

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

Привалова Татьяна Павловна

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ  
КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ  
ПРИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Специальность 02.00.04 - "Физическая химия"

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Челябинск, 1995

Работа выполнена на кафедре физики N1 и в лаборатории физики расплавов вузовско-академического отдела металлургии Челябинского государственного технического университета

Научный консультант - член-корр. РАН, доктор химических наук  
ВЯТКИН Г.П.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
КОНОНЕНКО В.И.,

доктор физико-математических наук, профессор  
СОКОЛОВ О.В.,

доктор химических наук, профессор  
ЛЫКАСОВ А.А.

Ведущее предприятие - Физико-технический институт УрО РАН,  
г. Ижевск.

Защита состоится 17 мая 1995 года, в 14.00,  
на заседании диссертационного совета Д 053.13.03  
при Челябинском государственном техническом университете

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного технического университета.

Ваш отзыв, скрепленный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76, ЧГТУ, Ученый совет, тел. 39-91-23.

Автореферат разослан 11 апреля 1995 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доцент, к.ф.-м.н.



В.П. Бескачие

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Процессы, протекающие на границах раздела, равно как и свойства поверхностей, нередко являются определяющими при получении материалов с заданными свойствами. Формирование поверхностного слоя с необходимостью сопровождается явлением адсорбции, или поверхностной сегрегации - концентрированием в поверхности отдельных компонентов конденсированной или газовой фазы, заряженных частиц, образующихся в электрохимических реакциях, а также вакансий и других структурных неоднородностей, либо примесных элементов в металлах и сплавах. В результате сегрегации концентрация отдельных компонентов на межфазных границах в десятки и сотни раз превышает объемную. Это определяет физико-химические свойства поверхностей и межзеренных границ, а также механизм и кинетику рафинирования металла, каталитических реакций, коррозии и других процессов; поэтому поверхностная сегрегация играет важную роль в технологии производства микрoeлектронных устройств, катализаторов и материалов с высокими коррозионными характеристиками, в теории и практике металловедения и металлургии.

Разнообразие проявлений поверхностной сегрегации в сплавах различной природы, их зависимость от структуры и фазового состава металла, от геометрических размеров фаз и типа граничной поверхности (пленка, свободная поверхность моно- или поликристалла, граница раздела конденсированных фаз, межзеренная и др.) требует совершенствования методов исследования поверхности в широком интервале температур. Это необходимо для получения информации, которая позволит сравнить поверхностную сегрегацию элементов в различных фазовых состояниях металла и выяснить влияние фазового превращения на процессы, протекающие на поверхности.

Значение экспериментальных методов в исследовании совместной сегрегации нескольких примесных компонентов усиливается ограниченными возможностями теоретического анализа этой проблемы. В то же время спектроскопическими методами в последние годы получена уникальная информация, позволившая сопоставить химическое строение и свойства поверхности бинарных и многокомпонентных металлических сплавов в твердом, жидком и аморфном состояниях.

Изучению явлений поверхностной сегрегации и термодесорбции компонентов в жидком и поликристаллическом состояниях металлических сплавов и при протекании фазовых переходов посвящено данное исследование.

Цель работы состоит в получении информации о составе и свойствах поверхности металлических сплавов в твердом и жидком состояниях и о поверхностных процессах при протекании фазовых и структурных превращений.

Для достижения поставленной цели

1) разработаны методы изучения поверхностной сегрегации на различных поверхностях раздела: металл-вакуум, металл-газ, металл-оксидный расплав, - позволяющие исследовать влияние фазовых переходов на кинетику процессов в поверхностном слое;

2) в широком температурном интервале, включающем твердое и жидкое состояния, экспериментально исследованы:

- сплавы систем Cu-S, Cu-Sn, Cu-Ag, Fe-C, Ti-C;
- примесные компоненты S, O, K в меди и двойных сплавах;
- аморфные металлические сплавы  $Fe_{77}Ni_{1,2}Si_{8,5}B_{13}$  и  $Fe_{38}Ni_{36}Cr_6B_{18}$ ;
- межфазная граница сплавов Cu-Ag с оксидными расплавами.

В работе впервые решены следующие задачи:

- усовершенствованы экспериментальные методы исследования поверхностных свойств и адсорбционных процессов в расплавах - предложен оригинальный вариант метода лежащей капли и метод капиллярного поднятия с рентгеновской мениска для границы металл-оксидный расплав;
- реализован метод температурно программируемой десорбции (ТПД) для изучения металлических сплавов совместно с методом измерения работы выхода электрона (РВЭ) на специально созданном измерительном комплексе; разработаны методики изучения поверхностной сегрегации компонентов сплавов в широком температурном интервале, включающем твердое и жидкое состояния металла;
- исследовано изменение химического состава поверхности сплавов и скорости десорбции при протекании объемных фазовых переходов плавления и кристаллизации из жидкого и аморфного состояний, полиморфных превращений, и поверхностных фазовых переходов при сегрегации;
- предложены теоретически обоснованные и подтвержденные экспериментом физические модели: 1) стимулированных процессов поверхностной сегрегации и десорбции, сопровождающих фазовые и структурные превращения, 2) расположения атомов в поверхностном слое при сегрегации компонентов в твердом и жидком состояниях металлических сплавов разной природы.

На защиту выносятся следующие основные положения, определяющие научное значение работы и ее новизну:

1. Группа экспериментальных методов исследования поверхностной сегрегации компонентов металлического сплава на границах раздела металл-вакуум, металл-газ, металл-оксидный расплав:

а) способ определения комплекса поверхностных характеристик жидкостей - капиллярной постоянной, поверхностного натяжения, краевого угла и адгезии, по параметрам лежащей капли, наблюдаемой сверху;

б) метод капиллярного поднятия для измерения поверхностного натяжения при поляризации границы металла с оксидным расплавом;

в) методика исследования методами ТПД и измерения РВЭ поверхностных сплавов при фазовых переходах и в интервале температур жидкого состояния; метод определения по данным ТПД поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава;

г) методика масс-спектрометрического исследования десорбции компонентов металлических сплавов при протекании фазовых и структурных превращений в объеме и на поверхности металла.

2. Результаты экспериментального исследования поверхности двойных и многокомпонентных сплавов в твердом и жидком состояниях и при фазовых переходах:

а) сведения об изменении поверхностной концентрации и скорости десорбции примесей и компонентов сплава при переходе от твердого состояния к жидкому и обратно - при кристаллизации расплава;

б) данные о концентрации компонентов на поверхности бинарных сплавов систем Cu-S, Cu-Sn, Cu-Ag, Fe-C в твердом и жидком состояниях;

в) факты стимулирования процессов поверхностной сегрегации и десорбции сегрегирующего компонента при протекании плавления и кристаллизации металла из жидкого и аморфного состояний, а также при полиморфных превращениях эвтектоидного и перитектоидного типа;

г) явление ускоренной десорбции примеси серы в процессах плавления и кристаллизации меди и сплавов Cu-Ag, Fe-C, Fe-C-S, в том числе, при циклическом изменении температуры вблизи температуры ликвидус, что может быть использовано с целью рафинирования металла;

д) результаты электрокапиллярных исследований в системе металл - оксидный расплав и теоретический анализ причин изменения межфазного натяжения и адгезии металлической и оксидной фаз при поляризации границы раздела.

3. Физические модели поверхностных процессов при протекании фазовых и структурных превращений в сплавах; механизм автокаталитического развития процессов стимулированной сегрегации и десорбции, сопровождающих объемные фазовые переходы.

4. Структурные модели размещения атомов в поверхностном слое металлических сплавов в жидком и поликристаллическом состояниях.

5. Физические модели фазовых и структурных превращений в поверхностном слое, сопровождающих сегрегацию в металлических сплавах.

#### Практическая ценность работы

1. Предложен способ определения поверхностного натяжения жидкостей и расплавов по геометрическим параметрам лежащей капли, измеренным при наблюдении капли сверху; реализован метод капиллярного поднятия для измерения поверхностного натяжения при электродной поляризации границы металлического и оксидного расплава.

2. Разработана методика термодесорбционного исследования металлических сплавов в твердом и жидком состояниях, а также при протекании фазовых переходов плавления и кристаллизации и структурных превращений в объеме и в поверхностном слое. Выполнена методическая и аппаратная доработка масс-спектрометрического измерительного комплекса, позволившая реализовать в условиях одного эксперимента 2 спектроскопических метода – ТПД и метод измерения РВЗ.

3. Предложен метод определения по данным ТПД поверхностных концентраций компонентов двух- и трехкомпонентного металлических сплавов в твердом и жидком состояниях.

4. Получены экспериментальные данные о повышении адгезии металлической и оксидной фаз с помощью поляризации постоянным током, которые могут быть использованы при разработке новых технологий нанесения защитных покрытий на металлы.

5. Получен экспериментальный материал об ускорении в десятки раз десорбции примеси серы при кристаллизации металла, который может быть использован для совершенствования технологии рафинирования металла.

6. Осуществлен способ контроля малой примеси меди в аморфном металле, основанный на регистрации ТПД спектров атомов Cu при переходе АМС в кристаллическое состояние и при плавлении.

Оригинальность предложенных экспериментальных методов защищена авторским свидетельством и патентом на изобретения.

Методы и научные результаты работы используются в практике научных исследований лабораторий УрО РАН и вузов России. Основные положения диссертации могут быть использованы для развития теории поверхностных явлений, для анализа кинетики рафинирования металла и как учебный материал в курсе физики конденсированного состояния.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах.

1. Всесоюзное совещание по физической химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов (Киев, 1970, Свердловск, 1973);
2. Симпозиум "Экспериментальные методы изучения процессов и физико-химических характеристик восстановления черных и цветных металлов" (Москва, 1971);
3. Научная сессия Совета АН СССР "Огнеупоры, тугоплавкие материалы и покрытия" (Свердловск, 1972);
4. Всесоюзная конференция "Поверхностные явления в расплавах и контактирующих с ними твердых фазах" (Николаев, 1982, Киржач, 1986, Киев, 1991);
5. Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Свердловск, 1983, 1986, Челябинск, 1990, Екатеринбург, 1994);
6. Уральская конференция "Поверхность и новые материалы" (Свердловск, 1984, Ижевск, 1988);
7. Республиканский семинар "Применение методов электронной и ионной обработки в промышленности" (Ленинград, 1985);
8. Всесоюзный семинар "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургической технологии" (Челябинск, 1985);
9. Всесоюзное совещание "Взаимосвязь жидкого и твердого металлических состояний" (Свердловск, 1987);
10. Региональная школа-семинар "Спектроскопические методы анализа поверхности аморфных металлов и сплавов" (Челябинск, 1990);
11. Международная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1992);
12. Республиканская научно-техническая конференция "Физико-химия металлических и оксидных расплавов" (Екатеринбург, 1993);
13. 1-я Украинская конференция "Структура и физические свойства неупорядоченных систем" (Львов, 1993);
14. Int. Conf. "High Temperature Capillarity", May 8-11, 1994, Bratislava, Slovakia.

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 50 сообщений, в том числе 28 статей, 20 тезисов докладов и 2 авторских свидетельства на изобретения.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка (585 источников) и приложения. Она содержит 325 страниц, из них 270 страниц машинописного текста, включающих 33 таблицы, и 95 иллюстраций.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ  
 МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ  
 ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ В МЕТАЛЛАХ

В основе экспериментального изучения явления поверхностной сегрегации лежит анализ состава поверхностного слоя металла. Известно два подхода: классический, основанный на исследовании концентрационной зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  (изотермы  $\sigma$ ), и современный, использующий разнообразные спектроскопические методы анализа поверхности.

Классические методы измерения поверхностного натяжения базируются на зависимости параметров искривленной поверхности жидкости от величины  $\sigma$ . Для высокотемпературных измерений в расплавах распространен метод лежащей капли (ЛК), который предполагает определение размеров осесимметричного мениска жидкости, как правило, по фотографии профиля ЛК. В таком эксперименте контроль осевой симметрии капли затруднен, что снижает надежность получаемых результатов.

Для поверхности раздела металл-газ, с целью получения надежной информации о количественных характеристиках сегрегации компонентов жидкого металла, предложен вариант метода ЛК, использующий для определения капиллярной постоянной жидкости ( $a^2 = \sigma / \rho g$ ) два параметра, измеряемые при наблюдении капли сверху: радиус кривизны  $R$  в вершине капли и максимальный диаметр. Измерение  $R$  выполняли двумя методами — на основе интерференционной картины и автоколлимационным, а значение  $a^2$  находили с помощью таблиц Башфорта и Адамса, либо численным решением системы дифференциальных уравнений, описывающих поверхность мениска, что позволяет определить и другие характеристики жидкости: объем капли  $V$ , как фигуры вращения заданной поверхности относительно ее оси симметрии; плотность жидкости  $\rho = m/V$ ; поверхностное натяжение  $\sigma = a^2 \rho g$ ; краевой угол  $\theta = \pi - \varphi_0$ , предварительно вычислив граничный угол  $\varphi_0$  в точке с абсциссой  $x_0$  на периметре подложки.

Метод пригоден для определения поверхностного и межфазного натяжения жидкостей, в том числе металлического и оксидного расплавов; он обеспечивает получение в одном опыте комплекса капиллярных характеристик жидкости:  $a^2$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ , — каждой из них с точностью  $\pm 0,5\%$ , по точности предложенный метод не уступает известному, основанному на анализе профиля ЛК, но отличается меньшей трудоемкостью и большей надежностью результата, благодаря контролю осевой симметрии мениска непосредственно в процессе измерений.



Для поверхности раздела двух конденсированных фаз, особенно жидких, классический подход к исследованию адсорбции остается единственным. В случае границы металл-оксидный расплав анализ электрокапиллярной кривой (ЭКК - зависимости межфазного натяжения  $\sigma_{12}$  от потенциала металла  $\varphi$ ) с помощью адсорбционного уравнения Гиббса дает разнообразную информацию об адсорбции в двойном электрическом слое, но ее получение путем однократного и двойного дифференцирования опытных зависимостей  $\sigma_{12}(\varphi)$  предъявляет высокие требования к точности измерения  $\sigma_{12}$  в электрокапиллярных исследованиях.

Для изучения адсорбционно-десорбционных процессов, протекающих под действием внешнего электрического поля на поверхности раздела конденсированных фаз, реализован высокотемпературный вариант метода капиллярного поднятия, дополненный рентгеносъемкой мениска металла в капилляре. Метод обеспечивает более высокую чувствительность при измерениях изменений межфазного натяжения с поляризацией металла в оксидном расплаве, позволяющую достаточно точно регистрировать форму ЭКК.

С помощью предложенного метода изучено влияние электрического потенциала металла на адсорбцию катионов меди на межфазной границе расплавов Cu-Ag/тетраборат натрия и ионов кислорода в системе Cu/боросиликатный расплав. Определены характеристики межфазной границы: емкость двойного электрического слоя и степень заполнения поверхности адсорбированными частицами при различных потенциалах металла. Повышение чувствительности и надежности метода определения  $\sigma_{12}(\varphi)$  дополнительно дает возможность использовать теорию адсорбционных явлений для изучения строения поверхности раздела высокотемпературных жидкостей. Благодаря этому в электрокапиллярных исследованиях жидкой меди и сплавов Cu-Ag на границе с боросиликатными расплавами установлена закономерная связь изменений с температурой и потенциалом металла макроскопической характеристики - межфазного натяжения, с параметрами адсорбции: степенью заполнения поверхности  $\theta$  и площадью поверхности  $\omega$ , приходящейся на одну частицу ( $\text{Cu}^{2+}$ ) или  $[\text{O}^-]$ , адсорбированную на границе раздела конденсированных металлической и оксидной фаз.

Выявленные эффекты изменения межфазного натяжения с поляризацией границы медь-боросиликатный расплав и с температурой интересны и с технологической точки зрения. В частности, они влияют на адгезию оксидного расплава к меди, а следовательно, и на качество стекловидных покрытий из оксидов, нанесенных для электрической изоляции металлов, защиты их от коррозии и других целей.

Для изучения сегрегации на поверхности металл-вакуум используют современные спектроскопические методы, в которых информацию несет поток частиц и излучение, испускаемые поверхностью. Эти методы реализуют в вакууме, что при высокой температуре образца приводит к испарению компонентов. Поэтому в высокотемпературном эксперименте необходимо контролировать и состав поверхности, и поток частиц, покидающих поверхность в результате термической десорбции (ТД). Процесс ТД, являясь элементарным актом испарения металла, составляет основу метода температурно программируемой десорбции (ТПД), известного в исследованиях адсорбции на металлах и выбранного нами в качестве основного. Установки для изучения поверхности твердого тела реализуют 3 и более методов, но исследование жидкого металла с помощью хотя бы двух спектроскопических методов до настоящего времени сдерживается трудоемкостью разработки методик. Поэтому в работе поставлены задачи: 1) создать измерительный комплекс, реализующий методы ТПД и измерения РВЭ; 2) разработать методики изучения поверхностной сегрегации при протекании фазовых переходов в сплавах.

Для их решения создан автоматизированный измерительный комплекс на базе масс-спектрометра МИ-1201, управляемый с помощью компьютера IBM. Комплекс позволяет регистрировать, при нагреве и последующем охлаждении металла с постоянной скоростью 2-20 К/с, его температуру и парциальные потоки десорбции атомных и молекулярных нейтральных частиц и положительных ионов. Метод Андерсона для измерений РВЭ осуществлен с помощью электронной пушки масс-спектрометра, что позволяет измерять изменение РВЭ в зависимости от температуры образца, совместно с ТПД исследованием. Держатель образца для жидкого металла обеспечивает проведение измерений непосредственно в процессах плавления и кристаллизации металла и может использоваться в других методах, в частности, в оже-спектроскопии и при измерении РВЭ. Эксперимент выполняется в вакууме  $10^{-5}$  Па при парциальном давлении кислорода  $\leq 10^{-7}$  Па. Проведение эксперимента и запись данных в ПК, с последующим определением кинетических параметров ТД, автоматизированы с помощью разработанных интерфейсов и программ для ПК IBM.

Термодесорбция компонента сплава (переход частицы из поверхностного слоя в вакуум) является одной из последовательных стадий гетерогенного процесса испарения, включающего 1) диффузию компонента из объема к поверхности, 2) элементарный акт адсорбции, 3) элементарный акт десорбции и 4) движение десорбировавшейся частицы в объеме вакуумной камеры. Анализ соотношения скоростей этих стадий показывает, что этапы 2 и 4 не являются лимитирующими: адсорбция атомов

из объема металла при сегрегации, как и адсорбция из газа, обычно неактивированная, и потому между поверхностным слоем и прилежащим слоем объема существует локальное равновесие; согласно оценкам, в эксперименте можно пренебречь обратным потоком (из вакуумной камеры к поверхности). В этих условиях скорость испарения компонента сплава определяется стадиями 1 (диффузионный подвод) и 3 (ТД).

С учетом десорбции (поток  $v_1$ ) и диффузии ( $v_{d1}$ ) всех компонентов сплава скорость изменения поверхностной концентрации  $N$  примесного компонента определяется уравнением вида

$$dN_2/dt = v_{d2} - v_2. \quad (1)$$

показывающим, что при десорбции компонентов сплава, благодаря взаимной компенсации потоков десорбции и диффузии, условие  $dN_2/dt=0$  (постоянства поверхностной концентрации  $N_2$  при десорбции) выполняется в более широком температурном интервале, чем в отсутствие диффузионного подвода, что упрощает анализ опытных данных. Их представляют в виде кривой термодесорбции (спектра ТД - зависимости от времени потока десорбции определенного сорта частиц при изменении температуры образца  $T$ ), а спектр ТПД изображают в координатах  $\nu-T$ .

Измеряемый масс-спектрометром сигнал  $I$  для конденсирующихся веществ пропорционален потоку десорбировавшихся частиц; с учетом кинетического уравнения ТД для экспериментального спектра ТПД имеем

$$I = \alpha \sigma \sqrt{m/T} AN^x C \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где  $\alpha$  - аппаратный коэффициент;  $\sigma$  - сечение ионизации молекулы массы  $m$ ;  $A$  - площадь исследуемой поверхности;  $x$  - порядок десорбции;  $C$  - предэкспоненциальный (энтропийный) множитель;  $E$  - энергия активации десорбции;  $k$  - постоянная Больцмана. Согласно (2), функция  $\ln(I/T) - 1/T$  является линейной с угловым коэффициентом  $-E/k$ , что позволяет определять параметр  $E$ ; необходимое для этого постоянство величин  $\alpha$  и  $A$  обеспечивается благодаря конструкции источника ионов и держателя образца, а величина  $N$ , как отмечено выше, остается практически постоянной на достаточно широком начальном участке ТПД спектра.

В случае десорбции молекул газа, при большой скорости его откачки (что реализуется в опыте), в уравнении (2) температура молекул в камере прибора близка к постоянной температуре его стенок и  $E$  находят по угловому коэффициенту прямой  $\ln(I) = f(1/T)$ . Случайная погрешность величины  $E$  в условиях эксперимента  $\pm 1\%$ . Воспроизводимость ТПД спектров проверяли по величине параметров  $E$  и  $\ln b = \ln(\alpha \sigma \sqrt{m} N^x C)$ : для чистой меди  $E$  атомов  $Cu$  близка к теплоте испарения, - а для исследованных сплавов представление о воспроизводимости значений  $E$

и поверхностных концентраций  $N$  дают доверительные интервалы (см. табл. 1-3, 7-9) для выборки из 5-10 ТПД спектров.

ТПД спектры при протекании фазовых переходов анализировали вместе с кривыми  $T$ -время, чтобы установить связь изменений скорости десорбции компонентов, фазового состояния металла и состава поверхности. В интервале температур полиморфных превращений в сплавах Fe-C и Ti-C ТПД спектры молекул содержат пики стимулированной десорбции; их выделяли, вычитая из сигнала  $I$  значения  $I_{TD}$ , параметры которого определяли в области, предшествующей превращению.

Оценку поверхностной концентрации десорбирующихся примесей (атомов S, K, молекул оксидов), для которых поток диффузии из объема к поверхности так мал, что ТПД спектр имеет форму пика, делали известным способом на основе уравнения (1) по площади под кривой  $I$ -время. Для оценки относительной поверхностной концентрации  $n$  компонентов двойного сплава в твердом и жидком состояниях нами предложен метод, основанный на данных ТПД в области температур фазового перехода. Согласно (2), измеряемый сигнал пропорционален величине  $N$ ; тогда

$$(I_{10}/I_1) = (N_{10}/N_1)^{\alpha_1} = a_1; \quad (\alpha_1=1, 2); \quad (3)$$

$$N_{10}\sigma_1 + N_{20}\sigma_2 = N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2. \quad (4)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  - эффективные площади атомов компонентов в поверхности. Решение этой системы имеет вид

$$n_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \left[ 1 - \sigma_2 (a_2^{1/\alpha_2} - 1) / \sigma_1 (a_1^{1/\alpha_1} - 1) \right]^{-1}; \quad n_1 = 1 - n_2. \quad (5)$$

Уравнение (3) справедливо при постоянстве произведения  $S \exp(-E/kT)$  (компенсационный эффект), что выполняется, если состояния с разной концентрацией равновесны друг с другом, например, при фазовых переходах: при температуре плавления величина  $\Delta G$  каждого компонента в жидкой фазе такая же, как в твердой; с учетом  $\nu = (kT/h)N^* \exp(-\Delta G/RT)$  и  $I \sim \nu$ , согласно (3), отношение числа частиц на поверхности твердого и жидкого металла  $(N_{TB}/N_{ж})^{\alpha} = I_{TB}/I_{ж} = a$  при оценке  $n_{ж}$ . Случайная погрешность величины  $n \sim 10\%$ . В предложенном методе, благодаря использованию отношений, не требуется калибровка масс-спектрометра.

Совокупность разработанных методик ТПД и измерения РВЗ распространяет их применимость на новый класс исследуемых материалов - металлические сплавы в твердом, жидком и аморфном состояниях, позволяет изучать поверхностные процессы при протекании фазовых переходов и сопоставить по результатам одного опыта строение и химический состав поверхности металла в твердом и жидком состояниях, что является безусловным преимуществом перед классическим подходом.

## ДЕСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ ОБЪЕМНЫХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

Цель исследования - получение информации о составе поверхности сплавов в твердом и жидком состояниях и о влиянии объемных фазовых превращений на кинетику поверхностных процессов, - продиктована, с одной стороны, необходимостью такой информации для физико-химического анализа кинетики гетерогенных процессов, а с другой - малочисленностью сопоставимых результатов для твердого и жидкого металла.

Исследуемые сплавы на основе меди (Cu-S, Cu-Ag, Cu-Sn), Fe-C, Fe-C-S и Ti-C являются моделью для изучения поверхностных процессов при фазовых переходах. Для этих систем характерны высокая капиллярная активность и ограниченная растворимость в твердой фазе 2-го компонента, своеобразие структуры эвтектик и полиморфные превращения. Выбор связан и с реализацией метода ТПД: соизмеримые скорости испарения компонентов позволяют измерять их потоки ТД для твердого металла и расплава, необходимые для оценки состава поверхности.

Для выбранных сплавов с помощью модели (Stinespring C.D., Lawson W.F. Surf. Sci. -1985.-V.150, P.209) оценили соотношение скоростей поверхностной сегрегации и десорбции сегрегирующего компонента с учетом диффузионного подвода из объема к поверхности (для поликристалла путем зернограничной диффузии, а для расплава - объемной). Найденные при  $T_{ТВ}=1100$  К (на 250 К ниже линии солидус) и  $T_{Ж}=1360$  К (вблизи линии ликвидус) значения параметра испарения так малы, что испарение S, Sn, Ag из сплавов с медью практически не влияет на степень их сегрегации (благодаря интенсивной диффузии). Следовательно, при этих температурах, несмотря на испарение компонентов, поверхностный слой находится в равновесии с объемом. Участки ТПД спектров частиц в этих температурных интервалах использованы для оценки равновесных поверхностных концентраций.

### Поверхностная сегрегация в поликристаллических и жидких сплавах

Обзор результатов исследований свидетельствует о высокой степени поверхностной сегрегации в разбавленных металлических растворах компонентов изучаемых систем: примеси S в твердом и жидком металле; Sn, заполняющего в меди и железе более одного монослоя ( $\theta \approx 1,4$ ); Ag, для которого в сплавах с медью размерное несоответствие приводит к поверхностному расслоению и заполнению  $\theta_{Ag} \approx 1$  в первых монослоях при содержании в объеме  $\approx 1$  ат.%; углерода, образующего при сегрегации в Fe и Ni монослойное покрытие или дву- и трехмерные островки графита.

Экспериментальное исследование методом ТПД десорбции и поверхно-

стной сегрегации компонентов двойных металлических сплавов в твердом и жидком состояниях выявило характерную особенность: при фазовых переходах плавления и кристаллизации в сплавах Cu-S, Cu-Sn и Cu-Ag наблюдаются практически обратимые по температуре существенные (в 2-3 раза) изменения скорости термодесорбции сегрегирующего компонента S, Sn и Ag и меньшие (в 1,5-2 раза) - для Cu (рис. 1-3). Характер этих изменений при переходе к жидкому состоянию - увеличение  $I_{Cu}$  и снижение потоков десорбции S, Sn и Ag, обусловлен изменением степени поверхностной сегрегации. Параметры уравнения (3)  $a_1$  и  $a_2$ , представляющие описанные изменения скорости десорбции, использованы для оценки по формуле (5) концентраций атомов S, Sn и Ag в первом монослое поверхности сплавов.

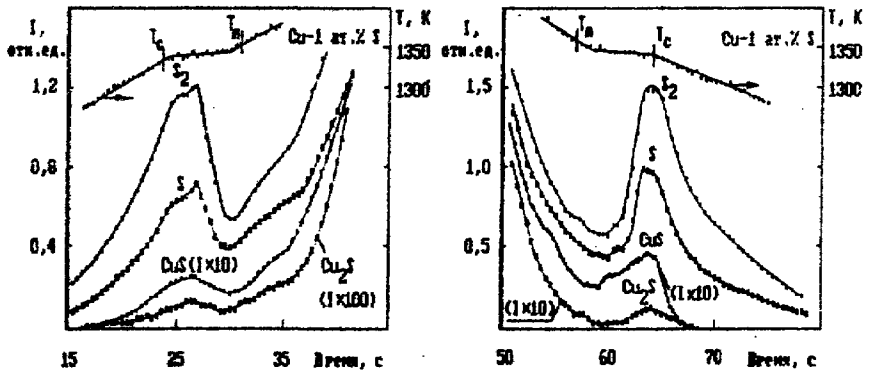


Рис. 1. ТПД спектры молекул при плавлении и кристаллизации

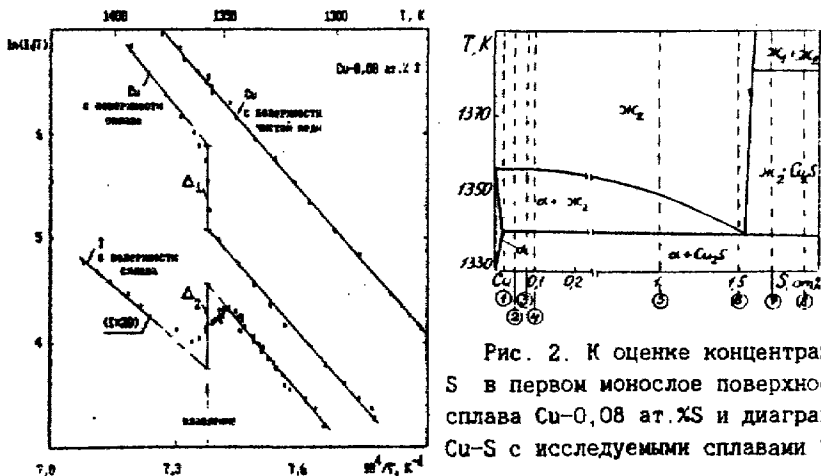


Рис. 2. К оценке концентрации S в первом монослое поверхности сплава Cu-0,08 ат. % S и диаграмма Cu-S с исследуемыми сплавами 1-8

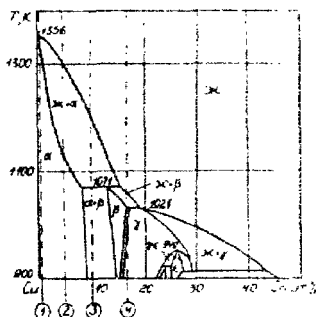
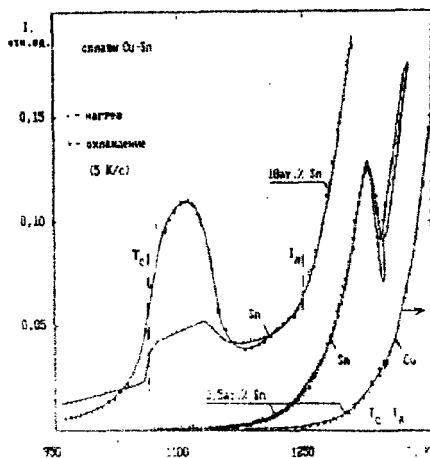


Рис. 3. Спектры ТПД компонентов сплавов 1 (0,5 ат. % Sn и 3 (10 ат. %) и диаграмма Cu-Sn с исследуемыми сплавами 1-4

Оценки по данным ТПД для разбавленных двойных растворов на основе меди показывают высокую степень поверхностной сегрегации (табл. 1-3) - в жидком состоянии концентрация на свободной поверхности превышает объемную на 1-2 порядка величины:  $6,7 \pm 1$  ат. % Sn в первом монослое при 0,5 ат. % в объеме;  $24 \pm 5$  ат. % Ag в поверхности сплава Cu-0,3 ат. % Ag, а концентрация адатомов S достигает  $12 \pm 4$  ат. % при объемной 0,04 ат. %; степень поверхностной сегрегации для поликристаллического состояния в 2-3 раза выше, чем для жидкого, и как показывает сравнение с имеющимися данными, близка к предельной в этих системах: 20 ат. % адатомов S, 40 ат. % Sn и 60 ат. % Ag в первом монослое сплавов.

По аналогичным оценкам, в сплаве Fe-17,7 ат. % C углерод заполняет половину площади поверхности: перед плавлением поверхностная концентрация углерода  $61 \pm 3$  ат. %, а для расплава -  $73 \pm 5$  ат. %.

Таблица 1

Концентрация  $n$  адатомов S для сплавов Cu-S с содержанием серы  $n_v$

$n_v$ , ат. %	Концентрация $n$ адатомов S, ат. %		
	$n_{ж}$	$n_{ТВ}$	$n_{ж} (S+Cu_2S)$
0,04	$12 \pm 4$	$20 \pm 5$	16
0,08	$13 \pm 3$	$42 \pm 7$	25
1,0	$3,0 \pm 1,0$	$7,5 \pm 1,5$	48
1,5	$1,7 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,5$	52

Примечание.  $n_{ж}^*$  соответствует расчету гиббсовой адсорбции серы  $\Gamma$  (в монослойном заполнении) по данным измерения поверхностного натяжения (Baes C.F., Kellog Jr., H.H. J. Metals. -1953.-V.5, N5.-P.643).

Таблица 2

Поверхностная концентрация олова в сплавах системы Cu - Sn

Содержание Sn в объеме, ат. %	Концентрация Sn в первом монослое поверхности, ат. %, в различных температурных интервалах		
	кристаллическое состояние		жидкое
0,5	1000-1150 К	1180-1330 К	1350-1450 К
	54±10	16±3	6,7±1,0
5,0	-	1070-1130 К	1300-1400 К
	-	42±5	6,0±0,5
10,0	-	1110 К	1250-1310 К
	-	двухфазная область	
17,0	-	37±3	14±4
	-	1065 К	1120-1200 К
	-	двухфазная область	
		49±5	37±3

Таблица 3

Поверхностная концентрация серебра в сплавах системы Cu-Ag

Объемная концентрация Ag, ат. %	Параметры $a_1 = (I_{ТВ}/I_{ж})_{Cu}$ $a_2 = (I_{ТВ}/I_{ж})_{Ag}$	Поверхностная концентрация Ag, ат. %, в различных температурных интервалах		
		жидкое состояние	кристаллическое	Данные Surf. Sci. 1992
0,3	$a_1 = 0,47 \pm 0,05$ $a_2 = 2,32 \pm 0,10$	1350-1450 К	970-1100 К	750 К:
		24±5	60±10	50 ат. % (ОЗС); 37 ат. % (модел.)
0,86	$a_1 = 0,69 \pm 0,02$ $a_2 = 1,56 \pm 0,05$	1370-1420 К	950-1100 К	76 ат. % (моделирование)
		30±5	49±7	
1,3	$a_1 = 0,51 \pm 0,03$ $a_2 = 1,96 \pm 0,07$	1370-1450 К	1060-1100 К	
		28±5	61±5	
3,0	$a_1 = 0,51 \pm 0,08$ $a_2 = 2,72 \pm 0,15$	1300-1350 К	900-1050 К	
		18±7	55±13	
3,6	$a_1 = 0,57 \pm 0,05$ $a_2 = 1,71 \pm 0,05$	1350-1450 К	950-1050 К	
		32±5	59±9	
13	$a_1 = 0,56 \pm 0,02$ $a_2 = 1,68 \pm 0,12$	1250-1280 К	850-1000 К	
		33±8	60±10	



## Стимулирование процессов десорбции и поверхностной сегрегации фазовыми и структурными превращениями в объеме металла

На основании специфических изменений параметров и формы ТИД спектров частиц установлено, что протекание фазовых и структурных превращений в объеме сплавов сопровождается стимулированием процессов поверхностной сегрегации и десорбции:

- 1) При переходе твердое-жидкое резко возрастает скорость десорбции:
  - примеси серы ( $\leq 0,1$  ат.%) в меди и сплавах Cu-Ag и Fe-C (рис. 4-5): поток десорбции S при протекании фазового перехода в десятки раз больше, чем с поверхности жидкого металла; поэтому эффективное удаление серы достигается вакуумированием металла в процессах кристаллизации и плавления: количество десорбированной серы (табл. 4) из сплава Fe-17,3 ат.% C-0,2 ат.% S достигает 1000 монослоев за 1 цикл;
  - примеси кислорода в сплавах Fe-C-S, в составе молекул CO и CO<sub>2</sub>;
  - атомов Ag - компонента сплавов Cu-(0,3-3,6) ат.% Ag (рис. 6).

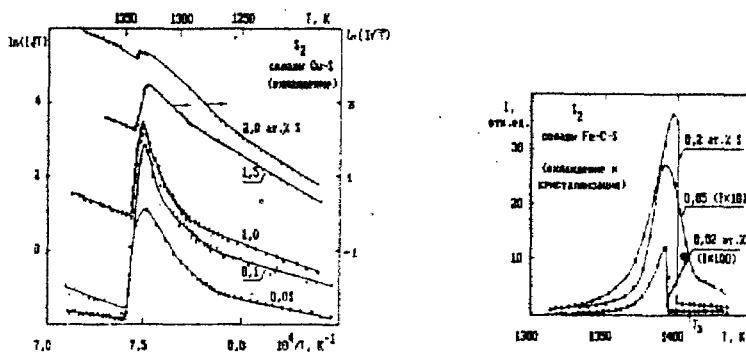


Рис. 4. Десорбция молекул S<sub>2</sub> при кристаллизации сплавов

- 2) В интервале температур перехода твердое-жидкость в сплавах Fe - 17,3 ат.% C-(0,05-0,2) ат.% S происходят конкурирующие процессы поверхностной сегрегации C и S. При охлаждении металла после кристаллизации более интенсивно протекает сегрегация углерода: растет заполнение поверхности атомами C и поток десорбции C-содержащих молекул при одновременном сильном снижении этих величин для S. При нагреве в интервале 1350-1410 К, предшествующем плавлению, возрастает заполнение поверхности серой (и скорость ее десорбции), а для C-содержащих молекул - снижается

- 3) Полиморфные превращения: эвтектидное  $\alpha\text{-Fe(C)} \rightleftharpoons \beta\text{-Fe(C)}$  и перитек-тоидное  $\alpha\text{-Ti(C)} \rightleftharpoons \beta\text{-Ti(C)}$ , - а также выделение углерода при охлаждении сплавов Fe-C и Ti-C стимулируют десорбцию серы, CO и CO<sub>2</sub> (рис. 7).

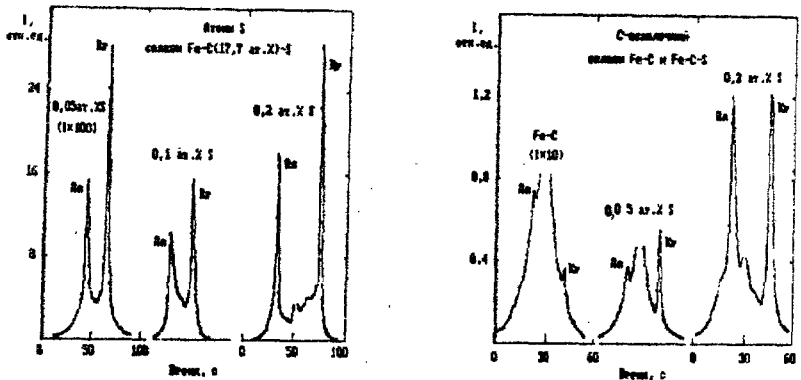


Рис. 5. Стимулированная десорбция серы и С-содержащих молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  при фазовых переходах плавления и кристаллизации сплавов Fe-C-S

Таблица 4

Относительный поток ( $I_{(x)}/I_{(0,2)}$ ) S-содержащих частиц в максимуме пика стимулированной десорбции и количество серы, десорбированной за 1 цикл плавления-кристаллизации сплава Fe-17,3 ат.% С-х ат.% S

Концентрация S в объеме, ат. %	Количество десорбированной S, число монослоев	Поток $I_{(x)}/I_{(0,2)}$ для частиц S и $\text{S}_2$			
		при плавлении		при кристаллизации	
		S	$\text{S}_2$	S	$\text{S}_2$
примесь	10	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
0,01	10	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
0,05	100	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$
0,20	1000	1	1	1	1

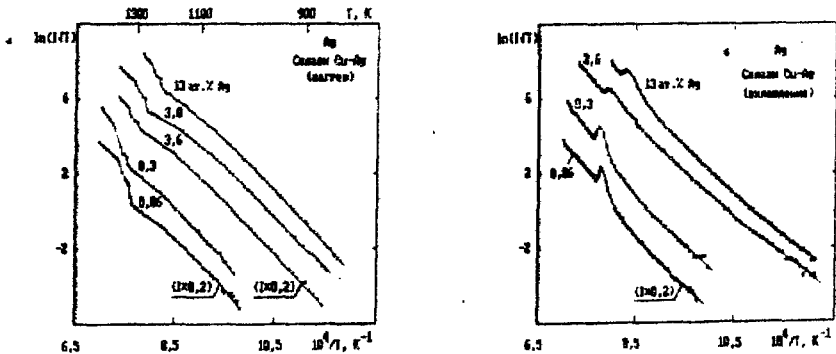


Рис. 6. ТПД спектры атомов Ag для сплавов Cu-(0,3-13 ат. %) Ag: стимулирование десорбции при плавлении и кристаллизации металла

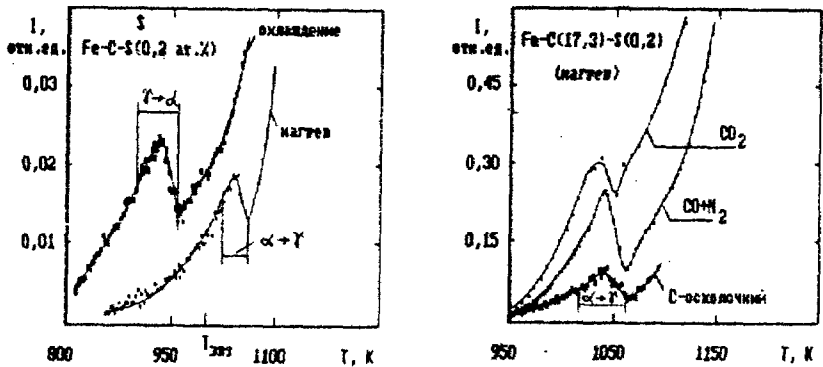


Рис. 7. Изменение скорости десорбции молекул, содержащих атомы S и O, при протекании эвтектоидного превращения в сплавах Fe-C-S

4) Процессы атомного разупорядочения в твердом и жидком состояниях микронеоднородных сплавов Cu-(13-92) ат.% Ag приводят к стимулированию десорбции атомов Cu и Ag в области, ограниченной спинодалью и куполом распада квазивзвтектической структуры.

5) Переход металла из аморфного состояния в кристаллическое и жидкое сопровождается появлением характерных пиков стимулированной десорбции атомов В, молекул ВО и примесей К и Си (рис. 8). Практическое применение таких ТПД спектров для контроля малой примеси Си (не обнаруживаемой химическим анализом) показало, что на контактной поверхности ленты АМС ее количество в 4-5 раз больше, чем на обратной, и возрастает на порядок к концу разливки металла на медный диск

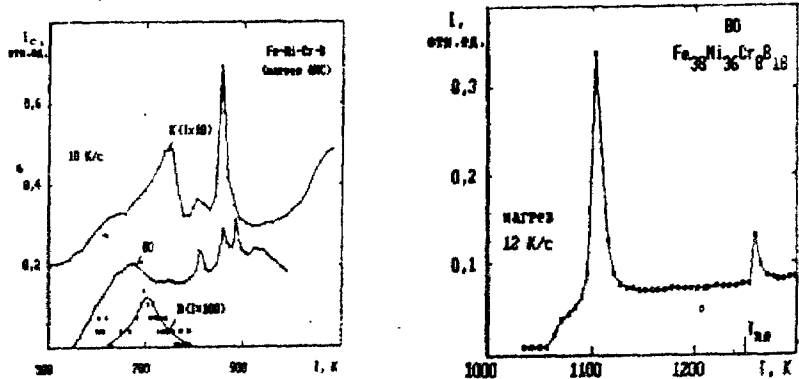


Рис. 8. Десорбция частиц с поверхности сплава  $Fe_{77}Ni_{1,2}Si_{8,5}B_{13,3}$  при нагреве с переходами аморфное→кристаллическое-жидкое состояние

### Механизм поверхностных процессов при фазовых переходах в сплавах

Взаимное влияние адсорбционно-десорбционных процессов при фазовых переходах обусловило следующий механизм явлений: в стимулировании десорбции основную роль играют два процесса - 1) генерация структурных и энергетических неоднородностей поверхности вследствие адсорбции из объема вакансий и сегрегирующих атомов и 2) возбуждение атомов поверхностного слоя теплотой сегрегации одноименных частиц, сопровождающей фазовые переходы. Интенсивная десорбция серы вызвана микрокристаллическостью островков поверхностного сульфида, инициирующих диссоциацию, а стимулирование сегрегации Ag при плавлении и кристаллизации является результатом диффузии по вакансиям, ускоренной расслоением объема и приповерхностного слоя на фазы  $\alpha$ -Cu и  $\alpha$ -Ag.

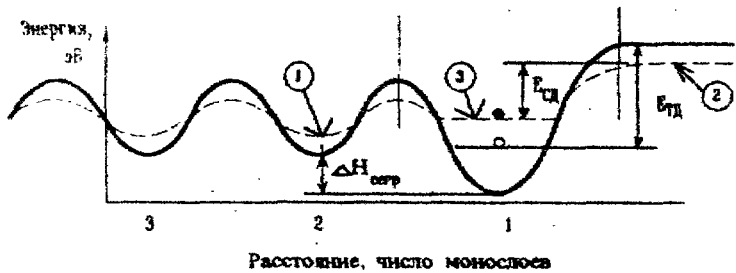
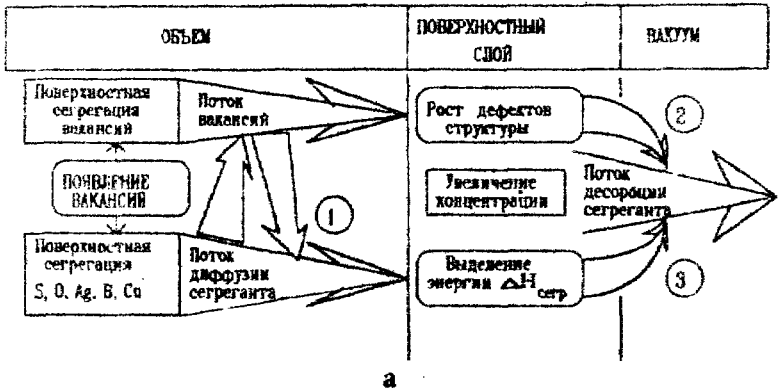
Анализ СД сегрегирующих атомов В, О, Си в последовательности фазовых превращений аморфное  $\rightarrow$  кристаллическое  $\rightarrow$  жидкое состояние приводит к заключению об автокаталитическом характере взаимосвязанных адсорбционно-десорбционных процессов, сопровождающих фазовые переходы (табл.5, рис.9). Он обеспечивается созданием в системе направленного из объема сплава в вакуум потока атомов, непрерывный рост которого обусловлен рядом причин: 1) диффузией по вакансиям, генерируемым превращением в объеме фазы; 2) снижением активационного барьера десорбции благодаря увеличению поверхностной концентрации вакансий и других дефектов структуры; 3) возбуждением десорбирующихся частиц путем передачи им энергии, выделяемой при поверхностной сегрегации атомов данного направленного потока. Согласованное развитие процессов осуществляется благодаря взаимному влиянию поверхностной сегрегации и десорбции: сегрегация приводит к увеличению поверхностной концентрации и возбуждению частиц, поверхностного слоя; следствием этого является рост потока десорбции, в результате чего снижается поверхностная концентрация частиц, что, в свою очередь, стимулирует диффузию к поверхности десорбирующихся атомов и их сегрегацию.

Таким образом, по результатам ТПД эксперимента можно заключить, что фазовые переходы плавления и кристаллизации в сплавах Cu-S, Cu-Ag, Fe-C и Fe-C-S стимулируют протекание процессов поверхностной сегрегации примесей и десорбции частиц, прежде всего, путем генерации вакансий в объеме с последующей совместной диффузией к поверхности вакансий и атомов сегрегирующего компонента.

Таблица 5

Системы с автокаталитическим развитием поверхностных процессов

Металл	Фазовый переход	Сегрегирующий элемент	Десорбирующиеся частицы
Cu-S(0,02-1)ат. %	твердое $\leftrightarrow$ жидкость	S	S, S <sub>2</sub>
Fe-C-S(0,01-0,2) %	твердое $\leftrightarrow$ жидкость	S, C	S, S <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
Cu-Ag(0,3-13)ат. %	твердое $\leftrightarrow$ жидкость	S, Ag	S, S <sub>2</sub> , Ag
Fe <sub>74</sub> Ni <sub>1,2</sub> Cr <sub>6</sub> B <sub>18</sub>	аморфное $\leftrightarrow$ кристалл кристалл $\leftrightarrow$ жидкость	O, B, Cu	B, BO, Cu



6

Рис. 9. Модель автокаталитического развития поверхностных процессов сегрегации и десорбции при фазовых переходах в объеме металла  
 а — схема, отражающая взаимное влияние процессов;  
 б — диаграмма потенциальной энергии в направлении потока десорбции;

## АДСОРБЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖИДКИХ ДВОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Цель написания данного раздела – сравнить адсорбционные состояния и строение поверхности сплавов, содержащих сильно сегрегирующий компонент, в поликристаллическом и жидком состояниях. Для этого – выполнен анализ имеющихся для монокристаллов данных об изменениях структуры поверхностного слоя по мере увеличения заполнения атомами сегрегирующего элемента;

– разработаны структурные модели размещения атомов в поверхностном слое двойных сплавов для поликристалла и расплава; при этом использованы полученные из эксперимента сведения о величинах энергии активации ТД и поверхностной концентрации сегрегирующего компонента, об особенностях формы ТПД спектров и температурной зависимости РВЭ.

Существование тех или иных фаз и фазовых переходов в поверхностном слое бинарного сплава, при заданных  $T$  и  $\theta$ , определяется характером и энергией межчастичного взаимодействия, а также размерным фактором, как и объемные фазы и фазовые переходы. Это предсказывает корреляцию типа поверхностного фазового перехода с объемными фазовыми превращениями в данной системе. Обзор данных о поверхностных фазовых переходах, сопровождающих сегрегацию в монокристаллических сплавах, показывает, что в исследуемых системах может происходить 1) образование поверхностной сульфидной фазы (как при  $\theta_s = 0,3$  для примеси S в Fe); 2) структурное упорядочение в слое сегрегирующего олова (как для поверхности Fe(100) в интервале  $0 < \theta_{Sn} < 1,2$ ); 3) поверхностный фазовый переход, связанный с расслоением в разбавленных растворах Ag в Cu, при котором часть атомов Ag вытесняется в позиции адатомов.

### Адсорбционные состояния серы в сплавах Cu-S

Особенности ТПД спектров атомов Cu, S, и S-содержащих молекул свидетельствуют о существовании в сплавах Cu-(0,02-2,0) ат.% S двух адсорбционных состояний серы: газа адатомов S и конденсированной сульфидной фазы  $Cu_2S$ . Наличие двух состояний адсорбата дает известный эффект нулевого порядка десорбции: ее скорость не зависит от количества сульфидной фазы, если десорбируются преимущественно адатомы S; их концентрация, равновесная с сульфидом, поддерживается постоянной за счет диссоциации молекул  $Cu_2S$ .

Рассмотрим, какую информацию дает ТПД спектры о соотношении сегрегированной серы в двух состояниях. В сплавах с малым содержанием ( $\approx 0,1$  ат.% S) наиболее вероятно адсорбционное состояние в виде атомов, которые

десорбируются с энергией активации 200 кДж/моль (~2 эВ), одинаковой для твердого и жидкого металла (табл 6); а для кристаллов с  $\geq 1$  ат.% S доля серы в потоке десорбции и значения  $E \approx 3$  эВ частиц S и S<sub>2</sub> близки к соответствующим величинам для сульфида Cu<sub>2</sub>S. Трехмерные островки поверхностного сульфида обнаруживаются при анализе сплавов в РЭМ, а малая доля частиц CuS и Cu<sub>2</sub>S в потоке десорбции не означает их отсутствия на поверхности, т.к. характерна и для сульфида Cu<sub>2</sub>S, и обусловлена большой энергией активации десорбции таких молекул.

Концентрация л, найденная по формуле (5), соответствует адатомам S, десорбция которых открывает поверхность меди. Увеличение л при кристаллизации до 20 ат.% сопровождается конденсацией серы в поверхностные островки (рис.10), скорее всего, двумерные при содержании S  $\leq 0,05$  ат.%, и трехмерные, согласно РЭМ, — для сплавов с  $\geq 1$  ат.% S. В первом случае величина л эквивалентна степени заполнения  $\theta_s$  и при переходе к жидкому состоянию диссоциация молекул двумерной сульфидной фазы, с последующей десорбцией S, приводят к уменьшению  $\theta_s$  и увеличению  $\theta_{Cu}$ . При содержании серы  $\geq 1$  ат.% растет доля трехмерных островков, сохраняющихся и на поверхности расплава, поэтому сера может десорбироваться с соизмеримыми скоростями из 2-х адосостояний. Результаты ТПД позволяют заключить, что изменения скорости десорбции серы при фазовых переходах вызваны сменой адсорбционных состояний при протекании поверхностной сегрегации — появлением сульфидной фазы при плавлении и кристаллизации металла.

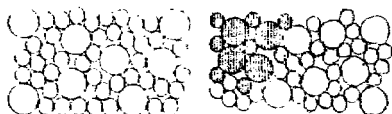
Таблица 6  
Значения E для сплавов Cu-S

Частицы	Энергия активации, кДж/моль			
	Cu-0,05 ат.% S		Cu-1,0 ат.% S	
	тв.	расплав	тв.	расплав
Cu	330	304	338	320
S	179	173	283	207
S <sub>2</sub>	216	193	286	200
CuS	450	410	490	380
Cu <sub>2</sub> S	-	440	480	400
Cu <sub>2</sub>	620	610	590	620

СХЕМЫ РАВНОВЕСИЯ АТОМОВ Cu и S в ПЕРВОМ МОНОСЛОЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Сплав Cu-0,05 ат.% S

жидкость зерно поликристалла



адатомы S двумерная сульфидная фаза

Сплав Cu-1,0 ат.% S

жидкость зерно поликристалла



двумерная и трехмерная сульфидная фаза

- адсорбированные атомы S (по радиусу близки к атомам S<sup>2-</sup>);
- атомы Cu;
- частицы, образующие двумерную сульфидную фазу;
- частицы в составе трехмерных островков сульфида

Рис. 10.

### О двумерной конденсации атомов сегрегирующего компонента

Конденсация атомов в поверхностную фазу происходит в случае преобладания сил притяжения между адсорбированными атомами; при сегрегации в рассматриваемых системах следует ожидать образования островков поверхностной фазы для серы (сульфиды в меди и сплавах Fe-C-S), бора в аморфном металле Fe-Ni-Si-B и углерода в сплавах Fe-C.

Анализ ТПД спектров АМС свидетельствует о десорбции атомов В с энергией активации, близкой к теплоте испарения бора (табл 7), и о присутствии на поверхности сплава постоянного количества молекул  $B_2O_3$ , образующихся в результате сегрегации примеси кислорода. Так, после перехода сплав из аморфного состояния в кристаллическое бор находится в двух адсорбционных состояниях: в окружении атомов В и в составе оксида  $B_2O_3$ .

Таблица 7

Энергия активации ТД для сплава  $Fe_{77}Ni_{1,2}Si_{8,5}B_{13,3}$  и энтальпия испарения индивидуальных веществ

Десорбированные частицы	Интервал температур К	Значения, кДж/моль	
		E	$\Delta H_{исп}$
Fe	1100-1420	397±10	357
Ni	1200-1420	376±10	370
Cu	1100-1300	300±20	322
B	1320-1380	580±40	550
$B_2O_3$	1250-1420	315±10	324

### Структурные превращения в поверхности сплавов Cu-Sn

Для сплавов, содержащих 5 и 10 ат. % Sn, в области максимумов десорбции Sn и  $SnO_2$  изменяется поверхностная концентрация олова при постоянной поверхностной концентрации меди. Это возможно, если десорбируется Sn из верхнего слоя, когда атомы Sn в первых 2-х монослоях поверхности расположены один под другим (рис. 11). Такой модели соответствуют значения  $E_{Sn}$  (табл. 8,  $T < 1100$  К), близкие к энергии диссоциации димеров  $Sn_2$ . При охлаждении идет обратный процесс: заполнение оловом 2-го слоя совместно с сегрегацией примеси O (на что указывает рост скорости десорбции молекул  $SnO_2$ ).

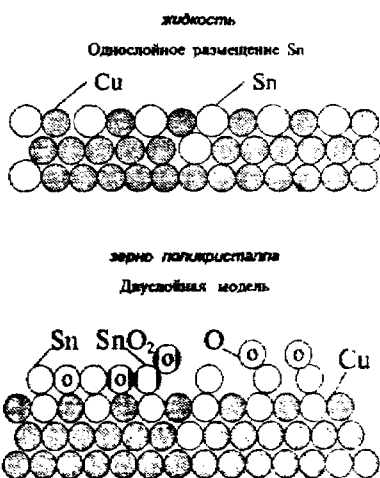


Рис. 11. Структурные схемы поверхностного слоя сплавов Cu-Sn



Таблица 8

Энергия активации термодесорбции  $E$  атомов меди и олова

Интервал температур, К	Чистые Cu и Sn	Содержание олова в сплаве, ат. %			
		0,5	5,0	10	17
		$T_c = 1326$ К	$T_c = 1123$ К	$T_c = 1071$ К	$T_c = 1028$ К
$E_{zn}$ , кДж/моль					
850-1100	$152 \pm 20$	$212 \pm 20$	$240 \pm 30$	$164 \pm 20$	$212 \pm 20$
1100-1250	$308 \pm 10$	$319 \pm 16$	$335 \pm 11$	-	$303 \pm 17$
1250-1350	-	$319 \pm 16$	$335 \pm 11$	$308 \pm 20$	$323 \pm 11$
1350-1450	-	$360 \pm 30$	$335 \pm 11$	-	-
$E_{cu}$ , кДж/моль					
950-1100	$328 \pm 5$	$328 \pm 20$	$320 \pm 30$	$316 \pm 6$	$330 \pm 30$
1100-1300	$328 \pm 5$	$370 \pm 11$	$331 \pm 12$	$296 \pm 7$	$337 \pm 12$
1350-1450	$313 \pm 10$	$392 \pm 10$	$331 \pm 12$	-	-

## Строение поверхностного слоя сплавов Cu-Ag

Присутствие на поверхности 2-х фаз- богатой серебром  $\alpha$ -Ag и  $\alpha$ -Cu богатой медью, обусловило близость значений  $E$  атомов Ag и Cu (табл. 9) к энтальпии испарения чистых металлов. На начальных участках ТПД спектров наблюдается десорбция Ag из состояний, расположенных над первым монослоем (рис. 12). Сравнение зависимости  $\Delta\phi(T)$  (рис.13) с

Таблица 9

Энергия активации термодесорбции  $E$  атомов меди и серебра

Интервал температур, К	Содержание серебра в сплаве Cu-Ag, ат. %				
	13	60,3	77	92	100
	$T_c = 1051$ К	$T_c = 1051$ К	$T_c = 1051$ К	$T_c = 1150$ К	$T_c = 1234$ К
$E_{Ag}$ , кДж/моль					
850-1050	$247 \pm 14$	$266 \pm 10$	$266 \pm 10$	$238 \pm 14$	$256 \pm 10$
1050-1150	-	$260 \pm 5$	-	$269 \pm 10$	$256 \pm 10$
1150-1250	-	$260 \pm 10$	$260 \pm 10$	-	$256 \pm 10$
1250-1400	$248 \pm 14$	$290 \pm 10$	-	$240 \pm 20$	$249 \pm 10$
1400-1500	-	$290 \pm 10$	-	-	-
$E_{Cu}$ , кДж/моль					
1000-1050	$320 \pm 100$	-	$300 \pm 30$	-	$328 \pm 5$
1050-1150	-	$307 \pm 10$	-	$328 \pm 20$	$328 \pm 5$
1150-1250	-	$307 \pm 10$	$295 \pm 10$	$328 \pm 22$	$328 \pm 5$
1250-1500	$308 \pm 20$	$357 \pm 10$	-	-	$313 \pm 10$

данными РВЭ системы Ag/Cu и ТПД спектрами показывает, что снижение РВЭ в изотермической выдержке при нагреве вызвано завершением сегрегации серебра (или поверхностного фазового перехода с ростом  $\theta_{Ag}$ ), а при охлаждении после десорбции Ag выдержка вновь сопровождается увеличением  $\theta_{Ag}$  при сегрегации серебра.

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВА Cu-3 ат.% Ag.

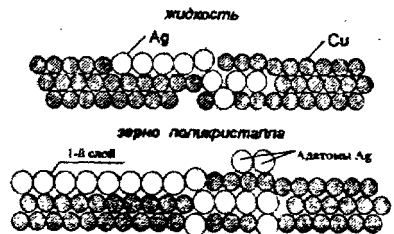


Рис. 12.

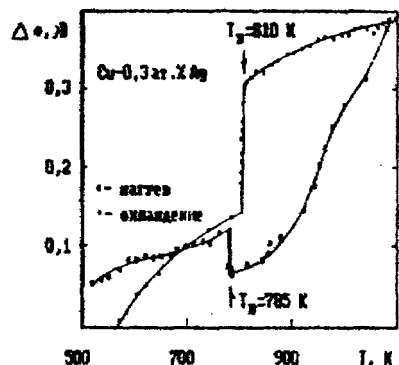
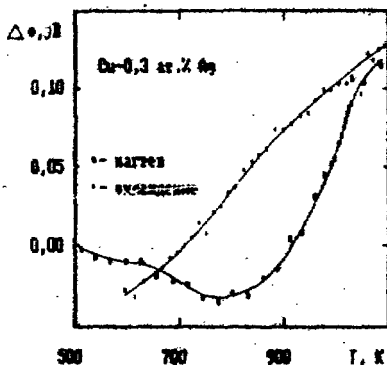


Рис. 13. Температурная зависимость изменений работы выхода электрона

Таким образом, полученные методами ТПД и измерения РВЭ результаты приводят к выводу о том, что при сегрегации в поликристаллических сплавах реализуются поверхностные фазовые переходы следующих типов:

- 1) конденсация атомов в островки поверхностной фазы, обусловленная - ограниченной взаимной растворимостью компонентов в кристаллической решетке сплавов Cu-S, Ag-Cu, Fe-C, что приводит к расслоению в объеме и в поверхностном слое;
- совместной сегрегацией компонента и примеси кислорода с образованием островков оксидной фазы ( $B_2O_3$  в АМС,  $SnO_2$  в сплавах Cu-Sn);
- 2) упорядочение структуры поверхности Cu-Sn по мере сегрегации Sn - при  $\theta_{Sn} = (0,2-0,5)$  в первом атомном слое в интервале 1150-1200 К;
- во 2-м атомном слое (расположенном над первым, в котором  $\theta_{Sn} = 0,4$ ) сплавов Cu-(0,5-17) ат.% Sn при  $T=970$  К, 1030 К и 1080 К, близких к температурам полиморфных превращений в богатых оловом сплавах;
- 3) поверхностное расслоение на фазы  $\alpha$ -Cu и  $\alpha$ -Ag, которое сопровождается увеличением заполнения поверхности серебром до  $\theta_{Ag} = 0,6$ , и вытеснением части атомов Ag в позиции адатомов над 1-м слоем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты изучения процессов поверхностной сегрегации и десорбции компонентов металлических сплавов при протекании фазовых и структурных превращений сводятся к следующему.

## I. В экспериментальной области:

1. Предложен оригинальный вариант метода лежащей капли для определения комплекса капиллярных характеристик жидкости: капиллярной постоянной, поверхностного натяжения и краевого угла; метод позволяет контролировать осевую симметрию мениска непосредственно при измерениях.

2. Осуществлен высокотемпературный вариант метода капиллярного поднятия с рентгеносъемкой мениска металла для изучения адсорбционных и десорбционных процессов при электрокапиллярных измерениях в системе металл-оксидный расплав. Благодаря высокой чувствительности метода определены для межфазной поверхности расплавов Cu-Ag/ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  емкость двойного слоя и степень заполнения  $\theta$  адсорбированными частицами, как функция потенциала металла. Установлена корреляция формы экспериментальных электрокапиллярных кривых  $\sigma(\varphi)$  с параметрами адсорбции  $\theta$  и максимальной адсорбцией ионов Г на межфазной поверхности.

3. Разработана методика температурно программируемой десорбции для исследования процессов на поверхности сплавов в твердом и жидком состояниях и при протекании фазовых и структурных превращений в объеме металла. Предложен оригинальный метод определения поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава по данным ТПД в области температур фазового перехода. Реализовано измерение изменений работы выхода электрона, как функции температуры металла, методом электронного пучка в источнике ионов масс-спектрометра, совместно с измерениями методом ТПД.

4. Исследованы методом ТПД процессы поверхностной сегрегации и десорбции компонентов сплавов Cu-S, Cu-Sn и Cu-Ag в твердом и жидком состояниях. Выполнены оценки концентрации S, Sn и Ag на поверхности жидкого и поликристаллического металла. Установлено, что степень сегрегации этих элементов на свободной поверхности двойных сплавов в поликристаллическом состоянии в 2-3 раза выше, чем для расплава.

5. Изучены ТПД спектры частиц при протекании фазовых и структурных превращений в объеме бинарных сплавов на основе меди и сплавов Ti-C, Fe-C и Fe-C-S. Обнаружено явление стимулированной десорбции

частиц, содержащих атомы S, O и Ag, в процессах плавления и кристаллизации сплавов, при полиморфных превращениях эвтектоидного и перитектоидного типа и при структурном упорядочении расплавов эвтектической системы Cu-Ag. Установлено явление ускоренной десорбции примесей серы и кислорода при протекании плавления и кристаллизации сплавов Cu-S, Cu-Ag, Fe-S и Fe-C-S. Сделан вывод об эффективной десульфурации металла путем вакуумирования в процессах фазовых переходов твердое-жидкость. Определены температурные интервалы преимущественной сегрегации серы и углерода на поверхности сплавов Fe-C-S.

6. Исследованы спектры ТПД частиц, десорбирующихся с поверхности сплавов Fe-Ni-Si-B и Fe-Ni-Cr-B в интервале температур фазовых переходов из аморфного состояния в кристаллическое и жидкое. Обнаружено явление стимулированной десорбции частиц B, BO, K и Cu в процессе этих фазовых превращений. Сделан вывод о достаточной чувствительности метода ТПД для контроля малой примеси Cu на поверхности и в объеме ленты аморфного металла.

7. С помощью методов ТПД, РЭМ и измерения изменений РВЭ исследованы адсорбционные состояния на свободной поверхности сплавов в твердом и жидком состояниях. Обосновано сосуществование двух адсорбционных состояний серы: адатомов S и островков сульфида  $Cu_2S$ ; - на поверхности поликристаллических сплавов Cu - (0,1-2,0) ат. % S. Выявлены температурные и концентрационные интервалы при последовательном заполнении сегрегирующими атомами Sn 1-го и 2-го. монослоев поверхности поликристаллических сплавов Cu-Sn. Обнаружена корреляция изменений формы ТПД спектров атомов Ag и температурной зависимости РВЭ при нагреве и охлаждении сплавов Cu-(0,3-3,6) ат. % Ag с протеканием поверхностного фазового перехода при сегрегации серебра.

В результате проведенных исследований разработана совокупность экспериментальных физических методов и методик для изучения поверхностной сегрегации, существенно повышающих информативность исследований сплавов в твердом и жидком состояниях и позволяющих изучать адсорбционные и десорбционные процессы, сопровождающие протекание фазовых превращений в широком интервале температур. Полученный комплекс новых экспериментальных данных расширяет представления о характере и закономерностях поверхностных процессов сегрегации и десорбции в металлических сплавах и представляет собой основу для построения физических моделей этих процессов, определяющих химический состав и структуру поверхностного слоя твердого и жидкого металла, а следовательно, его физические и физико-химические свойства и рабочие характеристики.

## II. В области теории:

1. Разработана совокупность структурных моделей поверхностного слоя сплавов систем Cu-S, Cu-Sn и Cu-Ag в твердом и жидком состояниях. Обосновано преимущественно однослойное размещение атомов сегрегирующего элемента в поверхностном слое жидкого металла и существование фазовых и структурных неоднородностей на поверхности поликристаллических сплавов.

2. Проведена классификация поверхностных фазовых переходов, сопровождающих сегрегацию в поликристаллических сплавах. Показана корреляция типа фазового перехода в поверхностном слое двойных сплавов и фазовых превращений в объеме, соответствующих диаграмме состояния данной бинарной системы: образование поверхностных островков конденсированных фаз сульфидов, графита и оксидов вследствие уменьшения растворимости S, C и O с понижением температуры твердого металла; последовательность переходов от одной поверхностной структуры к другой - в сплавах, склонных к полиморфизму; поверхностное расслоение на 2 фазы, обогащенные одним из компонентов, - в эвтектических системах.

3. Рассмотрен на атомарном уровне механизм явления десорбции атомных частиц, стимулированной протеканием фазовых и структурных превращений в металлических сплавах. Установлена прямая корреляция степени поверхностной сегрегации элементов с высокой капиллярной активностью: кислорода, серы и серебра в сплавах с медью, - и величины потока десорбции частиц, содержащих атомы этих элементов. Выявлена причина такой корреляции - возбуждение десорбирующихся молекул за счет теплоты поверхностной сегрегации атомов, входящих в состав молекул.

4. Предложен и обоснован механизм автокаталитического развития процессов поверхностной сегрегации и стимулированной десорбции, сопровождающих кристаллизацию жидкого и аморфного металлического сплава. Показана определяющая роль генерации объемных дефектов структуры в стимулировании поверхностных процессов. Автокаталитический характер поддерживается взаимосвязанным протеканием сегрегации и десорбции путем создания направленного из объема сплава в вакуум потока атомов. Выявлен механизм роста этого потока посредством снижения энергетического барьера десорбции в результате поверхностной сегрегации вакансий и путем активации десорбирующихся частиц энергией, выделяемой при поверхностной сегрегации атомов данного направленного потока.

Разработанные структурные и физические модели поверхностного слоя сплавов и поверхностных процессов сегрегации и десорбции обеспечивают возможность сопоставления адсорбционных свойств поверхности металла в твердом и жидком состояниях, раскрывают молекулярный механизм поверхностных явлений и позволяют прогнозировать, на основании диаграммы состояния металлической системы, либо сведений о капиллярной активности компонентов, специфические эффекты кинетики процессов поверхностной сегрегации и десорбции, сопровождающие протекание разнообразных фазовых и структурных превращений в металлических сплавах.

Результаты исследования процессов, протекающих на поверхности металлических сплавов при фазовых и структурных превращениях в объеме, могут быть использованы как для изучения кинетики и полноты протекания этих превращений, так и для разработки новых технологий очистки приповерхностного слоя металла и для создания металлических поверхностей необходимого состава и строения.

*Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:*

1. Попель С.И., Сотников А.И., Привалова Т.П., Панфилов А.М. К методике электрокапиллярных измерений в металлургических системах при электрохимическом восстановлении окислов // Экспериментальные методы изучения процессов и физико-химических характеристик восстановления черных и цветных металлов: Тез. докл. симпозиума. - М.: АН СССР, 1971. - С. 88.
2. Привалова Т.П., Попель С.И., Сотников А.И. Изменение адгезии оксидных фаз к металлу с помощью постоянного тока // XIII научная сессия Совета АН СССР "Огнеупоры, тугоплавкие материалы и покрытия": Тез. докл. - Свердловск: АН СССР, 1972. - С. 167.
3. Привалова Т.П., Панфилов А.М., Попель С.И. К методике снятия электрокапиллярных кривых в системе металл - оксидный расплав // Физико-химические основы процессов цветной металлургии: Тематич. сб. науч. тр. / Уральский политехн. ин-т. - Свердловск: УПИ, 1972 - С. 72-76.
4. Никитин Ю.П., Привалова Т.П., Бармин Л.Н. Обессеривание капель чугуна и стали в жидком шлаке под действием электрического тока // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1972. - № 4. - С. 15-17.
5. Привалова Т.П., Попель С.И., Сотников А.И. Электрокапиллярные кривые сплавов меди с серебром в расплавленном тетраборате натрия // Электрохимия. - 1973. - Т. 9, № 6. - С. 748-751.
6. Привалова Т.П., Сотников А.И., Попель С.И. Электрокапиллярные

- кривые меди в боросиликатных расплавах // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Ч.2.-Свердловск: УНЦ АН СССР, 1973.-С. 24-27.
7. Привалова Т.П., Попель С.И. Изменение адгезии боросиликатных расплавов к меди поляризацией границы раздела // Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками: Тематич. сб. науч. тр.- Ленинград, 1974.-С. 10-15.
  8. Попель С.И., Сотников А.И., Привалова Т.П., Панфилов А.М. К методике электрокапиллярных измерений в металлургических системах при электрохимическом восстановлении окислов // Экспериментальные методы изучения процессов и физико-химических характеристик восстановления черных металлов: Сб. науч. тр. симпоз.-М.: Наука, 1974.-С. 138-143.
  9. Привалова Т.П., Попель С.И. Влияние температуры на межфазное натяжение и форму электрокапиллярных кривых меди в боросиликатных расплавах //Изв. вузов. Цветная металлургия.-1976.-№ 6.-С.45-49.
  10. Привалова Т.П., Попель С.И., Панфилов А.М. Межфазное натяжение сплавов меди с кремнием на границе с алюмосиликатным расплавом // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвуз. сб. Свердловск: УПИ, 1977.-№ 5.-С. 42-47.
  11. Панфилов А.М., Привалова Т.П. Межфазное натяжение сплавов меди с кремнием на границе с оксидным расплавом // Современные методы пайки.-Киев: ИЭС, 1982.-С. 38-41.
  12. Ширяева Н.И., Привалова Т.П., Герасимов В.К. Определение поверхностного натяжения расплавов по автоколлимационным измерениям //Эксперим. исслед. жидких и аморфных металлов: Тез. науч.сообщ. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов.-Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983.-Ч. 2.-С. 429-431.
  13. Ширяева Н.И., Герасимов В.К., Куркина Е.Ю., Привалова Т.П. Измерение поверхностного натяжения методом интерференционной картины // Автоматизация энергосистем и энергоустановок промышленных предприятий: Тематич. сб. науч. тр. / Челяб. политехн. ин-т.- Челябинск: ЧПИ, 1983.-С. 139-141.
  14. Привалова Т.П., Ширяева Н.И., Панфилов А.М., Вяткин Г.П. Определение кривизны поверхности капли с помощью интерференционной картины // Адгезия расплавов и пайка материалов.-Киев: Наук. думка, 1984.-№ 13.-С. 25-27.
  15. Вяткин Г.П., Герасимов В.К., Привалова Т.П., Ширяева Н.И. Новый способ определения капиллярной постоянной жидкости // Поверхность и новые материалы: Тез. науч. сообщ. I Уральск. конф.-

Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.-Ч. 1.-С. 54-56.

16. Куркина Е.Ю., Фатыков А.М., Привалова Т.П., Вяткин Г.П. Капиллярное взаимодействие железоуглеродистых сплавов с боросиликатным расплавом // Там же.-С. 58-60.
17. 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: Матер. Республ. семинара.-Л.: ЛДНТП, 1985.-С. 67-73.
18. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Масс-спектрометрический анализ поверхности металла в твердом и жидком состоянии // Применение результатов физико-хим. исслед. метал. и шлаковых расплавов для разработки металлург. технологии: Тез. докл. Всесоюз. семинара.-Челябинск., 1985.-С. 26-27.
19. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия жидкого металла // Тез. науч. сообщ. VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам мет. и шлаковых расплавов.-Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986 -Ч. 2.-С. 270-271.
20. Вяткин Г.П., Герасимов В.К., Привалова Т.П., Ширяева Н.И. А. с. 1288550 СССР. Способ определения поверхностного натяжения жидкостей и расплавов.-N 3906035/31-25.-Заяв. 10.06.85. Опубл. 07.02.87.-Вол. N 5.
21. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Десорбция примесей Si, Ni, As с поверхности меди в области перехода твердое-жидкое // Взаимосвязь жидкого и твердого металлических состояний: Тез. докл. совещ.-Свердловск: УПИ, 1987.-С. 93.
22. Вяткин Г.П., Головин А.Н., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Исследование поверхностной сегрегации в металлических сплавах методом термодесорбционной масс-спектрометрии // Тематич. сб. науч. тр./Челяб. политехн. ин-т.-Челябинск: ЧПИ, 1987.-С. 90-95.
23. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Оценка концентрации адсорбированных компонентов на поверхности металлических сплавов методом термодесорбции // Поверхность и новые материалы: Тез. докл. II Уральской конф.-Ижевск, 1988.-С. 15.
24. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия жидкого металла //Расплавы.-1990.-N 1.-С. 3-9.
25. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Оценка концентрации адсорбированных компонентов на поверхности металлических сплавов методом термодесорбции // Поверхность и новые материалы: Информ. матер.-Свердловск: УрО АН СССР, 1990.-С. 49-55.
26. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Изучение методом тер-



- модесорбционной масс-спектрометрии поверхности сплавов Cu-S в твердом и жидком состояниях // Спектроскопические методы анализа поверхности аморфных и жидких металлов: Тез. докл. школы-семинара. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - С. 41.
27. Эмиссия атомов Cu с поверхности аморфного металла в температурном интервале его кристаллизации / Пастухов Д.В., Привалова Т.П., Рошин В.Е. и др. // Там же. - С. 43.
28. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия металла в твердом и жидком состояниях // Спектроскопические методы в исследовании поверхности аморфных и жидких металлов: Тематич. сб. научн. тр. / Челяб. политехн. ин-т. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - С. 127-147.
29. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В. Термодесорбция серы с поверхности сплава Cu-S в твердом и жидком состояниях // Строе-ние и свойства металлических и шлаковых расплавов: Науч. сообщ. VII Всесоюз. конф. - Челябинск: ЧПИ, 1990. - Т. 2, Ч. 1. - С. 18-19.
30. Пастухов Д.В., Никонова Т.Ю., Привалова Т.П. Десорбция атомов в процессе кристаллизации из аморфного состояния, при нагреве и плавлении металлического сплава // Там же, Ч. 3. - С. 369.
31. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Ускоренная термическая десорбция примеси серы при плавлении и кристаллизации металла // Докл. АН СССР. - 1991. - Т. 318, N 2. - С. 356-358.
32. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Изменение поверхностной концентрации олова при фазовых переходах в сплавах системы Cu-Sn // Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. научн. тр. - Челябинск: ЧГТУ, 1992. - С. 53-60.
33. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Чудаков А.Е. Десорбция компонентов аморфного металлического сплава при структурных и фазовых превращениях. Препринт. - Челябинск: ЧГТУ, 1992. - 40 с.
34. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Зотов В.С., Пастухов Д.В. Термодесорбция атомов и молекул с поверхности углеродсодержащих сплавов при фазовых переходах // Современные проблемы электрометаллургии стали: Сб. тез. докл. науч.-техн. конф. - Челябинск: ЧГТУ, 1992. - С. 9.
35. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П., Никонова Т.Ю. Термическая десорбция серы с поверхности твердого и жидкого металла // Расплавы. - 1993. - N 1. - С. 3-9.
36. Пастухов Д.В., Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Головин А.Н. Патент N 2000625 Способ определения поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава методом термодесорбционной масс-спектрометрии. - 5H01J49/14, 49/26. - Заяв. N 4867123/21 от 17.09.90.

- Опубл. 07.09.93. - Бюл. N 33-36.
37. Вяткин Г.П., Пастухов Д.В., Привалова Т.П. Поверхностная сегрегация и термодесорбция серы в системе Cu-S // Адгезия расплавов и пайка материалов. - Киев: Наук. думка, 1993.
  38. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Чудаков А.Е. Десорбция компонентов металлического сплава, стимулированная переходом из аморфного состояния в кристаллическое // Докл. Акад. наук. - 1993. - Т. 329, N 5. - С. 598-599.
  39. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности бинарных сплавов при протекании структурных и фазовых превращений: Препринт / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов и др. - Челябинск: ЧГТУ, 1993. - 72 с.
  40. Структура поверхности и десорбция компонентов сплава Fe-C в твердом и жидком состояниях / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Т.О. Алексеева и др. // Тез. докл. республ. научно-техн. конф. "Физико-химия металлических и оксидных расплавов", 21-22 сент. 1993. - Екатеринбург, 1993. - С. 62.
  41. Влияние фазовых и структурных превращений в сплавах Fe-C на скорость десорбции частиц / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов и др. // Там же. - С. 63.
  42. Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Влияние плавления и кристаллизации металла на поверхностную сегрегацию олова в системе Cu-Sn // Тез. Першої Української конф. "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" Ч. 1. - Львів, 12-16 жовтня 1993. - С. 135.
  43. Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О., Чудаков А.Е. Десорбция компонентов металлического сплава, стимулированная переходом из аморфного состояния в кристаллическое // Там же, Ч. 2. - С. 66.
  44. Vyutkin G.P., Privalova T.P., Pastukhov D.V., Alekseeva T.O. Thermal desorption and surface structure Fe-C alloys in solid and liquid states // Int. Conf. "High Temperature Capillarity", May 8-11, 1994, Bratislava, Slovakia: Abstracts. - P. 145-146.
  45. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Структурные превращения в поверхностном слое сплавов системы Cu-Sn // ФММ. - 1994. - Т. 77, N 3. - С. 105-110.
  46. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Влияние фазовых переходов на термодесорбцию и поверхностную сегрегацию олова в сплавах системы Cu-Sn // ФММ. - 1994. - Т. 77, N 3. - С. 125-132.

47. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Адсорбционно-десорбционные процессы при структурных и фазовых превращениях в бинарных сплавах // Докл. Акад. наук.-1994.-Т. 335, N 3.-С. 317-319.
48. Привалова Т.П., Вяткин Г.П. Процессы на поверхности металлических сплавов при протекании фазовых переходов в объеме // Строе-ние и свойства металлических и шлаковых расплавов. VIII Тез. докл. Всеросс. конф. 13-15 сент. 1994, Екатеринбург-Челябинск: ЧГТУ.-1994-Т. 2.-С. 12.
49. Вяткин Г.П., Алексеева Т.О., Привалова Т.П., Пастухов Д.В. Десорбция и поверхностная сегрегация компонентов Fe-C сплавов в интервале температур фазовых превращений // Там же, С. 74.
50. Вяткин Г.П., Алексеева Т.О., Привалова Т.П., Пастухов Д.В. Влияние фазовых и структурных превращений в сплавах Fe-C и Ti-C на адсорбционно-десорбционные процессы // ФММ.-1995.-Т. 78, N 4.-С. 161-166.

Техн. редактор А.В. Минах

Издательство Челябинского  
государственного технического университета

---

ЛР N 020364 от 20.01.92. Подписано в печать 29.03.95. Формат бум. 60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,93. Тираж 100 экз. Заказ 93/146.

---

УОП Издательства. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.