

Н. Ю. Таранець*

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ РОБОТИ АДГЕЗІЇ ТА МЕХАНІЧНОЇ МІЦНОСТІ КОНТАКТУ МЕТАЛІВ ІБ ПІДГРУПИ З АЛМАЗОМ

Виконано дослідження змочуваності, роботи адгезії та механічної міцності контакту для систем розплави металів Іб підгрупи періодичної таблиці Cu, Ag, Au—природний алмаз. Отримані результати показали, що змочуваність і робота адгезії змінюються немонотонно в межах підгрупи зі зростом порядкового номеру металу, а саме зростають в послідовності Au → Cu → Ag. Механічна міцність контакту зростає також немонотонно, але у послідовності Cu → Au → Ag. Робота адгезії срібла до алмазу майже в два рази вища, ніж міді, і майже в п'ять разів вища, ніж золота. При цьому механічна міцність контакту срібла з алмазом майже у 22 рази вища, ніж міді. Причини немонотонної зміни змочуваності і роботи адгезії металів Іб підгрупи до алмазу обговорені на основі класичного рівняння Лондона для енергії ван-дер-ваальсового зв'язку для двох атомів.

Ключові слова: робота адгезії, срібло, алмаз.

Вступ

Про змочуваність природного алмазу різними металами доповідається у роботах [1—3]. Метали Іб (Cu, Ag, Au), ІІб (Ga, In) і ІVб (Ge, Sn) підгруп періодичної системи взаємодіють з алмазом за допомогою фізичних сил, хімічна взаємодія у цих системах є нехтовно малою. Ці метали не змочують алмаз. Для металів ІІб (Ga, In) і ІVб (Ge, Sn) груп робота адгезії зменшується в межах підгрупи від Ga до In та від Ge до Sn, тобто із збільшенням атомного номеру металу і, таким чином, атомного радіусу металу. Ця тенденція не зберігається для металів Іб підгрупи (Cu, Ag, Au). Адгезія срібла до алмазу вище, ніж для міді і золота. Очевидно, цей факт не можна пояснити похибками вимірювань. Потрібні додаткові дослідження та спеціальний розгляд і теоретичний аналіз експериментальних даних.

Результати докладних досліджень змочуваності та роботи адгезії у системах Cu, Ag, Au—алмаз викладені у роботі [4]. Мета даної роботи — дослідити можливі фізичні причини “аномально” високої адгезії срібла до алмазу та особливо “аномально” високої механічної міцності контакту срібло—алмаз у порівнянні з механічною міцністю контакту міді та золота.

Практична підстава для досліджень — розробка нової технології пайки алмазу із використанням дорогоцінного металу в якості припою для потреб ювелірного виробництва. Механічна міцність контакту метал—алмаз — важлива вимога до подібного припою.

Методика проведення досліджень

Для досліджень використовували природні алмази: октаедричні кристали групи 1 Якутського родовища масою ~2 карата. Чистота міді, срібла та золота була не нижче ніж 99,99%. Маса крапель складала ~0,2 г.

* Н. Ю. Таранець — кандидат хімічних наук, науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Змочуваність досліджували за методом сидячої краплі у вакуумі $2 \cdot 10^{-3}$ Па за допомогою устаткування, що докладно описано у роботі [3]. Точність вимірювань крайових кутів складала $\pm 2^\circ$, розміри піддослідних граней (111) — $\sim 6 \times 5$ мм. Грані перед дослідженням не шліфували та не полірували. Кристали перед експериментом піддавали ультразвуковому очищенню в ацетоні та спирті. Середньоарифметична шорсткість граней $R_a \sim 0,8$ мкм.

Вимірювання проводили протягом ізотермічної витримки при температурі, що є найбільш близькою до температури плавлення металу (970, 1070 і 1090 °С для срібла, золота і міді відповідно). Час ізотермічної витримки складав 20 хв.

Роботу адгезії розраховували з використанням наступного рівняння:

$$W_a = \sigma_{\text{pr}} (1 + \cos \theta), \quad (1)$$

де W_a — робота адгезії; σ_{pr} — поверхневий натяг рідкого металу; θ — крайовий кут в системі метал—алмаз. Величини поверхневого натягу для чистих Cu, Ag, Au були взяті з роботи [5] (1350, 920 та 1139 мН/м відповідно для Cu, Ag та Au при експериментальних температурах).

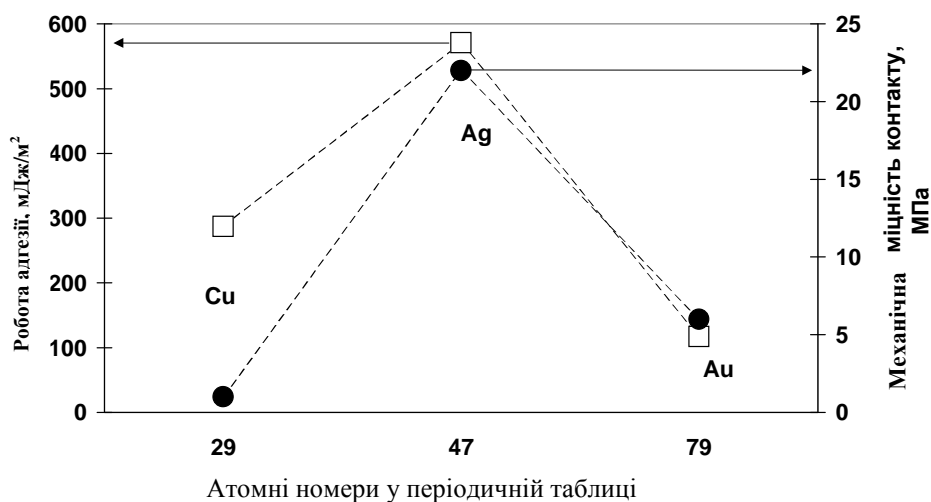
Механічна міцність контакту при кімнатній температурі була виміряна для всіх зразків, отриманих після експериментів по змочуваності. А саме, зразки метал—алмаз були піддані випробуванням на розрив із швидкістю навантаження 2 мм/хв.

Результати досліджень та їх обговорення

Величини крайових кутів, роботи адгезії та механічної міцності контакту представлені на рисунку та у табл. 1. У таблиці та на рисунку представлені середні значення перерахованих характеристик, що були отримані за результатами 19 вимірювань для срібла, 5 вимірювань для міді та 6 вимірювань для золота. Отримані результати свідчать про те, що для металів Іб підгрупи (Cu, Ag, Au) змочуваність змінюється непослідовно із збільшенням їхнього атомного номеру у періодичній таблиці, вона покращується у ряду Au → Cu → Ag. Робота адгезії металів збільшується теж непослідовно у тому ж порядку, як і змочуваність, і є найбільш високою для Ag. Механічна міцність контакту (ММК) також є найбільшою для Ag, проте змінюється у ряду Cu → Au → Ag. Тобто має місце розбіжність у порядку зростання роботи адгезії та ММК від елемента до елемента. Крім того, ММК срібла у ~ 22 рази вища за ММК міді, в той час як робота адгезії срібла до алмазу лише в ~ 2 рази вища за роботу адгезії міді. Можливі фізичні причини згаданих розбіжностей розглядаються у наступному розділі даної роботи.

Робота адгезії W_a включає дві складові [6]:

$$W_a = W_{a \text{ хім}} + W_{a \text{ вдв}}, \quad (2)$$



“Неперіодична” (зі зростанням порядкового номеру металу) зміна роботи адгезії та механічної міцності контакту металів Іb підгрупи періодичної таблиці з алмазом

“Non-periodic” (with increase of the metal serial number) change of the work of adhesion and mechanical contact strength of the metals of Ib subgroup of the periodic table to the diamond

Т а б л и ц я 1. Змочуваність, робота адгезії та механічна міцність контакту металів Іb підгрупи періодичної таблиці з алмазом

Table 1. Wettability, work of adhesion and mechanical contact strength of the Ib subgroup metals to the diamond

Метал Іb підгрупи періодичної таблиці	Крайовий кут змочування, град	Робота адгезії, мДж/м ²	Механічна міцність контакту, МПа
Cu	142	287	1
Ag	112	571	22
Au	154	117	6

де $W_{a \text{ хім}}$ — робота адгезії, зумовлена хімічною взаємодією на міжфазній границі; $W_{a \text{ вdv}}$ — робота адгезії, зумовлена фізичною взаємодією на міжфазній границі, що є наслідком дії ван-дер-ваальсових сил. $W_{a \text{ хім}}$ залежить від хімічної спорідненості металу до твердої фази або від розчинності твердої фази у рідкому металі та повинна бути нехтовно малою для систем Cu, Ag, Au — алмаз тому, що 1) розчинність вуглецю у Cu, Ag, Au дуже низька — порядку $10^{-2}\%$ (ат.) при температурі плавлення (0,03% (ат.) для Cu, 0,036% (ат.) для Ag, 0,08% (ат.) для Au [7]); 2) сполуки Cu, Ag, Au із вуглецем є дуже нестабільними і

вибухонебезпечними, наприклад $\Delta H_f^0(\text{Ag}_2\text{C}_2) = 350$ кДж/моль [8]. Таким чином, друга складова рівняння (2) $W_{\text{а влв}}$ визначає величину роботи адгезії, що спостерігається.

Вдв-сили — це сили тяжіння, що діють між двома нейтральними атомами і виникають через той факт, що навіть нейтральні атоми являють собою систему осцилюючих зарядів через присутність позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Лондон вперше довів, що вдв-сили є результатом дії збурень другого порядку в застосуванні до електростатичної взаємодії між двома диполями. Лондон вперше запропонував рівняння для оцінки вдв-сил. Він виразив енергію вдв-зв'язку двох атомів, використовуючи концепцію “осциляції орбітальних електронів в атомі при температурі абсолютного нуля” [9]: формування вдв-зв'язку є результатом взаємодії таких електронних осциляторів сусідніх атомів.

Точне обчислення вдв-сил для будь-яких систем (в тому числі і для систем, що досліджуються) є досить складним завданням і тому не було метою даної роботи. Мета полягала в тому, щоб знайти фізичну причину для пояснення “аномального” адгезійного поведіння срібла через порівняльну оцінку вдв-сил для систем срібло—алмаз, мідь—алмаз і золото—алмаз.

Слід відмітити, що срібло поводить себе “аномально” у порівнянні з міддю та золотом не тільки тоді, коли йдеться про його адгезію до алмазу. “Аномальними” є також цілий ряд оптичних характеристик срібла, наприклад колір, коефіцієнт поглинання та ін. Срібло є білим металом, мідь — червона, а золото — жовте. Деякі оптичні властивості металів наведені у табл. 2. Причини для “аномального” оптичного поведіння срібла наразі невідомі та обговорюються, наприклад, у роботі [12]. Співвідношення між “аномальними” оптичними характеристиками срібла та його “аномальною” адгезією до алмазу може бути виявлено за допомогою фундаментального рівняння Лондона для вдв-енергії зв'язку для двох атомів [9]:

$$E_{\text{вдв}} = -\frac{3 \alpha_{\text{Me}} \alpha_{\text{C}}}{2 R^6} \frac{h\nu_{\text{Me}} \cdot h\nu_{\text{C}}}{h\nu_{\text{Me}} + h\nu_{\text{C}}}, \quad (3)$$

де ν — межові частоти смуги поглинання металу та алмазу; h — стала Планка; α — електронні поляризованості металу і алмазу; R — відстань між двома центрами (сума радіусів атомів металу та вуглецю для даного випадку). Ця формула виявляє зв'язок між оптичними властивостями металів та їх адгезійними характеристиками за умови, що адгезія зумовлена фізичною взаємодією на міжфазній границі.

Рівняння (3) дозволяє оцінити вдв-енергію взаємодії $E_{\text{вдв}}$ для атомів Cu, Ag, Au у контакті з атомом алмазу. Результати розрахунків $E_{\text{вдв}}$ представлені у табл. 2 поряд з даними для α і $h\nu$. Величина $h\nu_{\text{Ag}}$ приблизно в 2 рази вища за $h\nu_{\text{Cu}}$ і в 1,6 разів вища за $h\nu_{\text{Au}}$. Величина $E_{\text{вдв}}$, отримана для Ag, у ~1,2 рази вища, ніж для Cu, і у ~1,7 разів вища, ніж для Au. Вдв-енергія взаємодії $E_{\text{вдв}}$ зростає у ряду Au < Cu < Ag, що відповідає експериментальним результатам для роботи адгезії.

Т а б л и ц я 2. Деякі фізичні властивості та $E_{\text{вдв}}$ для Cu, Ag, Au у контакті з алмазом

Table 2. Some physical properties and $E_{\text{вдв}}$ for Cu, Ag, Au in contact with diamond

Me	Колір	λ , нм	$h\nu$, eВ	α [11], М ³	R [11], нм	$-E_{\text{вдв}}(\text{Me}-\text{C})$, Дж/ат.
Cu	Червоний	592	2.1	$6,1 \cdot 10^{-30}$	0,128	$5,4 \cdot 10^{-20}$
Ag	Білий	310	4	$7,2 \cdot 10^{-30}$	0,144	$6,3 \cdot 10^{-20}$
Au	Жовтий	497	2.5	$5,8 \cdot 10^{-30}$	0,144	$3,7 \cdot 10^{-20}$

Примітка: λ — довгохвильова межа смуги поглинання [10].

Це також підтверджує, що існує певна кореляція між оптичними характеристиками металів і їх адгезійними властивостями.

Таким чином, гіпотетичне пояснення “аномально” високої роботи адгезії Ag до алмазу в порівнянні з Cu та Au може бути знайдене через оцінку фізичних сил взаємодії на міжфазній межі за фундаментальним рівнянням Лондона для енергії ван-дер-ваальсової взаємодії двох атомів. Найвища адгезія срібла корелює з його найбільш високим значенням межевої частоти смуги поглинання срібла у порівнянні з міддю і золотом. Немонотонна зміна адгезії металів Іб підгрупи (Cu, Ag, Au) зумовлена немонотонною зміною межевої частоти смуги поглинання у межах підгрупи.

Окремо необхідно розглянути питання про співвідношення термодинамічної роботи адгезії та механічної міцності контакту при кімнатній температурі для систем, що досліджуються. Як згадувалось, ММК срібла у ~22 рази вища, ніж ММК міді. Робота адгезії срібла лише у ~2 рази вища за роботу адгезії міді (див. табл. 1). Фізичні причини подібного співвідношення можна пояснити тим, що ММК залежить не тільки від роботи адгезії, але також від багатьох інших факторів (структурних недосконалостей, дефектів та дислокацій у приконтактних ділянках металу та алмазу, напружень, в тому числі і термічних, та ін.) [3]. Для випадку ідеальної системи при оборотному ізотермічному процесі порушення контакту робота адгезії має визначатися наступним виразом:

$$W_a = \int_a^{\infty} F(x) dx \cong F(x_k) x_k, \quad (4)$$

де $F(x)$ — сила тяжіння між одиницею поверхні металу та алмазу при даній відстані x між поверхнями; a — рівноважна відстань між поверхнями при їх контакті; x_k — радіус дії міжатомних сил (порядку 10^{-8} см). Максимальне значення $F(x_k)$ при $x_k > a$ є теоретичним значенням ММК на розрив.

В реальних системах має місце невиконання ідеальних умов (дефекти структури, термічні напруги, що є наслідком різниці коефіцієнтів

термічного розширення металів та алмазу, неодноточасний дислокаційний розрив зв'язків, необоротність самого процесу та ін.), що призводить до порушень кореляції між W_a та ММК. Тобто виміряна величина розривної напруги $\sigma_p \ll F(x_k)$ [3]. Очевидно, при охолодженні зразків мідь—алмаз виникають термонапруги, які можна порівняти за величиною з міцністю зв'язку мідь—алмаз, що викликає розрив більшості зв'язків мідь—алмаз ще у процесі охолодження зразків. Певно, у випадку срібла завдяки більш високій роботі адгезії термонапруги, що виникають, не є достатніми для руйнування критичної для ММК кількості міжатомних зв'язків. Величина ММК залишається більш наближеною до величини $F(x_k)$, незважаючи на більший коефіцієнт термічного розширення срібла ($18,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [13]) у порівнянні з міддю ($16,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [13]).

Висновки

Мідь, срібло, золото не змочують природні алмази, їх змочуваність і робота адгезії змінюються немонотонно в межах Іб підгрупи в слідуючій послідовності $Au < Cu < Ag$. Срібло має найвищу роботу адгезії до алмазу.

Адгезія для Cu, Ag, Au до алмазу зумовлена фізичною взаємодією на міжфазній межі. Хімічна взаємодія є нехтовно малою через те, що розчинність вуглецю в Cu, Ag, Au дуже низька і хімічні сполуки Cu, Ag, Au з вуглецем є нестійкими і вибухонебезпечними.

Особливості зміни змочуваності і роботи адгезії металів Іб підгрупи (Cu, Ag, Au) до алмазу можна пояснити на основі класичного рівняння Лондона для енергії ван-дер-вальсового зв'язку двох атомів. Більш висока адгезія срібла зумовлена його більш високою межевою частотою смуги поглинання у порівнянні з міддю і золотом. Немонотонна зміна адгезії досліджуваних металів Іб підгрупи корелює з немонотонною зміною їх оптичних характеристик у межах підгрупи.

Найвища робота адгезії срібла до алмазу сприяє отриманню найвищої механічної міцності контакту срібло—алмаз.

Автор висловлює подяку академіку Найдичу Ю. В. за допомогу в проведенні експериментів та обговоренні результатів.

РЕЗЮМЕ. Выполнены исследования смачиваемости, работы адгезии и механической прочности контакта для систем расплавы металлов Іб подгруппы периодической таблицы Cu, Ag, Au —природный алмаз. Полученные результаты показали, что смачиваемость и работа адгезии меняются немонотонно в пределах подгруппы с ростом порядкового номера металла, а именно возрастают в последовательности $Au \rightarrow Cu \rightarrow Ag$. Механическая прочность контакта возрастает также немонотонно, но в последовательности $Cu \rightarrow Au \rightarrow Ag$. Работа адгезии серебра к алмазу почти в два раза выше, чем меди, и почти в пять раз выше, чем золота. При этом механическая прочность контакта серебра с алмазом почти в 22 раза выше, чем меди. Причины немонотонного изменения смачиваемости и работы адгезии металлов Іб подгруппы к алмазу обсуждены на основе классического уравнения Лондона для энергии ван-дер-ваальсовой связи для двух атомов.

Ключевые слова: работа адгезии, серебро, алмаз.

1. *Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. — К.: Наук. думка, 1967. — 86 с.
2. *Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Полянская Н. Д.* Смачиваемость разных граней алмаза металлами, химически инертными к углероду // Сверхтвердые материалы. — 1985. — **37**, № 17. — С. 17—18.
3. *Найдич Ю. В.* Контактные явления в металлических расплавах. — К.: Наук. думка, 1972. — 196 с.
4. *Taranets N. Yu., Naidich Y. V.* Peculiarities of adhesion interaction of Ag, Cu, and Au with diamond // J. of Adhesion Science and Technology. — 2009. — **23**. — P. 2121—2132.
5. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. — М.: Металлургия, 1981. — 208 с.
6. *McDonald J. E., Eberhart J. G.* Adhesion at Aluminum oxide — metal systems // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. — 1965. — **233**. — P. 512—517.
7. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. — М.: Машиностроение, 1996. — 713 с.
8. *Куликов И. С.* Термодинамика карбидов и нитридов: (Справ.). — Челябинск: Металлургия, 1988. — 156 с.
9. *London F.* The general theory of molecular forces // Trans. Faraday Soc. — 1937. — **33**. — P. 8—26.
10. *Dehlinger U.* Theoretische Metallkunde. — Springe-Verlag—Berlin, 1955. — 428 p.
11. *Lide D. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. — CRC Press. — Boca Raton, FL, 1998. — 1038 p.
12. *Weiss R. J.* Physics of Materials. — London: Taylor & Francis, 1990. — 730 p.
13. *Lide D. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. — CRC Press. — Boca Raton, FL, 2003. — 1000 p.

Надійшла 11.09.09

Taranets N. Yu.

Work of adhesion and mechanical contact strength change of the metals of the Ib subgroup of the Periodic Table to the diamond

Mechanical contact strength (MCS) between solidified metal drops of Cu, Ag, Au and diamond were measured. The work of adhesion for the same systems was calculated using data on observed contact angles of Cu, Ag, Au on the diamond and literature data for the metal surface tensions. Non-monotonic changes of the work of adhesion and MCS were observed within Ib subgroup metals with increase of serial metal number in the Periodic Table. Results are discussed on the basis of classic London equation for the energy of vdv bond for two atoms.

Keywords: *work of adhesion, silver, diamond.*