

УДК 538.95.405

В.М. Юров\*, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова, Казахстан, г. Караганда

\*E-mail: exciton@list.ru

### Поверхностное натяжение металлов и некоторых их соединений

**Аннотация.** В работе описаны новые методы определения поверхностного натяжения твердых тел. В основе методов лежат размерные эффекты физических свойств материалов. Предложенные методы использованы для определения поверхностного натяжения чистых металлов и некоторых их соединений. Сравнение предложенных методов с ранее известными показало их хорошее соответствие. Однако преимуществом предложенных методов являются широкий температурный диапазон измерений и широкая номенклатура измеряемых объектов.

**Ключевые слова:** поверхностное натяжения твердых тел, размерные эффекты, нанокристаллы.

#### Введение

Поверхностные явления имеют место в любой гетерогенной системе, состоящей из двух или нескольких фаз. По существу весь материальный мир – гетерогенен. Как гомогенные можно рассматривать системы лишь в ограниченных объемах пространства. Поэтому роль поверхностных явлений в природных и технологических процессах чрезвычайно велика [1-4]. Использование поверхностных явлений в производственной деятельности человека позволяет интенсифицировать существующие технологические процессы. Поверхностные явления в значительной мере определяют пути получения и долговечность важнейших строительных и конструкционных материалов; эффективность добычи и обогащения полезных ископаемых; качество и свойства продукции, выпускаемой химической, текстильной, пищевой, химико-фармацевтической и многими другими отраслями промышленности. Большое значение имеют поверхностные явления в металлургии, производстве керамики, металлокерамики, полимерных материалов.

Экспериментальное определение поверхностного натяжения твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет

пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления.

Подробный обзор методов определения поверхностного натяжения твердых тел дан в работах [5-10]. Недавно нами предложены новые методы определения поверхностного натяжения твердых тел [11-17]: люминесцентный метод; методы измерения диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости, электрической проводимости и микротвердости. В настоящей работе приведены значения поверхностного натяжения металлов и некоторых их соединений, полученные с помощью этих методов.

#### Размерные эффекты и поверхностное натяжение твердых тел

Зависимость физического свойства твердого тела от размера его частиц (или толщины пленки) описывается формулой

$$A(r) = A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), \quad (1)$$

где  $A_0$  – физическое свойство массивного образца;  $r$  – радиус его частицы или толщины пленки. Параметр  $d$  связан с поверхностным натяжением  $\sigma$  формулой

$$d = \frac{2\sigma\mathcal{V}}{RT}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{V}$  – молярный объем твердого тела,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура (К), при которой производится измерение.

В координатах  $I \sim 1/r$  получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет  $d$ , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение диэлектрика ( $\sigma$ ).

### Поверхностное натяжение чистых металлов и их наночастиц

Из формулы (2) получается линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры:

**Таблица 1** – Поверхностное натяжение ряда металлов периодической системы элементов вблизи температуры плавления

| Металл | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> | Металл | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> | Металл | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> | Металл | $\sigma$ , Дж/м <sup>2</sup> |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| Li     | 0,452                        | Al     | 0,933                        | Cu     | 1,056                        | Re     | 3,423                        |
| Na     | 0,371                        | Ga     | 0,303                        | Ag     | 0,934                        | Fe     | 1,808                        |
| K      | 0,337                        | In     | 0,429                        | Au     | 1,036                        | Co     | 1,763                        |
| Rb     | 0,312                        | Tl     | 0,576                        | Zn     | 0,693                        | Ni     | 1,726                        |
| Cs     | 0,302                        | Si     | 1,686                        | Cd     | 0,594                        | Ce     | 1,077                        |
| Be     | 1,558                        | Ge     | 1,231                        | Cr     | 2,173                        | Pr     | 1,208                        |
| Mg     | 0,923                        | Sn     | 0,505                        | Mo     | 2,873                        | Nd     | 1,298                        |
| Ca     | 1,118                        | Pb     | 0,600                        | W      | 3,673                        | Sm     | 1,325                        |
| Sr     | 1,030                        | Se     | 0,493                        | Mn     | 1,517                        | Eu     | 1,175                        |
| Ba     | 0,983                        | Te     | 0,725                        | Tc     | 2,473                        | Gd     | 1,585                        |

Используя аналогию, для зависимости поверхностного натяжения малых частиц или тонких пленок от их размера, получим следующую формулу:

$$\sigma(r) = \sigma_0 \left( 1 - \frac{d}{r} \right), \quad (5)$$

$$\sigma = \alpha T. \quad (3)$$

Используя экспериментальные результаты для величины  $\sigma$  для золота, алюминия и ряда других металлов, нетрудно получить, что при температуре близкой к температуре плавления, величина поверхностного натяжения определяется формулой:

$$\sigma = 10^{-3} \cdot T_m. \quad (4)$$

где  $T_m$  – температура плавления металла. В таблице 1 представлены результаты расчета  $\sigma$  по формуле (4) для ряда металлов.

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение массивного образца, а  $d$  определяется формулой (2).

В таблице 1 величина поверхностного натяжения  $\sigma$  относится к массивному образцу. Чтобы вычислить  $\sigma$  для произвольного значения  $r$ , нужно воспользоваться формулой (5). Соответствующие расчеты для некоторых металлов приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Поверхностное натяжение наночастиц некоторых металлов

| Металл  | T, К | $\sigma(r)$ , $r=2$ nm, Дж/м <sup>2</sup> | $\sigma(r)$ , $r=10$ nm, Дж/м <sup>2</sup> |
|---------|------|---|--|
| Серебро | 300  | 0,57                                      | 1,13                                       |
| Золото  | 300  | 0,69                                      | 1,36                                       |
| Медь    | 300  | 0,88                                      | 1,73                                       |

Из табл. 2 следует, что при размерах более 10 нм величина  $\sigma(r)$  совпадает с величиной  $\sigma_0$ . Формула (5) по форме совпадает с формулой Гиббса – Толмена – Кенига – Баффа:

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{2\delta}{r} \right), \quad (6)$$

где  $d = 2\delta$ . Поскольку  $d$  мы можем экспериментально определять, например, по зависимости (1), это дает возможность экспериментального

определения постоянной  $\delta$ . Постоянная Толмена  $\delta$  является основным параметром в термодинамике размерных эффектов.

#### Поверхностное натяжение нитридов металлов

Поверхностное натяжение для нитридов металлов определялось по методике, описанной нами в работе [17]. Средние значения величины поверхностного натяжения, полученные обоими методами, приведены в таблице 3.

**Таблица 3** – Поверхностное натяжение и свойства нитридных покрытий

| Нитрид | Температура плавления покрытия, °С | Микро-твердость покрытия, ГПа | Электро-проводность покрытия, мкОм <sup>-1</sup> •м <sup>-1</sup> | Поверх. натяжение покрытия, Дж/м <sup>2</sup> | Поверх. натяжение металла, Дж/м <sup>2</sup> |
|--------|------------------------------------|-------------------------------|---|---|--|
| TiN    | 2945                               | 20.0                          | 40  | 0.474   | 1.933  |
| ZrN    | 2955                               | 16.0                          | 18  | 0.518   | 2.125  |
| HfN    | 3330                               | 22.0                          | 32  | 0.610   | 2.503  |
| NbN    | 2320                               | 14.0                          | 78  | 0.670   | 2.741  |
| TaN    | 3360                               | 17.5                          | 180   | 0.735   | 3.014  |

Из таблицы 3 видно, что в ряду TiN→TaN поверхностное натяжение увеличивается почти в 2 раза. По сравнению с чистыми металлами оно уменьшается примерно в 4 раза для всех покрытий, т.е. азот, вступая в реакцию с металлом и образуя химическую связь, действует практи-

чески на все металлы одинаковым образом. Таким образом, константу  $c = \sigma_{MeN}/\sigma_{Me} = 0,245$  можно использовать для оценки поверхностного натяжения нитридов любых металлов. Для целого ряда металлов такие оценки приведены в таблице 4. Значения  $\sigma_{Me}$  взяты из таблицы 1.

**Таблица 4** – Поверхностное натяжение нитридов щелочных и щелочноземельных металлов

| Металл | $\sigma_{Me}$ , Дж/м <sup>2</sup> | Нитрид металла | $\sigma_{MeN}$ , Дж/м <sup>2</sup> | Металл | $\sigma_{Me}$ , Дж/м <sup>2</sup> | Нитрид металла | $\sigma_{MeN}$ , Дж/м <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|--------|-----------------------------------|----------------|------------------------------------|
| Li     | 0,452                             | Li3N           | 0,104                              | Be     | 1,558                             | Be3N2          | 0,382                              |
| Na     | 0,371                             | Na3N           | 0,091                              | Mg     | 0,923                             | Mg3N2          | 0,226                              |
| K      | 0,337                             | K3N            | 0,083                              | Ca     | 1,118                             | Ca3N2          | 0,274                              |
| Rb     | 0,312                             | Rb3N           | 0,076                              | Sr     | 1,030                             | Sr3N2          | 0,252                              |
| Cs     | 0,302                             | Cs3N           | 0,074                              | Ba     | 0,983                             | Ba3N2          | 0,241                              |

#### Заключение

Последние работы, посвященные теоретическому расчету поверхностного натяжения на-

нокристаллов, говорят об усилении внимания и теоретиков и экспериментаторов к поверхностному натяжению твердых тел.

Изложенный в настоящей работе подход открывает перспективу разработки новых методов определения поверхностного натяжения (поверхностной энергии) различных материалов по тому или иному физическому свойству.

Поверхностное натяжение определяет трибологические свойства металлов и покрытий, их адсорбционные характеристики, работу диспергирования и многое другое. Приведенные в настоящей работе данные по поверхностному натяжению нитридов металлов будут полезны материаловедам и технологам, занимающихся созданием новых конструкционных материалов и функциональных покрытий.

*Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт №58.*

### Литература

- 1 Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967 – 346 с.
- 2 Хоконов Х.Б. Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фаз. – Кишинев: Штиинца, 1974. – 203 с.
- 3 Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985 – 398 с.
- 4 Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д., Поверхностные явления в белковых системах. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
- 5 Кузнецов В.Д. Поверхностная энергия твердых тел. – М.: Гостехиздат, 1954. – 226 с.
- 6 Gilman J. Direct Measurements of the surface energies of crystals // J. Appl. Phys. – 1960. – Vol. 31, №2. – P. 2208-2216
- 7 Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Методы определения поверхностной энергии твердых тел // УФН – 1962. – Т.76. – Вып. 2. – С. 283-305.
- 8 Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 256 с.
- 9 Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. – М.: Metallurgia, 1978. – 176 с.
- 10 Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 568 с.
- 11 Юров В.М., Ещанов А.Н., Кукетаев А.Т. Способ измерения поверхностного натяжения твердых тел // Патент РК №57691. Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
- 12 Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения и плотности поверхностных состояний диэлектриков // Патент РК №58155, Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
- 13 Юров В.М., Портнов В.С., Пузеева М.П. Способ измерения поверхностного натяжения магнитных материалов // Патент РК №58158, Оpubл. 15.12.2008, Бюл. №12.
- 14 Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Способ измерения поверхностного натяжения осаждаемых покрытий // Патент РК №66095. Оpubл. 15.11.2010, Бюл. №11.
- 15 Jurov V.M. Superficial tension of pure metals // Eurasian Physical Technical journal. – 2011. – Vol. 8, № 1(15). – P. 10-14.
- 16 Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Экспериментальное определение поверхностного натяжения наночастиц и нанопленок // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №-1/3. – С. 335-340.
- 17 Юров В.М., Портнов В.С., Ибраев Н.Х., Гученко С.А. Поверхностное натяжение твердых тел, малых частиц и тонких пленок // Успехи современного естествознания. – 2011. – №11. – С. 55-59.

В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая  
**Металдардың және олардың кейбір қоспаларының беттік керілуі**

Жұмыста қатты денелердің беттік керілуін анықтаудың жаңа әдістерінің сипаттамалары келтірілген. Әдістердің түбі материалдардың физикалық қасиеттерінің өлшемдік эффектілеріне негізделген. Ұсынылатын әдістер таза металдармен олардың кейбір қоспаларының беттік керілуін анықтауға қолданылған. Ертеден белгілі әдістермен салыстыру кезінде ұсынылатын әдістердің жарамдығы, сәйкестігі анықталды. Дегенмен, ұсынылатын әдістердің ұтымды жақтары бар: температуралық өлшеулердің кең аумақты диапазоны және өлшеу мүмкіндігі бар объектілердің артықшылығы.

**Түйін сөздер:** қатты дененің беттік керілісі, өлшемді эффектілер, кристалл.

V.M. Jurov, V.Ch. Laurinas, S.A. Guchenko, O.N. Zavatskaja  
**Superficial tension of metals and their some connections**

In work new methods of definition of a superficial tension of solid states are described. At the heart of methods dimensional effects of physical properties of materials lay. The offered methods are used for definition of a superficial tension of pure metals and their some connections. Comparison of the offered methods with earlier known has shown their good conformity. However advantage of the offered methods are: a wide temperature range of measurements and the wide nomenclature of measured objects.

**Keywords:** surface tension of solids, size effects, nanocrystals.