

01;03;05.03

О прогнозировании величин межфазной энергии на границе разнородных металлов

© В.М. Яковлев

Самарский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 24 марта 1997 г.

Предложен подход, использование которого позволяет оценить равновесные значения свободных межфазных энергий на границе раздела двух металлов по данным об их поверхностных энергиях, теплотах испарения, работах выхода электрона и параметрах Герцфельда. Приведены примеры реализации рассмотренной методики для случаев расслаивающихся бинарных композиций, содержащих железо.

В рекомендуемых известных соотношениях, аппроксимирующих межфазную энергию $\sigma_{A/B}$ в двухфазных двухкомпонентных металлических системах, расхождение результатов вычислений с опытными данными может достигать полпорядка и более [1]. Основной причиной таких несоответствий является неучет ряда особенностей химического гетеронуклеарного взаимодействия на границе раздела металлов.

Настоящее сообщение демонстрирует возможность учета роли избирательности взаимодействия при оценках $\sigma_{A/B}$ исходя из свойств исходных простых веществ: свободных поверхностных энергий на границе с собственным паром $\sigma_{A/B}$, теплот испарения (для жидкости) или сублимации (для твердой фазы) $\Omega_{A(B)}$, работ выхода электрона $\Phi_{A(B)}$ и безразмерных параметров Герцфельда $\gamma_{A(B)}$. В качестве примеров реализации предлагаемого подхода было выбрано несколько важных для металлургических технологий композиций железа с более легкоплавкими металлами, по межфазным энергиям которых имеются сравнительно надежные экспериментальные данные.

В работе [2] было показано, что в рамках концепции поверхностных оборванных связей и представлений о границе раздела фаз как двухуровневой энергетической системе, величину $\sigma_{A/B}$ можно представить в виде

$$\sigma_{A/B} \simeq |\sigma_A - \sigma_B| \left[1 - \exp \left(-\frac{\Omega_{A/B}}{\nu RT} \right) \right]. \quad (1)$$

Здесь $\Omega_{A/B}$ — энергия взаимообмена, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура; выражение экспоненты определяет долю скомпенсированных связей в результате установления равновесия при образовании межфазного контакта (коэффициент $\nu = 8$ для систем, включающих переходные металлы).

Соотношение (1) позволяет получить результаты, удовлетворительно согласующиеся с известными опытными величинами $\sigma_{A/B}$, но его использование затруднено из-за отсутствия в литературе экспериментальных значений $\Omega_{A/B}$ для многих сплавов.

Учтем, что показатель экспоненты в выражении (1) представляет собой относительное изменение энергий связи при образовании композиции A/B , и примем во внимание существующие модельные представления об этой характеристике. Аппроксимируя в последней основные составляющие, представим (1) следующим образом:

$$\sigma_{A/B} \approx |\sigma_A - \sigma_B| \left\{ 1 - \exp[-(a\Delta\Omega - B\Delta\Phi + c\Delta\gamma - D)] \right\}, \quad (2)$$

где $\Delta\Omega = |\Omega_A - \Omega_B|$; $\Delta\Phi = |\Phi_A - \Phi_B|$; $\Delta\gamma = |\gamma_A - \gamma_B|$, $\gamma_{A(B)} = \alpha_0 V^{-1}$, α_0 — статическая дипольная поляризуемость атома, $V = V_m N_0^{-1}$, V_m — молярный объем, N_0 — число Авогадро; a , b и c — коэффициенты пропорциональности; D — эффект упрочнения гетероатомных связей, вызванный *spd*-гибридизацией электронных оболочек [3]. В формуле (2) параметр $\Delta\Omega$ выражает дисбаланс энергий гомеопольных взаимодействий, а член $\Delta\Phi$ аналогичен ионной поправке [4]. Величина $\Delta\gamma$, согласно исходному определению [5], аппроксимирует различие деформируемостей в разноразмерных нейтральных ячейках Вигнера–Зейтца и задает расход энергии на выравнивание мольных объемов ингредиентов при сплавообразовании (относительная деформируемость ячейки принята равной $\gamma_{A(B)}$ [6]).

Проведенный анализ для случая бинарных систем, образованных металлами с различными типами электронной конфигурации, показал, что формула (2) удовлетворительно описывает массив известных данных по $\sigma_{A/B}$ при $a = b = 1 \text{ eV}^{-1}$ и $c = 1$. При этом было установлено, что для выделенных в [3] композиций переходных и поливалентных непереходных металлов с *spd*-упрочнением $D \approx f \cdot (\Omega_A \cdot \Omega_B)^{1/2}$ ($f = 0.27 \pm 0.01 \text{ eV}^{-1}$). В системах с участием лишь *d*-металлов, включая Cu, Ag и Au, $D = 0$.

Значения характеристик: $V_{A(B)}$ (10^{-30} m^3), $\Delta\Omega$ (eV), $\Delta\Phi$ (eV), D , а также поверхностных и межфазных энергий ($\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) при температуре $T(\text{K})$.

Параметр	Система A–B			
	Fe_sCu_l	Fe_sAg_l	Fe_sPb_l	Fe_lSn_l
T	1398	1373	1373	1809
V_A	11.72	11.70	11.70	13.22
V_B	13.18	19.49	34.92	31.66
$\Delta\Omega$	0.835	1.39	2.39	1.27
$\Delta\Phi$	0.69	0.85	1.26	0.78
D	0	0	0.72	0.875
σ_A	2552.5	2590	2590	1862
σ_B	1320.5	896	380	428
$\sigma_{A/B}$ (расч.)	410	997	1289	35
$\sigma_{A/B}$ (опыт)	430 [17]	970 [17]	1270 [17]	30 [18]

В таблице приведены результаты оценок $\sigma_{A/B}$ их выражения (2) для четырех систем, образованных железом (A) в жидком (l) и твердом поликристаллическом (s) состояниях с расплавами меди, серебра, олова и свинца (B), которые характеризуются положительными отклонениями от идеальности. Для вычислений привлечены хорошо известные справочные данные по $\Omega_{A(B)}$ и плотностям металлов при различных температурах, а также их атомным массам и термическим коэффициентам объемного расширения. Величины α_0 не отличались от использованных в [7,8]: 8.4; 6.0; 7.2; 8.8 и 7.0 (10^{-30} m^3) для Fe, Cu, Ag, Pb и Sn соответственно. Работа выхода электрона из железа принята равной 4.8 эВ [9]¹ для твердой и 4.31 eV [10]² для жидкой фаз. Из-за отсутствия достаточно надежных опытных данных значения Φ_B расплавов Cu и Ag были рассчитаны по формулам, предложенным в работах [7,11] исходя из эффективного числа свободных электронов на атом [12,13] (соответственно 4.11 и 3.95 eV). Работы выхода Pb (3.54 eV при 1373 K) и Sn (3.53 eV при 1809 K) были найдены путем экстраполяции полученных в [14] линейных зависимостей $\Phi_B(T)$. В качестве величин

¹ Учтено отсутствие скачка работы выхода электрона при полиморфном $\beta \rightarrow \gamma$ превращении в железе [10].

² Рекомендованное значение для предельно разупорядоченной структуры.

поверхностной энергии Fe в твердом состоянии использованы измерения поверхностного натяжения и его температурного коэффициента для γ -фазы железа [15]; в случае жидких металлов учтены опытные значения $\sigma_{A(B)}$, приведенные в обзоре [16].

Из данных, указанных в таблице, видно, что для рассмотренных систем вычисленные и экспериментальные величины межфазной энергии близки между собой. Это открывает возможность оценки $\sigma_{A/B}$ на основании характеристик исходных простых веществ в заданном диапазоне температур.

Таким образом, изложенный подход, в принципе, позволяет учесть специфику взаимодействия в конкретной паре металлов, не прибегая к эксперименту.

Список литературы

- [1] Дохов М.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 12. С. 25–28.
- [2] Яковлев В.М., Фомичев А.В. // Труды СНО. Самара: Изд-во СамГТУ, 1996. С. 40–44.
- [3] Boom R., de Boer F.R., Niessen A.K. et al. // Physica. 1983. V. BC 115. N 3. P. 285–309.
- [4] Яковлев В.М., Бакулин А.П., Лекомцева Т.В. // Деп. ВИНТИ. 1996. № 2055–В96. 10 с.
- [5] Hodges C.H., Stott M.J. // Phil. Mag. 1972. V. 26. N 2. P. 375–392.
- [6] Яковлев В.М., Алчагиров Б.Б. // Изв. РАН. Сер. Физ. 1994. Т. 58. № 10. С. 146–149.
- [7] Яковлев В.М. // Поверхность. 1994. № 12. С. 18–21.
- [8] Яковлев В.М., Алчагиров Б.Б. // Деп. ВИНТИ. 1995. № 81–В95. 34 с.
- [9] Буриштейн Р.Х., Шурмовская Н.А., Калиш Т.В. и др. // Электрохимия. 1977. Т. 13. В. 6. С. 799–803.
- [10] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 339 с.
- [11] Яковлев В.М. // Деп. ВИНТИ. 1993. № 2385–В93. 10 с.
- [12] Blatt F.J. Physics of electronic condition in solids. N.Y.: Mc Graw-Hill, 1968. 446 p.
- [13] Фабер Т. // Физика металлов. I. Электроны. М.: Мир, 1972. С. 315–350.
- [14] Алчагиров Б.Б., Калажиков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Поверхность. 1982. № 7. С. 49–55.
- [15] Хоконов Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190–261.

- [16] *Keene B.J.* // *Int. Mater. Rev.* 1993. V. 38. N 4. P. 157–190.
- [17] *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
- [18] *Жуков А.А., Попель С.И., Маслова И.Л.* // Адгезия расплавов и пайка материалов. В. 9. Киев: Наук. думка, 1982. С. 5–8.