и ее веса: капля превращается в «лужицу» с блестящей зеркальной поверхностью; размеры ее зависят от массы ртути. Для навесок ртути в 10 мг радиус лужицы обычно не превышает 3—4 мм.

Тотчас вслед за этой кратковременной стадией начинается вторая, основная стадия: от края зеркальной лужицы начинает распространяться хорошо видимое светлое матовое пятно правильной круговой формы с отчетливо очерченным фронтом*. В первый момент скорость перемещения фронта пятна достигает примерно 1 см/сек, затем она закономерно уменьшается. Некоторое непродолжительное время можно наблюдать сосуществование матового пятна и зеркальной лужицы в его центре; через несколько минут зеркальный блеск в центре пятна исчезает, но пятно по-прежнему продолжает расти.

Рост радиуса пятна r в зависимости от времени t представлен на рис. 3, а (отсчеты начинались через несколько секунд после наступления второй стадии). Из приведенных данных следует, что на основной стадии процесс подчиняется степенной зависимости $r = A_2 t^{n_2}$ **. Характерно, что показатель степени n_2 не зависит от массы навески m и для всех опытов составляет $\sim 0,27$; коэффициент A_2 растет с увеличением массы навески:

$$\begin{array}{ccc} m = 1 & 5 & 10 \\ A_2 = 1,5 & 2,3 & 2,75 \\ (m — \text{в мг, } r — \text{в мм, } t — \text{в сек.}) \end{array}$$

Далее наступает третья стадия процесса, когда рост пятна резко замедляется; при этом нарушается характерная линейная зависимость логарифма радиуса пятна от логарифма времени, имевшая место на второй, основной стадии, и через некоторое время — от получаса до нескольких часов (в зависимости от исходной навески ртути) — рост пятна практически прекращается.

Для анализа полученных результатов необходимо прежде всего установить с качественной стороны, какая форма распространения ртути — поверхностная диффузия или растекание — имеет место в данном случае. Наглядный и убедительный ответ на этот вопрос дают данные о влиянии силы тяжести.

Действительно, если жидкость распространяется вверх по поверхности образца, наклоненного к горизонтالي под некоторым углом γ , в виде фазового слоя, то скорость распространения должна убывать с возрастанием угла γ . Если же распространение расплава происходит лишь диффузионным путем, то скорость процесса не должна зависеть от угла наклона образцов.

* Контрольные опыты с радиоактивным изотопом Hg^{203} показали, что визуально определяемое положение фронта пятна практически полностью совпадает с данными автораддиографического метода.

** Здесь и далее индекс 2 относится к двумерной (круговой) задаче, а индекс 1 — к одномерной (линейной) задаче.

Соответствующие опыты были проведены на узких цинковых пластинках шириной 2—2,5 см и длиной до 30 см. Нижний край пластин погружали в ртуть, количество которой было достаточно большим, чтобы относительное изменение массы источника ртути во время опыта было незначительным. Таким образом, создавался линейный источник с «неограниченной емкостью», соответствующий задаче с одномерным распространением ртути.

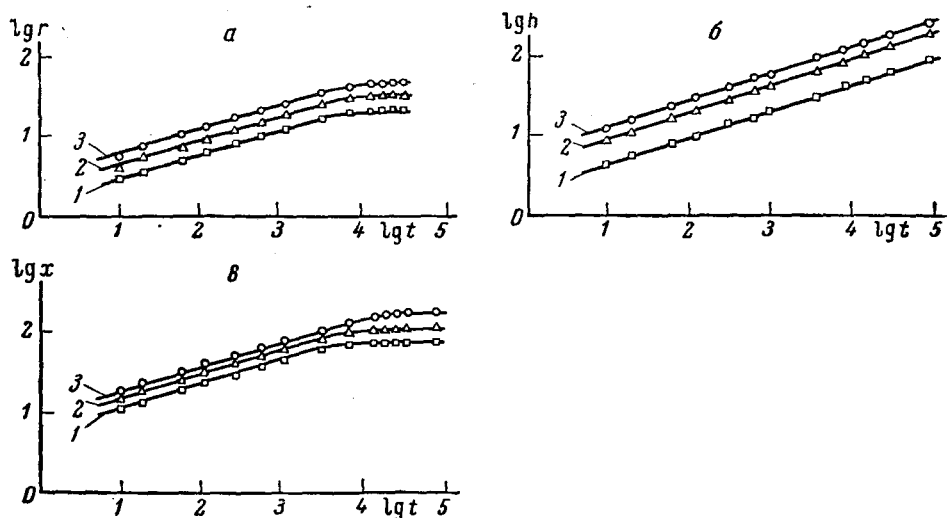


Рис. 3. а — зависимость радиуса ртутного пятна r (мм) от времени t (сек.) при различных массах ртутной капли m : 1 — 1 мг; 2 — 5 мг; 3 — 10 мг; б — зависимость расстояния h (мм), на которое распространилась ртуть по вертикально расположенной цинковой пластине, от времени t (сек.) (1). То же для пластин, наклоненных к горизонтالي под углами 22 и 10° (2 и 3); в — зависимость расстояния x (мм), на которое распространилась ртуть по «дорожке» шириной 1 мм в одну сторону от места нанесения капли, от времени t (сек.) при различных массах ртутной капли m : 1 — 1 мг; 2 — 2 мг; 3 — 3 мг

Сразу же после достижения контакта цинка со ртутью вверх по поверхности пластины начинает распространяться матовое пятно с резко очерченным передним фронтом, причем кинетика перемещения фронта, независимо от угла наклона γ , описывается степенной функцией времени $h = A_h t^n$ (рис. 3, б). Показатель степени $n = 0,32$ не зависит от угла наклона, тогда как значения коэффициента A_h заметно растут с уменьшением угла наклона:

$\gamma = 10^\circ$	22°	90°
$A_h = 5,5$	4,3	2,1
(h — в мм, t — в сек.)		

Таким образом, эти опыты подтверждают, что на шероховатой поверхности цинка ртуть распространяется путем вязкого течения в фазовом слое.

Наряду с круговым распространением ртути (двумерная задача) изучалось и линейное (одномерное) распространение. Для этого пластины до травления в азотной кислоте покрывали тонким слоем нитролака. Прежде чем нитролак высыхал, по поверхности образца деревянным шаблоном прочерчивали узкую «дорожку» шириной 1 мм. В середину дорожки под слоем раствора аммиака наносили каплю ртути, и наблюдали перемещение фронта матового пятна. И в этом

случае процесс распространения ртути в течение длительного времени хорошо описывается степенной зависимостью $x = A_1 t^{n_1}$ (рис. 3, в), причем показатель степени n_1 не зависит от массы навески m и для всех опытов составляет $\sim 0,30$, а коэффициент A_1 растет с увеличением m :

$m = 1$	2	3
$A_1 = 6,3$	$7,6$	$9,1$
$(m — \text{в мг, } x — \text{в мм, } t — \text{в сек.})$		

Таким образом, круговое распространение происходит значительно медленнее, чем вдоль «дорожки». Такое различие скоростей в зависимости от геометрических условий также служит качественным подтверждением того, что по шероховатой поверхности цинка распространение ртути происходит именно путем растекания.

Характерно также, что если после окончания опыта смыть слой нитролака (например, ацетоном), то на всей поверхности пластины, за исключением самой «дорожки» и узкой зоны вдоль нее, практически нельзя обнаружить никаких следов матового пятна. Когда же ртуть по поверхности металла распространяется лишь диффузионным путем, например по серебру или олову, лаковая пленка не препятствует росту матовых пятен⁵⁵.

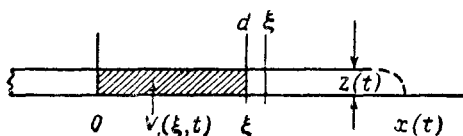


Рис. 4. Схема к вычислению вязкого сопротивления ртутной пленки

В дальнейшем для приближенного количественного анализа наблюдаемых явлений мы будем рассматривать движение ртути по поверхности цинка как вязкое квазистационарное ньютоновское течение в сплошном фазовом слое, который постепенно утоньшается по мере увеличения площади ртутного пятна⁷³. Такое движение в отсутствие посторонних внешних сил (в том числе и силы тяжести) будет возможно, если увеличение площади пятна сопровождается уменьшением общей поверхностной энергии системы. Будем также предполагать, в первом приближении, что на наиболее длительной (второй) стадии процесса масса ртутной пленки все время постоянна.

Рассмотрим сначала одномерную задачу — растекание капли с исходной массой m по дорожке шириной a (рис. 4). Допустим для простоты, что пленка ртути по мере растекания утоньшается равномерно, т. е. в любой момент времени t толщина слоя $z(t)$ одинакова по всей его длине.

Пусть в данный момент t после начала растекания фронт ртути достиг положения $\pm x$; тогда толщина слоя $z(t) = m_1/x\delta$, где δ — плотность ртути, $m_1 = m/2a$ — масса, приходящаяся на единицу ширины дорожки. Объем ртути между сечениями $\xi = 0$ и ξ (также на единицу ширины дорожки) составляет при этом $V_1(\xi, t) = m_1\xi/x\delta$; следовательно, средняя скорость потока в сечении ξ равна

$$v(\xi, t) = -(1/z) \partial V_1 / \partial t = (\xi/x) (dx/dt), \quad (7)$$

т. е. линейно возрастает от нуля при $\xi = 0$ до максимального значения dx/dt в районе фронта пятна. Допуская, что градиент скорости по толщине слоя постоянен, находим по закону Ньютона силу вязкого сопротивления на участке $d\xi$ (на единицу ширины потока):

$$dF = \eta [v(\xi, t)/(z/2)] \cdot d\xi = \eta (\xi/x) \cdot dx/dt \cdot 2(x\delta/m_1) \cdot d\xi,$$

где η — вязкость ртути.

Интегрируя теперь это соотношение по $d\xi$ от 0 до x , получим общую силу вязкого сопротивления слоя

$$F = (\eta\delta/m_1) x^2 (dx/dt). \quad (8)$$

Пусть убыль общей удельной поверхностной энергии, обуславливающая растекание ртути капли и численно равная «тянущей» вперед силе, составляет $\Delta\sigma$ [см. соотношение (5)].

Приравнявая силу вязкого сопротивления ртутного слоя тянущей силе и пренебрегая ускорениями в потоке, получим в итоге уравнение движения фронта ртути:

$$\frac{1}{m_1} x^2 dx = \frac{\Delta\sigma}{\eta\delta} dt. \quad (9)$$

Отсюда следует, что перемещение фронта ртути по дорожке должно подчиняться закону:

$$x = (3m_1 \cdot \Delta\sigma/\eta\delta)^{1/3} \cdot t^{1/3}. \quad (10)$$

Вводя обозначение $\Delta\sigma/\eta\delta = \Sigma$, получим окончательно:

$$x = (3m_1 \Sigma)^{1/3} \cdot t^{1/3}. \quad (11)$$

Таким образом, это упрощенное решение приводит к значениям $n_1 = 1/3$ и $A_1 = (3m_1 \Sigma)^{1/3}$. Следует полагать, однако, что величина A_1 завышена, так как в той области, которая непосредственно примыкает к фронту пят-

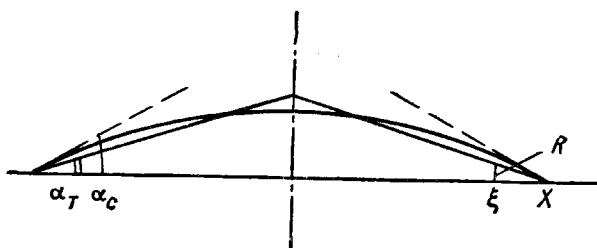


Рис. 5. Аппроксимация профиля ртутного слоя

на, толщина слоя уменьшается от $z(t)$ до нуля (точнее до величин порядка атомных размеров). Поскольку полное строгое решение задачи, позволяющее найти профиль слоя, представляет значительные трудности, в качестве первого приближения естественно допустить, что этот профиль может быть аппроксимирован дугой окружности, опирающейся на хорду длиной $2x$ и образующей с поверхностью пластины угол α_c^* (рис. 5); именно такой должна быть форма капли при наличии конечного краевого угла в статических условиях, если сила тяжести не играет при этом заметной роли. Более того, для упрощения вычислений такой сегмент можно заменить равновеликим ему равнобедренным треугольником; тогда «краевой угол» $\alpha_r \approx \frac{2}{3} \alpha_c$ (при такой замене решение практически не будет отличаться от аппроксимации профиля дугой окружности).

* Отметим, что в динамике процесса, поскольку идет вязкое растекание, этот угол не может быть равен нулю, — в противном случае сопротивление сил вязкости оказалось бы бесконечно большим.

В этом последнем случае толщина слоя в сечении ξ в каждый данный момент времени определяется соотношением $z(\xi, t) = 2(m_1/x\delta)(1 - \xi/x)$, а объем ртути между сечениями $\xi=0$ и ξ (на единицу ширины дорожки) равен $V_1(\xi, t) = (m_1\xi/x^2\delta)(2x - \xi)$. Поступая как и выше, находим силу вязкого сопротивления на участке $d\xi$.

После интегрирования имеем:

$$F = (\eta\delta/m_1) [\ln(2m_1/\lambda x\delta) - 1] x^2 \cdot dx/dt \quad (12)$$

Поскольку толщина фазового слоя может составлять не менее нескольких атомных слоев, здесь в качестве верхнего предела интегрирования взято расстояние $\xi = x - \lambda \operatorname{ctg} \alpha_T = x - \lambda x^2\delta/2m_1$ (рис. 5), где λ — толщина слоя на границе пятна (величина порядка атомных размеров). Полученное выражение отличается от предыдущего, относившегося к течению слоя с постоянной толщиной, лишь множителем $[\ln(2m_1/\lambda x\delta) - 1]$, который в пределах рассматриваемой второй стадии процесса изменяется очень медленно, и потому может быть заменен постоянным коэффициентом $\kappa \approx 7 \div 11$ (крайние значения в изученном интервале изменений m_1 и x). Тогда получаемое уравнение $\bar{F} = \Delta\sigma$ отличается от предыдущего лишь постоянным, множителем κ : $\frac{1}{m_1} x^2 dx = \frac{\Sigma}{\kappa} dt$; решением его служит выражение

$$x = (3m_1\Sigma/\kappa)^{1/3} t^{1/3} = A_1 t^{1/3}. \quad (13)$$

Совершенно аналогично может быть решена и двумерная задача с точечным источником конечной емкости. Полагая в качестве первого приближения, что слой ртути в каждый данный момент имеет постоянную толщину $z(t) = m/\pi r^2\delta$, где $r = r(t)$ — радиус пятна, находим объем ртути, ограниченный цилиндром радиуса ρ : $V(\rho, t) = (m/\delta) \rho^2/r^2$ ($r > \rho$). Средняя скорость потока через поверхность этого цилиндра равна

$$v(\rho, t) = -(1/2\pi\rho z) \partial V/\partial t = (\rho/r) dr/dt,$$

т. е. линейно растет от центра круга к периферии. Сила вязкого сопротивления в элементарном кольце с шириной $d\rho$ составляет

$$dF = \eta [v(\rho, t)/(z/2)] 2\pi\rho d\rho = \eta (\rho/r) dr/dt \cdot 2(\pi\rho^2\delta/m) 2\pi\rho d\rho.$$

Интегрируя это выражение по $d\rho$ от 0 до r , находим

$$F = (4\pi^2/3) (\eta\delta/m) r^4 dr/dt.$$

Приравнявая силу вязкого сопротивления F растягивающей силе $2\pi r \Delta\sigma$ действующей на контуре ртутной пленки, получаем уравнение движения фронта ртути:

$$\frac{1}{m} r^3 dr = \frac{3}{2\pi} \Sigma dt,$$

решением которого служит степенная функция времени

$$r = \left(\frac{6}{\pi} m \Sigma \right)^{1/4} t^{1/4}. \quad (14)$$

И в этом случае, подобно тому как это имело место для одномерной задачи, более точно форму растекающейся капли описывает, по-видимому, сферический сегмент, аппроксимируя который для упрощения выкладок равновеликим ему конусом, получаем после интегрирования по $d\rho$

$$\frac{1}{m} r^3 dr = \frac{3}{2\pi} \frac{\Sigma}{\kappa} dt.$$

Так же, как и ранее, логарифмический член можно заменить постоянным множителем $\kappa = \ln(3m/\lambda\pi r^2\delta) - 3/2 \approx 7 \div 11$. Тогда окончательно будем иметь следующее уравнение кругового растекания:

$$r = \left(\frac{6}{\pi} m \frac{\Sigma}{\kappa} \right)^{1/4} t^{1/4}. \quad (15)$$

Таким образом, имеем окончательно для второй стадии процесса при растекании капли по «дорожке» $n_1 = 1/3$, $A_1 = (3m_1 \Sigma/\kappa)^{1/3}$; при круговом растекании $n_2 = 1/4$, $A_2 = \left(\frac{6}{\pi} m \Sigma/\kappa \right)^{1/4}$.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений показателей степени при массе капли m и времени t дано в табл. 1; как видно, опытные данные достаточно хорошо согласуются с предсказываемыми величинами:

ТАБЛИЦА 1

Задача	Показатель степени n при времени t		Показатель степени s при массе капли m	
	линейная (n_1)	круговая (n_2)	линейная (s_1)	круговая (s_2)
Теория	$1/3$	$1/4$	$1/3$	$1/4$
Опыт	0,30	0,27	0,32	0,26

Особый интерес представляет сопоставление экспериментальных и теоретических значений коэффициентов A_1 и A_2 (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Масса капли m , мг	1	2	3	5	10
Теория, $см/сек^{1/3}$	0,43	0,54	0,61	—	—
A_1 опыт	0,62	0,76	0,91	—	—
Теория, $см/сек^{1/4}$	0,32	—	—	0,48	0,58
A_2 опыт	0,15	—	—	0,23	0,27

Величину $\Delta\sigma$ можно оценить, пользуясь соотношением (6): $\Delta\sigma = \sigma_{ж}(K \cos \theta - 1)$. Из профилограмм шероховатой поверхности следует, что $K \approx 1,03$. Отсюда следует, что $\Delta\sigma \approx 0,02\sigma_{Hg}$ (краевой угол $\theta \approx 7^\circ$).

Принимая $\sigma_{Hg} = 470 \text{ эрг/см}^2$ ⁶⁶, получаем окончательно $\Delta\sigma = 10 \text{ эрг/см}^2$.

Остальные величины, необходимые для расчета коэффициентов A_1 и A_2 , принимались следующими: $\eta = 0,016 \text{ пуаз}$, $\delta = 13,6 \text{ г/см}^3$, $\kappa = 9$, $a = 1 \text{ мм}$.

Из табл. 2 следует, что опытные и расчетные значения расходятся не более чем в 1,5—2 раза. Принимая во внимание ориентировочный характер расчетов, такое совпадение по порядку величины следует признать вполне удовлетворительным.

IV. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДИФФУЗИИ НА ПРОЦЕСС РАСТЕКАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

В данном разделе мы рассмотрим третью стадию процесса, определяющую конечные размеры ртутного пятна^{74,75}. Соответствующие данные для одномерного и двумерного случаев, приведенные на рис. 6, показывают, что связь между массой навески m и конечным расстоянием X , на которое распространилась ртуть по дорожке (в одну сторону от места нанесения капли) определяется степенной зависимостью $X = B_1 m^{p_1}$; аналогично при растекании по кругу конечный радиус $R = B_2 m^{p_2}$.

На рис. 7 приведены значения t_k времени, условно характеризующего окончание процесса (эти значения получены экстраполяцией второй стадии, т. е. аппроксимацией временной зависимости в логарифмических координатах двумя прямыми линиями, см. рис. 8). Эти данные показывают, что величина

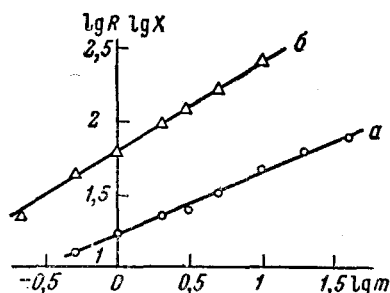


Рис. 6. а — Зависимость конечного радиуса ртутного пятна R (мм) и б — зависимость конечного расстояния X (мм), на которое растекается ртуть по дорожке шириной 1 мм, от массы ртутной капли m (мг)

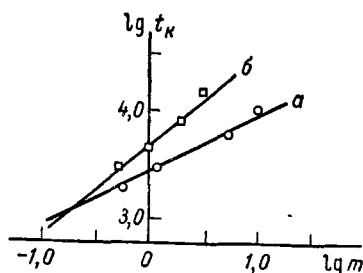


Рис. 7. Зависимость времени окончания процесса растекания t (сек.) от массы капли m (мг): а — при круговом растекании, б — при растекании по дорожке

на t_k связана с массой навески степенной зависимостью: $t_{k(1)} = C_1 m^{q_1}$, $t_{k(2)} = C_2 m^{q_2}$ (соответственно для одномерного и двумерного случаев).

Для приближенного количественного анализа экспериментальных данных рассматриваются два конкурирующих процесса: распространение ртути по поверхности цинка и ее «впитывание» в образец за счет объемной диффузии⁷⁵.

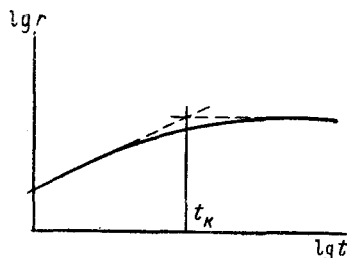


Рис. 8. Схема к определению времени окончания процесса растекания (t_k)

Обратимся вначале к одномерному случаю, для которого уравнение движения фронта ртути на второй стадии записывается в виде $(x^2/m_1)dx = (\Sigma/\kappa)dt$ (см. раздел III). Учитывая влияние объемной диффузии, величину m_1 следует заменить разностью $m_1 - \Delta m_1(t)$, где Δm_1 — масса ртути, поглощенная образцом к моменту t (на единицу ширины дорожки в одну сторону от места нанесения капли). Величину Δm_1 можно оценить следующим образом. Если допустить в качестве первого приближения,

что значение коэффициента D объемной диффузии ртути в цинк не зависит от ее концентрации в твердом растворе, то к моменту $t(x)$ с участка $d\xi$ уйдет в объем цинка $2c_0(D/\pi)^{1/2}[t(x) - t(\xi)]^{1/2}d\xi$ граммов ртути; здесь $t(\xi)$ — время, когда фронт ртути достиг положения ξ , $t(x)$ — время, когда фронт достигает положения x ($x > \xi$); c_0 — концентрация ртути в поверхностном слое. Интегрируя по $d\xi$ от 0 до x , имеем

$$\Delta m_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \sqrt{D} \sqrt{t(x)} x S_1,$$

где $S_1 \leq 1$ — безразмерная величина, определяемая формой зависимости $x = x(t)$.

Теперь уравнение движения фронта ртути записывается в виде:

$$\frac{x^2}{m_1 - \Delta m_1} dx = \frac{x^2}{m_1 - (2/\sqrt{\pi}) S_1 c_0 \sqrt{D} x \sqrt{t}} dx = \frac{\Sigma}{\kappa} dt. \quad (16)$$

Если при этом $x_1 = A_1 t^{n_1}$, то

$$S_1 = \int_0^x \sqrt{1 - \frac{t(\xi)}{t(x)} \frac{d\xi}{x}} = \int_0^1 \sqrt{1 - \psi^{1/n_1}} d\psi = S_1(n_1),$$

т. е. S_1 представляет собой величину, зависящую только от n_1 .

В рассматриваемой схеме окончанию процесса отвечает условие $m_1 = \Delta m_1^*$. Чтобы оценить в первом приближении конечное расстояние X , допустим, что и на третьей стадии имеет место характерная для второй стадии степенная зависимость $x = (3m_1 \Sigma / \kappa)^{1/3} t^{1/3}$. Тогда величина X определится из условия: $m_1 \approx 2c_0 (D/\pi)^{1/2} S_1 X [t(X)]^{1/2}$, где $t(X) = X^3 \cdot \kappa / 3m_1 \Sigma = t_{k(1)}$ (см. рис. 8). Отсюда имеем:

$$X = (3\pi/4)^{1/5} S_1^{-2/5} (c_0 D^{1/2})^{-2/5} (\Sigma/\kappa)^{1/5} m_1^{3/5} = B_1 m_1^{3/5}, \quad (17)$$

$$t_{k(1)} = [(\pi/4) \cdot 3^{-2/3}]^{3/5} \cdot S_1^{-3/5} (c_0 D^{1/2})^{-3/5} (\Sigma/\kappa)^{-3/5} m_1^{4/5} = C_1 m_1^{4/5}, \quad (18)$$

где $S_1 = S_1(1/3) \approx 0,84$.

Аналогично для двумерного случая находим:

$$\frac{r^3}{m - \Delta m} = \frac{r^3}{m - 2\sqrt{\pi} S_2 c_0 \sqrt{D} r^2 \sqrt{t}} dr = \frac{3}{2\pi} \frac{\Sigma}{\kappa} dt;$$

если $r = A_2 t^{n_2}$, то безразмерный коэффициент S_2 равен:

$$S_2 = \int_0^r \sqrt{1 - \frac{t(\rho)}{t(r)} \cdot \frac{2\rho}{r} \frac{d\rho}{r}} = \int_0^1 \sqrt{1 - \psi^{1/n_2}} \cdot 2\psi \cdot d\psi = S_2(n_2).$$

Для конечного радиуса R и времени $t_{k(2)}$ получаем следующие приближенные соотношения:

$$R = (3/2\pi^2)^{1/3} S_2^{-1/3} (c_0 D^{1/2})^{-1/3} (\Sigma/\kappa)^{1/3} m^{3/3} = B_2 m^{3/3}, \quad (19)$$

$$t_{k(2)} = (1/24)^{1/2} S_2^{-1} (c_0 D^{1/2})^{-1} (\Sigma/\kappa)^{-1/2} m^{1/2} = C_2 m^{1/2}, \quad (20)$$

где $S_2 = S_2(1/4) = \pi/4$.

Теоретические значения показателей степени при m в уравнениях (17 — 20) хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

	p_1	p_2	q_1	q_2
Теория	$3/5$	$3/8$	$4/5$	$1/2$
Опыт	0,59	0,40	0,85	0,47

Сопоставим также значения коэффициентов B и C . Пусть, как и ранее (см. раздел III) $\Delta\sigma = 10$ эрг/см², $\eta = 0,016$ пуаз, $\delta = 13,6$ г/см³, $\kappa = 9$. Положим, $D \approx 10^{-11}$ см²/сек и $c_0 \approx 1$ г/см³ (выбор этих величин не лишен некоторого произвола, поскольку он связан с оценкой растворимости ртути в решетке цинка; можно, однако, считать, что в пределах порядка величины значение $c_0 D^{1/2}$ оценено верно). Подставляя эти значения в формулы (17 — 20), находим: $B_1 = X/m_1^{3/5} = 282$ см/(г/см)^{3/5}, $C_1 = t_{k(1)}/m_1^{4/5} =$

* Следует отметить, что равенство $m_1 = \Delta m_1$ не соблюдается строго. К моменту окончания процесса роста пятна на поверхности еще остается тончайший слой ртути. Однако соответствующая оценка показала, что это количество не велико и не может оказать существенного влияния на соотношения $X = X(m)$ и $R = R(m)$.

$$= 1430 \cdot 10^3 \text{ сек}/(\text{г}/\text{см})^{4/5}, \quad B_2 = R/m^{p_2} = 24,5 \text{ см}/\text{г}^{3/8}, \quad C_2 = t_{k(2)}/m^{q_2} = 36,2 \times 10^3 \text{ сек}/\text{г}^{1/2}.$$

Ниже дано сравнение с опытом:

ТАБЛИЦА 4

	$B_1 = X/m^{p_1}$	$B_2 = R/m^{p_2}$	$C_1 = t_{k(1)}/m^{q_1}$	$C_2 = t_{k(2)}/m^{q_2}$
при $a = 1 \text{ мм}$				
Теория	$117 \text{ мм}/\text{мг}^{3/5}$	$18,4 \text{ мм}/\text{мг}^{3/8}$	$20,7 \cdot 10^3 \text{ сек}/\text{мг}^{4/5}$	$1,2 \cdot 10^3 \text{ сек}/\text{мг}^{1/2}$
Опыт	69	17	$4,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$

Таким образом, опытные и расчетные значения коэффициентов B_2 и C_2 для двумерной задачи согласуются достаточно хорошо. В случае растекания по дорожке экспериментальные значения заметно ниже предсказываемых теорией, по-видимому, в связи с тем, что при больших временах (на третьей стадии) часть ртути вследствие поверхностной диффузии уходит под лак, покрывающий цинковую пластину возле дорожки; в результате значения X и $t_{k(1)}$ уменьшаются. Некоторые расхождения могут быть вызваны тем, что недостаточно строго обеспечивается постоянство ширины дорожки по всей ее длине. Тем не менее, учитывая приближенный характер полученных уравнений (а также ранее выведенных уравнений кинетики), следует признать, что и для одномерной задачи достигается вполне удовлетворительное согласие по порядку величины.

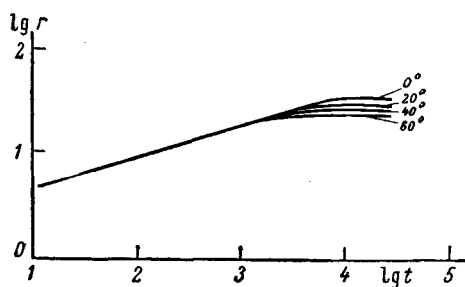


Рис. 9. Зависимость радиуса ртутного пятна r (мм) от времени t (сек.) при разных температурах; масса капли $m=5 \text{ мг}$

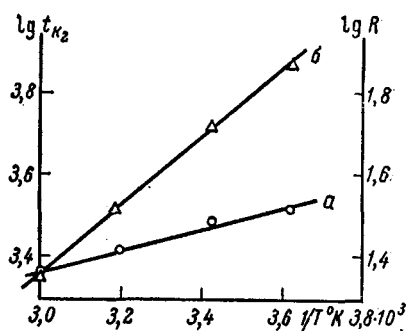


Рис. 10. а — зависимость конечного радиуса ртутного пятна R (мм) и б — времени окончания процесса $t_{k(2)}$ (сек.) от температуры; масса капли $m=5 \text{ мг}$

Описанные выше опыты проводили при комнатной температуре. Поскольку коэффициент диффузии D по сравнению с другими величинами в соотношениях (17—20) наиболее сильно зависит от температуры, следовало ожидать, что с повышением температуры время окончания процесса и конечный радиус пятна уменьшатся — иными словами, третья стадия должна раньше наступать и быстрее оканчиваться. Соответствующие данные, полностью подтверждающие это предположение, приведены на рис. 9 (для двумерного случая); характерно, что при всех исследованных температурах коэффициент A_2 на второй стадии остается неизменным. Полученная зависимость $R = f(1/T)$ (рис. 10) позволяет оценить значение энергии активации U для объемной диффузии ртути в цинк. Действительно, $R = \text{const} [D_0 \exp(-U/kNT)]^{1/8}$, откуда $U = 2,3 \cdot 8k \cdot Nd \lg R/d \cdot (1/T) = 9,5 \text{ ккал}/\text{г-атом} = 0,41 \text{ еУ}/\text{атом}$, что удовлетворительно согласуется с данными работ ^{60, 76}.

Интересные результаты, свидетельствующие о роли объемной диффузии на заключительной стадии формирования ртутного пятна, дают

также следующие опыты. Если до окончания основной, второй стадии (пока процесс не начал еще резко замедляться) поместить в центр пятна новую навеску ртути, такая добавка оказывается «аддитивной»: пятно принимает приблизительно такие же конечные размеры, как если бы сразу была взята суммарная масса. Однако при нанесении второй капли через 2—3 часа, когда полностью заканчивается третья стадия, аддитивности действия уже нет: если вторая навеска равна первой, размеры пятна практически не изменяются; если вторая навеска больше, то конечный радиус пятна приблизительно соответствует распространению лишь одной большой капли. При повышении температуры опытов этот предельный интервал времени, после которого исчезает аддитивность действия навесок, соответственно уменьшается (от нескольких часов при комнатной температуре до 3—5 минут при 200°).

Важную роль объемной диффузии (впитывания) ртути в процессе ее распространения по поверхности цинка подтверждают и механические испытания. Если тотчас же после опыта изогнуть пластину, то вся поверхность, охваченная ртутным пятном, покрывается сетью мелких трещинок (это связано с адсорбционным понижением прочности¹⁷). Если же образец подвергается изгибу спустя достаточно длительное время, то такого поверхностного растрескивания не наблюдается; это означает, что почти вся ртуть, находившаяся на поверхности, успевает продиффундировать в объем цинка. При этом предельное время выдержки t_b , после которого эффект охрупчения исчезает, быстро уменьшается с ростом температуры:

Температура, °С	20	50	100	150	200
t_b	3 суток	3 часа	45 мин.	12 мин.	5 мин.

V. ДИФФУЗИЯ РТУТИ И ГАЛЛИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА

В этом разделе будут описаны некоторые закономерности более часто наблюдаемой формы распространения жидких металлов — поверхностной диффузии.

Поверхностную диффузию ртути изучали главным образом при комнатной температуре на образцах поликристаллического цинка. Для удаления окисной пленки образцы погружали в 10%-ный раствор аммиака, в котором они находились в продолжение всего опыта. После такой обработки получается гладкая поверхность (рис. 2, а).

Основную серию опытов проводили на квадратных горизонтально расположенных пластинах толщиной 0,8 или 1,85 мм. Небольшую каплю ртути наносили в центр пластины; при этом на поверхности цинка образуется капля с краевым углом $\sim 7^\circ$. Далее вокруг этой капли начинает распространяться матовое пятно круглой формы. Радиус пятна r возрастает по закону $r = At^{0,5}$, причем коэффициент пропорциональности A не зависит от массы исходной капли m (рис. 11).

Через несколько часов после начала опыта капля в центре пятна исчезает; рост пятна отклоняется от закона $r = At^{0,5}$ и, наконец, полностью прекращается. Конечный радиус пятна R связан с исходной массой капли

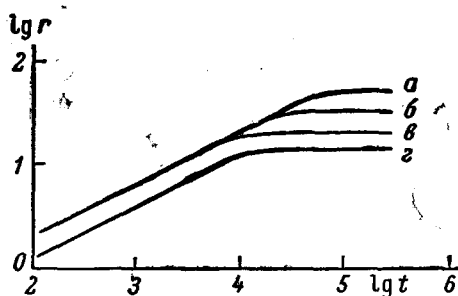


Рис. 11. Зависимость радиуса диффузионного ртутного пятна r (мм) от времени t (сек.) при различных массах ртутной капли m на поликристаллическом цинке со средним размером зерна 50 μ : а — 10 мг; б — 3 мг; в — 1 мг; г — то же на цинке со средним размером зерна 15 μ при массе $m = 1$ мг

m степенным соотношением $R=Bm^p$, где показатель степени p во всех опытах равен 0,35 (рис. 12) *.

И скорость роста матового пятна, и его конечные размеры возрастают с увеличением среднего размера зерна цинка. Так, при диаметре зерна 50μ $A=0,2$, $B=20$, а при диаметре 15μ $A=0,12$, $B=12$ (r и R — в мм, t — в сек., m — в мг).

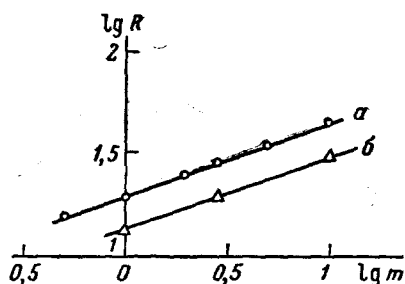


Рис. 12. Зависимость конечного радиуса диффузионного ртутного пятна R (мм) от массы ртутной капли m (мг) при различном среднем диаметре зерна цинковых образцов: а — 50μ , б — 15μ

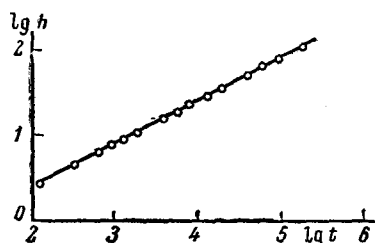


Рис. 13. Зависимость высоты подъема границы пятна h (мм) от времени t (сек.) при диффузионном распространении ртути по наклонным цинковым пластинам с гладкой поверхностью

Диффузионный механизм распространения ртути по гладкой поверхности цинка наглядно подтверждают опыты, проведенные на наклонно расположенных узких пластинах цинка длиной до 20 см, которые погружали нижним концом в большую (несколько граммов) массу ртути. После того, как образцы приходили в соприкосновение со ртутью, вверх по поверхности пластин начинало подниматься матовое пятно; перемещение передней границы пятна происходило по закону $h=At^{0.5}$. Оказалось, что независимо от угла наклона пластин к горизонтали — от 10° до 90° — коэффициент A имеет постоянное значение: $A=0,2$ мм/сек $^{1/2}$ (рис. 13). Таким образом, сила тяжести не оказывает влияния на скорость распространения ртути, что возможно лишь при диффузионном характере процесса (см. раздел III).

Наблюдаемая зависимость радиуса матового пятна от времени хорошо согласуется с соотношениями, которые описывают двумерную диффузию от точечного источника с массой m по бесконечной плоскости. Известно ¹⁸, что

$$c_0 = (m/4\pi D_{\pi} t) \cdot \exp(-r^2/4D_{\pi} t)$$

(D_{π} — коэффициент поверхностной диффузии, c_0 — концентрация диффундирующего вещества в точке плоскости на расстоянии r от источника). Отсюда следует, что

$$r = 2D_{\pi}^{1/2} [\ln(m/4\pi D_{\pi} c_0 t)]^{1/2} t^{1/2}. \quad (21)$$

Поскольку логарифмический член в течение достаточно длительного времени после начала опыта изменяется сравнительно мало, в первом приближении его можно считать постоянным. Тогда уравнение (21) можно заменить соотношением $r = \text{const} \cdot t^{1/2}$, которое находится в полном соответствии с экспериментально наблюдаемой зависимостью r от t на основной стадии процесса распространения. Отклонения от

* Контрольные опыты, проведенные с радиоактивным изотопом ртути Hg^{203} , показали, что визуально наблюдаемая граница пятна, как и при растекании, в течение всего опыта, практически совпадает с данными автордиографического метода.

закона $r=At^{1/2}$ наступают лишь через достаточно длительное время после начала опыта, когда уменьшение логарифмического члена становится заметным.

Задача о диффузионном распространении атомов расплава по свободной поверхности твердого металла при наличии некоторой растворимости данного жидкого металла в твердом аналогична задаче о диффузии по границам зерен с учетом одновременной диффузии в их объем. Эта последняя задача была рассмотрена в работах Фишера, Виппла и Мак-Лина⁷⁷⁻⁷⁹, где исследовалась зависимость концентрации диффундирующего вещества от времени и глубины проникновения.

В нашем случае для полуколичественной оценки зависимости конечного радиуса ртутного пятна от массы ртутной капли можно воспользоваться представлениями, развитыми нами при анализе фазового растекания ртути⁷⁵, а именно, схемой, в которой сопоставляются распространение ртути по поверхности в стороны от нанесенной капли и объемная диффузия ртути внутрь образца через поверхность пятна.

В соответствии с этой схемой рассмотрим кольцевой элемент шириной $d\rho$, который находится на расстоянии ρ от места нанесения капли. Передний фронт пятна подойдет к этому элементу через время $t(\rho) = (\rho/A)^2$. Примем, что проникновение ртути в образец можно описать обычным уравнением объемной диффузии с постоянным коэффициентом D . Тогда к моменту окончания роста пятна t_k с рассматриваемого элемента уйдет в объем dm граммов ртути^{20*}

$$dm = (2/\pi^{1/2}) c_0 \{D[t_k - t(\rho)]\}^{1/2} \cdot 2\pi\rho d\rho$$

Приравнявая общее количество ртути, продиффундировавшей в объем со всей поверхности пятна, массе исходной капли m получим соотношение

$$m = 4\pi^{1/2} (c_0 D^{1/2}) \cdot \int_0^R [t_k - t(\rho)]^{1/2} \rho d\rho,$$

из которого следует окончательное уравнение:

$$R = (3/4\pi^{1/2})^{1/3} A^{1/3} (c_0 D^{1/2})^{-1/3} m^{1/3} = Bm^{1/3}. \quad (22)$$

Таким образом, расчетное значение показателя степени при массе капли m равно $1/3$, что близко совпадает с опытной величиной (0,35).

Большой интерес представляет сопоставление опытных и расчетных значений коэффициента B (уравнение 22). Примем, что $D=10^{-11}$ см²/сек, а $c_0=1$ г/см³.

На основании данных, представленных на рис. 11, примем величину $A=0,02$ см/сек^{1/2}. В этом случае из уравнения (22) следует, что $B=14$ см/г^{1/3}; это хорошо согласуется с опытным значением ($B=20$).

Учет объемной диффузии ртути позволяет также объяснить влияние величины зерен на скорость процесса роста пятна и на его окончательные размеры. Очевидно, что накопление ртути в поверхностном слое происходит тем быстрее, чем медленнее происходит отвод ртути с поверхности образца в объем. Поскольку скорость диффузии по границам между зернами значительно выше, чем в самом зерне⁷⁷⁻⁷⁹, на материале с мелким зерном «впитывание» ртути происходит более ин-

* Предположение о постоянстве концентрации c_0 в пределах всего пятна совершенно справедливо при растекании фазовой пленки по поверхности металла; в рассматриваемом случае диффузионного растекания оно не строго. Однако в рамках проводимой нами полуколичественной оценки такое допущение, сделанное в качестве первого приближения, не влияет заметным образом на конечные результаты.

тенсивно, и, следовательно, продвижение видимого матового фронта замедляется. По этой же причине конечные размеры пятна на мелкозернистом цинке оказываются меньше, чем на крупнозернистом.

Роль объемной диффузии как основного фактора, вызывающего прекращение роста диффузионного пятна на поверхности, особенно наглядно демонстрируют данные о влиянии температуры. Оба процес-

са, определяющие рост матового пятна вокруг ртутной капли,—поверхностная и объемная диффузия—сильно зависят от температуры опыта. Поскольку энергия активации объемной диффузии принципиально больше, чем поверхностной⁵², естественно было ожидать, что изменение температуры опыта должно сильнее отразиться на впитывании ртути в объем, чем на ее распространении по поверхности. Иными словами, повышение температуры должно вызывать ускорение роста пятна и одновременно

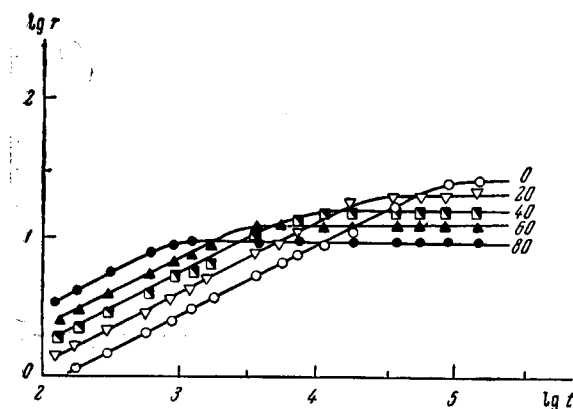


Рис. 14. Зависимость радиуса диффузионного ртутного пятна r (мм) от времени t (сек.) при различных температурах; масса капли=3 мг

приводить к уменьшению его конечных размеров. Этот вывод, являющийся следствием предложенной схемы роста пятна, полностью подтверждается опытными данными (рис. 14), которые получены в интервале 0—80°.

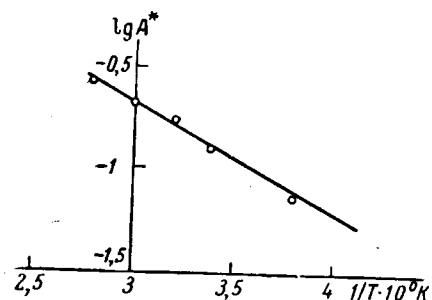


Рис. 15. Зависимость параметра $A^* = \text{const} \sqrt{D_n}$ от температуры

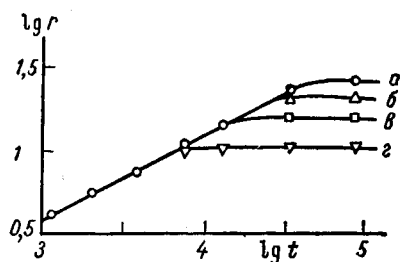


Рис. 16. Зависимость радиуса галлиевого пятна r (мм) от времени t (сек.) при различных массах капли m : а—100 мг, б—50 мг, в—30 мг, г—5 мг

Полученные данные позволяют также оценить величину энергии активации U_n поверхностной диффузии ртути по цинку. Поскольку в изученном температурном интервале кинетика роста пятна достаточно точно описывается уравнением $r = A^* t^{1/2}$ (A^* —функция температуры), то можно приближенно принять, что $A^* = Q D_n^{1/2}$, где Q —константа. Полагая также, что коэффициент поверхностной диффузии связан с температурой обычным соотношением $D_n = D_{n0} \exp[-U_n/kNT]$, легко показать, что

$$U_n = -2,3 \cdot 2kN [d \lg A^* / d(1/T)].$$

Определяя из опытных данных (рис. 15) величину $[d \lg A^*/d (1/T)]$, находим $U_{\pi}=5,5$ ккал/моль.

Распространение галлия по цинку изучали в основном при 35° , т. е. на несколько градусов выше температуры плавления галлия ($29,7^\circ$). Средой, растворяющей окисную пленку цинка, служил по-прежнему 10%-ный раствор аммиака. Перед нанесением на поверхность образца навеску галлия предварительно расплавляли.

Галлий образует на гладкой поверхности цинка каплю с краевым углом $\sim 60^\circ$, вокруг которой по закону $r = A_r \cdot t^{0,5}$ (рис. 16) растет плохо различимое пятно с размытой передней границей*.

В отличие от ртути, галлий не может растекаться и по шероховатой поверхности цинка. Это связано с тем, что для растекания галлия необходимы микроуглубления и микроканавки с углом при вершине не более 60° ; как видно из профилограммы (рис. 2, б), такие дефекты практически полностью отсутствуют даже на наиболее шероховатой поверхности.

Скорость роста галлиевого пятна примерно вдвое меньше, чем при поверхностной диффузии ртути: $A_r = 0,13$ мм/сек $^{1/2}$ при диаметре зерна 50 м.

Средний радиус галлиевого пятна связан с массой капли степенным соотношением $R = B_r m^{p_r}$ (рис. 17), где $p_r = 0,30$, что удовлетворительно согласуется с теоретическим уравнением (22).

Характерной особенностью распространения галлия (по сравнению со ртутью) является более интенсивная диффузия по границам зерен. Так, если на поверхность цинковой пластины толщиной 0,8 мм поместить каплю галлия, то вскоре после начала опыта на противоположной стороне пластины также начинает расти матовое пятно, центр которого находится непосредственно под местом нанесения капли.

На большую роль межзеренной диффузии в процессе распространения галлия по цинку указывают и результаты механических испытаний образцов. Если после окончания роста галлиевого пятна изогнуть цинковую пластинку, то мелкие поверхностные трещины появляются не только в пределах самого пятна, но и на несколько миллиметров впереди его границы. (При изгибе пластин, на поверхности которых распространялась ртуть, область хрупкости строго локализована внутри пятна.)

Интенсивная диффузия по границам зерен ускоряет впитывание галлия в объем; в результате конечные размеры пятен оказываются сравнительно малыми: коэффициент $B_r = 4,7$ (R — в мм; m — в мг) вместо $B = 20$ при распространении ртути. Используя уравнение (22), можно показать, что коэффициент объемной диффузии галлия в цинк составляет 10^{-8} — 10^{-9} см 2 /сек, т. е. на два-три порядка выше, чем у ртути. Поскольку галлий растворяется в цинке хуже, чем ртуть, такое высокое значение коэффициента диффузии можно объяснить лишь быстрой диффузией по границам зерен.

Анализ закономерностей распространения жидких металлов по твердой металлической поверхности показывает, что основными фак-

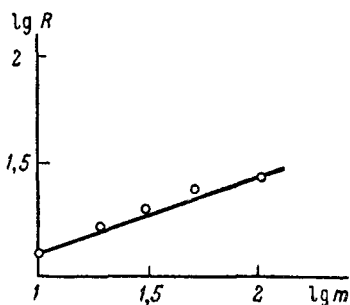


Рис. 17. Зависимость конечного радиуса галлиевого пятна R (мм) от массы капли m (мг)

* Как и при исследовании поверхностной диффузии ртути, были проведены контрольные опыты с использованием радиоактивного изотопа Ga^{72} , которые дали результаты, хорошо согласующиеся с данными визуальных наблюдений роста пятна.

торами, влияющими на этот процесс, являются: соотношение между поверхностными энергиями твердого и жидкого металлов и на их межфазной границе; микрорельеф твердой поверхности; характер среды, в которой находятся контактирующие металлы, температура, состояние поверхности твердого металла (наличие окисных пленок и др.) и структура приповерхностного слоя; растворимость жидкого металла в твердом и скорость объемной диффузии атомов расплава в твердый металл; физические свойства жидкости (плотность, вязкость и др.); энергия активации поверхностной диффузии и некоторые другие факторы (например, возможность образования интерметаллидов).

При выводе количественных соотношений, определяющих закономерности распространения расплава по твердой поверхности, не было введено каких-либо специальных допущений о природе контактирующих металлов, кроме предположения о наличии некоторой малой растворимости расплава в твердой фазе и об отсутствии химических реакций между ними*.

В связи с этим развитые представления о механизме поверхностного распространения жидких металлов и полученные на этой основе количественные соотношения могут быть применены при анализе различных физико-химических явлений при взаимодействии жидких металлов с твердыми. Это относится, в частности, к процессу развития макроскопических трещин разрушения в присутствии адсорбционно-активных расплавов^{81, 82}, к процессам пайки, сварки, нанесения защитных металлических покрытий и к различным случаям распространения жидкой фазы или адсорбционного слоя в пористых телах (например, в катализаторах) и т. д. Найденные закономерности могут представлять интерес и для анализа поведения жидкости на поверхности твердого тела в условиях невесомости⁸³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, М., 1945.
2. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Изд. АН СССР, М., 1959.
3. Liquid Metals Handbook, Washington, 1, 1950.
4. Там же, 2, 1952.
5. Жидкометаллические теплоносители, М., ИЛ, 1958.
6. С. С. Кутателадзе, В. М. Баришанский, И. И. Новиков, О. С. Федынский, Жидкометаллические теплоносители, Атомиздат, М., 1958.
7. Ю. Ф. Баландин, В. Г. Марков, Конструкционные материалы для установок с жидкими металлическими теплоносителями, Судпромгиз, Л., 1961.
8. С. Т. Кишкин, В. В. Николенко, С. И. Ратнер, ЖТФ, 24, 1455 (1954).
9. С. Т. Кишкин, Г. П. Бенедиктова, Сб. Исследования жаропрочных сплавов, Оборонгиз, М., 1960.
10. Я. М. Потак, И. М. Щеглаков, ЖТФ, 25, 897 (1955).
11. Я. М. Потак, Хрупкие разрушения стали и стальных деталей, Оборонгиз, М., 1955.
12. Е. Д. Шукин, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Кристаллография, 4, 887 (1959).
13. В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, Усп. химии, 29, 1261 (1960).
14. П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, Л. А. Кочанова, Н. В. Перцов, Ю. В. Горюнов, Труды Ин-та физики металлов, Свердловск, 1960, № 23, стр. 147.
15. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин, Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии, Изд. АН УССР, Киев, 1961, стр. 184.
16. W. Rostoker, J. M. McCaughy, H. Markus, Embrittlement by Liquid Metals, N. Y., 1960.
17. В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, М., 1962.

* Согласно диаграмме состояния бинарного сплава Zn—Hg химическое взаимодействие для этой пары отсутствует, а возможность образования промежуточных фаз весьма сомнительна; в случае пары Zn—Ga диаграмма состояния показывает полное отсутствие химического взаимодействия⁸⁰.

18. С. Д. Герриккен, И. Я. Дехтяр, Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе, Физматгиз, М., 1960.
19. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
20. В. Зайт, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
21. В. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, ГИИТЛ, Л.—М., 1949.
22. Б. Я. Пинес, Усп. физ. наук, **76**, 519 (1962).
23. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, М., 1947.
24. W. D. Harkins, The Physical Chemistry of Surface Films, N. Y., 1952.
25. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, М., 1955.
26. J. J. Bikerman, Surface Chemistry, N. Y., 1958.
27. И. Н. Плаксин, Металлургия благородных металлов, Металлургиздат, М., 1958.
28. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, ЖФХ, **33**, 1238 (1959).
29. В. Н. Еременко, Укр. хим. ж., **28**, 427 (1962).
30. Я. Е. Гегузин, Н. Н. Овчаренко, Усп. физ. наук, **76**, 283 (1961).
31. Я. Е. Гегузин, Макроскопические дефекты в металлах, Металлургиздат, М., 1962.
32. M. Volmer, J. Estermann, Ztschr. Phys., **7**, 13 (1921).
33. M. Volmer, G. Adhikari, Там же, **35**, 170 (1925).
34. M. Volmer, G. Adhikari, Ztschr. Phys. Chem., **119**, 46 (1926).
35. И. П. Жеребцов, Радиотехника, Связьиздат, М., 1958.
36. A. Becker, Trans. Electrochem. Soc., **55**, 153 (1922).
37. N. H. Brattain, A. Becker, Phys. Rev., **43**, 428 (1933).
38. P. Lukirski, A. Sosina, S. Wekschinsky, T. Zarewa, Ztschr. Phys., **71**, 306 (1931).
39. R. C. L. Bosworth, Prod. Roy. Soc., London, **A 150**, 58 (1935).
40. I. Langmuir, I. B. Taylor, Phys. Rev., **40**, 433 (1932).
41. I. Langmuir, I. B. Taylor, Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
42. M. Benjamin, R. O. Jenkins, Nature, **143**, 279 (1939).
43. E. W. Muller, Ztschr. Phys., **126**, 642 (1949).
44. M. Drechsler, Ztschr. Electroch., **58**, 327 (1954).
45. M. Drechsler, Там же, **58**, 334 (1954).
46. M. Drechsler, Там же, **58**, 340 (1954).
47. В. М. Гаврилюк, В. Г. Язева, Укр. физ. журн., **3**, 421 (1958).
48. R. B. Kehoe, R. C. Newman, D. W. Pashley, Phil. Mag., **1**, 783 (1956).
49. K. Schwarz, Ztschr. Phys. Chem., **A 168**, 241 (1934).
50. H. Yedrzewski, С. г., **194**, 1340 (1932).
51. H. Fraunfelder, Helv. Phys. Acta, **23**, 347 (1950).
52. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГТТИ, М.—Л., 1950.
53. А. И. Быховский, Физика металлов и металловед., **6**, 487 (1958).
54. Я. Е. Гегузин, Г. Н. Ковалев, А. М. Ратнер, Физика металлов и металловед., **12**, 42 (1961).
55. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, М., 1935.
56. T. Alty, A. C. Clark, Trans. Faraday Soc. **31**, 648 (1935).
57. F. Spiers, Phil. Mag., **15**, 1048 (1933).
58. А. И. Быховский, Физика металлов и металловед., **6**, 487 (1958).
59. A. Bondi, Chem. Rev., **52**, 417 (1953).
60. М. А. Большанина, Ф. П. Рыбалко, ЖЭТФ, **7**, 312 (1937).
61. Т. Неуманн, K. Forch, Ztschr. Metallkunde, **53**, 122 (1962).
62. Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин, ДАН, **146**, 638 (1962).
63. П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. М. Римская, А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, Металлургиздат, М., 1933.
64. Б. В. Дерягин, ДАН, **51**, 357 (1946).
65. R. Wenzel, Ind. and Eng. Chem., **28**, 988 (1936).
66. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, ГТТИ, М., 1957.
67. В. Н. Еременко, Ю. Н. Иващенко, В. И. Ниженко, В. В. Фесенко, Изв. АН СССР, ОТН, **7**, 144 (1958).
68. В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, Укр. хим. ж., **23**, 573 (1957).
69. И. Л. Ройх, В. В. Ордынская, И. П. Болотин, ДАН, **146**, 1316 (1962).
70. T. Neuman, K. Forch, Natur Wissensch., **48**, 566 (1961).
71. Ю. В. Горюнов, Г. И. Деньшикова, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин, Тезисы докладов на конференции по поверхностным явлениям в расплавах и в процессах порошковой металлургии, Киев, 1962, стр. 58.
72. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, ДАН, **137**, 1413 (1961).
73. Е. Д. Щукин, Ю. В. Горюнов, Г. И. Деньшикова, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Колл. журн., **25**, 108 (1963).
74. Ю. В. Горюнов, А. П. Декартов, Н. В. Перцов, Б. Д. Сумм, Е. Д. Щукин, Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 76.
75. Е. Д. Щукин, Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, А. В. Перцов, Колл. журн., **25**, 253 (1963).

76. Е. Д. Шуккин, Кандид. диссертация, ин-т Физ. химии АН СССР, М., 1957.
77. J. C. Fischer, J. Appl. Phys., **22**, 634 (1951).
78. R. T. P. Whipple, Phil. Mag., **45**, 1225 (1954).
79. Д. Мак Лин, Границы зерен в металлах, Металлургиздат, М., 1960.
80. М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, Металлургиздат, М., 1962.
81. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, Е. Д. Шуккин, П. А. Ребиндер, ДАН, **136**, 1392 (1961).
82. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов, Н. В. Перцов, В. Ю. Траскин, Е. Д. Шуккин, Физика металлов и металловед., **14**, 757 (1962).
83. В. В. Шудейкин, ДАН, **147**, 92 (1962).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
