

О.Д. Сміян

Нова концепція моделі поверхневого стану твердого тіла та її використання у фізичному матеріалознавстві

Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, м. Київ-150, вул. Боженка 11, e-mail: leonkap@mail.ru; smijun@iptelecom.net.ua, т/ф 2872366; e-mail

Запропоновано нову концептуальну модель поверхневого стану твердого тіла і на її базі – модель та механізм формування в цьому тілі під дією температури та деформації хімічної неоднорідності. Ці моделі враховують квантово-механічні властивості квазііонів хімічних елементів – складових цього тіла – через представлення їх йонними плазмонами – утворень, які мають заряд, властивості частки та хвилі, можуть рухатись у нелінійному полі та фіксуватись в потенціальних ямах, де виникають фізичні передумови для появи локальних скупчень цих квазііонів. Останні поступово перетворюються у передвиділення типу зон Гиньє-Престона, а згодом й у зародки нової фази. В статистично однорідному конденсованому середовищі (ідеальному твердому тілі) згадані утворення вироджуються до звичайних флуктуаційних коливань елементного складу, а механізм масопереносу цих угруповань обмежується звичайними дифузійними процесами.

З позицій запропонованої концепції поверхневого стану пояснюється механізм виявленого раніше ефекту термічної “гри” (аномальної зустрічно-зворотньої міграції) окремих хімічних елементів під час нагрівання-охолодження твердого тіла, причини виникнення відпускнуї крихкості, в тому числі й 475-градусної (для сталей) тощо. Ці уявлення дозволили створити нові технологічні процеси, зокрема технологію пластифікації тугоплавких металів та сплавів в твердій фазі.

Ключові слова: поверхня, квантові властивості, локальні скупчення елементів, квазііони, міграція, температура, деформація, неоднорідність, пластичність.

Стаття постуила до редакції 15.08.2008; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Процес в'язкого та крихкого руйнування, його виникнення та розвиток здебільше пов'язують з величиною та напрямком дії зовнішніх сил, з хімічним складом об'єму матеріалу, з адсорбцією домішок межами зерен [1]. Вивчення поверхні інтеркристалітного зламу, який отримано безпосередньо в надвисокому вакуумі, показало, що в цьому випадку не останню роль відіграє поверхня розподілу меж зерен та фаз, а точніше – їх локальний хімічний склад [2], який істотно відрізняється від об'ємного. Фактор збагачення Φ (відношення концентрації елементу на поверхні металу до його ж концентрації в об'ємі цього металу) може досягати 100000 [3]. Для пояснення цього явища – хімічного збагачення поверхні металів – неодноразово були спроби створити теорію та забезпечити відповідну розрахункову базу [3-8]. Моделі взаємодії домішкових атомів з поверхнею твердого тіла, які пропонувались, ґрунтувалися на класичних дифузійних та адсорбційних уявленнях. Розрахункові значення добре корегували з наявним експериментальними даними, які були отримані

здебільше рентгенівськими методами, що мають глибину інформації 1-1,5 мкм (це мінімальна товщина поверхневого шару металу, з якого поступає та реєструється усереднена інформація про елементний склад матеріалу цього прошарку). Проте з поширенням діапазону досліджуваних металів та з наближенням методик цих досліджень до реальних поверхневих процесів й використання для досліджень більш чутливих методів аналізу поверхні, наприклад, вторинно-йонної мас-спектрометрії, Оже-електронної спектрометрії тощо з інформаційної глибиною аналізу у 2-3 нм, стало накопичуватись все більше експериментальних даних, які не вкладалися в жодну з відомих моделей і були не зрозумілими з позицій традиційних уявлень фізики [1,3-8]. Показовим з цієї точки зору є досліді з вимірювання на приладовому комбайні LAS-2000 методом вторинно-йонної мас-спектрометрії елементного складу поверхні різних матеріалів під час їх нагрівання та охолодження в надвисокому вакуумі (10^{-8} Па) (рис.1 та таблиця)¹. Було встановлено, що в

¹Пояснення з побудови діаграми термічної міграції елементів в приповерхневому шарі твердого тіла (діаграми масоперенесення) за [9,10] подано нижче.

Зміна вмісту елементів (мас.доля) в поверхневому шарі зразка сплаву АД-О під час нагрівання в ультрависокому вакуумі в середині приладового комбайну LAS-2000

№ з/п	Елемент	Хім. аналіз об'єму	Аналіз Оже	Аналіз ВІМС за температур,К									Ф
				300	400	520	620	675	700	710	745	300 п/охол	
1	Al	99,15	54,61	55,19	90,34	92,33	91,289	96,36	97,817	95,449	76,90	58,879	1,77
2	Cu	0,02	2,89	3,86	0,027	0,018	0,0024	0,0019	0,0013	0,00212	0,0404	0,999	2969,2
3	Si	0,30	-	3,31	0,542	0,338	0,122	0,18	0,061	0,0689	0,422	1,199	54,26
4	Fe	0,03	6,79	2,807	0,18	0,061	0,0043	0,072	0,244	0,222	0,577	2,725	652,79
5	Zn	0,07	-	0,077	0,0045	0,0092	0,055	0,0029	0,0049	0,00137	0,0192	0,0698	56,2
6	Ti	0,10	-	0,0232	0,0045	0,0030	0,0048	0,0036	0,0128	0,0127	0,0025	0,0299	11,96
7	Mn	0,03	-	0,33	0,036	0,030	0,024	0,0066	0,012	0,0106	0,192	0,319	50
8	Mg	0,01	-	0,441	0,18	0,246	0,134	0,0819	0,122	1,060	13,47	3,92	164,47
9	·O	-	23,83	20,46	5,420	3,693	6,390	1,66	0,733	0,795	5,38	21,95	29,94
10	N	-	-	0,022	0,016	0,012	0,0024	0,00183	0,00183	0,00212	0,0173	0,0898	49,07
11	C	-	6,62	1,85	0,45	0,553	0,486	0,0963	0,0366	0,0339	0,423	1,796	55,01
12	Na	-	1,01	9,93	1,806	0,123	0,608	0,0722	0m,061	0,053	0,77	4,98	187,3
13	K	-	0,64	0,287	0,135	0,138	0,456	0,37	0,136	1,590	0,866	0,718	11,77
14	S	-	1,93	0	0,0045	0,0043	0,006	0,0062	0,0049	0,00212	0,00577	0	2,92
15	Cl	-	0,33	0,827	0,542	1,846	0,091	0,0431	0,0036	0,00477	0,635	0,898	512,7
16	F	-	0,67	0,082	0,271	0,369	0,228	0,108	0,0091	0,00795	0,0635	0,818	102,9
17	Ca,+Ar	-	н/в	0,441	0,072	0,148	0,073	0,154	0,489	0,424	0,539	0,518	7,49
18	Li	-	-	0,0027	0,0036	0,0037	0,0094	0,183	0,181	0,191	0,0577	0,003	70,7
19	H.10 ⁻⁵			7,9	2,3	6,4	2,1	3,17	6,1	6,39	14	8,88	6,7
20	P.10 ⁻⁴			660	13,8	8,6	9,1	1,4	8,5	7,4	0	580	471,4
21	B 10 ⁻⁴	-	-	0	6,3	5,5	6	9,6	8,5	8,4	0	0	1,74
Σ		99,71	99,39	100,006	100,034	99,9272	99,9868	98,4046	99,9317	99,9321	100,3803	99,9694	

Позначення: М- порядковий номер елемента за концентрацією на поверхні зразка за даної температури; ; п/охол – після охолодження металу зразка до кімнатних температур; Ф=С_{max}/С_{min} – співвідношення максимальної до мінімальної концентрації хімічного елемента на поверхні металу зразка :

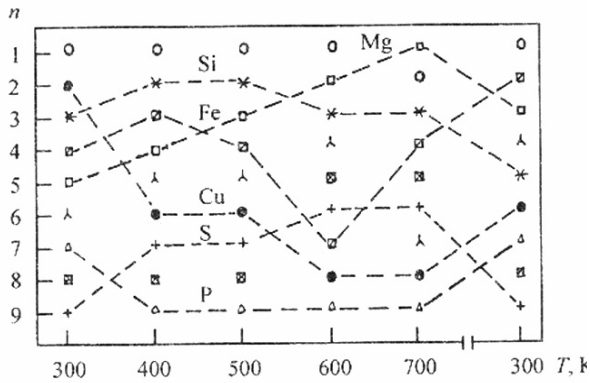


Рис. 1. Діаграма зміни елементного складу приповерхневого шару сплаву алюмінію АДО в результаті їх термічної міграції під час радіаційного нагрівання цього металу в камері зіткнень приладового комбайну LAS-2000. Метод мас-спектрометрії вторинних іонів. Лініями з'єднані позиції окремих елементів за різних температур під час нагрівання [10]
 Позначення: 1 – O; 2 – Cu; 3- Si; 4 – Fe; 5 – Mg; 6 – Mn; 7 – P; 8 – Li; 9 – S.

цьому випадку поверхневий шар цих металів істотно змінює свій хімічний склад у порівнянні з хімічним складом об'єму. Такі досліди було проведено на зразках 18 марок сталей різного класу, 6 сплавах титану, 5 сплавах алюмінію, а також на сплавах Ni, Nb, Mo, Ti, Ta, W, Cu, Zr, Pd та інших – всього біля 50 композицій [9]. Під час нагрівання і охолодження спостерігалися зміни в хімічному складі поверхні, які не були пов'язані з перебігом хімічних реакцій взаємодії різних елементів між собою: в одному діапазоні температур частина хімічних елементів зменшує свою концентрацію, інша – збільшує її, тоді

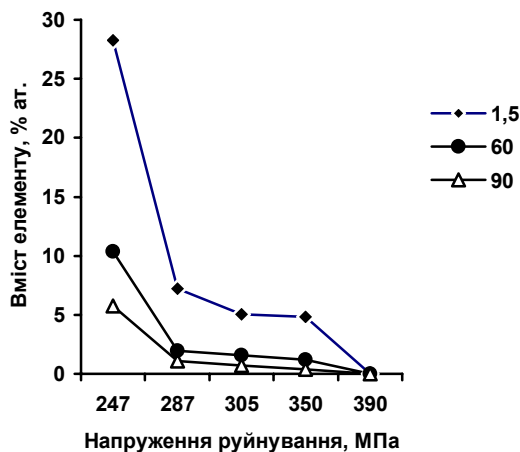


Рис. 2. Вплив локальної концентрації заліза у міжзеренному прошарку литого металу на величину напруження руйнування сплаву АМГ6 після електронно-променевого переплаву. Цифри на кривих – відстань в нанометрах від поверхні руйнування

як в іншому температурному діапазоні може спостерігатись протилежна картина в поведінці цих же хімічних елементів [9,10]. Це впливає на характеристики міцності металу (рис.2.), на його інтеркристалітну крихкість [11], на характер перебігу корозійних процесів тощо. Наприклад, не вдається пояснити з позицій класичних законів як масоперенесення, так і термодинаміки, які були розроблені для об'ємних, масивних тіл, механізм дії виявленого ефекту зустрічно-зворотньої міграції (термічної “гри”) хімічних елементів [12] - повну заміну атомів одного елементу (фосфору) на поверхні зразка сплаву АДО на атоми іншого (сірку), а потім відновлення попереднього стану після охолодження, що спостерігалось під час експерименту (рис.3). Традиційні уявлення тут не придатні. Потрібен новий підхід.

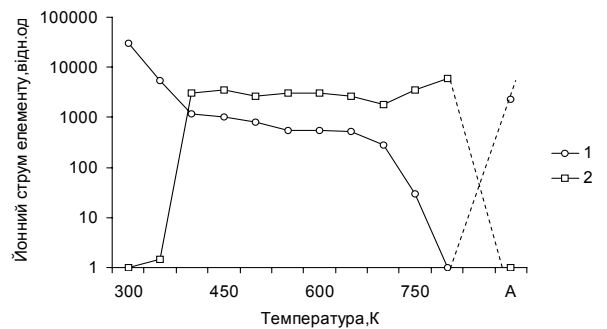


Рис. 3. Зміна інтенсивності йонних струмів фосфору (1) та сірки (2) під час нагрівання до 830 К та наступного охолодження до 300 К (А) в ультрависокому вакуумі. Сплав АДО [12].

Під час вибору моделі та методичного підходу до рішення даної задачі виходили з таких положень. Атоми матеріалу, що знаходяться на поверхні, відрізняються від атомів об'єму, що лежать нижче, наявністю ненасичених енергетичних зв'язків. Цим, власне, і зумовлено значне підвищення вільної енергії на поверхні у порівнянні з об'ємом [13]. Протяжність зони, в межах якої ще відчувається енергетична незбалансованість поверхневих атомів, вимірюється відстанями від одного до сотень атомних шарів (2÷1000 нм). Аналогічні підвищення поверхневої енергії (але не таке значне, як на відкритій поверхні) спостерігали на міжфазній межі завтовшки 5÷35 нм та на межах зерен завширшки 5÷100 нм.[14].

В наведених вище випадках відомі закони масоперенесення, що діють в об'ємі твердого тіла та зумовлюють перерозподіл в ньому домішок (в зварних з'єднаннях, покриттях, готових виробках з металу тощо), застосовувати вже не можна. Вважаємо, що тут доцільно розглянути можливість використання апарату квантової статистики та квантової механіки. Методи теоретичного аналізу поверхневих станів (орбіталей), які базуються на квантовій механіці, можна розбити на дві великі групи: метод молекулярних орбіталей та методи, які базуються на моделі напівбезкінечного кристалу. В методі молекулярних орбіталей використовуються

детальні машинні розрахунки, які дозволяють отримувати кількісні данні відносно поверхневих рівнів (поверхневих орбіталей). Це стосується насамперед металевих та ковалентних кристалів. Розрахунки за цим методом надто складні і *не дають нової інформації* та можливості прогнозування поведінки домішок у приповерхневій зоні, оскільки всі розрахунки ведуться у двомірній системі [4].

Модель напівбезкінечного кристалу не потребує детальних розрахунків, але вона є поки що лише якісним підходом переважно через невизначеність способу завдання меж кристалів (в математичному плані) [4-6]. Розрахунки за цим методом дають можливість визначати поверхневі стани, які виникають як наслідок неоднакової спорідненості до електрону у поверхневих та об'ємних атомів ("таммівські" стани) [5], а також визначити на поверхні донорні та акцепторні "йонні поверхневі стани", проте вони не дають можливості обрахувати ситуацію у приповерхневій зоні, що межує з об'ємом. Згадані моделі дозволяють лише знаходити математичні рішення, які пояснюють *вже відомі* експериментальні данні, але не дають можливості прогнозувати поведінку окремих хімічних елементів.

Мета даної роботи – створення такої моделі поверхні, яка дозволяла би пояснити та *спрогнозувати* концентраційні зміни хімічних елементів, які відбуваються під час нагрівання на міжфазних та міжзеренних поверхнях й в приповерхневому шарі твердого тіла, поведінку остовних та домішкових атомів, вплив на них температури, тиску тощо.

I. Квантово-механічна концепція моделі поверхневого стану

Модель поверхневого стану, що пропонується, спирається на 3 принципових положення: 1) існування плазми в твердому тілі; 2) наявність потенціальної ями біля його поверхні; 3) зв'язок валентності хімічних елементів з парністю спінів електронів. Кожне з цих положень в загальному плані відоме, але разом та у взаємодії між собою вони ще не розглядалися. До того ж, трактування деяких з цих понять у автора де в чому відрізняється від традиційних.

1. Плазма в твердому тілі. Про можливість розгляду твердого тіла як плазми (за певних умов) неодноразово йшла мова в багатьох роботах [7,15]. Проте формулювання визначення самого предмету – твердотільної плазми – досі не стабілізувалось. Зокрема, до 60-70 роки ХХ століття вважали, що твердотільна плазма в металі – то є електронний газ та дірки, які утворюють електрон-фононну фермі-рідину. Остовні та домішкові атоми або їх йони не вважались складовими цієї плазми [16].

Автором в 1990 р була висунута інша концепція [17], згідно з якою компонентами твердотільної плазми є не тільки електрони, але й квазійони твердого тіла, які мають певний електричний заряд та

мають здатність і можливість руху в межах твердого тіла. Отже, твердотільну плазму ми визначаємо як таку, що складається з електронів, дірок *та інших заряджених часток (квазійонів) з різним рівнем рухливості*. Різниця між плазмою в твердому тілі та в газі полягає в тому, що в твердому тілі позитивно заряджені йони нерухомі або малорухомі у порівнянні з відповідними йонами газової плазми. Ступінь рухливості окремих компонентів твердотільної плазми (йонів та електронів) відрізняється між собою досить істотно. На відміну від газових твердотільні йони втрачають тільки валентні електрони. Кількість втрачених даним атомом електронів залежить від градієнту потенціалу гратки біля поверхні. Підвищення вмісту йонів біля неї веде до збільшення локальної густини електронів.

Згодом в 1993 р. в російській "Физической энциклопедии" автори відповідної статті [18] по суті вже наблизились до наших позицій: тепер і вони вже **всіх носіїв заряду** долучили до складу твердотільної плазми².

2. Потенціальна яма біля поверхні. Вище вже йшлося про те, що поверхня – то є енергетично ненасичена система, до якої входять атоми з кількома незкомпенсованими координаційними зв'язками [4] Тому елементний склад поверхні та її властивості суттєво відрізняються від відповідних характеристик об'єму, зокрема, в тонкому приповерхневому шарі значно підвищується густина домішок. Отже, для домішкових атомів ця ділянка слугує за вузьку та глибоку потенціальну яму. Підвищення рухливості елементів веде до «збігання» до неї домішок. В цьому випадку і в цьому місці градієнт потенціалу визначається глибиною ями. Останнє впливає на зарядність йонів домішок: збільшення глибини підвищує їх зарядність, а пониження – зменшує. Тому на поверхні твердого тіла й утворюється *подвійний електричний шар* – явище широко відоме [4,13].

Для міжфазних меж та меж зерен глибина потенціальної ями менша. Відповідно змінюється ефективність (інтенсивність) описаних вище явищ, в тому числі й подвійного електричного шару. Потенціальна яма біля поверхні – важлива характеристика твердого тіла, вона є одним з визначальних моментів нової моделі поверхні.

3. З квантової хімії відомо, що можливість утворення хімічних сполук пов'язана з парністю спінів зовнішніх (валентних) електронів: сполуки утворюються лише у випадку, коли електрони з валентних оболонок реагуючих між собою атомів мають протилежні спіни [4,8]. Ми вважаємо, що у валентній зоні хімічних елементів, які мають змінну валентність,³ знаходяться електрони з різною

² Твердотільна плазма в [18] розглядається як сукупність рухомих носіїв заряду, які приймають участь в електроперенесенні та діють за допомогою кулонівських сил.

³ Валентність атома в межах електронної теорії хімічних зв'язків визначається числом його неподілених електронів в основному та збудженому станах, які беруть участь у створенні спільних електронних пар з електронами іншого атому (двоцентровий зв'язок) [19].

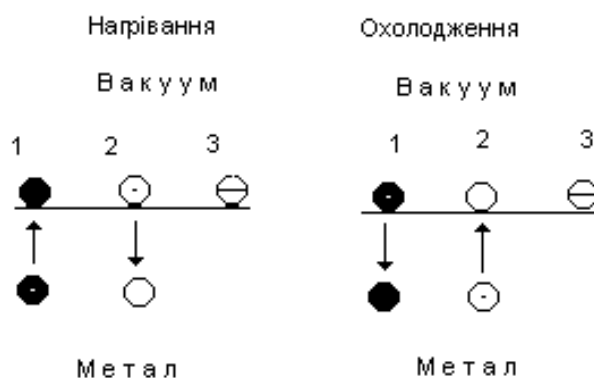


Рис. 4. Схема процесу аномального зустрічно-зворотнього масоперенесення окремих хімічних елементів з глибини металу до поверхні (1а,2б) та з поверхні в глибину (1б,2а) під час нагрівання (а) та в зворотньому напрямку під час охолодження (б) (явище термічної “гри” хімічних елементів).

Позначення: 1,2 – елементи, які мігрують в одному напрямку під час нагрівання та у зворотньому під час охолодження; 3 – елемент, який не змінює своє розташування відносно поверхні під час нагрівання – охолодження металу в надвисокому вакуумі.

парністю спінів. Рівень валентності хімічного елемента під час утворення ним хімічної сполуки з іншими елементом залежить від енергетичної можливості за даних температурних умов утворити певну кількість пар електронів з протилежними спінами. Змінюючи ці умови, можна впливати на валентність окремих хімічних елементів у сполуках. Але якщо цей елемент не утворює хімічну сполуку, то його квантові властивості та поведінку в металі визначає парність неподілених електронів валентної зони.

Фізичні умови перебігу згаданої аномальної міграції окремих хімічних елементів під час нагрівання та охолодження металу полягають в наступному. Валентність хімічних елементів визначається кількістю електронів на зовнішніх орбіталах, які атом за тих чи інших умов здатен віддати або приєднати до себе. Тому під час кожного з цих актів може змінюватись парність спінів електронів атому, отже може змінюватись й статистичний розподіл густини енергії, а з нею і поведінка атому. Якщо в основі визначальним є стан з непарним спіном електронів, то домішковий атом буде мати властивості ферміону та рухатись **від** поверхні розподілу в глибину твердого тіла, якщо парний спін – навпаки. [9] (рис.4). Нагадаємо, що поняття “рухатись до чи від поверхні” – тут в деякій мірі відносні, статистичні, бо в першу чергу мається на увазі не стільки фізичний рух в певному напрямку (це, безумовно, теж є), а ймовірність послідовного розташування атомів того чи іншого елемента в певному напрямку за тих чи інших умов. Дійсно, на всіх наведених графіках нагріву (рис.1,5,6) спостерігається зміна інтенсивності йонних струмів окремих

елементів (під час аналізу методом вторинно-йонної мас-спектрометрії) або кількості цих же елементів (під час аналізу методом Оже-електронної спектрометрії) в результаті зміни температур. Ця зміна відбувається для кожної речовини та елемента за своїми власними закономірностями, але які попри все підкоряються квантовій статистиці. Таким чином, запропонована модель поверхневого стану полягає в наступному:

А. Твердотільна плазма складається з заряджених часток (електронів, дірок та квазііонів домішкових, легувальних та матричних елементів) з різним рівнем рухливості.

Б. Біля поверхні (зовнішньої, міжфазної, міжзеренної) існує потенціальна яма, параметри якої (ширина та глибина) визначаються природою частки (електрон, квазііон), температурою, хімічним складом твердого тіла та його енергетичним станом (відсутністю чи наявністю та величиною напружень, які виникають в матеріалі в результаті термічної та деформаційної обробки). Ця потенціальна яма слугує за ємність, де накопичуються йонні плазмони (визначення цього поняття подано нижче) та створюються передумови формування нової фази, тобто перетворення гомогенної системи у гетерогенну.

В. На валентній орбіталі хімічно не зв'язаних елементів знаходяться електрони з різною парністю спінів, співвідношення між якими може змінюватись під час нагрівання - охолодження і визначається парністю неподілених електронів, які залишаються на цій орбіталі. Їх парність і визначає квантові властивості квазііону даного хімічного елемента, отже, і його міграційну здатність та напрямок міграції (до чи від поверхні).

Поведінка хімічних елементів на поверхні та в тонкому приповерхневому шарі металів і під час циклу нагрів-охолодження твердого тіла, яка спостерігалась під час експериментальних досліджень, повністю відповідає тим очікуванням, які випливають зі згаданої вище концепції моделі поверхні. За нею зміна напрямку міграції окремих хімічних елементів до поверхні чи від неї під час нагрівання та охолодження зумовлена зміною парності валентних електронів та наявності неподілених електронів. Всі можливі дії, які можуть привести до локалізації електронів, зміни їх густини в певних мікрооб'ємах твердого тіла під дією напружень, деформації, вільного чи примусового перерозподілу енергії кристалічної ґратки тощо теж ведуть до такого саме результату. Отже, провідним чинником в цьому явищі є парність спінів електронів на валентних орбіталах атомів, що і зумовлює описану вище їх поведінку.

В межах згаданої моделі поверхні з урахуванням її складових, перелічених вище, та фізичних передумов процесу було висунуто припущення, що структурно-вільні домішкові та легуючі елементи (тобто ті, які не входять до складу хімічних сполук або до кристалічної ґратки матриці як атоми заміщення) в твердому тілі знаходяться в особливому стані – це квазііони, які здатні переміщуватись в

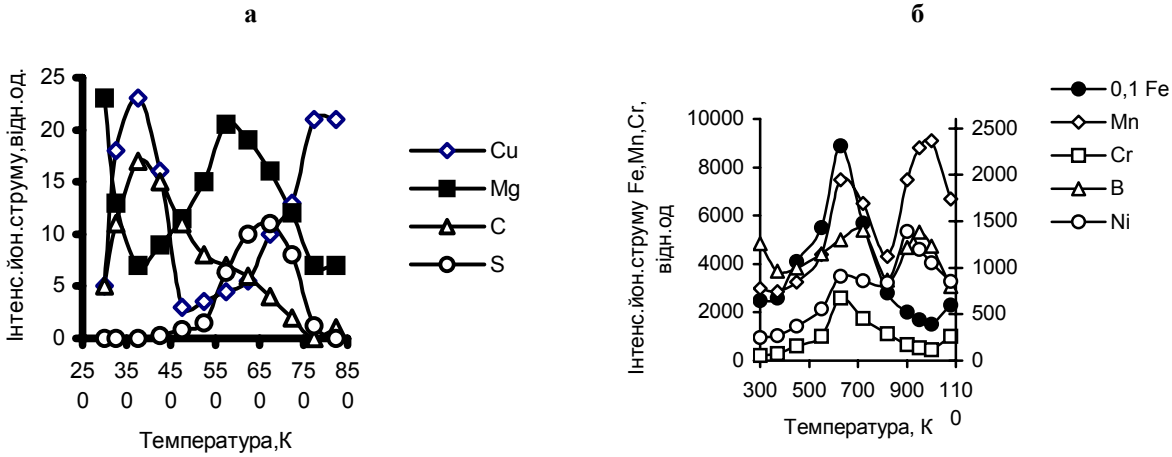


Рис. 5. Зміна інтенсивності йонних струмів окремих хімічних елементів під час нагрівання зразків сталі 40X (а) та сталі 40XГН (б) в камері зіткнень приладу LAS-2000 у надвисокому вакуумі.

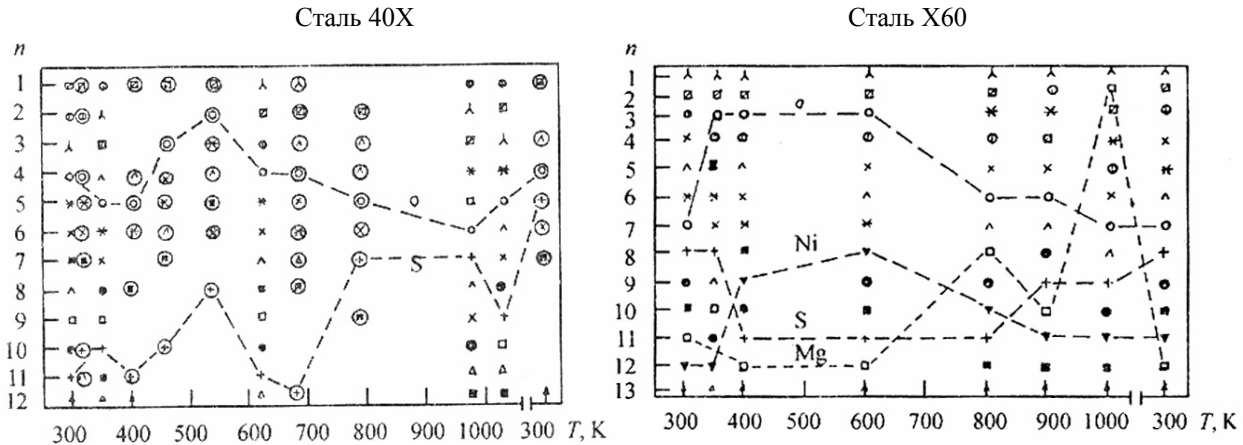


Рис. 6. Діаграми зміни елементного складу поверхневого шару сталей 40X (а) та X60(б) під час радіаційного нагрівання в камері зіткнень приладового комбайну LAS-2000 за даними методу еже-електронної спектроскопії (в кружечках) та мас-спектрометрії вторинних йонів [9]
 Позначення: а) 1-Fe; 2- Al; 3- Mn 4- O; 5- Si; 6- Cr; 7- C; 8- Ti; 9- Mg; 10- Cu; 11- S; 12- P
 б) 1-Mn; 2- Fe; 3- Al; 4-Cr; 5-Ti; 6- Si; 7-O; 8-S; 9-Cu; 10- C; 11-Mg; -12-Ni; 13- P

об'ємі твердого тіла в нелінійних полях та мають низку особливих властивостей. Ці специфічні утворення було названо **йонними плазмонами**

Йонні плазмони це – рухомі динамічні формування з квазііонів нематричних (домішкових та легуючих) елементів, які утворюються в результаті електрон-йонної та електрон-фонон-йонної взаємодії в нелінійній конденсованій системі (твердому тілі) під дією температури та (або) напружень (як статичних, так і динамічних), мають заряд, властивості частки та хвилі, рухаються як солітон, але в зоні дії потенціальної ями (в приповерхневих шарах, поверхонь площинних й об'ємних дефектів, міжфазних, міжзеренних тощо) можуть фіксуватись стаціонарно та накопичуватись, поступово перетворюючись в зони передвиділення (типу Гінзе-Престона або пластин Зінера), в кластери, а згодом і в зародки нової фази чи структури. Йонні плазмони можуть рухатись в твердому тілі як поодинокі, так і в складі групи споріднених атомів (йонів). Отже, поняття “йонний плазмон” відрізняється від відомих

та сталих понять “плазмон”, ”солітон”, ”полярон”, ”кластер” тощо [15,16,18,20,21], (визначення яких наведено нижче), хоча з деякими з них частково має й спільні характеристики⁴ Строгої

⁴ Полярон – автолокалізований стан, який виникає під час взаємодії зарядженої квазічастки з віртуальними або поляризованими оптичними коливаннями, що мають дуже малу дисперсію. Основним для них є стан спокою. Рух поляронів здійснюється стрибками, які стимулюються тепловими коливаннями. Такий рух швидко гальмується.[15]

Плазмон – квант плазмових коливань, спектр яких залежить від зонної структури металу, наявності магнітного поля тощо. Флуктуації густини електричного заряду створюють електричне поле, що індукуює струм, який намагається відновити електронейтральність. Плазмон в плазмі твердого тіла виникає в результаті електрон-фононної взаємодії [18].

Солітон – нелінійні усамітнені просторово локалізовані збудження (хвилі), які переміщуються як єдине ціле з постійною швидкістю без втрат енергії та змін форми. Приклади: дислокації, динамічні краудіони тощо [20]

Кластер – сукупність, група атомів чи молекул, які виокремлюються за якоюсь фізичною або хімічною ознакою з подібних мікрооб'ємів та об'єднуються у сталі утворення. Приклади: скупчення дислокацій, точкових дефектів, скупчення

теорії описаного процесу та поняття “йонний плазмон” ще не розроблено.

В статистично однорідній конденсованій системі (ідеальному твердому тілі) згадане утворення (йонний плазмон) вироджується до звичайних статистичних флуктуаційних коливань елементного складу, а його міграційна здатність обмежується звичайними дифузійними процесами. З появою в твердому тілі зерен, фаз, дефектів тощо з’являються і ділянки з різним рівнем потенціальної енергії, тобто система стає нелінійною. Квазііони домішкових та легуючих елементів, що знаходяться в об’ємі твердого тіла, реагують на ці зміни, перетворюючись у йонні плаزمони. В результаті такої взаємодії з’являється організований рух останніх *до* чи *від* згаданої потенціальної ями та фіксація в ній частини з них. Зміна температури, тиску, напружень тощо веде до зміни параметрів потенціальної ями – її глибини, ширини, знаку потенціалу. Відповідно на ці зміни реагують і йонні плаزمони різних елементів: одні рухаються у зворотному напрямку, другі лишаются на місці, треті переходить з “другого ешелону” (з глибини) в перший, тобто на поверхню (мал.5,6). Фізичні передумови цього процесу викладено вище. Введення уявлення про йонні плаزمони в твердому тілі дозволяє дати пояснення багатьом експериментальним даним, які раніше були не зрозумілими, прогнозувати поведінку окремих елементів під час технологічної обробки металу.

В експерименті йонні плазмони спостерігали й раніше під час дослідження об’ємного розподілу водню та кисню в сталях [22,23], галію в алюмінії [24] тощо – як локальні максимуми густини домішкових атомів, появу яких не вдавалося пояснити з точки зору класичних дифузійних уявлень. Формування йонних плазмонів викликає сепарацію електронної густини в об’ємі твердого тіла, що веде до послаблення зв’язку між атомами остову ґратки та до погіршення його механічних властивостей цього тіла. Викладене вище дало можливість пояснити і нове фізичне явище, виявлене автором, – аномальну зустрічну міграцію деяких хімічних елементів під час нагрівання та міграцію їх у зворотньому напрямку під час охолодження (явище термічної “гри” хімічних елементів) [12].

II. Деякі наслідки, які вибігають з нової моделі поверхневого стану

Аналіз можливостей, які надає нова концепція поверхневого стану, дозволяє зробити деякі висновки відносно процесів, які відбуваються на поверхні та в приповерхневому шарі металу, а саме:

1. Між областями локалізації знаходяться атоми, які не були локалізованими у вузлах кристалічної ґратки матриці або домішкових елементів. Між цими

домішкових атомів в об’ємі твердого тіла тощо [21]. *Атомні кластери не рухаються*. Кластери – дефекти (точкові, дислокації тощо) рухаються під впливом зовнішніх сил (наприклад, під час пластичної деформації).

областями вкладається ціла кількість періодів кристалічної ґратки остовного металу, тобто просторовий розподіл областей локалізації атомів в твердому тілі підкоряється періодичному закону.

2. Під час зміни температури твердого тіла змінюється валентність низки хімічних елементів (наприклад, елементів зі змінною валентністю – Mn, Fe, V, Mo, Ti та інші) змінюється і кількість неподілених електронів на валентних оболонках атомів з різною парністю спінів. На нашу думку, саме це зумовлює рух цієї частки (атому) *до* або *від* поверхні розподілу фаз під час нагрівання та рух у зворотньому напрямку під час охолодження. Ці положення не поширюються на елементи, які входять до складу хімічних сполук.

3. Хімічний склад меж зерен та фаз відкритої поверхні мусить відрізнятися від хімічного складу об’єму, бо на поверхнях є не тільки атоми з ненасиченими енергетичними зв’язками (що зумовлює стискання поверхневого шару металу) [8,25], але й до них мігрують з об’єму йони з цілочисельним спіном, а від них в глиб металу – йони з непарним спіном.

4. Формування йонних плазмонів неподалік від меж розподілу фаз, зерен, поверхонь ускладнює вільне переміщення дислокацій під час деформації та сприяє появі скупчень домішок в згаданих ділянках твердого тіла. Залежно від інших чинників це може сприяти як деструкції твердого тіла (наприклад, відпускній крихкості, водневій крихкості тощо), так і його зміцненню (на кшалт композиту).

5. Уявлення про міграцію в металі йонних плазмонів під час нагрівання та охолодження й вихід на межі фаз та зерен окрихчуючих елементів дозволяє з нових позицій підійти до таких питань, як формування мікросколів, відпускна та воднева крихкість металів, утворення гарячих тріщин в деяких сплавах під час експлуатації та термічної обробки.

6. Запропонована концепція поверхневого стану дозволяє дати пояснення руйнуванню монокристалу алюмінію під дією нанесеного на його поверхню навіть в невеликій кількості металевого галію (алюміній розсипається в порошок) [24]. Причиною цієї катастрофічної деструкції алюмінію, на нашу думку, є зменшення електронної густини в приповерхневому об’ємі твердого тіла в зоні виникнення йонного плазмону або самотнього солітону галію, що веде до порушення рівноваги між електронною та йонною компонентою в кристалічній ґратці [26], отже і до деструкції металу.

На підставі обробки численних експериментальних даних з міграції хімічних елементів у поверхневому шарі металів та сплавів автором було запропоновано новий тип діаграм – діаграми масоперенесення [9,10]. Ця діаграма будується таким чином. Символи хімічних елементів – складових сплаву – розташовуються у стовпчик в порядку зменшення інтенсивності їх йонного струму, або концентрації. Значення абсолютної концентрації цих елементів за даної температури, ступінь або ефективний переріз іонізації не мають значення, бо

порівняння ведеться не між елементами одного стовпчика, а між інтенсивностями йонного струму одного й того ж елемента за різних температур (по стрілкам на діаграмі) (мал. 1,6), тому важлива лише зміна послідовності розташування згаданих елементів в окремих сусідніх стовпчиках, тобто в результаті зміни температури. Саме це (відсутність потреби точного визначення параметрів іонізації за різних температур для кожного елемента з урахуванням впливу третіх елементів тощо) й дає можливість фіксувати міграцію окремих елементів до поверхні (тобто до верхньої частини стовпчика) чи в глибину металу (до нижньої частини стовпчика) під час зміни єдиного параметру – температури. Наочність та простота такої подачі експериментальних даних демонструють таблиця 1 та малюнок 1,6.

На підставі викладених уявлень розроблено принципово нову технологію рафінування та пластифікації тугоплавких металів у твердій фазі [27, 28].

Якщо розглядати процеси, що відбуваються на міжфазних поверхнях з урахуванням явища термічної “гри” хімічних елементів, то стає зрозумілішим, наприклад, “шляхетність” окремих хімічних елементів, що входять до складу деяких сплавів у незначній кількості, але в той же час вважаються інгібіторами корозійних процесів. Це дозволяє зрозуміти й природу згаданого вище фактору збагачення – Φ та його поведінку під час нагрівання твердого тіла.

З іншого боку, використання в технологічній практиці нової концепції поверхні та явища термічної “гри” хімічних елементів вже дало позитивний результат: майже на порядок підвищено пластичність цілої низки тугоплавких металів, зокрема W та Mo, та у 20-30 раз зменшено брак під час їх механічного оброблення (свердління, екструзії тощо) завдяки спеціальній обробці в твердій фазі [12, 26, 27].

Йонні плазмони, які формуються в прилеглому до меж зерен металі деякими домішковими та легуючими елементами, передують утворенню другої фази. Це веде до послаблення міжзеренних сил зв'язку. Отже, слід ставитись дуже обережно до результатів вивчення перебігу високотемпературних процесів в сталях та сплавах, під час яких використовується метод гартування для фіксації хімічного складу мікрооб'єму металу за високих температур з метою подальшого вивчення цих матеріалів вже за кімнатних температур [10].

Особливого значення запропонована концепція поверхні набуває в зв'язку зі зростанням кількості та обсягу досліджень з нанотехнології та наноматеріалознавства, можливості регулювання хімічного та елементного складу наноплівки, нанорурок тощо. Наведені уявлення про поверхневий стан металів, про йонні плазмони та використання цих уявлень в матеріалознавстві розширюють можливості свідомого впливу на властивості металевих матеріалів для покращення їх службових характеристик та уникнення дострокового їх руйнування.

Висновки

1. Запропоновано модель поверхні твердого тіла (приповерхневого шару), яка враховує квантово-механічні властивості окремих хімічних елементів (остовних, домішкових, легуючих) під час нагрівання – охолодження металу та дозволяє прогнозувати їх поведінку, цілеспрямовано впливати на зміну їх концентрацій на поверхні твердого тіла, на міжфазних поверхнях та межами зерен.

2. Введено нове поняття – йонні плазмони, які визначаються як елементарні структуроутворюючі динамічні формування з остовних, домішкових та легуючих атомів та квазііонів. Це дозволяє завершити еволюційний ланцюг перетворення гомогенної системи в гетерогенну - від флуктуаційних коливань локальної концентрації домішкових та легуючих елементів в гомогенній системі до утворення й виділення з матриці нових фаз як самостійних структурних утворень, тобто формування гетерогенного матеріалу.

3. Запропонована модель поверхні дозволяє пояснити механізм специфічного характеру масоперенесення окремих елементів, яке спостерігається протягом дії ефекту зустрічно-зворотньої міграції (термічної “гри”) хімічних елементів під час нагрівання та охолодження твердих тіл, що було використано під час розробки нової технології твердофазної обробки металів, зокрема тугоплавких, з метою суттєвого підвищення їх пластичності (в 1,5-2 рази), технологічності, значного зменшення браку під час їх свердління, екструзії тощо.

Сміян О.Д. – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник

- [1] И.М. Полетика. *Межкристаллитная адсорбция примесей и разрушение металлов*. Наука, Сиб.отд., Новосибирск, 127 с. (1988).
- [2] Б.А. Мовчан. *Границы кристаллитов в литых металлах и сплавах*. Техніка, К. 212 с. (1970).
- [3] *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* /Сб п/ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха; пер. с англ. Мир, М. 600 с. (1987).
- [4] С. Морисон. *Химическая физика поверхности твердого тела*. Мир, М. 488с. (1980).
- [5] С. Дэвисон С., Дж. Левин. *Поверхностные (таммовские) состояния*. М.,Мир. 360 с. (1973).
- [6] Дж. Маррел, С. Кэтл, Дж. Теддер. *Теория валентности*. М. Мир, 520 с. (1968).
- [7] Р. Вейсс. *Физика твёрдого тела*. Атомиздат, М., 456 с. (1968).
- [8] *Химия твёрдого состояния*. Сб. п/ред Гарнера В.М., ИЛ., 1961, 543 с.
- [9] О.Д. Сміян. Перерозподіл домішкових та легувальних елементів під час термічного, деформаційного оброблення та його вплив на зародження й розвиток тріщин в металах – докт. дис., Інститут металознавства НАНУ ім. Г.В.Курдюмова, Київ, 2004 р.
- [10] О.Д. Сміян, Г.М. Григоренко. Вплив температури на зміну концентрації хімічних елементів на поверхні розподілу металічних матеріалів // *Доповіді НАН України*, 1999, №5, сс.115-120.
- [11] О.Д. Сміян, Л.М. Капитанчук. Исследование методами Оже-спектрометрии и масс-спектрометрии вторичных ионов особенностей хрупкого разрушения сталей при различных температурах – в сб. *«Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов»*. Матер. конф.. Ижевск, нб.1989. Изд. ФТИ УрО АН СССР. Ижевск, 1989, с. 19
- [12] О.Д. Сміян. Нове фізичне явище –термічна “гра” хімічних елементів // *Винахідник і раціоналізатор*, 1998, № 2-3, сс. 47-49.
- [13] С. Глестон. *Введение в электрохимию*. М., ИЛ., 1951. Приложение, с. 713-734.
- [14] Химическая микронеоднородность на границах зерен металла ЗТВ мартенсито-бейнитной стали 14ХГН2МДАФБ / *Миходуй Л.И., Сміян О.Д., Мовчан М.Б., Позняков В.Д., Антонов С.О.* // *Автоматическая сварка*, 2001, №10, с.1-7.
- [15] А.С. Давыдов. *Высокотемпературная сверхпроводимость*, Киев, Наукова думка, 1990, 175 с.
- [16] А.А. Веденеев. Плазма твердых тел. – Физический энциклопедический словарь, М., Советская энциклопедия, 1965, с. 24-26.
- [17] О.Д. Сміян., С.О. Антонов – *Механизм образования неоднородности в твёрдых телах при сварке и напылении* //Препринт ИЭС им. Е.О.Патона АН УССР, ИЭС-90-2, Киев, 1990, 12с.
- [18] Ф.Т. Васько, З.С. Грибников. Плазма твёрдых тел. Плазмоны // *Физическая энциклопедия*, т.3., М.: Большая Российская энциклопедия, 1992, с.600-604.
- [19] С.А. Coulson – *Valence*. Oxford,1953 (є російський переклад – Ч. Коулсон-*Валентность*. М., Мир., 1965, 426 с.
- [20] Б.А. Иванов – Солитон. *Энциклопедический словарь. Физика твердого тела*. Киев, Наукова думка, 1998г., т.2, с. 290-291.
- [21] В.Л. Венецкий – Кластер. *Энциклопедический словарь. Физика твердого тела*. Киев, Наукова думка, 1996г., т.1, с.390.
- [22] О.Д. Сміян, А.Г. Кружков. О некоторых особенностях движения диффузионного потока газов в металлах // *Доклады АН СССР*, 1972, **202**, №6, с.1311-1313.
- [23] Диффузионное перемещение газообразующих примесей в металлах во время нагрева / Сміян О.Д., Касаткин Б.С., Мусияченко В.Ф. Аптекарь Н.М.// Сб. *«Методы определения и исследования состояния газов в металлах»*. ч.1. Матер. 3 Всес. конф., М., Наука, 1973, с.61-63.
- [24] Л.Н. Лариков, Е.А. Максименко, В.И. Франчук. Жидкометаллическое охрупчивание сплавов алюминия при нанесении галлия. Сб. *«Интеркристаллитная хрупкость сталей и сплавов»*. Матер. конф. Ижевск, нб.1989, Ижевск, изд. ФТИ УрО АН СССР, 1989, с.57.
- [25] М.А. Васильев. *Структура и динамика поверхности переходных металлов*. К.: Наукова думка, 1988, 248с.
- [26] А.А. Абрикосов. Некоторые свойства сильно сжатого вещества. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **39**, 1960, сс. 1797-1801.
- [27] Ю.В. Дзядикович, О.Д. Сміян, Р.М. Горбатюк. Очищення тугоплавких металів від домішок проникнення // *Доповіді НАН України*, 1996, №8, с.96-104.
- [28] Ю.В. Дзядикович, О.Д. Сміян, Р.М. Горбатюк. Спосіб ДЮГРОС рафінування тугоплавких металів і сплавів. *Патент України на винахід №14792А. 6С22F 1/18*. Заявл. 03.01.1996р, реєстр. 18.02.1997р.