Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч.
Поверхностные свойства силицидов тугоплавких металлов

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/sr-10-06-2019-04

idsp: sciencerussia-10-06-2019-04

Силициды тугоплавких металлов известны своей способностью сопротивляться окислению при нагреве на воздухе вплоть до температур свыше 1500 °С. Поэтому находят все более широкое применение в разнообразных областях материаловедения в качестве конструкционных материалов для получения специальных изделий, составной части композиционных материалов, защитных покрытий, тонкопленочных устройств [1].

В монографии [2] отмечается, что электроискровым легированием с помощью твердосплавного электрода поверхности удавалось добиться упрочнение лопаток ротора Воронежской ТЭЦ приводящего к увеличению срока их службы в два раза.

В работе [3] установлено, что введение нанодисперсного компонента в электродный материал увеличивает толщину, сплошность и микротвердость электроискровых покрытий по сравнению с покрытием из электрода, не содержащего нанодобавки.

Из приведенных выше рассуждений следует актуальность исследований поверхностных свойств силицидов тугоплавких металлов.

В работе [4] обобщена, предложенная нами, модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов. Схематически эта модель представлена на рис. 1. Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев – d(I) и d(II). Слой толщиной $h=d$ назван слоем (I), а слой при $h \approx 10d$ – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла (рис. 1). При $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход.

Рисунок 1 - Схематическое изображение поверхностного слоя [4]

Он сопровождается резкими изменениями физических свойств, например, прямой эффект Холла-Петча меняется на обратный [5]. Значения слоя d(I) для некоторых металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Толщина поверхностного слоя d(I) некоторых чистых металлов [4]

Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm	Me	d, nm
Li	2.2	Sr	5.9	Sn	2.8	Cd	3.4	Fe	1.2	Gd	3.4
Na	4.5	Ba	6.6	Pb	3.1	Hg	1.8	Co	1.1	Tb	3.3
K	7.7	Al	1.6	Se	2.8	Cr	1.2	Ni	1.1	Dy	3.3
Rb	10.0	Ga	2.0	Te	3.5	Mo	1.8	Ce	3.6	Ho	3.2
Cs	12.1	In	2.7	Cu	1.2	W	1.6	Pr	3.5	Er	3.2
Be	0.8	Tl	2.4	Ag	1.7	Mn	1.1	Nd	3.4	Tm	3.1
Mg	2.4	Si	2.0	Au	1.7	Tc	1.4	Sm	3.4	Yb	4.2
Ca	4.4	Ge	2.4	Zn	1.6	Re	1.5	Eu	5.0	Lu	3.0

Экспериментально толщину $d(I)$ можно определить методом скользящих рентгеновских лучей. Так для золота и кремния получено: $d(I) = 1.9$ и 2.0 нм соответственно, что практически совпадает с табл. 1.

Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений нами использовалась размерная зависимость физического свойства $A(r)$:

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), & r \gg d \\ A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{d+r}\right), & r \leq d. \end{aligned} \quad (1)$$

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой:

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

Здесь σ —поверхностное натяжение массивного образца; v —объем одного моля; R —газовая постоянная; T —температура.

В работе [4], а также [6], было показано, что с большой точностью выполняется соотношение:

$$\sigma = 0.7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при $T = T_m$ получим:

$$d(I) = 0.17 \cdot 10^{-3} v. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($v = M/\rho$, M – молярная масс (г/моль), ρ – плотность (г/см³)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева.

Используя параметр кристаллической решетки [7] просчитаем количество монослоев n в слое металлов $d(I)$. Они отражены в табл. 2. Приведем теперь поверхностную энергию и толщину поверхностного слоя $d(I)$ тугоплавких металлов (табл. 2). Из табл. 1 и 2 видно, что толщина поверхностного слоя чистых и тугоплавких металлов не превышает 10 нм. Это означает, что поверхностный слой обоих металлов представляет собой наноструктуру. В табл. 3 приведены данные для силицидов тугоплавких металлов.

Для силицидов $ReSi$ толщина поверхностного слоя $d(Ii) \approx 10d(I)$ составляет 165 нм. Это означает, что размерные эффекты наблюдаются уже при слое $d(II)$, который имеет размеры в среднем около 165 нм, что в 1,5 раза превышает размер в 100 нм, характерный для наноструктур по Глейтеру [8].

Таблица 2

Поверхностная энергия, толщина поверхностного слоя $d(I)$ и число монослоев n тугоплавких металлов

Металл	T_m , К	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	n
Nb	2743	1.920	1.3	4
Mo	2893	2.025	1.8	6
Ta	3273	2.291	4.7	14
W	3683	2.587	1.6	5
Re	3453	2.417	1.5	$a/c=6/3$

Таблица 3

Поверхностная энергия, толщина поверхностного слоя $d(I)$ и число монслоев n силицидов тугоплавких металлов

Металл	Tm, K	σ , Дж/м ²	$d(I)$, нм	n
Nb3Si	2253	1.577	7.0	$a/c=7/14$
NbSi2	2213	1.556	4.5	$a/c=9/7$
MoSi2	2310	1.617	4.1	$a/c=13/5$
WSi2	2438	1.707	4.2	$a/c=13/5$
ReSi	2153	1.507	16.5	35

Если за основу брать размерную зависимость какого-либо свойства (длина свободного пробега электрона, фонона, магнона и т.п.), то будем иметь множество размерных эффектов. Однако все эти эффекты разыгрываются в области размеров $d(I)$ или $d(II)$, которые определяются одним параметром – атомным объемом вещества v (формула (4)).

Таким образом, простые уравнения (3) и (4) позволяют сделать оценку важнейших характеристик наноструктур: поверхностной энергии σ (Дж/м²) и толщины поверхностного слоя $d(I)$ и $d(II)$.

1. Гнесин И.Б., Гнесин Б.А., Некрасов А.Н. Исследование влияния примеси углерода на микротвердость, химический и фазовый составы двойных силицидных эвтектик Me₅Si₃-MeSi₂ системы Mo-W-Si на литых образцах // Материаловедение. №8. 2008. - С. 21-35.
2. Самсонов Г.В., Верхотуров А.Д., Бовкун Г.А., Сычева В.А. Электроискровое легирование металлических поверхностей. – Киев: Наукова Думка. 1976. - 219 с.
3. Левашов Е.А., Кудряшов А.Е., Малочкин О.В. и др. О влиянии нанокристаллических порошков на процесс формирования, структуру и свойства электроискровых покрытий на основе титанохромового карбида // Известия вузов. Цветная металлургия. 2001. №3. - С. 44-51.
4. Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. Вып. 10. – С. 691-699.
5. Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А. Некоторые вопросы физики прочности металлических наноструктур // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2013. Вып. 5. - С. 408-412
6. Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М К расчету постоянной Толмена // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. вып. 2. – С. 1-7.
7. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. СПб.: Химиздат, 2007. – 783 с.
8. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater. 2000. V.48. - P. 1-29.