

ВИЗНАЧЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ МЕТАЛІВ

Р. М. Джала, В. М. Юзевич, М. І. Мельник

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

E-mail: dzhala@ipm.lviv.ua, yuzevych@ukr.net

Сформульовано і розв'язано задачу визначення фізичних характеристик поверхневих і міжфазних шарів контактуючих металів, зокрема, оцінено електричні складові поверхневої та міжфазної енергій, електричні емності поверхневого та міжфазного шарів тощо. Порівняно їх і встановлено, що для багатьох пар контактуючих металів (Fe–Cr, Al–Ni, Fe–Cu, Fe–Al, Al–Cr, Fe–Zn, Al–Cu, Al–Ti, Zn–Sn, Al–Pb) поверхнева емність C приблизно вдвічі перевищує міжфазну C_m , а електрична складова поверхневої енергії W_E приблизно в 1670 разів більша за аналогічну складову міжфазної енергії W_{mE} . Розв'язок і числові результати отримано для систем двох контактуючих металів, для яких задано поверхневі натяги, енергії та механічні модулі цих металів за їх контакту з інертним газовим середовищем.

Ключові слова: електричне поле, метали, міжфазні шари, енергетичні характеристики, адгезія.

DETERMINATION OF CHARACTERISTICS OF ELECTRIC FIELD OF THE METAL SURFACE LAYERS

Р. М. Dzhala, V. M. Yuzevych, M. I. Melnyk

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine

The problem of determination of physical characteristics of surface and interface layers of contacting metals is formulated and solved, in particular, the electric constituents of the surface and interface energies, electric capacities of the surface and interface layers, etc. are estimated. Their comparison is carried out and it is established that for many pairs of contacting metals (Fe–Cr, Al–Ni, Fe–Cu, Fe–Al, Al–Cr, Fe–Zn, Al–Cu, Al–Ti, Zn–Sn, Al–Pb) surface capacity of C is approximately in 2 times larger than the interface C_m , and electric constituent of surface energy W_E is approximately in 1670 times larger than the analogical constituent of the interface energy W_{mE} . A solution and numerical results are obtained for the system of two contacting metals for which the value of surface tensions, energies and mechanical modules of these metals under their contact with an inert gas environment are obtained. On the basis of calculations it is established that for the above pairs of metals there is a good correlation between the inner contact potential difference (Galvani potential difference) and interface energy W_m (coefficient of correlation 98%) and also between the energy of adhesive bonds W_{ad} and W_m (91%).

Keywords: electric field, metals, interface layers, energetic characteristics, adhesion.

Межу металу і покриву характеризують внутрішня φ_{int} контактна різниця потенціалів (КРП), а також низка енергетичних характеристик: міжфазні енергія і натяг, енергія адгезійних зв'язків тощо. Взаємозв'язки КРП і енергетичних характеристик засікавлюють для вивчення і контролю контактних явищ адгезії покривів, дифузії, релаксації напруженів, повзучості, корозійних властивостей та діагностування технічного стану поверхневих шарів металевих деталей [1–6].

На поверхні металу (наприклад, сталі) в агресивному середовищі можуть бути металеві домішки, що призводять до виникнення корозійних пар, між якими виникає внутрішня КРП. У результаті порушується корозійна стійкість поверхні і відбувається селективне розчинення металів [7, 8]. Методики розрахунків, які характеризують корозійні струми в умовах селективного розчинення металів, недостатньо розроблені, потребують удосконалення і повнішого забезпечення множинами фізичних характеристик.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Основними характеристиками адгезії металу і покриву є енергія адгезійних зв'язків W_{ad} , міцність зчеплення і сила адгезії [2]. Існує багато теорій і виразів для визначення наближеного значення енергії адгезії пар матеріалів, що контактиують. Зокрема, це адгезія пар метал–окисел за допомогою потенціалів іонізації, металів згідно з теорією електронегативності [2], металів і напівпровідників у межах діелектричного формалізму [9], металів за варіантом градієнтої моделі суцільного пружного середовища з урахуванням пружної частини, фононного та електронного газів [10].

У працях [3, 4], використовуючи “конденсаторний підхід”, пов’язали зовнішню КРП $\Delta\varphi_{ext}$ з міжфазною енергією W_m для межі різних пар металів і отримали відповідні оцінки для Al, Fe, Cr, Ti, Ni, Cu, Zr тощо, які контактиують між собою. Конденсаторний підхід тут означає перехід (внаслідок різниці енергій Фермі) електронів провідності з одного металу в інший.

За макроскопічними співвідношеннями термодинаміки нерівноважних процесів, механіки деформівного твердого тіла та фізики поверхні розроблено математичну модель [11–13] для визначення енергетичних характеристик міжфазних шарів на межі одного металу з іншим чи з напівпровідником з урахуванням внутрішніх механічних напружень, спричинених перерозподілом електронів.

Значення енергетичних характеристик міжфазних шарів у вище наведених працях близькі за порядком, проте їх розбіжності ще надто великі. Тому відповідні розрахунки можуть призводити до невірних значень корозійних струмів під час селективного розчинення, через що оцінки енергетичних характеристик міжфазних шарів та КРП необхідно уточнювати.

Постава задачі. Досліджували макроскопічні співвідношення термодинаміки нерівноважних процесів, механіки деформівного твердого тіла, фізики твердого тіла, а також результати розрахунку енергетичних характеристик поверхневих та міжфазних шарів контактиуючих середовищ, отримані на основі діелектричного формалізму та фізики поверхні.

Мета статті – визначити енергію електричного поля та ємність поверхневих і міжфазних шарів для межі метал–металевий покрив.

Математична модель. Використовували енергетичний підхід, що ґрунтуються на розділенні енергії міжфазного шару W_m та поверхневої W_S на дві складові: електричну W_E та механічну W_D [11–13]. Електричну визначає перерозподіл електронів провідності, а механічну – компоненти тензора $\hat{\sigma}$ механічних напружень. Розраховували за методикою [1] у два етапи. На першому розглядали систему метал–неактивне газове середовище з відповідними поверхневими параметрами, а на другому – два метали в контакті з міжфазним шаром.

У системі метал–неактивне газове середовище співвідношення для поверхневого натягу σ_h , поверхневої енергії (ПЕ) W_s , умова рівноваги поверхневого шару, умова для визначення ефективної його товщини h такі [1, 11–13]:

$$\int_0^h \sigma_y dx = \sigma_h, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad (1)$$

$$W_E + \xi W_D = W_S, \quad (2)$$

$$\frac{\partial W_S}{\partial k} = \frac{\partial (W_E + \xi W_D)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\frac{\rho C_\varphi}{\varepsilon_0}}, \quad (3)$$

$$\sigma_y + p = 0, \text{ для } x = h. \quad (4)$$

Тут $W_E = \int_0^h w_E dx$ – електрична складова ПЕ; $W_D = \int_0^h w_D dx$ – механічна;

$w_E = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2$ і $w_D = \frac{\sigma_x(\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E}$ – їх густини; σ_x, σ_y – компоненти тензора механічних напружень; x, y – декартові координати, зокрема, x перпендикулярна до межі середовищ; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – електрична стала; $\nu = \frac{3K - 2G}{2(3K + G)}$; $E = G \frac{3K + 4G}{3K + G}$; G, E, K – модулі зсуву, Юнга, всебічного стиску відповідно; ν – коефіцієнт Пуассона; k – варіаційний параметр ($1/k$ – відстань, на який модифікований хімічний потенціал електронів провідності зменшується в e разів, де e – основа натуральних логарифмів); ρ – питома густина металу; $p = 100 \text{ кПа}$ – атмосферний тиск; C_ϕ – питома електроемність; Ψ – потенціал електричного поля; ξ – безрозмірний параметр, який визначають з розв’язку граничної задачі (характеризує внесок механічної складової в поверхневу енергію) [1].

Співвідношення (1)–(4) застосовують для визначення змін поверхневих натягу та енергії [13]. Використаємо їх також, щоб знайти коефіцієнти у рівняннях стану (зокрема, електрострикційний коефіцієнт об’ємного розширення b), електричну складову поверхневої енергії W_E , ємність C і ефективну товщину h поверхневого шару, стрибок електричного потенціалу $\Delta\Psi$ у подвійному електричному шарі на поверхні металу, модифікований хімічний потенціал Φ електронів провідності. Добуток $b \times \Phi < 1$ вважаємо малим параметром. На основі методу малого параметра розроблено методику визначення змін поверхневих і міжфазних натягів та енергій [1, 11–13].

Для обчислення міжфазних енергій W_m та натягу σ_m (на другому етапі) подаємо їх у вигляді [1, 12]:

$$W_m = W_{mE} + \xi_m W_{mD}; \quad W_{mE} = \int_{-H}^H w_E dx; \quad W_{mD} = \int_{-H}^H w_D dx; \quad \sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx. \quad (5)$$

Тут ξ_m характеризує зміну міжфазної енергії зі зміною її механічної складової; $2H$ – ефективна товщина міжфазного шару.

Енергію адгезійних зв’язків W_{ad} подаємо згідно з означенням [1, 12]:

$$W_{ad} = W_1 + W_2 - W_m, \quad (6)$$

де W_1, W_2 – поверхневі енергії контактуючих металів.

Умову рівноваги міжфазного шару та наближені умови на межах $x = H$ і $x = -H$ запишемо так [11, 12]:

$$\partial W_m / \partial x = \partial(W_{mE} + \xi_m W_{mD}) / \partial x = 0, \quad \sigma_{y1} + p = 0 \quad (x = +H), \quad \sigma_{y2} + p = 0 \quad (x = -H). \quad (7)$$

Умови на межі поділу метал 1–метал 2 [13] такі:

$$\varphi_1 + \Phi_{01} = \varphi_2 + \Phi_{02}, \quad j_1 = j_2, \quad \sigma_{x1} = \sigma_{x2}, \quad \sigma_{y1} = \sigma_{y2}. \quad (8)$$

Тут j_1, j_2 – густини електричних струмів, перпендикулярних межі.

Співвідношення (5)–(8) визначають умови, які з урахуванням виразів для поверхневих і міжфазних натягів [1, 11–13] дають можливість сформулювати систему рівнянь для знаходження енергетичних характеристик міжфазного шару та їх змін під час механічних навантажень і дифузійних процесів.

Розрахунки фізичних величин. Для обчислення енергетичних характеристик міжфазних шарів і КРП використали результати теоретичних і експериментальних досліджень [1, 11, 12, 14–18] для модуля Юнга E , коефіцієнта Пуассона ν , поверхневих натягу σ_h та енергії W_S , питомої густини металу ρ , густини елек-

tronів провідності n в одиниці об'єму, роботи виходу електрона з металу A_V , енергії Фермі E_F (табл. 1).

Таблиця 1. Значення модуля Юнга E , коефіцієнта Пуассона ν , поверхневих натягів σ_h та енергії W_S , питомої густини металу ρ , густини електронів провідності n , роботи виходу електрона з металу A_V , енергії Фермі E_F металів

Метал	ρ , кг/м ³	ν	E , ГПа	$n \cdot 10^{-28}$, 1/м ³	σ_h , Н/м	W_S , Дж/м ²	A_V , еВ	E_F , еВ
Pb	11340	0,44	16	14,95	0,597	0,576	4,25	9,42
Cu	8920	0,34	119	8,454	2,275	1,980	4,67	7,04
Ni	8900	0,31	200	18,264	3,03	2,66	5,35	11,67
Fe	7874	0,29	211	16,98	2,913	2,680	4,50	11,16
Sn	7365	0,36	50	14,95	0,826	0,759	4,38	10,25
Cr	7190	0,21	279	8,33	3,860	3,551	4,50	6,94
Zn	7133	0,25	108	13,154	1,310	1,204	4,25	9,37
Ti	4510	0,32	116	11,323	1,853	1,70	4,33	8,52
Al	2700	0,35	70	18,08	1,272	1,160	4,24	11,63

Результати виконаних за методикою [1] з використанням співвідношень (1)–(4) розрахунків ємності C поверхневих шарів металів та відносний внесок електричної складової W_E/W_S у поверхневу енергію W_S металів, які контактиують з неактивним газовим середовищем, подано у табл. 2.

Таблиця 2. Значення електричної складової W_E поверхневої енергії металів, відносної складової W_E/W_S , ємності C поверхневих шарів металів, які контактиують з неактивним газовим середовищем, та електронегативності P металів

Метал	Fe	Al	Cu	Ni	Cr	Zn	Ti	Sn	Pb
W_E , мДж/м ²	1715	846	1293	1737	2243	746	1102	1708	282
W_E/W_S , %	64,0	72,9	65,3	65,2	63,2	62,0	64,8	70,4	49,0
C , мФ/м ²	101,8	134,3	70,2	106,4	57,9	113,3	90,0	93,6	171,0
$\Delta\Psi$, В	5,806	3,550	6,067	5,716	8,805	3,629	4,949	2,826	1,820
P	1,64	1,47	1,75	1,75	1,56	1,66	1,44	1,72	1,55

Тут $\Delta\Psi$ – зміна потенціалу металу в межах подвійного електричного шару на його поверхні; P – електронегативність за Полінгом відносно фтору [19].

Результати розрахунків енергетичних характеристик міжфазних шарів, міжфазної ємності C_m , внутрішньої контактної різниці потенціалів $\Delta\varphi_Y$ та відносного внеску електричної складової W_{mE}/W_m у міжфазну енергію контактуючих металів, виконаних на другому етапі за методикою [1] з використанням співвідношень (1)–(8), подано у табл. 3. Тут $\Delta\varphi_D = |\Delta\Psi_1 - \Delta\Psi_2| = \xi_P \times \Delta\varphi_Y$, ξ_P – коефіцієнт пропорційності (застосовуємо для порівняння $\Delta\varphi_D$ і $\Delta\varphi_Y$); $\Delta P = |P_1 - P_2|$ – різниця електронегативностей контактуючих металів.

За статистичним підходом якісно проаналізуємо наведені у табл. 2 і 3 результати. Розрахунки за даними табл. 3 свідчать про суттєву кореляцію між міжфазною енергією W_m і КРП $\Delta\varphi_Y$, енергією адгезійних зв'язків W_{ad} і W_m , W_{ad} і W_{mE} , незначну обернену кореляцію між W_m і C_m та середнього рівня обернену кореляцію між C_m і $\Delta\varphi_Y$. Відповідні значення лінійних коефіцієнтів кореляції Kk з урахуванням ранжування числових даних такі:

$$Kk \equiv K(W_m, \Delta\varphi_Y) = 0,98; \quad K(W_m, W_{ad}) = 0,91; \quad K(W_{mE}, W_{ad}) = 0,906;$$

$$K(W_m, C_m) = -0,68; \quad K(C_m, \Delta\varphi_Y) = -0,80. \quad (9)$$

Значення Kk (9) вказують на взаємопов'язаність енергетичних W_{mE} , W_m , W_{ad} , ємнісних (C_m) і КРП ($\Delta\varphi_Y$) для коректного опису властивостей міжфазного шару.

Таблиця 3. Енергетичні характеристики міжфазних шарів, міжфазна ємність C_m , внутрішня контактна різниця потенціалів $\Delta\varphi_Y$ та відносний внесок електричної складової W_{mE}/W_m у міжфазну енергію контактуючих металів

Системи	W_{ad}	W_m	$\Delta\varphi_Y$	$\Delta\varphi_D$	ξ_P	ΔP	W_{mE} ,	W_{mE}/W_m ,	C_m ,
	Дж/м ²	В					мДж/м ²	%	мФ/м ²
Fe–Cr	4,898	1,133	0,297	2,999	10,1	0,08	1,63	0,144	36,9
Al–Ni	3,138	0,682	0,189	2,166	11,5	0,28	1,06	0,156	59,4
Fe–Cu	4,004	0,658	0,215	0,261	1,21	0,11	0,962	0,146	41,6
Fe–Al	3,194	0,646	0,186	2,256	12,13	0,17	1,00	0,155	57,9
Al–Cr	4,113	0,598	0,200	5,255	26,28	0,09	0,919	0,154	46,1
Fe–Zn	3,363	0,521	0,166	2,177	13,11	0,02	0,741	0,142	53,6
Al–Cu	2,84	0,3	0,142	2,517	17,73	0,28	0,467	0,156	46,2
Al–Ti	2,569	0,291	0,130	1,399	10,76	0,03	0,454	0,156	53,9
Zn–Sn	1,778	0,185	0,095	0,803	8,444	0,06	0,280	0,152	62,0
Al–Pb	1,573	0,163	0,083	1,730	20,97	0,08	0,240	0,147	70,6

Як видно з табл. 3, діапазон зміни різниць $\Delta\varphi_D = |\Delta\Psi_1 - \Delta\Psi_2|$ для контактуючих металів $0,261 \div 5,255$ В, а діапазон зміни безрозмірного параметра $\xi_P = 1,21 \div 26,28$, що характеризує зв'язок різниць $|\Delta\Psi_1 - \Delta\Psi_2|$ з внутрішньою КРП $\Delta\varphi_Y$. Встановлено відповідність множин різниць електронегативностей $\{\Delta P\}$ і множин $\{C_m\}$, $\{\Delta\varphi_D\}$, $\{\xi_P\}$, $\{\Delta\varphi_Y\}$, $\{W_m\}$, $\{W_{mE}\}$ для поданих міжфазних характеристик, яку можна використати під час розрахунків параметрів металевих покрив на металах зі заданими властивостями [2]. Отримані значення енергії адгезійних зв'язків W_{ad} ($W_{ad} = 1,57 \div 4,9$ Дж/м²) добре узгоджуються з аналогічними, одержаними на основі діелектричного формалізму [9], а також за варіантом градієнтної моделі суцільного пружного середовища [10].

Результати і висновки. Розраховано енергетичні характеристики міжфазних шарів для Cr, Fe, Al, Ni, Cu, Zn, Ti, Sn, Pb за енергетичним підходом, коли поверхневу та міжфазну енергії розділяють на дві складові – електричну та механічну. Розглянуто два випадки контакту систем: 1) коли метали знаходяться у неактивному неелектропровідному газовому середовищі; 2) два метали контактують між собою. Оцінено ємність і електричну складові поверхневої та міжфазної енергії для обох випадків.

Встановлено (табл. 2 і 3), що поверхнева ємність C приблизно вдвічі перевищує міжфазну C_m ($C = 57,9 \div 134,3$ мФ/м²; $C_m = 36,9 \div 70,6$ мФ/м²); електрична складова поверхневої енергії $W_E = 282 \div 2243$ мДж/м² приблизно в 1670 разів більша за аналогічну електричну міжфазну енергії $W_{mE} = 0,24 \div 1,63$ мДж/м².

Зафіковано суттєву кореляцію між внутрішньою контактною різницею потенціалів (ВКРП) (різницею потенціалів Гальвані) $\Delta\varphi_Y$ і міжфазною енергією W_m , між енергією адгезійних зв'язків W_{ad} і W_m , між W_{ad} і W_{mE} та незначну обернену (від'ємну) кореляцію між W_m і C_m , а також середнього рівня обернену кореляцію між міжфазною ємністю C_m і ВКРП $\Delta\varphi_Y$.

Визначено параметри електричного поля у поверхневих шарах металів (ємність C і електричну складову поверхневої енергії W_E та міжфазну ємність C_m

і електричну складову W_{mE} міжфазної енергії), які дають змогу розраховувати енергію адгезійних зв'язків W_{ad} , міцність зчеплення і силу адгезії металу і покриву.

Встановлено відповідність множин різниць електронегативностей $\{\Delta P\}$ та інших множин міжфазних характеристик, які можна використати для формування металевих покрить на металах зі заданими властивостями.

1. Модель межі металів і метод малого параметра в задачах теорії адгезії / Р. М. Джала, А. В. Каплун, В. Б. Валяшек, В. М. Юзевич // Відбір і обробка інформації. – 2014. – № 4 (117). – С. 20–27.
2. Костюк Г. І., Мелкозерова О. М. Оценка адгезионных характеристик контактирующих материалов с покрытиями // Авиационно-космическая техника и технология. – 2011. – № 3 (80). – С. 16–22.
3. Клыгин А. А., Лучина А. А. Влияние контакта разнородных металлов на ползучесть меди и алюминия / Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 138–146.
4. Невский С. А., Коновалов С. В., Громов В. Е. Влияние электрического потенциала поверхности алюминия на процесс релаксации напряжений // Журн. техн. физики. – 2011. – **81**, вып. 6. – С. 133–136.
5. Влияние фазового состава поверхности на коррозионные свойства стали / В. В. Мурга, И. И. Антропов, И. В. Жихарев, Дж. Омеман // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – № 4. – С. 136–139.
6. Санников А. А., Терентьев И. В. Портативный прибор для контроля технического состояния поверхностных слоев металлических деталей // Дефектоскопия. – 1987. – № 9. – С. 48–52.
7. Кутырев А. Е. Разработка методов расчета электрохимического растворения и коррозии сплавов в активном состоянии: Автoref. дис. ... канд. хим. наук. – Москва, 2007. – 24 с.
8. Козадеров О. А., Введенский А. В. Вольтамперометрия селективного растворения бинарного гомогенного металлического сплава в условиях твердофазно-жидкостного массопереноса // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – **13**, № 4. – С. 452–459.
9. Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Прудников В. В. Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма // Физика твердого тела. – 1997. – **39**, № 6. – С. 964–967.
10. Фроленкова Л. Ю., Шоркин В. С. Метод вычисления поверхностной энергии и энергии адгезии упругих тел // Вестник Пермск. нац. иссл. политехн. ун-та. Механика. – 2013. – № 1. – С. 235–259.
11. Юзевич В. М., Огірко І., Джала Р. М. Моделювання корозійних процесів у системі “метал–електроліт” з урахуванням дифузійного імпедансу // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології. – 2011. – Вип. № 13. – С. 173–181.
12. Коман Б. П., Юзевич В. Н. Внутренние механические напряжения, термодинамические и адгезионные параметры в системе металлический конденсат–моноокристаллический кремний // Физика твердого тела. – 2012. – **54**, вып. 7. – С. 1335–1341.
13. Юзевич В. Н., Коман Б. П. Моделирование взаимосвязи механоэлектрических параметров поверхности твердых тел // Физика твердого тела. – 2014. – **56**, вып. 5. – С. 895–902.
14. Андреянов А. Д., Петросян В. П. Энергии Ферми Ni, Cr, Zn и электрокатализическая активность тройных сплавов на основе этих металлов // Вісник Одеськ. нац. ун-ту. – 2010. – **15**, вип. 12. – С. 54–57.
15. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
16. Alden M., Mirbt S., Skriver H. L. Surface magnetism of iron, cobalt and nickel // Phys. Rev. B. – 1992. – **46**, № 10. – Р. 6303–6312.
17. Eustathopoulos N., Joud J.-C. Interfacial tension and adsorption of metallic systems // Current Topics in Material Science. – 1980. – **4**. – Р. 281–360.
18. Таблицы физических величин: Справ. / Под ред. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
19. Практический курс общей химии: уч. пос. / В. В. Зеленцов, С. А. Зеленцова, Л. А. Латышева, А. К. Строеску, Т. В. Щедринская; под ред. В. В. Зеленцова и С. А. Зеленцовой. – М.: МФТИ, 2011. – 300 с.

Одержано 03.11.2015