

**О ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ ОТ ПЛОТНОСТИ**

*А. Б. Каплун, А. Н. Соловьев (Новосибирск)*

Коэффициент поверхностного натяжения может быть вычислен по формуле [1]

$$\sigma = \int_{-1/2\delta}^{1/2\delta} (p_n - p_l) dz$$

если известны нормальная  $p_n$  и тангенциальная  $p_l$  составляющие давления в межфазном слое, толщина которого  $\delta$ .

Вдали от критической точки все изменение плотности происходит практически в слое толщиной в одно межатомное расстояние  $d$ , т. е.  $\delta = d$ . В этом случае  $p_n = 2p_l$  и

$$\sigma = 1/2 p_n d \tag{1}$$

Формула (1) справедлива для случая сферически симметричных сил [1].

Давление в жидкости вычислим следующим образом. При повышении температуры от  $T = 0^\circ \text{ К}$  в жидкости около каждой молекулы появляется элементарный свободный объем  $v$ . Число элементарных объемов  $dn$  величиной от  $v$  до  $v + dv$  пусть будет описываться обычной функцией распределения

$$dn = A \left( \exp \frac{-W}{kT} \right) dv$$

Здесь  $W$  — энергия образования свободного объема,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Предположим, что работа образования элементарного объема величиной  $v$  равна  $W = p_n v$ . Из условия нормировки  $\int dn = N$ , где  $N$  — полное число атомов в моле (число Авогадро), получаем  $A = N p_n / kT$ . Тогда, используя выражение для суммарного свободного объема (равного полному приращению объема тела от 0 до  $T^\circ \text{ К}$ ), получим для давления

$$V - V_0 - \int_0^N v dn = \int_0^{\infty} \frac{N p_n}{kT} \exp \frac{-p_n v}{kT} v dv = \frac{NkT}{p_n}, \quad \text{или} \quad p_n = \frac{NkT}{V - V_0}$$

Здесь  $V$  — молярный объем при данной температуре,  $V_0$  — молярный объем при  $0^\circ \text{ К}$  в жидкости. При повышении температуры в межфазном слое изменяются плотность и отношение  $p_n/p_l$ . При достижении критической точки  $p_n$  становится равным  $p_l$ , и поверхностное натяжение обращается в нуль. Формула (1) должна принять вид  $\sigma = 1/2 p_n d \Psi(\rho)$ . При этом  $\Psi(\rho)$  — некоторая функция плотности жидкости  $\rho$ , учитывающая изменение давления ( $p$ ) в межфазном слое. Примем в качестве первого приближения, что  $\Psi(\rho)$  — линейная функция плотности. Имея в виду, что  $\Psi(\rho) \rightarrow 0$  при  $\rho \rightarrow \rho_*$ , где  $\rho_*$  плотность в критической точке, запишем формулу (1) в виде

$$\sigma = \frac{p_n d}{2} \left[ 1 - \frac{1 - \rho / \rho_0}{1 - \rho_* / \rho_0} \right] \rho_0 \quad \rho_0 \text{ — плотность при } 0^\circ \text{ К.} \tag{2}$$

Для многих жидкостей  $\rho_0 / \rho_* \approx 3-4$ . Тогда, выбирая  $\rho_0 / \rho_* = 3$ , получим

$$\sigma = \frac{p_n d}{2} \left[ 1 - \frac{3}{2} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \right] = \frac{NkT d}{2(V - V_0)} \left[ 1 - \frac{3}{2} \frac{V - V_0}{V} \right] \tag{3}$$

Выбор для  $\rho_0 / \rho_*$  значения 4 несущественно изменит результат, так как в рассматриваемых относительно небольших интервалах температур (для металлов) второй член в формуле невелик по сравнению с единицей.

Формула (3) не содержит эмпирических констант и непосредственно связывает поверхностное натяжение с плотностью. Среднее межатомное расстояние

$$d = \left[ \frac{\mu m(H)}{\rho} \right]^{1/3} \quad \left( \rho = \frac{1}{V}, \quad m(H) = 1.67 \cdot 10^{-24} \text{ г} \right)$$

Здесь  $\mu$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность жидкости,  $m(H)$  — масса атома водорода. После подстановки в формулу (3) численных значений  $N$ ,  $k$  и  $m(H)$  для практических расчетов получаем для коэффициента поверхностного натяжения формулу

$$\sigma_1 = 0.247 T \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/3} \frac{3\rho / \rho_0 - 1}{1 - \rho / \rho_0}, \quad \sigma = \left( \frac{\rho}{\mu} \right)^{2/3} \frac{0.247}{\alpha} \left( \frac{3\rho}{\rho_0} - 1 \right) \tag{4}$$

Здесь  $\alpha$  — температурный коэффициент плотности. В таблице приведены значения поверхностного натяжения  $\sigma_1$  в точке затвердевания для девятнадцати металлов, вычисленные по формуле (4) в дина/см;  $\sigma_2$  — экспериментальные значения.

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}, \%$	$\sigma_1$ [16]	$\sigma_1$ [17]	$\sigma_1$ [18]	$\sigma_1$ [19]
Li	413	398	3.6	—	—	302.9	—
Na	194	191	1.5	297	196	206.04	208
K	105	101	4.0	148	86.8	90.2	114.6
Rb	82	78.5	4.2	123	59.8	—	—
Cs	71	67.8	4.5	111	48.0	—	—
Ag	910	923	1.4	734	—	903	810
Au	1280	1130	13	930	—	925.7	814
Cu	1380	1356	1.5	1150	—	1156	1168
Mg	665	572	15	658	530	—	204
Zn	782	772	1.2	760	—	—	1100
Cd	622	630	1.2	595	—	—	880
Hg	460	466	1.2	—	—	796.8	—
Al	775	520—865	10	610	—	668	829
In	580	570	1.6	569	—	—	—
Tl	510	401	27	356	—	—	—
Si	702	700	0.5	—	—	—	—
Ge	960	960	0	—	—	—	—
Sn	520	540	3.5	—	—	845	—
Pb	475	465	2	392	—	463	—

Плотность для расчетов взята из [2-4]. Там же для сравнения приведены наиболее надежные экспериментальные данные из сборника [5], а также результаты теоретических расчетов некоторых авторов [16-19]. Для большинства металлов согласование расчетных и экспериментальных данных вполне удовлетворительное.

На фигуре приведены расчетные и экспериментальные данные для щелочных металлов и ртути в зависимости от температуры. Видно, что формула (4) удовлетворительно описывает также и зависимость поверхностного натяжения от температуры.

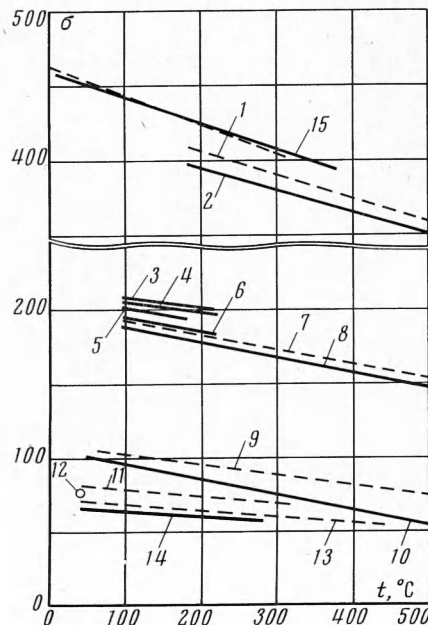
Обращает на себя внимание отличие расчетного значения  $d\sigma/dt$  от экспериментальных значений Тейлора [6] для жидкого калия. В литературе и раньше [7] встречались мнения о том, что, по-видимому, температурный коэффициент у Тейлора определен неверно, так как экстраполяция до  $\sigma = 0$  дает существенно заниженное значение критической температуры (1250° К вместо 1770° К [8]).

Таким образом, несмотря на весьма упрощенные представления, положенные в основу вывода формулы (3), расчеты дают удовлетворительное согласие с экспериментом.

Заметим, что для расчета поверхностного натяжения надо знать плотность как в жидкой, так и в твердой фазах (по крайней мере, при  $T = 0^\circ \text{K}$ ). Обычно  $\rho_0$  находится экстраполяцией, при которой вполне возможна ошибка до 1.0—1.5%, а это дает погрешность в определении  $\sigma$  в 10—15% в точке плавления. Проверка формулы для органических жидкостей затруднена в большинстве случаев отсутствием достаточно надежных данных по плотности в твердом состоянии. Формула (4) легко может быть преобразована к виду

$$\sigma \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{2/3} = c (T'_* - T), \quad c = \frac{1}{2} \frac{R [m(H)]^{1/3}}{2\alpha T'_*} \quad (5)$$

если принять, что плотность линейная



Фигура. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по поверхностному натяжению жидких металлов. Литий: 1 — расчетная зависимость, 2 — данные [5]; натрий: 3 — данные [16], 4 — [11], 5 — [12], 6 — [13], 7 — расчетная зависимость, 8 — [6]; калий: 9 — расчетная зависимость, 10 — [8]; рубидий: 11 — расчетная зависимость, 12 — [14]; цезий: 13 — расчетная зависимость, 14 — [15]; ртуть: 15 — расчетная кривая, 16 — [20]

функция температуры. Здесь  $T'_* = T_* + \delta$  — температура, соответствующая  $\rho = \rho_*$ .

Формула (5) совпадает с хорошо известной формулой Этвеша, причем константа Этвеша оказывается равной

$$c = \frac{0.494 \cdot 10^{-6}}{\alpha T_*}$$

В заключение покажем еще одно свойство формулы (5). Имея в виду, что [9]

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{2/3} \sim d^2, \quad \beta = \frac{V - V_0}{V_0} \sim d$$

можно формулу (4) представить в виде

$$\sigma d^3 = k \frac{V - V_*}{V_*} \quad (6)$$

Величину  $\sigma d^3$  можно трактовать как энергию части межфазного слоя с площадью, пропорциональной квадрату межатомного расстояния, и толщиной, пропорциональной этому расстоянию, т. е. это энергия межфазного слоя, приходящаяся на объем одного атома. В работе [9] было введено понятие «атомного» электрического сопротивления  $\rho_a = \rho d_a^2$ , которое оказалось одинаковым для группы подобных металлов (щелочных). Если вычислять  $\rho_a$  при одинаковых значениях приведенного объема  $V_0^{-1} \Delta V$ . Формула (6) показывает, что и величина  $\sigma d^3 = \sigma_a$ , которую можно назвать «атомным» поверхностным натяжением, есть универсальная функция приведенного объема для подобных веществ.

Поступила 8 X 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кондо С., Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. Изд. иностр. лит., 1963.
2. Теплофизические свойства веществ. Справочник под ред. Н. Б. Варгафтика. Госэнергоиздат, 1956.
3. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Metallurgizdat, 1952.
4. Lucas G. D. Volume spécifique de métaux et alliages liquides a hautes températures. Mem. sci. rev. Metallurg, 1964, vol. 61, No. 1, p. 1—24.
5. Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Материалы конференции 17—22 мая 1962 г. Киев (отв. ред. В. Н. Еременко), Изд. АН УССР, 1963.
6. Taylor J. W. The surface Energies of Alkali Metals. Philos. Mag., 1955, vol. 46, p. 867.
7. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. Гостехиздат, 1957.
8. Абрамова В. М., Кирилов П. Л. О критических параметрах щелочных металлов. Инж.-физ. ж., 1962, т. 5, № 1.
9. Соловьев А. Н. О зависимости электрического сопротивления жидких металлов от удельного объема. Теплофизика высоких температур, 1963, т. 1, № 1.
10. Poindexter F. E., Kernachan M. Surface Tension of Sodium. Phys. Rev., 1929, vol. 33, p. 836.
11. Живов В. Г. Определение поверхностного натяжения расплавленных алюминия, магния, натрия и калия. Тр. ВАМИ, 1937, т. 14, стр. 99.
12. Addison C. C., Kerridge D. H., Lewis J. Liquid Metals. Part II. The Surface Tension of Liquid Sodium. The drop-volume Technique. J. Chem. Soc., 1955, p. 2262.
13. Addison C. G., Kerridge D. H., Lewis J. Liquid Metals. Part I. The Surface Tension of Liquid Sodium. The Vertical-Plate Technique. J. Chem. Soc., 1954, p. 2861.
14. Wegener H. Bestimmung der Oberflächenspannung des Rubidiums aus Erscheinungen der Oberflächendiffusion. Z. Phys., 1955, B 143, No. 5.
15. Тимофеевичева О. А., Лазарев В. Б., Порошков А. В. О зависимости поверхностного натяжения цезия от температуры. Докл. АН СССР, 1962, т. 143, № 3.
16. Белогуров В. В. Теория поверхностного натяжения. Сб. «Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии». Изд. АН УССР, 1963.
17. Задумкин С. Н. Некоторые результаты теоретических исследований поверхностного натяжения металлов. Сб. «Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии». Изд. АН УССР, 1963.
18. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. Metallurgizdat, 1955.
19. Глауберман А. Е. Теория поверхностного натяжения металлов. Ж. физ. химии, 1949, т. 23, стр. 1090.
20. Пугачевич П. П. Термический коэффициент поверхностного натяжения ртути и ее некоторые константы. Ж. эксперим. и теор. физ., 1947, т. 7, стр. 648.