

01;03;05.03

Об учете вклада автоадсорбции при оценках межфазной энергии в системе твердый металл–собственный расплав

© В.М. Яковлев, А.И. Крестелев

Самарский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 3 июля 1997 г.

Дано обоснование выражению, учитывающему вклад автоадсорбции в уравнение Юнга для границы раздела поликристаллического металла с собственным расплавом при использовании лишь двух характеристик: теплот плавления и грамм-атомных объемов. На примере благородных и непереходных поливалентных металлов установлена адекватность используемого соотношения.

Известно, что равновесные значения межфазных свободных энергий σ_{sl} на границе кристалл–жидкость, вычисленные из уравнения Юнга без учета вклада $\Delta\sigma_{sa}$ автоадсорбции (Γ_a), как правило, сильно завышены по величине по сравнению с экспериментальными данными даже в случае однокомпонентных металлических систем [1–3]. Однако в литературе не описан рецепт, позволяющий определить $\Delta\sigma_{sa}$ в зависимости от свойств исходных простых веществ.

В этом сообщении рассматривается возможность простой оценки $\Delta\sigma_{sa}$ исходя из молярных теплот плавления Ω_f металлов.

Для определения $\Delta\sigma_{sa}$ применим известные представления [4,5] о границе раздела как индивидуальной фазе и уравнение адсорбции Гиббса

$$\Delta\sigma_{sa} = -\Gamma_a \Delta\mu_{sa}, \quad (1)$$

где $\Delta\mu_{sa}$ — избыточный относительно микрочастиц подложки химический потенциал адатомов.

Целесообразность такого подхода обусловлена доминирующей ролью пограничного монослоя в величине сгущения свободной энтальпии [6]. В рамках принятых представлений автоадсорбцию можно трактовать как реализацию двух стадий: сублимации атома в газовую

Величины межфазных свободных энергий и вычисленные двумя способами значения вклада автоадсорбции ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)

Металл	σ_l [7,8]	σ_s	σ_{sl}	$-\Delta\sigma_{sa}$		δ , %
				по (2)	по (3)	
Cu	1330	1658 [4,9]	217 [12]	203.1	197.4	2.9
Ag	925	1148 [10-12]	147 [12]	133.7	137.0	2.4
Au	1145	1400 [4,12]	161 [4,14]	151.1	146.7	3.0
Al	871	1100 [10,11]	141 [14]	131.8	128.9	2.2
Ga	711	767 [10]	56 [14]	63.9	58.3	9.6
In	556	631 [10,13]	62 [14]	30.9	30.8	0.3
Tl	465	555 [10]	67 [15]	54.1	55.1	1.8
Sn	562	683 [9,13]	84 [15]	64.0	65.1	1.5
Pb	464	556 [10]	76 [15]	40.1	39.7	1.0
Bi	382	499 [10,11]	83 [14,15]	86.6	87.1	0.6

фазу, сопровождаемой расходом энергии, μ_s и последующей его конденсации в адсорбционный слой с выделением энергии μ_{sa} . Тогда $\Delta\mu_{sa} = \mu_s - \mu_{sa}$. Считая адслой наполовину разупорядоченным [5], примем, что $\mu_{sa} \simeq 0.5(\mu_s + \mu_l)$ (μ_l — энергия испарения частицы из жидкой фазы). В таком приближении $\Delta\mu_{sa} \simeq 0.5(\mu_s - \mu_l)$, что позволяет представить соотношение (1) в окончательном виде:

$$\Delta\sigma_{sa} \approx -0.5N_A^{-1/3}V_A^{-2/3}\Omega_f. \quad (2)$$

Здесь учтено, что величина Ω_f равна разности теплот сублимации и испарения; V_A — грамм-атомный объем, $V_A = A\rho_s^{-1}$, A — атомная масса, ρ_s — плотность твердого металла в точке плавления; N_A — число Авогадро.

Выражение (2) использовалось нами при оценках $\Delta\sigma_{sa}$ на примере благородных и переходных поливалентных металлов. Для них сравнительно хорошо известны не только параметры ρ_s , Ω_f и равновесные краевые углы смачивания θ поликристаллических металлов собственными расплавами [3], но и значения σ_l , σ_s , σ_{sl} (см. таблицу). Это позволяет привлечь с целью нахождения $\Delta\sigma_{sa}$ уравнение Юнга

$$-\Delta\sigma_{sa} = \sigma_s - \sigma_l \cos \theta - \sigma_{sl}. \quad (3)$$

В таблице кроме полученных $\Delta\sigma_{sa}$ представлены отклонения δ оценок из формулы (2) от результатов вычислений по выражению (3). Из расчетов видно, что для рассматриваемых десяти металлов среднее значение δ составляет приблизительно 2.5%.

Как известно, соотношение (2) использовалось ранее для аппроксимации межфазной энергии (см. например [1,5]). Однако из данных, указанных в таблице, следует, что такая корреляция выполняется с точностью, составляющей лишь 18.7%.

Таким образом, выясняется, что выражение вида (2) пригодно для учета в уравнении Юнга вклада автоадсорбции.

Список литературы

- [1] Павлов В.В. // Адгезия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1977. С. 62–66.
- [2] Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 4. С. 590–626.
- [3] Дохов М.П. Металлы. 1994. № 2. С. 16–21.
- [4] Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
- [5] Utigard T. // Z. Metallk. 1993. Bd. 84. № 11. S. 792–795.
- [6] Mezey L.Z., Giber J. // Surf. Sci. 1983. V. 127. № 1. P.L. 98–L. 101.
- [7] Алчагиров Б.Б. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик: КБГУ, 1992. 39 с.
- [8] Кеене В.И. // Int. Mater. Rev. 1993. V. 38. N 4. P. 157–190.
- [9] Хоконов Х.Б., Орквасов Ю.А., Алчагиров Б.Б. // Изв. вузов МВ и ССО СССР. Физика. 1985. Т. 28. № 10. С. 59–63.
- [10] Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190–261.
- [11] Ощерин Б.Н., Вавра Г.Г. // Физика межфазных явлений. В. 4. Нальчик: Изд-во КБГУ, 1979. С. 53–57.
- [12] Дигилов Р.М., Задумкин С.Н., Кумыков В.К. и др. // ФММ. 1976. Т. 41. В. 5. С. 979–982.
- [13] Шебзухова И.Г., Хоконов Х.Б. // Адгезия расплавов и пайка материалов. В. 20. Киев: Наук. думка, 1988. С. 11–13.
- [14] Miedema A.R., den Broeder F.J.A. // Z. Metallk. 1979. Bd. 70. N 1. S. 14–20.
- [15] Mondolfo L.F., Parisi N.L., Kardys G.J. // Mater. Sci. and Eng. 1984–1985. V. 68. № 2. P. 249–266.