

02.00.04

П 196

Государственный комитет СССР
по народному образованию

Челябинский политехнический институт
имени Ленинского комсомола

На правах рукописи

ПАСТУХОВ Дмитрий Валентинович

УДК 541.12:546.3-19:532.615

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ
ДЛЯ СПЛАВОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ
И ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СИСТЕМЕ *Cu-S*

02.00.04 - "Физическая химия"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
1989

Работа выполнена на кафедре физики Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научный руководитель - член-корреспондент АН СССР,
доктор химических наук
Г.П.Вяткин.

Официальные оппоненты:

заслуженный деятель науки и техники РСФСР,
лауреат Государственной премии СССР,
профессор, доктор технических наук

С.И.Попель,

кандидат физико-математических наук

А.М.Шестаков.

Ведущее предприятие - Институт физики металлов УрО АН СССР.

Защита диссертации состоится "14" февраля 1990 г.,
в 15 часов, на заседании специализированного совета
Д 053.13.03 Челябинского политехнического института имени
Ленинского комсомола.

Адрес института: 454080, Челябинск, просп. им. В.И.Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Челябинского политехнического института.

Автореферат разослан "9" января 1990 г.

Ученый секретарь специализированного
совета профессор, доктор
физико-математических наук



В.С.Зотов

Актуальность работы. Формирование свойств и структуры металлов и сплавов тесно связано с явлениями, происходящими на границах раздела фаз, информация о которых в области температур фазового перехода плавления и кристаллизации весьма ограничена. Необходимость этих сведений для физико-химического анализа технологических процессов производства металла связана с сегрегацией примесей и компонентов сплава, что может существенно изменять свойства поверхности и межзеренных границ. Неоднозначность теоретических оценок для поверхностной сегрегации примесей определяет перспективность экспериментального исследования современными спектроскопическими методами. В связи с этим их методическая разработка и использование с целью изучения поверхности металла в твердом и жидком состояниях является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с программой Научного совета АН СССР по комплексной проблеме "Физико-химические основы металлургических процессов", секция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", и согласно плана научно-исследовательских работ Уральского отделения АН СССР по проблеме "Поверхность"; п. 5.3, тема "Исследование поверхности металлических расплавов масс-спектрометрическими методами", № Гос. рег. 01850046790.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является разработка методики термодесорбционных измерений и исследование поверхностной сегрегации примеси серы в меди в твердом и жидком состояниях, а также десорбционных процессов в интервале температур плавления и кристаллизации металла.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- создана установка на базе серийных приборов и разработана методика экспериментального исследования поверхности твердого и жидкого металла методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС);
- установлена связь параметров, определяемых по спектрам термодесорбции, с поверхностной концентрацией адсорбированных компонентов бинарного сплава;
- экспериментально исследованы изменения состава и десорбционных свойств поверхности при плавлении и кристаллизации сплавов меди с серой в интервале объемных концентраций 0,02... 1,9 ат. % S;
- разработанная методика применена для изучения термостимулированной десорбции атомов меди при кристаллизации аморфного сплава,

Научная новизна

Метод ТДС впервые применен для исследования поверхности металлических сплавов в жидком состоянии, а также при фазовых переходах плавления и кристаллизации. Разработанная методика обеспечивает постоянство площади и формы поверхности жидкого металла и контроль однородности исследуемой поверхности.

Предложен и экспериментально опробован способ определения по спектрам термодесорбции поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава в твердом и жидком состояниях.

Экспериментально показано, что с поверхности сплавов $Cu-S$, содержащих 0,02 ... 1,9 ат. % S , сера термически десорбируется преимущественно в виде димеров S_2 . На поверхности этих сплавов сера присутствует в двух адсорбционных состояниях, а при плавлении и кристаллизации металла происходит изменение концентрации адсорбата.

Экспериментально зарегистрирована интенсивная десорбция атомов меди с поверхности аморфного сплава в интервале температур его кристаллизации.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение метода ТДС для исследования поверхности жидкого металла, а также в процессах плавления и кристаллизации при использовании предложенной методики дает количественную информацию о составе и состоянии поверхности. По спектрам термодесорбции, полученным в области температур фазового перехода плавления и кристаллизации, можно определить поверхностную концентрацию компонентов бинарного сплава.

2. Для сплавов $Cu-S$, содержащих 0,02 ... 1,9 ат. % S , в интервале температур 1000 ... 1450 К не менее 60 - 90 % от числа термически десорбированных атомов серы входит в состав димеров S_2 . На поверхности твердого металла сера находится в двух состояниях: в виде атомов, адсорбированных на поверхности меди, и в составе сульфидных группировок; на поверхности расплава доэвтектических составов присутствуют только адсорбированные атомы S , а для сплавов с объемной концентрацией более 1,7 ат. % S сульфидные группировки находятся и на поверхности расплава в приликвидусной области температур.

3. Интенсивная десорбция серы вблизи температур фазового перехода в десятки раз повышает эффективность очистки от серы ме-

талла, содержащего 0,1 ат. % S и менее, путем его вакуумирования в процессах плавления и кристаллизации, по сравнению с вакуумной десульфурацией расплава при отсутствии конвективного перемешивания.

Практическая значимость работы

Созданная установка позволяет исследовать методом ТДС поверхность металлических сплавов в твердом и жидком состояниях, а также в процессах плавления и кристаллизации, а предложенная методика наиболее информативна при изучении поверхностной сегрегации примесей и капиллярно-активных компонентов. Экспериментальная установка и разработанная методика используются при выполнении научно-исследовательских работ в лаборатории Отдела металлургии УрО АН СССР при Челябинском политехническом институте.

Результаты исследования термической десорбции серы при плавлении и кристаллизации металла с объемной концентрацией 0,1 ат. % S и менее могут быть использованы для повышения эффективности процесса вакуумного рафинирования тонких слоев металла.

Полученные с помощью разработанной методики экспериментальные данные о количестве меди, адсорбированной на поверхности ленты аморфного металла, использованы для совершенствования технологии его получения на Ашинском металлургическом заводе.

Агробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на научно-техническом семинаре "Применение методов электронной и ионной технологии в промышленности" (Ленинград, 1985); на Всесоюзном семинаре "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии" (Челябинск, 1985); на VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1986); на X Всесоюзной конференции "Поверхностные свойства расплавов и твердых тел на различных границах раздела и применение в материаловедении" (Киржач, 1986); на Всесоюзном совещании "Взаимосвязь твердого и жидкого металлических состояний" (Свердловск, 1987); на II Уральской конференции "Поверхность и новые материалы" (Ижевск, 1988).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 8 печатных работах.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения общим объемом 139 страниц, содержит в том числе 46 иллюстраций, II таблиц и список литературы из 158 наименований.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о широком применении современных спектроскопических методов для исследования поверхности металлов и сплавов. По результатам анализа работ, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе, в качестве основного экспериментального метода для изучения поверхностной сегрегации в сплавах в твердом и жидком состояниях выбрана термодесорбционная масс-спектрометрия. Рассмотрены физические основы метода ТДС и его применение к исследованию различных адсорбционных систем, в частности, для изучения адсорбции газов, атомов металла и субмонослойных слоев, нанесенных на поверхность металла. Отмечено, что метод позволяет определять концентрацию адсорбата, энергию активации десорбции и обнаруживать фазовые переходы в адсорбционном слое. В литературе отсутствуют сведения о применении метода ТДС для изучения десорбции частиц с поверхности жидкого металла. В то же время особенности выбранного объекта исследования приводят к необходимости разработки методики измерений для случая термодесорбции компонентов сплава.

Выбор для исследования сплавов меди с серой обусловлен важным практическим и научным значением сведений об адсорбции и десорбции серы, а также возможностью сравнения результатов с данными, полученными различными методами. Величины адсорбции атомов S, рассчитанные по изотермам поверхностного натяжения, указывают на высокую капиллярную активность серы в жидкой меди. Известно также, что, вследствие сегрегации на поверхностях раздела фаз межзеренных границах, сера существенно ухудшает механические и коррозионные свойства сталей и сплавов. Значительная степень поверхностной сегрегации серы в твердом металле установлена с помощью спектроскопических методов, которые, однако, не применялись для изучения поверхности содержащих серу расплавов. В настоящее время отсутствуют работы, в которых одним и тем же методом была бы изучена сегрегация серы на поверхности металла как в твердом, так и в жидком состояниях.

МЕТОДИКА ТЕРМОДЕСОРЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Экспериментальная установка и методика измерений

Реализация метода ТДС требует применения масс-спектрометра для регистрации потока десорбции, размещения в его источнике ионов навески исследуемого металла, а также регулирования и измерения температуры образца. Установка создана на базе серийного магнитного масс-спектрометра МИ-1201, в котором достигаемый в области источника ионов вакуум 10^{-5} Па обеспечивается двухступенчатой безмасляной откачкой с помощью сорбционного и магнито-разрядного насосов.

Использование образцов, обычно применяемых в методе ТДС, осложняется тем, что при плавлении металл собирается в капли, а для сопоставления десорбционных свойств поверхности твердого и жидкого металла необходимы такие условия, чтобы площадь и форма исследуемой поверхности не изменялись при плавлении и кристаллизации сплава. С этой целью в источнике ионов масс-спектрометра разместили держатель образца специальной конструкции (рис. 1), в котором исследуемый металл заправляется в цилиндрический каркас 3 диаметром 3 мм, изготовленный из вольфрама с открытой пористостью $\sim 20\%$.

Выбор материала каркаса обусловлен тем, что медь хорошо смачивает вольфрам, но практически не взаимодействует с ним химически. Как показало электронно-микроскопическое исследование рабочей поверхности каркаса и его стекла, размер зерен вольфрама составляет $1 \dots 10$ мкм, что позволяет пренебречь конвективным массопереносом в объеме жидкого металла, заполняющего поры каркаса. Глубина слоя расплава, прилегающего к изучаемой поверхности, определяется рельефом каркаса и составляет ~ 1 мкм. Держатель образца снабжен нагревателем 6, а в верхней части корпуса 5 размещается металл для подпитки пористого каркаса в течение опыта. Термопара 4 крепится к корпусу вблизи образца; диафрагма 2 от-

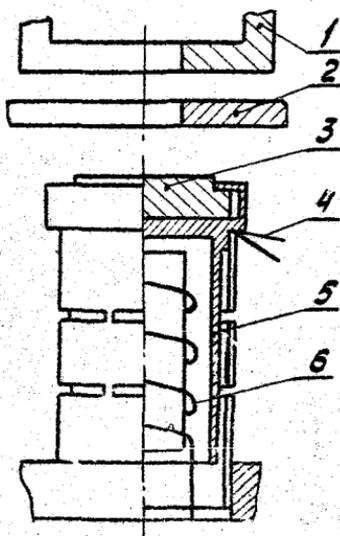


Рис. 1. Держатель образца в масс-спектрометре

раничивает площадь его поверхности, с которой продукты десорбции попадают в ионизационную камеру I источника ионов. Данный держатель образца имеет ряд преимуществ: сравнительно большой запас анализируемого металла, постоянную площадь поверхности расплава и возможность произвольной ориентации образца в приборе, - и позволяет исследовать десорбционные процессы при фазовых переходах плавления и кристаллизации.

Экспериментальное опробование держателя образца проводили в опытах с чистой медью (99,95 %). При аттестации методики термодесорбционных измерений регистрировали поток десорбции атомов меди с поверхности твердого и жидкого металла в зависимости от температуры. Полученная калибровочная кривая термодесорбции атомов меди характеризуется теплотой десорбции 326 ± 4 кДж/моль для твердого металла и 315 ± 8 кДж/моль для расплава, что удовлетворительно согласуется с имеющимися литературными данными. Указанные доверительные интервалы найдены при исследовании кривых десорбции на воспроизводимость и показали хорошее совпадение результатов, полученных в повторных нагревах и на различных образцах данного металла.

Для автоматизации термодесорбционного эксперимента разработан и создан регулятор температуры образца, осуществляющий нагрев и охлаждение с заданной скоростью, изотермические выдержки при определенных температурах, а также цифровую регистрацию температуры исследуемого металла. Использование управляющей ЭВМ "Искра-1256" позволяет проводить эксперимент в автоматическом режиме, что обеспечивает воспроизводимость температурных условий и достоверную регистрацию быстро изменяющихся величин потока десорбции и температуры металла.

Приготовление сплавов проводили сплавлением компонентов в корундовом тигле в атмосфере гелия, а готовые сплавы подвергли химическому анализу. Процедура подготовки образца состояла в предварительном прокаливании вольфрамового каркаса в вакууме при 1500 К, обезгаживании твердого металла перед заправлением и кратковременном нагреве каркаса до 1450 К для его пропитки жидким металлом.

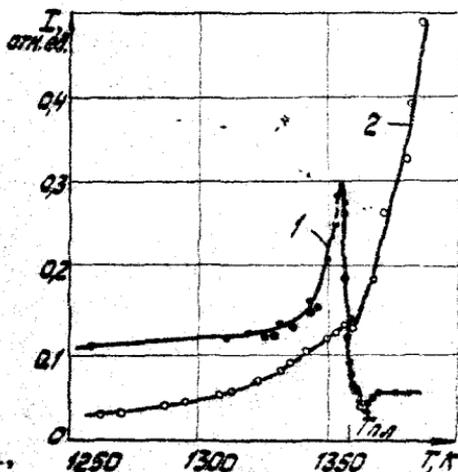
Состояние поверхности держателя и степень покрытия ее исследуемым расплавом оказалось возможным контролировать в течение термодесорбционного эксперимента по характерному виду кривой десорбции примеси калия (рис. 2). Так, в опытах было обнаружено, что в случае, если расплав полностью покрывает поверхность кар-

каса, ионный ток калия после плавления металла снижается в 10 - 20 раз (кривая 1). А при частичном покрытии вольфрама жидким металлом наблюдается лишь незначительное уменьшение потока ионов калия при плавлении (кривая 2), так как в этом случае атомы калия ионизируются на поверхности твердого W . Очистка исследуемой поверхности в опытах достигалась путем нагревов выше температуры плавления металла на 50 - 100 К.

При контроле состава остаточных газов с помощью масс-спектрометра обнаружены линии, соответствующие H_2O , N_2 , CO и CO_2 (18, 28, 44 а.е.м.). Оценка парциального давления кислорода по интенсивности линии 32 а.е.м. приводит к величине $\sim 10^{-7}$ Па, при остаточном давлении $\sim 10^{-5}$ Па, что объясняется присутствием в вакуумной камере непрерывно возобновляемой поверхности титана. Наличие следов кислорода на поверхности исследуемого металла контролировали по линиям оксидов

компонентов сплава и 32 а.е.м., интенсивности которых обычно находились на уровне порога чувствительности масс-спектрометра.

Регистрация ионного тока десорбирующегося компонента и температуры металла осуществлялась в автоматическом режиме (2 отсчета в секунду). Вследствие инерционности развертки масс-спектра, при каждом нагреве измерения проводили только для одной из следующих линий: 31,5 и 32,5 (Cu^{2+}), 32 (S), 63 и 65 (Cu), 64 (S_2, SO_2), 95 и 97 (CuS), 126, 128 и 130 (Cu_2), 158 и 160 а.е.м. (Cu_2S).



Фиг. 2. Кривые термодесорбции ионов K с поверхности меди

Определение поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава

В методе ТДС первичную информацию о процессах, протекающих на поверхности, получают в виде зависимости ионного тока I десорбирующихся частиц от времени и температуры, которую называют кривой или спектром термодесорбции. Эта зависимость для конденсиру-

щихся веществ обычно описывается уравнением

$$I = \alpha AN^2 C \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где α - аппаратный коэффициент, A - площадь поверхности, N - поверхностная концентрация, α - порядок десорбционной кинетики, C - энтропийный множитель, E - энергия активации десорбции, T - температура адсорбата.

Для определения энергии активации использовали уравнение, полученное с учетом известной зависимости коэффициента α от тепловой скорости десорбировавшихся частиц:

$$\ln(I/VT) = \ln(\alpha_0 AN^2 C) - E/RT. \quad (2)$$

Расчет величины E по угловому коэффициенту прямой, построенной в координатах $\ln(I/VT) - 1/T$, выполняли на начальном низкотемпературном участке спектра термодесорбции, для которого можно пренебречь снижением поверхностной концентрации N в связи с малой скоростью десорбции.

Случайная составляющая относительной погрешности величины E при обработке данных методом наименьших квадратов обусловлена погрешностями измерения температуры и ионного тока и, в зависимости от ширины температурного интервала, составляет 0,5 - 1 %.

Изучение явления поверхностной сегрегации требует определения поверхностной концентрации компонентов сплава, отличие которой от объемной составляет суть данного явления. Известный метод оценки количества адсорбата по площади под кривой термодесорбции неприменим для сплавов, так как поверхностная концентрация компонентов не снижается по мере протекания десорбции благодаря диффузионному подводу из объема. Определение величины N непосредственно из уравнения (1) затруднено, поскольку в него в виде сомножителя вместе с N входят неизвестные параметры α , A и C .

В работе предложен способ оценки поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава, основанный на экспериментальном определении относительного изменения ионного тока при регистрации потоков десорбции обоих компонентов, в котором предполагается, что измеряемый ионный ток одного из компонентов изменяется от I_{10} до I_1 вследствие изменения поверхностной концентрации данного компонента от N_{10} до N_1 . Учитывая пропорциональность ионного тока величине N , в случае первого порядка десорбции находим измеряемое опытным путем отношение

$$\frac{N_{10}}{N_1} = \frac{I_{10}}{I_1} = \alpha, \quad (3)$$

справедливое при постоянстве параметров кинетического уравнения (1). Произведение $S \exp(-E/RT)$ остается постоянным, если состояния с различной концентрацией компонента равновесны друг с другом, что реализуется для сплавов при фазовых переходах, например, при плавлении и кристаллизации. Что касается постоянства площади поверхности A , то оно обеспечивается, в том числе и при переходе к жидкому состоянию, благодаря конструкции применяемого держателя образца, о чем свидетельствует линия I на рис. 3.

Так как при изменении величины N_1 изменяется и поверхностная концентрация второго компонента, для него

может быть найдено аналогичное равенству (3) отношение $\beta = I_{20}/I_2$. Условие постоянства площади поверхности при частичном замещении одного компонента другим дает третье уравнение системы:

$$\frac{N_{10}}{N_1} = \alpha; \quad \frac{N_{20}}{N_2} = \beta; \quad N_1 \beta_1 + N_2 \beta_2 = N_{10} \beta_1 + N_{20} \beta_2, \quad (4)$$

где β_1, β_2 - эффективные площади атомов компонентов в поверхностном слое. Обозначив их отношение $\beta_1/\beta_2 = C$, получим решение системы уравнений для величины относительной поверхностной концентрации:

$$\pi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{1 - \beta}{1 - \beta + C(\alpha - 1)}; \quad \pi_2 = 1 - \pi_1. \quad (5)$$

Таким образом, величина π_i компонента бинарного сплава рассчитывается по отношениям ионных токов, измеренным при одинаковой температуре, которые определяются по экспериментальным кривым термодесорбции, как показано на рис. 3. Предложенный способ оценки

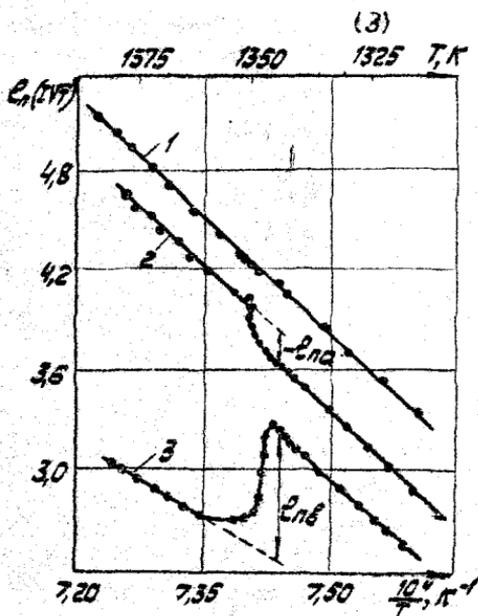


Рис. 3. Спектры термодесорбции: 1 - атомов Cu с чистой меди, 2 и 3 - частиц Cu и S с поверхности сплава $Cu - I$ ат. % S , скорость нагрева $5 K/c$

поверхностной концентрации не требует калибровки масс-спектрометра по потоку десорбирующихся веществ. Применение этого способа повышает информативность метода ТДС в отношении исследования бинарных металлических сплавов, для которых поверхностная концентрация компонентов может быть найдена и для твердого состояния, и для расплава.

Рассмотренный способ позволяет оценивать значения N_i компонентов в том случае, если они изменяются при фазовом переходе не менее, чем на 1 - 2 %, что обусловлено погрешностью измерения ионных токов. При этом погрешность определения N максимальна и достигает 0,3 от величины меньшей концентрации.

Описанная методика термодесорбционных измерений экспериментально опробована для следующих сплавов: $Cu - S_2$ с содержанием серы 0,5 и 30 ат. %, $Cu - S_2$ эвтектического состава (30 ат. % S_2) и $Cu - S$ с объемной концентрацией серы от 0,02 до 1,9 ат. %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В СИСТЕМЕ $Cu - S$

С целью изучения поверхностной сегрегации в сплавах $Cu - S$ экспериментально исследовали десорбцию атомных и молекулярных частиц с поверхности меди марки МО6, содержащей 0,006 ат. % S и не более 0,001 ат. % O , и сплавов на ее основе с объемной концентрацией серы 0,04; 0,08; 1,0; 1,5 ат. % S (состав, близкий к эвтектическому) и 1,9 ат. % S (заэвтектический). Так как одной из составляющих эвтектики является сульфид, изучали также термодесорбцию частиц с поверхности Cu_2S .

Для определения параметров десорбции различного вида частиц (S , S_2 , Cu , Cu_2 , CuS , Cu_2S) использовали серии из 3 - 5 крихов термодесорбции для каждого вида частиц, полученных в эксперименте с образцами указанных составов. С целью расчета поверхностной концентрации компонентов проводили последовательно 4 - 6 нагревов с небольшим перегревом над ликвидусом (20 - 30 К), в течение которых объемная концентрация серы в металле оставалась практически неизменной, причем регистрировали поочередно спектры термодесорбции атомов меди, серы и димеров S_2 . Полагая десорбцию частиц S_2 ассоциативной, в расчетах принимали для них значения порядка кинетики $\alpha = 2$.

Термодесорбция компонентов сплава с поверхности
твердого и жидкого металла

Информацию о поверхности, исследуемой методом ТДС, содержит зависимость от температуры парциальных потоков частиц, десорбирующихся по мере нагревания образца. Состав потока десорбции с поверхности сульфида и двух сплавов при температурах 1300 К и 1400 К, соответствующих твердому состоянию и расплаву, а также при 1340 К после кристаллизации металла приведен в табл. I. С целью сравнения результатов, полученных для различных образцов и сплавов, указаны относительные интенсивности парциальных потоков десорбции

$$X_i = I_i / I_{Cu}$$

Состав потока десорбции

Таблица I

Десорбирующиеся частицы	Относительная величина потока X (в процентах)			
	Сульфид Cu_2S	Сплав $Cu - 0,08$ ат. % S (числитель) и сплав $Cu - 1,0$ ат. % S (знаменатель)		
	1300 К	1300 К	1400 К	1340 К
Cu	100	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$	$\frac{100}{100}$
S	2,5	$\frac{0,15}{2,0}$	$\frac{0,05}{0,3}$	$\frac{0,2}{2,0}$
S_2	20	$\frac{2,5}{20}$	$\frac{0,15}{3,0}$	$\frac{6,0}{17}$
CuS	0,06	$\frac{0,01}{0,2}$	$\frac{0,05}{0,1}$	$\frac{0,3}{0,8}$
Cu_2S	0,01	$\frac{0,00}{0,00}$	$\frac{0,01}{0,05}$	$\frac{0,01}{0,05}$
Cu_2	0,03	$\frac{0,00}{0,00}$	$\frac{0,12}{0,12}$	$\frac{0,10}{0,10}$
Суммарное количество атомов S, Σ	42,57	$\frac{5,16}{42,2}$	$\frac{0,41}{6,57}$	$\frac{12,51}{36,85}$

Примечание. Относительная погрешность приведенных значений X не превышает 20 %.

Представленные в таблице данные показывают, что суммарное относительное количество атомов серы в потоке десорбции Σ на порядок превышает ее объемную долю. Для сплавов с содержанием 1,0 ат. % S величина Σ достигает 20 % и приближается к значению, полученному нами для сульфида Cu_2S , а также к приведенной в литературе величине ~ 30 ат. %, что соответствует послойному испарению сульфида. В случае десорбции с поверхности расплава, несмотря на более высокую температуру, значение Σ в 6 - 10 раз меньше, чем для твердого металла. Так как в исследованном интервале температур и составов ~ 90 % от числа атомов серы, термически десорбировавшихся с поверхности сплавов, входит в состав димеров S_2 , а доля других молекулярных частиц мала, то основные экспериментальные данные получены нами в виде кривых термодесорбции частиц S , S_2 и Cu .

Опыты со сплавами, содержащими 0,1 ат. % S и менее, выявили диффузионно-контролируемые участки кривых термодесорбции, по которым, как отмечается в литературе, не удастся найти действительные параметры десорбции. Такие участки легко обнаруживались на экспериментальных кривых и не использовались для определения энергии активации десорбции.

Применение разработанной методики позволило сопоставить параметры десорбции с поверхности твердого металла и расплава и исследовать явления, сопровождающие плавление и кристаллизацию сплавов. При этом на спектрах термодесорбции частиц с поверхности бинарных сплавов $Cu - S$ с объемной концентрацией 0,02 ... 1,5 ат. % S выявлены характерные изменения в узком интервале температур вблизи фазового перехода (рис. 4). Плавление металла приводит к существенному снижению потока десорбции всех частиц, содержащих атомы S , что свидетельствует о соответствующем снижении поверхностной концентрации серы. Для второго компонента сплава - меди (рис. 4 б, линия 5), переход к расплаву сопровождается повышением потока десорбции вследствие роста атомной доли в поверхности.

Кристаллизация сплавов приводит к обратным изменениям: при переходе к твердому состоянию наблюдается резкое возрастание потока десорбции частиц, содержащих атомы S . Эффект наиболее выражен при содержании серы в металле до 0,1 ат. %; в этом случае завершению кристаллизации соответствует увеличение интенсивности потока десорбции серы в десятки раз по сравнению с расплавом в приликвидусной области температур (рис. 5).

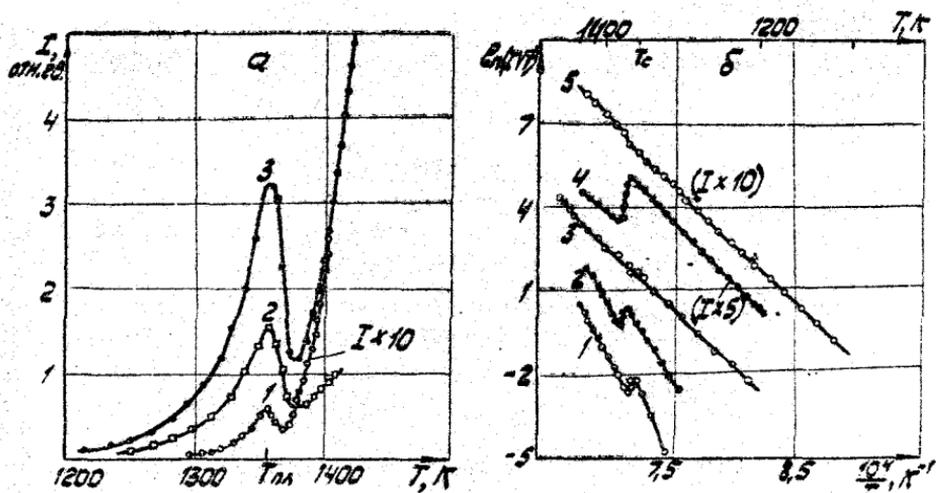


Рис. 4. Кривые термодесорбции при нагреве: а - для сплава $Cu - 1$ ат. % S частиц CuS (1), S (2) и S_2 (3); б - частиц Cu_2S (1), CuS (2), S_2 (4), Cu (5) для сплава $Cu - 1,0$ ат. % S и Fe (3) для сплава $Cu - 1$ ат. % Fe ; скорость нагрева 7 - 10 К/с

Это открывает возможность повышения эффективности очистки от серы тонких слоев металла по сравнению с вакуумной десульфурацией расплава при отсутствии конвективного перемешивания. С целью выяснения степени очистки от серы тонких слоев металла был проведен эксперимент по изучению десорбции серы в последовательных циклах плавления и кристаллизации. Опыт показал, что ее поток десорбции остается высоким, и количество десорбировавшейся серы пропорционально числу циклов; в каждом цикле, согласно проведенным оценкам по площади под кривой термодесорбции удалается сера, содержащаяся

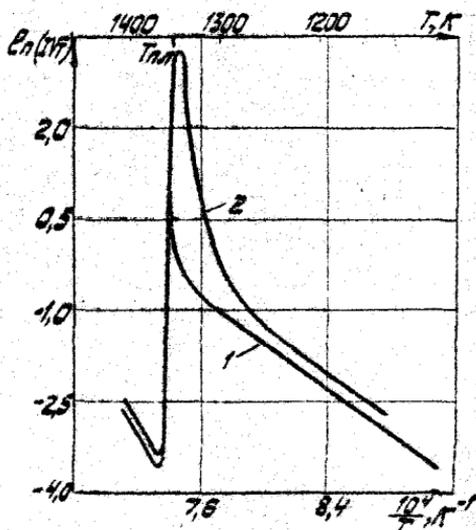


Рис. 5. Поток десорбции димеров S_2 при нагреве (1) и охлаждении (2) сплава $Cu - 0,1$ ат. % S

0.230.974

в объеме, насчитывающем ~ 5 тысяч атомных слоев.

Плавление и кристаллизация сплава, по составу близкого к эвтектическому, не сопровождается изменениями на кривых термодесорбции атомов Cu , а для частиц, содержащих серу, изменения потока десорбции наименьшие по сравнению со сплавами, имеющими более низкую объемную концентрацию S . Отличительной особенностью сплава заэвтектического состава является то, что при его плавлении и кристаллизации практически отсутствуют изменения потоков десорбции как меди, так и частиц, содержащих атомы серы. Следовательно, состав поверхности заэвтектического сплава при переходе от твердого состояния к жидкому сохраняется в приликвидусной области температур.

Адсорбционные состояния серы на поверхности сплавов

Параметры кинетического уравнения десорбции (I): частотный фактор C , энергия активации E и поверхностная концентрация N , характеризуют состояние адсорбированных на поверхности частиц. Кроме того, величина N является одним из основных параметров поверхностной сегрегации компонентов сплава.

Расчет относительной поверхностной концентрации серы выполнен предложенным в работе способом по изменениям потоков десорбирующихся компонентов, которые определены экспериментально при температуре солидус, равной 1340 К. Результаты расчета, представленные в табл. 2, показывают, что для сплава с объемным содержанием 0,04 ат. % серы ее концентрация в первом моноатомном слое твердого металла достигает 20 ат. %, а для расплава - 12 ат. %.

Значение концентрации серы на поверхности жидкого сплава Cu - 0,04 ат. % S можно сопоставить с данными, полученными другим методом: путем расчета адсорбции серы Γ_2 по изотерме поверхностного натяжения с помощью адсорбционного уравнения Гиббса. Экспериментально найденная нами относительная поверхностная концентрация $\bar{n} = 12 \pm 4$ ат. % несколько ниже, чем соответствующее адсорбции $\Gamma_2 = 0,5 \cdot 10^{-9}$ моль/см² значение $n_2 = 16$ ат. %, полученное в расчете на монослой. Причиной различия может быть то, что величина поверхностного натяжения жидкого металла определяется избытком серы в слое большей толщины, чем моноатомный, тогда как метод термодесорбции дает концентрацию в первом атомном слое.

Определяемая предложенным методом поверхностная концентрация соответствует тем атомам серы, которые при десорбции открывают поверхность меди, т.е. адсорбированы на ней. Тот факт, что найденная

Таблица 2

Значения относительной концентрации \mathcal{N} серы, адсорбированной на поверхности меди, и энергии активации десорбции частиц при содержании серы в объеме $\mathcal{N}_v = 0,04 \dots 1,0$ ат. %

\mathcal{N}_v , ат. %	\mathcal{N} , ат. %	Энергия активации E десорбции частиц, кДж/моль					Погреш- ность ΔE , кДж/моль
		CU	S	S_2	CUS	CU_2S	
Твердое состояние							
0,04	20 ± 5	348	145	235	-	-	15
0,08	21 ± 7	352	180	216	460*	620*	10
1,0	$7,5 \pm 1,5$	355	283	286	490*	590	10
Сульфид CU_2S	-	322	340	278	425	-	10
Расплав							
0,04	12 ± 4	330	250	230	-	-	20
0,08	9 ± 3	304	170	190	-	610*	20
1,0	3 ± 1	320	210	260	380	620*	10

* Погрешность 50 кДж/моль.

этим способом концентрация серы на поверхности сплава снижается при увеличении ее объемного содержания (табл. 2), а доля серы в потоке десорбции при этом возрастает (табл. 1), указывает на существование на поверхности сплава еще одного источника десорбции серы, кроме адсорбированных на меди атомов S .

Следует отметить, что молекулярный состав потока десорбции лишь косвенно отражает состав поверхности сплава, поскольку, с одной стороны, весьма вероятно ассоциативная десорбция молекул, а с другой - интенсивность десорбции определяется, наряду с величиной поверхностной концентрации частиц, кинетическими параметрами C и E . В частности, малая доля в потоке десорбции частиц CUS и CU_2S не означает отсутствия сульфидных группировок на поверхности, так как характерна не только для исследованных сплавов $CU-S$, но и для поверхности сульфида CU_2S (табл. 1) и обусловлена сравнительно высокой величиной энергии активации десорбции таких частиц (табл. 2).

В то же время, вследствие большой величины E , поток термодесорбции частиц CuS и Cu_2S круто возрастает с увеличением температуры жидкого металла, но это не означает существования сульфидных группировок на поверхности расплава, с которой происходит ассоциативная десорбция молекул.

О присутствии на поверхности сплавов сульфидных группировок свидетельствуют следующие экспериментальные факты. Доля серы в потоке десорбции с поверхности твердого металла, содержащего 1,0 ат. % S , близка к значению, полученному для поверхности сульфида Cu_2S (табл. I); величина энергии активации десорбции димеров S_2 возрастает с увеличением объемной концентрации серы и для того же сплава становится равной значению E десорбции частиц S_2 с поверхности сульфида. Это позволяет сделать вывод, что в твердом состоянии сплавов $Cu - S$ на поверхности присутствуют сульфидные группировки.

Наличие на поверхности двух состояний адсорбата дает известный в термодесорбции эффект, состоящий в том, что скорость десорбции не зависит от количества адсорбата, находящегося во втором состоянии, в данном случае от количества серы в составе сульфида. Но благодаря равновесию двух фаз поверхностная концентрация адсорбированных атомов S в течение всего времени десорбции поддерживается постоянной, в результате чего экспериментальные кривые термодесорбции частиц S и S_2 , представленные в координатах $\ln(I/VT) - 1/T$, имеют линейные участки в широком интервале температур.

Существование сульфидных группировок на поверхности металла позволяет объяснить эффекты, наблюдаемые в сплавах $Cu - S$ при десорбции в интервале температур фазовых переходов. Так, снижение потока десорбции серы при плавлении обусловлено уменьшением ее поверхностной концентрации вследствие отсутствия сульфидных группировок на поверхности расплава; при этом сера остается там в виде адсорбированных на меди атомов. Кристаллизация сопровождается обратным процессом - появлением сульфидных образований на поверхности сплава.

Резкое возрастание потока десорбции серы при температуре солидус как во время нагрева, так и при охлаждении металла связано, по-видимому, с появлением жидкой фазы эвтектического состава. Известно, что она имеет микронеоднородную структуру. Это может приводить к появлению и на поверхности сульфидных микрогруппировок; в результате увеличивается концентрация адсорбированных атомов S , что приводит к повышению потока десорбции серы по достижении температуры солидус (рис. 5).

Отмеченные факты позволяют считать, что изменения потока десорбции серы при плавлении и кристаллизации обусловлены изменениями состояния серы в поверхностном слое. Отсутствие подобных изменений для заэвтектического сплава приводит к выводу о близости химического состава и одинаковом строении поверхности данного сплава в твердом и жидком состояниях, что проявляется и в равенстве значений энергии активации десорбции с поверхности твердого металла и расплава для каждого вида десорбирующихся частиц.

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ АТОМОВ МЕДИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО МЕТАЛЛА

В работе была поставлена задача обнаружения на поверхности ленты аморфного металла "следов" меди, которая могла быть привнесена в процессе разливки жидкого металла на медный диск. Постановка такой задачи обусловлена, с одной стороны, проблемами повышенного износа диска промышленной установки и загрязнения поверхности ленты аморфного металла медью, а с другой - отсутствием надежных методов химического анализа ультрамалых количеств меди, находящейся только на поверхности сплава.

Термодесорбционному исследованию с использованием разработанной методики измерений подвергли образцы аморфного сплава на основе железа, содержащего Ni , Si , B , вырезанные с различных участков по длине ленты. Регистрировали спектры термодесорбции поочередно с поверхности, контактировавшей с медным диском при разливке металла, и с обратной. Экспериментально обнаружено, что в интервале температур кристаллизации аморфного сплава (выше 670 К) наблюдается резкий подъем потока десорбции атомов меди, а последующее снижение скорости десорбции после завершения фазового перехода приводит к наличию максимума на кривых десорбции. Сравнение данных для образцов, взятых с разных участков по длине ленты - в начале и в конце, показывает, что положение максимума десорбции на оси температур не изменяется, но интенсивность в максимуме значительно выше для участка, соответствующего концу разливки металла.

По площади под кривой пика десорбции оценили количество десорбировавшихся атомов меди. При десорбции с контактной стороны ленты их число в 4 - 5 раз больше, чем для обратной. Аналогичные оценки, сделанные для образцов с начала и конца ленты, показывают, что во втором случае при фазовом переходе десорбируется в 4 - 5 раз большее количество меди, чем для образца в начале ленты. Наряду

с этим было проведено сравнение потоков десорбции атомов меди с поверхности твердого металла и расплава, полученного при дальнейшем нагревании исследуемого образца; оно свидетельствует о наличии заметного количества меди в объеме сплава.

В связи с последним фактом появилась необходимость уточнить, привносится ли примесь меди в аморфный металл в процессе разливки его на медный диск или содержится в расплаве до разливки. С этой целью был снят спектр термодесорбции атомов меди с поверхности образца поликристаллического металла, не прошедшего аморфизацию на установке с медным диском. Полученные данные показали наличие в исходном металле заметных количеств меди, которая могла накапливаться в результате переplava ленты, а также при предварительной разливке сплава в медные изложницы.

На основании результатов эксперимента установлено загрязнение медью поверхности ленты аморфного металла и его связь с износом медного диска в зависимости от условий разливки металла при его аморфизации. Полученные данные нашли практическое применение для совершенствования технологии производства ленты аморфного металла на Ашинском металлургическом заводе.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Применение специальной конструкции держателя образца в сочетании с предложенным методом контроля состояния поверхности расплава по ионному току примеси калия позволяет исследовать поверхность жидкого металла с помощью такого спектроскопического метода, как ТДС.

2. Использование разработанной методики показало, что метод ТДС дает информацию о сегрегации капиллярно-активных примесей на поверхности металлических сплавов в твердом и жидком состояниях, а также при фазовых переходах плавления и кристаллизации.

3. Для сплавов меди с серой (0,02 ... 1,9 ат. % S) установлена связь изменений интенсивности десорбции при фазовых переходах с изменением концентрации атомов серы, адсорбированных на меди. Предложен способ оценки концентрации этих атомов на поверхности сплава, находящегося как в твердом, так и в жидком состояниях, и определены величины относительной поверхностной концентрации для исследованных сплавов.

4. Экспериментальные данные показывают, что 60 - 90 % от числа атомов серы, термически десорбировавшихся в интервале темпера-

тур 1000 ... 1450 К с поверхности сплавов $Cu-S$ с объемной концентрацией 0,02 ... 1,9 ат. % S, входит в состав димеров S_2 ; наиболее интенсивное испарение серы из сплавов с содержанием ее в объеме менее 0,1 ат. % происходит при кристаллизации металла.

5. Установлено, что на поверхности твердого металла с объемной концентрацией 0,02 ... 1,5 ат. % сера находится в двух состояниях; в виде атомов, адсорбированных на поверхности меди, и в составе сульфидных группировок, а на поверхности жидкого металла присутствуют только адсорбированные атомы серы. В сплавах заэвтектического состава, содержащих более 1,7 ат. % S в объеме, сульфидные группировки находятся и на поверхности расплава в приликвидусной области температур; при этом десорбционные свойства металла не изменяются при переходе к жидкому состоянию.

6. Экспериментально показано, что для сплавов с содержанием 0,1 ат. % S и менее интенсивность десорбции серы в процессах плавления и кристаллизации в десятки раз выше, чем с поверхности расплава вблизи температуры ликвидус. Это дает возможность повышения эффективности вакуумной очистки от серы тонких слоев металла при отсутствии конвективного перемешивания.

7. С помощью разработанной методики термодесорбционных измерений установлено, что в интервале температур кристаллизации аморфного сплава на основе железа происходит интенсивная десорбция атомов меди, адсорбированной на поверхности сплава. Полученные данные о степени загрязнения поверхности сплава медью нашли практическое применение для совершенствования технологии производства ленты аморфного металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Масс-спектрометрический анализ поверхности металлических расплавов // Применение методов электронной и ионной обработки в промышленности. - Л., 1985. - С.67-73.

2. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Масс-спектрометрический анализ поверхности металла в твердом и жидком состоянии //Тез. докл. Всесоюз. семинара "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии", 15-17 окт. 1985. - Челябинск, 1985. - С.26.

3. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия жидкого металла //Тез. научн. сообщ. VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов, 17-19 сент. 1986.- Ч.2.-Свердловск, 1986.-С. 270-271.

4. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Десорбция примесей Si , Ni , As с поверхности меди в области перехода твердое-жидкое // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Взаимосвязь жидкого и твердого металлических состояний", 19-22 мая 1987.-Свердловск, 1987.- С.93.

5. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Исследование поверхностной сегрегации в металлических сплавах методом термодесорбционной масс-спектрометрии //Физико-химические основы металлургических процессов: Тематич. сб. научн. тр. -Челябинск, 1987. - с. 90-95.

6. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Оценка концентрации адсорбированных компонентов на поверхности металлических сплавов методом термодесорбции //Тез. докл. II Уральской конференции "Поверхность и новые материалы", 15-17 нояб. 1988.-Ижевск, 1988. - С.15.

7. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Оценка концентрации адсорбированных компонентов на поверхности металлических сплавов методом термодесорбции //Поверхность и новые материалы: сб. статей.-Свердловск: УрО АН СССР, 1989. - С.43-51.

8. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия жидкого металла //Расплавы.-1990. - Т.4, № 1. - С. 3 - 9.