

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 непереходных 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.Д. // 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.