

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Петров Иван Сергеевич

ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ СЕРЕБРО-МЕДЬ С ПЛОТНЫМ И ПОРИСТЫМ  $\gamma$ -ЖЕЛЕЗОМ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
Жевненко Сергей Николаевич

Москва – 2026

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы.**

Взаимодействие между фазами происходит через разделяющую их поверхность. Равновесие и кинетические процессы, определяемые поверхностным натяжением, носят название капиллярных и наиболее ярко проявляют себя в случае взаимодействия жидкости и твердого тела. К таким процессам относят смачивание, растекание, капиллярную пропитку. Все они являются предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований в связи с большой практической значимостью: химические процессы в многофазных системах, транспорт вещества по поровому пространству, соединение материалов (сварка, пайка, склеивание) и т.д. зачастую определяются капиллярными процессами. Большое количество исследований проводится при температурах, вблизи комнатных, при которых химическое равновесие между фазами не достигается вследствие низкой кинетики процессов переноса вещества в твердой фазе. Повышение температуры приводит к тому, что вместе со смачиванием, растеканием и пропиткой возникают процессы растворения, химические реакции, которые влияют на условия капиллярного равновесия. Высокотемпературная пропитка является важным технологическим процессом, используемым в различных химических процессах, в частности, в производстве псевдосплавов и композиционных материалов, гибридных технологиях селективного лазерного плавления и т.д. Такие факторы, как размер и форма пор, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, влияют на кинетику капиллярной пропитки пористых сред. Реальные пористые среды имеют сложную структуру, которая не может быть точно описана математически, поэтому при их описании используются модели. Пропитка — это стадийный процесс, стадии которого связаны с накоплением жидкости в пористой среде: ее растеканию по поверхности, движению в поровом пространстве с преодолением гидродинамического сопротивления, изменением химического состава и эволюцией самого порового пространства с течением времени. Изучение начальных стадий пропитки наиболее важно с точки зрения установления фундаментальных закономерностей капиллярного взаимодействия жидкости с пористой средой, так как позволяет вскрыть механизмы и движущие силы распространения жидкости по поверхности твердого тела.

Таким образом, исследования высокотемпературных процессов капиллярного взаимодействия представляют как практический, так и теоретический интерес. Задачами подобных исследований являются установление закономерностей изменения контактных углов при смачивании, измерение кинетики растекания по плоской поверхности, определение скорости движения расплава по поровому пространству. Зависимости указанных параметров от температуры позволяют вскрыть механизмы процессов взаимодействия расплавов с твердыми телами. Общих моделей и теоретических подходов на данный момент не сформировано.

### **Цель работы.**

Установить закономерности смачивания, растекания расплавов системы Ag-Cu по поверхности чистого, плотного железа и выявить факторы, определяющие скорость движения фронта жидкости внутри порового пространства (кинетику пропитки)

### **Задачи исследования.**

- разработка экспериментального метода прямого изучения начальных стадий растекания и пропитки капель малого размера с помощью высокоскоростной видео и термовизионной съемки при высоких температурах в вакууме

- разработка модели движения расплава из источника конечного размера (капли) в изотропном пористом теле

- получение экспериментальных данных по кинетике растекания и пропитки расплавов чистых серебра и меди, а также двухкомпонентных расплавов Ag-Cu по поверхности плотного железа и внутри порового пространства пористого железа при различных температурах

- определение скоростей движения фронта жидкости внутри порового пространства путем применения разработанной модели при различных температурах, а также выявление закономерностей влияния температуры, контактных углов смачивания, вязкости и поверхностного натяжения расплавов на скорость пропитки

- термодинамическое моделирование поверхностных свойств медно-серебряных расплавов.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Модель впитывания капли жидкости конечного размера в изотропное пористое тело;

- Прямой метод измерения скорости движения фронта расплава внутри пористого тела по данным скоростной видеосъемки впитывающейся капли на поверхности;

- Механизм растекания расплавов Ag-Cu по поверхности чистого гамма-железа в интервале температур 900–1260°C;

- Модели и факторы, определяющие скорость движения фронта расплава системы Ag-Cu в пористом гамма-железе при различных температурах и составах;

- Результаты термодинамического моделирования поверхностных свойств медно-серебряных расплавов.

**Научная новизна** состоит в оригинальном методе прямого измерения кинетики впитывания при высоких температурах путем применения высокоскоростной съемки, создании и применении новой математической модели впитывания капли жидкости конечного размера в изотропное пористое тело, установлении механизмов и закономерностей движения фронта расплава системы Ag-Cu внутри пористого железа.

**Теоретическая значимость** заключается в математической модели впитывания капли конечного размера в изотропное пористое тело, которая позволяет рассчитать скорость движения фронта жидкости внутри порового пространства. Механизмы и модели растекания в изученной системе также являются теоретически значимыми.

**Практическое значение** состоит в определении скоростей пропитывания расплавами системы Ag-Cu, а также чистыми серебром и медью пористого железа при различных температурах, в измеренных скоростях растекания расплавов по плоской поверхности плотного железа, в факторах, определяющих кинетику указанных процессов.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях: 1. XI Международная конференция “Фазовые превращения и прочность кристаллов”, (ФППК-2020), Черноголовка, Россия, 2020 г.; 2. Научно-практический семинар «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Черноголовка, Россия, 2020 г.; 3. II Международная конференция Физика конденсированных состояний (ФКС-2021), Черноголовка, Россия, 2021 г.; 4. 80-я международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» Магнитогорск, Россия, 2022 г.; 5. 81-я международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов». Магнитогорск, Россия, 2023.; 6. III Международная конференция Физика конденсированных состояний (ФКС-2023), Черноголовка, Россия, 2023 г.; 7. The 17<sup>th</sup> International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (ИВ 2024), Пекин, Китай, 2024 г.; Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия, Москва, Россия, 2024 г.; 8. IV Международная конференция Физика конденсированных состояний (ФКС-2025), Черноголовка, Россия, 2025 г.

**Личный вклад.** В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором на кафедре физической химии Университета науки и технологий МИСИС. Вклад автора в настоящую работу состоит в постановке целей и задач, разработке методики подготовки экспериментальных образцов, проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении результатов.

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 5 научных статьях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых базой данных Scopus

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 139 страниц с 61 рисунком и 8 таблицами. Список литературы содержит 178 наименований.

### Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме работы. В первой части приведены общие закономерности смачивания и пропитки в рамках классических моделей. Во второй части рассмотрены закономерности высокотемпературного смачивания в системах с различным типом связей. В третьей части описаны модели растекания при высоких температурах, а также критерии их применимости. В четвертой части обсуждены модели пропитки расплавов при высоких температурах. В пятой части изложены экспериментальные методы исследования высокотемпературного смачивания, растекания и пропитки. В шестой части приведены литературные данные по капиллярному взаимодействию медно-серебряных расплавов с железными подложками: значения контактных углов, а также кинетические зависимости растекания и пропитки.

**Вторая глава** посвящена описанию методов, используемых в работе. Описан метод измерения контактных углов, контактных диаметров и объема расплава на поверхности подложки с использованием программного обеспечения DropShape и ImageJ (рисунок 1). При растекании капля расплава имеет неравновесную форму и поэтому такие снимки нуждаются в ручной обработке. После принятия каплей равновесной формы становится возможным выделение профиля капли с помощью проведения линии подложки и описания контура капли с помощью эллипса или окружности.



Рисунок 1 – Смачивание плоской железной подложки расплавом чистого серебра методом при температуре 1100°C. Измерение контактных углов вручную методом перенесенной капли, используя ПО ImageJ (а). Автоматическое измерение контактных углов при установившемся равновесии (капля на поверхности имеет симметричную форму), используя ПО DropShape (б)

Также во второй главе приводится схема экспериментальной установки (рисунок 2), сконструированной для проведения высокотемпературных исследований в вакууме до  $10^{-3}$  Па, создаваемого форвакуумным и диффузионными насосами, при температурах до 2200°C, при этом позволяющей вести съемку эксперимента с помощью высокоскоростной и инфракрасной термовизионной камер.

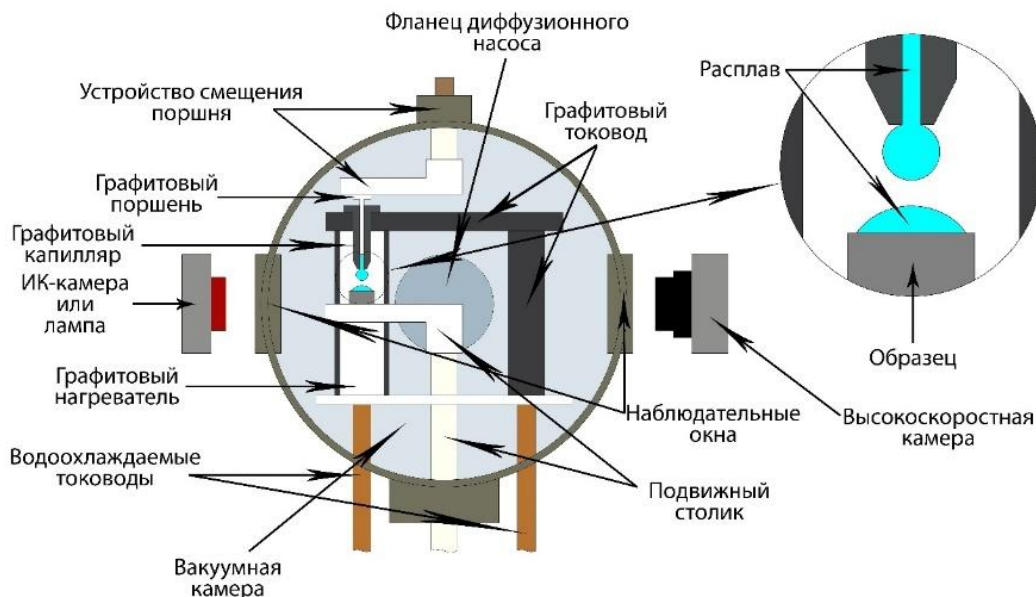


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки, позволяющей проводить прямые измерения по смачиванию и пропитке в различных системах при температуре до 2200°C в вакууме  $10^{-3}$  Па. Съемка эксперимента обеспечивается высокоскоростной (до 20000 к/с с разрешением 0,02 мм) и термовизионной (до 1000 к/с) камер

### Модель пропитки пористого тела каплями жидкости конечного размера

Перед началом впитывания расплава в пористую подложку он растекается по поверхности и принимает некоторый конечный диаметр. Как правило, при пористости подложки более 10 % значение контактного диаметра соразмерно диаметру пропитанной области. Этот факт не позволяет принять сечение, через которое расплав поступает в пористое тело, равным нулю, что приводит к невозможности описания фронта пропитки с помощью сферы. Поэтому в случае изотропного пористого твердого тела, контактирующего с каплей конечного размера, такая форма представляет собой сплюснутый сфероид.

Учитывая, что капиллярные силы значительно превышают силы гравитационные, соотношение между размерами полуосей в момент времени  $t$  можно выразить следующим образом:

$$a(t) = b(t) + \frac{d_c}{2} \quad (1)$$

Чтобы соотнести объем видимой капли  $V_{drop}$  с объемом пропитанной области  $V_{sph}$ , необходимо принять во внимание, что пропитанный объем описывается половиной объема эллипсоида (вместо коэффициента  $4/3$  возникает коэффициент  $2/3$ ), и что расплав может перемещаться только по пустотам пористой среды, что означает, что объем пропитываемой области в  $1/p$  раз больше объема расплава. Таким образом, было введено понятие пористости подложки  $p$ .

$$\frac{V_{drop}}{p} = \frac{1}{2} V_{sph} = \frac{2}{3} \pi a^2 b \quad (2)$$

Зная соотношение между значениями полуоси и заменив значение малой полуоси  $b$ , получаем следующее уравнение:

$$\frac{V_{drop}}{p} = \frac{2}{3} \pi a^2 \left( a - \frac{d_c}{2} \right) = \frac{2}{3} \pi \left( a^3 - \frac{d_c}{2} a^2 \right) \quad (3)$$

В результате получается уравнение, которое имеет вид:

$$a^3 - \frac{d_c}{2} a^2 - \frac{3V_{drop}}{2\pi p} = 0 \quad (4)$$

Таким образом, коэффициенты приведенного кубического уравнения  $x^3+a^* \cdot x^2+b^* \cdot x+c^*=0$  имеют следующий вид:

$$a^* = -\frac{d_c}{2}; \quad b^* = 0; \quad c^* = -\frac{3V_{drop}}{2\pi p} \quad (5)$$

Используя тригонометрическую формулу Виета для решения кубических уравнений, необходимо определить коэффициенты Q, R и S. Для этого уравнения коэффициент Q не зависит от времени и всегда положителен:

$$Q = \frac{(a^*)^2 - 3b^*}{9} = \frac{1}{9} \frac{d_c^2}{4} = \frac{d_c^2}{36} > 0 \quad (6)$$

Коэффициент R всегда отрицательный и может быть рассчитан следующим образом:

$$R = \frac{2a^{*3} - 9a^*b^* + 27c^*}{54} = \frac{2 \times \left(-\frac{d_c^3}{8}\right) + 27 \times \left(-\frac{3V_{drop}}{2\pi p}\right)}{54} = -\left(\frac{d_c^3}{216} + \frac{3V_{drop}}{4\pi p}\right) < 0 \quad (7)$$

Аналогично, коэффициент:

$$\begin{aligned} S = Q^3 - R^2 &= \frac{d_c^6}{36^3} - \frac{d_c^6}{216^2} - 2 \times \frac{3V_{drop}}{4\pi p} \times \frac{d_c^3}{216} - \frac{9V_{drop}^2}{16\pi^2 p^2} = \\ &= -\left(\frac{d_c^3 V_{drop}}{144\pi p} + \frac{9V_{drop}^2}{16\pi^2 p^2}\right) < 0 \end{aligned} \quad (8)$$

В этом случае ( $Q > 0$ ,  $S < 0$ ) коэффициент  $\varphi$  необходимо рассчитать по следующей формуле:

$$\varphi = \frac{1}{3} \text{Arch}\left(\frac{|R|}{\sqrt{Q^3}}\right) \quad (9)$$

Корни этого уравнения следующие:

$$a_1 = -2\text{sgn}(R)\sqrt{Q}\text{ch}(\varphi) - \frac{a^*}{3} \quad (10)$$

$$a_{2,3} = \text{sgn}(R)\sqrt{Q}\text{ch}(\varphi) - \frac{a^*}{3} \pm i\sqrt{3}\sqrt{Q}\text{sh}(\varphi) \quad (11)$$

Решение этого уравнения всегда состоит из одного действительного корня (уравнение 10) и двух комплексных корней (уравнение 11). Таким образом, для каждого момента времени существует только одно действительное значение размера полуоси  $a$  (другие комплексные корни уравнения не имеют физического смысла). Подставляя выражения для R, Q,  $\varphi$  и  $a^*$  в уравнение 10, получаем:

$$a = \frac{d_c}{3} \text{ch}(\varphi) + \frac{d_c}{6} \quad (12)$$

Результатом обработки экспериментов по пропитке является зависимость объема расплава от времени  $V_{drop}(t)$ . Подставив эти значения в уравнение для вычисления полуоси, можно получить кинетическую зависимость размера полуоси  $a(t)$ , на графике которой можно найти скорость фронта инфильтрации.

Алгоритм расчета скорости фронта пропитки следующий:

1) При проведении экспериментов по пропитке могут быть получены кинетические зависимости объема расплава, пропитывающего подложку, и диаметра пятна контакта капли.

2) Путем подстановки объема расплава и диаметра пятна контакта (в момент начала пропитки) в уравнение 4, решением которого (уравнение 12) является величина полуоси сфероида.

3) Исходя из зависимости размера полуоси от времени, скорость фронта пропитки может быть рассчитана как скорость изменения размера полуоси.

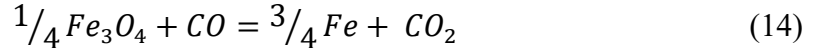
### Оценка состава поверхности железных подложек

Изучение смачивания и пропитки требует понимания процессов, происходящих на границе раздела различных фаз. Основываясь на значениях контактных углов чистого серебра ( $50 \pm 5^\circ$ ) и чистой меди ( $9 \pm 5^\circ$ ) с железом, можно сделать вывод, что поверхность железных подложек восстанавливается до чистого железа. Однако, чтобы ответить на этот вопрос более точно, необходимо рассмотреть химическое равновесие в системе Fe-C-O.

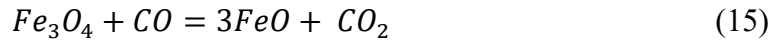
При температурах выше  $380^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  уже полностью восстанавливается до Fe. Кроме того, при температурах до  $570^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается непосредственно до Fe, в то время как при температуре выше  $570^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается по следующей схеме:



Ниже  $570^\circ\text{C}$  в системе Fe-C-O протекает следующая реакция:



В то время, как выше  $570^\circ\text{C}$ :



Помимо этого, в обоих случаях протекает реакция:



Поскольку выражение для константы равновесия реакции 17 включает общее давление, можно определить равновесные фазы при различных давлениях. Используя температурные зависимости для энергии Гиббса для реакций 14-17, были рассчитаны константы равновесия и построена диаграмма равновесия системы Fe-C-O, показанная на рисунке 3. Решение уравнений 15-17 дает точку  $T \approx 845 \text{ K}$  и  $P \approx 0,05 \text{ атм.}$ , при которой могут сосуществовать 5 фаз ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO, Fe, C и газ  $\text{CO}/\text{CO}_2$ ).

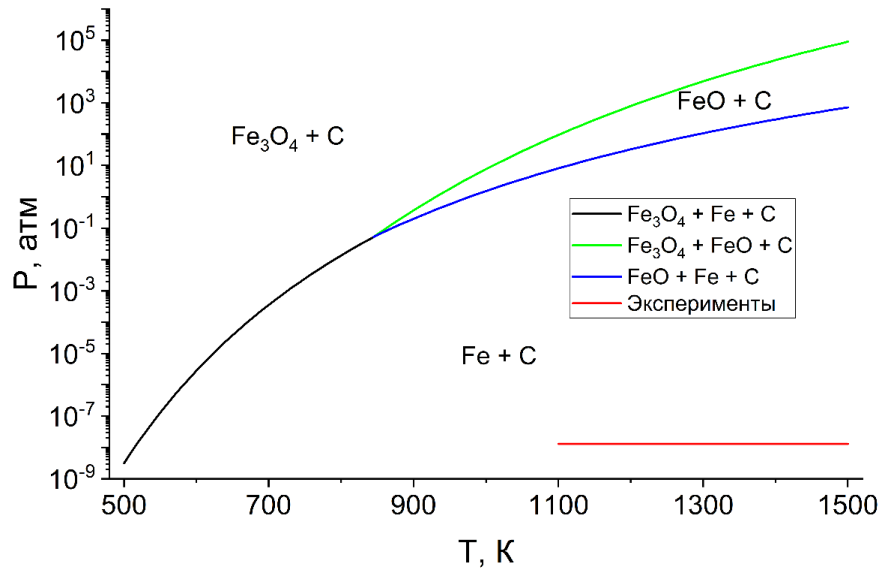


Рисунок 3 – Диаграмма равновесия Fe-C-O. Линии на диаграмме соответствуют равновесию между газовой фазой и тремя конденсированными фазами: черная - для равновесия  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Fe-C, синяя - для равновесия FeO-Fe-C и зеленая - для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -FeO-C.

### Оценка скорости испарения жидких расплавов

Максимальная скорость испарения чистого жидкого металла,  $\omega_{\text{max}}$ , может быть оценена с помощью уравнения Герца-Кнудсена:

$$\omega_{\text{max}} = \alpha p^0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (18)$$

где  $\alpha$  – коэффициент испарения (при максимальной скорости испарения  $\alpha = 1$ );

$p^0$  – давление насыщенного пара, Па;  
 $M$  – молярная масса, кг/моль.

Максимальная температура в экспериментах составляла 1220°C для чистой меди и 1150°C для чистого серебра. В таблице 1 приведены расчеты для оценки максимальной скорости испарения.

Таблица 1. Расчет скорости испарения чистой меди и чистого серебра при максимальной температуре эксперимента  $T_{\max}$ .

	$p^0$ , Па	$M$ , г/моль	$T_{\max}$ , К	$\omega_{\max}$ , г/(с·см <sup>2</sup> )	$A$ , см <sup>2</sup>	$t_{\text{exp}}$ , с	$m_{\text{loss}}$ , г	$m_{\text{drop}}$ , г	$m_{\text{loss}}/m_{\text{drop}}$ , %
Cu	0,95	63,5	1514	$8,5 \cdot 10^{-5}$	1	0,01	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,1	$8,5 \cdot 10^{-3}$
Ag	45	107,9	1423	$5,5 \cdot 10^{-3}$	1	1	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,1	5,5

где  $A$  – площадь поверхности капли расплава, см<sup>2</sup>;  
 $t_{\text{exp}}$  – длительность эксперимента, с;  
 $m_{\text{loss}}$  – масса испарившейся жидкости, г;  
 $m_{\text{drop}}$  – масса капли расплава, г.

Для чистой меди максимальная потеря массы при самой высокой температуре эксперимента была незначительной, и ее можно не учитывать. Однако для чистого серебра максимальная потеря в ходе эксперимента составила 5,5%, и ее нельзя игнорировать. Однако, было продемонстрировано, что при температуре 1473 К (на 50 К больше, чем самая высокая температура в эксперименте, проведенном в этой работе) максимальная скорость испарения серебра составляла 0,0133 г/(мин·см<sup>2</sup>)  $\approx$  0,002 г/(с·см<sup>2</sup>), что уменьшает максимальную потерю веса до 1,5%.

**Третья глава** посвящена исследованию смачивания, пропитки и растекания в системах, где в качестве жидкости использованы расплавы чистых Cu, Ag и их смеси, а в качестве твердой подложки использованы плотное и пористое железо. Определены скорости на начальной стадии растекания, рассчитаны скорости движения расплавов внутри пористого тела, а также определены энергии активации растекания и пропитки. Кинетика растекания и пропитки были проанализированы в рамках теоретических моделей. Концентрационные зависимости контактных углов и скоростей впитывания были обсуждены.

#### **Временные и температурные зависимости кинетики растекания и установления контактного угла расплавов Ag-Cu на плотных полированных подложках чистого железа**

Смачивание сплошных (литых) железных подложек расплавами системы Ag-Cu было осуществлено методом перенесенной капли. На рисунке 4 показаны стадии типичного эксперимента по смачиванию на примере растекания расплава Ag<sub>20</sub>Cu<sub>80</sub> по железной подложке.

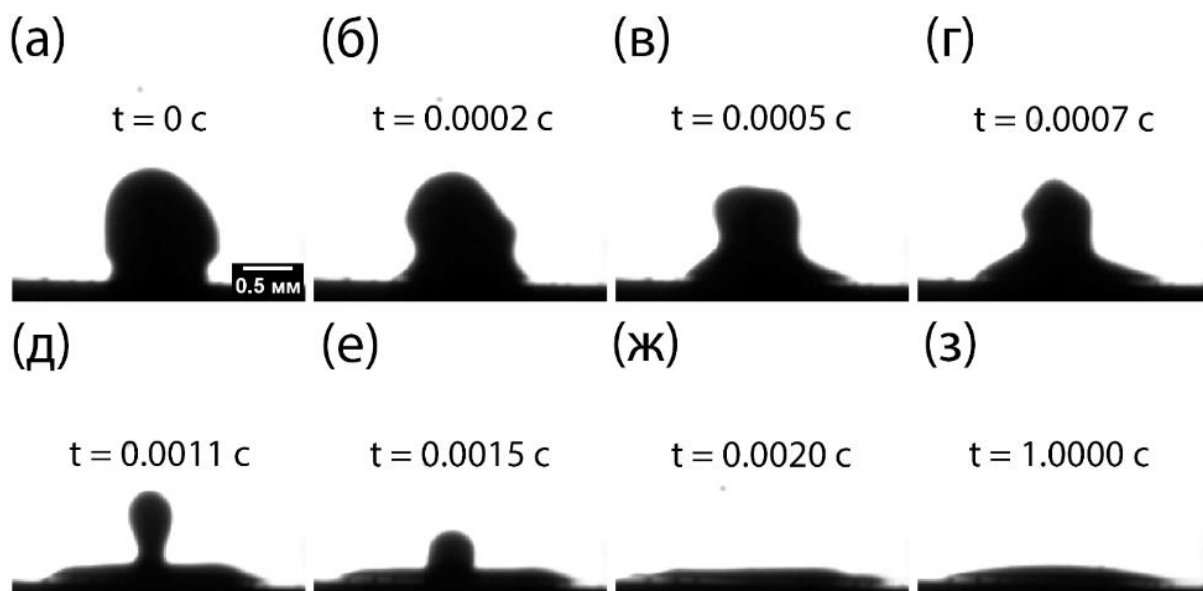
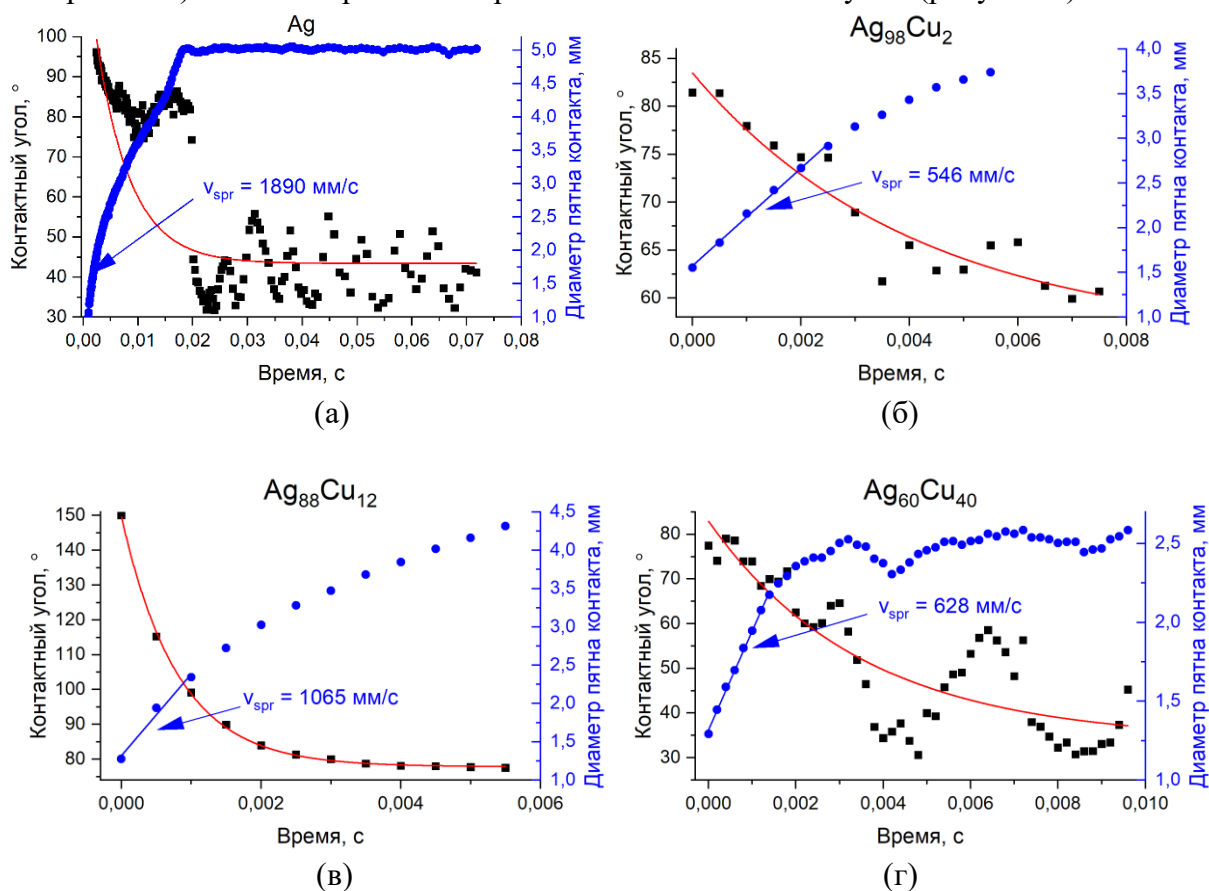


Рисунок 4 – Растекание расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  по железной подложке при температуре  $960^{\circ}C$ . Нулевой момент времени (а) соответствует первому кадру с касанием расплава с подложкой. На кадрах (б)-(ж) капля расплава имеет случайную форму. После установления равновесия капля расплава принимает равновесную (лапласову) форму (з)

Сравнение кинетических зависимостей контактного угла и диаметра пятна контакта для разных составов расплавов было сделано при температуре  $1100 \pm 20^{\circ}C$  (рисунок 5). После завершения активной части растекания (через 3-5 с после начала эксперимента) были измерены квазиравновесные контактные углы (рисунок б).



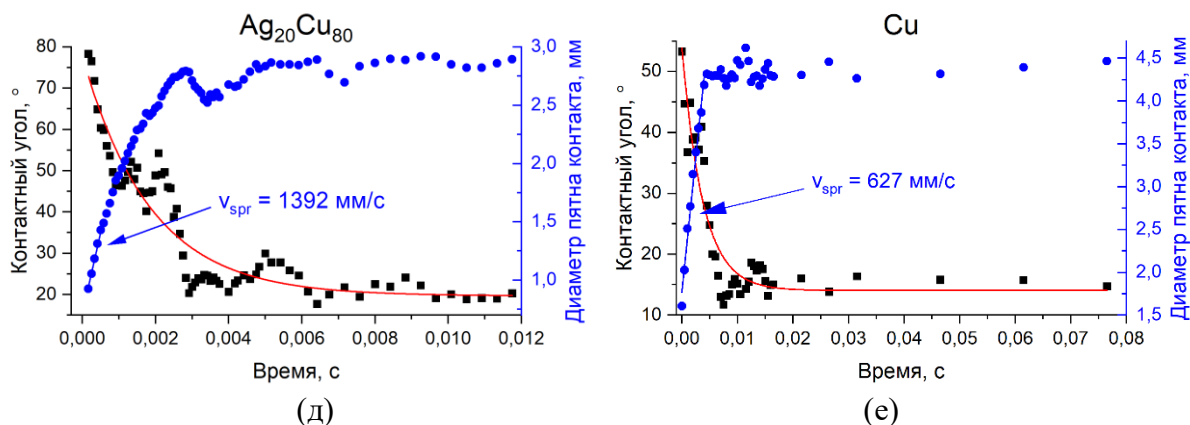


Рисунок 5 – Кинетические зависимости контактного угла и диаметра пятна контакта при растекании расплавов системы Ag-Cu: (а) – Ag, (б) – Ag<sub>98</sub>Cu<sub>2</sub>, (в) – Ag<sub>88</sub>Cu<sub>12</sub>, (г) – Ag<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>, (д) – Ag<sub>20</sub>Cu<sub>80</sub>, (е) - Cu по литым железным подложкам при температуре 1100±20°C. Скорость растекания определена как тангенс угла наклона начальной части кинетической зависимости диаметра пятна контакта

Время установления контактного угла (время от начала растекания до начала осцилляций около некоторого значения контактного) при перенесении капли расплава из капилляра, расположенного на определенной и постоянной высоте над подложкой, не зависит от температуры и состава и составляет порядка 10 мс.

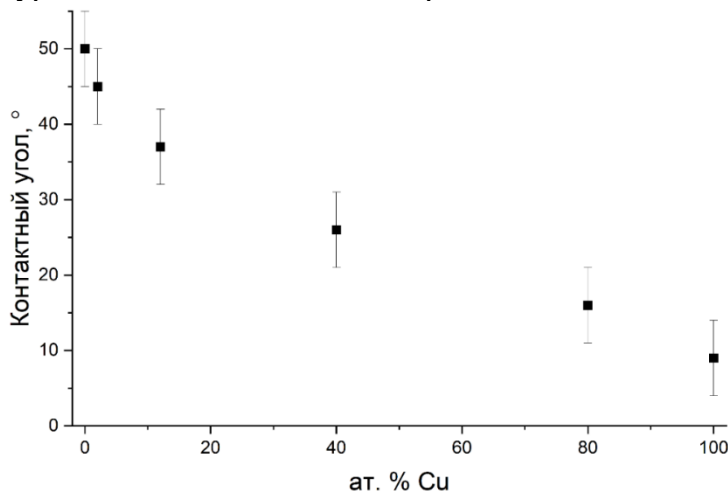


Рисунок 6 – Концентрационная зависимость контактного угла, измеренных после установления механического равновесия на сплошной подложке при температуре 1100±20°C

Энергия активации  $E_{act}$  растекания была определена из графиков зависимости  $\ln(v_{spr})$  от  $1/RT$  (рисунок 7а), где  $v_{spr}$  – скорость растекания в начальный момент времени, определяемая на графиках зависимости диаметра пятна контакта от времени,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Зависимость энергии активации от состава расплава приведена на рисунке 7б. Значения энергии активации находятся в пределах от 10 до 20 кДж/моль, что соответствует энергии активации вязкого течения.

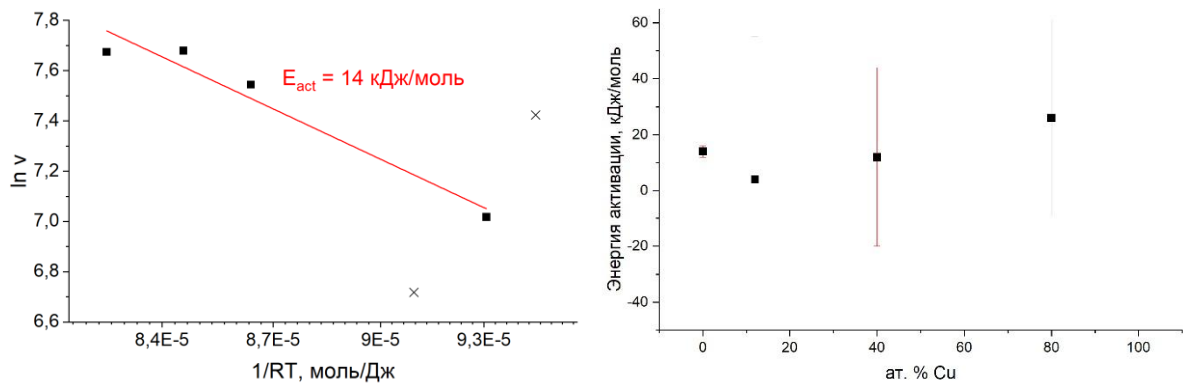


Рисунок 7 – Определение энергии активации растекания расплава чистого Ag в температурном интервале 1000–1150°C (а). Концентрационная зависимость энергии активации растекания расплавов системы Ag-Cu по железным подложкам (б)

### Концентрационная зависимость контактных углов для расплавов Ag-Cu на железной подложке при температуре 1100°C

Концентрационная зависимость поверхностного натяжения и вязкости системы Ag-Cu при 1100°C описываются кривыми на рисунке 8.

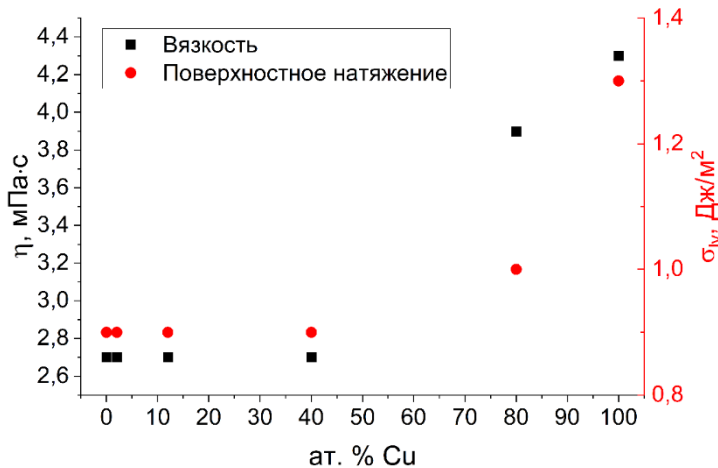


Рисунок 8 - Зависимость вязкости  $\eta$  и поверхностного натяжения  $\sigma_{lv}$  расплавов Ag-Cu от состава при 1100°C.

Сравнивая концентрационные зависимости поверхностного натяжения и контактного угла при температуре 1100°C, можно увидеть, что они обратно пропорциональны. И, таким образом, зависимость контактного угла не пропорциональна поверхностному натяжению, что противоречит уравнению Юнга.

Зачастую объемная концентрация двойного расплава отличается от поверхностной вследствие того, что на поверхности может происходить упорядочение. Используя уравнение Батлера, можно рассчитать значение поверхностного натяжения бинарного расплава  $\sigma_{lv}$  через известные величины:

$$\sigma_{lv,i} = \sigma_{lv,i}^0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta V_i^E}{V_i^0}\right)^{2/3} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{X_{lv,i}}{X_i} + \frac{\beta \Delta G_{lv,i}^E - \Delta G_i^E}{\omega_i} \quad (19)$$

- где  $\sigma_{lv,i}^0$  – поверхностное натяжение чистого жидкого компонента  $i$ , Дж/м<sup>2</sup>;  
 $\sigma_{sl,i}$  – поверхностное натяжение расплава с объемной концентрацией  $X_i$ , Дж/м<sup>2</sup>;  
 $X_{lv,i}$  - концентрация компонента  $i$  поверхности жидкость/газ;  
 $V_i^0$  – молярный объем чистого компонента  $i$ , м<sup>3</sup>/моль;

$V_i^E$  – избыточный парциальный молярный объем компонента расплава  $i$ , м<sup>3</sup>/моль;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  
 $T$  – абсолютная температура, К;  
 $\omega_i$  – парциальная молярная площадь поверхности компонента  $i$ , м<sup>2</sup>/моль;  
 $\Delta G_i^E$  – избыточная парциальная молярная энергия Гиббса компонента  $i$  в объеме раствора, Дж/моль;  
 $\Delta G_{lv,i}^E$  – избыточная парциальная молярная энергия Гиббса компонента  $i$  на поверхности жидкость/газ, Дж/моль;  
 $\beta$  – структурный коэффициент, учитывающий отношение количества связей атомов на межфазном слое и в объеме жидкости, равный 0,82...0,83.

Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса компонента  $\Delta G_i^E$  описывается полиномом Редлиха-Кистера:

$$\Delta G_i^E = X_i(1 - X_i) \cdot \sum_{j=0} L_j(1 - 2X_i)^j \quad (20)$$

где  $L_j$  – параметр взаимодействия  $j$ -го порядка, Дж/моль.

Избыточную парциальную энергию Гиббса компонентов расплава Ag-Cu удобно записать через концентрацию меди  $X_{Cu}$ :

$$\Delta G_{Ag}^E = X_{Cu}^2 (L_0 + L_1(3 - 4X_{Cu})) \quad (21)$$

$$\Delta G_{Cu}^E = (1 - X_{Cu})^2 (L_0 + L_1(1 - 4X_{Cu})) \quad (22)$$

Значения  $\Delta G_{sl,i}^E$  можно рассчитать, заменив объемную концентрацию меди  $X_{Cu}$  в уравнениях 21-22 на поверхностную концентрацию меди  $X_{lv,Cu}$ .

Парциальная молярная площадь поверхности компонента  $i$  рассчитывается как:

$$\omega_i = fV_i^{2/3}N_{Av}^{1/3} \quad (23)$$

где  $f$  – коэффициент, равный 1,000...1,091;  
 $V_i$  – парциальный молярный объем, м<sup>3</sup>/моль;  
 $N_{Av}$  – число Авогадро, 1/моль.

Парциальный молярный объем компонентов раствора Ag-Cu равны парциальным объемам чистых компонентов, откуда  $\Delta V_i^E = 0$ . Учитывая, что при равновесии  $\sigma_{lv,Ag} = \sigma_{lv,Cu}$  уравнение 19 можно переписать:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{lv,Ag} &= \sigma_{lv,Ag}^0 + \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{lv,Cu}}{1-X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{lv,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} = \\
 &= \sigma_{lv,Cu}^0 + \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{lv,Cu}}{Cu} + \frac{\beta \Delta G_{lv,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} = \sigma_{lv,Cu} \quad (24)
 \end{aligned}$$

Решая уравнение 24 с использованием данных из таблицы 2, можно построить зависимость концентрации меди на поверхности жидкость/газ от объемной концентрации меди в расплаве, показанную на рисунке 9.

Таблица 2. Параметры расплава Ag-Cu при температуре 1100°C

Параметр	Значение	Размерность
$V_{Ag}^0$	10,8	см <sup>3</sup> /моль
$V_{Cu}^0$	8,1	см <sup>3</sup> /моль
$\sigma_{lv,Ag}^0$	0,89	Дж/м <sup>2</sup>
$\sigma_{lv,Cu}^0$	1,30	Дж/м <sup>2</sup>
$\theta_{Ag}^0$	50	°
$\theta_{Cu}^0$	9	°
$L_0$	21600	Дж/моль
$L_1$	-4200	Дж/моль

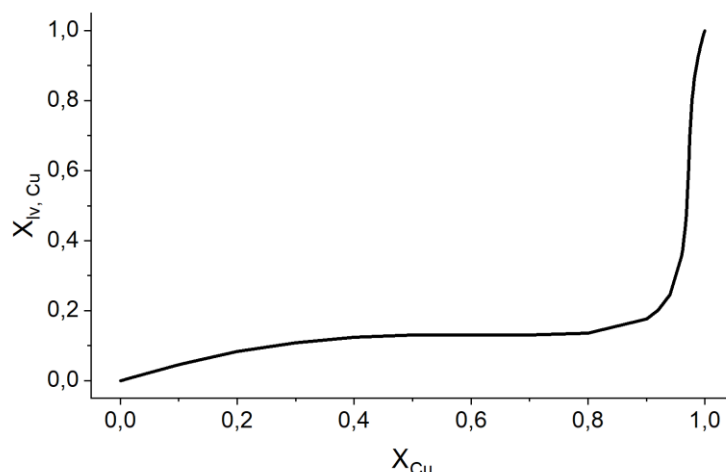


Рисунок 9 – Зависимость концентрации меди на поверхности жидкость/газ от объемной концентрации в расплаве

Согласно зависимости на рисунке 9 при концентрациях меди до 90 ат. % Cu на поверхности адсорбируется серебро. Эти результаты хорошо согласуются с концентрационной зависимостью поверхностного натяжения расплавов Ag-Cu, показанной на рисунке 8.

Уравнение Батлера можно использовать для расчета концентрации одного из компонентов бинарного раствора на межфазной поверхности твердое тело/жидкость. Межфазные натяжения можно записать следующим образом:

$$\sigma_{sl,Ag} = \sigma_{sl,Ag}^0 + \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{sl,Cu}}{1-X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{sl,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} \quad (25)$$

$$\sigma_{sl,Cu} = \sigma_{sl,Cu}^0 + \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{sl,Cu}}{X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{sl,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} \quad (26)$$

где  $\sigma_{sl,i}$  – межфазное натяжение *i*-го компонента в расплаве, Дж/м<sup>2</sup>;  
 $\sigma_{sl,i}^0$  – межфазное натяжение чистого *i*-го компонента, Дж/м<sup>2</sup>;  
 $X_{sl,i}$  – концентрация *i*-го компонента на межфазной границе твердое тело/жидкость;  
 $\Delta G_{sl,i}^E$  – избыточная парциальная энергия Гиббса на межфазной границе твердое тело/жидкость, которую можно рассчитать, используя уравнения 21-22, заменив  $X_i$  на  $X_{sl,i}$ , Дж/моль.

Согласно уравнению Юнга:

$$\sigma_{sl,i}^0 = \sigma_{sv} - \sigma_{lv,i}^0 \cos \theta_i^0 \quad (27)$$

где  $\sigma_{sv}$  – поверхностная энергия твердого тела, Дж/м<sup>2</sup>;

$\theta_i^0$  – контактный угол чистого компонента  $i$ .

Учитывая, что при равновесии  $\sigma_{sl,Ag} = \sigma_{sl,Cu}$ , а также постоянство поверхностной энергии твердого тела (в предположении, что отсутствует адсорбция компонентов расплава на поверхности твердого тела), можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{Ag} &= \sigma_{lv,Ag}^0 \cos \theta_{Ag}^0 - \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{sl,Cu}}{1-X_{Cu}} - \frac{\beta\Delta G_{sl,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} = \\ &= \sigma_{lv,Cu}^0 \cos \theta_{Cu}^0 - \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{sl,Cu}}{X_{Cu}} - \frac{\beta\Delta G_{sl,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} = \Delta\sigma_{Cu} \end{aligned} \quad (28)$$

где  $\Delta\sigma = \sigma_{sv} - \sigma_{sl,i}$ .

Решая уравнение 28, с использованием данных таблицы 2 можно построить зависимость концентрации меди на межфазной поверхности твердое тело/жидкость от объемной концентрации меди в расплаве (рисунок 10).

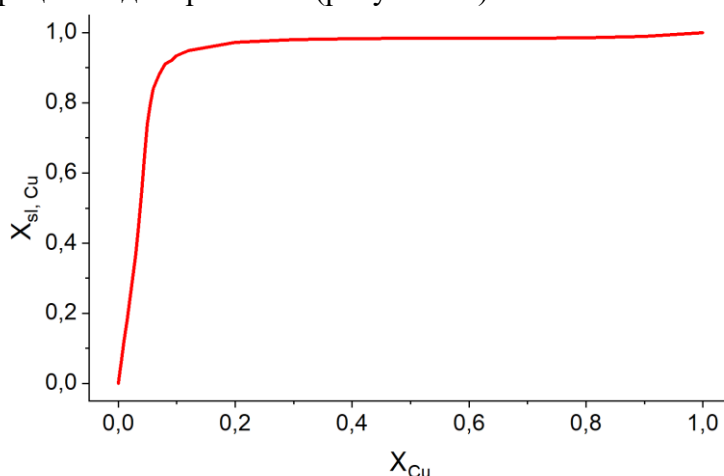


Рисунок 10 – Зависимость концентрации меди на межфазной поверхности твердое тело/жидкость от концентрации меди в объеме расплава

В отличие от межфазной границы жидкость/газ на межфазной границе твердое тело/жидкость происходит адсорбция меди из медно-серебряного расплава. И, таким образом, концентрационная зависимость контактного угла расплава Ag-Cu, приведенная на рисунке 6, определяется концентрацией меди на поверхности твердое тело/жидкость.

#### **Кинетические зависимости впитывания расплавов Ag-Cu в пористое железо**

Пропитка пористых железных подложек была произведена методом лежащей капли. На рисунке 11 показаны стадии впитывания расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  в пористую железную подложку.

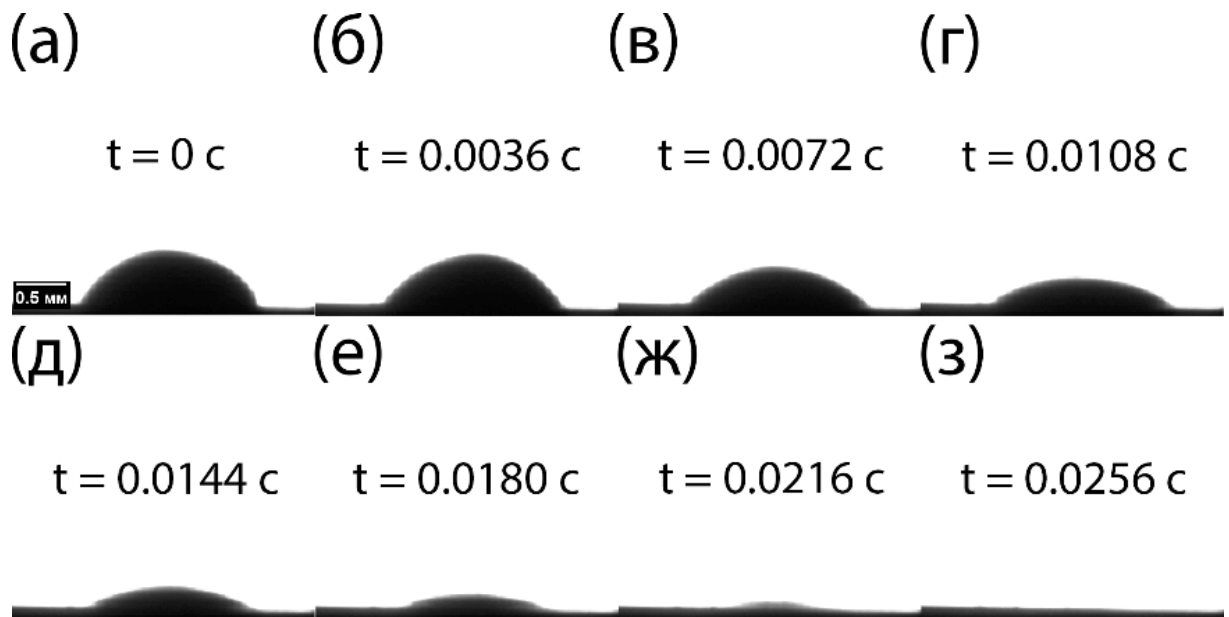
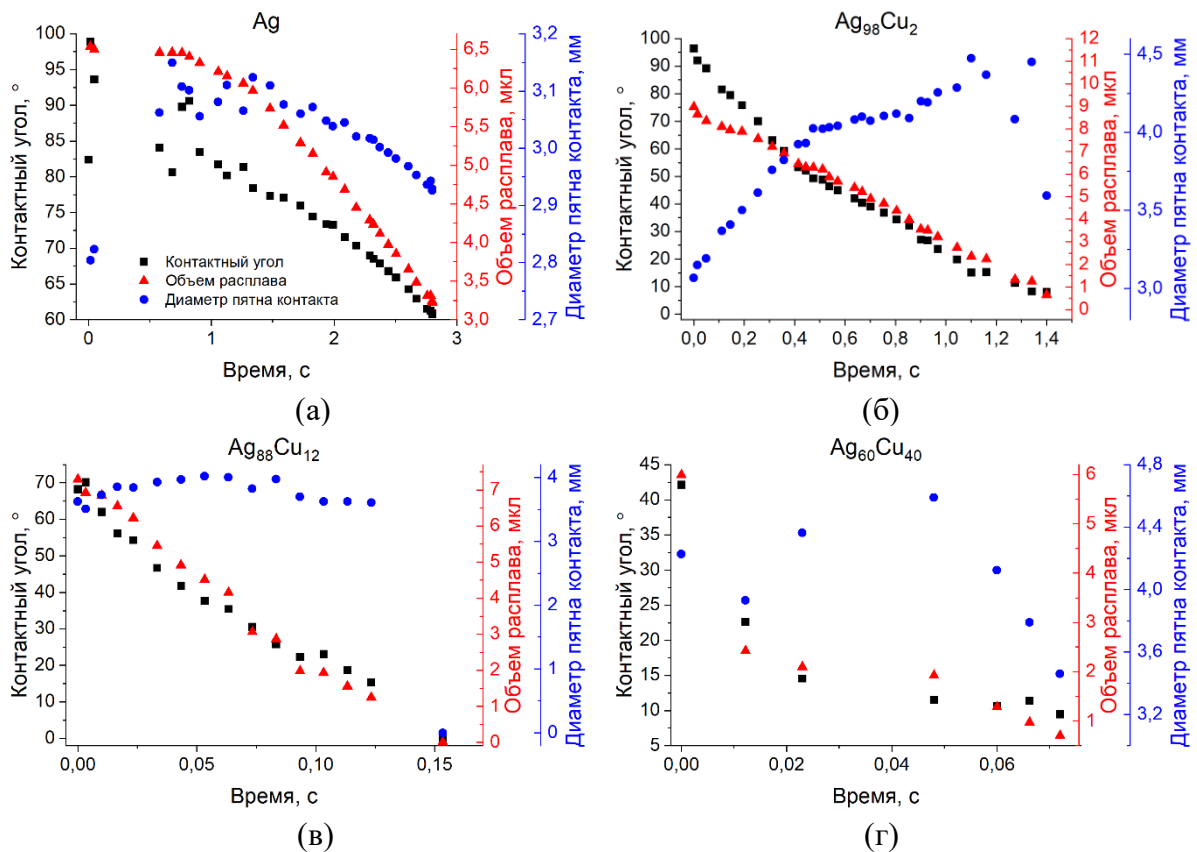


Рисунок 11 – Впитывание расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  в пористую железную подложку при температуре  $960^{\circ}C$ . Поскольку капля имеет лапласову форму, кадры обрабатываются автоматически с помощью ПО DropShape, как это показано на рисунке 2б.

На каждом изображении были определены: контактный угол, диаметр пятна контакта и объем расплава на поверхности пористой подложки. Полученные кинетические зависимости были сравнены при температуре  $1100 \pm 20^{\circ}C$  (рисунок 12). Для всех составов расплавов, исключая расплав чистой меди, капля жидкости перед впитыванием успевала принять равновесную форму. Из-за этого на кинетической зависимости объема капли на поверхности подложки имеется только две точки объема медной капли – начальная, соответствующая моменту касания, и конечная, полученная при полном впитывании расплава.



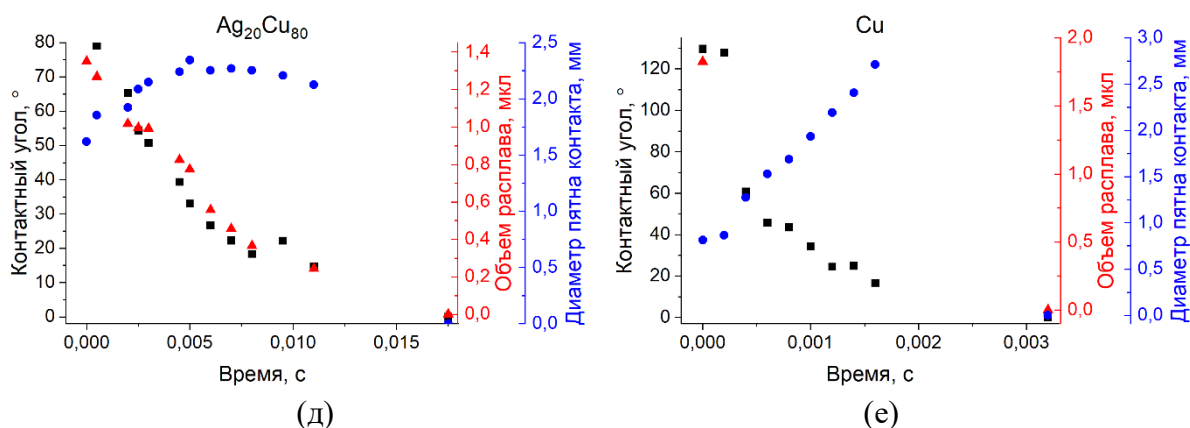


Рисунок 12 – Кинетические кривые впитывания расплавов системы Ag-Cu в пористые железные подложки при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$ . Составы расплавов: (а) – Ag, (б) –  $\text{Ag}_{98}\text{Cu}_2$ , (в) –  $\text{Ag}_{88}\text{Cu}_{12}$ , (г) –  $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ , (д) –  $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$ , (е) – Cu. Для чистой меди объем в момент касания ( $t = 0 \text{ s}$ ) был определен как объем падающей капли. Из-за того, что капля меди не успевает принять равновесную форму, на графике зависимости объема капли от времени две точки: момент касания капель поверхности пористой подложки и момент полного исчезновения (впитывания)

Применяя формулу 12 для кинетической зависимости объема капли расплава, можно построить зависимость размера малой полуоси сплюснутого сфероида от времени, как показано на рисунке 13. На временном участке, когда диаметр пятна контакта не меняется или меняется слабо полуоси сфероида имеют линейную зависимость. Тангенс угла наклона этой зависимости является скоростью движения фронта пропитки внутри пористого тела. На рисунке 13 также можно заметить, что при неизменном значении диаметра пятна контакта объем капли расплава и контактный угол также линейно уменьшаются.

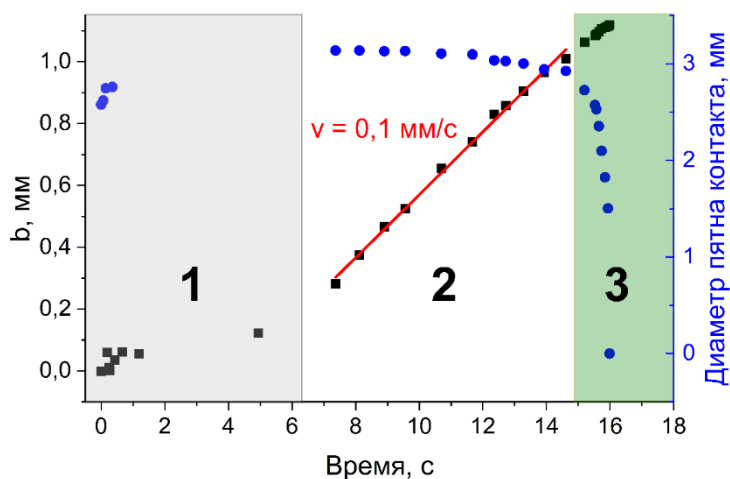


Рисунок 13 – Зависимость размера малой полуоси сфероида  $b$ , описывающего форму фронта расплава серебра внутри пористого тела при температуре  $1020^\circ\text{C}$ , от времени. На линейном участке определена средняя скорость изменения полуоси как тангенс угла наклона. Можно выделить три стадии пропитки: 1 – начальная нелинейная, 2 – линейная основная стадия, характеризующаяся постоянным значением скорости, 3 – заключительная стадия, на которой скорости впитывания приближается к нулю.

Таким образом, данные об изменении объема капли на поверхности, полученные непосредственно в эксперименте, сводятся к временной зависимости положения линий фронта внутри пористой подложки. При изменении температуры изменяется наклон графиков по осям, значение которых представляет скорость фронта инфильтрации

(линейная скорость). С повышением температуры скорость фронта пропитки увеличивается. На графиках видно, что пропитка происходит в три этапа:

1. Нелинейная начальная стадия, на которой диаметр пятна контакта капли расплава на поверхности подложки увеличивается за счет растекания, а также объем капли расплава на поверхности подложки нелинейно изменяется - это стадия стабилизации капли и неопределенность в измерении его объема.

2. Линейная основная стадия, на которой диаметр пятна контакта расплавленной капли с поверхностью пористой подложки практически не изменяется, как видно на рисунке 54, в то время как объем капли изменяется линейно, что определяется постоянной величиной потока расплава через площадь контакта капли с подложкой и приводит к линейности скорости растекания.

3. Заключительная стадия инфильтрации, на которой скорость движения жидкости внутри порового пространства приближается к нулю.

Схема пропитки показана на рисунке 14.

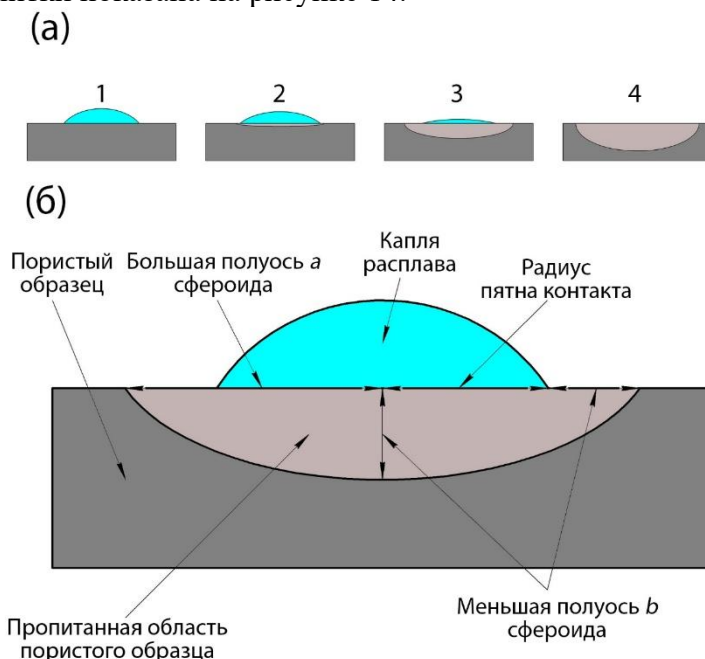


Рисунок 14 – Схема пропитки. Стадии пропитки (а): 1 - установление капли на поверхности пористого образца, пропитка еще не началась, 2-3 – промежуточные стадии, 4 – капля полностью впиталась в пористую подложку. Детальное описание промежуточной стадии пропитки (б): для любого момента времени на данной стадии разница между значениями большой и малой полуоси сфероида равна радиусу пятна контакта в момент начала пропитки.

Сравнение скоростей движения фронта пропитки было сделано при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$  и представлено на рисунке 15. Скорость движения чистой меди превосходит скорость движения чистого серебра на 3 порядка. Скорость фронта пропитки внутри пористого тела повышается с увеличением количества меди в расплаве.

Также была определена энергия активации, как показано на рисунке 16. Для пропитки пористых подложек расплавами системы Ag-Cu энергия активации находится в диапазоне от 40 до 340 кДж/моль. Такой сильный разброс можно объяснить малым температурным интервалом экспериментов, в среднем составляющим 150 К.

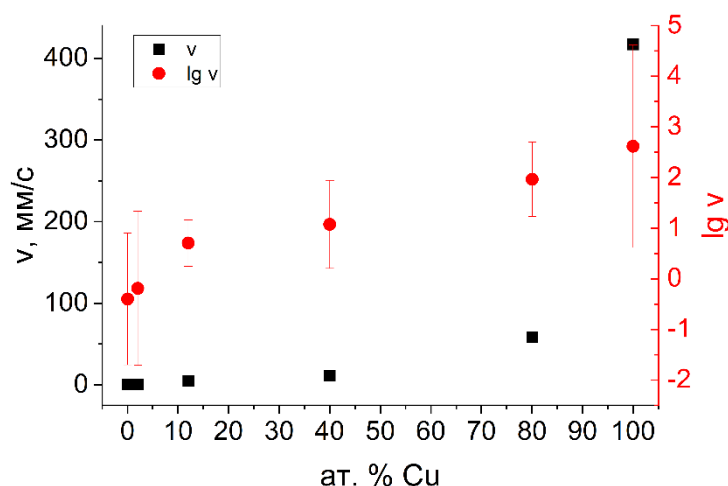


Рисунок 15 – Концентрационная зависимость скорости движения фронта расплава внутри пористого железа при температуре  $1100\pm 20^\circ\text{C}$

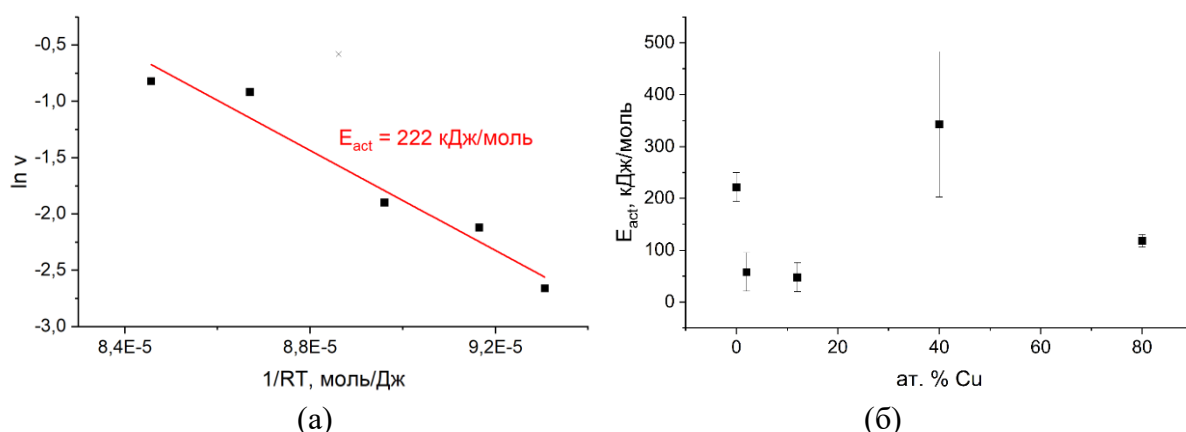


Рисунок 16 – Определение энергии активации пропитки пористых железных подложек расплавом чистого серебра (а). Сравнение энергии активации пропитки пористого железа разными расплавами системы Ag-Cu (б).

Сравнивая литературные данные по пропитыванию пористого железа серебром при температуре  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью движения расплава в данной работе при  $1020^\circ\text{C}$ , было получено хорошее согласование: экспериментально полученная скорость составила  $0,07\pm 0,01 \text{ мм/с}$  против  $0,17 \text{ мм/с}$  из литературных данных. Для меди же в данной работе скорость фронта составила  $420\pm 100 \text{ мм/с}$  по сравнению с литературной  $1,26 \text{ мм/с}$ . В случае же пропитки медью наблюдается расхождение в два порядка, которое можно объяснить разницей в технике эксперимента (метод сидящей капли с прямым измерением объема против метода погружения с измерением массы напитавшейся жидкости), а также различающимися временами экспериментов (единицы миллисекунд в настоящей работе против десятков секунд в литературной). Большое временное разрешение, достигаемое в данной работе, позволяет с высокой точностью определить скорости движения фронта пропитки. Кроме того, высокое разрешение способствует выделению отдельных механизмов, управляющих процессами смачивания и растекания на разных временных масштабах.

#### Выявление основных параметров, определяющих скорость движения фронта жидкости внутри пористого тела

Классическое описание движение жидкости внутри пористого тела основано на уравнении Лукаса-Уошберна:

$$l^2 = \frac{r\gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} t \quad (29)$$

где  $l$  – путь пропитки, м;  
 $\eta$  – вязкость жидкости, Па·с.

Данное уравнение показывает, что глубина пропитки увеличивается пропорционально квадратному корню из времени. Модель Лукаса–Уошберна адекватно описывает системы, в которых наблюдается стационарное течение. При этом капиллярная сила ( $\gamma_{lv} \cos \theta$ ) уравнивается вязким течением ( $\eta$ ). Влияние внешних сил (сила тяжести, внешнее давление) и инерционных не учитывается. В связи с чем на применение данной модели накладывается ряд ограничений:

- Не учитывается извилистый характер каналов и сопротивление потоку, создаваемое неправильной морфологией пор;

- Является асимптотическим решением и не применима для очень коротких времен контакта. На начальной стадии пропитки может преобладать линейный закон зависимости пути от времени, особенно для жидкостей с низкой вязкостью;

- При выводе модели предполагалось, что контактный угол не меняет свое значение. Однако при высоких температурах контактный угол может изменяться из-за наличия химической реакции или растворения.

При дифференцировании уравнения 29, можно получить выражение для скорости. Скорость движения жидкости внутри капилляра прямо пропорциональна его радиусу, поверхностному натяжению жидкости и косинусу контактного угла в системе жидкость/твердая подложка; при этом обратно пропорциональна вязкости жидкости и пути пропитки:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r_0 \gamma_{lv} \cos \theta}{4\eta l} \quad (30)$$

где  $l$  – характерный путь пропитки, мм.

На рисунке 17 представлено сравнение реальных скоростей движения фронта пропитки с рассчитанными по уравнению 29.

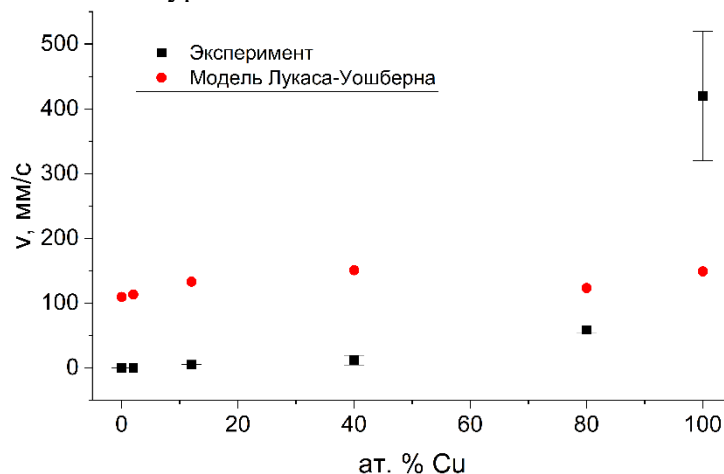


Рисунок 17 – Сравнение скоростей движения фронта жидкости внутри пористого тела, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению Лукаса-Уошберна

Для расплавов, содержащих до 40 ат. % Cu, реальные скорости движения фронта на 3 порядка меньше рассчитанных согласно теории Лукаса-Уошберна. Причин отклонений может быть несколько: уравнение 30 справедливо для движения внутри тонкого длинного капилляра, в то время как пористые спеченные железные подложки представляют собой сеть из связанных между собой пор; с другой стороны динамический контактный угол при движении внутри реального пористого тела со сложной структурой может сильно

отличаться даже от значения, полученного при установлении механического равновесия (после завершения активной части растекания, для которой углы приведены на рисунке 6).

В неактивных системах самопроизвольное впитывание происходит, если равновесный угол смачивания,  $\theta_e$ , меньше определенного порогового угла  $\theta_{th}$ . Для цилиндрических пор  $\theta_{th} = 90^\circ$ . Однако в реальных пористых телах расчеты дают значения  $\theta_{th}$  в диапазоне от  $50^\circ$  до  $85^\circ$ , в зависимости от формы пор. Учитывая пороговое давление, уравнение 29 можно переписать следующим образом:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_0 \sigma_{lv} (\cos \theta_e - \cos \theta_{th})}{4\eta l} \quad (31)$$

В модели плотно упакованных равных сфер (CPES), которая имеет морфологию, сходную с реальным пористым телом, внутренняя структура напоминает кристалл с гранцентрированной кубической решеткой. Исходя из этой модели, пороговый угол смачивания  $\theta_{th} = 50,72^\circ$ . Учитывая это значение критического угла, были пересчитаны скорости движения расплава по пористому железу, как показано на рисунке 18.

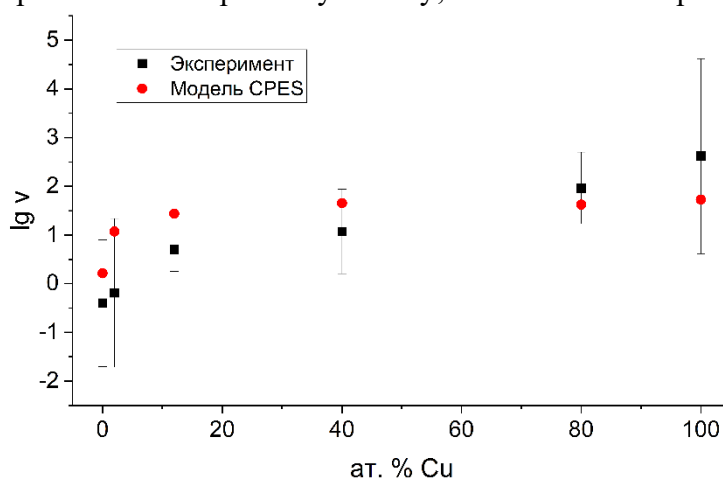


Рисунок 18 – Сравнение скоростей движения фронта расплава Ag-Cu по пористому железу, полученных в экспериментально и рассчитанных по модели CPES

Введение порогового угла позволяет хорошо описать концентрационную зависимость скорости движения расплава по реальному пористому телу. Максимальная разница между фактическими и рассчитанными скоростями движения жидкого расплава составила один порядок величины при концентрации меди в расплаве 2 ат. % Cu.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Разработан экспериментальный метод прямого изучения начальных стадий растекания и пропитки капель жидкости малого размера с помощью высокоскоростной съемки;
2. Разработана модель движения расплава из источника конечного размера в изотропном пористом теле;
3. Получение экспериментальных данных по кинетике растекания и пропитки расплавов Ag-Cu по плотному и пористому чистому железу в температурном интервале  $900-1260^\circ\text{C}$  во всем концентрационном интервале;
4. Применение разработанной модели к полученным экспериментальным данным позволило определить скорость движения фронта жидкости внутри порового пространства при различных температурах и выявление закономерностей: влияние температуры, контактных углов смачивания, вязкости и поверхностного натяжения расплавов;
5. Было показано, что скорость движения жидкости при растекании не зависит ни от состава, ни от температуры и составляет  $\sim 1$  м/с, в то время как скорости движения

фронта пропитки сильно зависят от температуры и состава и варьируются от  $0,07 \pm 0,01$  мм/с для чистого серебра до  $420 \pm 100$  мм/с для чистой меди

6. Термодинамическое моделирование показало, что на межфазной границе медно-серебряный расплав/твердое железо наблюдается преимущественная адсорбция меди: при концентрации в объеме расплава 10 ат.% Cu на границе содержится более 90 ат.% Cu. Выделение меди на границе хорошо согласуется с концентрационной зависимостью контактного угла.

7. Наличие порогового угла для начала пропитки реальных тел существенно сказывается на кинетике движения фронта расплава внутри пористого тела. Близкие значения угла смачивания железа серебром ( $50 \pm 5^\circ$ ) к теоретическому пороговому значению ( $50,72^\circ$ ) в модели плотноупакованных равных сфер объясняет существенную разницу в скоростях впитывания медно-серебряных расплавов разных концентраций.

#### **Публикации автора по теме диссертации:**

1. Zhevnenko S. N., Petrov I. S., Scheiber D., Razumovskiy V. I. Surface and segregation energies of Ag based alloys with Ni, Co and Fe: Direct experimental measurement and DFT study // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 205. – P. 116565.

2. Zhevnenko S. N., Gorshenkov M. V., Petrov I. S. Effect of B on improving wetting and imbibition of sintered porous Ta by Cu melt // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 860. – P. 157886.

3. Петров И.С., Жевненко С.Н. Модель капиллярного впитывания пористым телом жидкой капли с конечной площадью контакта на примере системы железо-серебро // *Актуальные проблемы современной науки, техники и образования*. -2022. Т. 13, № 1. С. 27-30.

4. Petrov I. S., Zhevnenko S. N. Capillary infiltration measurements by finite size drop method: Wetting, spreading and infiltration of liquid silver in porous iron // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – V. 1010. – P. 177913.

5. Zhevnenko S., Gorshkov V., Petrov I. Decomposition of V<sub>2</sub>AlC MAX phase under the action of copper and copper-gallium melts // *Materials Letters*. – 2025. – P. 139709.