

СОВМЕСТНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ СЕРЕБРА И ОЛОВА В СПЛАВЕ $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$

А.В. Гусев, С.И. Морозов

Представлены результаты эксперимента методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) по совместной поверхностной сегрегации атомов Ag и Sn в поликристаллическом и жидком состояниях разбавленных растворов серебра и олова в меди.

Ключевые слова: температурно-программируемая десорбция, поверхностная сегрегация, сплавы на основе меди.

С учетом того, что в двойных сплавах $\text{Cu} - \text{Ag}$ и $\text{Cu} - \text{Sn}$ и олово, и серебро являются сильно сегрегирующими компонентами и образуют специфические поверхностные фазы [1], предпринято исследование сплавов $\text{Cu} - \text{Ag} - \text{Sn}$ на основе меди методом температурно-программируемой десорбции ТПД.

Исследуемые сплавы выплавлены в индукционной печи в атмосфере гелия марки ВЧ из бескислородной меди (99,99 % Cu) и чистых металлов

серебра (99,999 % Ag) и олова (99,999 % Sn). С целью гомогенизации металла делали десятиминутную выдержку расплава при $T = 1500 K$ и последующий отжиг в течение двух часов при $T = 1100 K$. Очистка исследуемой поверхности перед регистрацией ТПД спектров достигалась путем неоднократных нагревов образца в вакуумной камере масс-спектрометра до температуры $1300 K$, а также при первом плавлении металла [1]. В методе ТПД измеряли потоки термодесорбции различных компонентов с поверхности металла, как при его нагреве с постоянной скоростью $\approx 7 K/c$, так и при последующем охлаждении. Измеряли потоки частиц для следующих линий масс спектра: 63 и 65 а.е.м. (Cu); 53,5 и 54,5 (Ag^{2+}), 107 и 109 (Ag^+), 120 (Sn), 152 (SnO_2).

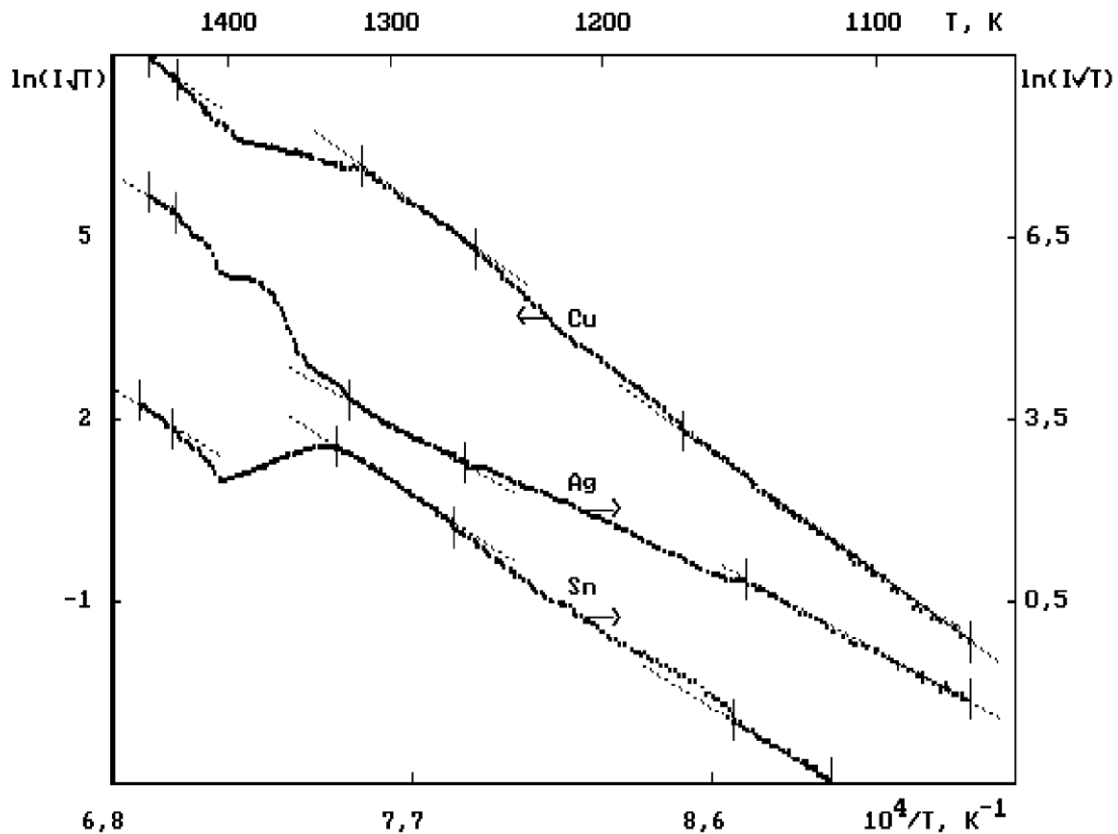
Результаты эксперимента представлены как ТПД спектры – зависимости потока десорбции I частиц определенного вида от температуры. Для определения величин энергии активации термодесорбции E и поверхностной концентрации Θ компонентов сплава ТПД спектры строили в координатах $\ln(I\sqrt{T}) - \frac{1}{T}$ (рис.), в которых каждый линейный участок спектра соответствует постоянной поверхностной концентрации всех компонентов в данном температурном интервале.

Низкотемпературные участки спектров ($1070...1170 K$) соответствуют малой скорости термодесорбции атомов, что не приводит к заметному уменьшению поверхностных концентраций. В этом первом состоянии поверхности поликристалла определяли энергию активации десорбции атомов – компонентов сплава: $E_{Cu} = (3,4 \pm 0,1) эВ$, $E_{Sn} = (3,3 \pm 0,2) эВ$, $E_{Ag} = (2,6 \pm 0,2) эВ$. Полученные значения оказались близкими к соответствующим величинам E для чистых металлов [1, 2]. Это позволяет сделать вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, т.е. из островковой поверхностной фазы.

В предликвидусной области температур ($1270...1330 K$) реализуется второе поверхностное состояние. При переходе к нему значительно снижается рост потока термодесорбции атомов Ag (наклон участка ТПД спектра) при одновременном дополнительном росте потоков десорбции I_{Cu} и I_{Sn} . Причиной этого является уменьшение поверхностной концентрации N_{Ag} ; по-видимому, атомы серебра образуют преимущественно монослойные островки, в отличие от поверхностной фазы на основе олова.

При плавлении металла наблюдаются значительные изменения потоков десорбции серебра и олова противоположного характера: рост I_{Ag} в 2,5 раза и снижение I_{Sn} в 4 раза. Это свидетельствует о том, что при пе-

реходе к жидкому состоянию сплава резко изменяется степень поверхностной сегрегации Ag и Sn в разбавленных растворах на основе меди. При этом островки поверхностной фазы, содержащей олово, по-видимому, растворяются в объеме расплава.



ТПД спектры компонентов сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$; температура ликвидус $T_l = 1350 K$, температура солидус $T_c \approx 1300 K$

Объемный фазовый переход кристаллизации металла сопровождается ростом потоков десорбции атомов Ag и Sn , но он проявляется различно. Так, для атомов Ag наблюдается узкий пик скорости десорбции, который, по-видимому, вызван стимулированием поверхностной сегрегации серебра протеканием объемного фазового перехода [1]; при этом скачкообразно увеличивается степень заполнения поверхности атомами серебра: Θ_{Ag} . Стимулирование процесса десорбции атомов Ag осуществляется благодаря дополнительному возбуждению атомов теплотой сегрегации – энергией, которая выделяется при интенсивной поверхностной сегрегации серебра [1]. А для олова при кристаллизации металла происходит плавный рост потока десорбции I_{Sn} , вследствие восстановления степени заполнения поверхности Θ_{Sn} до значения, соответствующего поликристаллу.

Третье состояние поверхности расплава ограничено надликвидусной областью температур: интервал 1430...1450 K. В ТПД эксперименте эта область выбрана достаточно малой, чтобы при высокой скорости десорбции атомов *Ag* и *Sn* для разбавленных растворов этих компонентов сохранить объемный состав образца, с целью получения воспроизводимых результатов в серии ТПД спектров.

По ТПД спектрам оценили степени заполнения поверхности Θ_i как относительные молярные концентрации компонентов, определяемые формулой:

$$\Theta_i = \frac{N_i}{N_{Cu} + N_{Ag} + N_{Sn}}, \quad (1)$$

где N_i – число атомов i -го компонента в первом атомном слое.

Для оценки Θ_i необходимы следующие величины [3]: $a_i^{(j,k)}$ – отношения интенсивностей потоков десорбции в j - и k -состояниях поверхности, порядки десорбции частиц x_i и эффективные площади σ_i , занятые атомом каждого компонента в поверхностном слое. Значения $x = 1$ для всех атомов: *Cu*, *Ag* и *Sn*; несмотря на то, что серебро и олово в поверхностном слое сплава образуют островковые структуры, энергетически выгодной является десорбция атомов *Ag* и *Sn* с поверхности островков, а не с их периметра.

Для определения отношений эффективных площадей атомов в поверхностном слое использовали соотношения радиусов атомов, найденные по параметрам кристаллической решетки монокристаллов, соответственно:

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = 1,2; \quad \frac{\sigma_3}{\sigma_1} = 1,2; \quad \frac{\sigma_3}{\sigma_2} = 1,0, \quad (2)$$

где индекс 1 – для атомов *Cu*, 2 – атомов *Ag*, 3 – атомов *Sn*.

Совместный анализ ТПД спектров атомов *Cu*, *Ag* и *Sn* выявляет три состояния поверхности сплавов, каждому из которых соответствует линейный участок спектра с постоянной поверхностной концентрацией всех компонентов в данном температурном интервале. Для расчета, по результатам эксперимента, степеней заполнения Θ_i поверхности металла его компонентами использовали отношения потоков термодесорбции атомов *Cu*, *Ag* и *Sn*, найденные из ТПД спектров:

$$a_i^{(1,2)} = \frac{I_i^{(1)}}{I_i^{(2)}} = \frac{N_i^{(1)}}{N_i^{(2)}}; \quad a_i^{(2,3)} = \frac{I_i^{(2)}}{I_i^{(3)}} = \frac{N_i^{(2)}}{N_i^{(3)}}. \quad (3)$$

Данные отношения были определены для двух последовательных состояний поверхности сплава при температурах $T_1 = 1200 \text{ K}$ ($a_i^{(1,2)}$) и $T_2 = 1400 \text{ K}$ ($a_i^{(2,3)}$) и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Отношения потоков термодесорбции частиц $a_i^{(j,k)}$
для различных состояний поверхности сплава $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$

Коэффициенты $a_i^{(j,k)}$ для расчета степеней заполнения поверхности компонентами сплава					
Cu		Ag		Sn	
$a_1^{(1,2)}$	$a_1^{(2,3)}$	$a_2^{(1,2)}$	$a_2^{(2,3)}$	$a_3^{(1,2)}$	$a_3^{(2,3)}$
$0,80 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,1$

С использованием этих данных, проведен расчет величин Θ_i – степени заполнения поверхности компонентами сплава $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$ в трех поверхностных состояниях: первое и второе из них относятся к поликристаллу, а третье – к жидкому металлу. Результаты расчетов величин Θ_i для этого сплава приведены в табл. 2.

Таблица 2

Состав поверхности сплава $\text{Cu}_{98}\text{Ag}_1\text{Sn}_1$
в различных температурных интервалах

Температурный интервал поверхностного состояния, К	Степень заполнения Θ_i поверхности компонентами сплава		
	Ag	Sn	Cu
$1070 \dots 1170 \text{ K}$, поликристалл	$0,26 \pm 0,03$	$0,10 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,07$
$1270 \dots 1330 \text{ K}$, поликристалл	$0,10 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,07$
$1430 \dots 1450 \text{ K}$, расплав	$0,24 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,10$

Этот расчет показал, что заполнение поверхности фазой серебра снижается при нагреве металла от $\Theta_1 = 0,26$ до $\Theta_2 = 0,10$, а в жидком состоянии вновь достигает $\Theta_3 = 0,24$. По-видимому, во втором состоянии поверхностная фаза серебра находится в равновесии с приповерхностным слоем сплава, обедненным серебром вследствие его интенсивной сегрегации при непрерывной десорбции атомов Ag. В связи с этим для оценки доли поверхностных фаз провели второй расчет на основе параметров ТПД

спектров для двух состояний поверхности: низкотемпературного поликристаллического (1) и жидкого (3). Результаты этих двух расчетов практически совпадают.

В поликристаллическом состоянии сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$ примерно третья часть его поверхности заполнена атомами Ag и Sn ($\Theta_{Ag} = 0,26$; $\Theta_{Sn} = 0,10$), в жидком состоянии преобладает поверхностная фаза серебра ($\Theta_{Ag} = 0,24$), а заполнение оловом снижается до $\Theta_{Sn} = 0,03$.

Анализ полученных результатов приводит к следующему заключению. Поверхностная фаза на основе Ag и в поликристаллическом состоянии, и в жидком представляет собой плоские, практически монослойные островки, по-видимому, со структурой $p(1 \times 1)$, как и в двойных растворах $Cu(Ag)$ [4]. В процессе кристаллизации металла наблюдаются пики стимулированной десорбции, при этом скачкообразно увеличивается заполнение поверхности Θ_{Ag} , в том числе, происходит заполнение адсорбционных надповерхностных состояний.

Атомы олова образуют трехмерную поверхностную фазу, для которой степень заполнения поверхности поликристалла $\Theta_1 \approx \Theta_2 = 0,10$ остается неизменной в широком температурном интервале (1070...1330 K). Эта поверхностная фаза на основе олова становится неустойчивой на поверхности расплава и вновь образуется при кристаллизации металла: при этом восстанавливается величина Θ_{Sn} до значения, соответствующего поликристаллу при его нагреве. Дальнейшее охлаждение металла, как и его нагрев в этом температурном интервале, практически не изменяет Θ_{Sn} , что возможно в случае многослойных островков фазы, содержащей олово.

Сравнение ТПД спектров атомов Sn и частиц SnO показало, что термодесорбция олова происходит в основном в виде частиц SnO , т.е. атомы Sn являются осколочными при ионизации этих частиц электронным ударом. Наиболее вероятной поверхностной фазой на основе олова является его оксид SnO_2 , который выделяется при кристаллизации металла вследствие уменьшения растворимости в нем примеси кислорода. При плавлении металла, вследствие увеличения растворимости в нем примеси кислорода, островки SnO_2 растворяются в объеме сплава.

Заключение. ТПД эксперимент для сплава $Cu_{98}Ag_1Sn_1$ выявил следующее:

1. Серебро десорбируется в виде атомов Ag , а олово, в основном, в виде частиц SnO . По измеренным значениям энергии активации термодесорбции E сделан вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит из областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, т.е. из островковой поверхностной фазы.

2. Изменения потоков десорбции атомов *Ag* и *Sn* при нагреве металла и плавлении – кристаллизации приводит к заключению, что атомы *Ag* образуют, в основном, монослойные островки. Наиболее вероятной поверхностной фазой олова является оксид SnO_2 , который выделяется при кристаллизации металла.

Библиографический список

1. Вяткин, Г.П. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова. – Челябинск: ЧГТУ, 1996. – 273 с.
2. Алексеева, Т.О. Поверхностная сегрегация при фазовых превращениях в бинарных металлических сплавах: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т.О. Алексеева. – Челябинск. 1995. – 102 с.
3. Вяткин, Г.П. Десорбция углерода и серы при плавлении и кристаллизации сплавов $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ ($x = 0,01 \dots 0,2 \text{ ат. \%}$) / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, С.И. Морозов, А.В. Гусев // Расплавы. – 2002. – № 4. – С. 13–21.
4. Чудаков, А.Е. Статистические модели поверхностного слоя сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.Е. Чудаков. – Челябинск: 1998. – 24 с.

[К содержанию](#)