

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

На правах рукописи

ПЕТРОВ ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2026

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| Введение .....   | 4  |
| 1 Аналитический обзор литературы.....  | 9  |
| 1.1 Общие закономерности капиллярного взаимодействия жидкости с твердыми телами: смачивание, растекание и пропитка .....   | 9  |
| 1.2 Высокотемпературное смачивание в системах с различным типом связи: взаимодействие металлических расплавов с ковалентными, ионными и металлическими кристаллами ..... | 20 |
| 1.3 Модели растекания при высоких температурах: гидродинамика и молекулярно-кинетическая теория.....   | 26 |
| 1.4 Кинетика впитывания жидкости пористыми телами: пропитка расплавами.....  | 34 |
| 1.5 Прямые методы исследования высокотемпературного смачивания, растекания и пропитки.....   | 43 |
| 1.6 Экспериментальные данные по капиллярному взаимодействию расплавов системы Ag-Cu с металлическими сплошными и пористыми телами .....                                  | 55 |
| 2 Материалы и методы.....  | 59 |
| 2.1 Материалы: подготовка плотных и пористых подложек железа, расплавы чистых серебра, меди и их смесей .....  | 59 |
| 2.2 Метод перенесенной капли для исследования смачивания и растекания .....  | 62 |
| 2.3 Метод прямого измерения кинетики впитывания путем измерения объема капли конечного размера .....   | 64 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.4 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ в области поверхностей смачивания .....   | 67  |
| 2.5 Оценка состава поверхности железных подложек .....   | 70  |
| 2.6 Оценка скорости испарения жидких расплавов .....   | 71  |
| 3 Результаты и обсуждение .....  | 73  |
| 3.1 Временные и температурные зависимости кинетики растекания и установления контактного угла расплавов Ag-Cu на плотных полированных подложках чистого железа ..... | 73  |
| 3.2 Модели и механизмы растекания расплавов Ag-Cu по поверхности Fe .....  | 82  |
| 3.3 Концентрационная зависимость контактных углов для расплавов Ag-Cu на железной подложке при температуре 1100°C .....  | 87  |
| 3.4 Кинетические зависимости впитывания расплавов в пористое железо: особенности начальной стадии и энергия активации процесса.....                                  | 93  |
| 3.5 Выявление основных параметров, определяющих скорость движения фронта жидкости внутри пористого тела .....  | 103 |
| 3.6 Обобщение результатов .....  | 107 |
| Заключение .....   | 110 |
| Список использованных источников .....   | 113 |
| Приложение А. Кинетические зависимости растекания медно-серебряных расплавов по плотному железу в температурном диапазоне 900–1260°C ....                            | 130 |
| Приложение Б. Кинетические зависимости пропитки пористых железных подложек медно-серебряными расплавами в температурном диапазоне 900-1185°C .....                   | 136 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Взаимодействие между фазами происходит через их поверхность раздела. Взаимодействие между жидкой и твердой фазой часто определяется капиллярными процессами, предваряющими растворение, химические реакции на поверхностях. К таким процессам относят смачивание, растекание, капиллярную пропитку. Все они являются предметом интенсивных теоретических исследований в связи с большой практической значимостью: химические процессы в многофазных системах, транспорт вещества через жидкую фазу 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 в твердой фазе. Повышение температуры приводит к тому, что вместе с со смачиванием, растеканием и пропиткой происходят процессы растворения, химические реакции, которые влияют на условия капиллярного равновесия. Высокотемпературная пропитка является важным технологическим процессом, используемым в различных химических процессах [1–4], в частности, в производстве псевдосплавов, композиционных материалов, гибридных технологиях селективного лазерного плавления и пропитки [5–11]. Такие факторы, как размер и форма пор, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, влияют на кинетику капиллярной пропитки пористых сред [12–14]. Реальные пористые среды имеют сложную структуру, которая не может быть точно описана математически, поэтому при их описании используются модели [15–18]. Пропитка — это поэтапный процесс, этапы которого связаны с накоплением жидкости в пористой среде: ее весом, гидродинамическим сопротивлением, изменением состава жидкости и состоянием поверхности с течением времени [18–20]. Изучение начальных стадий пропитки наиболее

важно с точки зрения установления фундаментальных закономерностей капиллярного взаимодействия жидкости с пористой средой.

Таким образом, исследования высокотемпературных процессов капиллярного взаимодействия представляют как практический, так и теоретический интерес: установление закономерностей установления контактных углов смачивания, кинетики растекания по плоской поверхности и скорости движения расплава по поровому пространству. 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 пористого железа (кинетику пропитки).

**Задачами исследования явились:**

- разработка экспериментального метода прямого изучения начальных стадий растекания и пропитки капель малого размера с помощью высокоскоростной съемки;
- разработка модели движения расплава из источника конечного размера в изотропном пористом теле;
- получение экспериментальных данных по кинетике растекания и пропитки расплавов Ag-Cu по плотному и пористому чистому железу при различных температурах во всем концентрационном интервале;
- применение модели к полученным экспериментальным данным;
- определение скоростей движения фронта жидкости внутри порового пространства при различных температурах и выявление закономерностей: влияние температуры, контактных углов смачивания, вязкости и поверхностного натяжения расплавов;
- термодинамическое моделирование поверхностных свойств медно-серебряных расплавов.

**Научная новизна** состоит в новом подходе к прямым исследованиям начальных стадий впитывания, в создании и применении новой модели

впитывания капли жидкости конечного размера в изотропное пористое тело, в новом методе прямого измерения кинетики впитывания, установлении закономерностей движения фронта расплава системы Ag-Cu внутри пористого железа

**Теоретическая и практическая значимость** определяется разработкой и апробацией метода прямого исследования начальных стадий растекания и пропитки с помощью высокоскоростной съемки при высоких температурах.

Практическая значимость заключается в том, что результате работы была разработана модель капиллярной пропитки пористого тела каплей жидкости конечного объема, которая позволяет рассчитать скорость движения фронта расплава внутри пористого тела по изменению объема внешней капли.

#### **Положения выносимые на защиту**

- 1) Модель впитывания капли жидкости конечного размера в изотропное пористое тело;
- 2) Прямой метод измерения скорости движения фронта расплава внутри пористого тела по данным скоростной видеосъемки впитывающейся капли на поверхности;
- 3) Механизм растекания расплавов Ag-Cu по поверхности чистого гамма-железа в интервале температур 900–1260°C;
- 4) Модели и факторы, определяющие скорость движения фронта расплава системы Ag-Cu в пористом гамма-железе при различных температурах и составах;
- 5) Результаты термодинамического моделирования поверхностных свойств медно-серебряных расплавов.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях:

1. ДИФФУЗИОННАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CU-NI, Жевненко С.Н., Петров И.С., XI Международная конференция "Фазовые

превращения и прочность кристаллов", (ФППК-2020), 26-30 октября 2020, Черноголовка, Россия

2. СМАЧИВАНИЕ И ПРОПИТКА ПОРИСТОГО ТАНТАЛА РАСПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ МЕДИ, Жевненко С.Н., Петров И.С., XI Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов", (ФППК-2020), 26-30 октября 2020, Черноголовка, Россия

3. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ДИФФУЗИОННАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ. Жевненко С.Н., Петров И.С., научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», 23-26 ноября 2020, Черноголовка, Россия

4. ОСОБЕННОСТИ КАПИЛЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА СЕРЕБРА С ТВЕРДЫМИ ЖЕЛЕЗОМ, НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДА. Жевненко С.Н., Петров И.С., Антонова В.Е., II Международная конференция ФКС-2021, 31 мая -4 июня 2021 г., Черноголовка, Россия

5. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТЕКАНИЯ И ПРОПИТКИ ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА РАСПЛАВОМ СЕРЕБРА, Жевненко С.Н., Петров И.С., II Международная конференция ФКС-2021, 31 мая -4 июня 2021 г., Черноголовка, Россия

6. Петров И.С., Жевненко С.Н. Разработка и верификация модели капиллярной пропитки пористых тел на примере системы железо–серебро, Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 80-й международной научно-технической конференции. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2022. Т.1. 640 с.

7. Петров И.С., Жевненко С.Н. Сравнительные исследования кинетики пропитки пористого железа расплавами серебра и меди // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 81-й

международной научно-технической конференции. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2023. Т.1. 520 с.

8. Петров И.С., Жевненко С.Н. Кинетика спекания пористого железа в парах меди при различных температурах // Физика конденсированных состояний: сб. тезисов III Международной конференции (29 мая – 2 июня 2023 г., Черногоровка) / под ред. Б.Б. Страумала. – Черногоровка, 353 с.

9. Petrov I. S., Zhevnenko S. N Wetting, Spreading and Imbibition in Solid Fe – Liquid AgCu Melts System. The 17th International Conference on Intergranular and Interphase Boundaries in Materials (IIB 2024)

10. Петров И.С., Жевненко С.Н. Смачивание, растекание и пропитка литых и пористых подложек Fe расплавами системы Ag-Cu. Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия

11. Петров И.С., Жевненко С.Н. Кинетика растекания и пропитки Fe расплавами системы Ag-Cu: факторы, определяющие скорость движения расплава по внешней поверхности и внутри порового пространства // Физика конденсированных состояний: сб. тезисов IV Международной конференции (2 – 6 июня 2025 г., Черногоровка) / под ред. Б.Б. Страумала. – Черногоровка, 322 с.

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

# 1 Аналитический обзор литературы

## 1.1 Общие закономерности капиллярного взаимодействия жидкости с твердыми телами: смачивание, растекание и пропитка

Явление смачивания представляет собой взаимодействие трех фаз, образующих три поверхности раздела и пересекающихся на тройной линии. Как показано на рисунке 1, контактный угол  $\theta$  [21] между смачивающей фазой и подложкой связан с энергиями взаимодействия фаз уравнением Юнга, приведенном в выражении 1: твердой с жидкой ( $\gamma_{sl}$ ), твердой с газообразной ( $\gamma_{sv}$ ) и жидкой с газообразной ( $\gamma_{lv}$ ).

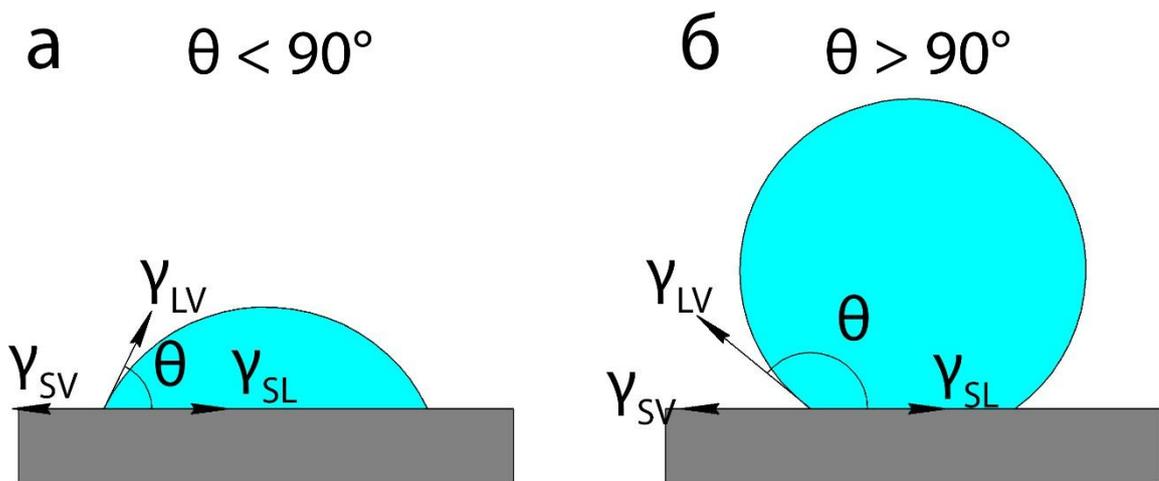


Рисунок 1 – Баланс сил при смачивании твердой подложки жидкостью при частичном смачивании (а) и частичном несмачивании (б)

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

Уравнение Юнга соответствует векторному балансу, который был получен путем выражения поверхностных энергий трех границ раздела на тройной линии в виде межфазных натяжений ( $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  и  $\gamma_{lv}$ ).

На макроскопическом уровне жидкость на плоской горизонтальной поверхности принимает форму лежащей капли (или сидящей капли), как показано на рисунке 1. При нулевом контактном угле наблюдается полное

смачивание – жидкость покрывает подложку мономолекулярным слоем при  $0 < \theta < 180^\circ$  можно наблюдать частичное смачивание и при  $\theta = 180^\circ$  говорят о несмачивании. Краевой угол смачивания на границе твердое тело–жидкость–газ необходимо измерять в плоскости, перпендикулярной как плоскости подложки, так и тройной линии пересечения.

При отсутствии внешних сил капля жидкости на поверхности твердой подложки принимает форму сферы. Под действием силы тяжести форма капли изменяется в результате равновесия между конкурирующими силами, обусловленными капиллярным давлением и гидростатическим давлением. Однако равновесный угол смачивания  $\theta_Y$  имеет одинаковое значение в обоих случаях. Для оценки влияния гравитационных сил на форму капли используют капиллярную длину  $L_c$ , которая является характерной шкалой длины тройной линии  $L$ , подверженной воздействию обоих давлений:

$$L_c = \sqrt{\frac{\gamma_{lv}}{\Delta\rho g}} \quad (2)$$

где  $\Delta\rho$  – разница плотностей жидкости,  $\text{кг/м}^3$ ;

$g$  – ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ .

Для случая  $L < L_c$  (рисунок 2а) влияние гравитационных сил можно не учитывать и капля стремится принять форму сферы. При  $L > L_c$  (рисунок 2б) капля принимает приплюснутую эллиптическую форму.

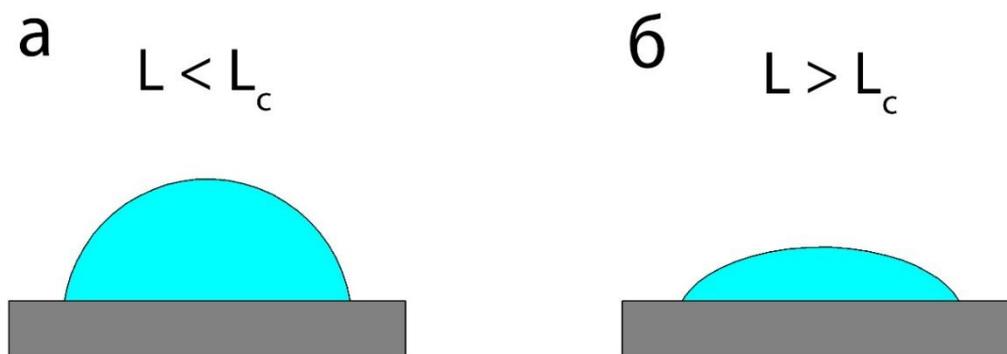


Рисунок 2 – Форма капли жидкости на поверхности твердой подложки если ее периметр не превышает  $L_c$  (а), и при превышении  $L_c$  (б)

Для подобной системы твердое тело–жидкость–газ контактный угол не зависит от макроскопической формы твердого тела, если твердое тело плавно изогнуто. В случае, когда твердая подложка имеет форму вертикальной трубки, контактные внутри и снаружи трубки идентичны углам соприкосновения капли той же жидкости на плоской подложке из того же твердого вещества. Если угол смачивания менее  $90^\circ$  (более  $90^\circ$ ), то жидкость внутри трубки будет подниматься (опускаться), как показано на рисунке 3. Это явление называется капиллярным подъемом.

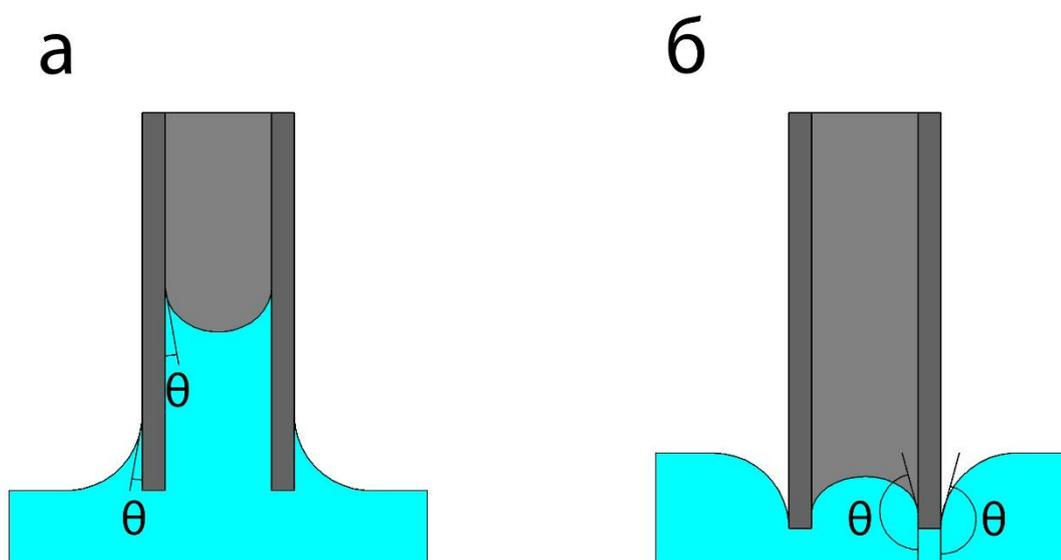


Рисунок 3 – Поднятие (а) и опускание (б) жидкости в цилиндре. Контактные углы на внешней и внутренней поверхности капилляра одинаковые

Высота поднятия жидкости  $h$  в капилляре зависит от поверхностного натяжения жидкости  $\sigma_{lv}$ , контактного угла между жидкостью и подложкой  $\theta$ , радиуса капилляра  $r_0$ , плотностью жидкости  $\Delta\rho$  и описывается формулой Жюрена:

$$h = \frac{\sigma_{lv} \cos \theta}{\Delta\rho g r_0} \quad (3)$$

Для сравнения относительной межфазной и поверхностной энергий конкретной системы часто используется термодинамическая работа адгезии

$W_{ad}$ . - работа на единицу площади, необходимая для разделения границы раздела энергий  $\gamma_{sl}$  на две поверхности с энергиями  $\gamma_{lv}$  и  $\gamma_{sv}$ :

$$W_{ad} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

Однако важно различать термодинамическую работу адгезии и работу разделения. Процесс разделения часто используется при анализе разрушения или в атомистическом моделировании для определения разницы в энергии между уравновешенной границей раздела и двумя поверхностями, созданными сразу после разделения границы раздела. При равновесии поверхностная энергия минимальна и работа по разделению больше, чем работа адгезии. Если все границы раздела являются изотропными, тогда, комбинируя уравнение 4 с уравнением Юнга (уравнение 1), можно выразить работу адгезии  $W_{ad}$  как функцию контактного угла и получить уравнение Юнга–Дюпре:

$$W_{ad} = \gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

Поскольку поверхностное натяжение  $\gamma_{lv}$  и контактный угол  $\theta$  являются хорошо измеримыми экспериментально величинами, выражение 5 часто используется для расчета работы адгезии.

Выше рассмотренные случаи описывают смачивание на идеальной (не шероховатой) гладкой поверхности. Однако, реальная поверхность часто имеет макроскопическую шероховатость и химические неоднородности. Это одна из основных причин разброса данных об углах контакта. Когда эксперимент по смачиванию проводится с каплей жидкости, значительно превышающей размеры поверхностных дефектов подложки, измеренный макроскопический угол смачивания зависит не только от смачивания жидкостью этих дефектов, но и от траектории, по которой проходит тройная линия капли перед измерением угла смачивания [22]. И поэтому важно

понимать факторы, которые определяют положение тройной линии на неидеальной подложке. Формирующиеся контактные углы могут отличаться от углов, рассчитанных из уравнения Юнга, и такое явление называют кажущимся смачиванием.

В случае с простой геометрией произвольная шероховатая поверхность похожа на ландшафт, состоящий из «холмов» и «долин» [23], на котором локальный контактный угол соответствует углу из уравнения Юнга. Отклонение локального угла наклона поверхности от средней плоскости твердой поверхности определяется как  $\delta$ . На рисунке 4 показана схема двумерной пилообразной шероховатой поверхности, где углы наклона равны  $+\delta$  и  $-\delta$  ( $\delta > 0$ ). В этой простой модели двумерной шероховатости макроскопический угол смачивания, измеренный на пересечении макроскопической формы двумерной капли со средней плоскостью подложки, может принимать любое значение между минимальным и максимальным локальными углами  $\theta_Y - \delta$  и  $\theta_Y + \delta$  соответственно. Эти экстремальные углы могут быть достигнуты путем перемещения тройной линии капли внутрь или наружу и называются минимальным отступающим (рисунок 4б) и максимальным опережающим (рисунок 4в) контактными углами. Разница между этими двумя углами определяет максимальный гистерезис смачивания, который равен  $2\delta$ .

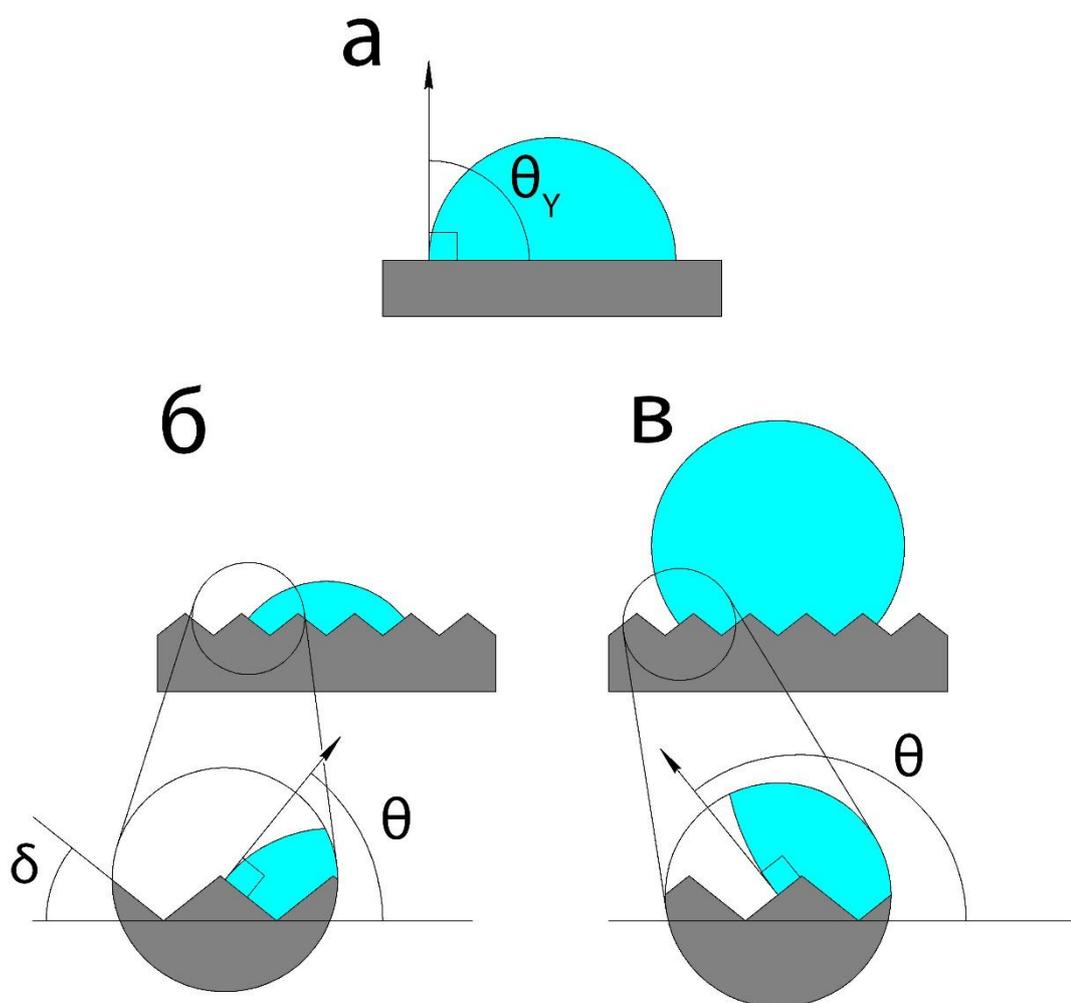


Рисунок 4 – Смачивание на пилообразной поверхности. Макроскопический контактный угол на шероховатой поверхности может принимать как минимальное значение  $\theta_Y - \delta$  (б), так и максимальное  $\theta_Y + \delta$  (в). При этом локальный контактный угол всегда равен равновесному (а).

В пределах диапазона гистерезиса контактного угла  $\theta \pm \delta$  существует значение, которое соответствует минимуму общей энергии на границе раздела фаз у неподвижной капли на микроскопически шероховатой подложке так же известное как угол смачивания Венцеля [24]. Этот угол учитывает увеличение площади поверхности раздела твердое вещество/жидкость из-за шероховатости. Если принять  $(1 + K)$  за отношение фактической поверхности раздела твердое вещество/жидкость к геометрической, то равновесный угол Венцеля  $\theta_W$  можно записать следующим образом:

$$\cos \theta_W = (1 + K) \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = (1 + K) \cos \theta_Y \quad (6)$$

Поскольку  $K$  – положительная величина, контактный угол Венцеля всегда меньше контактного угла Юнга.

На рисунке 5 показана кривая общей энергии на границе раздела в зависимости от макроскопического угла контакта, иллюстрирующий гистерезис смачивания и возможное нахождение тройной линии в нескольких метастабильных состояниях. Он основан на расчетах, выполненных для мениска на вертикальной пилообразной пластине [25], в которых общая энергия поверхности раздела равна сумме трех составляющих, т. е. энергии каждой поверхности раздела, умноженной на ее площадь. В пределах определенного диапазона макроскопических углов контакта существуют локальные минимумы, которые разделены энергетическими барьерами. Абсолютный минимум кривой соответствует контактному углу Венцеля. Макроскопические контактные углы, меньшие чем  $\theta_W$ , соответствующие локальным минимумам, могут быть достигнуты путем оттекания капли жидкости на поверхности твердого тела, и наоборот, углы, большие, чем  $\theta_W$ , могут быть достигнуты путем натекания капли жидкости на поверхности твердого тела. Наименьший макроскопический угол смачивания, соответствующий минимуму — это минимальный угол смачивания при оттепании  $\theta_Y - \delta$ . И наоборот, наибольший макроскопический угол смачивания при натекании  $\theta_Y + \delta$ . Их разница определяет ширину гистерезиса смачивания.

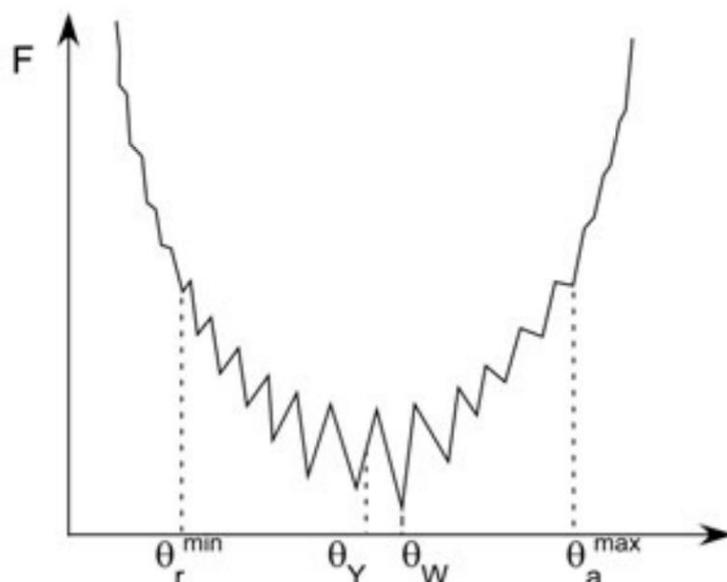


Рисунок 5 – Зависимость суммарной энергии в системе жидкость-твердое тело-газ  $F = \gamma_{lv}S_{lv} + \gamma_{sv}S_{sv} + \gamma_{sl}S_{sl}$  от макроскопического угла [21].

Как правило, при перенесении капли жидкости на твердую подложку установление равновесия происходит за некоторое время, при этом смачивание соответствует установившемуся термодинамическому равновесию. Перед тем как капля жидкости на поверхности твердой подложки примет свою равновесную форму она растекается. Растекание – самопроизвольный процесс течения жидкости по твердой поверхности, происходящий за счет уменьшения свободной поверхностной энергии системы [26]. Условие растекания можно записать следующим образом:

$$\gamma_{sv} > \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (7)$$

При растекании происходит постепенное изменение краевых углов от некоторого начального значения (обычно равного  $180^\circ$ ) до установившегося значения, которое в пределе приближается к равновесному краевому углу, как показано на рисунке 6.

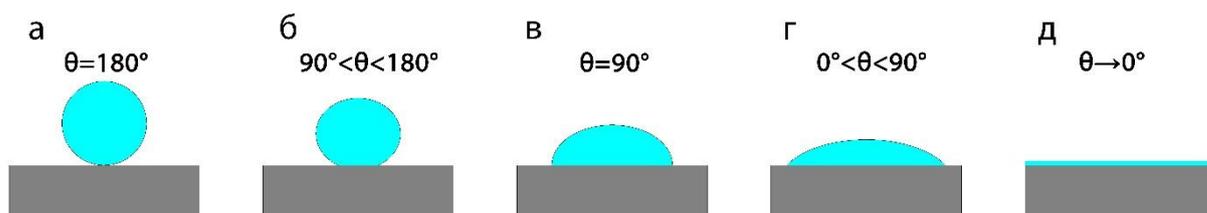


Рисунок 6 – Растекание жидкости по поверхности твердой подложки от момента перенесения капли на подложку (а) до установления равновесия (г).  
Случай (д) – растекание жидкости в виде тонкой пленки наблюдается при  $\theta \rightarrow 0$

Скорость растекания зависит от соотношения движущих сил и сил сопротивления. Движущие силы определяются составляющими свободной энергии, значение которых уменьшается при растекании. В любом случае растекание сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии.

Если принять, что жидкость растекается по гладкой однородной твердой поверхности и имеет форму сегмента сферы, то выигрыш в энергии можно записать как:

$$\Delta\sigma = \sigma_{sv} - \sigma_{sl} - \sigma_{lv} \cos \theta_d \quad (8)$$

где  $\theta_d$  – динамический контактный угол

Из уравнения Юнга (уравнение 1)  $\sigma_{sv} - \sigma_{sl} = \sigma_{lv} \cos \theta$ , и тогда движущую силу растекания можно записать как:

$$\Delta\sigma = \sigma_{lv} \cos \theta - \sigma_{lv} \cos \theta_d = \sigma_{LV} (\cos \theta - \cos \theta_d) \quad (9)$$

В ряде случаев значительный вклад в создание движущей силы растекания вносят другие факторы: уменьшение потенциальной энергии капли при понижении ее центра тяжести, изменение поверхностных натяжений вследствие физико-химических взаимодействий участвующих в смачивании веществ.

В зависимости от природы действующих сил различают равновесное и неравновесное растекание [27]. При неравновесном растекании все три поверхностных натяжения на границах фаз не изменяются во время смачивания. Движущая сила определяется уменьшением свободной поверхностной энергии системы при изменении площадей контакта между фазами, при этом краевые углы отличны от равновесного в любой момент времени. При равновесном растекании хотя бы одно поверхностное меняется в результате какого-либо физико-химического процесса (адсорбции, химической реакции, растворения и т.д.). Если эти процессы проходят медленно, краевые углы в каждый момент времени будут иметь квазиравновесное значение и определяться уравнением Юнга.

Сопротивление растеканию можно разделить на две составляющие: кинетическое, сосредоточенное непосредственно на линии смачивания, и сопротивление, возникающее в объеме жидкости.

Режим растекания, скорость которого лимитируется сопротивлением возле линии смачивания, называется кинетическим. Если скорость смачивания ограничивается поступлением жидкости из объема капли к линии смачивания, то такой режим называют гидродинамическим. В зависимости от того, какой гидродинамический фактор (вязкость жидкости, инерционные силы, турбулентный или ламинарный поток и т.д.) преобладает, возможны различные формы этого режима: инерционное и вязкое растекание.

При взаимодействии жидкости с пористой подложкой она может впитываться этой поверхностью. Возможность пропитки определяется соотношением сил: гравитационной  $F_g$ , внешней  $F_e$  и капиллярной  $F_c$ . Для системы, находящейся в равновесии, выполняется следующее условие:

$$F_g + F_e + F_c = 0 \quad (10)$$

Силу можно найти как произведение массы на ускорение свободного падения. Так, для жидкости, находящейся в капилляре радиусом  $r$ , можно

написать выражение как показано в уравнении 11. Эта сила имеет отрицательный знак поскольку препятствует впитыванию.

$$F_g = -\pi r^2 h \rho g \quad (11)$$

где  $h$  – высота жидкости в капилляре;  
 $\rho$  – плотность жидкости;  
 $g$  – ускорение свободного падения.

Внешнюю силу, действующую на площадь поперечного сечения капилляра, можно вычислить как:

$$F_e = P_e \pi r^2 \quad (12)$$

где  $P_e$  – внешнее давление.

Капиллярная сила возникает при взаимодействии жидкости и подложки. Она определяется балансом сил на тройной линии. Выражение для этой силы описывается уравнением 13 [28]:

$$F_c = 2\pi r \gamma_{lv} \cos \theta \quad (13)$$

При подстановке уравнений 11–13 в 10 условие равновесия записывается следующим образом [29]:

$$2\pi r \gamma_{lv} \cos \theta + \pi r^2 (P_e - h \rho g) = 0 \quad (14)$$

Самопроизвольная пропитка возможна если суммарная сила больше нуля. Для пористых тел с радиусом капилляра 1-10 мкм (капиллярно-пористое тело) при давлении, не превышающем  $10^6$  Па, и пути пропитки менее 1 м действием внешних и гравитационных сил можно пренебречь. В таком случае условие самопроизвольной пропитки записывается следующим образом:

$$2\pi r\gamma_{lv} \cos \theta > 0 \quad (15)$$

Таким образом, критерием самопроизвольной пропитки является положительное значение  $\cos \theta$  или же  $\theta < 90^\circ$ .

## **1.2 Высокотемпературное смачивание в системах с различным типом связи: взаимодействие металлических расплавов с ковалентными, ионными и металлическими кристаллами**

При смачивании подложки собственным расплавом такого же состава предполагается, что энергия связи между частицами жидкость/жидкость и жидкость/твердое тело примерно равны [30]. Это приводит к тому, что контактный угол стремится к нулю в таких системах. Так в системе Au/Au контактный угол составляет  $7^\circ$  [31], в системе Cu/Cu стремится к  $0^\circ$  [32], а для Si/Si –  $12^\circ$  [33].

В большинстве случаев состав подложки и расплава отличаются. И более того компоненты могут не растворяться друг в друге. Типичными представителями таких систем являются Cu/W и Pb/Fe. Однако это вовсе значит, что контактный превышает  $90^\circ$ . Это указывает на то, что на границе раздела могут устанавливаться сильные взаимодействия даже для почти нерастворимых пар металлов. Согласно энергетической диаграмме [34] энергия взаимодействия  $E_{Cu/Cu}$  составляет  $-632$  кДж/моль,  $E_{W/W} = -1642$  кДж/моль,  $E_{Cu/W} = -1047$  кДж/моль, а средняя энергия когезии  $(E_{Cu/Cu} + E_{W/W})/2 = -1137$  кДж/моль. При этом величина обменной энергии  $L = E_{Cu/W} - (E_{Cu/Cu} + E_{W/W})/2 = +90$  кДж/моль. Несмотря на то, что эта величина положительная (из-за чего практически отсутствует растворение в данной системе), она составляет порядка 10% от сильно отрицательной величины энергии когезии, приводящей к сильному взаимодействию на границе Cu/W. В таблице 1 приведены значения контактных углов для систем с практически отсутствующей растворимостью подложки в расплаве.

Таблица 1. Контактные углы в системах метал/метал с практически отсутствующей растворимостью.

| Система | Температура, °C | Состав атмосферы                  | Контактный угол, ° | Источник |
|---------|-----------------|-----------------------------------|--------------------|----------|
| Pb/Fe   | 350             | H <sub>2</sub>                    | 57                 | [35]     |
|         | 750             |                                   | 53                 |          |
|         | 750             | Ar+5%H <sub>2</sub>               | 53                 | [36]     |
|         | 1000            |                                   | 32                 |          |
| Ag/Fe   | 980             | Ar+5%H <sub>2</sub>               | 40                 | [37]     |
|         | 1000            | He                                | 45                 | [38]     |
| Ag/W    | 960             | Высокий вакуум                    | 78                 | [39]     |
|         | 1000            | Высокий вакуум                    | 50                 | [40]     |
| Ga/W    | 975             | N <sub>2</sub> +10%H <sub>2</sub> | 11                 | [41]     |
| Au/W    | 1063            | Высокий вакуум                    | 66                 | [39]     |
| Cu/W    | 1100            | Высокий вакуум                    | 10                 | [42]     |
|         |                 | H <sub>2</sub>                    | 30                 | [43]     |
|         |                 | Высокий вакуум                    | 50                 | [44]     |
| Cu/Mo   | 1100            | Высокий вакуум                    | 30                 | [34]     |

При наличии существенной растворимости в системе становится невозможным использование уравнения Юнга для определения контактного угла, поскольку при растворении компонентов друг в друге их поверхностные натяжения изменяются. Поэтому в таблице 2 приведены данные для предварительно насыщенных фаз. Из-за растворения образуется неплоская граница раздела между подложкой и расплавом, как показано на рисунке 7.



Рисунок 7 – Образование криволинейной поверхности из-за растворения подложки в расплаве

Таблица 2. Контактные углы в системах металл/металл с существенной растворимостью

| Система | Температура, °С | Состав атмосферы  | Контактный угол, ° | Источник |
|---------|-----------------|-------------------|--------------------|----------|
| Pb/Ag   | 350             | Ar+H <sub>2</sub> | 19                 | [45]     |
| Pb/Cu   | 400             | H <sub>2</sub>    | 43                 | [46]     |
|         | 700             |                   | 25                 |          |
| Pb/Ni   | 740             | Ar+H <sub>2</sub> | 25                 | [34]     |
| Ag/Cu   | 782             | He                | 19                 | [47]     |
| Ag/Mo   | 1070            | Высокий вакуум    | 26                 | [48]     |
|         | 1150            |                   | 13                 |          |
| Cu/Mo   | 1150            |                   | 23                 |          |
| Sn/Mo   | 1190            |                   | 10                 |          |

Сравнение данных таблиц 1 и 2 показывает, что при смачивании в системах с существенной растворимостью значения контактных углов меньше, чем для систем с отсутствием растворимости. Так, сравнивая смачивание при температуре 350°C, в системе Pb/Fe ( $\theta = 53^\circ$ ) контактный угол существенно больше, чем для Pb/Ni ( $\theta = 25^\circ$ ). Хотя значения поверхностных энергий железа и никеля близки. Поверхностная энергия Pb – 4 ат.% Ni почти равна поверхностной энергии чистого Pb [34]. Таким образом большая разница в значениях контактных углов может возникать из-за сильно различающихся энергий взаимодействия расплава и подложки.

Введение легирующего элемента в расплав может улучшать смачиваемость. На рисунке 8 показано, что введение в расплав серебра олова, свинца, меди и никеля уменьшает контактный угол на железной подложке. При этом в ряду Sn, Pb, Cu, Ni влияние легирующего элемента на смачивание усиливается. Поверхностное натяжение олова и свинца составляет 490 и 390 мДж/м<sup>2</sup>, что существенно ниже поверхностного натяжения чистого серебра (900 мДж/м<sup>2</sup>). Введение до 10 ат. % этих элементов существенно снижает поверхностное натяжение расплавов Ag-10 ат. % Sn (800 мДж/м<sup>2</sup>) [49] и Ag-10 ат. % Pb (587 мДж/м<sup>2</sup>) [45]. Согласно уравнению Юнга, при постоянных  $\sigma_{sv}$  и  $\sigma_{sl}$  в данной системе должно приводить к полному смачиванию. Однако этого не наблюдается из-за адсорбции этих элементов на поверхности железа, что в

свою очередь приводит к уменьшению  $\sigma_{sv}$ , компенсирующее изменение  $\sigma_{lv}$ . Таким образом, низкотемпературные легирующие элементы, имеющие низкое значение поверхностного натяжения, несущественно улучшают смачивание.

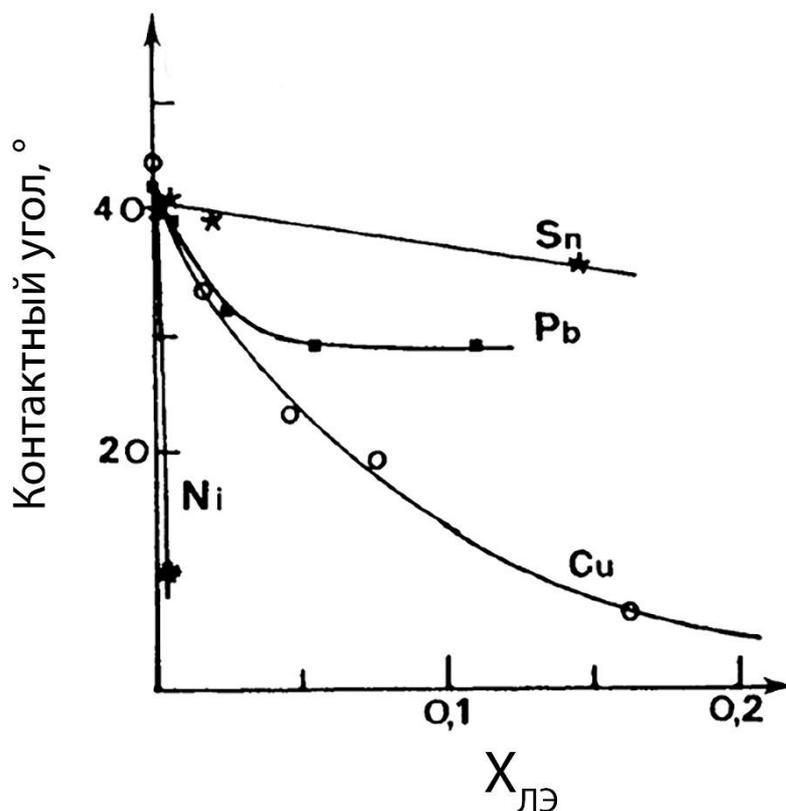


Рисунок 8 – Влияние концентрации легирующего элемента  $X_{ЛЭ}$  (ЛЭ= Sn, Pb, Cu, Ni) в расплаве на контактный угол в системе Ag/Fe при температуре  $965^{\circ}\text{C}$  [50]

По сравнению с оловом и свинцом медь обладает большей поверхностной энергией ( $1300 \text{ мДж/м}^2$ ), что также превосходит значение для чистого серебра и приближается к значению для твердого железа ( $2000 \text{ мДж/м}^2$ ) [51]. Для никеля поверхностное натяжение ( $1850 \text{ мДж/м}^2$ ) [52] еще выше, что сравнимо со значением для чистого железа. Таким образом, основное влияние меди и никеля заключается в уменьшении межфазной энергии между расплавом на основе серебра и твердой железной подложкой.

Помимо растворения компонентов возможно протекание химических реакций между расплавом и материалом подложки с формированием

интерметаллидов. В таблице 3 приведены системы, в которых образуются интерметаллиды.

Таблица 3. Контактные углы в системах с образованием интерметаллидов

| Система | Температура, °С | Состав атмосферы | Контактный угол, ° | Источник |
|---------|-----------------|------------------|--------------------|----------|
| Sn/Fe   | 350             | H <sub>2</sub>   | 43                 | [35]     |
|         | 750             |                  | 38                 |          |
| Sn/Cu   | 400             | H <sub>2</sub>   | 23                 | [46]     |
| Al/Fe   | 750             | Высокий вакуум   | 33                 | [34]     |
|         | 700             | H <sub>2</sub>   | 35                 |          |
|         | 680             |                  | 30                 |          |
| In/Co   | 300             | Высокий вакуум   | 32                 |          |
|         | 500             |                  | 18                 |          |

При сравнении результатов для систем, образующих соединения (таблица 3), с результатами для систем, не образующих соединений (таблицы 1 и 2), не было выявлено сильных различий в значениях контактных углов. Однако смачивание в системах, в которых на границе раздела фаз протекают интенсивные реакции, обычно менее чувствительно к факторам окружающей среды, чем в нерастворимых системах. Это происходит потому, что тонкие оксидные слои на твердых или жидких металлах локально разрушаются из-за образования продуктов реакции, инициируемых либо диффузией реагирующих компонентов через тонкий оксидный слой, либо в результате образования дефектов оксида.

В металл/металлических системах обычно наблюдается хорошее смачивание ( $\theta < 90^\circ$ ), единственным исключением является ртуть, которая при смачивании большинства металлов образует контактный угол более  $90^\circ$ . При смачивании металлами кристаллов с другим типом связи (не металлической) возможно образование контактных углов, превышающих значение в  $90^\circ$ .

Химическая активность чистых металлов по отношению к ковалентным кристаллам (C, Si, SiC и т. д.) напрямую влияет на смачивание. Различают реакционное и нереакционное смачивание. Что касается первой категории, то

в экспериментальных условиях при наличии химической реакции между металлами и материалом подложки могут образовываться соединения (карбиды, силициды и т. д.) или происходить растворение. Во второй категории на границе раздела отсутствует химическое взаимодействие между металлом и подложкой. Способность чистых металлов к смачиванию ковалентных кристаллов является важным критерием для изучения характеристик и механизма смачивания, а также для разработки сплавов для пайки.

В таблице 4 приведены значения краевого угла смачивания чистых жидких металлов, контактирующих с SiC. Для каждого металла указан диапазон углов контакта, поскольку они получены при различных температурах. Чистые металлы, не вступающие в реакцию с SiC – Au, Ag, Sn и Pb, при контакте с SiC не проявляют смачивания. Однако почти все химически активные металлы (Ni, Co, Fe, Cu) имеют широкий спектр углов смачивания. Так для чистой меди при повышении температуры происходит переход несмачивание/смачивание, являющийся следствием усиления межфазного взаимодействия.

Таблица 4. Контактные углы, образующиеся между чистым металлом и подложкой из SiC.

| Металл | Температура, К | Контактный угол, ° | Реактивное смачивание | Источник      |
|--------|----------------|--------------------|-----------------------|---------------|
| Au     | 1336-1703      | 150-110            | Нет                   | [53–57]       |
| Ag     | 1233-1473      | 140-110            | Нет                   | [57,58]       |
| Sn     | 505-1473       | 165-75             | Нет                   | [53,57,59,60] |
| Pb     | 603            | 170-160            | Нет                   | [57]          |
| Ni     | 1623-1773      | 86-36              | Да                    | [57,60–62]    |
| Fe     | 1633-1873      | 70-20              | Да                    | [57,63]       |
| Co     | 1803           | 63-55              | Да                    | [57]          |
| Cu     | 1356-1723      | 165-30             | Да                    | [53,61,64–68] |

Таким образом, жидкие металлы хорошо смачивают металлические поверхности, независимо от интенсивности межфазных взаимодействий, если только металлические поверхности не окислены. Адсорбция кислорода на

твердых поверхностях может увеличить углы контакта на десятки градусов. При смачивании других типов кристаллов (не с металлическим типом связи) возможны любые значения контактных углов от 0 до 180°. В таких системах возможны переходы несмачивание/смачивание при повышении температуры.

### **1.3 Модели растекания при высоких температурах: гидродинамика и молекулярно-кинетическая теория**

Высокотемпературное смачивание, как правило, представляет собой сложный процесс, сопровождающийся химическими реакциями на границе раздела фаз и взаимной диффузией компонентов. В настоящее время отсутствует единая общепринятая теоретическая модель, полностью описывающая кинетику растекания в таких системах.

В самом простом случае, когда подложка жесткая и нерастворимая, можно использовать подходы, уже разработанные для низкотемпературного растекания. Как правило, они основаны на установлении взаимосвязи между рассеиванием во время движения фронта жидкости и движущей силой растекания, описываемой в терминах несбалансированной силы Юнга [69]. Рассматриваются три источника диссипации: вязкая диссипация в объеме жидкости, потери, обусловленные взаимодействиями атомов вблизи тройной линии и, при наличии пленки-предшественника, вязкая диссипация внутри пленки [70]. Большинство моделей растекания основаны на том, что существует только один доминирующий фактор, а все остальные являются незначительными. Гидродинамический подход предполагает, что основным источником диссипации является вязкое сопротивление (рисунок 9а) [71–73], тогда как молекулярно-кинетические модели фокусируются на движении жидкости вблизи тройной линии (рисунок 9б) [74,75].

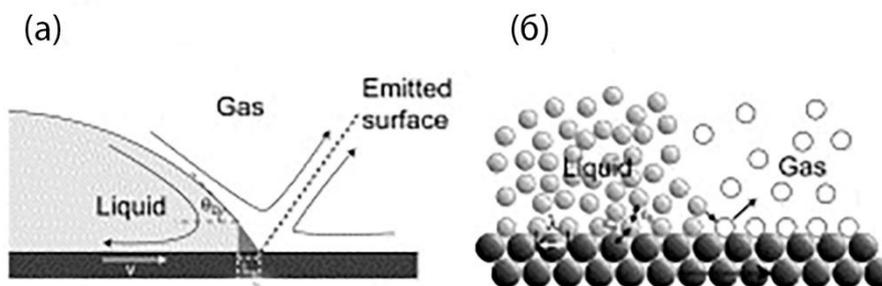


Рисунок 9 – Растекание с точки зрения гидродинамики (а) и с точки зрения микроскопических или молекулярных механизмов (б) [69].

Гидродинамический анализ предполагает, что основной силой, замедляющей растекание, является сопротивление вязкости. Обобщенный закон Хоффмана–Воинова–Таннера [72] является одним из наиболее часто используемых выражений зависимости между углом смачивания и скоростью растекания.

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma_{lv}} = \frac{1}{9\ln\left(\frac{L}{L_s}\right)} (\theta_d^3 - \theta_{eq}^3) \quad (16)$$

где  $Ca$  – капиллярное число;

$v$  – скорость растекания, м/с;

$\eta$  – вязкость жидкости, Па·с;

$L$  – характеристическая капиллярная длина, м;

$L_s$  – длина скольжения, м; соответствует толщине мениска, непосредственно прилегающего к твердой подложке, при которой граничное условие классической гидродинамики «отсутствие скольжения» ослаблено;

$\theta_d$  – динамический контактный угол, рад;

$\theta_{eq}$  – равновесный контактный угол, рад.

С микроскопической точки зрения рассеяние вблизи тройной линии контролирует растекание. Используя механизм адсорбции–десорбции, при котором молекулы продвигающейся жидкости вытесняют молекулы отступающей в местах адсорбции на твердой поверхности, было установлено,

что зависимость между скоростью движения фронта жидкости и динамическим контактным углом описывается уравнением 17 [74]:

$$v = 2\lambda \frac{kT}{h} \exp \left\{ -\frac{\Delta G_w}{N_a kT} \right\} \left[ \sinh \left( \frac{\lambda^2 \gamma_{lv}}{2kT} (\cos \theta_{eq} - \cos \theta_d) \right) \right] \quad (17)$$

где  $\lambda$  – среднее расстояние между адсорбционными местами, м;

$k$  – константа Больцмана, Дж/К;

$h$  – константа Планка, Дж·с;

$T$  – абсолютная температура, К;

$N_a$  – число Авогадро, 1/моль;

$\Delta G_w$  – энергия активации растекания, Дж/моль;

Растекание металлов с низкой температурой плавления (Ag, Cu) или силикатных стекол по поверхности тугоплавких металлов (W, Mo) можно отнести к нереактивному при высоких температурах. Из-за большой разницы в вязкости расплав стекла значительно медленнее растекается, чем расплав металла, как показано на рисунке 10а. Однако, несмотря на большое различие, кинетика растекания в обоих случаях медленнее [76–79], предсказанной гидродинамической моделью (рисунок 10б). Это указывает на то, что при высоких температурах даже в нереактивных системах движение вблизи тройной линии играет ключевую роль. Следует также отметить, что несмотря на то, что жидкости имеют одинаковую вязкость при высоких и низких температурах, межатомное взаимодействие существенно сильнее при высоких температурах.

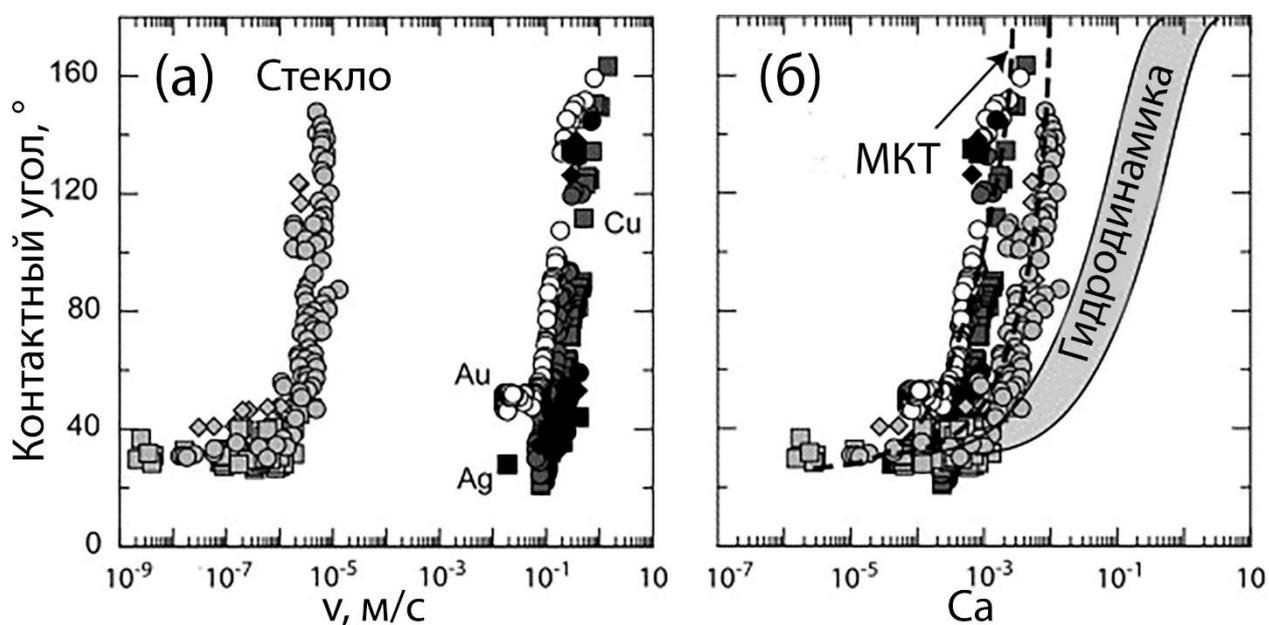


Рисунок 10 – Зависимости контактного угла от скорости растекания (а) и капиллярного числа (б). Прерывистой линией указана область, рассчитанная с использованием молекулярно-кинетической теории по уравнению 17. Гидродинамическая область рассчитана по уравнению 16 [76–79].

В высокотемпературных системах адсорбция может приводить к изменению значения поверхностных энергий, тем самым влияя на движущую силу растекания. С помощью равновесного поверхностного натяжения можно описать движущие силы только в том случае, если растекание происходит достаточно медленно и при этом успевают сформироваться границы раздела. Если растекание слишком быстрое, как в случае растекания жидких металлов, равновесие не успевает установиться. Для определения мгновенных движущих сил необходимо определить степень адсорбции в области тройного контакта, которая зависит от кинетики адсорбции и растекания [80].

Большинство высокотемпературных систем не являются инертными и предположение о том, что подложка является жесткой и нерастворимой является грубым приближением. Поэтому необходимо выявить и описать явления, происходящие при взаимодействии расплава с подложкой.

Во многих случаях в области тройной линии наблюдается диффузия или осаждение расплава, что приводит к изменению поверхностных натяжений и формированию «гребня» [81,82], как показано на рисунке 11.

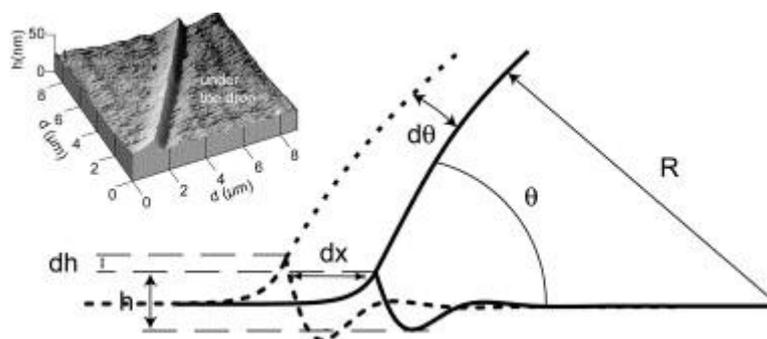


Рисунок 11 – Формирование гребня вблизи тройной линии при реактивном смачивании [81,82]

Если линия тройного стыка прикрепляется к гребню, кинетика растекания будет контролироваться перемещением гребня. Образование гребней наблюдалось в различных системах металл/керамика, что является объяснением аномально низкой скорости движения жидкости [81,82]. Однако во многих практических случаях такие образования достаточно велики, чтобы их движение было слишком медленным и их основное влияние заключается в остановке тройной линии (препятствование движению тройной линии), приводящей к установлению неравновесных контактных углов. В этих случаях небольшое возмущение может вывести из равновесия систему и фронт жидкости продолжит свое движение. Это объясняет наблюдаемое движение прилипания/скольжения, наблюдаемые в некоторых системах, таких как Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [83] или Si/SiO<sub>2</sub> [84]. Для образования гребня необходимо, чтобы движение жидкости было достаточно медленным. Время образования гребня определяется частотой атомных скачков, и поэтому существует скорость растекания, по сравнению с которой кинетика образования гребней существенно медленнее, и их образование невозможно.

При наличии в системе взаимной растворимости кинетика растекания определяется соотношением скорости растворения к скорости движения жидкости. Если скорость растекания значительно превышает скорость диффузии, жидкость будет двигаться по плоской однородной поверхности, и закономерности рассеивания, определяющие кинетику растекания, будут такими же, как при растекании в неактивных системах. Если скорость

растворения сравнима или превышает скорость движения жидкости, то кинетика растекания может быть описана уравнением 18 [85]:

$$R(t) \sim R_0 t^{1/2} \quad (18)$$

где  $R(t)$  – радиус капли, м,

$R_0$  – радиус капли в начальный момент времени, м.

При таком типе смачивания растворение подложки может непрерывно изменять состав расплава вблизи тройной линии, что в свою очередь приводит к изменению движущей силы. Помимо этого, в некоторых системах постепенное растворение приводит к затвердеванию расплава и фронт жидкости «замерзает» [69].

Когда на границе раздела фаз происходит необратимая реакция, такое смачивание называется реактивным. Обычно считается, что фронт жидкости движется вместе с продуктом реакции и такое взаимодействие приводит к улучшению смачивания [86,87]. Это обосновывается тем, что продукт реакции лучше смачивается расплавом [88] или уменьшением межфазной энергии взаимодействия на величину энергии реакции [89]. Однако существуют системы, в которых продукт реакции не покрывает поверхность раздела полностью [90,91]. Кроме того, в системах с сильным химическим взаимодействием могут устанавливаться сравнительно большие контактные углы [92]. И, более того, в некоторых системах с высокой реактивностью растекание может происходить за несколько миллисекунд, и кинетика растекания будет аналогичной для неактивных систем [93,94].

Реактивное растекание можно разделить на несколько стадий:

- 1) Контакт расплава с твердой подложкой (рисунок 12а)
- 2) Образование продукта реакции на границе раздела (рисунок 12в, г)
- 3) Рост и покрытие продуктом реакции межфазной границы (рисунок 12д)

4) Продукт реакции растёт впереди тройной линии, образуя поверхность твёрдого вещества (рисунок 12е).

Если в жидкости содержится активный элемент, который вступает в реакцию с твёрдым веществом, то между 1 и 2 этапами существует дополнительный этап – адсорбция активного элемента на границе раздела между расплавом и твёрдой подложкой (рисунок 12б). Структура тройной линии определяется соотношением скорости движения фронта жидкости и скоростью зарождения и роста продукта реакции [95]. Если существует барьер конечного размера для зарождения новой фазы, то фронт жидкости может опережать реакцию и двигаться по непрореагировавшей поверхности. В случае, когда образование зародышей продукта реакции происходит настолько быстро, что большая часть растекания происходит во время третьей стадии, кинетика растекания может быть ограничена процессом, контролирующим рост продукта реакции, а уменьшение контактного угла может быть вызвано тем, что тройная линия зажата растущим реакционным слоем [96]. И, наконец, на четвертом этапе контактный угол должен соответствовать углу контакта жидкости с продуктом реакции [97].

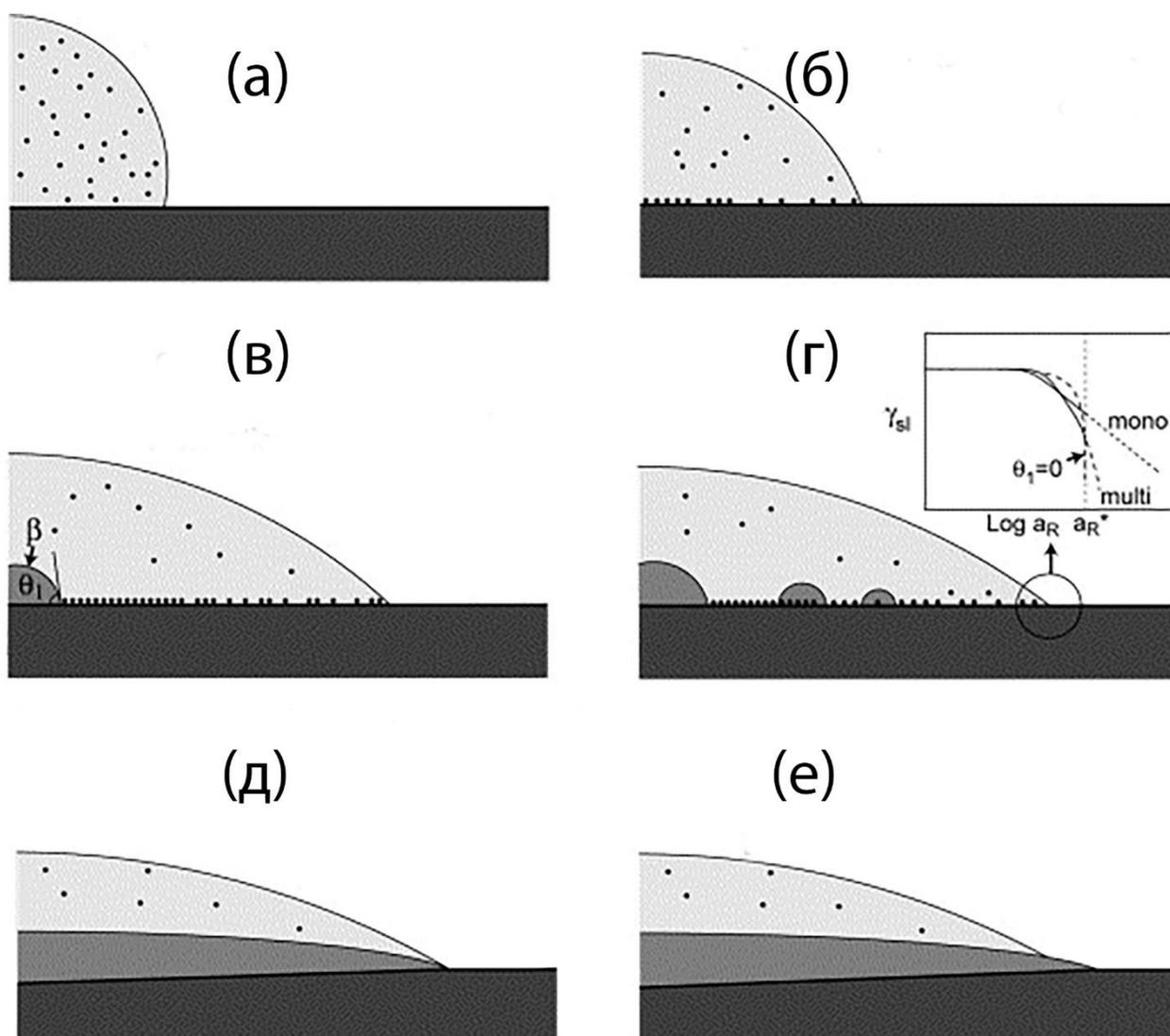


Рисунок 12 – Стадии реактивного растекания [69]: а - контакт жидкости с твердой подложкой, б – адсорбция активного элемента на межфазной поверхности (если жидкость его содержит), в – зарождение новой фазы, г – рост новой фазы, д – покрытие продуктом реакции межфазной границы, е – рост продукта реакции впереди тройной линии.

Установившаяся частота зародышеобразования  $I_s$  новой фазы описывается уравнением 19:

$$I_s = N_s 6 \left( \frac{D^*}{a^2} \right) \exp \left[ - \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v)^2 kT} \frac{(2 + \cos \theta_1)(1 - \cos \theta_1)^2}{4} \right] \quad (19)$$

где  $N_s$  – удельная плотность зародышей,  $1/m^2$ ,

$D^*$  – коэффициент диффузии, контролирующий зародышеобразование,  $m^2/c$ ,

$a$  – постоянная решетки твердого тела,  $m$ ,

$\gamma_{\beta l}$  – межфазная энергия между новой фазой  $\beta$  и жидкостью, Дж/м<sup>2</sup>,  
 $\Delta G_v$  – изменение свободной энергии в результате реакции, Дж/моль,  
 $\theta_1$  – контактный угол установившейся между жидкостью и новой фазой  $\beta$ , °.

На каждом этапе могут возникнуть дополнительные осложнения. Например, жидкий металл может иметь оксидную пленку, которую необходимо удалить, гомогенизация активного элемента в жидкости может быть осложнена, или могут появляться гребни. Активные элементы также могут адсорбироваться на границе раздела жидкость/пар. В некоторых случаях шероховатость или пористость продукта реакции могут влиять на конечный угол смачивания. Подобные осложнения могут играть решающую роль при изучении кинетики растекания и должны быть учтены.

#### **1.4 Кинетика впитывания жидкости пористыми телами: пропитка расплавами**

Кинетика высокотемпературной пропитки тесно связана с растеканием жидкости по поверхности твердого тела. Смачивание определяет движущую силу капиллярной пропитки [98]. Поведение расплава на поверхности твердого тела описывается уравнением Юнга, устанавливающим равновесие на тройной линии раздела фаз [99]. Контактный угол  $\theta$  является критическим параметром: пропитка происходит спонтанно при смачивании ( $\theta < 90^\circ$ ), тогда как при несмачивании ( $\theta > 90^\circ$ ) требуется приложение внешнего давления [100].

Высокотемпературное смачивание часто является динамическим процессом, зависящим от времени, что обусловлено либо химическим взаимодействием на границе раздела фаз, либо процессами растворения-осаждения [100]. Эта динамика непосредственно влияет на пропитку, поскольку величина капиллярного давления  $\Delta P$  — основной движущей силы

пропитки в пористой среде — определяется поверхностным натяжением жидкости  $\gamma_{lv}$  и косинусом контактного угла  $\theta$ , согласно уравнению Лапласа:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{r} \quad (20)$$

где  $r$  – радиус капилляра или поры, м.

Классическое описание движение жидкости внутри пористого тела основано на уравнении Лукаса-Уошберна [15,101]:

$$l^2 = \frac{r\gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} t \quad (21)$$

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 ( $\gamma_{lv} \cos \theta$ ) уравновешивается 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 [13];

- Является асимптотическим решением и не применима для очень коротких времен контакта [102]. На начальной стадии пропитки может преобладать линейный закон зависимости пути от времени, особенно для жидкостей с низкой вязкостью [103,104];

- 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 [13].

Для того, чтобы учесть инерционные силы Бозанке [105] разработал модифицированное дифференциальное уравнение движения для жидкости, проникающей в капилляр из резервуара, включив в него член, описывающий скорость изменения импульса жидкого столба:

$$\frac{d}{dt} \left( \pi r^2 \rho x \frac{dx}{dt} \right) + 8\pi \eta x \frac{dx}{dt} = P \pi r^2 + 2\pi r \gamma \cos \theta \quad (22)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>;

$x$  – высота столба жидкости, м;

$P$  – внешнее давление, Па.

В левой части уравнения член  $\frac{d}{dt} \left( \pi r^2 \rho x \frac{dx}{dt} \right)$  представляет собой изменение импульса,  $8\pi \eta x \frac{dx}{dt}$  – вязкое сопротивление. В правой части находится суммарная движущая сила  $P \pi r^2 + 2\pi r \gamma \cos \theta$  (внешнее давление  $P$  и капиллярная сила  $2\pi r \gamma \cos \theta$ ). Включение члена, связанного с импульсом, разрешает начальную сингулярность и позволяет получить решение, которое на коротких временных интервалах демонстрирует линейную зависимость положения мениска от времени [103].

При отсутствии внешнего давления и стремлении времени к нулю (начальная стадия пропитки) уравнение Бозанке имеет решение:

$$x^2(t) = \frac{r \gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} \left( t - \frac{\rho r^2}{8\eta} \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{8\eta}{\rho r^2} t \right\} \right] \right) \quad (23)$$

Однако, как показали численные расчеты, поправки, вносимые учетом инерции, значимы только в течение очень короткого начального периода (порядка 0,1–0,001 с), после чего уравнение Бозанке сходится к асимптотическому решению Лукаса-Уошберна [102,105].

Учет извилистости капилляров приводит к тому, что изменяется реальный путь пропитки. Так для последовательно соединенных круглых капилляров путь пропитки [13] можно записать как:

$$l(t) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{r\gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta}} t \quad (24)$$

Уравнение 24 отличается от уравнения Лукаса–Уошберна лишь коэффициентом  $2/\pi$ , стоящим перед корнем. Таким образом, влияние извилистости пор можно учесть с помощью расчета геометрического коэффициента [106–108], учитывающего внутреннюю структуру пористого тела. Однако зависимость пути будет пропорциональна квадратному корню из времени, как предсказывает классическое уравнение Лукаса–Уошберна.

Одним из наиболее распространенных способов получения пористого тела является формирование из порошка путем прессования или спекания. Зачастую порошок представляет собой смесь из сфер разного радиуса, что приводит к формированию внутри пористого тела набора неодинакового размера пор и они не являются цилиндрическими. Однако, было показано [109], что такое пористое тело можно представить как идеальное пористое тело с цилиндрическими каналами, используя уравнение Козени:

$$d_{\text{п}} = \frac{2}{3} \frac{p}{1-p} d_{\text{ч}} \quad (25)$$

где  $d_{\text{п}}$  – диаметр цилиндрической поры, м,

$d_{\text{ч}}$  – средний диаметр частицы порошка, м,

$p$  – пористость.

Уравнение 25 позволяет вычислить эффективный радиус цилиндрической поры, который подходит для уравнений на основе модели Лукаса-Уошберна. В таблице 5 приведены основные модели, учитывающие разный тип движения жидкости, и критерии их применимости.

Таблица 5. Модели, основанные на уравнении Лукаса-Уошберна. W – функция Ламберта.

| Модель   | Применимость   | Источник |
|--|--|----------|
| $l(t) = \sqrt{\frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\rho r} t}$  | <p>Модель учитывает только инерционную составляющую движения жидкости. Применима только для начальных стадий впитывания жидкостей с малой вязкостью (<math>\eta \ll 1</math> Па·с).</p>          | [103]    |
| $l(t) = \sqrt{\frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\rho r} t - \frac{gt^2}{6}}$   | <p>Модель учитывает инерционную составляющую движения жидкости, а также гравитационные силы. Описывает параболические осцилляции жидкостей с малой вязкостью (<math>\eta \ll 1</math> Па·с).</p> | [104]    |
| $l(t) = \sqrt{\frac{r\gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} \left[ t - \frac{\rho r^2}{8\eta} \left( 1 - \exp\left\{ \frac{8\eta}{\rho r^2} t \right\} \right) \right]}$            | <p>Модель учитывает инерционную составляющую движения жидкости и вязкое течение. Применима для начальных стадий пропитки (0,001-0,1 с), далее сходится к решению Лукаса-Уошберна.</p>            | [105]    |
| $l(t) = \sqrt{\frac{r\gamma_{lv} \cos \theta}{2\eta} t}$   | <p>Модель учитывает только вязкое движение жидкости. Для коротких времен скорость движения жидкости стремится к бесконечности.</p>   | [15]     |
| $l(t) = \sqrt{\frac{2\gamma_{lv} \cos \theta}{\rho gr} \left( 1 + W \left[ -1 - \exp\left\{ -\frac{\rho^2 g^2 r^3}{16\eta\gamma_{lv} \cos \theta} \right\} \right] \right)}$ | <p>Модель учитывает вязкое течение и влияние гравитационных сил.</p>   | [110]    |

Отдельно следует рассмотреть модель плотно упакованных равных сфер (CPES) [29], показанную на рисунке 13. В рамках данной модели пористое тело имеет структуру, похожую на кристалл с кубической гранецентрированной решеткой.



Рисунок 13 – Структура пористого тела в модели CPES [29]. Справа изображен вид сверху.

При движении жидкости в рамках данной модели гравитационную силу можно записать как:

$$F_g = 2\sqrt{3}r^2 h \rho g p \quad (26)$$

Внешняя сила при этом:

$$F_e = P_e 2\sqrt{3}r^2 p \quad (27)$$

И капиллярная сила:

$$F_c = \sqrt{6}r\pi\gamma_{lg} \cos \theta \quad (28)$$

При подстановке уравнений 26-28 в уравнение 10 можно получить выражение:

$$\frac{Pr}{\gamma_{lv}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{3p} \left( \frac{h}{r} - 1 - \cos \theta \right) \quad (29)$$

Когда фактическое внешнее давление  $P_e$  больше, чем  $P$ , выраженное уравнением 29, жидкость будет проходить через соответствующее поперечное сечение  $h/R$ . Таким образом,  $P$  можно назвать локальным пороговым давлением, зависящим от  $h/R$ . На рисунке 14 приведена зависимость

порогового значения давления для разных контактных углов в зависимости от параметра  $h/r$ .

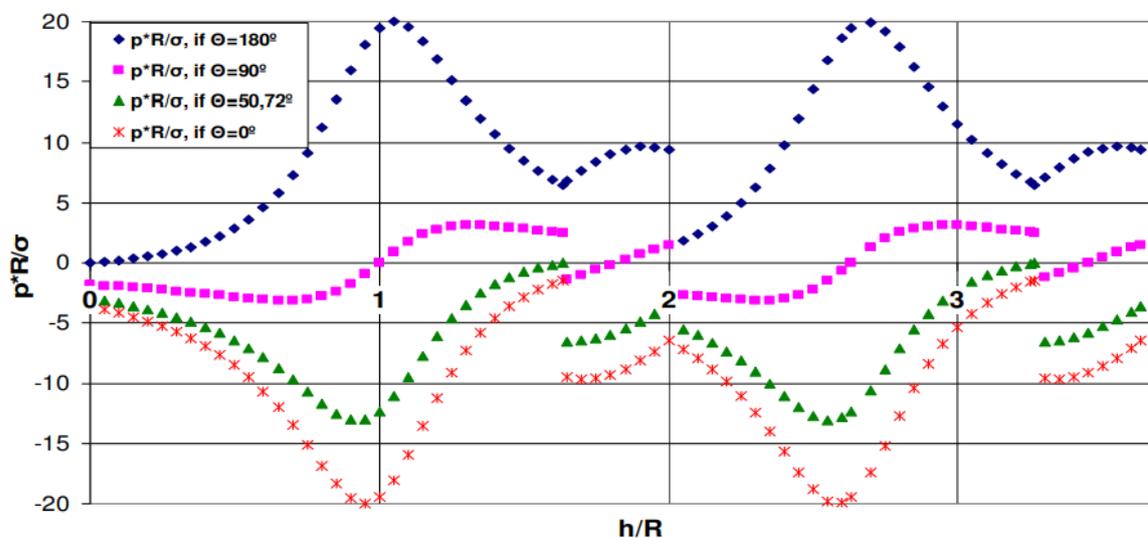


Рисунок 14 – Зависимость порогового давления от параметра  $h/r$  в рамках модели CPES [29]

Как видно из рисунка 14, при каждом значении угла смачивания кривая локального порогового давления проходит через точку максимума, которая соответствует абсолютному пороговому давлению при заданном значении угла смачивания. Пороговое давление, заданное в зависимости от угла контакта, показано на рисунке 15. Как можно видеть, существует определенное значение  $\theta$ , при котором пороговое давление меняет свой знак. Это пороговый угол смачивания:  $\theta_{th}=50,72^\circ$  [111,112]. Таким образом, пороговый угол смачивания в модели CPES значительно отличается от такового в капиллярной модели.

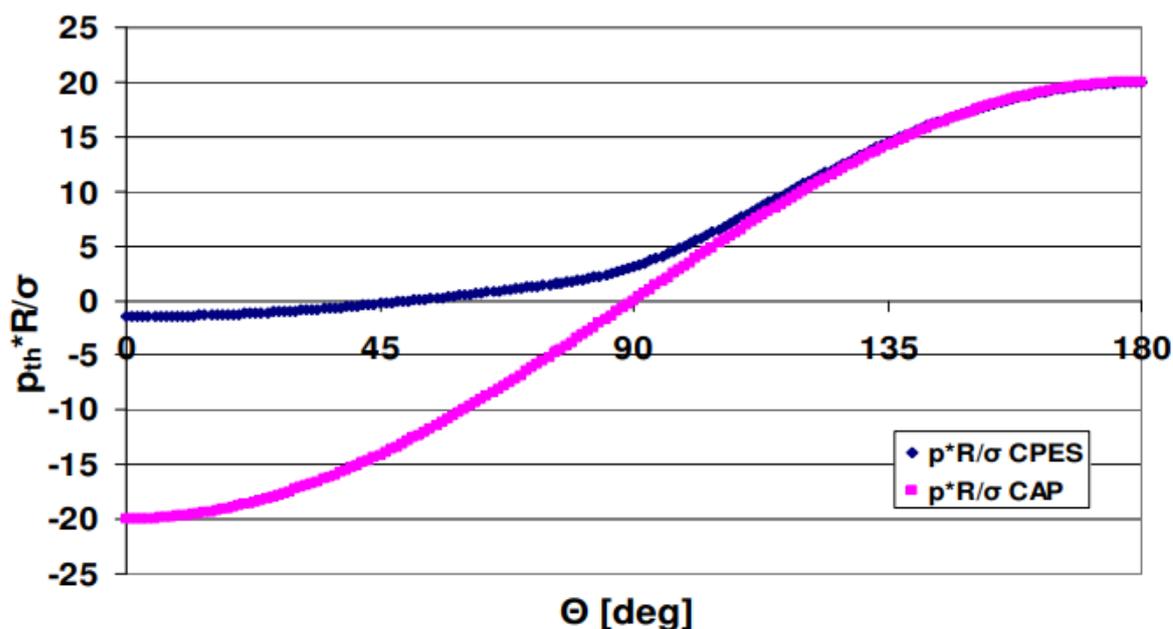


Рисунок 15 – Пороговое значение давления в зависимости от контактного угла для модели CPES и для капиллярных моделей (основанных на уравнении Лукаса–Уошберна) [29].

При высоких температурах начинают проявляться диффузионно-контролируемые процессы такие, как растворение и формирование продуктов химической реакции. Описанные выше модели не учитывают этот факт и могут быть применимы к неактивным системам или к системам, где скорость движения жидкости значительно превышает скорость диффузии.

Реактивную инфильтрацию часто описывают как состоящую из быстрой, неактивной инфильтрации, за которой следует реактивная стадия [113]. Согласно исследованиям, в системе кремний(расплав)/графит(твердое пористое тело) реакция образования SiC может влиять на кинетику инфильтрации за счет уменьшения радиуса пор [114], что в конечном счете, может полностью остановить инфильтрацию [115]. Другое возможное влияние протекания химической реакции на процесс инфильтрации может быть связано с повышением температуры из-за экзотермической реакции между углеродом и кремнием [116,117], что снижает вязкость кремния и увеличивает скорость инфильтрации.

В работе [118] предполагается, что скорость диффузии кремния в жидком сплаве от входа в заготовку до фронта инфильтрации намного выше,

чем скорость инфильтрации. Чтобы проверить правильность этого предположения, была рассчитана глубина проникновения для инфильтрации, контролируемой диффузией, предполагая, что кинетика пропитки ограничена диффузией кремния. Если предположить, что концентрация кремния в жидкостных каналах линейна по  $h$ , то скорость  $dh/dt$  можно легко рассчитать, приравняв скорость расхода кремния в ходе реакции к его диффузионному потоку:

$$\frac{dh}{dt} e n_v A_v = D \frac{C_0 - C_e}{h} \quad (30)$$

где  $e$  – толщина слоя, образованного продуктом реакции, м,

$n_v$  – молярный объем расплава, м<sup>3</sup>/моль,

$A_v$  – удельная площадь поверхности пористого тела, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>,

$D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с,

$C_0$  – концентрация реактивного элемента в расплаве,

$C_e$  – равновесная концентрация реактивного элемента в подложке,

$h$  – диффузионный путь, м,

После интегрирования уравнения 30 было получено следующее выражение для диффузионного пути:

$$h = \frac{2D(C_0 - C_e)t}{e n_v A_v} \quad (31)$$

Расчеты показали [118], что вычисленная по уравнению 31 длина пути не совпадает, однако имеет тот же порядок величины, 2,4 и 1,24 мм соответственно. Таким образом при высоких температурах и больших временах инфильтрации нельзя пренебрегать диффузионными эффектами.

## **1.5 Прямые методы исследования высокотемпературного смачивания, растекания и пропитки**

Высокотемпературные исследования, как и низкотемпературные как правило проводятся при помощи фото- или видеофиксации. Жидкость к подложке подводят несколькими методами: путем перенесения небольшого количества жидкости на подложку (метод сидящей капли, метод перенесенной капли), либо подводя (окуная) подложку к емкости с жидкостью (метод пластинки Вильгельми, метод Дью Нуи). Основным качественным и количественным параметром является контактный угол.

Наиболее распространенным методом измерения контактного угла является метод сидящей (лежащей) капли. В этом методе капля жидкости помещается на поверхность материала, образуя в этом случае систему из трех фаз: твердой, жидкой и газовой (окружающая атмосфера). Эти три фазы создают три границы раздела: жидкость-пар, твердое тело-жидкость и твердое тело-пар. Пересечение трех интерфейсов образует линию, называемую трехфазной линией или линией контакта (см. рисунок 1). Угол контакта определяется как угол, образованный касательной к границе раздела жидкость-пар и твердое тело-жидкость на линии контакта. На рисунке 16 показана схема типичного эксперимента.

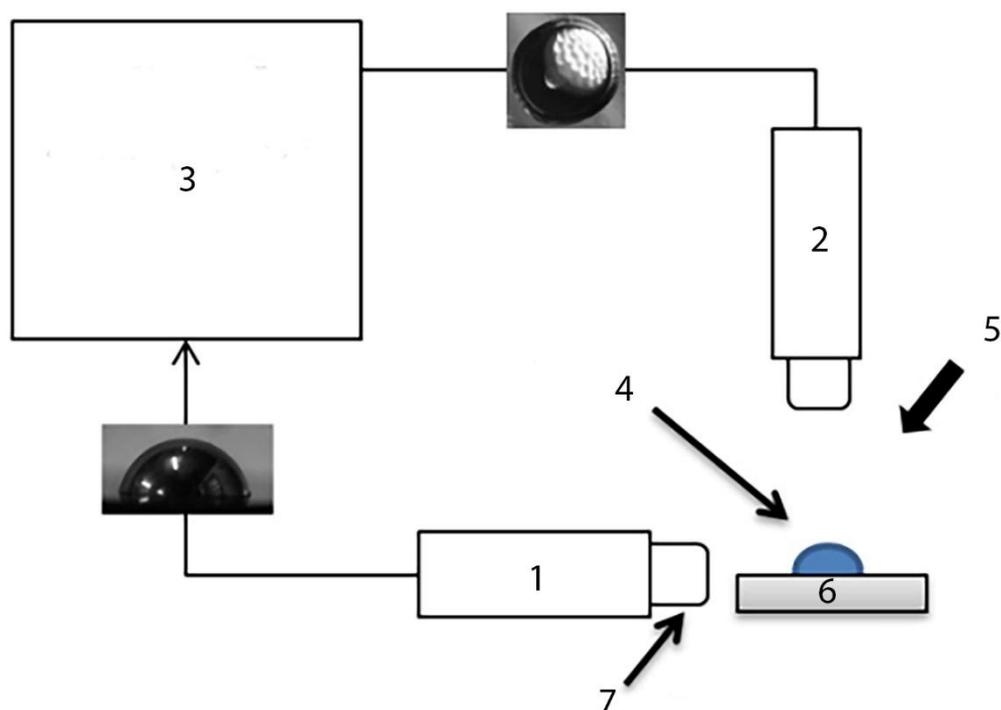


Рисунок 16 – Экспериментальная установка для изучения смачивания: 1, 2 – фото/видеокамеры, 3 – система захвата и обработки изображений, 4 – капля жидкости, 5 – подсветка, 6 – подложка, 7 – объектив камеры [119].

Съемка эксперимента позволяет получить профили капли, которые затем можно обработать (например, с помощью ImageJ), как показано на рисунке 17.

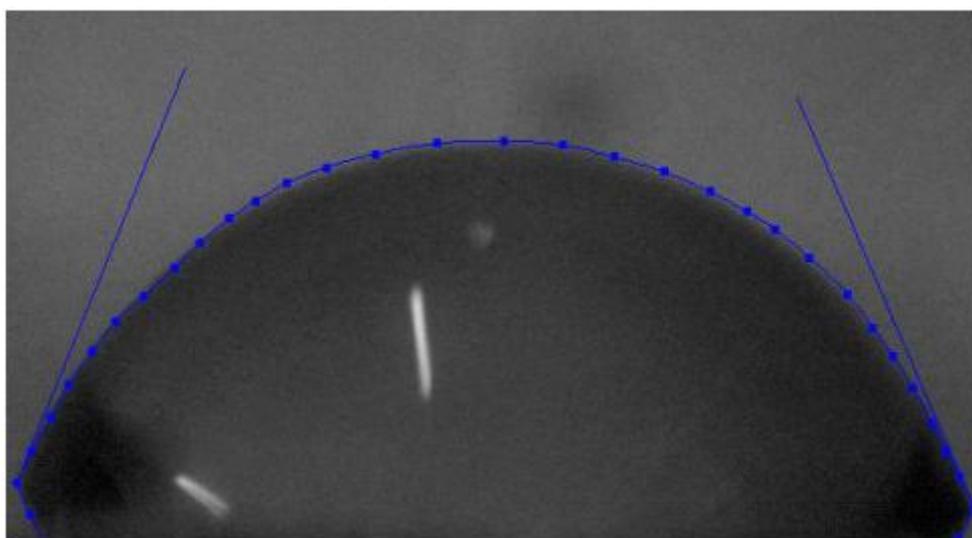


Рисунок 17 – Обработка профиля капли жидкости на поверхности твердого тела [119].

В идеальном случае капля жидкости на поверхности твердого тела имеет симметричную (Лапласову) форму. Однако на форму капли, а соответственно, и на значение контактного угла могут оказывать влияние следующие факторы:

1. Шероховатость и химическая неоднородность поверхности приводят к нарушениям осесимметричной формы капель. Контактный угол в этом случае изменяется вдоль линии контакта и, таким образом, невозможно определить истинное значение контактного угла [120]. На рисунке 18 приведено сравнение идеальной осесимметричной капли и капли неправильной формы с так называемой «амебоподобной» формой.

2. Поверхностные примеси, адсорбированные на поверхности, препятствуют прямому взаимодействию жидкости с твердой поверхностью, поэтому измеренный контактный угол может не соответствовать истинному. Если загрязнение равномерно распределено по поверхности, то контактный угол будет отличаться от значения, полученного на чистой поверхности. В случае же неоднородного распределения примеси капля будет асимметричной. Такое загрязнение обычно связано с процедурами, выполняемыми при подготовке поверхности.

3. Химическое взаимодействие жидкости с твердой подложкой может выражаться, например, в растворении материала подложки, что в свою очередь приводит к изменению поверхностных натяжений.

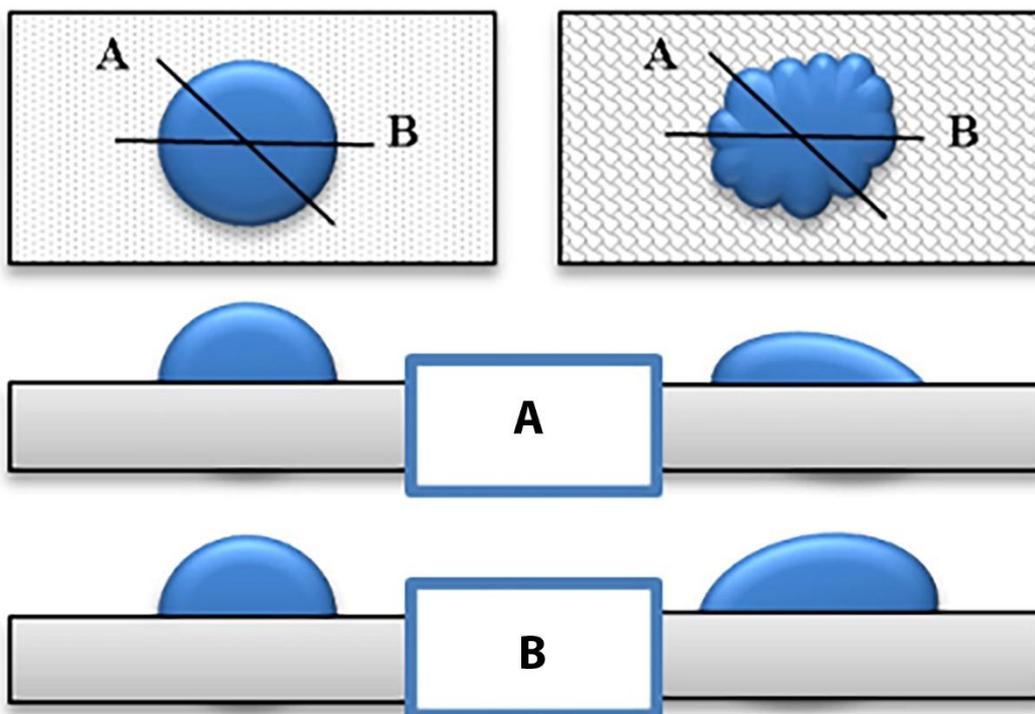


Рисунок 18 – Типы сидящих капель: осесимметричная капля (слева) и неосесимметричная капля (справа), где А и В – поперечное сечение. В первом случае имеется единственное уникальное значение контактного угла, а во втором контактный угол изменяется вдоль тройной линии [119].

Помимо измерения контактного угла метод сидящей капли позволяет рассчитать поверхностное натяжение жидкости по форме капли. Учитывая, что форма капли зависит от соотношения капиллярной и гравитационной сил, было получено уравнение 32 [121], геометрическая схема для которого приведена на рисунке 19.

$$\frac{1}{(\rho/b)} + \frac{\sin \varphi}{(x/b)} = 2 + \frac{gdb^2}{\gamma} (z/b) \quad (32)$$

где  $\rho$  – меридиональный радиус в точке Р, м,

$b$  – радиус кривизны в точке Т, м,

$z$  – вертикальная координата точки Р, м,

$x$  – горизонтальная координата точки Р, м,

$\varphi$  - угол между нормалью в точке Р и вертикальной осью, °,

$d$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>,

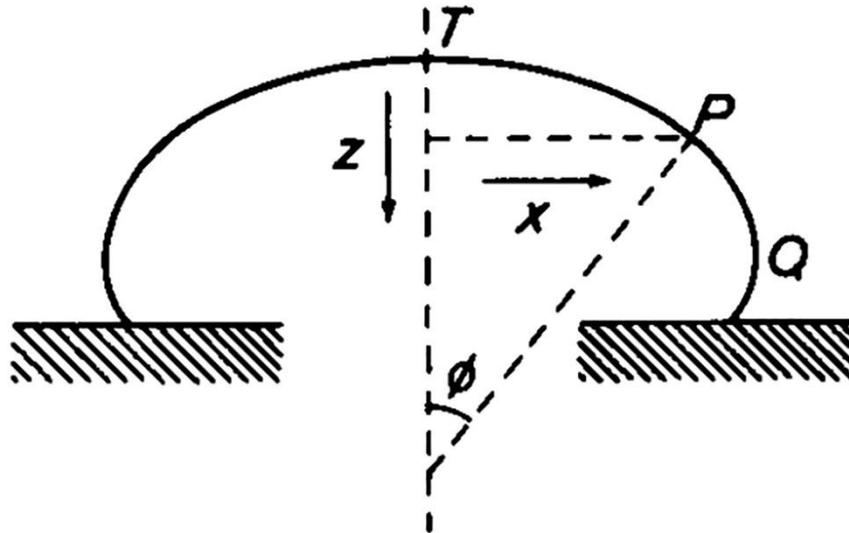


Рисунок 19 – Геометрическая схема, использованная при выводе уравнения 32 [122]

Из уравнения 32 Бэшфорт и Адамс получили дифференциальное уравнение второго порядка, которое не удалось проинтегрировать аналитически. Однако они дали тщательно выполненное и сведенное в таблицу численное решение. Их таблицы [121] содержат значения  $(x/z)$  для  $\phi = 90^\circ$  и варьирующиеся от  $gdb^2/\gamma=\beta$ , а также значения  $(x/b)$  и  $(z/b)$  для различных значений  $\phi$  и  $\beta$ .

Другим распространенным методом измерения контактных углов является метод пластинки Вильгельми [123]. В данном методе пластинка толщиной, много меньшей ее длины и ширины, погружается в жидкость, как показано на рисунке 20. Данный метод также позволяет рассчитать поверхностное натяжение. Для этого пластинку закрепляют на датчике силы. В общем случае уравнение баланса сил записывается следующим образом [124]:

$$F(h) = mg + P\gamma_{lv} \cos \theta - \rho gV \quad (33)$$

где  $F(h)$  – сила, действующая на образец, погруженный на глубину  $h$  в жидкость, Н,

$m$  – масса пластинки, кг,

$P$  – периметр смачивания (равный удвоенной ширине пластинки, если ширина сильно превосходит толщину), м,

$V$  – объем погруженной в жидкость части пластинки, м<sup>3</sup>,

$\rho$  – плотность жидкости, кг/м<sup>3</sup>.

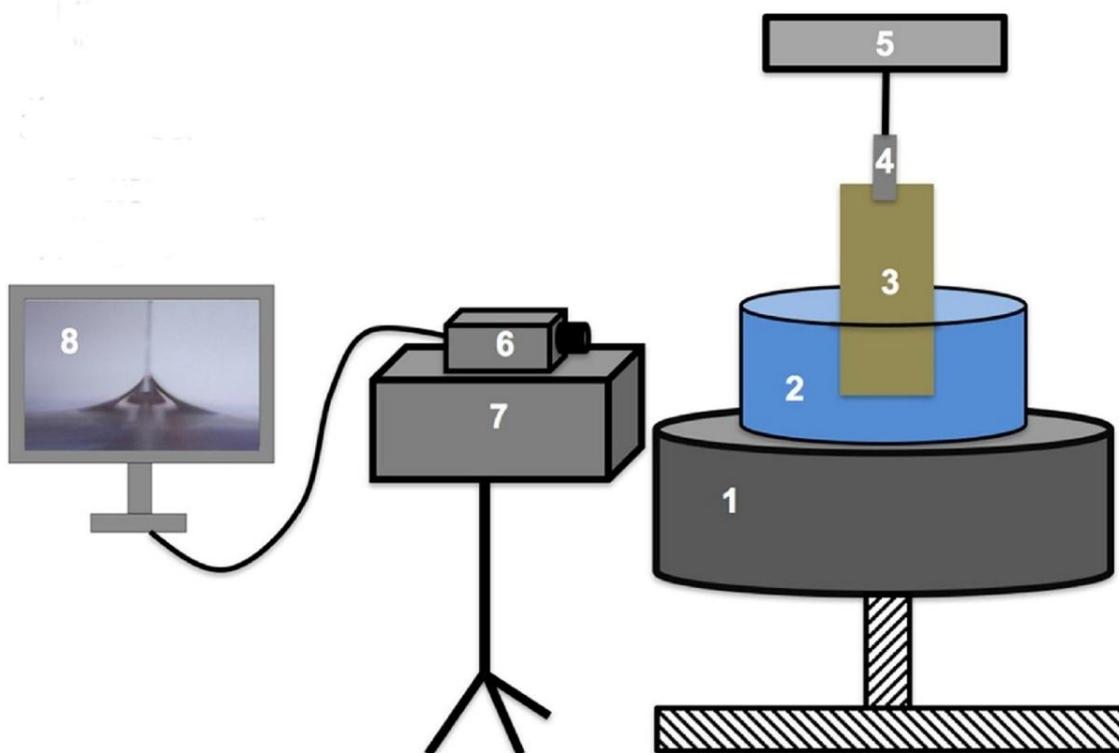


Рисунок 20 – Схема установки для определения контактных углов и поверхностного натяжения методом Вильгельми: 1 – платформа, 2- жидкость, 3 – пластинка, 4 – держатель пластинки, 5 – датчик силы, 6 – камера, 7 – держатель камеры, 8 – система захвата и обработки изображений [125].

Схематически баланс сил представлен на рисунке 21.

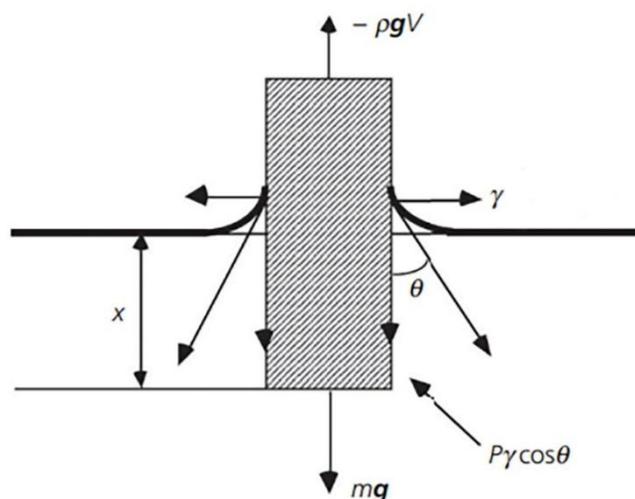


Рисунок 21 - Принципиальная схема баланса сил, действующих на погруженную пластинку в типичном эксперименте Вильгельми [124].

При изучении смачивания методом Вильгельми образец должен находиться на расстоянии не менее 5 мм от края емкости с жидкостью, чтобы предотвратить образование капиллярного мостика, который может существенно повлиять на баланс сил. Помимо этого, емкость должна иметь большой диаметр по отношению к погруженной части образца, чтобы избежать значительных колебаний уровня жидкости во время погружения.

Расчет поверхностного натяжения можно упростить, если при проведении эксперимента не погружать пластинку в жидкость, а лишь коснуться ее нижним краем. Такой подход значительно упрощает проведение эксперимента (нет необходимости использовать очень большую емкость для жидкости), а уравнение 33 можно переписать в виде:

$$F_0 = P\gamma_{lv} \cos \theta \quad (34)$$

где  $F_0 = F(h) - mg$ ,

В отличие от метода пластинки Вильгельми, метод кольца Дью Нуи [126] позволяет преодолеть ограничения, связанные с предварительным смачиванием и шероховатостью поверхности, которые могут повлиять на точность измерения поверхностного натяжения, что делает его

универсальным и более точным. На рисунке 22 приведена схема тензиометра и измерения.

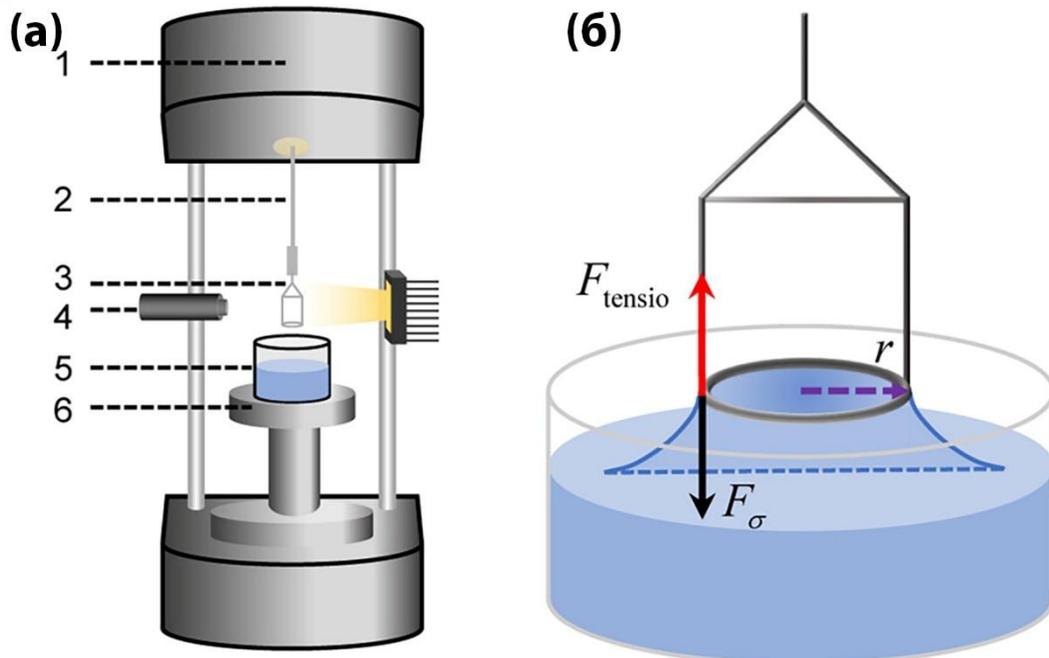


Рисунок 22 – Схема тензиометра: 1 – сверхчувствительные весы, 2 – держатель кольца, 3 - кольцо Дью Нуи, 4 – камера, 5 – емкость с жидкостью, 6 – подвижный столик (а); и принципиальная схема измерения поверхностного натяжения методом Дью Нуи (б) [127].

Первичными данными, получаемыми с тензиометра, являются значения веса кольца, в зависимости от времени. Принцип классической кольцевой тензометрии Дью Нуи, основанный на вытягивании кольца из жидкости, показан на рисунке 22б. Здесь поверхностное натяжение определяется по максимальному измеренному усилию, когда кольцо со средним радиусом  $r$  вытягивается из жидкости. Измеренная сила  $F_{\text{tensio}}$  рассматривается как сумма капиллярной силы  $F_{\sigma}$  и силы Архимеда  $F_b$ . В классическом методе Дью Нуи для расчета поверхностного натяжения выбирается максимальное измеренное усилие, превышающее ноль, а сила Архимеда считается равной нулю. Поверхностное натяжение  $\sigma$  рассчитывается с помощью уравнения 35 [127]:

$$\sigma = \frac{F_{\sigma_{\max}}}{4\pi r} f \quad (35)$$

где  $F_{\sigma_{\max}}$  – максимальная капиллярная сила, Н,

$f$  – поправочный коэффициент [128,129]

При достаточно низких температурах жидкость, как и твердая подложка слабо взаимодействует с окружающей средой, в связи с чем их поверхностные натяжения меняются незначительно. Это приводит к тому, что значение контактного угла не зависит от состава газовой фазы. Однако при повышенных температурах контактный угол очень чувствителен к составу атмосферы, а его значение может существенно различаться для одинаковых систем при одинаковых температурах, но полученных разными группами ученых. На рисунке 23 показано, что в системе Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разница измеренных углов достигает 90° при температуре 1000 К.

Для характеристики смачивания и медленных стадий растекания можно использовать фотосъемку, измеряя контактные углы и диаметры. Однако для изучения быстрых стадий растекания, например, в момент контакта расплава твердой подложки, требуется использовать высокоскоростную видеосъемку, поскольку скорость движения жидкости на таких стадиях составляет порядка 1 м/с, а длительность стадии составляет несколько десятков миллисекунд.

Наиболее распространенным методом изучения смачивания при высоких температурах является метод сидящей капли, из-за простоты реализации. Для изучения растекания требуется, чтобы капля в начальный момент времени не находилась на твердой подложке, в связи с чем необходимо использовать метод перенесенной капли. Разница между методами перенесенной капли и сидящей капли заключается лишь в том, что в первом случае капля изначально не находится на поверхности подложки. И после установления механического равновесия капли расплава с твердой подложкой метод перенесенной капли переходит в метод сидящей капли. Использование метода Вильгельми позволяет исключить кинетическую энергию капли расплава (как правило, капля падает с небольшой высоты, что вносит дополнительные сложности при изучении кинетики растекания).

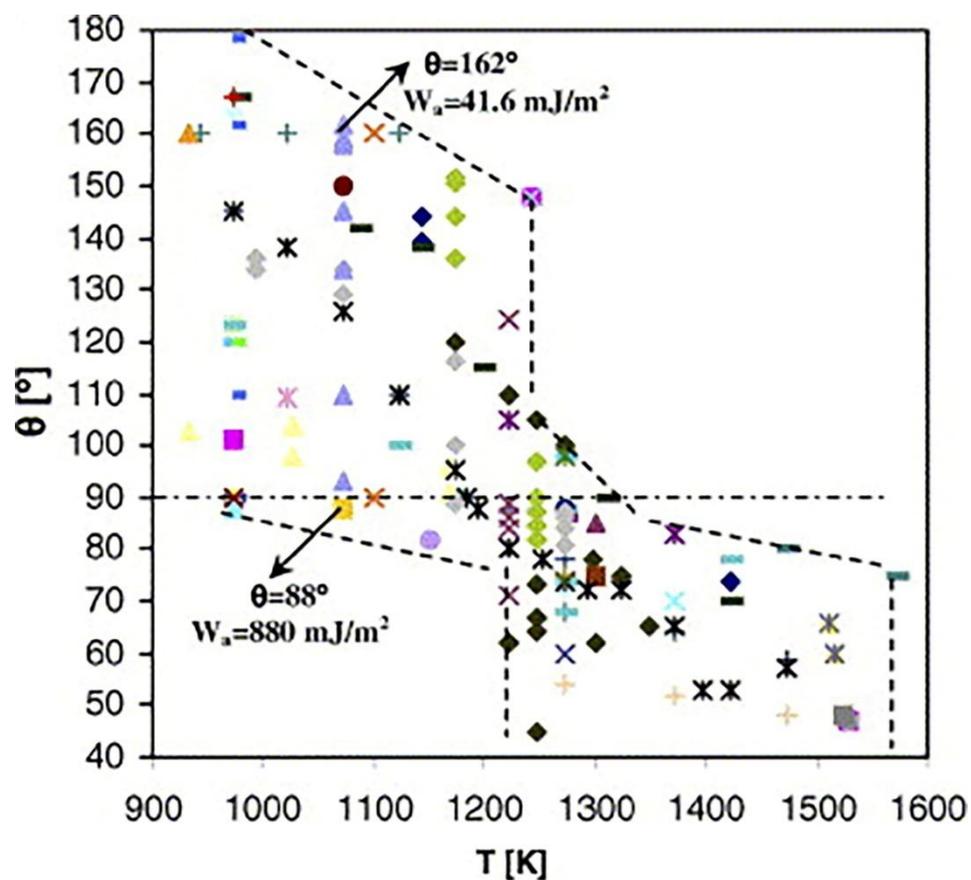


Рисунок 23 – Влияние температуры на измеренные значения угла смачивания в системе Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [130]

Классическим методом изучения пропитки является метод погружения пористого тела в расплав, в ходе которого измеряется вес постепенно напитывающегося образца. На рисунке 24 приведена схема такого эксперимента.

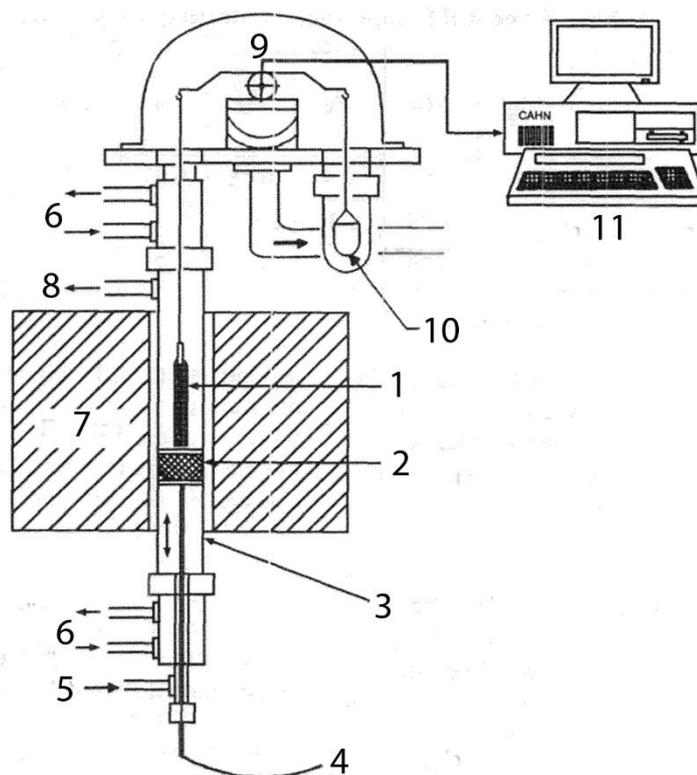


Рисунок 24 – Термогравиметрическая установка для изучения пропитки: 1 – пористый образец, 2 – графитовый тигель с расплавом, 3 – реактор, 4 – термопара, 5 – ввод для аргона, 6 – система воздушного охлаждения, 7 – печь, 8 – отвод аргона, 9 – микровесы, 10 – груз для весов, 11- система захвата и анализа данных [131].

В такого рода экспериментах в качестве первичных данных получают зависимость массы расплава, впитавшегося в пористый образец от времени. Далее в зависимости от геометрии и пористости образца рассчитывают высоту подъема жидкости.

Другим распространенным методом изучения пропитки является прямое наблюдение за расплавом на поверхности пористого тела. На рисунке 25 приведена схема установки для прямого измерения объема кали расплава на поверхности твердой подложки.

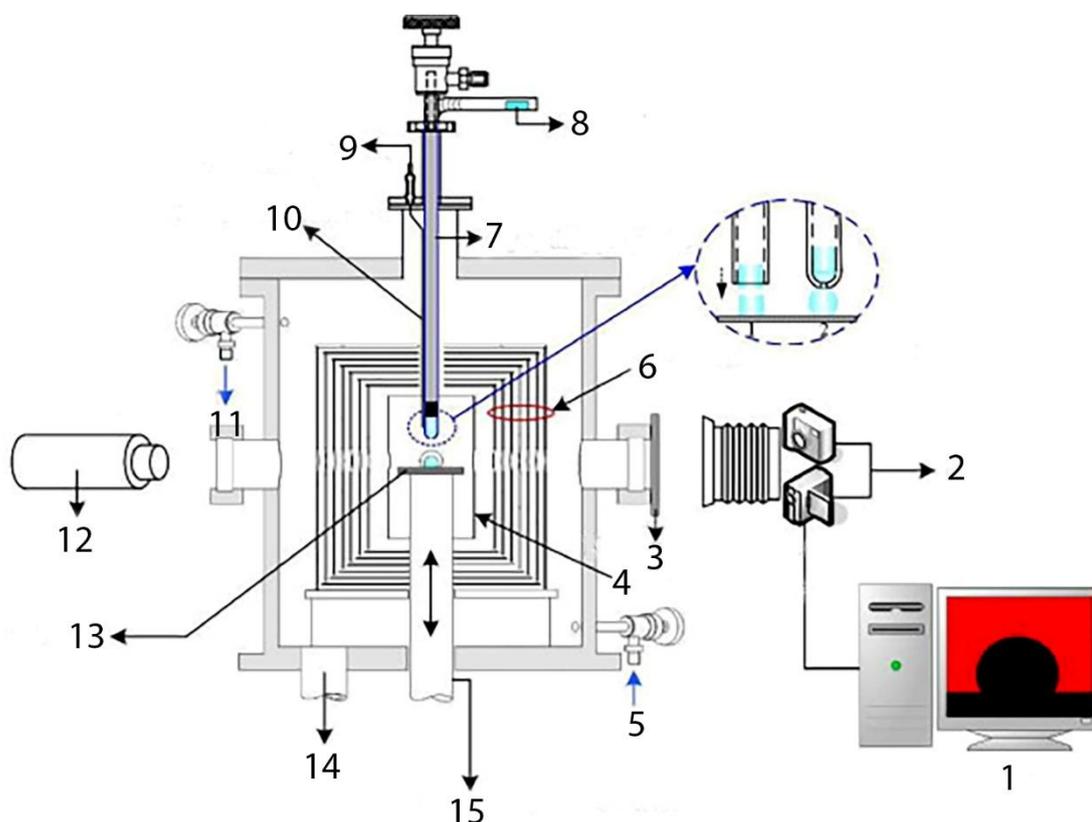


Рисунок 25 – Схема экспериментальной установки для прямого наблюдения экспериментов по пропитке и смачиванию: 1 – система обработки данных, 2 – фото/видеокамера, 3 – фильтр, 4 – вольфрамовый нагреватель, 5 – ввод для газов, 6 – отражатели, 7 – диспенсер расплава, 8 – предварительно подготовленный расплав, 9 – система контроля нагревателя, 10 – W-Re термопара, 11 – выпуск газов, 12 – лазерная подсветка, 13 – подложка, 14 – фланец вакуумной системы, 15 – подвижный держатель образца [132].

В качестве первичных данных получают зависимость объема расплава, диаметра пятна контакта и контактного угла, как показано на рисунке 26.

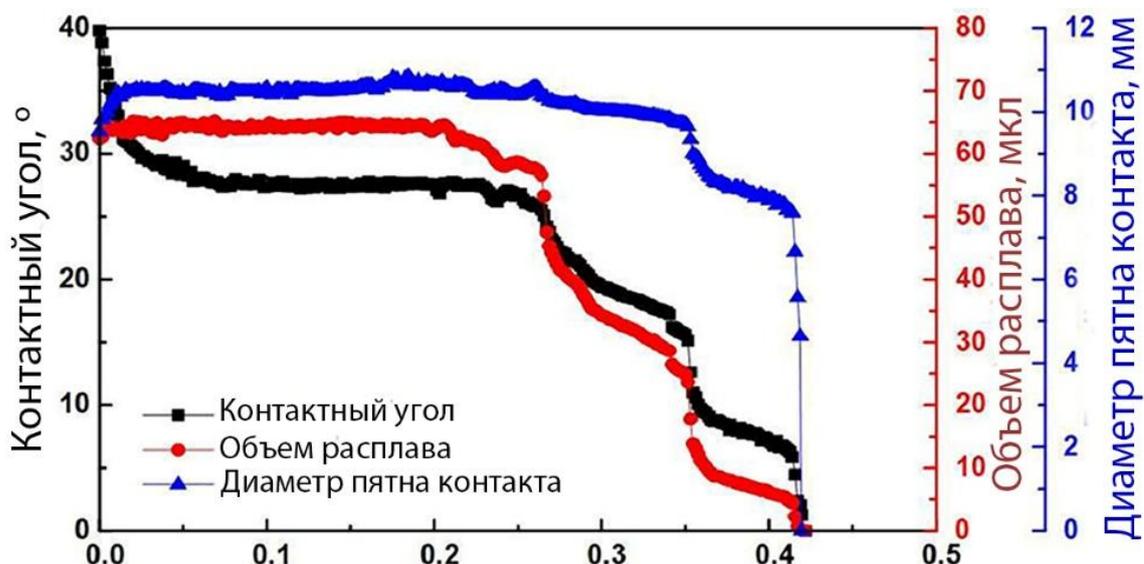


Рисунок 26 – Кинетические зависимости контактного угла, контактного диаметра и объема расплава меди на поверхности пористой стали 316L размером пор 5 мкм [132].

Расчет пути (высоты), который прошел расплав внутри пористого тела, требует применения модели, описывающей форму фронта жидкости.

### 1.6 Экспериментальные данные по капиллярному взаимодействию расплавов системы Ag-Cu с металлическими сплошными и пористыми телами

Смачивание в системах Ag/Fe и Cu/Fe было исследовано в ряде работ. При этом в системе Cu-Fe значения контактных углов составляют 0-10° при температуре 1100°C, в то время как в системе Ag/Cu значение контактных углов составляет 10-62° в зависимости от температуры, а также от состава атмосферы. Все данные приведены в таблице 6.

Таблица 6. Смачивание в системах Ag-Fe и Cu-Fe

| Система | Температура, °C | Контактный угол, ° | Атмосфера   | Источник |
|---------|-----------------|--------------------|---|----------|
| Ag-Fe   | 980             | 40                 | Ar+5%H <sub>2</sub>                                     | [37]     |
|         | 962             | 23                 | Ar+5%H <sub>2</sub>                                     | [133]    |
|         | 1000            | 45                 | вакуум 10 <sup>-4</sup> Па<br>p(O)=10 <sup>-5</sup> Па  |          |
|         | 1000            | 62                 | вакуум 10 <sup>-4</sup> Па<br>p(O)=10 <sup>-15</sup> Па |          |
|         | 1100            | 10                 | Ar+5%H <sub>2</sub>                                     | [134]    |
|         | 962             | 35                 | вакуум 10 <sup>-4</sup> Па                              |          |
| Cu-Fe   | 1100            | 10                 | *   | [135]    |
|         | 1100            | 0                  | *   | [134]    |

где p(O) – парциальное давление кислорода, \* - данные получены при моделировании

В работе [136] было исследовано растекание меди по поверхности железа с разным составом атмосферы: в инертной, состоящей из аргона, и в восстановительной N<sub>2</sub>-10 ат. % H<sub>2</sub> (рисунок 27).

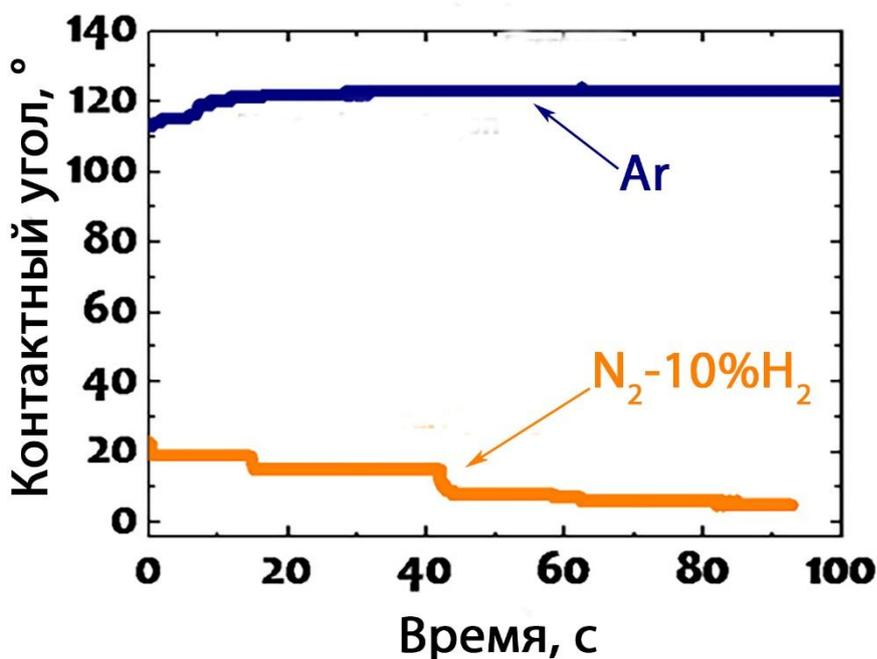


Рисунок 27 – Растекание меди по поверхности железа при температуре 1120°C в атмосфере аргона и в смеси газов N<sub>2</sub>-10 ат. % H<sub>2</sub> [136].

Существенное различие в значениях контактного угла связано с тем, что аргон зачастую может содержать значительное количество кислорода, что в свою очередь существенно влияет на значение контактного угла.

Так при растекании в восстановительной атмосфере контактный угол меняет свое значение от  $25^\circ$  до  $10^\circ$  за время 100 с.

Предварительное насыщение расплава меди железом до концентраций 1,8 вес. % Fe и 3,7 вес. % Fe не отразилось на начальной скорости растекания, которая составила 35 см/с при температуре  $1100^\circ\text{C}$  [137]. При этом насыщение железной подложки до 8 вес. % Cu также не сказалось на скорости растекания чистой меди по поверхности такого образца.

В работе [138] проводили эксперименты по пропитке пористого железа путем погружения пористого цилиндра диаметром 1 см и длиной 3 см в расплав серебра в атмосфере водорода. Железные подложки были получены при спекании порошка со средним размером частиц 50 мкм в течение 20-80 минут при температуре  $1120^\circ\text{C}$ . Пористость цилиндров составляла 19%. Данные, полученные в температурном интервале  $1050$ - $1150^\circ\text{C}$ , были пересчитаны в зависимости пути пропитки от времени и приведены на рисунке 28.

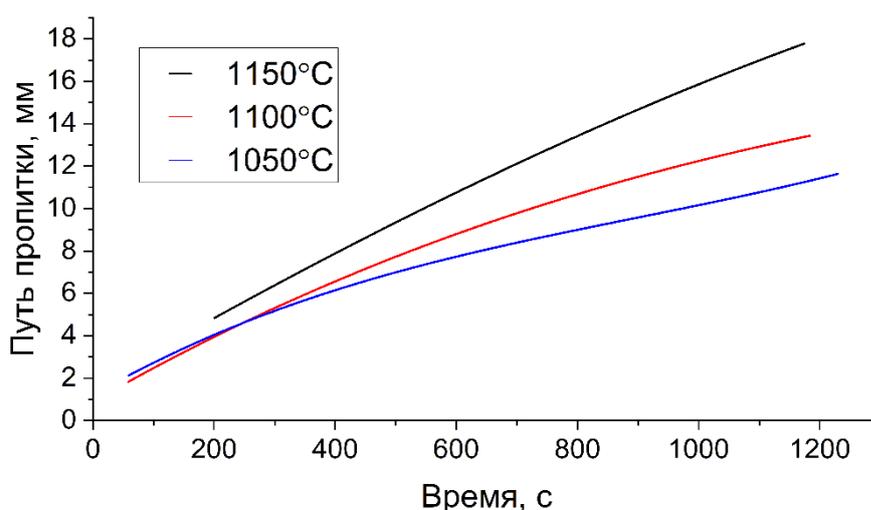


Рисунок 28 – Кинетическая зависимость пути пропитки серебра внутри пористого железного образца, при 1050, 1100 и  $1150^\circ\text{C}$  [138].

Используя похожую технику эксперимента [139] были получены данные при температуре 1000°C со средним размером пор 2,88 мкм, как показано на рисунке 29.

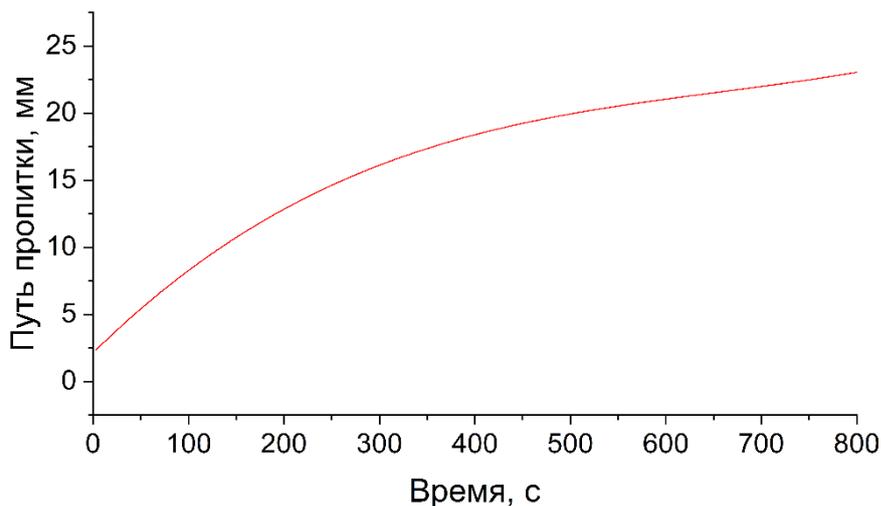


Рисунок 29 – Кинетическая зависимость пути пропитки серебра внутри пористого железного образца при температуре 1000°C [139].

Аналогично [140], была проведена пропитка такого же пористого образца медью при температуре 1120°C (рисунок 30). Учитывая, что размеры и структура образцов были одинаковые, скорость впитывания меди на 2 порядка величины превосходит скорость впитывания серебра.

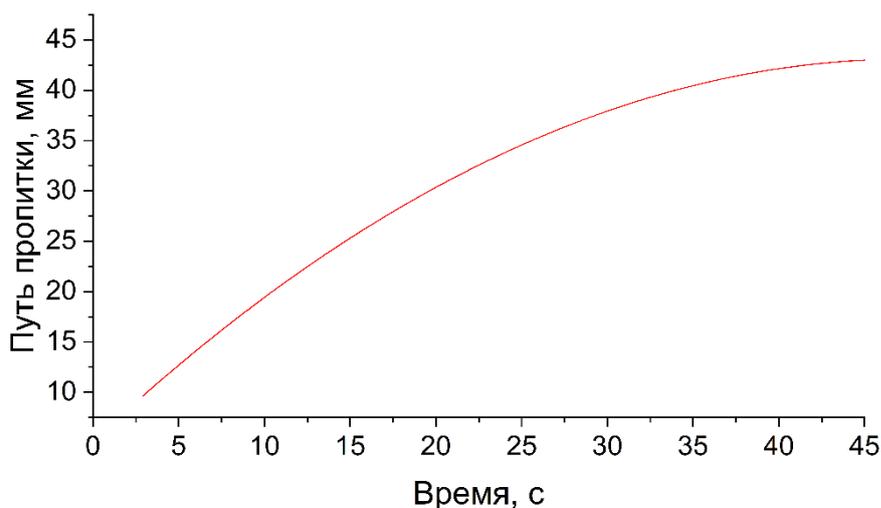


Рисунок 30 - Кинетическая зависимость пути пропитки меди внутри пористого железного образца при температуре 1120°C [140].

## 2 Материалы и методы

### 2.1 Материалы: подготовка плотных и пористых подложек железа, расплавы чистых серебра, меди и их смесей

Плотные железные подложки были изготовлены из слитка железа с содержанием железа 99,995 ат. % Fe. Используя электроэрозионный станок, слиток железа нарезали на пластинки толщиной 2 мм, из которых формировали подложки размером 12x12x2 мм. Подложки шлифовали с помощью шлифовальной бумаги с размером зерна от P600 P4000, затем полировали с использованием алмазной суспензии на фетре. Отполированные подложки отжигали в защитной атмосфере Ar +10 ат. % H<sub>2</sub>.

Пористые железные подложки были сформированы из порошка железа ОСЧ-6-2 (рисунок 31а) со средним размером частиц 5 мкм.

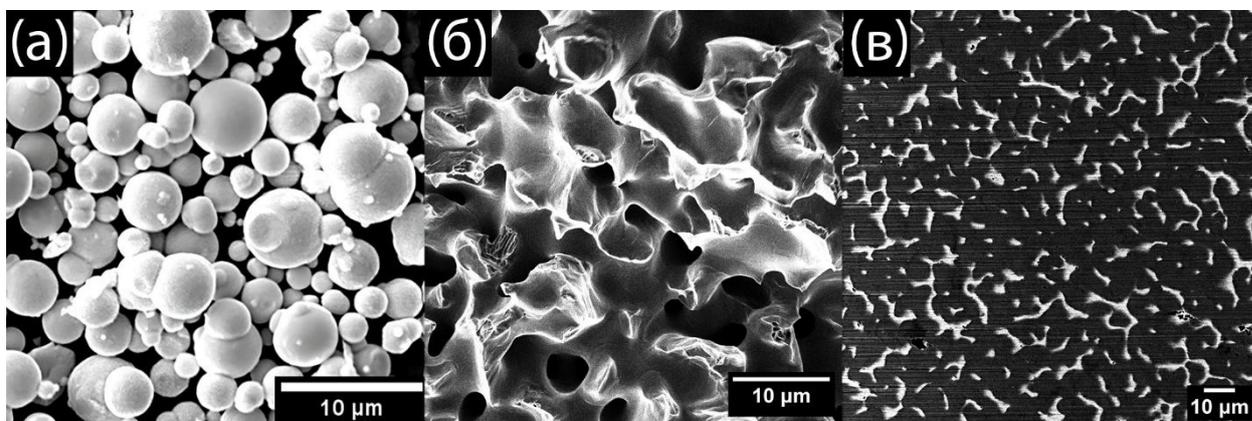


Рисунок 31 – СЭМ-изображения порошка железа, использованного для получения пористой подложки (а), поперечного шлифа пористого образца, полученного спеканием порошка в течение часа (б), поперечного шлифа пористого образца, пропитанного чистым серебром при температуре 1100°C

Порошок железа помещали в корундовый тигель, затем встряхивали и выравнивали. Второй тигель с плоским дном помещали сверху первого тигля коаксиально, чтобы придавить его. Для определения условий спекания (температура, время), необходимых для получения пористого железа с определенной пористостью, была проведена серия экспериментов при

различных температурах за разное время в восстановительной атмосфере, содержащей Ar + 10 ат. % H<sub>2</sub>. Первоначальная пористость образцов после отжига при температуре 800°C в течение одного часа составила более 50%, а объемная плотность - около 40% от плотности сплошного. Кривые спекания для этих образцов показаны на рисунке 32. Изменение пористости со временем пропорционально  $t^{1/2}$ , как показано на рисунке 32б. Этот показатель согласуется с кинетикой капиллярного спекания, которое происходит под действием сил поверхностного натяжения [141]. Температурная зависимость скорости изменения плотности при спекании  $dp/dt$  пропорциональна  $D_0 \cdot \exp(-E/kT)$  [142], построив зависимость начальной скорости спекания от температуры в координатах Аррениуса, определили энергию активации в диапазоне 700-900°C [143] (рисунок 32в). Было обнаружено, что она составляет 107 кДж/моль, что указывает на преобладание механизма поверхностной диффузии для массопереноса, хотя он является смешанным. Энергия активации объемной диффузии составляет около 240 кДж/моль [144], в то время как для самодиффузии по границам зерен в  $\alpha$ -Fe она составляет около 60 кДж/моль [145]. В результате для железного порошка, использованного в исследовании, были определены режимы спекания с целью получения пористого твердого вещества требуемой пористости.

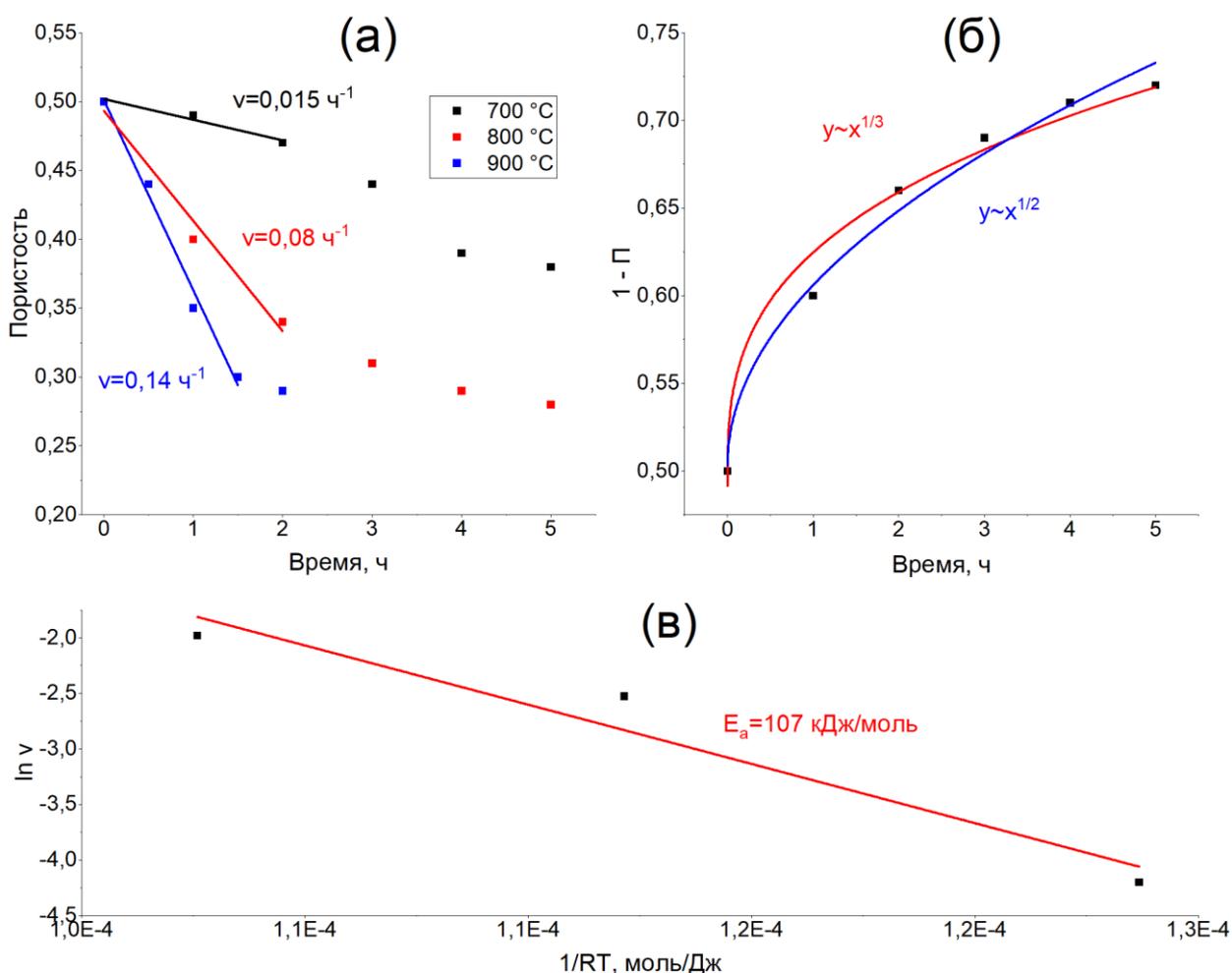


Рисунок 32 – (а) Кинетические зависимости пористости спеченных железных образцов, полученные при температурах 700, 800 и 900 °С; для каждой кривой определена скорость уменьшения пористости  $v$ ; (б) при 800 °С пористость обратно пропорциональна  $t^{1/2}$ , что соответствует диффузионному механизму; (в) было установлено, что энергия активации в диапазоне температур 700-900 °С составляет 107 кДж/моль [143]

Структуру пористого образца изучали с помощью методов сканирующей электронной микроскопии. Используя молоток, пористый образец был расколот, место скола было исследовано на СЭМ (рис. 31б). Спекание в течение 1 часа при температуре оказалось достаточно, чтобы образец из состояния, показанного на рисунке 31а, перешел в состояние, показанное на рисунке 31б.

Спеченные образцы одинаковой пористости  $50 \pm 2\%$  пропитывали расплавами системы Ag-Cu. Шлифы пропитанных образцов изображены на рисунке 31в.

## 2.2 Метод перенесенной капли для исследования смачивания и растекания

В отличие от метода сидящей капли, метод перенесенной капли подразумевает, что в исходном состоянии системы на поверхности твердой подложки отсутствует жидкость. Только в этом случае можно измерить кинетику растекания на начальной (кинетической) стадии. На этой стадии перенесенная капля жидкости на поверхности подложки имеет случайную асимметричную форму, как показано на рисунке 34а.

По мере перехода от кинетической стадии растекания к гидродинамической, когда контактный диаметр изменяется очень слабо, капля жидкости имеет симметричную форму. Когда профиль капли принимает симметричную форму, метод перенесенной капли переходит в метод сидящей капли. Таким образом метод перенесенной капли был использован для измерения кинетики растекания.

Для проведения высокотемпературной пропитки и смачивания была сконструирована установка [146,147], схема которой показана на рисунке 33. Она позволяет проводить эксперименты при температуре 2200°C, с помощью графитового нагревателя, в вакууме до  $10^{-3}$  Па, обеспечиваемом форвакуумным и диффузионным насосами. Измерение кинетики растекания осуществляется с помощью съемки эксперимента высокоскоростной камеры SSD CP70-2-M/C-1000, которая позволяет проводить съемку со скоростью до 20000 к/с. Контроль температуры был осуществлен с помощью термовизионной камеры Optris PI 1M, позволяющей вести съемку с частотой до 1000 к/с.

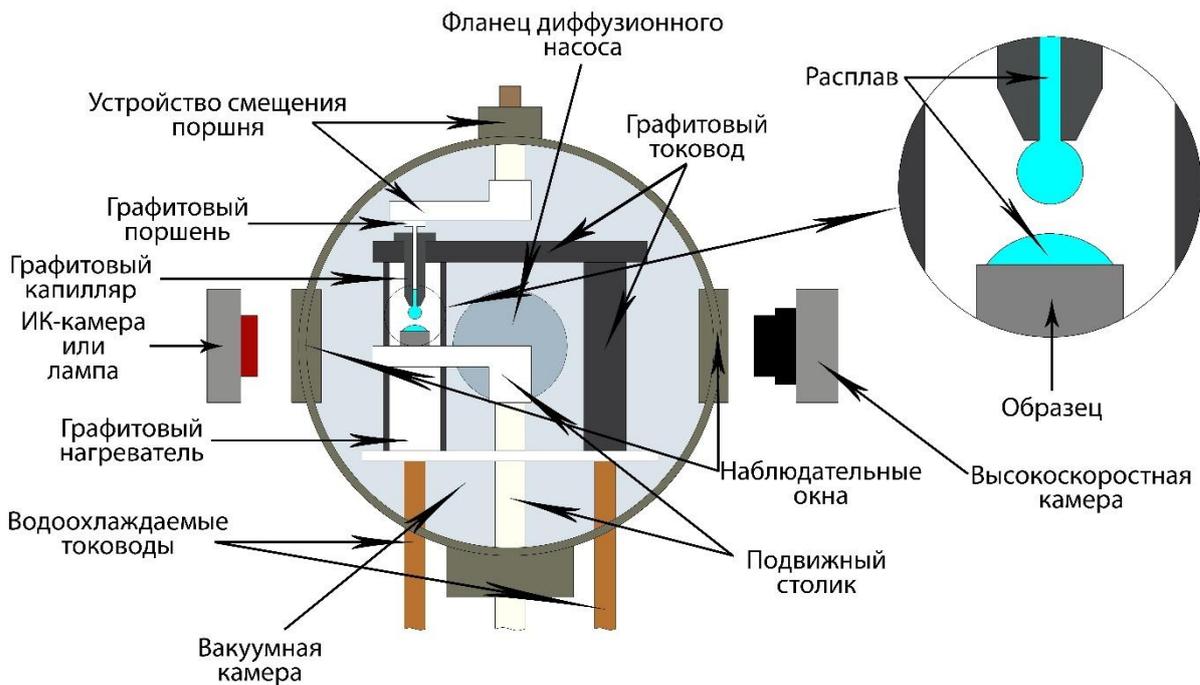


Рисунок 33 – Схема экспериментальной установки, позволяющей проводить прямые измерения по смачиванию и пропитке в различных системах при температуре до 2200°C в вакууме  $10^{-3}$  Па. Съемка эксперимента обеспечивается высокоскоростной (до 20000 к/с с разрешением 0,02 мм) и термовизионной (до 1000 к/с) камер

На полученных кадрах (рисунок 34) производятся ручные измерения контактных углов  $\theta_L$  и  $\theta_R$  и контактных диаметров  $d_c$  с помощью программного обеспечения ImageJ.



Рисунок 34 – 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)

После завершения кинетической стадии растекания капля жидкости на поверхности принимает симметричную форму (рисунок 34б). Описывая контур капли и ограничивая ее линией подложки с помощью ПО DropShape, получается изображение профиля капли, позволяющее автоматически рассчитать контактные углы и контактные диаметры.

### **2.3 Метод прямого измерения кинетики впитывания путем измерения объема капли конечного размера**

Как и при измерении кинетики растекания капля расплава переносится на поверхность пористого тела. Однако, в этом случае количественной характеристикой является объем капли. Его можно определить как тело вращения, сечением которого является профиль капли (рисунок 34б). В простом варианте измерение кинетики впитывания может быть сведено к скорости изменения объема на единицу площади поверхности. Однако для перехода к более фундаментальной величине – скорости движения фронта жидкости в поровом пространстве – необходимо принять форму, описывающую объем пропитанной области.

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 [148]:

$$a(t) = b(t) + \frac{d_c}{2} \quad (36)$$

где  $a$  – большая полуось сфероида, мм;

$b$  – малая полуось сфероида, мм.

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 поверхности пустоты пористой среды, что означает, что объем пропитываемой области в  $1/\Pi$  раз больше объема расплава. Таким образом, было введено понятие пористости подложки  $\Pi$ .

$$\frac{V_{drop}}{\Pi} = \frac{1}{2} V_{sph} = \frac{2}{3} \pi a^2 b \quad (37)$$

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

$$\frac{V_{drop}}{\Pi} = \frac{2}{3} \pi a^2 \left( a - \frac{d_c}{2} \right) = \frac{2}{3} \pi \left( a^3 - \frac{d_c}{2} a^2 \right) \quad (38)$$

В результате получается уравнение, которое имеет вид:

$$a^3 - \frac{d_c}{2} a^2 - \frac{3V_{drop}}{2\pi\Pi} = 0 \quad (39)$$

Таким образом, коэффициенты приведенного кубического уравнения  $x^3 + px^2 + qx + r = 0$  имеют следующий вид:

$$p = -\frac{d_c}{2}; \quad q = 0; \quad r = -\frac{3V_{drop}}{2\pi\Pi} \quad (40)$$

Используя тригонометрическую формулу Виета [149] для решения кубических уравнений, необходимо определить коэффициенты Q, R и S. Для этого уравнения коэффициент Q не зависит от времени и всегда положителен:

$$Q = \frac{(p)^2 - 3q}{9} = \frac{1}{9} \frac{d_c^2}{4} = \frac{d_c^2}{36} > 0 \quad (41)$$

Коэффициент R всегда отрицательный и может быть рассчитан следующим образом:

$$R = \frac{2p^3 - 9pq + 27r}{54} = \frac{2 \times \left(-\frac{d_c^3}{8}\right) + 27 \times \left(-\frac{3V_{drop}}{2\pi\Pi}\right)}{54} = -\left(\frac{d_c^3}{216} + \frac{3V_{drop}}{4\pi\Pi}\right) < 0 \quad (42)$$

Аналогично, коэффициент S:

$$\begin{aligned} S = Q^3 - R^2 &= \frac{d_c^6}{36^3} - \frac{d_c^6}{216^2} - 2 \times \frac{3V_{drop}}{4\pi p} \times \frac{d_c^3}{216} - \frac{9V_{drop}^2}{16\pi^2\Pi^2} = \\ &= -\left(\frac{d_c^3 V_{drop}}{144\pi\Pi} + \frac{9V_{drop}^2}{16\pi^2\Pi^2}\right) < 0 \end{aligned} \quad (43)$$

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

$$\varphi = \frac{1}{3} \text{Arch}\left(\frac{|R|}{\sqrt{Q^3}}\right) \quad (44)$$

Корни этого уравнения следующие:

$$a_1 = -2 \text{sgn}(R) \sqrt{Q} \text{ch}(\varphi) - \frac{p}{3} \quad (45)$$

$$a_{2,3} = \text{sgn}(R) \sqrt{Q} \text{ch}(\varphi) - \frac{p}{3} \pm i\sqrt{3} \sqrt{Q} \text{sh}(\varphi) \quad (46)$$

Решение этого уравнения всегда состоит из одного действительного корня (уравнение 45) и двух комплексных корней (уравнение 46). 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  $p$  в уравнение 10, получаем:

$$a = \frac{d_c}{3} ch(\varphi) + \frac{d_c}{6} \quad (47)$$

Результатом обработки экспериментов по пропитке является зависимость объема расплава от времени  $V_{\text{drop}}(t)$ . 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 39, решением которого (уравнение 45) является величина полуоси сфероида.

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

## **2.4 Сканирующая электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ в области поверхностей смачивания**

В основе аналитических возможностей сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) лежит регистрация разнообразных сигналов, возникающих при взаимодействии сфокусированного пучка электронов с веществом исследуемого образца. Область генерации этих сигналов (рисунок 35),

известная как зона возбуждения, является источником информации о морфологии, составе и других свойствах материала.



Рисунок 35 – Типы сигналов и область их генерации при взаимодействии электронного зонда с образцом [150]

Наиболее распространенными являются методы, основанные на детектировании вторичных электронов (ВЭ) и обратно отраженных электронов (ООЭ). Детектирование ВЭ обеспечивает получение изображений с высокой топографической контрастностью, что позволяет изучать рельеф поверхности. Сигнал ООЭ, в свою очередь, сильно зависит от атомного номера элементов, входящих в состав образца, и используется для анализа фазового и компонентного состава.

Для качественного и количественного элементного анализа применяется рентгеноспектральный микроанализ. Он основан на регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего при ионизации внутренних электронных оболочек атомов образца. В практике СЭМ-анализа используются два основных типа спектрометров: 1) энергодисперсионные спектрометры, позволяющие проводить

одновременную регистрацию излучения от всех элементов, начиная с бериллия, и обеспечивающие высокую скорость анализа; 2) волнодисперсионные спектрометры, отличающиеся более высоким спектральным разрешением и низким пределом обнаружения, что делает их предпочтительными для точного количественного анализа и разделения близлежащих пиков.

В данной работе исследования образцов были проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 Compact (рисунок 36) с энергодисперсионным спектрометром.



Рисунок 36 – Сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3 Compact

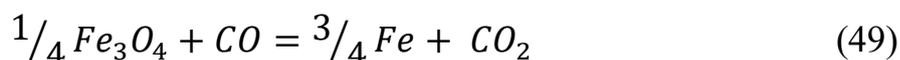
## 2.5 Оценка состава поверхности железных подложек

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.

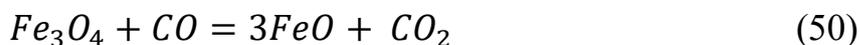
При температурах выше  $380^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  уже полностью восстанавливается до Fe [151]. Кроме того, при температурах до  $570^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается непосредственно до Fe, в то время как при температуре выше  $570^\circ\text{C}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$  восстанавливается по следующей схеме [152,153]:



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 52 включает общее давление, можно определить равновесные фазы при различных

давлениях. Используя температурные зависимости для энергии Гиббса для реакций 49-52 [154], были рассчитаны константы равновесия и построена диаграмма равновесия системы Fe-C-O, показанная на рисунке 37. Решение уравнений 50-52 дает точку  $T \approx 845$  К и  $P \approx 0,05$  атм, при которой могут сосуществовать 5 фаз ( $Fe_3O_4$ , FeO, Fe, C и газ CO/CO<sub>2</sub>).

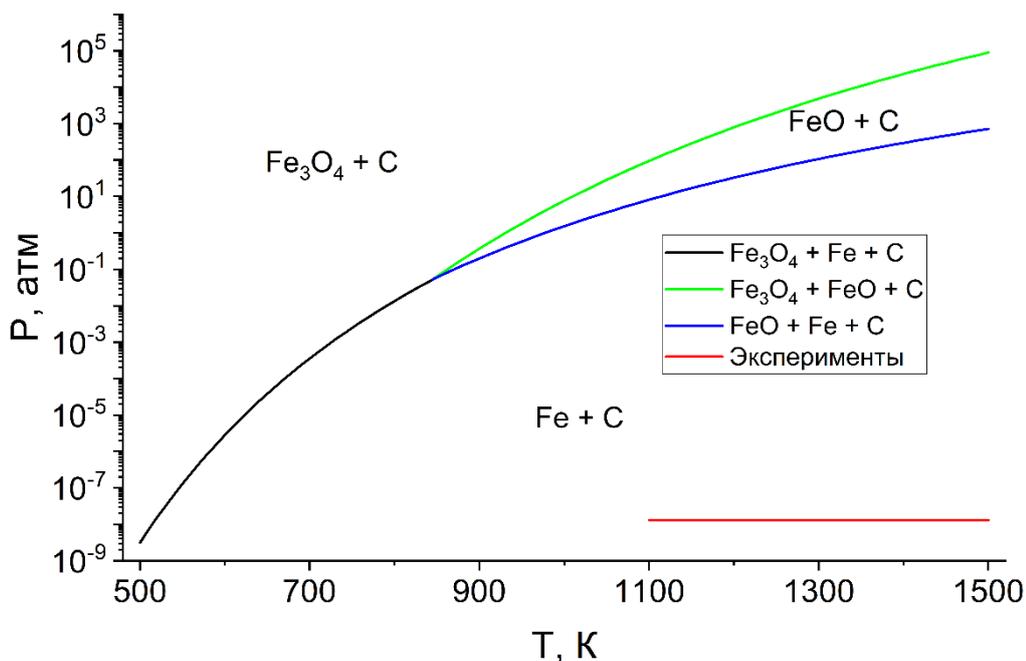


Рисунок 37 – Диаграмма равновесия Fe-C-O. Линии на диаграмме соответствуют равновесию между газовой фазой и тремя конденсированными фазами: черная - для равновесия  $Fe_3O_4$ -Fe-C, синяя - для равновесия FeO-Fe-C и зеленая - для  $Fe_3O_4$ -FeO-C.

Учитывая, что эксперименты были проведены при давлении  $10^{-3}$  Па ( $10^{-8}$  атм) и температурном диапазоне 900-1260°C (красная линия на рисунке 37), можно сделать вывод, что состав поверхности железных образцов соответствовал чистому железу.

## 2.6 Оценка скорости испарения жидких расплавов

Максимальная скорость испарения чистого жидкого металла,  $\omega_{max}$ , может быть оценена с помощью уравнения Герца-Кнудсена [155]:

$$\omega_{max} = \alpha p^0 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (53)$$

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 7 приведены расчеты для оценки максимальной скорости испарения.

Таблица 7. 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> | $t_{exp}$ , с | $m_{loss}$ , г      | $m_{drop}$ , г | $m_{loss}/m_{drop}$ , % |
|----|------------|--------------|---------------|---|-----------------------|---------------|---------------------|----------------|-------------------------|
| Cu | 0,95[156]  | 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[157]    | 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>;

$t_{exp}$  – длительность эксперимента, с;

$m_{loss}$  – масса испарившейся жидкости, г;

$m_{drop}$  – 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. В работе [157], 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%.

### 3 Результаты и обсуждение

#### 3.1 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 38 показаны стадии типичного эксперимента по смачиванию на примере растекания расплава  $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$  по железной подложке.

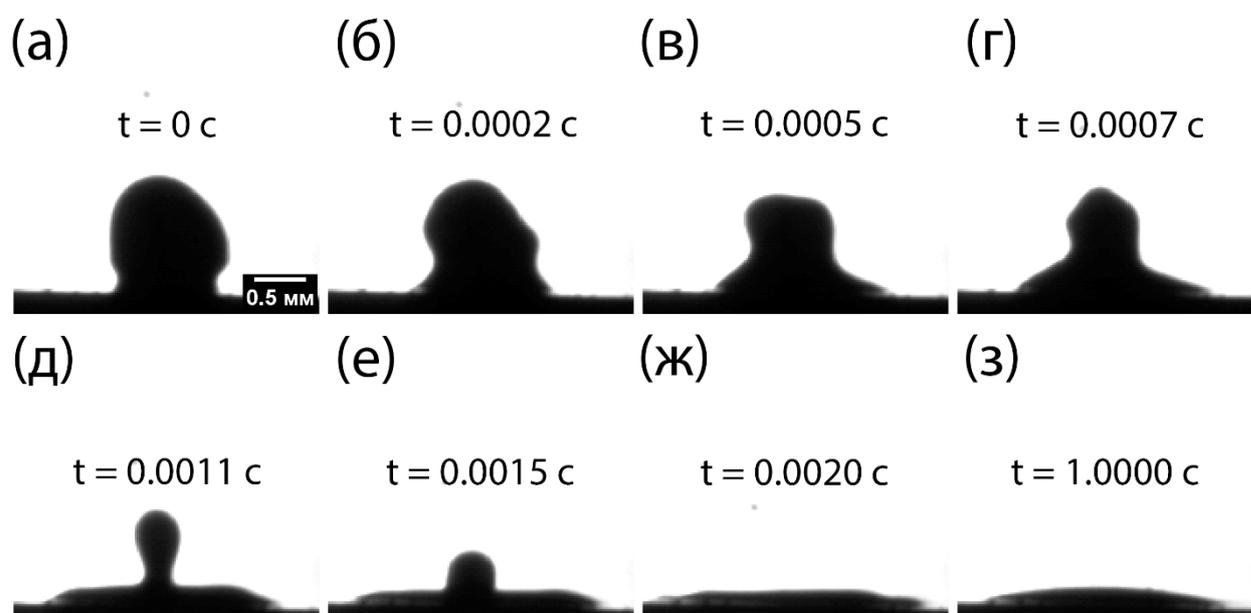
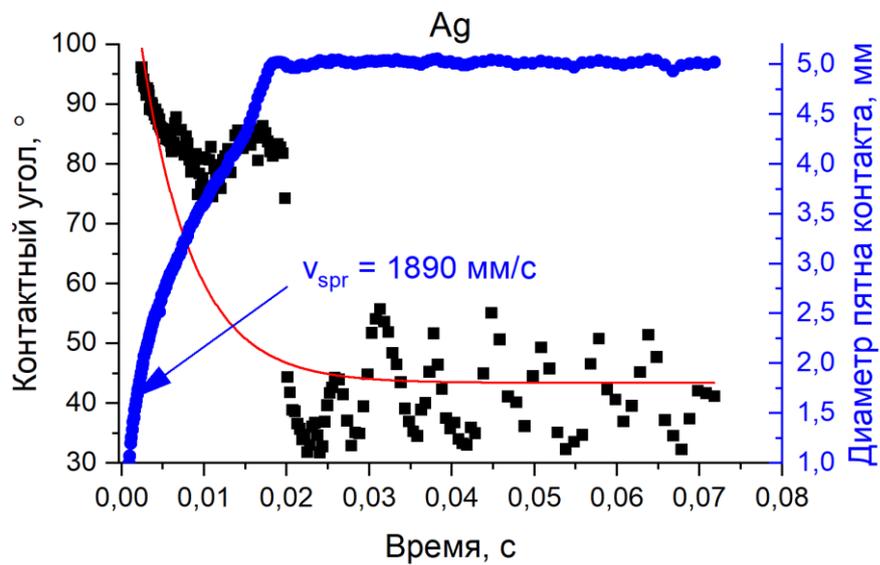


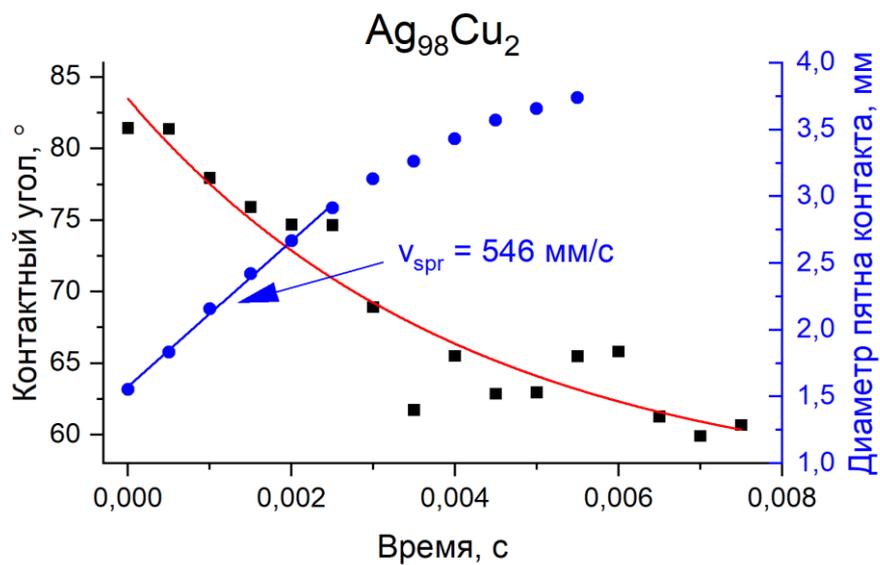
Рисунок 38 – Растекание расплава  $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{80}$  по железной подложке при температуре  $960^\circ\text{C}$ . Нулевой момент времени (а) соответствует первому кадру с касанием расплава с подложкой. На кадрах (б)-(ж) капля расплава имеет случайную форму. После установления равновесия капля расплава принимает равновесную (лапласову) форму (з)

На каждом фото были определены средний угол смачивания и диаметр пятна контакта, как это описано в секции «Материалы и методы». При растекании контактные углы слева и справа зачастую неравны, поэтому в качестве контактного угла при растекании было использовано среднее значение.

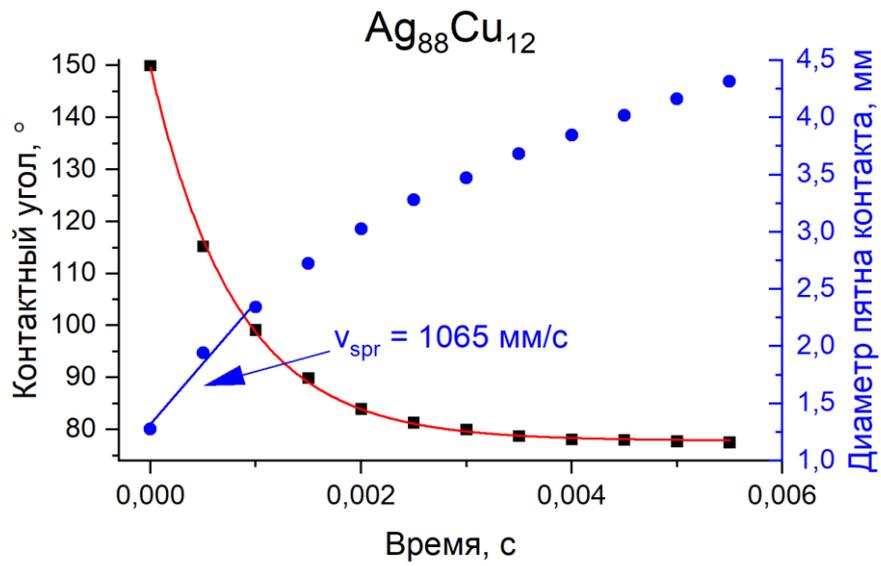
Сравнение кинетических зависимостей контактного угла и диаметра пятна контакта для разных составов расплавов было проведено при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$  (рисунок 39). После установления механического равновесия (через 3-5 с после начала эксперимента), когда контактный диаметр практически не изменяется, были измерены контактные углы (рисунок 40). Значения таких контактных углов превосходят значения, которые можно получить при достижении термодинамического равновесия, так как достижение термодинамического равновесия требует времени порядка единиц часов.



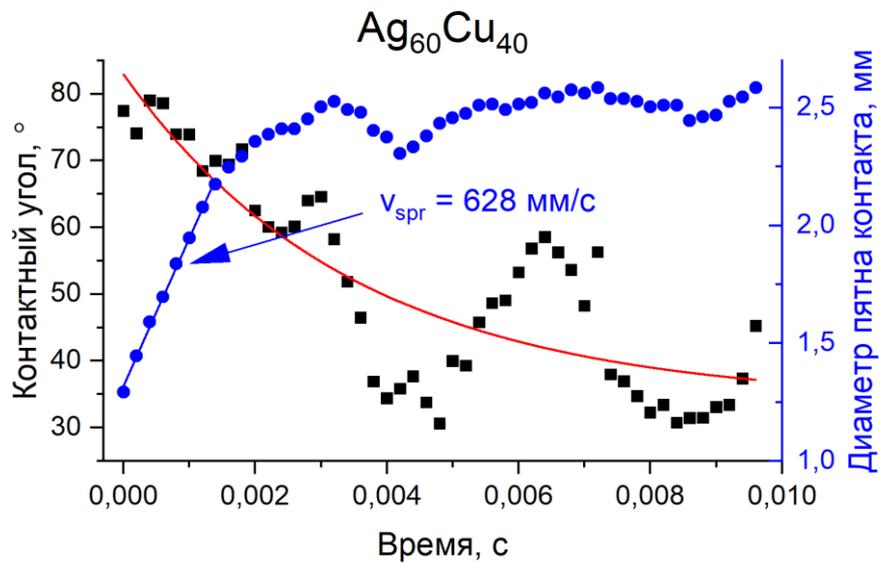
(a)



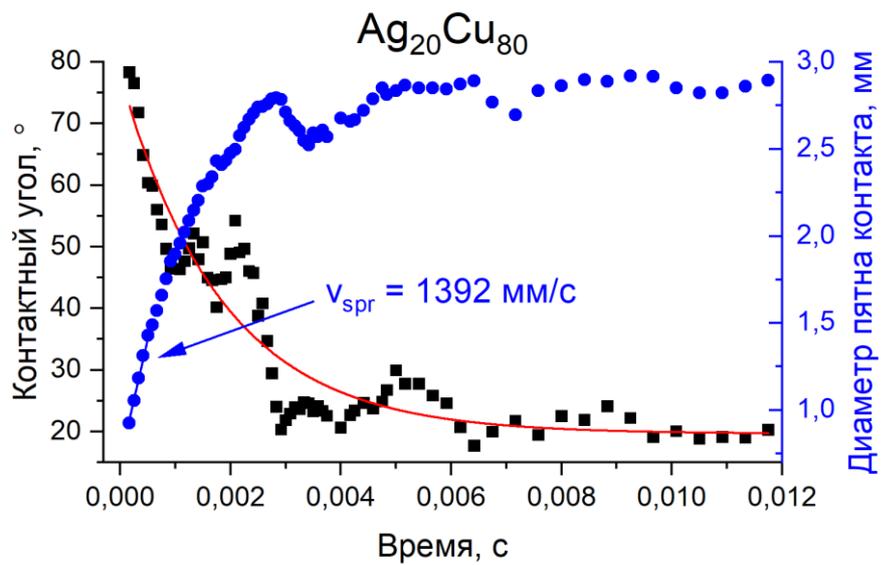
(б)



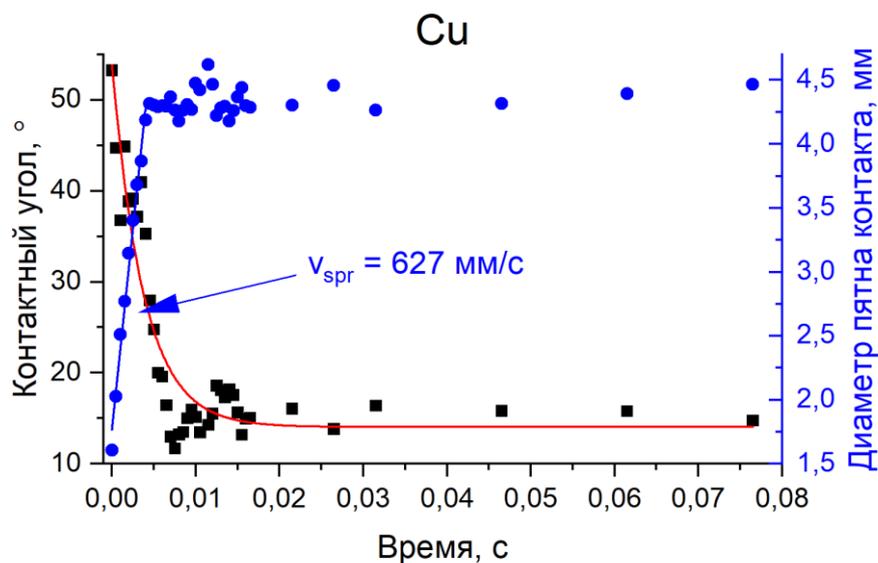
(В)



(Г)



(Д)



(e)

Рисунок 39 – 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°С. Скорость растекания определена как тангенс угла наклона начальной части кинетической зависимости диаметра пятна контакта

Кинетические зависимости, полученные при разных температурах для всех составов расплавов приведены в приложении А.

Кинетическую зависимость контактного угла можно описать уравнением 54:

$$y = y_0 + A \cdot \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\} \quad (54)$$

где  $y$  – значение контактного угла в момент времени  $t$ , °;

$y_0$  – значение контактного угла после установления механического равновесия, °;

$A$  – разница между значением контактного угла в начальный момент времени и после установления механического равновесия, °;

$\tau$  – время релаксации (установления) контактного угла, с.

Время установления контактного угла (время от начала растекания до начала осцилляций около некоторого значения контактного) при перенесении капли расплава из капилляра, расположенного на некоторой постоянной высоте над подложкой, не зависит от температуры и состава и составляет  $10 \pm 2$  мс. Время установления контактного угла хорошо согласуется со временем установления в метал-металлических системах, которое составляет 10-100 мс [34].

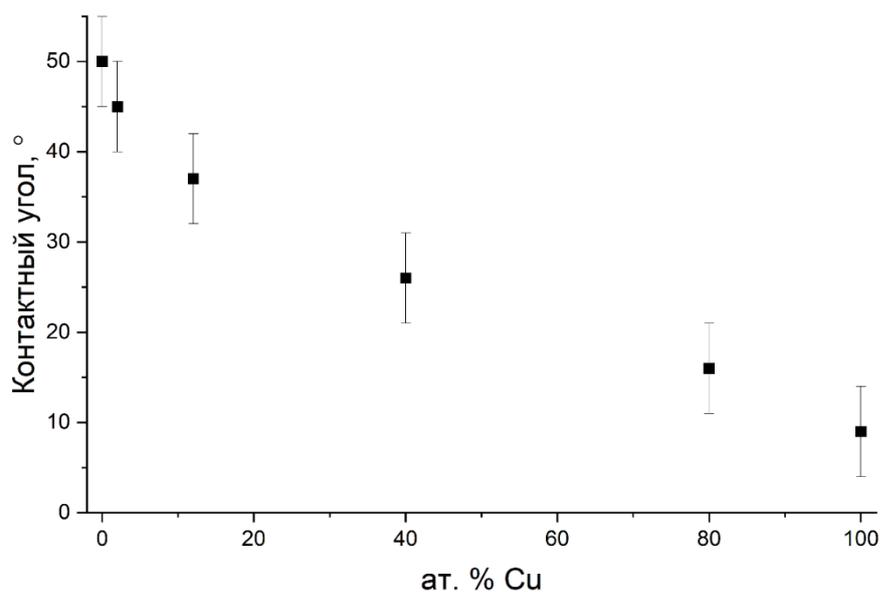
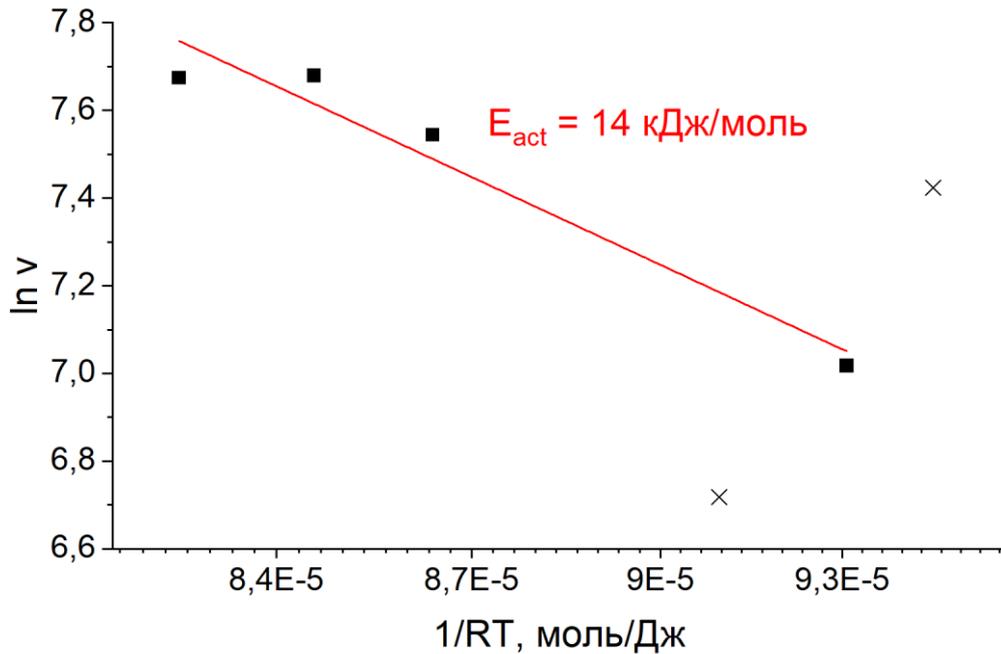


Рисунок 40 – Концентрационная зависимость контактного угла, измеренного после установления механического равновесия на сплошной подложке при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$

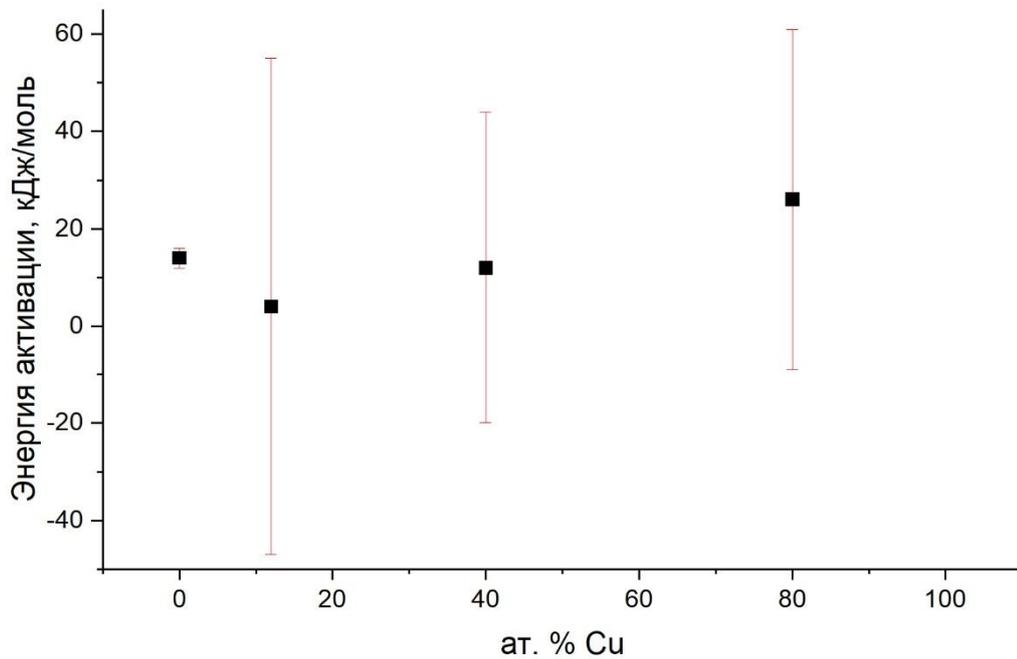
Установившиеся значения контактных углов для расплавов, состоящих из чистого серебра и чистой меди, составили  $50^\circ$  и  $9^\circ$ , соответственно. Данные значения хорошо согласуются как с литературными данными для чистого серебра на поверхности железа  $45\text{-}62^\circ$  [133], так и со значениями для чистой меди на поверхности железа  $0\text{-}10^\circ$  [134].

Энергия активации  $E_{\text{act}}$  растекания была определена из графиков зависимости  $\ln(v_{\text{spr}})$  от  $1/RT$  (рисунок 41а), где  $v_{\text{spr}}$  – 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 41б. Значения энергии активации находятся в пределах 10-30 кДж/моль, что сравнимо с погрешностью определения энергии активации в такого рода экспериментах [48,158,159].



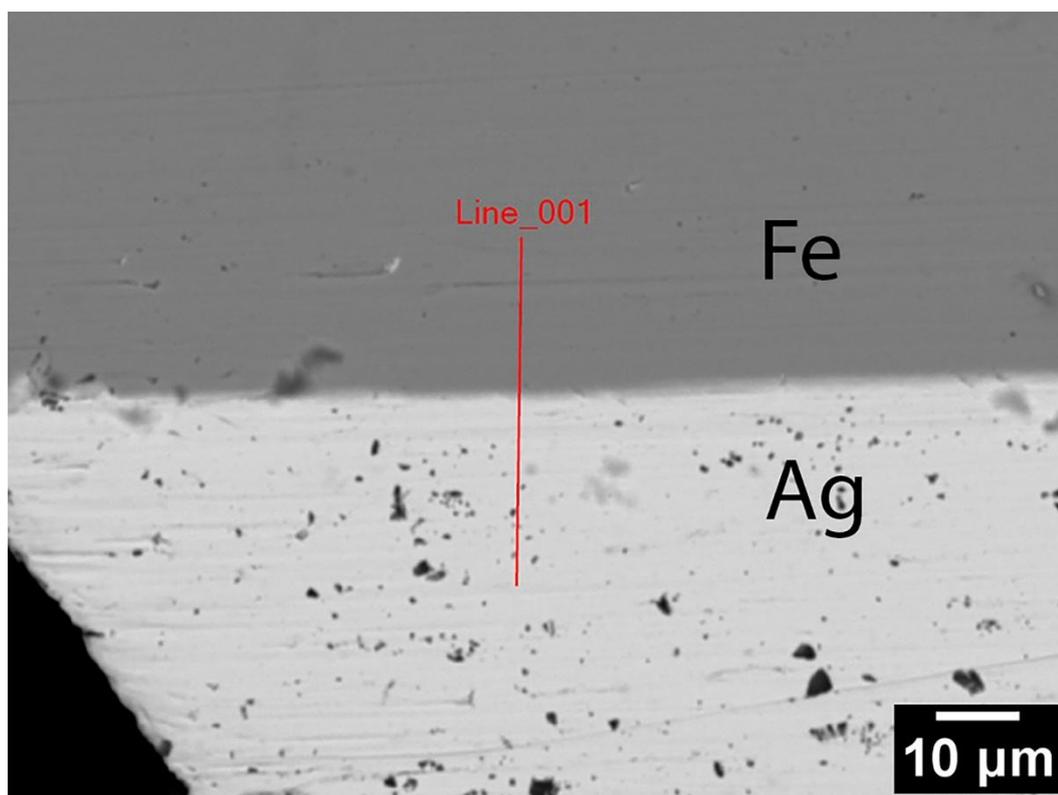
(а)



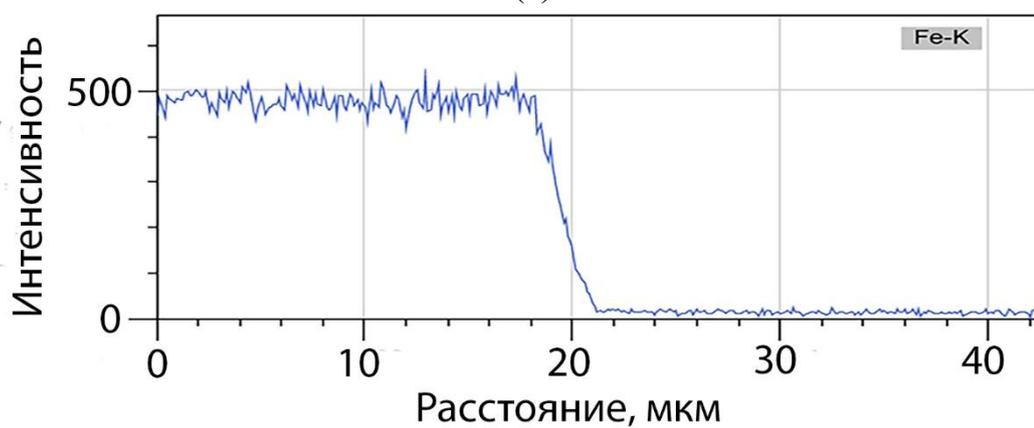
(б)

Рисунок 41 – 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)

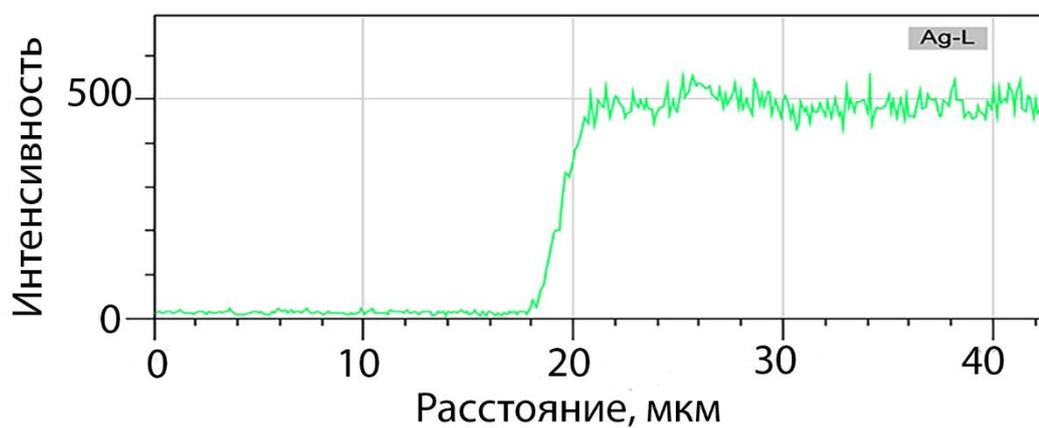
Микроструктурные исследования поперечных шлифов показали, что смачивание чистым серебром при максимальной температуре эксперимента не приводит к растворению железа в расплаве серебра (рисунок 42). Однако при смачивании медью микрорентгеноспектральный анализ показал, что происходит растворение железа в жидкой меди (рисунок 43).



(a)

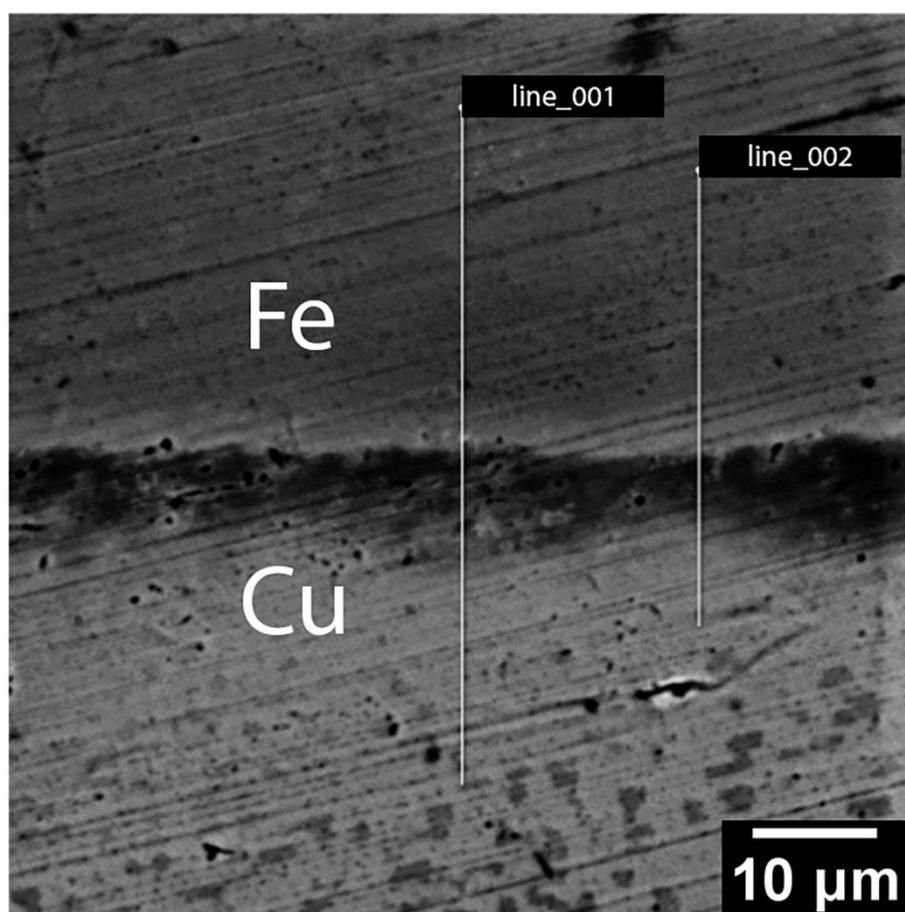


(б)



(в)

Рисунок 42 – СЭМ изображения поперечного шлифа железной подложки, смоченной серебром при температуре 1150°C (а); интенсивности Fe (б) и Ag (в), полученные при микрорентгеноспектральном анализе по линии



(а)

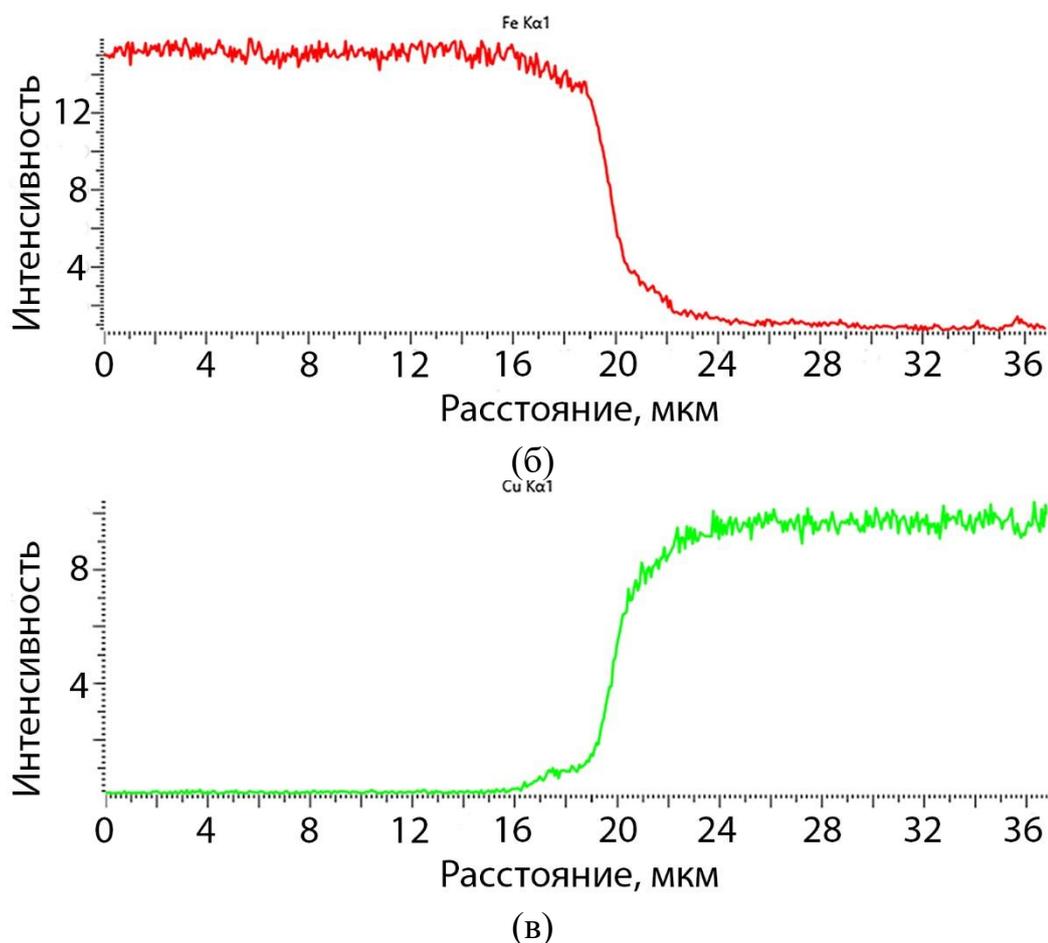


Рисунок 43 – СЭМ изображения поперечного шлифа железной подложки, смоченной медью при температуре 1220°C (а); интенсивности Fe (б) и Cu (в), полученные при микрорентгеноспектральном анализе по линии

Однако следует заметить, что анализируемые в данной работе кинетические зависимости растекания получены за время, не превышающее 100 мс. В работе [160] было показано, что насыщение расплава меди железом происходит за 10 с (рисунок 44). Также, было установлено [137], что кинетика растекания насыщенного железом расплава меди до 3 вес. % Fe по поверхности чистого железа, как и кинетика растекания чистой меди по железной подложке, содержащей 8 вес. % Cu не отличаются от кинетики растекания чистой меди по чистому железу. При этом скорость растекания на начальной стадии при температуре 1100°C составила 35 см/с, что совпадает со скоростью, полученной в данной работе 31,4 см/с (на рисунке 39е показана скорость 628 мм/с, однако это скорость изменения диаметра, то есть удвоенное значение средней скорости). Скорость растекания чистого серебра по

поверхности железной подложки (945 мм/с) хорошо коррелирует со значением при растекании в неактивных системах (1 м/с) [34].

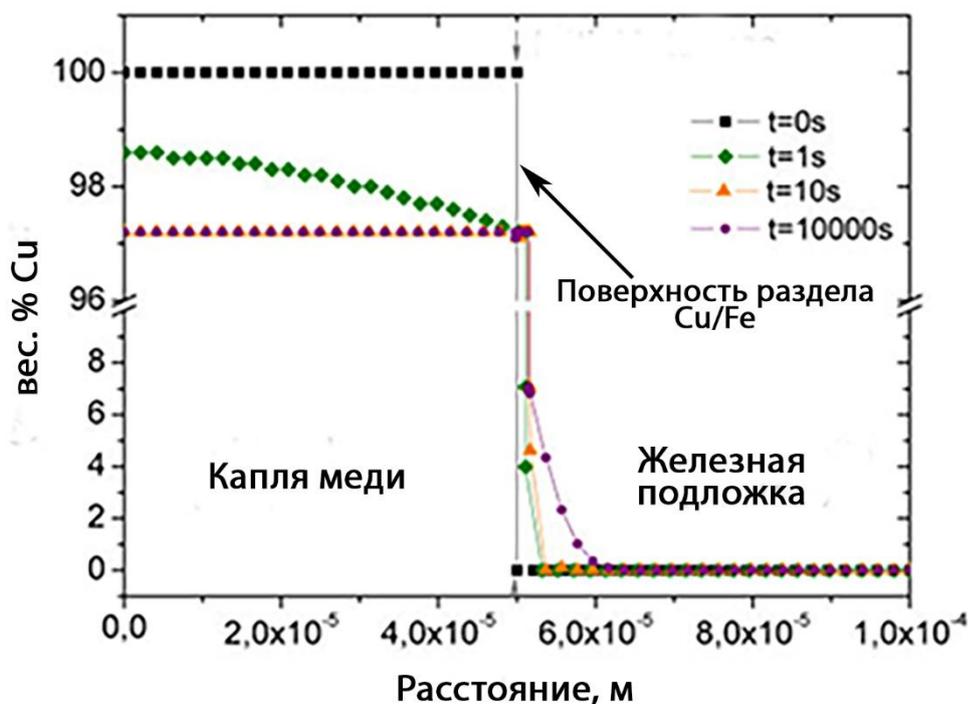


Рисунок 44 – Моделирование капли меди на поверхности железной подложки при температуре при температуре 1087°C. Полное насыщение расплава меди железом при данной температуре наступает за 10 с [160].

### 3.2 Модели и механизмы растекания расплавов Ag-Cu по поверхности Fe

В метал-металлических системах наблюдается хорошая смачиваемость вне зависимости от наличия или отсутствия реакции, например, растворения или образования интерметаллидов, поскольку во всех случаях образуется металлическая связь. Однако поверхность большинства металлов обычно содержит примеси или покрыта оксидной пленкой. Это приводит к отклонениям от состояния, когда перемещение тройной линии может быть связано только с механизмом удаления оксидной пленки с поверхности подложки. Межфазная реакция, как косвенный механизм, влияющий на удаление оксидной пленки, непосредственно не влияет на смачиваемость,

однако сильно влияет на кинетику растекания. На рисунке 45 приведены временные зависимости контактных углов при растекании расплава меди по подложке из вольфрама при температуре 1100°C. Из этих графиков видно, что зависимость как для чистого расплава меди, так и для окисленного расплава описывается кривой экспоненциального спада (уравнение 53). Однако время установления контактного угла отличается на два порядка. Таким образом, для установления режима растекания недостаточно описать кинетическую кривую, поскольку экспоненциальный спад характерен как для систем, в которых растекание лимитируется химической реакцией, так и при растекании в инерциальном режиме.

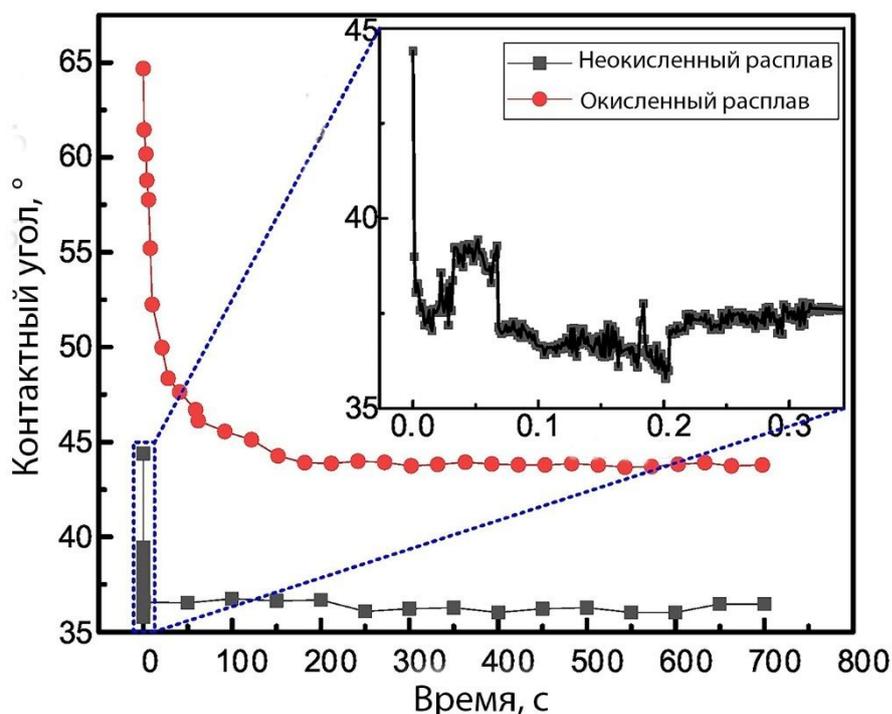


Рисунок 45 – Сравнение растекания чистого расплава меди и окисленного расплава меди по поверхности вольфрама при температуре 1100°C [161]

Процесс самопроизвольного растекания расплава по подложке включает начальную инерционную стадию, определяемую балансом капиллярных сил, инерции и вязкой диссипации. Для жидких металлов с низкой вязкостью характерная скорость движения тройной линии на этой стадии составляет

порядка 1 м/с, а установление инерционного равновесия происходит за времена 10-100 мс.

При изучении кинетики растекания необходимо учитывать влияние на межфазное натяжение ряда факторов. К ним относятся: самопроизвольное удаление оксидных плёнок с поверхности расплава или подложки в условиях вакуума либо восстановительной атмосферы, а также возможное осаждение отдельных фаз на границе раздела твёрдое тело–жидкость. Возникающие вследствие этих процессов изменения поверхностного и межфазного натяжения существенно влияют на кажущуюся динамику растекания. Однако базовые механизмы, управляющие этими изменениями, зачастую принципиально отличаются от макроскопической кинетики растекания и могут ей не соответствовать, что осложняет построение точных динамических моделей.

В качестве примера можно рассмотреть механизм смачивания, связанный с адсорбцией поверхностно-активных веществ (ПАВ) на межфазной границе. Хотя сам процесс адсорбции обычно протекает быстро, достигая насыщения менее чем за 1 с, наблюдаемая кинетика растекания может лимитироваться более медленными стадиями. Такими лимитирующими стадиями могут быть: скорость подвода ПАВ к границе раздела за счёт диффузии или иные кинетические ограничения. Кажущаяся динамика растекания в таком случае будет определяться не скоростью адсорбции, а скоростью диффузионного подвода активного элемента.

Таким образом, для корректного описания и моделирования высокотемпературного растекания необходимо систематическое обобщение экспериментальных данных с целью выявления общих закономерностей, устанавливающих связь между фундаментальными механизмами изменения межфазного натяжения и результирующей макроскопической динамикой движения тройной линии. В связи с чем в работе [161] были проанализированы модели растекания, лимитируемые химической реакцией, диффузией, движением жидкости в области тройной линии (молекулярно-кинетическая

теория) и гидродинамическими характеристиками. В результате был построен график зависимости  $\cos \theta_e - \cos \theta_d$  от скорости растекания  $v$  (рисунок 46), а также рассчитаны характерные энергии активации  $\Delta G_w$  данных процессов

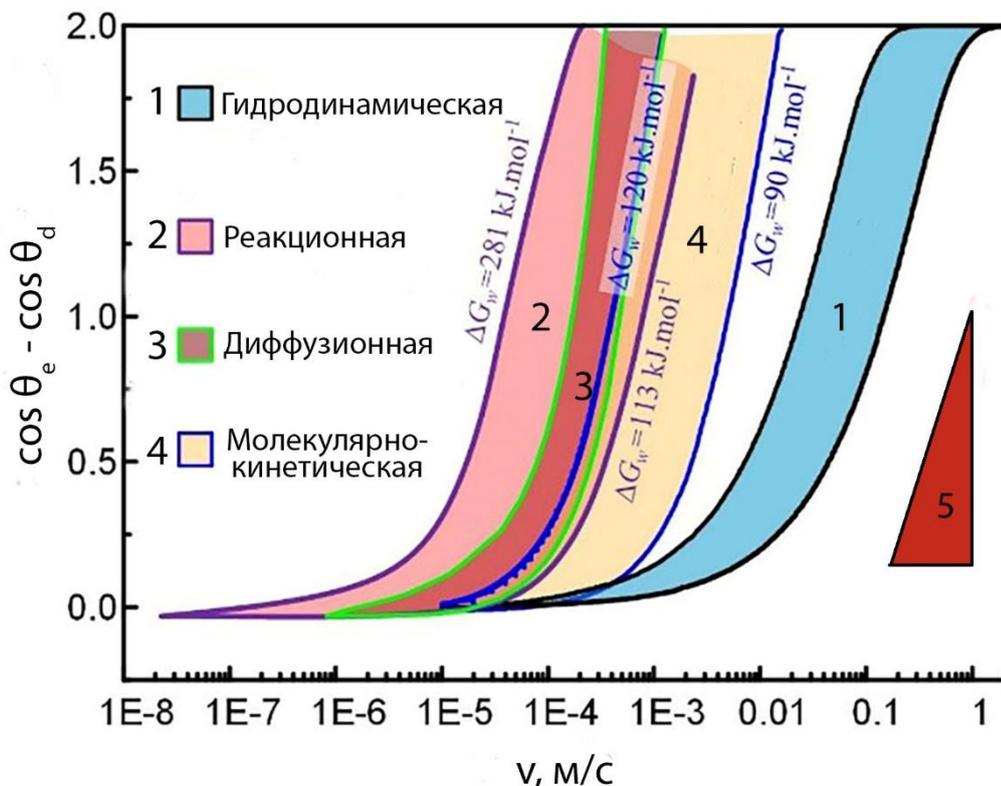
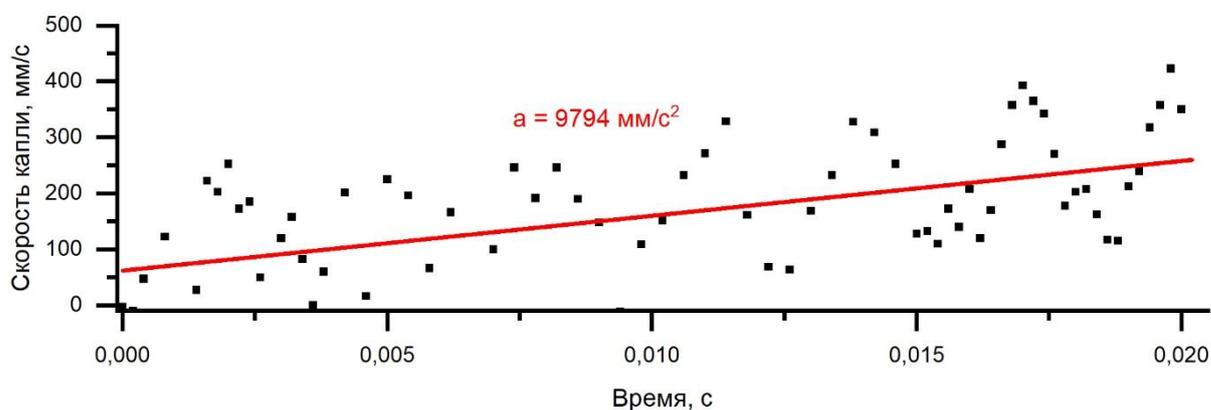


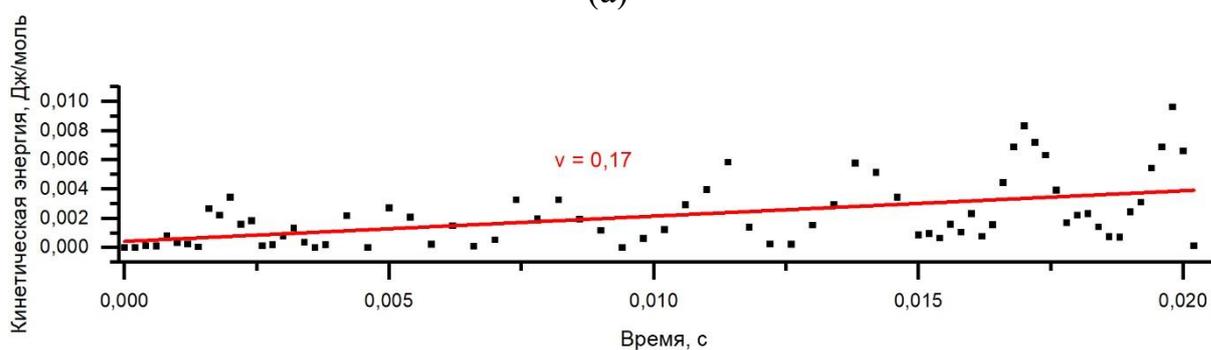
Рисунок 46 – Определение режима растекания, лимитируемого моделью: 1 – гидродинамической, 2 – реакционной, 3 – диффузионной, 4 – молекулярно-кинетической. Точки из экспериментов с растеканием расплавов системы Ag-Cu по поверхности литого железа укладываются в область 5 [161].

Сравнивая данные, полученные в результате растекания расплавов системы Ag-Cu по поверхности литого железа, можно сделать вывод, что оно происходит существенно быстрее чем в гидродинамическом режиме. Гидродинамическая модель в основном применима к системам, где растекание зависит от вязкости жидкости. В системах же с низким значением вязкости (порядка 1 мПа·с), к которым относятся расплавы металлов, на начальной стадии можно наблюдать инерционное растекание. Рассчитанные энергии активации растекания для всех составов расплавов, которые составляют 10-30 кДж/моль, указывают на гидродинамический механизм растекания, так как равны энергии активации вязкого течения данных расплавов.

Разницу в скорости растекания можно объяснить наличием дополнительной кинетической энергии, которую капля расплава приобретает при падении с небольшой высоты. На основе высокоскоростной визуализации падения капля расплава было определено приблизительное положение центра капли как пересечение ее высоты и ширины. Этот центр был нанесен на график, показывающий положение центра масс капли от времени, и дифференцирован. В результате были получены значения скорости капли (рисунок 47а) и ее кинетической энергии, приведенные к количеству вещества (рисунок 47б). Из графика видно, что до контакта с подложкой скорость падения капля составляла приблизительно 0,3 м/с.



(а)



(б)

Рисунок 47 – Скорость падения капли до достижения поверхности (а) и величина ее кинетической энергии (б). До контакта скорость капли составляет приблизительно 0,3 м/с, а ее кинетическая энергия - 0,004 Дж/моль. Колебательный характер кривых отражает колебания капли во время ее падения.

Сопоставляя данные, полученные по характерным значениям скорости растекания, времени растекания, времени установления контактного угла и энергии активации данного процесса, можно заключить, что растекание расплавов системы Ag-Cu по поверхности плотного железа происходит в смешанном инерционно-гидродинамическом режиме.

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

Согласно работам [162–169], концентрационная зависимость поверхностного натяжения и вязкости системы Ag-Cu при 1100°C описываются кривыми на рисунке 48.

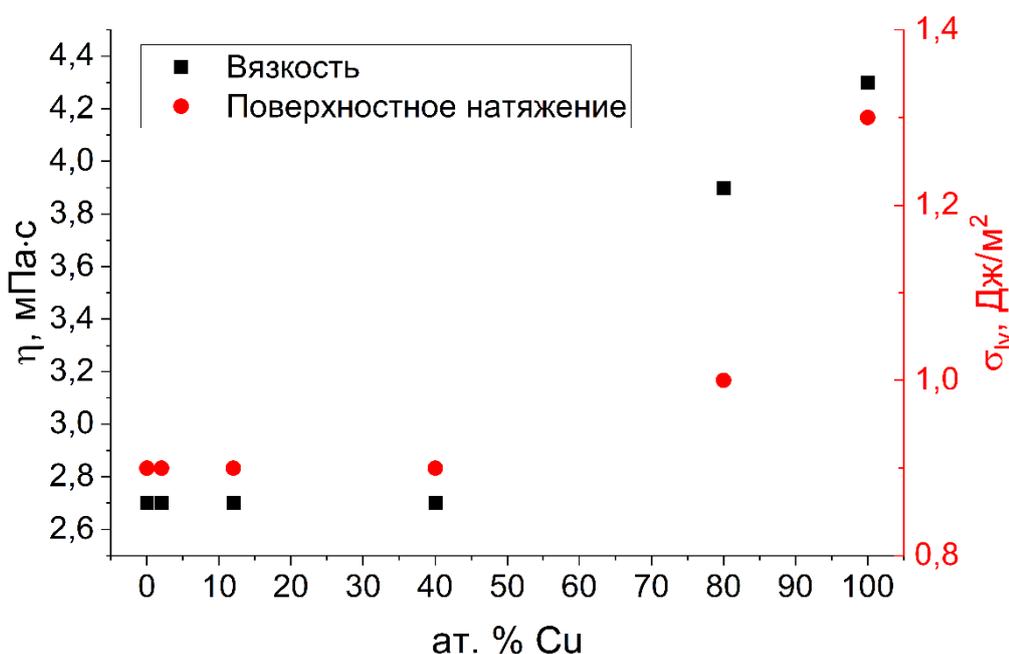


Рисунок 48 - Зависимость вязкости  $\eta$  [162–165] и поверхностного натяжения  $\sigma_{lv}$  [166–169] расплавов Ag-Cu от состава при 1100°C.

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 [170]. Используя уравнение Батлера [171], можно рассчитать значение поверхностного натяжения бинарного расплава  $\sigma_{lv}$  через известные величины:

$$\sigma_{lv,i} = \sigma_{lv,i}^0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta V_i^E}{V_i^0}\right)^{2/3} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \frac{X_{lv,i}}{X_i} + \frac{\beta \Delta G_{lv,i}^E - \Delta G_i^E}{\omega_i} \quad (55)$$

где  $\sigma_{lv,i}^0$  – поверхностное натяжение чистого жидкого компонента  $i$ , Дж/м<sup>2</sup>;

$\sigma_{lv,i}$  – 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 [163,170,172].

Избыточная парциальная молярная энергия Гиббса компонента  $\Delta G_i^E$  описывается полиномом Редлиха-Кистера [173]:

$$\Delta G_i^E = X_i(1 - X_i) \cdot \sum_{j=0} L_j(1 - 2X_i)^j \quad (56)$$

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

Избыточную парциальную энергию Гиббса компонентов расплава Ag-Cu удобно записать через концентрацию меди  $X_{Cu}$  [170]:

$$\Delta G_{Ag}^E = X_{Cu}^2 (L_0 + L_1(3 - 4X_{Cu})) \quad (57)$$

$$\Delta G_{Cu}^E = (1 - X_{Cu})^2 (L_0 + L_1(1 - 4X_{Cu})) \quad (58)$$

Значения  $\Delta G_{sl,i}^E$  можно рассчитать, заменив объемную концентрацию меди  $X_{Cu}$  в уравнениях 57-58 на поверхностную концентрацию меди  $X_{lv,Cu}$ .

Парциальная молярная площадь поверхности компонента  $i$  рассчитывается как:

$$\omega_i = fV_i^{2/3}N_{Av}^{1/3} \quad (59)$$

где  $f$  – коэффициент, равный 1,000...1,091 [163,170,172];

$V_i$  – 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 [163], откуда  $\Delta V_i^E = 0$ . Учитывая, что при равновесии  $\sigma_{lv,Ag} = \sigma_{lv,Cu}$  уравнение 55 можно записать:

$$\begin{aligned} \sigma_{lv,Ag} &= \sigma_{lv,Ag}^0 + \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{lv,Cu}}{1-X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{lv,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} = \\ &= \sigma_{lv,Cu}^0 + \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{lv,Cu}}{Cu} + \frac{\beta \Delta G_{lv,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} = \sigma_{lv,Cu} \end{aligned} \quad (60)$$

Решая уравнение 60 с использованием данных из таблицы 8, можно построить зависимость концентрации меди на поверхности жидкость/газ от объемной концентрации меди в расплаве, показанную на рисунке 49.

Таблица 8. Параметры расплава Ag-Cu при температуре 1100°C

| Параметр           | Значение | Размерность           | Источник      |
|--------------------|----------|-----------------------|---------------|
| $V_{Ag}^0$         | 10,8     | см <sup>3</sup> /моль | [163]         |
| $V_{Cu}^0$         | 8,1      | см <sup>3</sup> /моль | [163]         |
| $\sigma_{lv,Ag}^0$ | 0,89     | Дж/м <sup>2</sup>     | [163]         |
| $\sigma_{lv,Cu}^0$ | 1,30     | Дж/м <sup>2</sup>     | [163]         |
| $\theta_{Ag}^0$    | 50       | °                     | Данная работа |
| $\theta_{Cu}^0$    | 9        | °                     | Данная работа |
| $L_0$              | 21600    | Дж/моль               | [174,175]     |
| $L_1$              | -4200    | Дж/моль               | [174,175]     |

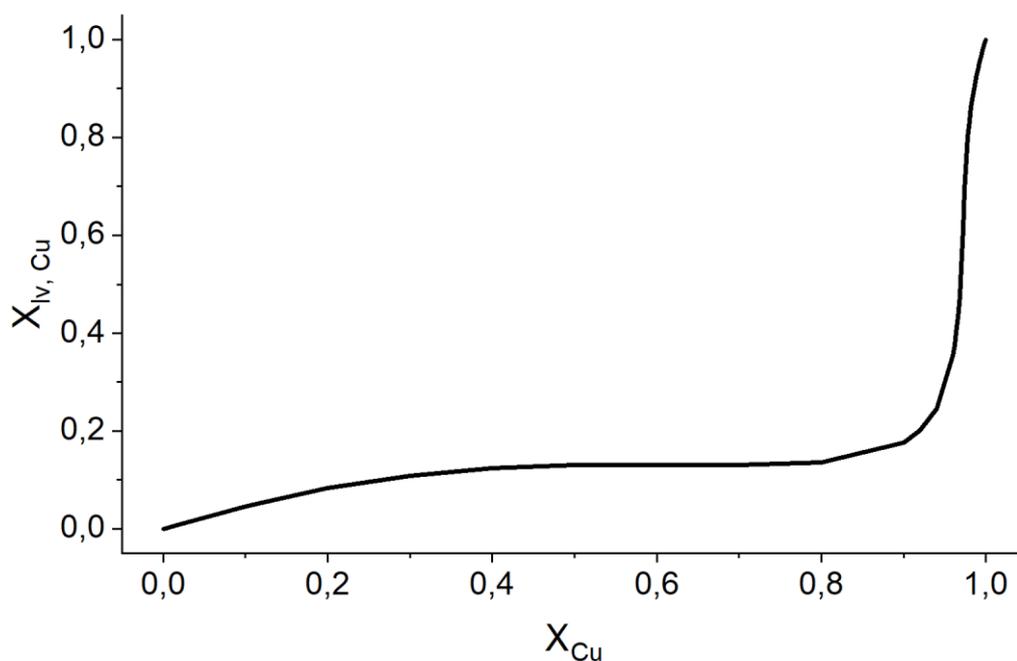


Рисунок 49 – Зависимость концентрации меди на поверхности жидкость/газ от объемной концентрации в расплаве

Согласно зависимости на рисунке 49 при концентрациях меди до 90 ат. % Cu на поверхности адсорбируется серебро. Эти результаты хорошо

согласуются с данными, полученными для данной системы в работах [163,172], а также хорошо согласуются с концентрационной зависимостью поверхностного натяжения расплавов Ag-Cu, показанной на рисунке 48.

В работе [170] было показано, что уравнение Батлера можно использовать для расчета концентрации одного из компонентов бинарного раствора на межфазной поверхности твердое тело/жидкость. Межфазные натяжения можно записать следующим образом:

$$\sigma_{sl,Ag} = \sigma_{sl,Ag}^0 + \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{sl,Cu}}{1-X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{sl,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} \quad (61)$$

$$\sigma_{sl,Cu} = \sigma_{sl,Cu}^0 + \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{sl,Cu}}{X_{Cu}} + \frac{\beta \Delta G_{sl,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} \quad (62)$$

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 57-58, заменив  $X_i$  на  $X_{sl,i}$ , Дж/моль.

Согласно уравнению Юнга:

$$\sigma_{sl,i}^0 = \sigma_{sv} - \sigma_{lv,i}^0 \cos \theta_i^0 \quad (63)$$

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 [176]), можно записать:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{Ag} &= \sigma_{lv,Ag}^0 \cos \theta_{Ag}^0 - \frac{RT}{\omega_{Ag}} \ln \frac{1-X_{sl,Cu}}{1-X_{Cu}} - \frac{\beta\Delta G_{sl,Ag}^E - \Delta G_{Ag}^E}{\omega_{Ag}} = \\ &= \sigma_{lv,Cu}^0 \cos \theta_{Cu}^0 - \frac{RT}{\omega_{Cu}} \ln \frac{X_{sl,Cu}}{X_{Cu}} - \frac{\beta\Delta G_{sl,Cu}^E - \Delta G_{Cu}^E}{\omega_{Cu}} = \Delta\sigma_{Cu} \end{aligned} \quad (64)$$

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

Решая уравнение 64, с использованием данных таблицы 8 можно построить зависимость концентрации меди на межфазной поверхности твердое тело/жидкость от объемной концентрации меди в расплаве (рисунок 50).

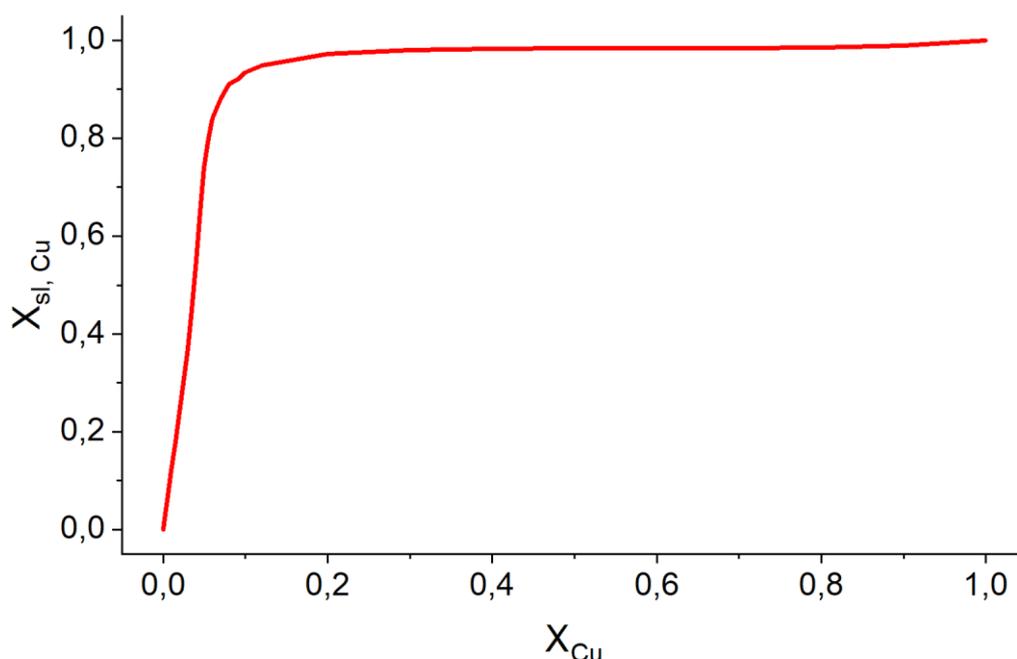


Рисунок 50 – Зависимость концентрации меди на межфазной поверхности твердое тело/жидкость от концентрации меди в объеме расплава

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 40, определяется концентрацией меди на поверхности твердое тело/жидкость.

### 3.4 Кинетические зависимости впитывания расплавов в пористое железо: особенности начальной стадии и энергия активации процесса

Пропитка пористых железных подложек была произведена методом лежащей капли. На рисунке 51 показаны стадии впитывания расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  в пористую железную подложку.

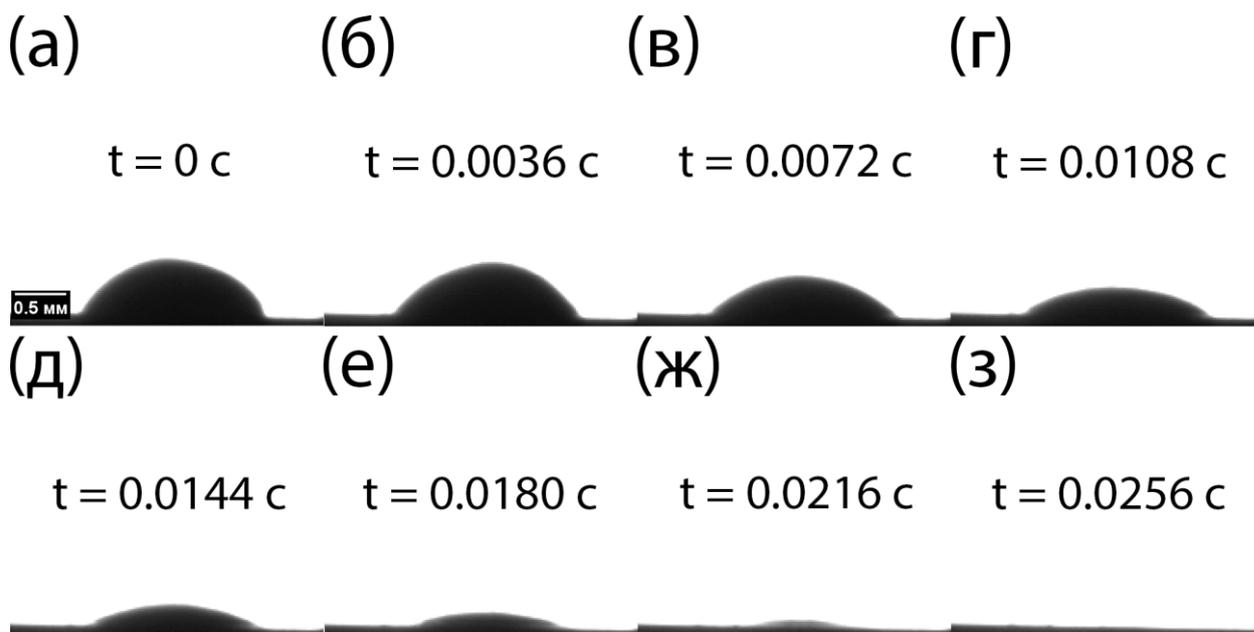
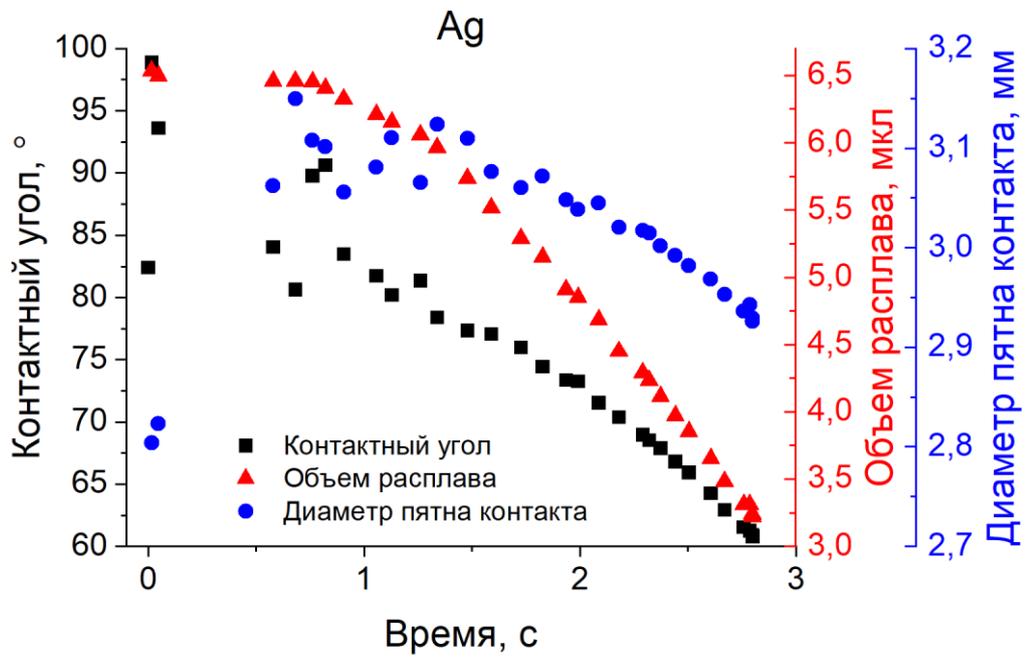
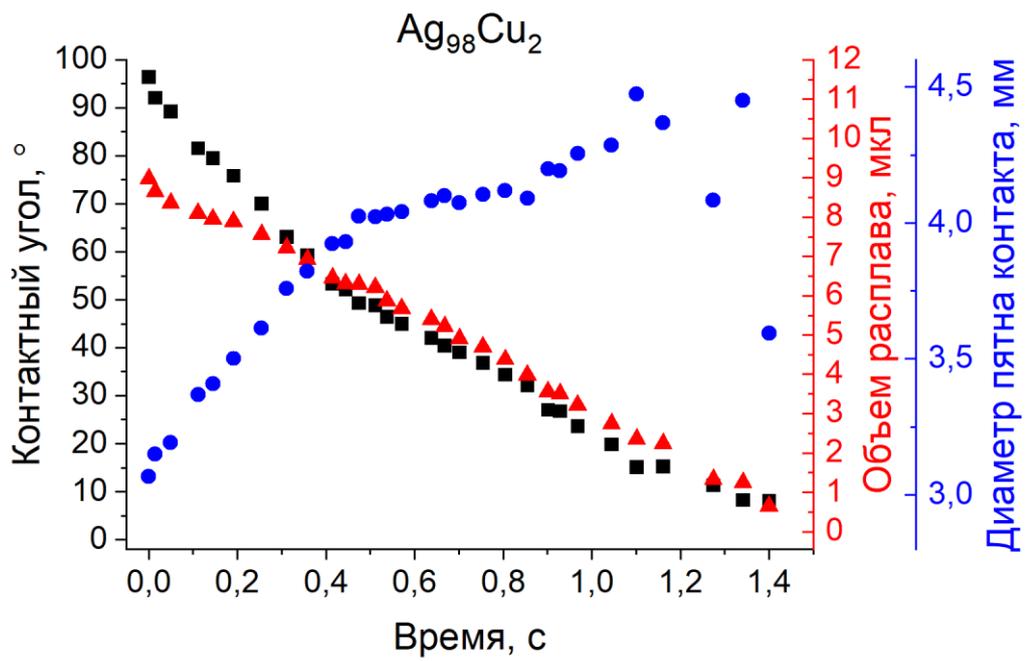


Рисунок 51 – Впитывание расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  в пористую железную подложку при температуре  $900^{\circ}\text{C}$ . Поскольку капля имеет лапласову форму, кадры обрабатываются автоматически с помощью ПО DropShape, как это показано на рисунке 34б.

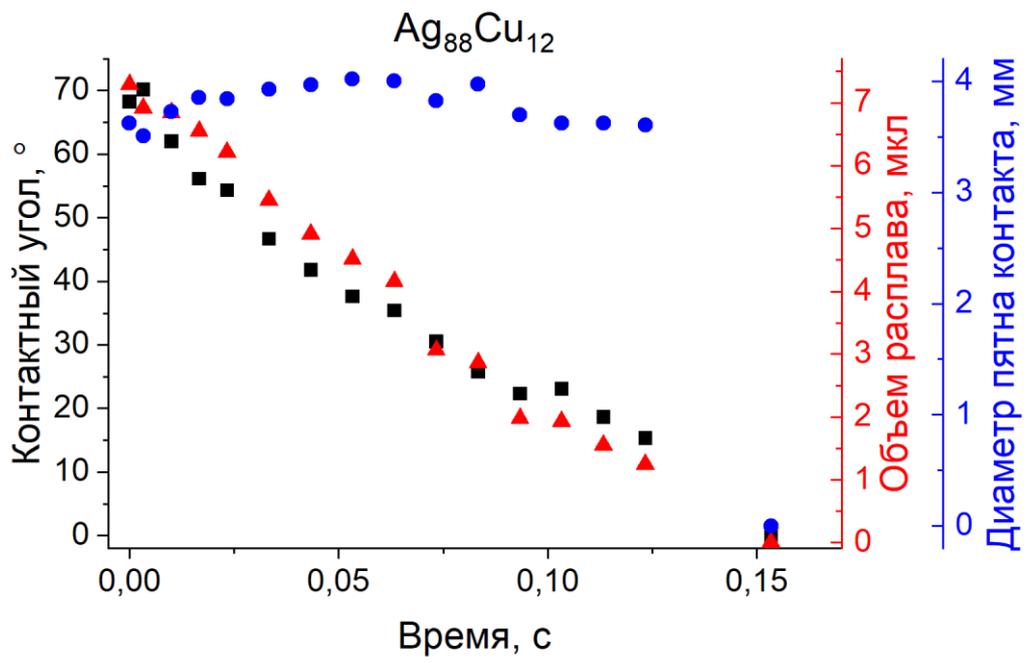
На каждом изображении были определены: контактный угол, диаметр пятна контакта и объем расплава на поверхности пористой подложки. Полученные кинетические зависимости были сравнены при температуре  $1100 \pm 20^{\circ}\text{C}$  (рисунок 52). Для всех составов расплавов, исключая расплав чистой меди, 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.



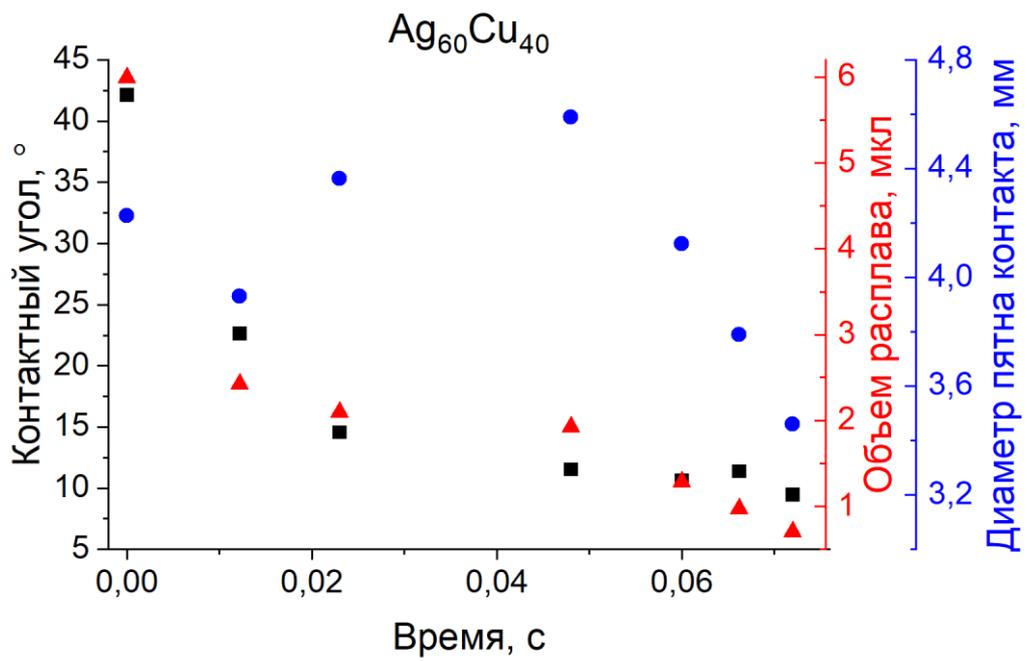
(a)



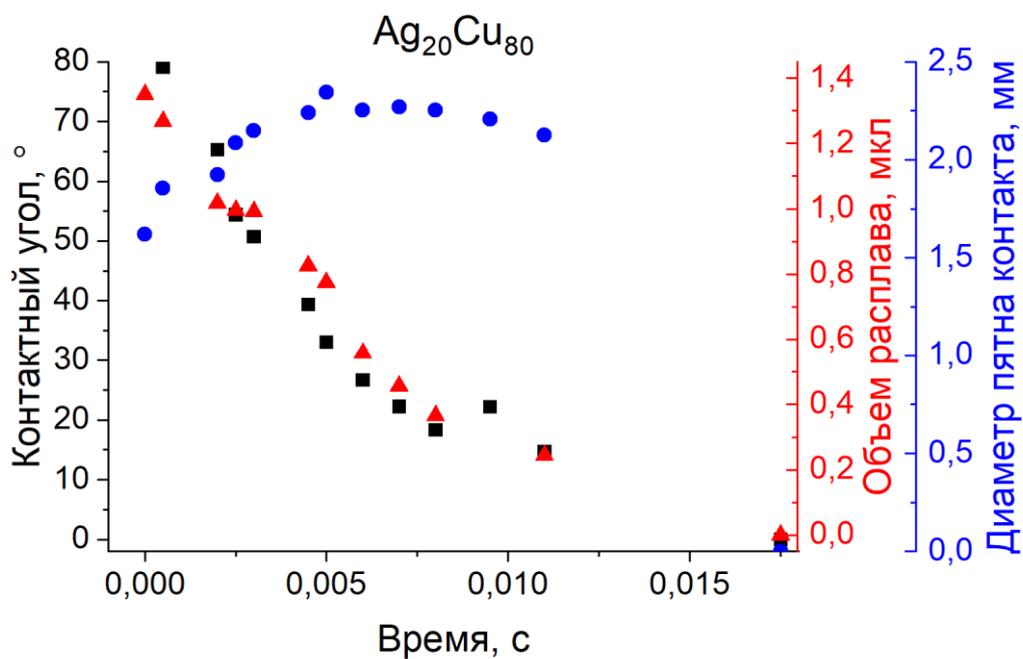
(б)



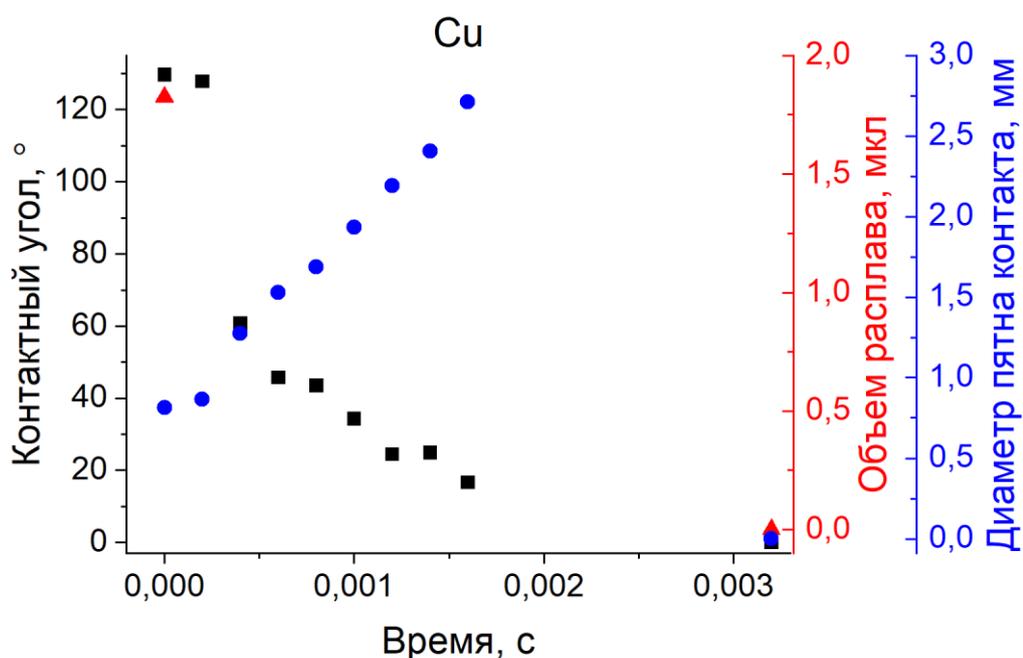
(В)



(Г)



(д)



(е)

Рисунок 52 – 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 ( $t = 0$  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 каплей поверхности пористой подложки и момент полного исчезновения (впитывания)

Временные зависимости для всех составов расплавов, полученные при разных температурах приведены в приложении Б.

Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов пористых железных подложек, пропитанных чистой медью и чистым серебром при максимальных температурах экспериментов (рисунок 53) показал, что нарушения железного каркаса не происходит, поскольку в случае движения серебра по поверхности железа не происходит растворения (рисунок 42), а в случае движения меди по поверхности железа, время насыщения медного расплава железом (10 с) на 4 порядка величины превышает длительность экспериментов по пропитке медью (единицы миллисекунд). При этом поры представляют собой соединенные между собой цилиндры длиной несколько десятков микрометров и диаметром  $3 \pm 1$  мкм.

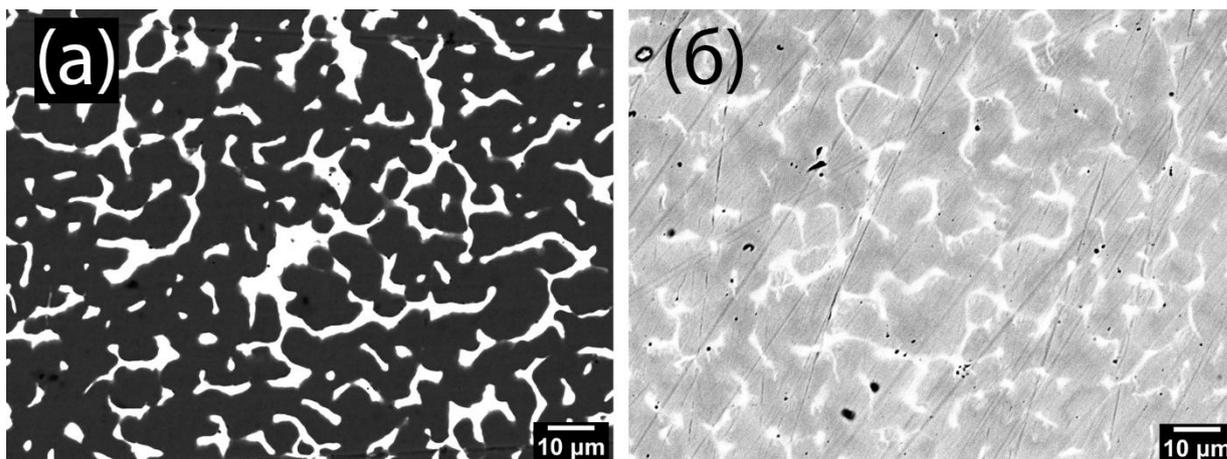


Рисунок 53 – СЭМ-изображения поперечных шлифов пропитанных железных образцов серебром при температуре 1150°C (а) и медью при температуре 1220°C (б)

Применяя формулу 47 для кинетической зависимости объема капли расплава, можно построить зависимость размера малой полуоси сплюснутого сфероида от времени, как показано на рисунке 54. 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 54 также можно заметить, что при неизменном

значении диаметра пятна контакта объем капли расплава и контактный угол также линейно уменьшаются.

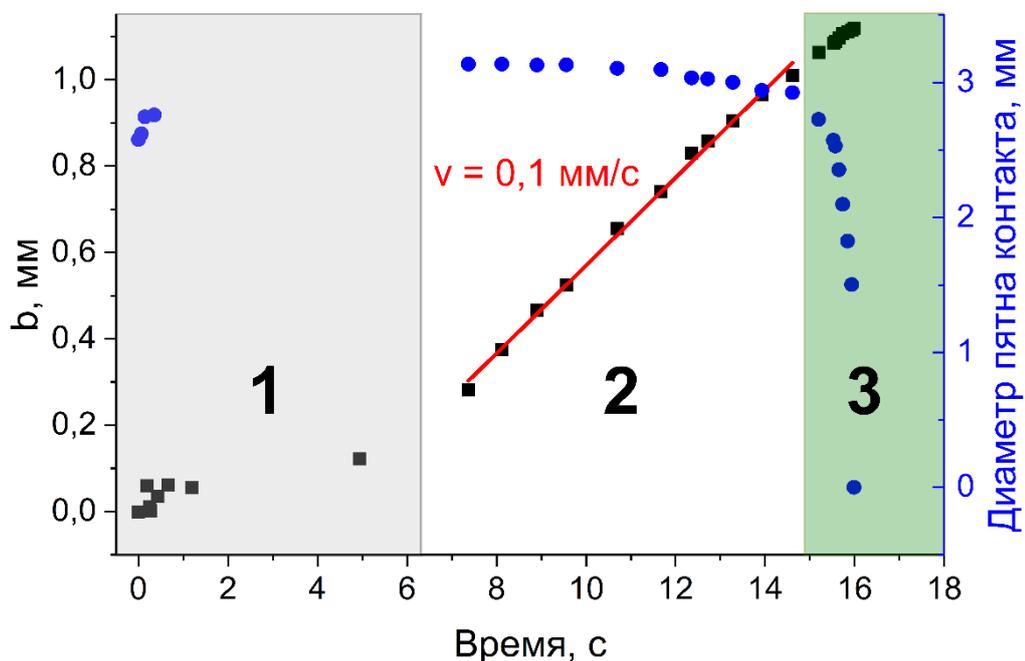


Рисунок 54 – Зависимость размера малой полуоси сфероида  $b$ , описывающего форму фронта расплава серебра внутри пористого тела при температуре  $1020^{\circ}\text{C}$ , от времени. На линейном участке определена средняя скорость изменения полуоси как тангенс угла наклона. Можно выделить три стадии пропитки: 1 – начальная нелинейная, 2 – линейная основная стадия, характеризующаяся постоянным значением скорости, 3 – заключительная стадия, на которой скорости впитывания приближается к нулю.

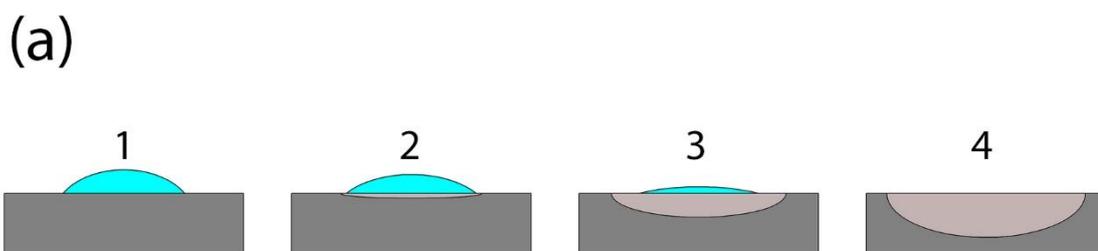
Таким образом, данные об изменении объема капли на поверхности, полученные непосредственно в эксперименте, сводятся к временной зависимости положения линий фронта внутри пористой подложки. При изменении температуры изменяется наклон графиков по осям, значение которых представляет скорость фронта инфильтрации (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 55. Важным аспектом, на который следует обратить внимание, является то, что края пропитанной области не прилегают к краям капли пропитки, как это обычно предполагается в теоретических моделях, описывающих этот процесс [177,178], что ограничивает применимость этих моделей к экспериментальным данным. Чтобы продемонстрировать это, капля серебряного расплава, который быстро впитывается при температуре 1000°C, была заморожена. Затем был сделан поперечный шлиф и исследован с помощью СЭМ (рисунок 56).



(б)

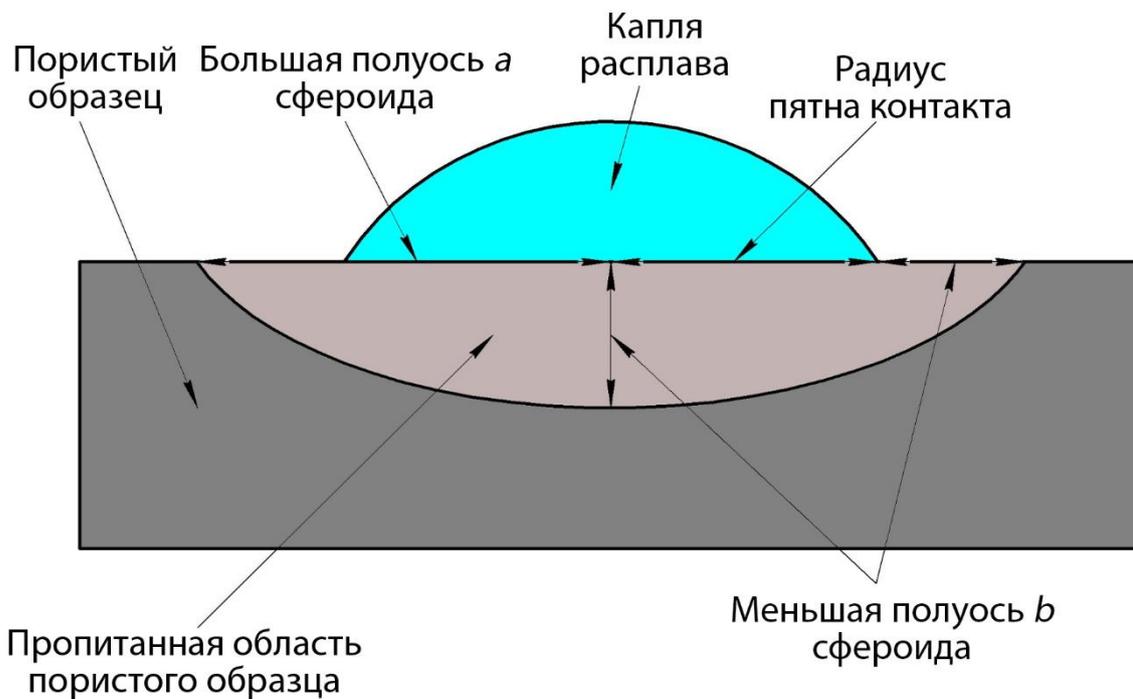


Рисунок 55 – Схема пропитки. Стадии пропитки (а): 1 - установление капли на поверхности пористого образца, пропитка еще не началась, 2-3 – промежуточные стадии, 4 – капля полностью впиталась в пористую подложку. Детальное описание промежуточной стадии пропитки (б): для любого момента времени на данной стадии разница между значениями большой и малой полуоси сфероиды равна радиусу пятна контакта в момент начала пропитки.

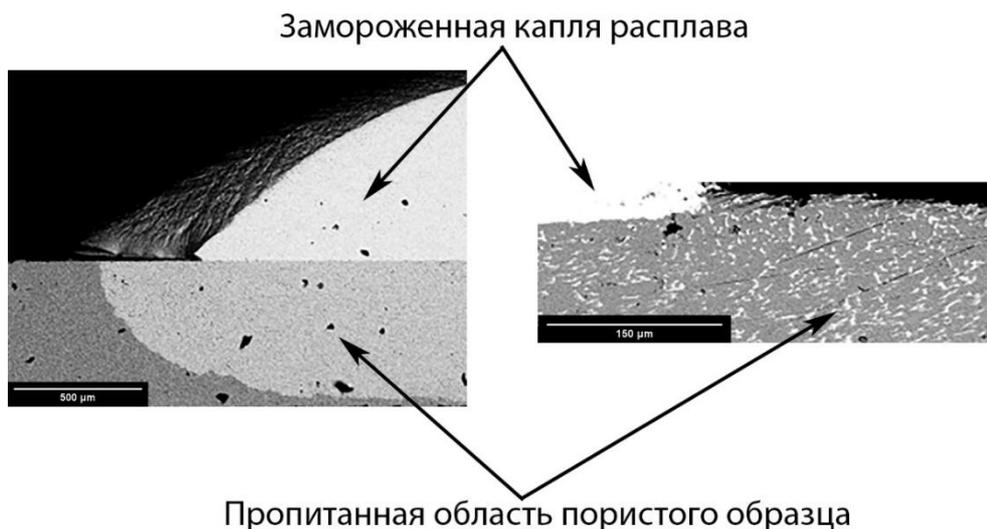


Рисунок 56 – СЭМ-изображения поперечного сечения капли, которая не успела впитаться полностью. Края пропитанной области не совпадают с краями капли на поверхности, показывая, что пропитанная область "удаляется" от капли.

Сравнение скоростей движения фронта пропитки было сделано при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$  и представлено на рисунке 57. 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.

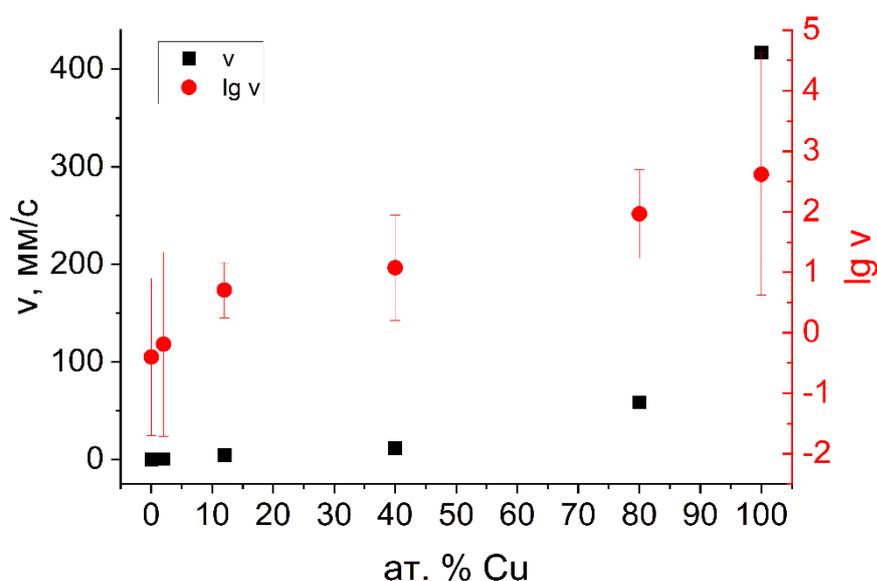


Рисунок 57 – Концентрационная зависимость скорости движения фронта расплава внутри пористого железа при температуре  $1100 \pm 20^\circ\text{C}$

Также была определена энергия активации, как показано на рисунке 58. 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.

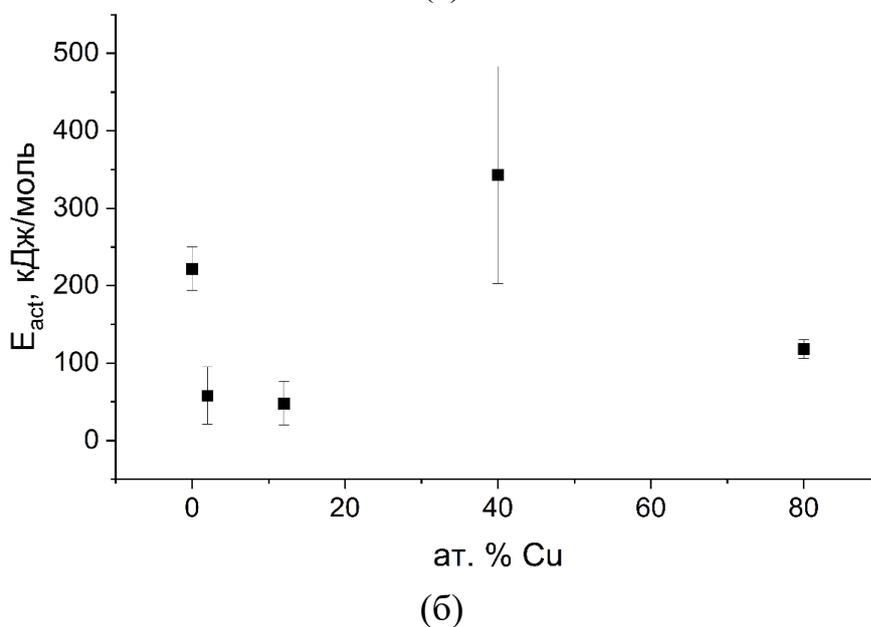
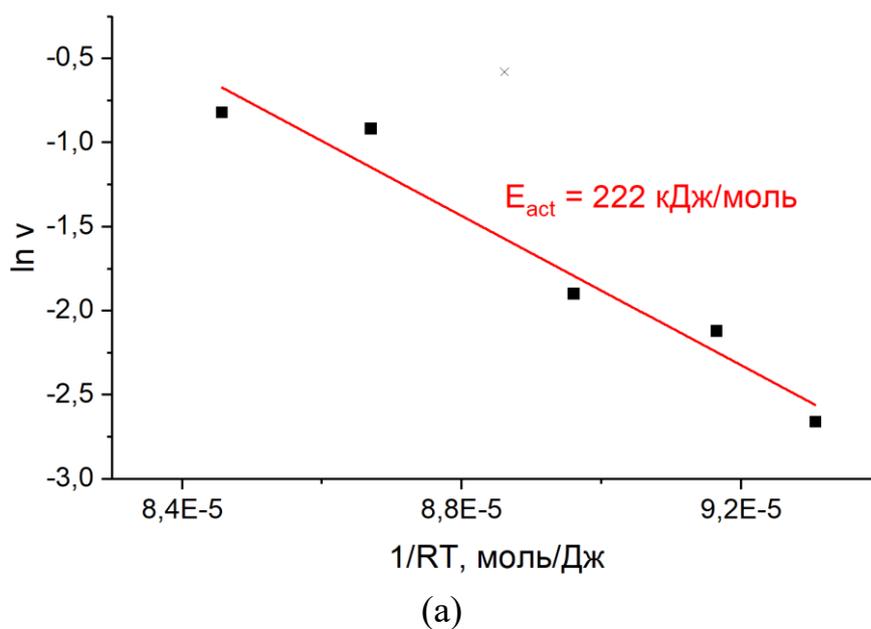


Рисунок 58 – Определение энергии активации пропитки пористых железных подложек расплавом чистого серебра (а). Сравнение энергии активации пропитки пористого железа разными расплавами системы Ag-Cu (б).

Проведя касательные к начальным частям зависимостей на рисунках 29-30, были получены скорости фронта пропитки на начальной стадии и сравнены со скоростями, полученными в данной работе. Скорость фронта пропитки для чистого серебра при температуре 1020°C составила 0,07±0,01 мм/с в данной работе против 0,17 мм/с при 1000°C в работе [139]. Для меди же в данной работе скорость фронта составила 420±100 мм/с по сравнению с 1,26 мм/с в работе [140]. В случае пропитки серебром литературные данные хорошо согласуются с данными, полученными в настоящей работе. 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.

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

При дифференцировании уравнения Лукаса-Уошберна (уравнение 21) 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:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r_0 \sigma_{lv} \cos \theta}{4\eta l} \quad (65)$$

где  $l$  – характерный путь пропитки, мм.

На рисунке 59 представлено сравнение реальных скоростей движения фронта пропитки с рассчитанными по уравнению 64.

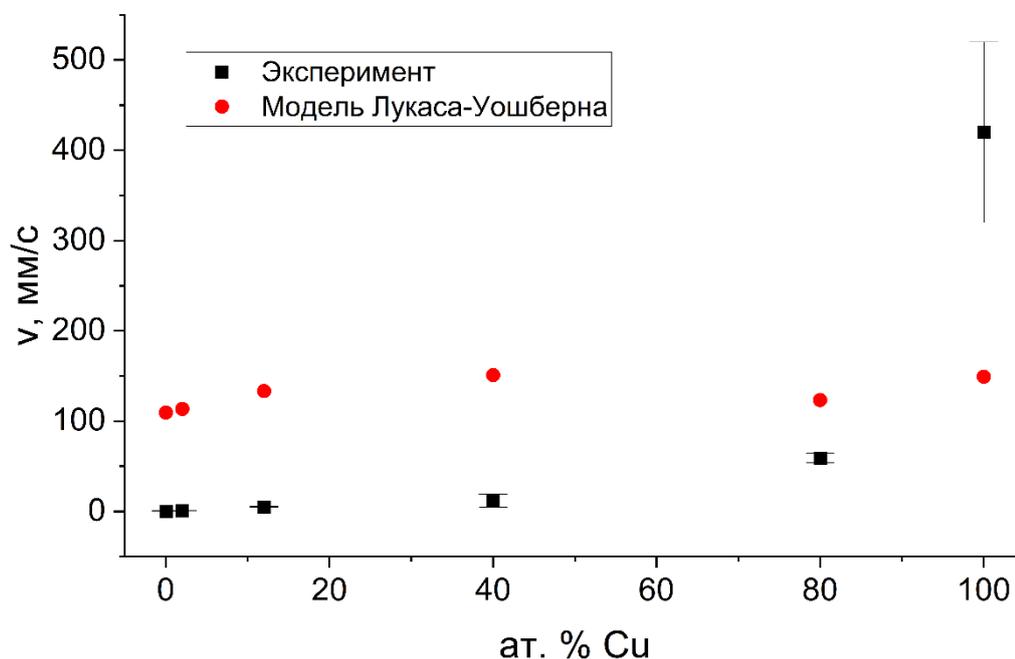


Рисунок 59 – Сравнение скоростей движения фронта жидкости внутри пористого тела, полученных экспериментально и рассчитанных по уравнению Лукаса-Уошберна

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 64 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 40).

Однако, можно решить обратную задачу, рассчитав значение контактного динамического угла по уравнению 64. При подстановке скоростей движения фронта пропитки, полученных экспериментально, были

получены значения контактных углов. Сравнение с контактными углами на поверхности литой подложки приведено на рисунке 60.

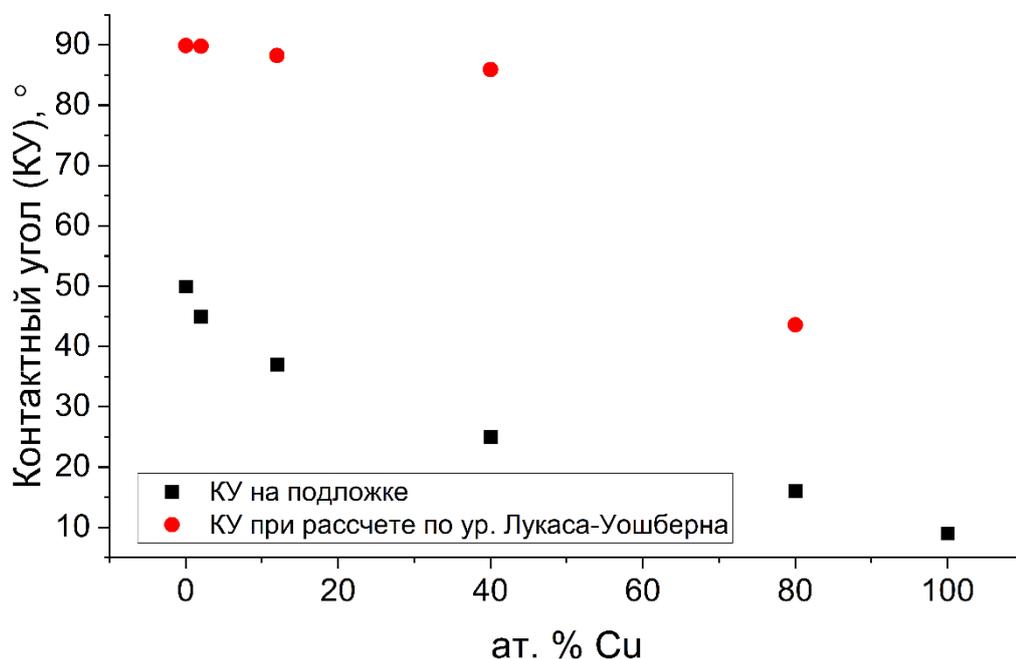


Рисунок 60 – Сравнение контактных углов, полученных в реальном эксперименте на литой подложке, со значениями, рассчитанными по уравнению Лукаса-Уошберна. Для расплава, состоящего из чистой меди, невозможно рассчитать значение контактного угла, так как значение его косинуса превышает единицу, что невозможно.

Учитывая невозможность подобрать значение контактного угла при движении внутри порового пространства для расплава, состоящего из чистой меди, можно сделать вывод, что отклонения от модели Лукаса-Уошберна нельзя связать только с отличием в значениях динамического контактного угла и равновесного.

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 [29,112]. Учитывая пороговое давление, уравнение 65 можно переписать следующим образом:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r_0 \sigma_{lv} (\cos \theta_e - \cos \theta_{th})}{4\eta l} \quad (66)$$

В модели плотно упакованных равных сфер (CPES), которая имеет морфологию, сходную с реальным пористым телом, внутренняя структура напоминает кристалл с гранецентрированной кубической решеткой. Исходя из этой модели, пороговый угол смачивания  $\theta_{th} = 50,72^\circ$  [29]. Учитывая это значение критического угла, были пересчитаны скорости движения расплава по пористому железу, как показано на рисунке 61.

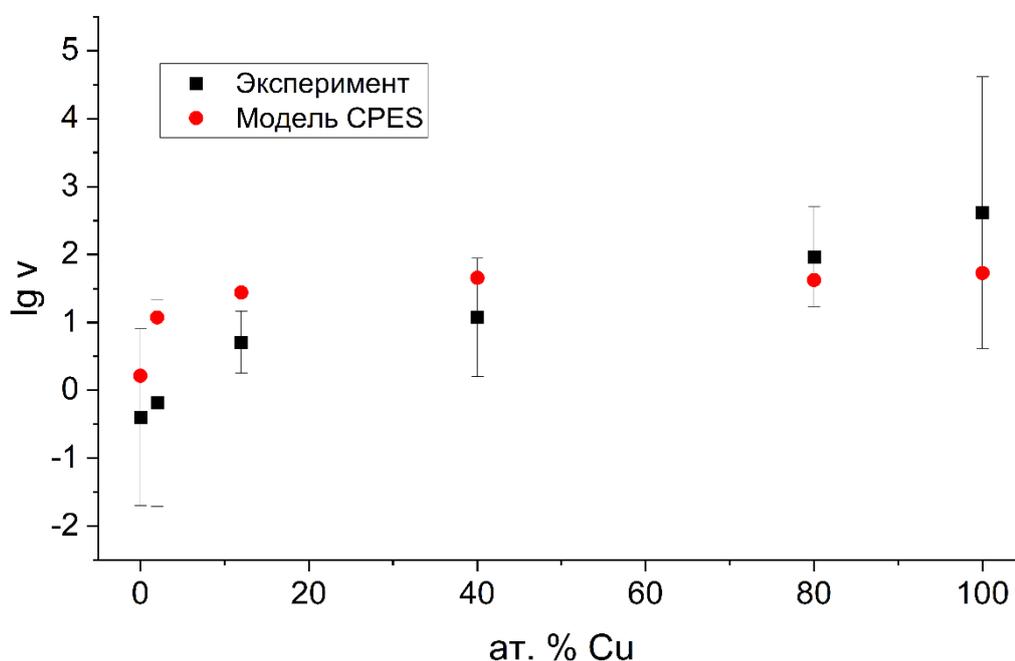


Рисунок 61 – Сравнение скоростей движения фронта расплава Ag-Cu по пористому железу, полученных в экспериментально и рассчитанных по модели CPES

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.

### 3.6 Обобщение результатов

В рамках проведенного исследования установлено, что равновесные значения контактных углов определяются концентрацией меди на межфазной границе твердое тело/жидкость. Результаты термодинамического моделирования свидетельствуют о преимущественной адсорбции меди на границе раздела твердое тело/расплав, в то время как на поверхности жидкость/газ наблюдается адсорбция серебра. Вследствие этого, незначительная добавка меди к расплаву чистого серебра приводит к существенному снижению контактного угла на железной подложке. Добавление малого количества серебра в расплав чистой меди, в свою очередь, значительно уменьшает его поверхностное натяжение.

Скорость растекания медно-серебряных расплавов демонстрирует слабую температурную зависимость, находясь в диапазоне 0,3-1 м/с. Полученные значения соответствуют скоростям инерционного растекания, характерного для жидкостей с низкой вязкостью (порядка единиц мПа·с). Экспериментально определенная вязкость исследуемых расплавов в интервале 900-1260°С составляет 2-4 мПа·с. Величина энергии активации (10-30 кДж/моль) соответствует энергии активации вязкого течения, что указывает на гидродинамический режим растекания. На основании этого можно заключить, что процесс протекает в смешанном инерционно-гидродинамическом режиме. Учитывая, что инерционный режим доминирует на временах менее 10 мс, а продолжительность экспериментов достигала 100 мс, в данных условиях наблюдается переход от инерционного режима к гидродинамическому. Отсутствие выраженной температурной зависимости скорости можно объяснить наличием у капли значительной начальной кинетической энергии (~0,3 м/с), сравнимой с максимальной скоростью растекания.

Экспериментальные значения скоростей растекания хорошо согласуются с литературными данными. В частности, скорость растекания

чистого серебра ( $\sim 1$  м/с) близка к скоростям, полученных для нереакционных систем (Pb–Fe, Cu–W). Скорость растекания чистой меди (31 см/с) также находится в хорошем соответствии с опубликованными результатами (35 см/с).

Концентрационная зависимость равновесного контактного угла качественно коррелирует с кинетикой пропитки пористого железа: уменьшение угла сопровождается увеличением скорости движения фронта. Однако расчетные скорости, полученные по модели Лукаса–Уошберна, на три порядка превышают экспериментальные значения. Это расхождение связано с несоответствием идеализированной капиллярной структуры в классической модели и реальной морфологии спеченных из порошка материалов. Для более адекватного описания была применена модель плотноупакованных равных сфер, в которой частицы порошка упорядочены по принципу ГЦК-решетки. В рамках этой геометрии условие начала пропитки отличается от критерия Лукаса–Уошберна: для инфильтрации необходимо, чтобы контактный угол не просто был менее  $90^\circ$ , а не превышал пороговое значение  $50,72^\circ$ . Введение данного порогового значения позволяет модифицировать уравнение Лукаса–Уошберна. Предложенная модель удовлетворительно описывает концентрационную зависимость скорости движения фронта, при этом максимальное отклонение от экспериментальных данных (для расплава с 2 ат.% Cu) не превышает одного порядка величины.

Экспериментально измеренная скорость пропитки пористого железа (средний размер пор 3 мкм) чистым расплавом серебра при  $1000^\circ\text{C}$  ( $0,07 \pm 0,01$  мм/с) хорошо согласуется с литературными данными ( $0,17$  мм/с). Для расплава чистой меди скорость фронта составила  $420 \pm 100$  мм/с, тогда как в литературе приводятся значения порядка  $1,3$  мм/с. Следует отметить, что литературные данные были получены методом погружения пористых цилиндров, обладающим значительно меньшим временным разрешением по сравнению с примененной в данной работе высокоскоростной видеосъемкой. Согласие для серебра объясняется малой абсолютной скоростью процесса ( $< 1$  мм/с), при

которой увеличение длительности эксперимента нивелирует различия в методах регистрации. В то же время, высокое временное разрешение, достигаемое при скоростной съемке, является критически важным для точного определения кинетических параметров (скорости движения фронта, динамики контактного угла и диаметра капли) на начальной, наиболее быстрой стадии процессов растекания и пропитки, что позволяет достоверно идентифицировать управляющие ими механизмы.

## Заклучение

В рамках диссертационной работы было исследовано капиллярное взаимодействие расплавов Ag-Cu с пористыми и непористыми железными подложками в температурном диапазоне 900–1250°C, а именно: изучена кинетика растекания и пропитки, а также установлены равновесные значения контактных углов.

Значения контактных углов варьируются от  $50 \pm 5^\circ$  для чистого серебра при температуре 1000°C до  $9 \pm 5^\circ$  для чистой меди при температуре 1220°C. Данные значения хорошо согласуются с литературными данными для серебра  $45\text{--}62^\circ$  и для меди  $0\text{--}10^\circ$ .

Концентрационная зависимость была проанализирована при температуре 1100°C и установлено, что введение небольшого количества меди в расплав чистого серебра приводит к существенному снижению значения контактного угла на железной подложке. Термодинамическое моделирование показало, что на поверхности твердое железо/расплав активно адсорбируется медь: при объемной концентрации меди в расплаве 10 ат.% Cu на межфазной границе концентрация меди превышает 90 ат.% Cu. Выделение меди на границе твердое тело/жидкость связано с упорядочением атомов на межфазной границе. В то же время на границе расплав/газ выделяется уже серебро. Адсорбция серебра на поверхности жидкость/газ (при концентрации 20 ат.% Ag в объеме на межфазной поверхности содержится 80 ат.% Ag) хорошо согласуется с концентрационной зависимостью поверхностного натяжения медно-серебряных расплавов.

Скорости растекания медно-серебряных расплавов составляют порядка 1 м/с вплоть до концентрации 80 ат.% Cu, что согласуется со скоростями движения жидкостей в нереакционных системах (Pb-Fe, Cu-W). Расплавы, состоящие из чистой меди, растекаются со скоростями порядка 0,3 м/с, совпадая с литературными данными для движения чистой меди по плоской железной подложке при температуре 1100°C (35 см/с).

Наличие существенной взаимной растворимости в системе Cu-Fe не отражается ни на скорости растекания, ни на значениях контактного угла. Данный факт связан с тем, что кинетика растворения железа в расплаве серебра существенно медленнее по сравнению со скоростью растекания и длительностью эксперимента: для насыщения поверхностного слоя медного расплава требуется 10 с, тогда как анализируемая длительность эксперимента не превышает 100 мс, а установление контактного угла происходит за времена порядка 1 с. Также в литературе было показано, что насыщение как медного расплава до 3 вес.% Fe, так и насыщение железной подложки до 8 вес.% Cu не приводит к существенному изменению ни значения скорости растекания, ни значения контактного угла.

Исходя из значений энергии активации растекания, которая составляет 10-30 кДж/моль, являясь типичным значением энергии активации вязкого течения, и значений скорости движения жидкости по плоской поверхности, составляющим 0,3-1 м/с, характерными для инерционной стадии растекания, можно сделать вывод, что растекание медно-серебряных расплавов происходит в смешанном инерционно-гидродинамическом режиме. Инерционное растекание возможно только для жидкостей с вязкостью порядка единиц мПа·с, которые характерны для жидких металлов и составляющие для системы Ag-Cu при температурах эксперимента 2-4 мПа·с. При этом длительность инерционной стадии не превышает 10 мс. Учитывая, что установление контактного угла и контактного диаметра происходит за времена 20-100 мс, при растекании расплавов Ag-Cu по твердому Fe можно наблюдать переход от инерционного к гидродинамическому растеканию.

Классическая модель Лукаса-Уошберна, описывающая движение жидкости по длинным тонким капиллярам, качественно хорошо описывает концентрационную зависимость скорости движения фронта пропитки внутри пористого тела: с уменьшением значения контактного угла, как и с уменьшением вязкости расплава, скорость движения увеличивается. Однако, для расплавов, содержащих до 60 ат. % Ag, наблюдается существенное

несовпадение значений до 3 порядков величины. Причина данного расхождения связана с тем, что реальные пористые тела имеют сильные отличия в строении в отличие от идеального пористого тела, представляющего собой совокупность длинных тонких капилляров, не связанных между собой. Применение модели пористого тела, состоящего из равных сфер и структурированных подобно ГЦК-решетке, показало, что условием начала пропитки является не просто положительное значение косинуса контактного угла (угол менее  $90^\circ$ ), а не превышающего порог в  $50,72^\circ$ . Данное значение очень близко к значению контактного угла для чистого серебра на железной подложке ( $50^\circ$ ), что и является фактором, существенно влияющим на скорость движения фронта пропитки. Введение порогового угла в уравнение Лукаса-Уошберна позволило значительно уменьшить расхождение экспериментальных и рассчитанных скоростей. Максимальное расхождение составило 1 порядок величины для расплава, содержащего 2 ат. % Cu.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. de Jongh P. E., Eggenhuisen T. M. Melt infiltration: an emerging technique for the preparation of novel functional nanostructured materials // *Advanced Materials*. Wiley Online Library, 2013. V. 25, № 46. P. 6672–6690.
2. Kim S., Kim G., Manthiram A. A review on infiltration techniques for energy conversion and storage devices: from fundamentals to applications // *Sustainable Energy & Fuels*. Royal Society of Chemistry, 2021. V. 5, № 20. P. 5024–5037.
3. Jiang Z., Xia C., Chen F. Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique // *Electrochimica Acta*. Elsevier, 2010. V. 55, № 11. P. 3595–3605.
4. Waldman R. Z. и др. The chemical physics of sequential infiltration synthesis—A thermodynamic and kinetic perspective // *The Journal of chemical physics*. AIP Publishing, 2019. V. 151, № 19.
5. Makurunje P., Middleburgh S. C., Lee W. E. Addressing high processing temperatures in reactive melt infiltration for multiphase ceramic composites // *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 2023. V. 43, № 2. P. 183–197.
6. Küttemeyer M. Schomer, L., Helmreich, T. e. a.. Fabrication of ultra high temperature ceramic matrix composites using a reactive melt infiltration process // *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier, 2016. V. 36, № 15. P. 3647–3655.
7. Amosov A., Latukhin E., Umerov E. Applying Infiltration Processes and Self-Propagating High-Temperature Synthesis for Manufacturing Cermets: A Review // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. Springer, 2022. V. 63, № 1. P. 81–100.
8. Sree Manu K. M., Ajay Raag, L., Rajan, T. P. D. e. a.. Liquid metal infiltration processing of metallic composites: a critical review // *Metallurgical and Materials Transactions B*. Springer, 2016. V. 47. P. 2799–2819.

9. Ghasri-Khouzani M. Li, X., Bogno, A. A. e. a. Fabrication of aluminum/stainless steel bimetallic composites through a combination of additive manufacturing and vacuum-assisted melt infiltration casting // *Journal of Manufacturing Processes*. Elsevier, 2021. V. 69. P. 320–330.
10. Cramer C. L., Nandwana, P., Lowden, R. A. e. a. Infiltration studies of additive manufacture of WC with Co using binder jetting and pressureless melt method // *Additive Manufacturing*. Elsevier, 2019. V. 28. P. 333–343.
11. Chernyshikhin S. V., Zhevnenko, S. N., Suvorova, V. S. e. a.. Mechanical and thermal properties of Gyroid-based WCu composites produced via laser powder bed fusion assisted by infiltration // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. Elsevier, 2024. T. 122. C. 106699.
12. Martins G., Olson D., Edwards G. Modeling of infiltration kinetics for liquid metal processing of composites // *Metallurgical Transactions B*. Springer, 1988. V. 19. P. 95–101.
13. Muscat D., Drew R. A. Modeling the infiltration kinetics of molten aluminum into porous titanium carbide // *Metallurgical and Materials Transactions A*. Springer, 1994. V. 25. P. 2357–2370.
14. Muscat D., Harris R., Drew R. The effect of pore size on the infiltration kinetics of aluminum in titanium carbide preforms // *Acta metallurgica et materialia*. Elsevier, 1994. V. 42, № 12. P. 4155–4163.
15. Washburn E. W. The dynamics of capillary flow // *Physical review*. APS, 1921. V. 17, № 3. P. 273.
16. Stange M., Dreyer M. E., Rath H. J. Capillary driven flow in circular cylindrical tubes // *Physics of fluids*. American Institute of Physics, 2003. V. 15, № 9. P. 2587–2601.
17. Kim J., Kim H.-Y. On the dynamics of capillary imbibition // *Journal of mechanical science and technology*. Springer, 2012. V. 26. P. 3795–3801.
18. Cai J., Yu B. A discussion of the effect of tortuosity on the capillary imbibition in porous media // *Transport in porous media*. Springer, 2011. V. 89, № 2. P. 251–263.

19. Ruiz-Gutiérrez É. The long cross-over dynamics of capillary imbibition // *Journal of Fluid Mechanics*. Cambridge University Press, 2022. V. 939. P. A39.
20. Stroberg W., Keten S., Liu W. K. Hydrodynamics of capillary imbibition under nanoconfinement // *Langmuir*. ACS Publications, 2012. V. 28, № 40. P. 14488–14495.
21. Kaplan W. D., Chatain D., Wynblatt P. e. a. A review of wetting versus adsorption, complexions, and related phenomena: the rosetta stone of wetting // *J Mater Sci*. 2013. V. 48, № 17. P. 5681–5717.
22. De Gennes P. G. Wetting: statics and dynamics // *Rev. Mod. Phys.* 1985. V. 57, № 3. P. 827–863.
23. Huh C., Mason S. G. Effects of surface roughness on wetting (theoretical) // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1977. V. 60, № 1. P. 11–38.
24. Wenzel R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER // *Ind. Eng. Chem*. 1936. V. 28, № 8. P. 988–994.
25. Eick J. D., Good R. J., Neumann A. W. Thermodynamics of contact angles. II. Rough solid surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. V. 53, № 2. P. 235–248.
26. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. – *Химия*, 1976.
27. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. // *Наукова Думка*. – 1972.
28. Kaptay G. Interfacial Forces in Dispersion Science and Technology // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2012. V. 33, № 1. P. 130–140.
29. Bączny T., Kaptay G. Modeling the Infiltration of Liquid Metals Into Porous Ceramics // *MSF*. 2005. V. 473–474. P. 297–302.
30. Skapski A. S. A theory of surface tension of solids—I application to metals // *Acta Metallurgica*. 1956. V. 4, № 6. P. 576–582.
31. Naidich Yu. V., Perevertailo V. M., Obushchak L. P. Density and surface tension of alloys of the systems Au-Si and Au-Ge // *Powder Metall Met Ceram*. 1975. V. 14, № 5. P. 403–404.

32. Wenzl H., Fattah A., Uelhoff W. Measurements of the contact angle between melt and crystal during Czochralski growth of copper // *Journal of Crystal Growth*. 1976. V. 36, № 2. P. 319–322.
33. Surek T. The meniscus angle in germanium crystal growth from the melt // *Scripta Metallurgica*. 1976. V. 10, № 5. P. 425–431.
34. Eustathopoulos N., Nicholas M. G., Drevet B. *Wettability at high temperatures*. – Elsevier, 1999. – V. 3.
35. Попель С.И., Кожурков В.Н., Захарова Т.В. Плотность, поверхностное натяжение свинцово-оловянных расплавов и их адгезия к железу. *Защита металлов*, 1971. Т. 4. С. 421–426.
36. Gomez-Moreno O., Coudurier L., Eustathopoulos N. Role de l'adsorption dans la mouillabilite du fer solide par le plomb et ses alliages // *Acta Metallurgica*. 1982. V. 30, № 4. P. 831–840.
37. Pique D., Sangiorgi R., Eustathopoulos N. Determination of interfacial-tensions of solid Fe-liquid Ag-vapor system. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 1981. V. 6. P. 443–451.
38. Tomsia A. P., Feipeng Z., Pask J. A. Wetting behavior in the iron-silver system // *Acta Metallurgica*. 1982. V. 30, № 6. P. 1203–1208.
39. Sugita T., Ebisawa S., Kawasaki K. CONTACT ANGLES OF GOLD AND SILVER ON A CLEAN TUNGSTEN SUBSTRATE. Tokyo: Electrotechnical Lab., 1970.
40. Naidich J. V. *Progress in surface and membrane science*. New York: Academic Press, 1981. 420 с.
41. Weirauch D. A. Predicting the spreading kinetics of high-temperature liquids on solid surfaces // *J. Mater. Res*. 1998. V. 13, № 12. P. 3504–3511.
42. Doussin L., Omnes J. Technical report (report 1/1259 M): 1/1259. France: Office National d'Etudes et de Recherches Aerospatiales, Direction des Materiaux, Chatillon, 1967.

43. Лигачев А. Е., Митин Б. С., Шляпин С.Д., Морах М. А. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМАЧИВАНИЕ ВОЛЬФРАМА ЖИДКОЙ МЕДЬЮ. Физика и химия обработки материалов, 1979. № 5. С. 155–158.
44. Nicholas M., Poole D. M. The influence of oxygen on wetting and bonding in the copper-tungsten system // *J Mater Sci.* 1967. V. 2, № 3. P. 269–274.
45. Passerone A., Sangiorgi R., Eustathopoulos N. Interfacial tensions and adsorption in the Ag-Pb system // *Scripta Metallurgica.* 1982. V. 16, № 5. P. 547–550.
46. BAILEY G. The flow of liquid metals on metal surfaces and its relation to soldering, brazing, and hot-dip coating // *J Inst Metals.* 1951. V. 80. P. 57–76.
47. Sharps P. R., Tomsia A. P., Pask J. A. Wetting and spreading in the Cu-Ag system // *Acta Metallurgica.* 1981. V. 29, № 5. P. 855–865.
48. Saiz E. и др. Nonreactive spreading at high temperature: Molten metals and oxides on molybdenum // *Phys. Rev. E.* 2007. V. 76, № 4. P. 041602.
49. Moser Z., Gasior W., Pstruś J. Surface tension of liquid Ag-Sn alloys: Experiment versus modeling // *JPE.* 2001. V. 22, № 3. P. 254–258.
50. Coudurien L., Pique D., Eustathopoulos N. Étude expérimentale et théorique de la mouillabilité du fer solide par des alliages de brasure à base d'argent // *J. Chim. Phys.* 1987. V. 84. P. 205–207.
51. Price A. T., Holl H. A., Greenough A. P. The surface energy and self diffusion coefficient of solid iron above 1350°C // *Acta Metallurgica.* 1964. V. 12, № 1. P. 49–58.
52. Maiya P. S., Blakely J. M. Surface Self-Diffusion and Surface Energy of Nickel // *Journal of Applied Physics.* 1967. V. 38, № 2. P. 698–704.
53. Takahashi S., Kuboi O. Study on contact angles of Au, Ag, Cu, Sn, Al and Al alloys to SiC // *Journal of Materials Science.* 1996. V. 31, № 7. P. 1797–1802.
54. Li J.-G. Wettability of solid inorganic materials by gold // *Scripta Metallurgica et Materialia.* 1994. V. 30, № 3. P. 337–342.

55. Naidich Y. V., Zhuravlev V., Krasovskaya N. The wettability of silicon carbide by Au–Si alloys // *Materials Science and Engineering: A*. 1998. V. 245, № 2. P. 293–299.
56. Li J. G., Hausner H. Wettability of silicon carbide by gold, germanium and silicon // *J Mater Sci Lett*. 1991. V. 10, № 21. P. 1275–1276.
57. Nogi K., Ogino K. Wettability of Sic by Liquid Pure Metals // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1988. V. 29, № 9. P. 742–747.
58. Rado C., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N. Bonding and wetting in non-reactive metal/SiC systems: weak or strong interfaces? // *Materials Science and Engineering: A*. 2000. V. 276, № 1–2. P. 195–202.
59. Tsoga A., Ladas S., Nikolopoulos P. Correlation between the oxidation state of  $\alpha$ -SiC and its wettability with non-reactive (Sn) or reactive (Ni) metallic components and their binary Si-alloys // *Acta Materialia*. 1997. V. 45, № 9. P. 3515–3525.
60. Allen B. C., Kingery W. D. Surface tension and contact angles in some liquid metal-solid ceramic systems at elevated temperatures. *Trans. AIME*, 1959. V. 215, № 1. P. 30–37.
61. Nikolopoulos P., Agatho Pou Los, S., Angelopoulos, G. N. Wettability and interfacial energies in SiC-liquid metal systems // *J Mater Sci*. 1992. V. 27, № 1. P. 139–145.
62. Li S., Zhou Y., Duan H. Wettability and interfacial reaction in SiC/Ni plus Ti system // *Journal of Materials Science*. 2002. V. 37, № 12. P. 2575–2579.
63. Kalogeropoulou S., Baud L., Eustathopoulos N. Relationship between wettability and reactivity in Fe/SiC system // *Acta Metallurgica et Materialia*. 1995. V. 43, № 3. P. 907–912.
64. Shimbo M., Naka M., Okamoto I. Wettability of silicon carbide by aluminium, copper and silver // *J Mater Sci Lett*. 1989. V. 8, № 6. P. 663–666.
65. Jian-Guo L. Wettability of silicon carbide by liquid silver and binary silver-silicon alloy // *Materials Letters*. 1994. V. 18, № 5–6. P. 291–298.

66. Rado C., Drevet B., Eustathopoulos N. The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system // *Acta Materialia*. 2000. V. 48, № 18–19. P. 4483–4491.
67. Gnesin G. G., Naidich Yu. V. Contact reaction of silicon carbide with fused copper // *Powder Metall Met Ceram*. 1969. V. 8, № 2. P. 128–132.
68. Nogi K., Ogino K. Characteristic Wettability of SiC by Liquid Pure Cu // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1988. V. 29, № 10. P. 805–811.
69. Saiz E., Tomsia A. P. Kinetics of high-temperature spreading // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2005. V. 9, № 4–5. P. 167–173.
70. De Ruijter M. J., De Coninck J., Oshanin G. Droplet Spreading: Partial Wetting Regime Revisited // *Langmuir*. 1999. V. 15, № 6. P. 2209–2216.
71. Cox R. G. The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow // *J. Fluid Mech*. 1986. V. 168. P. 169–194.
72. Kistler S. F. Hydrodynamics of wetting // *Wettability*. New York: Taylor & Francis, 1993. T. 6. P. 311–430.
73. Воинов О. В. Гидродинамика смачивания. Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа., 1976. Т. 5. С. 76–84.
74. Blake T. D. Dynamic contact angle and wetting kinetics // *Wettability*. New York: Taylor & Francis, 1993. V. 6. P. 251–310.
75. CHERRY B W. Kinetics of wetting of surfaces by polymers // *J. Colloid Interface Sci*. 1969. V. 29. P. 174–176.
76. Lopez-Esteban S. и др. Spreading of Viscous Liquids at High Temperature: Silicate Glasses on Molybdenum // *Langmuir*. 2005. V. 21, № 6. P. 2438–2446.
77. Lazaroff J. E., Ownby P. D., Weirauch D. A. Wetting in an Electronic Packaging Ceramic System: 1, Wetting of Tungsten by Glass in Controlled Oxygen Partial Pressure Atmospheres // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. V. 78, № 3. P. 539–544.

78. Benhassine M., Saiz E., Tomsia A. P. e. a. Nonreactive Spreading at High-Temperature Revisited for Metal Systems via Molecular Dynamics // *Langmuir*. 2009. V. 25, № 19. P. 11450–11458.
79. Saiz E., Tomsia A. P. Atomic dynamics and Marangoni films during liquid-metal spreading // *Nature materials*. Nature Publishing Group, 2004. V. 3, № 12. P. 903–909.
80. Saiz E., Cannon R. M., Tomsia A. P. Reactive spreading: adsorption, ridging and compound formation // *Acta Materialia*. 2000. V. 48, № 18–19. P. 4449–4462.
81. Saiz E., Tomsia A. P., Cannon R. M. Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids // *Acta Materialia*. 1998. V. 46, № 7. P. 2349–2361.
82. Saiz E., Tomsia A. P., Cannon R. M. Triple line ridging and attachment in high-temperature wetting // *Scripta Materialia*. 2001. V. 44, № 1. P. 159–164.
83. Brennan J. J., Pask J. A. Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum // *Journal of the American Ceramic Society*. 1968. V. 51, № 10. P. 569–573.
84. Fujii H., Yamamoto M., Hara S. e. a. Effect of gas evolution at solid-liquid interface on contact angle between liquid Si and SiO<sub>2</sub> // *Journal of Materials Science*. 1999. V. 34, № 13. P. 3165–3168.
85. Webb III E. B., Grest G. S., Heine D. R. e. a. Dissolutive wetting of Ag on Cu: A molecular dynamics simulation study // *Acta Materialia*. 2005. V. 53, № 11. P. 3163–3177.
86. Voitovitch R., Mortensen, A., Hodaj, F., e. a. Diffusion-limited reactive wetting: study of spreading kinetics of Cu–Cr alloys on carbon substrates // *Acta Materialia*. 1999. V. 47, № 4. P. 1117–1128.
87. Voytovych R., Ljungberg L. Y., Eustathopoulos N. The role of adsorption and reaction in wetting in the CuAg–Ti/alumina system // *Scripta Materialia*. 2004. V. 51, № 5. P. 431–435.
88. Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ ceramic systems // *Acta Materialia*. 1998. V. 46, № 7. P. 2319–2327.

89. Aksay I. A., Hoge C. E., Pask J. A. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions // *J. Phys. Chem.* 1974. V. 78, № 12. P. 1178–1183.
90. Loehman R. E. и др. Reactions of Hf-Ag and Zr-Ag alloys with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at elevated temperatures // *J Mater Sci.* 2005. V. 40, № 9–10. P. 2319–2324.
91. Gremillard L. и др. Wetting and strength in the tin – silver – titanium/sapphire system // *International Journal of Materials Research.* 2004. V. 95, № 4. P. 261–265.
92. Saiz E., Tomsia A. P. Kinetics of Metal-Ceramic Composite Formation by Reactive Penetration of Silicates with Molten Aluminum // *Journal of the American Ceramic Society.* 1998. V. 81, № 9. P. 2381–2393.
93. Saiz E., Hwang C. W., Sukanuma K. e. a. Spreading of Sn-Ag solders on FeNi alloys // *Acta Materialia.* 2003. V. 51, № 11. P. 3185–3197.
94. Yin L., Meschter S. J., Singler T. J. Wetting in the Au–Sn System // *Acta Materialia.* 2004. V. 52, № 10. P. 2873–2888.
95. Boettinger W. J., Handwerker C. A., Kattner U. R. Reactive Wetting and Intermetallic Formation // *The Mechanics of Solder Alloy Wetting and Spreading* /Yost F. G., Hosking F. M., Frear D. R. ed. Boston, MA: Springer US, 1993. P. 103–140.
96. Yost F. G. The Triple Line in Reactive Wetting // *Scripta Materialia.* 1998. V. 38, № 8. P. 1225–1228.
97. Avraham S., Kaplan W. D. Reactive wetting of rutile by liquid aluminium // *J Mater Sci.* 2005. V. 40, № 5. P. 1093–1100.
98. Marmur A. Penetration and displacement in capillary systems // *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications.* Boston, MA: Springer US, 1992. P. 327–358.
99. Léger A., Calderon N. R., Charvet R. e. a. Capillarity in pressure infiltration: improvements in characterization of high-temperature systems // *J Mater Sci.* 2012. V. 47, № 24. P. 8419–8430.

100. Schneider G., Fornabaio M., Weber L. e. a. Kinetic processes in the high-temperature pressure-infiltration of Al into Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Acta Materialia*. 2020. V. 189. P. 105–117.
101. Fisher L. R., Lark P. D. An experimental study of the Washburn equation for liquid flow in very fine capillaries // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1979. V. 69, № 3. P. 486–492.
102. Szekely J., Neumann A., Chuang Y. The rate of capillary penetration and the applicability of the Washburn equation // *Journal of Colloid and Interface Science*. Elsevier, 1971. V. 35, № 2. P. 273–278.
103. Quéré D. Inertial capillarity // *Europhys. Lett.* 1997. V. 39, № 5. P. 533–538.
104. Quéré D., Raphaël É., Ollitrault J.-Y. Rebounds in a Capillary Tube // *Langmuir*. 1999. V. 15, № 10. P. 3679–3682.
105. Bosanquet C. LV. On the flow of liquids into capillary tubes // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. Taylor & Francis, 1923. V. 45, № 267. P. 525–531.
106. Handy L. L. Determination of Effective Capillary Pressures for Porous Media from Imbibition Data // *Transactions of the AIME*. 1960. V. 219, № 01. P. 75–80.
107. Lundblad A., Bergman B. Determination of Contact Angle in Porous Molten-Carbonate Fuel-Cell Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144, № 3. P. 984–987.
108. Huber P., Gruener S., Schäfer C. e. a. Rheology of liquids in nanopores: A study on the capillary rise of water, n-Hexadecane and n-Tetracosane in mesoporous silica // *The European Physical Journal Special Topics*. 2007. V. 141, № 1. P. 101–105.
109. Sweeney S. M., Mayo M. J. Relation of Pore Size to Green Density: The Kozeny Equation // *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. V. 82, № 7. P. 1931–1933.

110. Fries N., Dreyer M. The transition from inertial to viscous flow in capillary rise // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. V. 327, № 1. P. 125–128.
111. Kaptay G., Stefanescu D. M. Theoretical analysis of the effect of oxygen on the penetration factor in the iron/silica system // *AFS Transactions*. 1992. V. 213. P. 707–712.
112. Trumble K. P. Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: close-packed spheres // *Acta Materialia*. Elsevier, 1998. V. 46, № 7. P. 2363–2367.
113. Einset E. O. Capillary infiltration rates into porous media with applications to silcomp processing // *Journal of the American Ceramic Society*. Wiley Online Library, 1996. V. 79, № 2. P. 333–338.
114. Messner R. P., Chiang Y.-M. Liquid-phase reaction-bonding of silicon carbide using alloyed silicon-molybdenum melts // *Journal of the American Ceramic Society*. Wiley Online Library, 1990. V. 73, № 5. P. 1193–1200.
115. Hozer L., Lee J.-R., Chiang Y.-M. Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 1995. V. 195. P. 131–143.
116. Sangsuwan P., Tewari S. N., Gatica J. E. e. a. Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms // *Metallurgical and Materials Transactions B*. Springer, 1999. V. 30, № 5. P. 933–944.
117. Singh M., Behrendt D. R. Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms // *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 1995. V. 194, № 2. P. 193–200.
118. Voytovych R., Bougiouri V., Calderon, N. R. e. a. Reactive infiltration of porous graphite by NiSi alloys // *Acta Materialia*. Elsevier, 2008. V. 56, № 10. P. 2237–2246.
119. Schuster J. M., Schvezov C. E., Rosenberger M. R. Influence of experimental variables on the measure of contact angle in metals using the sessile drop method // *Procedia Materials Science*. Elsevier, 2015. V. 8. P. 742–751.

120. Ruiz-Cabello F. J. M. Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado. Editorial de la Universidad de Granada, 2009.
121. Bashforth F., Adams J. C. An attempt to test the theories of capillary action: by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. University Press, 1883.
122. Smolders C. A., Duyvis E. M. Contact angles; wetting and de-wetting of mercury: Part I. A critical examination of surface tension measurement by the sessile drop method // *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. Wiley Online Library, 1961. V. 80, № 6. P. 635–649.
123. Ramé E. The interpretation of dynamic contact angles measured by the Wilhelmy plate method // *Journal of colloid and interface science*. Elsevier, 1997. V. 185, № 1. P. 245–251.
124. Volpe C. D., Siboni S. The Wilhelmy method: a critical and practical review // *Surface Innovations*. Thomas Telford Ltd, 2018. V. 6, № 3. P. 120–132.
125. Karim A. M., Kavehpour H. P. Effect of viscous force on dynamic contact angle measurement using Wilhelmy plate method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier, 2018. V. 548. P. 54–60.
126. Du Noüy P. L. An interfacial tensiometer for universal use // *The Journal of general physiology*. 1925. V. 7, № 5. P. 625.
127. Qi N., Somaskandan R., Graeber G. High-Precision Surface Tension Measurements of Sodium, Potassium, and Their Alloys via Du Noüy Ring Tensiometry // *ACS Applied Materials & Interfaces*. ACS Publications, 2025. V. 17, № 17. P. 25985–25995.
128. Harkins W. D., Jordan H. F. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring // *Journal of the American Chemical Society*. ACS Publications, 1930. V. 52, № 5. P. 1751–1772.
129. Huh C., Mason S. G. A rigorous theory of ring tensiometry // *Colloid and Polymer Science*. Springer, 1975. V. 253, № 7. P. 566–580.
130. Sobczak N. Zwilżalność, struktura i właściwości granic rozdziału w układzie Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Kompozyty (Composites)*. 2003. V. 3, № 7. P. 301–312.

131. Contreras A., Salazar M., León C. A. e. a. Kinetic study of the infiltration of aluminum alloys into TiC preforms // *Materials and Manufacturing Processes*. Taylor & Francis, 2000. V. 15, № 2. P. 163–182.
132. Lin Q., Ma Z., Sui R. Wetting and pressureless infiltration behavior of Cu/316L system at 1100° C // *Surfaces and Interfaces*. Elsevier, 2023. V. 42. P. 103462.
133. Tomsia A. P., Feipeng Z., Pask J. A. Wetting behavior in the iron-silver system // *Acta Metallurgica*. Elsevier, 1982. V. 30, № 6. P. 1203–1208.
134. Eustathopoulos N., Pique D. Calculation of solid-liquid-vapour contact angles for binary metallic systems // *Scripta metallurgica*. Elsevier, 1980. V. 14, № 12. P. 1291–1296.
135. Janusz-Skuza M., Bigos A., Valenza F. e. a. Dissolution wetting of liquid copper on steel substrate—phenomena occurring during liquid-solid interaction // *Materials Characterization*. Elsevier, 2025. V. 223. P. 114911.
136. Bernardo E., Oro R., Campos M. e. a. Wetting phenomena for liquid Cu and Cu alloys on Fe-base substrate // *Advanced Powder Technology*. Elsevier, 2016. V. 27, № 3. P. 1027–1035.
137. Lesnik N. D., Kostrova L. I. Kinetics of reactive spreading in metallic systems with various types of component interaction // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. Springer, 1996. V. 35, № 7. P. 347–354.
138. Obuchi T., Watanabe T. On The Factors of Infiltration // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1970. V. 16, № 8. P. 351–355.
139. Huang H.-N., Watanabe T. Examinations of the General Equations by Silver Infiltration into Sintered Iron Compacts // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1993. V. 40, № 9. P. 919–922.
140. Huang H.-N., Nakae H., Watanabe T. Examinations of the General Equations by Copper Infiltration into Sintered Iron Compacts // *Journal of the Japan*

Society of Powder and Powder Metallurgy. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1994. V. 41, № 10. P. 1261–1264.

141. Fedorchenko I., Andrievsky R. The mechanism of sintering in single-component systems // Powder Metallurgy. Taylor & Francis, 1959. V. 2, № 3. P. 147–171.

142. Chen P.-L., Chen I.-W. Sintering of fine oxide powders: II, sintering mechanisms // Journal of the American Ceramic Society. Wiley Online Library, 1997. V. 80, № 3. P. 637–645.

143. 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.

144. Mohammadzadeh R., Mohammadzadeh M. Grain boundary and lattice diffusion in nanocrystal  $\alpha$ -iron: An atomistic simulation study // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. Elsevier, 2017. V. 482. P. 56–64.

145. Inoue A., Nitta H., Iijima Y. Grain boundary self-diffusion in high purity iron // Acta materialia. Elsevier, 2007. V. 55, № 17. P. 5910–5916.

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

147. 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.

148. 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.

149. Wolters D. J. Practical algorithm for solving the cubic equation // Numerical Recipes. 2021. P. 1–16.

150. Калмыков К. Б., Дмитриева Н. Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие // Москва. 2017. С. 54.
151. Abu Tahari M. N. и др. Influence of hydrogen and various carbon monoxide concentrations on reduction behavior of iron oxide at low temperature // International Journal of Hydrogen Energy. 2019. V. 44, № 37. P. 20751–20759.
152. Jozwiak W. K., Kaczmarek E., Maniecki T. P. e. a. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres // Applied Catalysis A: General. 2007. V. 326, № 1. P. 17–27.
153. Zhang W., Zhang J., Li Q. e. a. Thermodynamic analyses of iron oxides redox reactions // Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing. Springer, 2013. P. 777–789.
154. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов: учеб. пособие для вузов. Металлургия, 1986.
155. Safarian J., Engh T. A. Vacuum evaporation of pure metals // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – V. 44. – №. 2. – P. 747-753.
156. McCormack J. M., Myers J. R., Saxer R. K. Vapor Pressure of Liquid Copper // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1965. – V. 10. – №. 4. – P. 319-321.
157. Wang S., Lei X., Xu B. e. a. Vacuum evaporation and condensation thermodynamics and evaporation kinetics of pure silver // Next Materials. – 2024. – V. 4. – P. 100189.
158. Ishida T. Spreading kinetics of liquid metals on mild steel // Materials Science and Technology. 1988. V. 4, № 9. P. 830–835.
159. Webb E. B., Hoyt J. J. Molecular dynamics study of liquid metal infiltration during brazing // Acta Materialia. 2008. T. 56, № 8. С. 1802–1812.
160. Oro R., Campos M., Torralba J. M. Study of high temperature wetting and infiltration for optimising liquid phase sintering in low alloy steels // Powder Metallurgy. SAGE Publications Sage UK: London, England, 2012. V. 55, № 3. P. 180–190.

161. Lin Q., Xie K., Sui R. e. a. Kinetic analysis of wetting and spreading at high temperatures: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier, 2022. V. 305. P. 102698.
162. Brillo J., Arato E., Giuranno D. e. a. Viscosity of liquid Ag-Cu alloys and the competition between kinetics and thermodynamics. // *High Temperatures-High Pressures*. 2018. V. 47, № 5.
163. Fima P., Sobczak N. Thermophysical Properties of Ag and Ag-Cu Liquid Alloys at 1098K to 1573K // *International Journal of Thermophysics*. Springer, 2010. V. 31. P. 1165–1174.
164. Assael M. J., Kalyva A. E., Antoniadis K. D. e. a. Reference data for the density and viscosity of liquid copper and liquid tin // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. AIP Publishing, 2010. V. 39, № 3.
165. Kehr M., Hoyer W., Egry I. A new high-temperature oscillating cup viscometer // *International Journal of Thermophysics*. Springer, 2007. V. 28. P. 1017–1025.
166. Sangiorgi R., Muolo M., Passerone A. Surface tension and adsorption in liquid silver-oxygen alloys // *Acta Metallurgica*. Elsevier, 1982. V. 30, № 8. P. 1597–1604.
167. Harrison D., Yan D., Blairs S. The surface tension of liquid copper // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. Elsevier, 1977. V. 9, № 12. P. 1111–1119.
168. Sebo P., Gallois B., Lupis C. The surface tension of liquid silver-copper alloys // *Metallurgical Transactions B*. Springer-Verlag, 1977. V. 8. P. 691–693.
169. Brillo J., Egry I. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys // *Journal of materials science*. Springer, 2005. V. 40, № 9. P. 2213–2216.
170. Weltsch Z., Lovas A., Takács J. e. a. Measurement and modelling of the wettability of graphite by a silver-tin (Ag-Sn) liquid alloy // *Applied surface science*. Elsevier, 2013. V. 268. P. 52–60.
171. Butler J. A. V. The thermodynamics of the surfaces of solutions // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a*

Mathematical and Physical Character. The Royal Society London, 1932. V. 135, № 827. P. 348–375.

172. Tanaka T., Hack K., Iida T. e. a. Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures // *Zeitschrift für Metallkunde*. Carl Hanser Verlag, 1996. V. 87, № 5. P. 380–389.

173. Redlich O., Kister A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions // *Ind. Eng. Chem.* 1948. V. 40, № 2. P. 345–348.

174. Fima P., Gazda A. Thermal analysis of selected Sn–Ag–Cu alloys // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Springer, 2013. V. 112, № 2. P. 731–737.

175. Chudnenko K. V., Palyanova G. A. Thermodynamic modeling of native formation of Au–Ag–Cu–Hg solid solutions // *Applied Geochemistry*. Elsevier, 2016. V. 66. P. 88–100.

176. 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.

177. Clarke A., Blake T. D., Carruthers K. e. a. Spreading and imbibition of liquid droplets on porous surfaces // *Langmuir*. ACS Publications, 2002. V. 18, № 8. P. 2980–2984.

178. Alleborn N., Raszillier H. Spreading and sorption of a droplet on a porous substrate // *Chemical Engineering Science*. Elsevier, 2004. V. 59, № 10. P. 2071–2088.

**Приложение А. Кинетические зависимости растекания медно-серебряных расплавов по плотному железу в температурном диапазоне 900–1260°C**

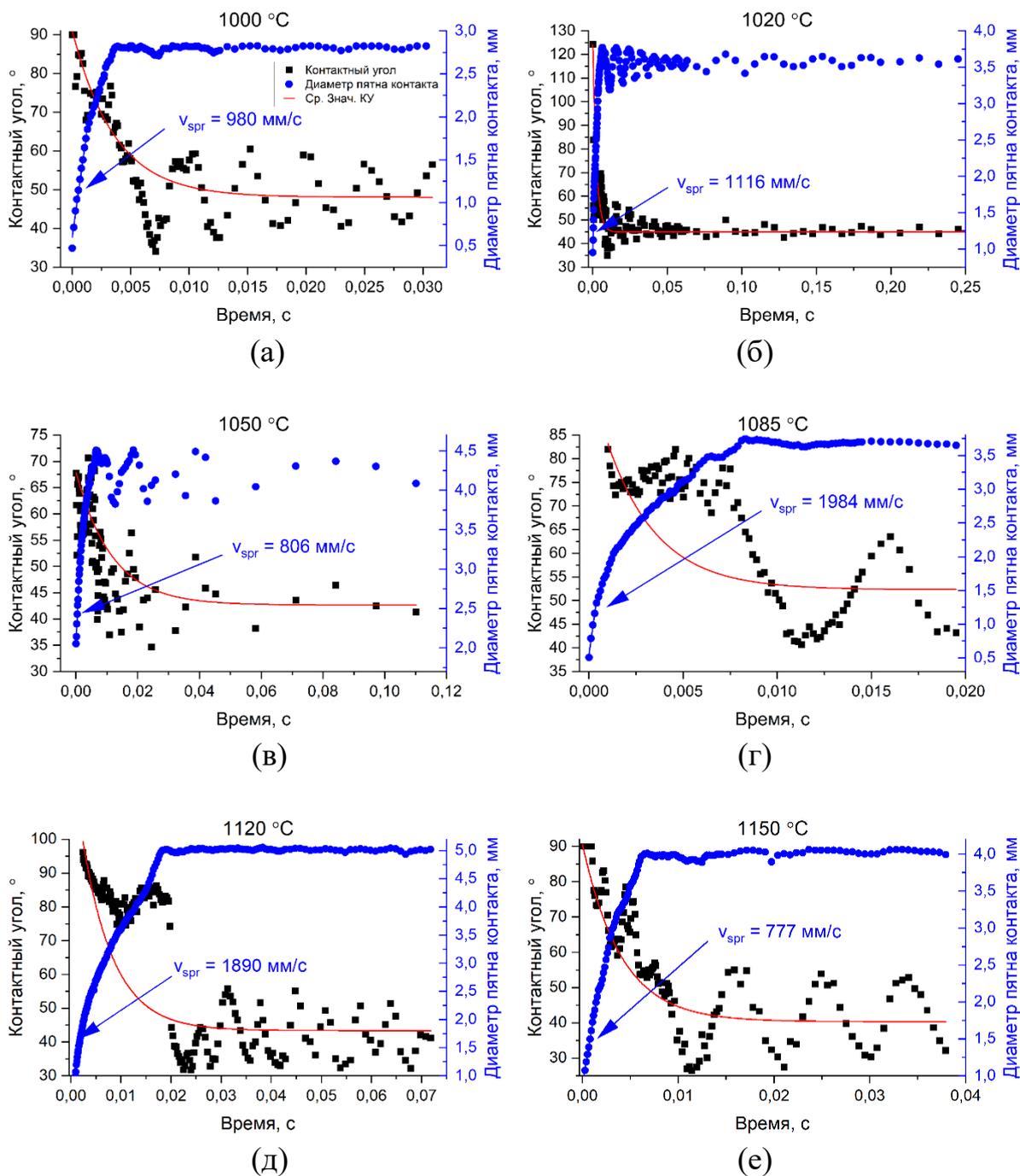
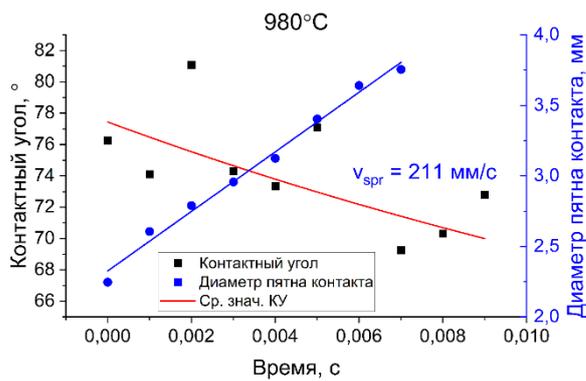
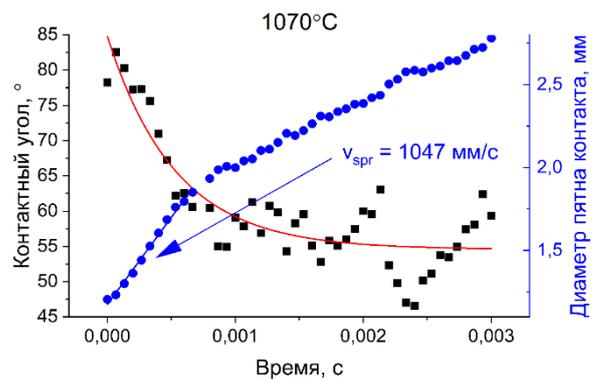


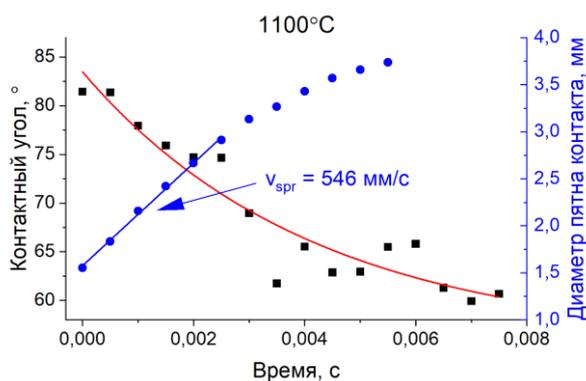
Рисунок А1 – Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании чистого серебра по поверхности плотного железа при температурах: (а) - 1000°C, (б) - 1020°C, (в) - 1050°C, (г) - 1085°C, (д) - 1120°C, (е) - 1150°C.



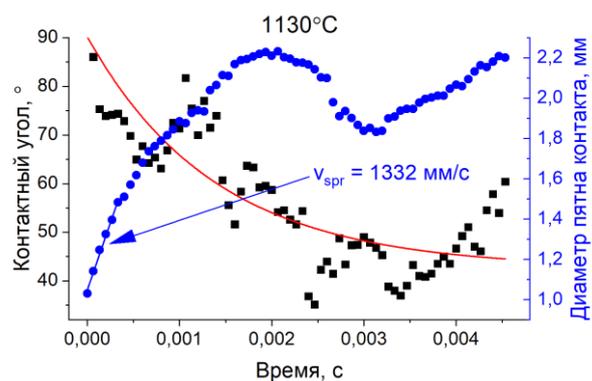
(a)



(б)

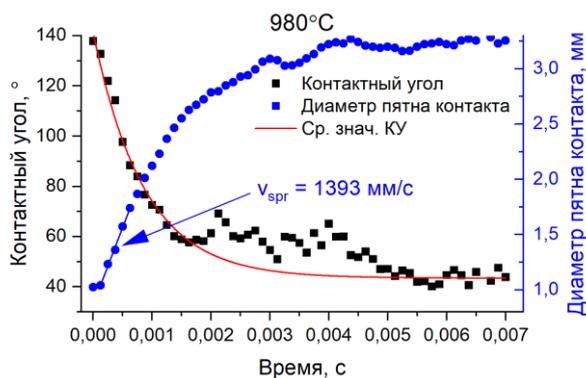


(в)

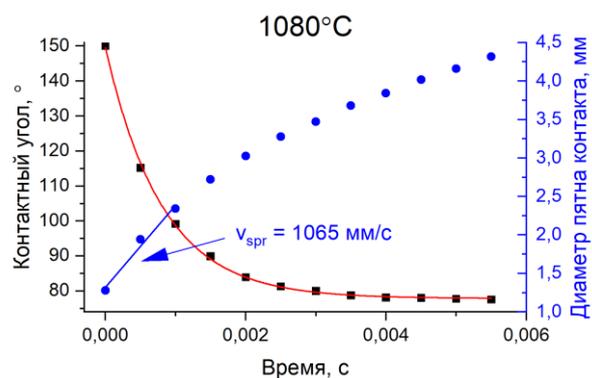


(д)

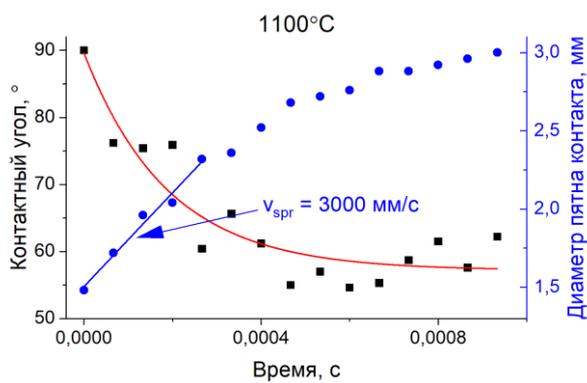
Рисунок А2 - Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании расплава  $\text{Ag}_{98}\text{Cu}_2$  по поверхности плотного железа при температурах: (а) - 980°C, (б) - 1070°C, (в) - 1100°C, (г) - 1130°C.



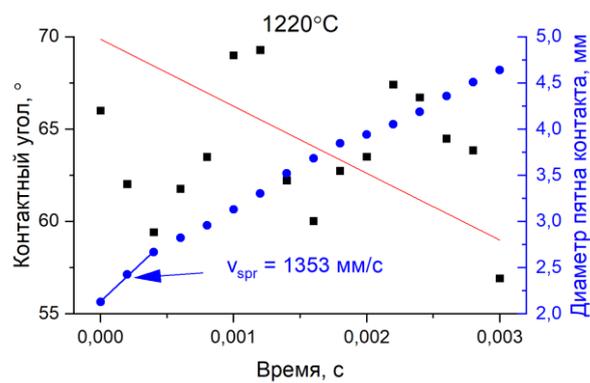
(а)



(б)

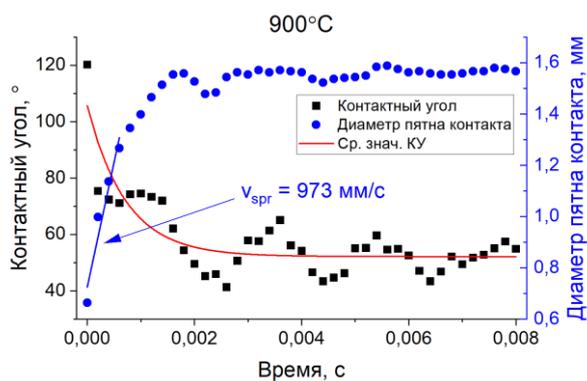


(B)

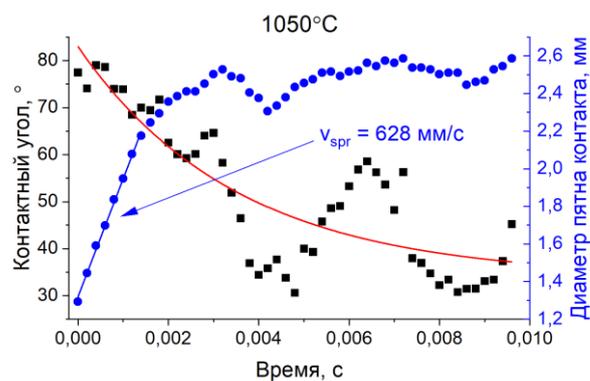


(Г)

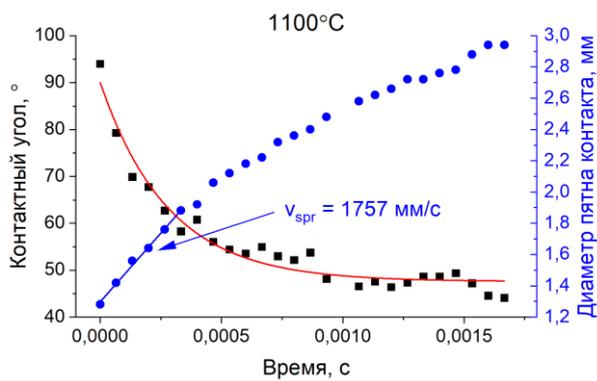
Рисунок А3 - Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании расплава  $Ag_{88}Cu_{12}$  по поверхности плотного железа при температурах: (а) - 980°C, (б) - 1080°C, (в) - 1100°C, (г) - 1220°C.



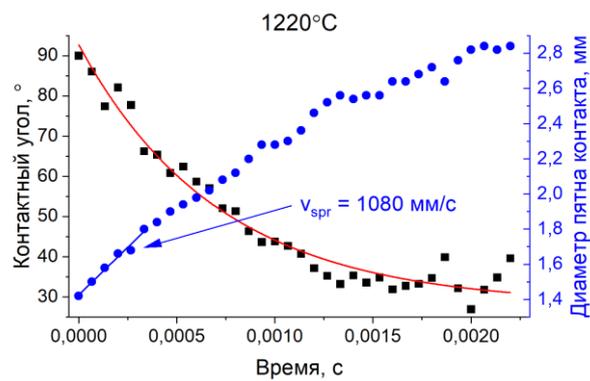
(а)



(б)

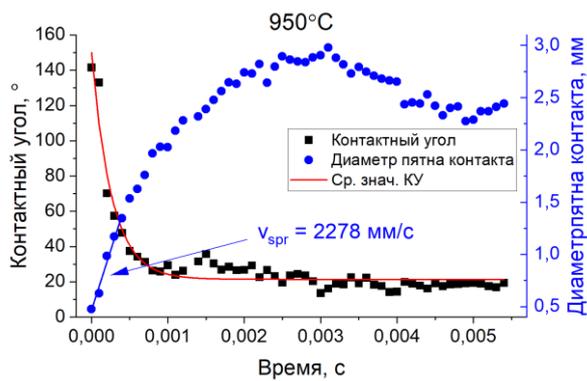


(в)

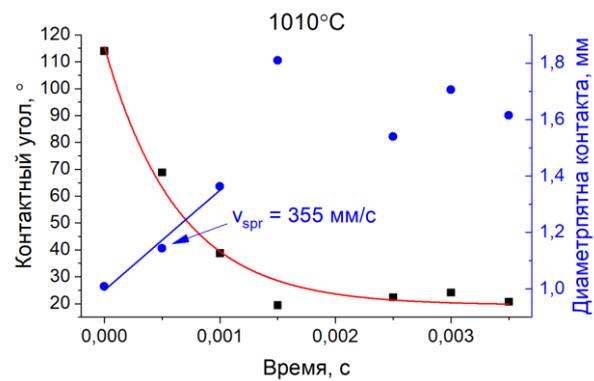


(г)

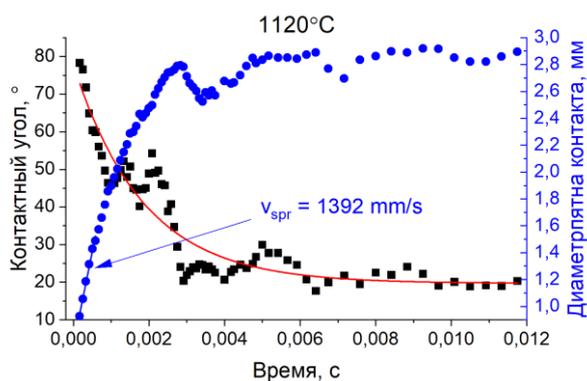
Рисунок А4 - Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании расплава  $Ag_{60}Cu_{40}$  по поверхности плотного железа при температурах: (а) - 900°C, (б) - 1050°C, (в) - 1100°C, (г) - 1220°C.



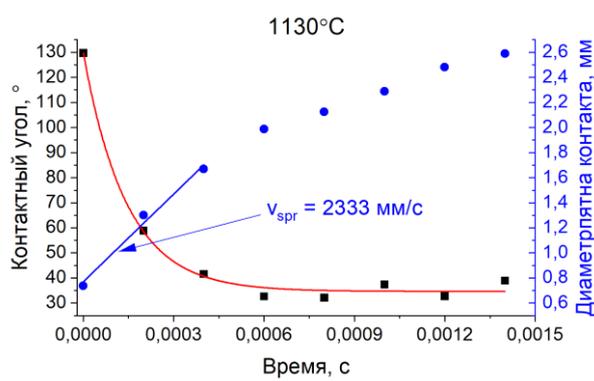
(а)



(б)

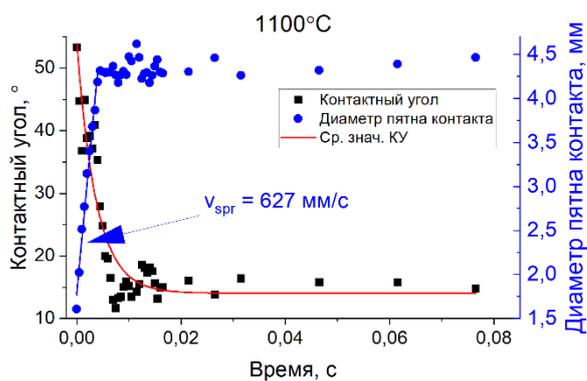


(в)

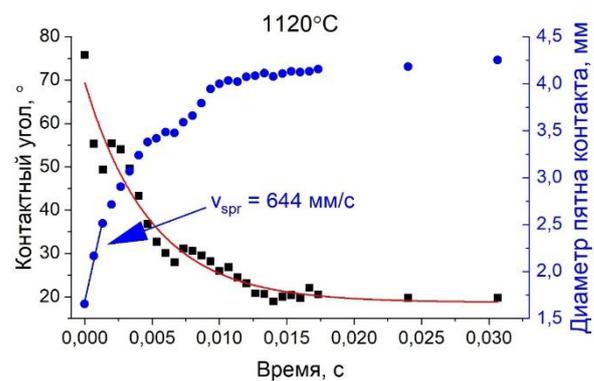


(г)

Рисунок А5 - Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании расплава  $Ag_{20}Cu_{80}$  по поверхности плотного железа при температурах: (а) -  $950^{\circ}C$ , (б) -  $1010^{\circ}C$ , (в) -  $1120^{\circ}C$ , (г) -  $1130^{\circ}C$ .



(а)



(б)

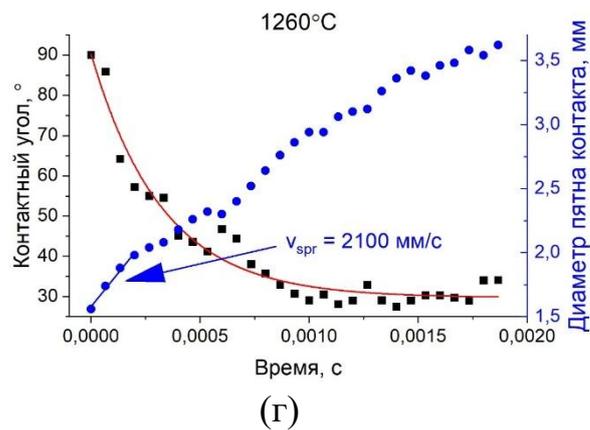
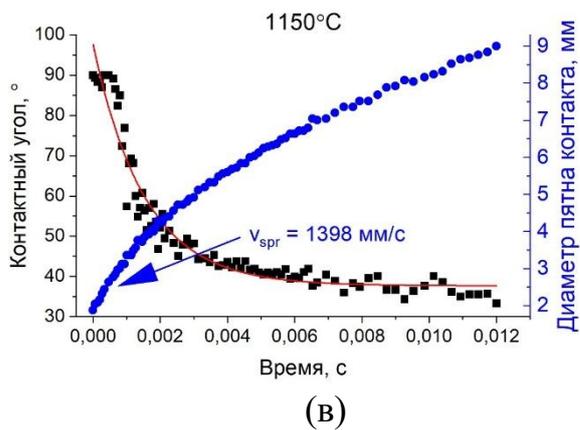
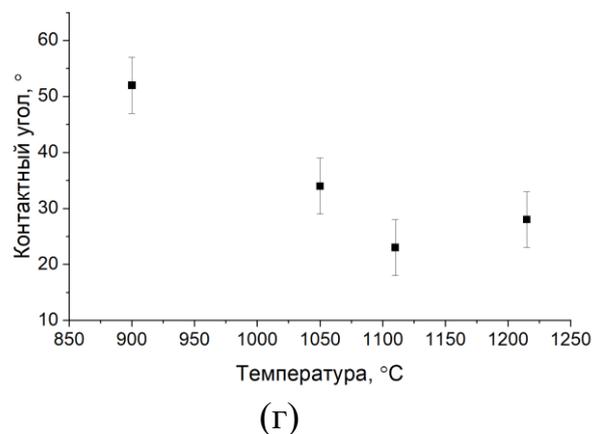
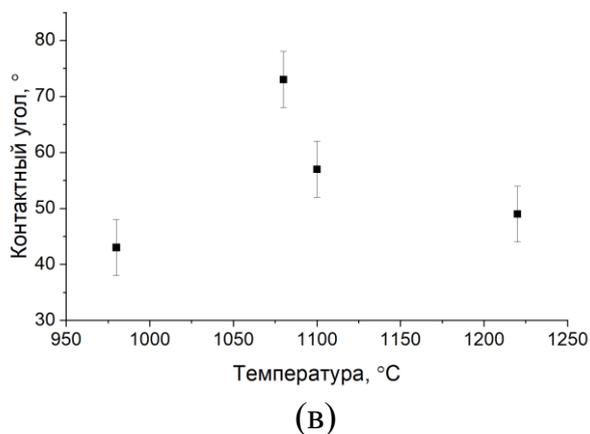
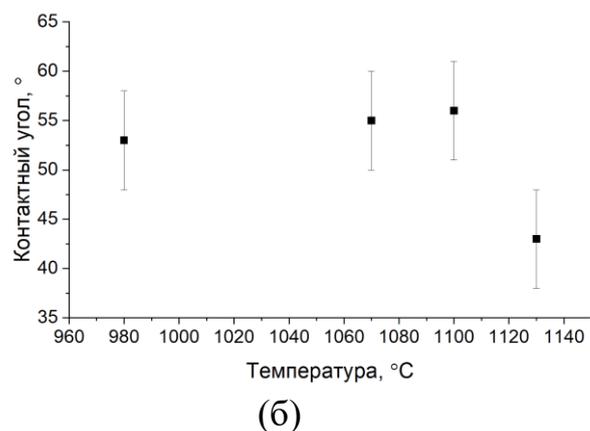
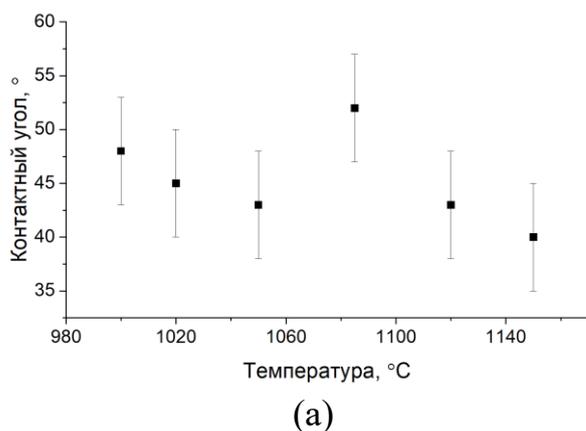
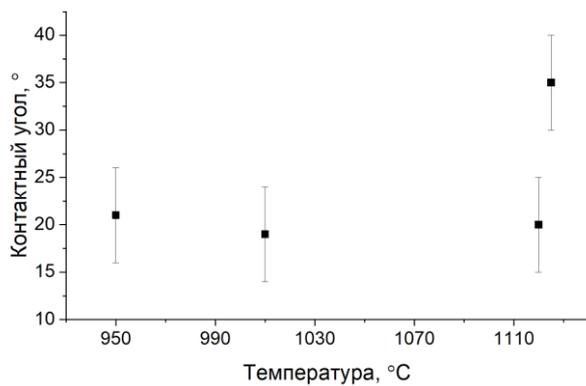
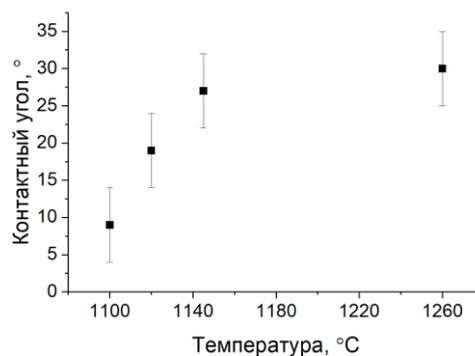


Рисунок А6 - Кинетические зависимости контактного диаметра и контактного угла, полученные при растекании расплава чистой меди по поверхности плотного железа при температурах: (а) - 1100°C, (б) - 1120°C, (в) - 1150°C, (г) - 1260°C.





(д)



(е)

Рисунок А7 – Температурные зависимости контактного угла, полученного после установления механического равновесия для расплавов: Ag (а),  $Ag_{98}Cu_2$  (б),  $Ag_{88}Cu_{12}$  (в),  $Ag_{60}Cu_{40}$  (г),  $Ag_{20}Cu_{80}$  (д), Cu (е)

**Приложение Б. Кинетические зависимости пропитки пористых железных подложек медно-серебряными расплавами в температурном диапазоне 900-1185°C**

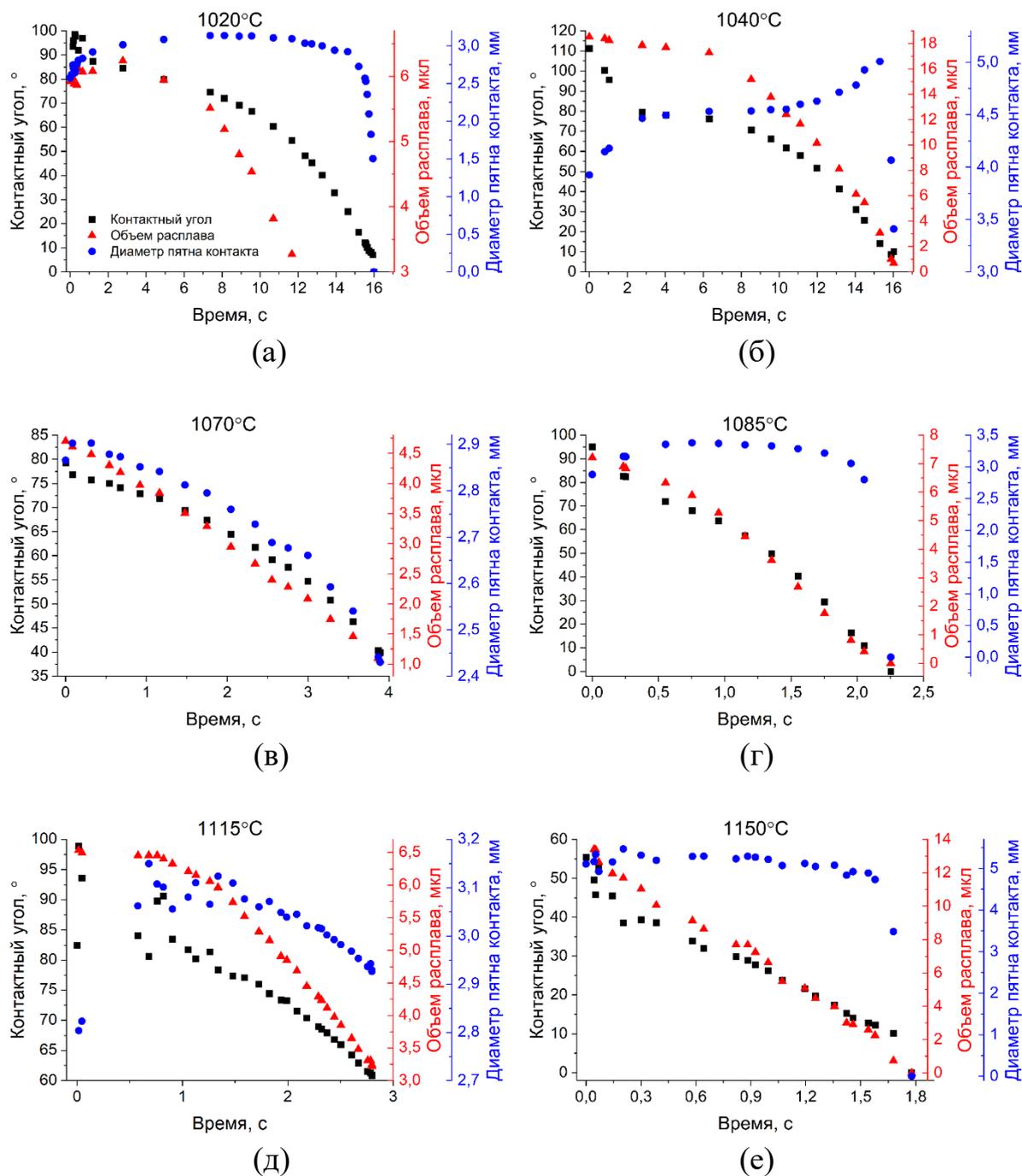


Рисунок Б1 - Кинетические зависимости контактного диаметра, контактного угла и объема расплава на поверхности пористого железа, полученные при пропитывании пористого железа расплавом чистого серебра при температурах: (а) - 1020°C, (б) - 1040°C, (в) - 1070°C, (г) - 1085°C, (д) - 1115°C, (е) - 1150°C

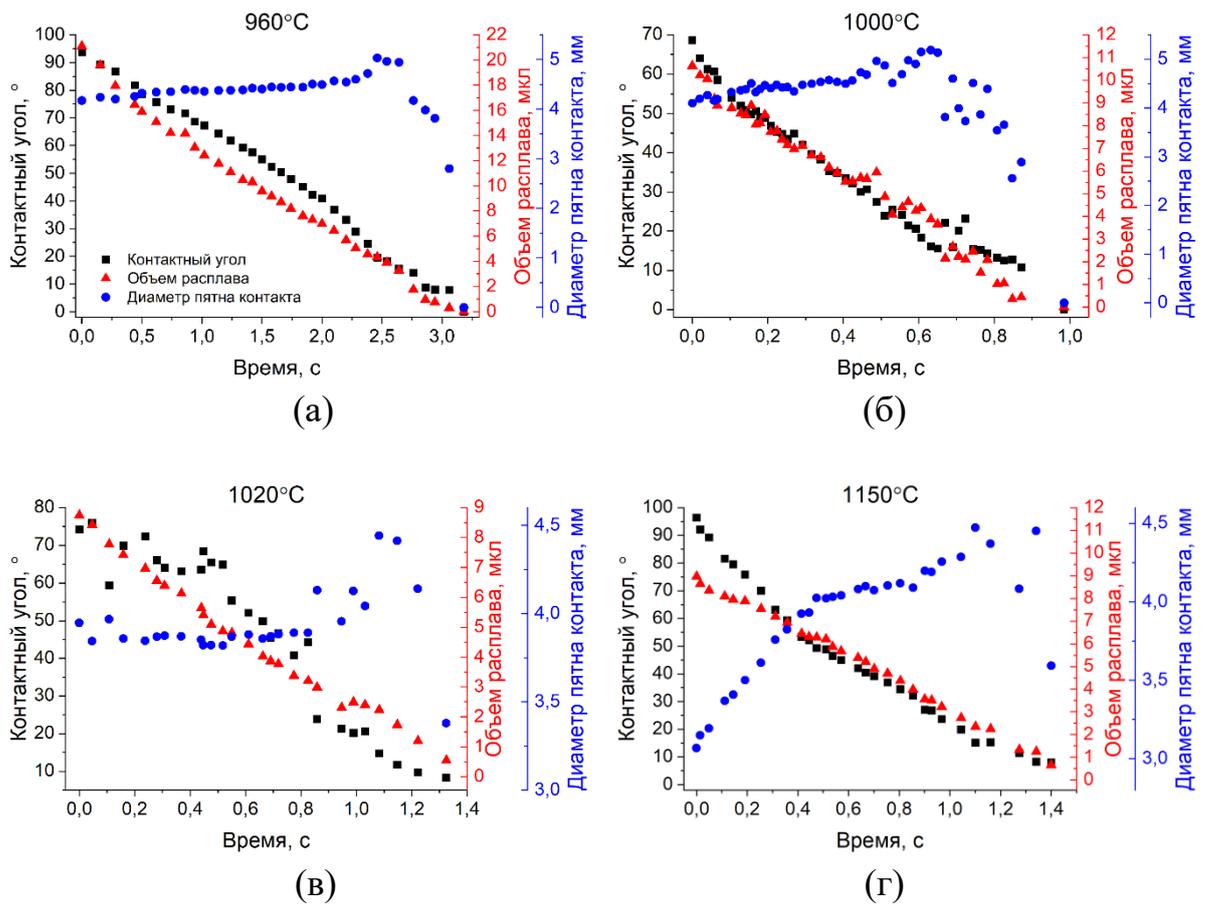
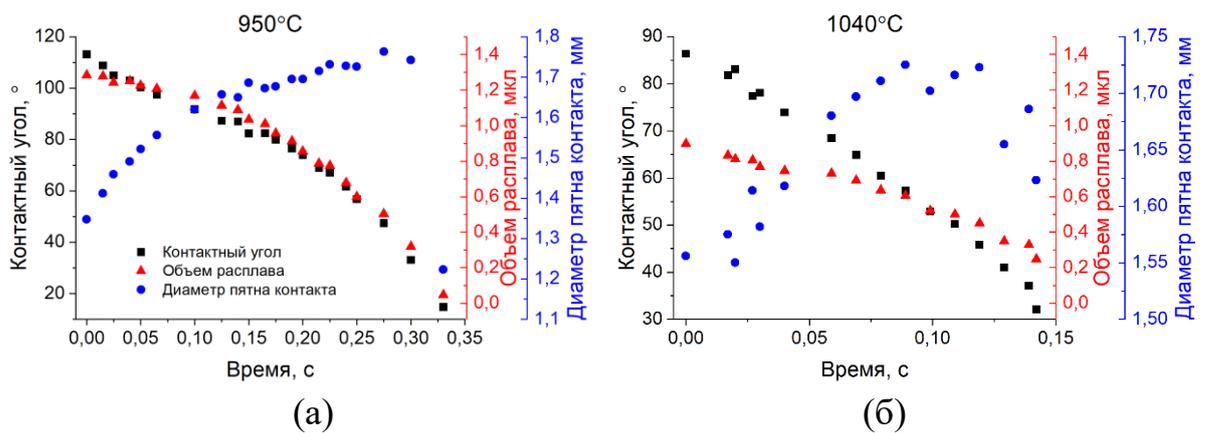


Рисунок Б2 - Кинетические зависимости контактного диаметра, контактного угла и объема расплава на поверхности пористого железа, полученные при пропитывании пористого железа расплавом  $Ag_{98}Cu_2$  при температурах: (а) - 960°C, (б) - 1000°C, (в) - 1020°C, (г) - 1150°C,



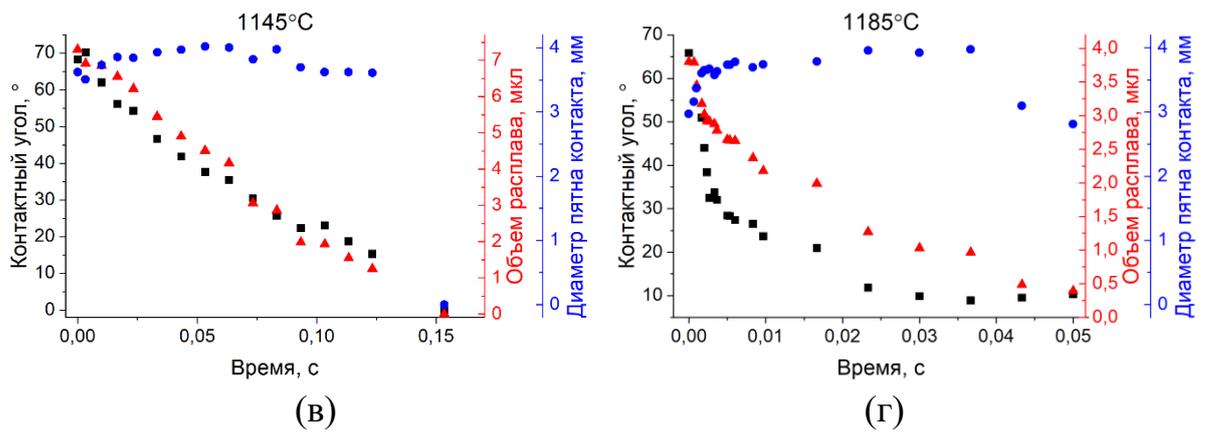


Рисунок Б3 - Кинетические зависимости контактного диаметра, контактного угла и объема расплава на поверхности пористого железа, полученные при пропитывании пористого железа расплавом  $Ag_{88}Cu_{12}$  при температурах: (а) - 950°C, (б) - 1040°C, (в) - 1145°C, (г) - 1185°C

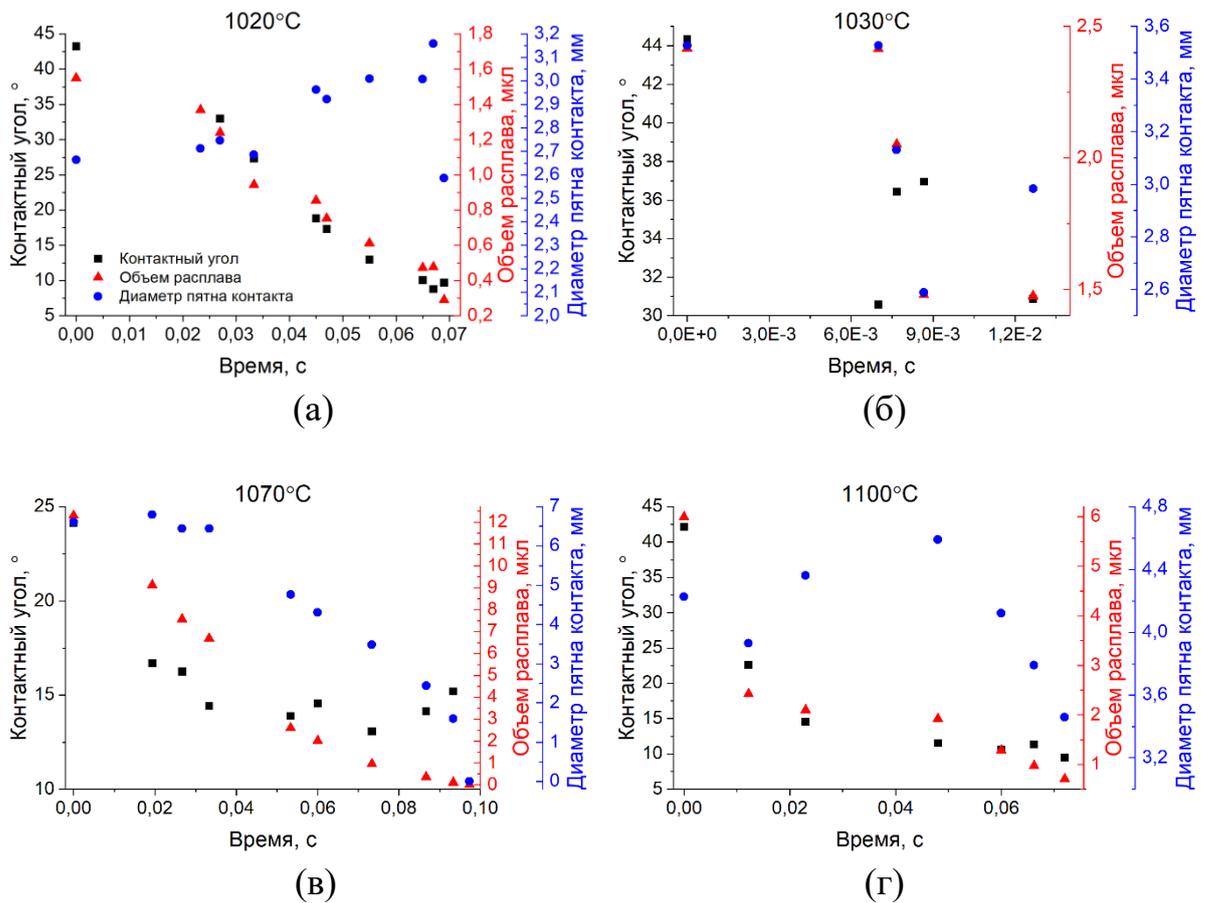


Рисунок Б4 - Кинетические зависимости контактного диаметра, контактного угла и объема расплава на поверхности пористого железа, полученные при пропитывании пористого железа расплавом  $Ag_{60}Cu_{40}$  при температурах: (а) - 1020°C, (б) - 1030°C, (в) - 1070°C, (г) - 1100°C

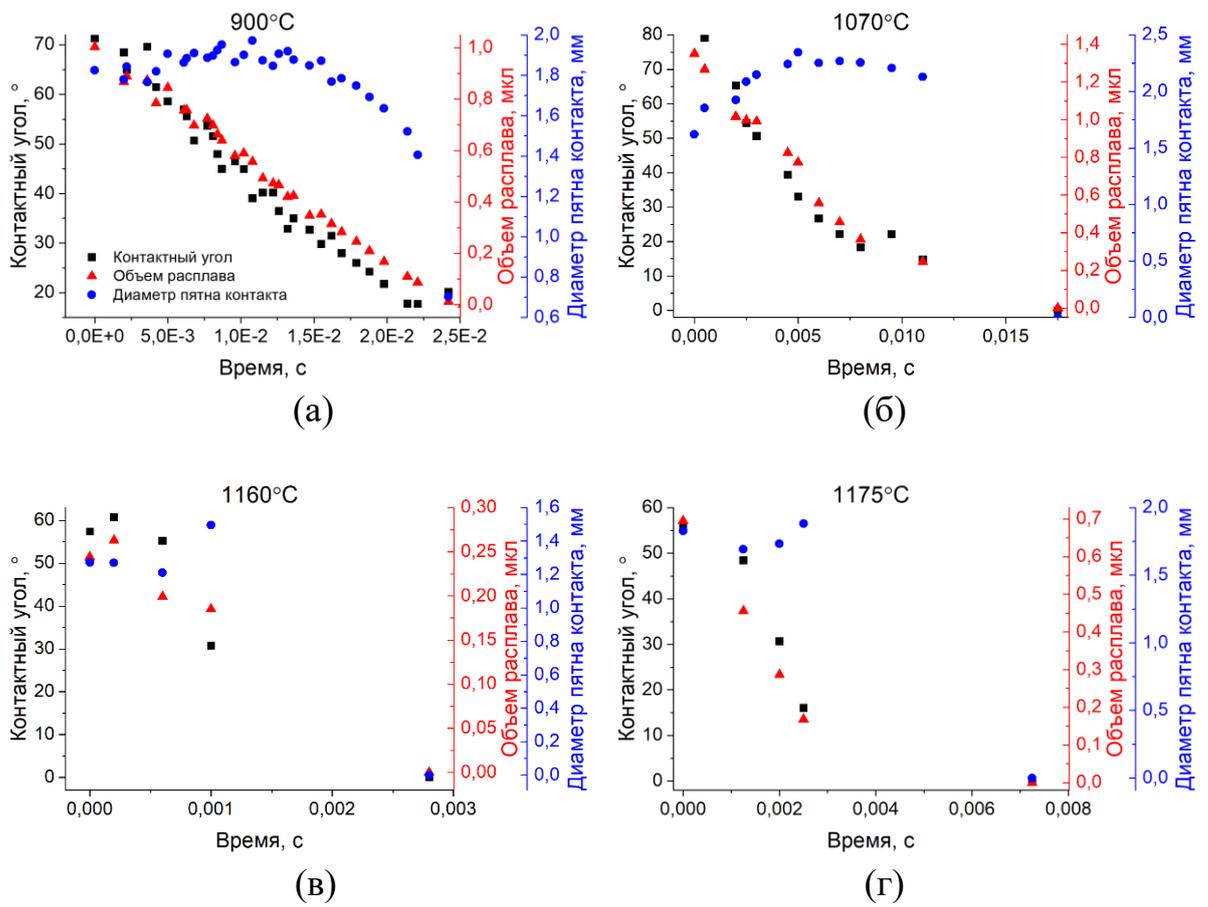


Рисунок Б5 - Кинетические зависимости контактного диаметра, контактного угла и объема расплава на поверхности пористого железа, полученные при пропитывании пористого железа расплавом  $Ag_{20}Cu_{80}$  при температурах: (а) -  $900^{\circ}C$ , (б) -  $1070^{\circ}C$ , (в) -  $1160^{\circ}C$ , (г) -  $1175^{\circ}C$