

УДК 532.614

## УГЛЫ СМАЧИВАНИЯ ОКСИДА ИТТРИЯ И НИТРИДА ЦИРКОНИЯ ЖИДКИМИ СПЛАВАМИ НИКЕЛЬ–МЕТАЛЛ, НИКЕЛЬ–ХРОМ И РАСЧЕТ ИХ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

© 2024 г. М. П. Дохов<sup>1</sup>, Э. Х. Шериева<sup>2,\*</sup><sup>1</sup> Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова, Нальчик, Россия<sup>2</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

\*E-mail: teuva.ella@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2024 г.

После доработки 18.01.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2024 г.

В статье по известным экспериментальным значениям краевых углов и поверхностной энергии жидких сплавов никеля с железом, хромом, ниобием на границе с твердым оксидом иттрия и сплавов никеля с хромом на границе с нитридом циркония вычислены поверхностные и межфазные энергии систем при определенных концентрациях компонентов.

DOI: 10.31857/S0040364424020099

### ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные и межфазные явления играют важную роль во многих технологических процессах. Результаты исследования поверхностных и межфазных явлений широко используются в металлургическом и металлокерамическом производствах.

Фототермоэлектронная эмиссия, износ материалов, трение, сверление, шлифование, прочность связи между разнородными веществами, устранение дефектов кристаллической решетки зависят от состояния поверхности раздела фаз.

В порошковой металлургии при получении тугоплавких металлических сплавов без данных, например, о краевых углах спекание и пропитку провести невозможно. В литейном деле при производстве высококачественных сталей, их освобождении от пор и неметаллических включений, модификации металлов и сплавов малыми добавками необходимо знать величины межфазных энергий, чтобы можно было управлять этими процессами [1].

Оксид иттрия находит широкое применение в электронике и радиотехнике в качестве катодного материала, геттеров (сплавы иттрия с лантаном, алюминием, цирконием), ферритов–гранатов, люминофоров. Из оксида иттрия изготавливаются катоды для мощных генераторных установок, тигли для плавки тугоплавких металлов (температура плавления оксида иттрия составляет 2710 К, нитрида циркония – 3263 К). Иттрий и его оксиды применяются как катализаторы органических реакций при производстве

нефти. Наряду с другими нитридами, нитрид циркония (соединение азота с цирконием) представляет собой тугоплавкое соединение, которое находит свое применение в качестве высокотемпературного огнеупорного материала. Несмотря на широкое применение оксида иттрия и нитрида циркония в технике и технологии, некоторые их свойства остаются неизученными.

Целью настоящей статьи являются вычисления межфазной энергии оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ) с некоторыми жидкими сплавами на основе никеля (Ni–Me), а также нитрида циркония (ZrN) при его смачивании сплавами Ni–Cr с определенными концентрациями хрома.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ МЕЖФАЗНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В [2] были измерены краевые углы  $\Theta$ , образуемые сплавами никеля с добавками железа, хрома, ниобия, и поверхностные натяжения жидких сплавов  $\sigma_{рп}$  (расплав–пар). С использованием первого уравнения Юнга

$$W_A = \sigma_{рп}(1 + \cos\Theta) \quad (1)$$

была вычислена работа адгезии сплавов к оксиду иттрия и нитриду циркония.

Здесь  $W_A$  – работа адгезии жидкости к твердой поверхности,  $\sigma_{рп}$  – поверхностное натяжение жидкости в насыщенном паре,  $\Theta$  – равновесный угол смачивания.

Другие величины, такие как межфазные энергии твердого оксида иттрия и нитрида циркония

на границах со сплавами  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и поверхностные энергии в присутствии жидких сплавов  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ,  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{ZrN})$ , авторы не могли вычислить или измерить.

Первая из этих двух величин не измеряется, потому что прямого метода ее измерения до настоящего времени не существует, а для второй величины также не было надежного экспериментального метода измерения.

Второе уравнение Юнга содержит четыре величины, из которых только две надежно измеряются в эксперименте:

$$\sigma_{\text{ТЖ}} = \sigma_{\text{ТП}} - \sigma_{\text{РП}} \cos\Theta.$$

Уравнений или формул, содержащих только две величины  $\sigma_{\text{РП}}$  и  $\cos\Theta$ , для расчетов  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и  $\sigma_{\text{ТП}}$  отдельно в то время не было выведено.

В [3] были получены формулы, позволяющие определить  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и  $\sigma_{\text{ТП}}$ .

На основе формул, полученных в [3], была составлена таблица относительных значений величин  $\sigma_{\text{ТЖ}}/\sigma_{\text{РП}}$  и  $\sigma_{\text{ТП}}/\sigma_{\text{РП}}$  [4] в зависимости от краевого угла. В настоящей работе эта таблица используется для вычисления  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и  $\sigma_{\text{ТП}}$ .

В качестве примера применения таблицы, приведенной в [4], рассчитаем межфазную энергию чистого жидкого никеля на границе с твердым оксидом иттрия  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и поверхностную энергию оксида иттрия на границе с паром никеля  $\sigma_{\text{ТП}}$  при температуре 1773 К.

Расчет межфазных характеристик проводится с использованием данных [2] по краевому углу  $\Theta$  и поверхностному натяжению расплава никеля  $\sigma_{\text{РП}}$  (расплав–пар).

Для жидкого никеля и краевого угла авторы [2] приводят величины  $\sigma_{\text{РП}} = 1770$  мДж/м<sup>2</sup> и  $\Theta = 67^\circ$ . По этим надежно измеримым величинам и с помощью таблицы [4] рассчитаны неизмеряемые в эксперименте величины  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и трудно измеряемые  $\sigma_{\text{ТП}}$ .

В таблице [4] краевому углу  $\Theta = 67^\circ$  соответствуют  $\sigma_{\text{ТЖ}}/\sigma_{\text{РП}} = 0.60538$ ,  $\sigma_{\text{ТП}}/\sigma_{\text{РП}} = 0.99611$ . Из первого соотношения для  $\sigma_{\text{ТЖ}}(\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Ni})$  имеем  $1770 \times 0.60538 = 1072$  мДж/м<sup>2</sup>. Аналогично из второго отношения находим  $\sigma_{\text{ТП}}(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1770 \times 0.99611 = 1763$  мДж/м<sup>2</sup>. Здесь числа округлены до целых.

По такой же схеме вычислены  $\sigma_{\text{ТЖ}}$  и  $\sigma_{\text{ТП}}$  для остальных систем. Результаты приведены в табл. 1, 2.

Сравнивая поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{РП}}$ , измеренное в [2] при температуре измерения краевого угла  $T = 1773$  К, с поверхностным натяжением, приведенным в [5] в качестве достоверного значения для жидкого никеля при температуре плавления  $T = 1726$  К, можно убедиться, что между этими величинами существует хорошее согласие с точностью около 99%. Однако здесь авторы отдали предпочтение величинам  $\sigma_{\text{РП}}$  из [2] для расчетов межфазных величин, так как в [2] в одном эксперименте измерены и  $\sigma_{\text{РП}}$ , и  $\Theta$  при одной и той же температуре и приведены величины  $\sigma_{\text{РП}}$  сплавов в зависимости от концентрации добавляемых компонентов.

Далее рассчитаны коэффициенты растекания жидких сплавов металлов  $S$  по твердым оксиду  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и нитриду циркония  $\text{ZrN}$ . При расчетах использовались формулы Юнга (1) и Харкинса

**Таблица 1.** Углы смачивания оксида иттрия сплавами Ni–металл, их поверхностные натяжения и вычисленные величины межфазных характеристик при температуре 1773 К

Состав сплава, вес. %	$\Theta$ , град [2]	$\sigma_{\text{РП}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$\sigma_{\text{ТЖ}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$\sigma_{\text{ТП}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа
Ni	67	1770	2460	1072	1763	2461
Ni–75.0Fe	98	1780	1530	1504	1257	1533
Ni–14.7Cr	108	1690	1170	1518	996	1168
Ni–5.4Nb	59	1740	2640	920	1816	2636

**Таблица 2.** Углы смачивания нитрида циркония жидкими сплавами никель–хром и расчет их межфазных характеристик при 1773 К

Состав сплава, вес. %	$\Theta$ , град, [2]	$\sigma_{\text{РП}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$\sigma_{\text{ТЖ}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$\sigma_{\text{ТП}}$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , данная работа
Ni	0	1770	3540	0	1770	3540
Ni–5.3Cr	10	1760	3490	98	1831	3493
Ni–10.0Cr	12	1730	3420	123	1815	3422
Ni–14.7Cr	32	1690	3120	430	1863	3123
Ni–23.6Cr	35	1690	3070	481	1865	3074

$$S = W_A - W_C, \quad (2)$$

где  $W_C$  – работа когезии жидкости, равная

$$W_C = 2\sigma_{\text{рп}}. \quad (3)$$

В качестве примера проведем расчет  $S$  системы оксид иттрия–расплав никеля. С этой целью из табл. 1 следует взять значение  $W_A$ . Затем по формуле (3) нужно рассчитать величину  $W_C$  и полученный результат подставить в (2):  $W_C(\text{Ni}) = 2 \times 1770 = 3540$  мДж/м<sup>2</sup>,  $S = 2461 - 3540 = -1079$  мДж/м<sup>2</sup>.

По такой же схеме проведены расчеты и для остальных систем. Результаты вычислений  $S$  представлены в табл. 3, 4.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из табл. 1 следует, что чистый никель частично смачивает поверхность оксида иттрия. Добавка к никелю небольшого количества ниобия немного уменьшает краевой угол по сравнению с чистым никелем. Добавка железа к никелю в количестве 75% приводит к частичному несмачиванию сплавом поверхности  $Y_2O_3$ . Добавка же хрома к никелю увеличивает краевой угол до 108°, что увеличивает  $\sigma_{\text{тж}}$  и уменьшает  $\sigma_{\text{тп}}$ .

В связи с тем, что краевые углы  $\Theta$  и поверхностные энергии расплавов в [2] измерены при одной и той же температуре, в этой статье температурный фактор автоматически учитывается. Некоторые исследователи при расчетах  $\sigma_{\text{тж}}$  на границе твердое тело–расплав получают отрицательные значения, что не является корректным с точки зрения положений термодинамики межфазных явлений [6]. Другие утверждают, что при  $\Theta = 0^\circ$  выполняется условие  $\sigma_{\text{тп}} > \sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{рп}}$ . Это также невозможно [7], потому как противоречит условию существования треугольника Неймана [8].

Чистый никель полностью смачивает поверхность нитрида циркония. Добавка к никелю хрома до 10 вес. % увеличивает краевой угол

**Таблица 3.** Вычисленные значения  $W_A$ ,  $W_C$  и  $S$  для оксида иттрия со сплавами Ni–металл при 1773 К в сравнении с данными [2]

Состав сплава, вес. %	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_C$ , мДж/м <sup>2</sup>	$S$ , мДж/м <sup>2</sup>	
			данная работа	[2]
Ni	2461	3540	–1079	–1080
Ni–75.0Fe	1533	3560	–2027	–2030
Ni–14.7Cr	1168	3380	–2212	–2210
Ni–5.4Nb	2636	3480	–844	–840

до 10°. Дальнейший рост концентрации хрома в никеле еще больше увеличивает краевой угол, и при достижении концентрации хрома в никеле 23.6 вес. % краевой угол становится равным 35°.

Как и следовало ожидать при  $\Theta = 0^\circ$ , межфазная энергия становится равной нулю. Все остальные значения  $\sigma_{\text{тж}}$  в системе ZrN(Ni–Cr) меньше, чем  $\sigma_{\text{тп}}$ , так как все углы смачивания меньше 90°, но больше 0°. Поверхностная энергия твердого нитрида циркония максимальна при  $\Theta = 35^\circ$  и равна 1865 мДж/м<sup>2</sup> при температуре измерения  $\Theta$ .

Численное значение межфазной энергии в системе  $Y_2O_3(\text{Ni–Cr})$  достигает максимума при контакте со сплавом Ni–14.7% Cr, когда краевой угол становится равным 108°. При этом поверхностная энергия оксида иттрия достигает минимума. Такое поведение межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  и поверхностной энергии  $\sigma_{\text{тп}}$  соответствует основополагающему определению термодинамики межфазных явлений, а именно, что при  $\Theta > 90^\circ$  межфазная энергия  $\sigma_{\text{тж}} > \sigma_{\text{тп}}$  [9].

В этой связи следует отметить, что в литературе иногда встречается критика второго уравнения Юнга применительно к расчетам межфазных энергий  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{тп}}$  с обоснованием, что при высоких температурах не учитывается возможность химического взаимодействия между компонентами твердой и жидкой фаз. В то же время те же исследователи используют первое уравнение Юнга (1) без поправок. Если, например, растворимость твердой фазы невелика, то изменение краевого угла мало и им обычно пренебрегается. Расклинивающее давление не учитывается, так как оно невелико. Размерные эффекты также, как правило, не учитываются и т.д. В [2] не вычислялось  $S$ . По данным [2]  $W_A$  и вычисленным здесь значениям  $W_A$  и  $W_C$  рассчитаны все величины  $S$ , приведенные в табл. 3, 4. Все значения  $S$  с использованием уравнения (1) и по выражению (2) с большой точностью совпадают. Все величины  $S$  являются отрицательными. Максимальное

**Таблица 4.** Вычисленные значения  $W_A$ ,  $W_C$  и  $S$  для нитрида циркония со сплавами Ni–Cr при 1773 К в сравнении с данными [2]

Состав сплава вес. %	$W_A$ , мДж/м <sup>2</sup> , [2]	$W_C$ , мДж/м <sup>2</sup>	$S$ , мДж/м <sup>2</sup>	
			данная работа	[2]
Ni	3540	3540	0	0
Ni–5.3Cr	3493	3520	–27	–30
Ni–10.0Cr	3422	3460	–38	–40
Ni–14.7Cr	3123	3380	–257	–260
Ni–23.6Cr	3074	3380	–306	–310

значение  $S$  достигается при  $\Theta = 0^\circ$ , когда  $S_{\max} = 0$ , т.е. отсюда следует, что коэффициент растекания не может быть положительной величиной, вопреки некоторым сообщениям [8]. Коэффициент растекания  $S$  характеризует интенсивность растекания жидкости по поверхности твердого тела, поэтому он является одним из важных термодинамических параметров системы.

Расчеты в данной работе с использованием угла смачивания  $\Theta$  жидкого никеля на поверхности твердого оксида иттрия при  $T = 1773$  К дали значения  $\sigma_{\text{тп}}(\text{Y}_2\text{O}_3) = 1763$  и  $\sigma_{\text{тж}}(\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Ni}) = 1072$  мДж/м<sup>2</sup>.

Эти результаты удовлетворяют также основополагающим условиям термодинамики межфазных явлений, а именно, что  $\sigma_{\text{тп}} > \sigma_{\text{рп}} > \sigma_{\text{тж}}$  при  $\Theta < 90^\circ$ , точнее данное неравенство выполняется от  $\Theta = 0^\circ$  до  $90^\circ$  включительно. В последнем случае  $\sigma_{\text{тп}} = \sigma_{\text{тж}}$ .

В работе [10] проводились рентгенофазовый и рентгеноспектральный анализы системы  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Cr}$  в вакууме при температурах 1373, 1523 и 1673 К. В результате своих исследований авторы пришли к заключению, что при всех изученных температурах образования новых фаз не обнаружено. Следовательно, можно предположить, что острые краевые углы  $\Theta$  в системах Ni—Me с оксидом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  обусловлены тем обстоятельством, что величина  $\sigma_{\text{тп}}$  оксида иттрия должна быть больше либо равна  $\sigma_{\text{рп}} \cos \Theta$ .

Подтверждением вышеприведенного предположения может также служить высказанное авторами [11] мнение, согласно которому термодинамическая стабильность  $\text{Y}_2\text{O}_3$  выше, а давление продуктов диссоциаций ниже, чем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что предполагает высокую инертность оксида иттрия, поэтому его широко применяют в качестве дисперсноупрочняющей добавки к металлам, в том числе к наиболее тугоплавким [12].

В [13] отмечается, что железо не смачивает, не расплавляет и не растворяет оксидные огнеупоры, так что железо не вытесняет катион тугоплавкого оксида. Большая термодинамическая прочность оксидов не дает оснований считать, что при контакте расплав—железотугоплавкий оксид проходят химические реакции. В жидких сплавах (табл. 1) с оксидом иттрия при температуре измерения  $\Theta$  не следует ожидать химического взаимодействия, поэтому в данных системах выполняются оба уравнения Юнга.

Некоторые исследователи для определения межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  с помощью уравнения Юнга использовали величину поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{\text{тп}}$ , измеренную в отсутствие расплава и его пара. Затем, прибавляя данную величину  $\sigma_{\text{тп}}$  к произведению  $\sigma_{\text{рп}} \cos \Theta$ , они получали нужное значение величины межфазной энергии  $\sigma_{\text{тж}}$  при  $\Theta > 90^\circ$  [14].

Отметим, что такая процедура расчета межфазных характеристик, по-видимому, некорректна, так как все параметры трехфазной системы взаимозависимы, поэтому их необходимо определять, когда все три фазы одновременно сосуществуют в равновесии [15]. Следовательно, температура начала химического взаимодействия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  со сплавами, представленными в табл. 1, будет выше температур измерения краевых углов  $\Theta$ .

К сожалению, физико-химические свойства  $\text{Y}_2\text{O}_3$  недостаточно изучены. В частности, полученные расчетные данные  $\sigma_{\text{тп}}(\text{Y}_2\text{O}_3)$  не удалось сравнить с экспериментальным значением этой величины из-за отсутствия последней.

Что касается  $\sigma_{\text{тп}}(\text{ZrN})$ , то в [11] приведены два значения  $\sigma_{\text{тп}}(\text{ZrN})$ :  $\sigma_{\text{тп}}(100) = 3140$ ,  $\sigma_{\text{тп}}(111) = 2180$  мДж/м<sup>2</sup>. В результате простого осреднения авторы получили  $\sigma_{\text{тп}}(\text{ZrN}) = 2635$  вместо 2660 мДж/м<sup>2</sup>.

Авторы [11] также отмечают, что растворения никеля в ZrN не происходит и химической реакции нет при 1773 К. Следовательно, можно считать, что в системе ZrN—Ni уравнение Юнга выполняется в чистом виде.

Поскольку растворение и химическая реакция в системах отсутствуют, единственным источником уменьшения краевого угла является поверхностная энергия твердого нитрида циркония, которая должна быть много больше, чем поверхностная энергия расплавленного никеля, т.е.  $\sigma_{\text{тп}}(\text{ZrN}) \gg \sigma_{\text{рп}}(\text{Ni})$ , что имеет место в данной системе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены расчеты межфазных энергий сплавов на основе никеля при смачивании ими оксида иттрия и нитрида циркония при определенных концентрациях компонентов: железа, хрома, ниобия.

Показано, что при остром краевом угле межфазная энергия меньше поверхностной энергии твердого оксида иттрия и нитрида циркония.

При  $\Theta > 90^\circ$ , наоборот, поверхностная энергия твердых оксида иттрия и нитрида циркония меньше, чем межфазная энергия границы твердый оксид—жидкий сплав.

Вычислены коэффициенты растекания металлических сплавов по поверхностям твердых  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и ZrN. Все величины  $S$  отрицательны по знаку, что соответствует основным положениям термодинамики межфазных явлений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. Федорченко И.М. Киев: Гл. ред. Укр. сов. энц., 1977. Т. 1, 2.

2. *Новожонова В.А., Иксанов Б.А., Минаев Ю.А., Фаткулин О.Х.* Смачивание тугоплавких соединений жаропрочными литейными сплавами // Совместимость и адгезионное взаимодействие расплавов с металлами. Киев: ИПМ, 1978. С. 59.
3. *Дохов М.П.* Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл–расплав // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 5. С. 1324.
4. *Дохов М.П.* Изменение межфазных энергий твердое тело–расплав и твердое тело–пар в зависимости от краевого угла. М., 1985. 12 с. – Деп. в ВИНТИ. 14.10.85. № 7917-85.
5. *Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шибзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б.* Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Междун. и междисц. симп. “Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы”. Нальчик–Туапсе, 2018. Вып. 8. С. 5.
6. *Маурах М.А., Митин Б.С.* Жидкие тугоплавкие окислы. М.: Metallurgy, 1979. 288 с.
7. *Костиков В.И., Митин Б.С.* О движущей силе процесса растекания жидкой фазы по твердой в условиях, осложненных интенсивным химическим взаимодействием // Высокотемпературные материалы. М.: Metallurgy, 1968. № 49. С. 114.
8. *Роулинсон Дж., Уидом Б.* Молекулярная теория капиллярности: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 376 с.
9. *Найдич Ю.В.* Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка, 1972. 196 с.
10. *Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гутнова Л.Б., Фомина Г.А.* Рентгеноструктурное исследование взаимодействия окиси иттрия с хромом и вольфрамом // Порошковая металлургия. 1979. № 11. С. 75.
11. *Кислый П.С., Боднарук Н.И., Боровикова М.С.* Керметы. Киев: Наукова думка, 1985. 272 с.
12. *Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В.* Металловедение вольфрама. М.: Metallurgy, 1979. 224 с.
13. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. М.: Metallurgy, 1982. 208 с.
14. *Еременко В.Н., Ниженко Н.И., Склеренко Л.И.* Поверхностные свойства хромоникелевых расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.-Балк. кн. изд-во, 1965. С. 297.
15. *Дохов М.П.* Смачивание твердых тугоплавких металлов жидкими оксидами и расчет их межфазных характеристик // ТВТ. 2023. Т. 61. № 5. С. 787.