

РЕЛАКСАЦІЯ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ В ПРОЦЕСІ АВТОСЕГРЕГАЦІЇ НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛУ

Запропоновано методику розрахунку параметрів, які характеризують релаксацію поверхневої енергії металу, що знаходиться в неелектропровідному неполяризованому газовому середовищі. Показано, що параметри, які відповідають складовим поверхневої енергії, змінюють свої значення в процесі автоsegрегації на поверхні металу.

Method of calculation of parameters which characterised the relaxation of surface energy of metal in nonconducting electricity nonpolarised gaseous environment is proposed. It is shown that parameters that correspond to components of surface energy their value in process autosegregation on the metal surface is changed.

Зразок металу моделюємо напівбезмежним середовищем ($x > 0$ - елемент об'єму V_1) у декартових координатах x, y, z . Нехай область $x < 0$ (V_2) займає неполяризоване, неелектропровідне повітря.

Для тіла (зразка), що знаходиться в повітрі, поверхневий натяг σ_s подамо так [1]:

$$\sigma_s = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_{ys} + \sigma_{yd}, \quad (1)$$

$$\sigma_{ys} = \sigma_{y0} + \sigma_{y1} + \sigma_{y2}, \quad \sigma_y = \sigma_z.$$

де $\sigma_{y0}, \sigma_{y1}, \sigma_{y2}$ - нульове, перше і друге наближення механічного напруження σ_y відповідно, отримані з допомогою методу розкладу за малим параметром $b_M = b \cdot \Phi_0$, b - фізична постійна (характеристика матеріалу) [1], Φ_0 - модифікований хімічний потенціал електронів провідності [1], $\sigma_d = (\sigma_{xd}, \sigma_{yd})$ - зовнішнє навантаження, h - ефективна товщина поверхневого шару, для оцінки якої використаємо співвідношення [1]

$$\sigma_y + p = 0, \quad (2)$$

тут $p = 100$ кПа - атмосферний тиск.

Співвідношення для поверхневої енергії W подамо у вигляді [1,2]

$$W = W_e + \xi W_p + W_a, \quad W_p = \int_0^h w_p dx, \quad W_e = \int_0^h w_e dx,$$

$$w_p = \sigma_x (\sigma_x - 4\nu\sigma_y) / (2E) + (1-\nu)\sigma_y^2 / E,$$

$$w_e = (\epsilon_0 / 2) (\partial\Psi / \partial x)^2, \quad W_a = E_0 \cdot n_+ / (2k^2). \quad (3)$$

Тут Ψ - потенціал напруженості електричного

поля, E - модуль Юнга, ν - коефіцієнт Пуасона, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - електрична постійна, k - постійна (характеристика матеріалу), W_a - складова викликана зовнішнім електричним полем [2,3], напруженість якого E_0 , n_+ - густина однорідного позитивного фону електричних зарядів [4]. Напруження σ_x і σ_y на границі тіла знаходимо з використанням граничних умов $\varphi = -\Phi_0$, $\sigma_x = -(\epsilon_0/2)(\partial\Psi/\partial x)^2$ при $x=0$ [4].

В основі методики оцінки параметра ξ є подання поверхневої енергії W як функції від k [5,6]. Для запису W в аналітичному вигляді розв'язуємо задачу визначення механічних напружень у поверхневому шарі твердого тіла методом представлення напружень і деформацій у вигляді розкладів за малим параметром b_M , обмежуючись другим наближенням. Розрахунки для металів (мідь, срібло, нікель, алюміній і т.д.) показали, що внесок нульового наближення складає 40-50%, першого - 50-60%, другого - 4-6%, третього наближення не перевищує 1%.

Надалі вираз $W_e + \xi \cdot W_p + W_a$, представлений у вигляді функції від k , диференціюємо по k аналогічно, як у роботах [2,5,6] і результат прирівнюємо до нуля

$$\partial (W_e + \xi \cdot W_p + W_a) / \partial k = 0. \quad (4)$$

Співвідношення (1-4) створюють систему чотирьох рівнянь для визначення параметрів ξ, b, k, h поверхневого шару.

Експериментально встановлено, що для зразків металів і діелектриків згідно з [7,8]

$$W_{\zeta} = W_{\eta} \cdot (G_{\zeta}/G_{\eta})^{2/3}, \quad (5)$$

де G_{ζ} і G_{η} мікротвердості матеріалу в двох різних станах, яким відповідають індекси ζ , η і значення поверхневої енергії W_{ζ} і W_{η} . Відомо, що G_{ζ} і G_{η} пропорційні границям міцності σ_{ν} [9] (тобто $\sigma_{\nu\zeta}$, $\sigma_{\nu\eta}$). Отже:

$$W_{\zeta} = W_{\eta} \cdot (\sigma_{\nu\zeta}/\sigma_{\nu\eta})^{2/3}. \quad (6)$$

Обґрунтування системи рівнянь (1–4) і виразу (6) для ряду металів (міді, заліза, нікелю, алюмінію, срібла, золота, олова) проведено чисельно: а) методами теорії атомних взаємодій [10], з урахуванням потенціалу $u_{\alpha\beta}$ за Борном-Майером [11,12], поправок на неідеальність кристалу [10] й екранування потенціалу [13]; б) з допомогою виразу для W [3]. Результати розрахунків добре узгоджують моделі з експериментом (похибки не перевищують 5%).

Для вище перерахованих металів встановлено, що при зовнішніх навантаженнях до границі міцності параметри k , ξ , b , Φ_0 можна вважати постійними (похибки не перевищують 3%).

Нехай у зразку металу, що знаходиться в повітрі, створюється нова поверхня, наприклад, внаслідок руйнування зразка. Дані для того, щоб оцінити зміну σ_y , σ_s , W в процесі релаксації поверхневих напруг, вибираємо для конкретних матеріалів з [5,10,14]. Зокрема, для міді

$$\sigma_s = 2,125 \text{ Н/м}, \quad W = 1,623 \text{ Дж/м}^2. \quad (7)$$

На основі співвідношень (1–4) для міді встановлено, що у стані рівноваги $\xi = 8,57$. При цьому враховано зміщення подвійного електричного шару на відстань Z_b [1,5].

Для напруг σ_x , σ_y , натягу σ_s і енергії W в рамках моделі (1–4) для моменту створення нової поверхні встановлено вирази:

$$\sigma_{x\tau_0} = \sigma_{y\tau_0} = -bE\Phi_0 \cdot \exp(-2kx)/(3(1-\nu)),$$

$$\sigma_{s\tau_0} = -bE\Phi_0/(3k(1-\nu)),$$

$$W_0 = \omega^2/(4\varepsilon_0 k^3) + \xi_0 \cdot b^2 E / (12k(1-2\nu)). \quad (8)$$

Якщо припустити, що після створення подвійного електричного шару в процесі автосегрегації змінюються тільки параметри ξ (від значення ξ_0 до ξ) і W (від $W_0 = 1,874 \text{ Н/м}$ [14] до W (7)), то знаходимо для міді ξ_0 , ξ , а також поверхневий натяг $\sigma_{s\tau_0}$:

$$\xi_0 = 4,27, \quad (\xi = 8,57), \quad \sigma_{s\tau_0} = -4,55 \text{ Н/м}. \quad (9)$$

Від'ємне значення $\sigma_{s\tau_0}$ в (9) свідчить про те, що після створення в околі поверхні подвійного

електричного шару напруження $\sigma_{y\tau_0}$ - стиску-ючі. Подальший процес автосегрегації супроводжується релаксацією напружень і позитивному значенню σ_s (7) відповідають розтягуючі σ_y .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Юзевич В.Н. Моделирование процесса адсорбции в приповерхностном слое металла // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 1998. - №3. - С.32-37.
2. Юзевич В.М. Критерії міцності контактних морських електродів // Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря / Под ред. В.Н.Еремеева. - Севастополь: МГИ НАН Украины, 1997. - С.175-176.
3. Фейгин В.А., Замирякин Л.К., Калинин В.М. Поверхностная энергия и распределение электронов вблизи поверхности металла во внешнем электрическом поле // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз / Под. ред. В.Н.Еременко. - Киев: Наук. думка, 1976. - С.38-42.
4. Бурак Я.Й., Галапац Б.П., Гнідець Б.М. Фізико-механічні процеси в електропровідних тілах. - Київ: Наук. думка, 1978.
5. Поверхностные свойства твердых тел / Под. ред. М.Грина. - М.: Мир, 1972.
6. Партенский М.Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // УФН. - 1979. - **128**, № 1. - С.69-106.
7. Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. - М.: Гостехиздат, 1954.
8. Трошцкий О.А., Терехова Н.Б. О влиянии α -облучения во время деформации на микропластичность кварцевого стекла // Радиационная физика неметаллических кристаллов / Под. ред. И.Д.Конозенко. - Киев: Наук. думка, 1965. - С.365-368.
9. Работнов Ю.И. Сопrotивление материалов. - М.: Физматгиз, 1962.
10. Price C.W., Hirth J.P. Surface energy and surface stress tensor in atomistic model // Surface science. - 1976. - **57**, No.2. - P.509-522.
11. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. - М.: Мир, 1984.
12. Макмиллан Н. Идеальная прочность твердых тел // Атомистика разрушения. Сб. статей / Под ред. А.Ю.Ишлинского. - М.: Мир, 1987.
13. Mostoller M., Rasolt M. Pair potentials at simple metal surfaces // Physics letters. - 1982. - **88A**, №2. - P.93-96.
14. Eustathopoulos N., Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // Current Topics in Material Science. - 1980. - **4**. - P.281-360.