

А 481

Челябинский государственный технический университет

БИБЛИОТЕКА
УЧЕБНИКИ

На правах рукописи

Алексеева Татьяна Олеговна

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск, 1995

Работа выполнена на кафедре физики №1 и в лаборатории физики расплавов вузовско-академического отдела металлургии Челябинского государственного технического университета.

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

Научный консультант - доцент, кандидат технических наук
ПРИВАЛОВА Т.П.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
ПОПЕЛЬ П.С.

кандидат физико-математических наук, доцент
ПЕСИН Л.А.

Ведущее предприятие - Институт физики металлов УрО РАН,
г. Екатеринбург.

Защита состоится 27 сентября 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, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЧГТУ. Ученый совет, тел. 39-91-23.

Автореферат разослан августа 1995 г.

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

В. П. Бескачко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поверхностные явления нередко определяют формирование материалов с заданными свойствами. Образование поверхностного слоя металла в вакууме сопровождается переходом компонентов из объема фаз в поверхность. Явление это известно как поверхностная сегрегация, в результате которой концентрации на межфазных границах могут в десятки и сотни раз превышать объемные. Следовательно, поверхностная сегрегация сильно изменяет механические и физико-химические свойства поверхностей, столь важные в микроэлектронике, металловедении и металлургии. Разнообразные проявления сегрегации в сплавах вызывают интерес к ее теоретическому и экспериментальному изучению, преимущественно спектроскопическими методами, которые зарекомендовали себя достижениями в области физики и химии поверхности твердого тела.

К настоящему времени широко исследована поверхность монокристаллов, для них обнаружена высокая степень поверхностной сегрегации в разбавленных растворах, поверхностные фазы и фазовые переходы. Но для поверхности двойных металлических сплавов в жидком состоянии практически отсутствуют данные о структуре и сегрегации в области малых концентраций. Наряду с этим отдельные работы показывают влияние объемных фазовых превращений: так изменяются состав и структура поверхности при кристаллизации аморфного металла, существенно ускоряются процессы поверхностной сегрегации и десорбции серы при плавлении и кристаллизации сплавов Cu-S.

Данное исследование посвящено изучению явления поверхностной сегрегации компонентов металлических сплавов в твердом и жидком состояниях и при протекании фазовых превращений в объеме сплавов.

Цель работы состоит в получении информации о составе и структуре поверхности ряда двойных сплавов в твердом и жидком состояниях и о влиянии фазовых превращений на поверхностные процессы сегрегации и десорбции. Для достижения этой цели в исследовании были поставлены следующие задачи:

- 1) разработать методику измерения изменений работы выхода электрона совместно с методом температурно программируемой десорбции (ТПД);
- 2) исследовать поверхностную сегрегацию и десорбцию частиц металлических сплавов в твердом и жидком состояниях и при протекании фазовых превращений в объеме;
- 3) выяснить механизм поверхностных процессов, сопровождающих фазовые переходы в сплавах.

Научная новизна. В диссертации впервые:

- получены экспериментальные данные о составе поверхности разбавленных растворов Cu-Ag, Cu-Sn в твердом и жидким состояниях и о влиянии объемных фазовых превращений на поверхностные процессы;
- приведено экспериментальное подтверждение проявления "размерного эффекта" при сегрегации атомов олова и серебра в разбавленных растворах на основе меди;
- выявлена стимулированная десорбция молекул CO и CO₂ при полиморфных превращениях в сплавах Fe-C и Ti-C, а также примеси серы при плавлении и кристаллизации сплавов Cu-Ag и Fe-C.

Практическая ценность работы.

1. Разработана методика измерений работы выхода электрона (РВ) на масс-спектрометрическом измерительном комплексе совместно с ТПД.
2. Предложена методика анализа ТПД спектров при совместной термодесорбции и десорбции, стимулированной фазовыми превращениями.
3. Получены экспериментальные данные об ускоренной десорбции примеси серы при кристаллизации сплавов, которые могут быть использованы для разработки технологии вакуумной десульфурации металла

На защиту выносятся:

1. Результаты экспериментального изучения поверхности бинарных сплавов в твердом и жидком состояниях: данные об изменении скорости десорбции и состава поверхности при протекании фазового перехода твердое-жидкое в сплавах Cu-Ag, Cu-Sn и Fe-C; оценки поверхностной концентрации компонентов этих сплавов в твердом и жидком состояниях.
2. Эффект стимулирования совместно протекающих процессов сегрегации и десорбции атомов Ag в сплавах Cu-Ag и примесей серы и кислорода в сплавах Fe-C и Ti-C при плавлении, кристаллизации и полиморфных превращениях в объеме сплавов.
3. Механизм стимулированной десорбции компонентов сплавов при протекании объемного фазового перехода твердое-жидкое.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1. Республикаанская научно-техническая конференция "Физико-химия металлических и оксидных расплавов" (Екатеринбург, 1993);
2. 1-я Украинская конференция "Структура и физические свойства неупорядоченных систем" (Львов, 1993);
3. Int. Conf. "High Temperature Capillarity", May 8-11, 1994, Bratislava, Slovakia;
4. Всесоюзная конференция по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов (Екатеринбург, 1994);
5. Российская конференция "Фундамен-

тальные проблемы металлургии" (Екатеринбург, 1995).

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 7 тезисов докладов.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка (142 источник) и приложения. Она содержит 102 страниц, из них 81 страниц машинописного текста, включающих 8 таблиц, и 36 иллюстраций.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отмечена актуальность темы исследования, определена цель исследования, сформулированы задачи, решаемые в работе, обоснован выбор исследуемых систем, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации кратко описаны физические основы метода ТПД и его экспериментальная реализация. Из анализа литературы следует, что применение спектроскопических методов для изучения поверхности металла в жидком состоянии и в интервале температур фазовых переходов ограничено сложностью проведения эксперимента и отсутствием методик. Выбранный для исследования метод ТПД отличается достаточной информативностью при высоких температурах и позволяет получать данные о строении поверхностного слоя сплавов в твердом и жидком состояниях и о поверхностных процессах, сопровождающих фазовые превращения в объеме.

В основе метода ТПД лежит явление термодесорбции атомов – элементранный акт испарения вещества. В эксперименте регистрировали ТПД спектры – температурные зависимости потока десорбции частиц при нагреве и охлаждении сплавов. Эксперимент методом ТПД осуществляли на автоматизированном измерительном комплексе, созданном на базе масс-спектрометра МИ-1201 при остаточном давлении не выше 10^{-5} Па. Величина измеряемого масс-спектрометром сигнала I (ионного тока) для конденсирующихся веществ пропорциональна потоку десорбировавшихся частиц

$$I = \alpha \sigma \sqrt{m/T} A N^x C \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где α – аппаратурный коэффициент; σ – сечение ионизации молекулы массы m ; T – температура поверхности; A – площадь исследуемой поверхности; x – порядок десорбции; C – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации десорбции; k – постоянная Больцмана. Информацию извлекали из уравнения ТПД спектра (1), которое позволяет найти следующие параметры десорбции: энергию активации десорбции частиц E и поверхностную концентрацию десорбирующихся частиц N .

С целью исследования десорбции молекул газа CO и CO₂ с поверхности углеродсодержащих сплавов Fe-C и Ti-C получено уравнение ТПД спектра молекул газа. Для этого определены параметры эксперимента при десорбции газа: скорость откачки газа S и температура десорбированного газа в камере ионизатора. Оценки этих параметров показали, что в условиях ТПД эксперимента на данной установке выполняется "приближение большой скорости откачки газа", при котором измеряемый масс-спектрометром сигнал пропорционален потоку десорбции газа.

Для изучения ТПД спектров частиц при протекании фазовых и структурных превращений в объеме сплавов разработана методика, позволяющая проводить совместный анализ процессов термодесорбции и стимулированной десорбции. Поток стимулированной десорбции I_c выделяется из суммарного I путем вычитания потока ТД, параметры которого определяли в интервале температур, предшествующем превращению. Данная методика использована при исследовании десорбции с поверхности сплавов Fe-C, Ti-C и Ag-C.

Для получения дополнительной информации, особенно в интервале температур 400–900 К, в котором метод ТПД недостаточно чувствителен была разработана методика измерения изменений РВЭ методом электронного пучка на масс-спектрометрическом комплексе. Этот метод отличается возможностью автоматизации измерений, высокой точностью, реализуется на серийном масс-спектрометре и позволяет измерять изменения $\Delta\varphi$ в зависимости от температуры.

Вторая глава посвящена исследованию методом ТПД сплавов Cu-Sn в жидком и поликристаллическом состояниях и при протекании фазовых превращений в объеме. Для этой системы ТПД эксперимент выявляет высокую степень поверхностной сегрегации олова с двухслойным размещением в поверхности атомов Sn.

Эксперимент показал, что в интервале температур превращения твердое–жидкое изменяется скорость десорбции атомов Sn и Cu; характер этих изменений воспроизводится при нагреве и охлаждении (рис. 1). Для сплава Cu-0,5 ат.% Sn скорость десорбции олова изменяется немонотонно: по достижении T_g при нагреве она снижается в 2,5–3 раза, а вблизи T_l резко возрастает. При переходе сплавов к жидкому состоянию растет скорость десорбции меди при одновременном снижении для олова (рис. 2). Полагая, что это обусловлено изменением поверхностной концентрации десорбирующихся частиц в заполненном атомами Cu и Sn слое, оценили их концентрации. Результаты оценок (табл. 1) указывают на высокую степень поверхностной сегрегации олова, особенно в разбавленных растворах Cu-Sn: для жидкого металла, содержащего 0,5

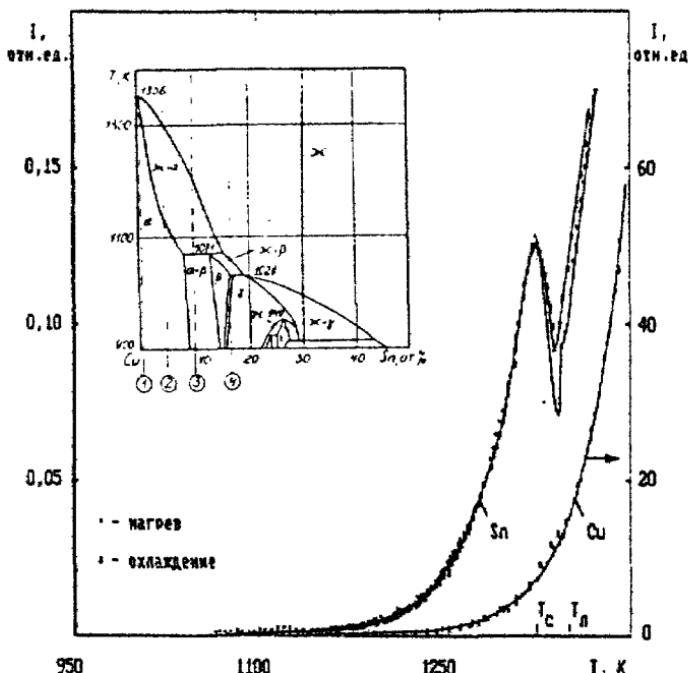


Рис. 1. ТПД спектры атомов Sn и Cu для сплава Cu-0,5 ат.% Sn и диаграмма Cu-Sn с составами исследуемых сплавов

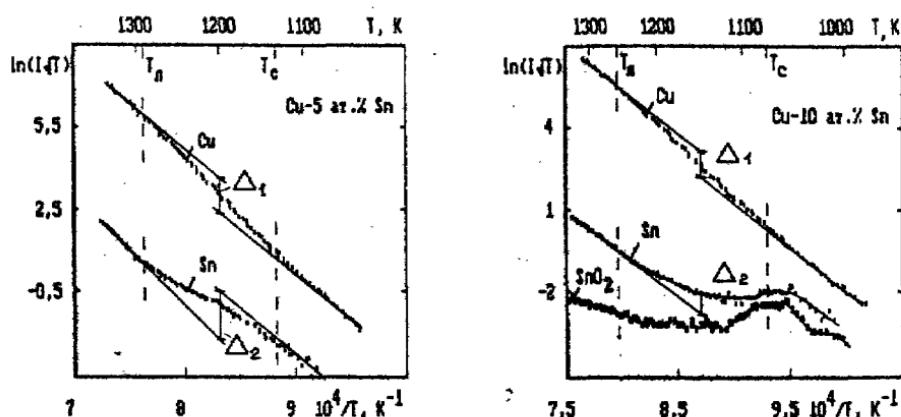


Рис. 2. К оценке концентрации олова в первом монослое поверхности сплавов Cu-Sn: $(I_{TB}/I_K)_{Sn} = (N_{TB}/N_K)_{Sn} = \exp \Delta_2$

ат.% Sn, его концентрация в поверхности на порядок превышает объемную, а при кристаллизации она возрастает в 3 раза. Такая высокая концентрация олова в поверхностном слое сплава, по-видимому, обусловлена "размерным эффектом": большие атомы Sn выталкиваются из объема фазы α -Cu в поверхностный слой.

Таблица 1

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 состояние
0,5	16±3 (1180-1330 K)	6,7±1,0 (1350-1450 K)
5,0	42±5 (1070-1130 K)	6,0±0,5 (1300-1400 K)
10,0	37±3 1110 K	14±4 (1250-1310 K)
17,0	49±5 1065 K	37±3 (1120-1200 K)

Примечание. Для сплава Cu-0,5 ат.-% Sn в интервале температур ниже 1150 K поверхностная концентрация олова составляет 54±10 ат.-%.

Для сплавов с содержанием олова 5 и 10 ат.-% изменения скорости десорбции частиц Cu, Sn и SnO_2 происходят в широком интервале от T_c до T_d , причем в области пиков ТД Sn и SnO_2 участок ТПД спектра атомов Cu остается линейным. Из этого следует, что концентрация меди в поверхности остается постоянной при изменении в ходе десорбции концентрации олова, что возможно в случае десорбции атомов Sn из второго слоя при их двуслойном размещении в поверхности. Эту модель подтверждают полученные значения энергии активации десорбции (табл.2): величина E_{sn} для десорбции из верхнего слоя близка к энергии диссоциации димеров Sn_2 (~2 эВ) и значительно меньше, чем для десорбции из первого слоя (~3,3 эВ). При кристаллизации сплавов наблюдается обратный процесс: формирование двуслойной структуры происходит при совместной сегрегации олова и примеси кислорода (на это указывает рост скорости десорбции молекул SnO_2).

Наряду с этим для всех изученных сплавов Cu-Sn в области твердофазного состояния при определенных температурах (1080 K, 1030 K

Таблица 2

Энергия активации термодесорбции Е атомов меди и олова

Интервал температур, К	Содержание олова в сплаве, ат.%				
	0,0	0,5	5,0	10	17
	$T_c = 1356$ К	$T_c = 1326$ К	$T_c = 1123$ К	$T_c = 1071$ К	$T_c = 1028$ К
E_{Cu} , эВ					
950...1100	$3,40 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$	$3,28 \pm 0,06$	$3,4 \pm 0,3$
1100...1300	$3,40 \pm 0,05$	$3,83 \pm 0,11$	$3,44 \pm 0,12$	$3,07 \pm 0,07$	$3,50 \pm 0,13$
1350...1450	$3,25 \pm 0,10$	$4,07 \pm 0,10$	$3,44 \pm 0,12$	-	-
E_{Sn} , эВ					
	99,99				
850...1100	$1,6 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$
1100...1250	$3,20 \pm 0,10$	$3,31 \pm 0,17$	$3,48 \pm 0,12$	-	$3,14 \pm 0,18$
1250...1350	-	$3,31 \pm 0,17$	$3,48 \pm 0,12$	$3,2 \pm 0,2$	$3,35 \pm 0,11$
1350...1450	-	$3,7 \pm 0,3$	$3,48 \pm 0,12$	-	-

Примечание. Значения, размещенные выше пунктирных линий, относятся к поликристаллическому металлу, а ниже - к жидкому.

и 970 К) наблюдается ступенчатое изменение скорости десорбции обоих компонентов сплавов, причем эти изменения носят одинаковый характер. Наиболее вероятной причиной представляется изменение кинетических параметров десорбции в результате изменения структуры обогащенного оловом поверхностного слоя, что может быть обусловлено склонностью системы Cu-Sn к полиморфизму.

Третья глава посвящена исследованию поверхностных процессов, протекающих в сплавах Cu-Ag. Для этих сплавов ТПД эксперимент выявил влияние квазизвтектической структуры жидких сплавов на кинетику десорбции частиц, а также размерного эффекта при поверхностной сегрегации в широком температурном интервале и концентраций.

Потоки десорбции атомов Cu и Ag с поверхности сплавов измерены в широком интервале температур, включающем твердое и жидкое состояние металла. Для атомов Ag в сплавах, содержащих 0,3; 0,86; 3,0; 3,6 и 13 ат.% Ag, как и для атомов Sn в сплавах с медью (см. рис.1), значительно (в 1,5-2 раза) изменяется скорость десорбции при плавлении

и кристаллизации, причем при кристаллизации наблюдаются максимум скорости десорбции атомов Ag.

Стимулирование поверхностной сегрегации и десорбции серебра проявляется в резком возрастании скорости десорбции при кристаллизации и плавлении металла (рис. 3) и вызвано интенсивной сегрегацией серебра, приводящей к увеличению его поверхностной концентрации, которая в разбавленных твердых растворах снижается из-за десорбции. Переход к жидкому состоянию сопровождается ростом диффузионной подвижности частиц, что приводит к весьма быстрому (стимулированному) восстановлению равновесной сегрегации в расплаве.

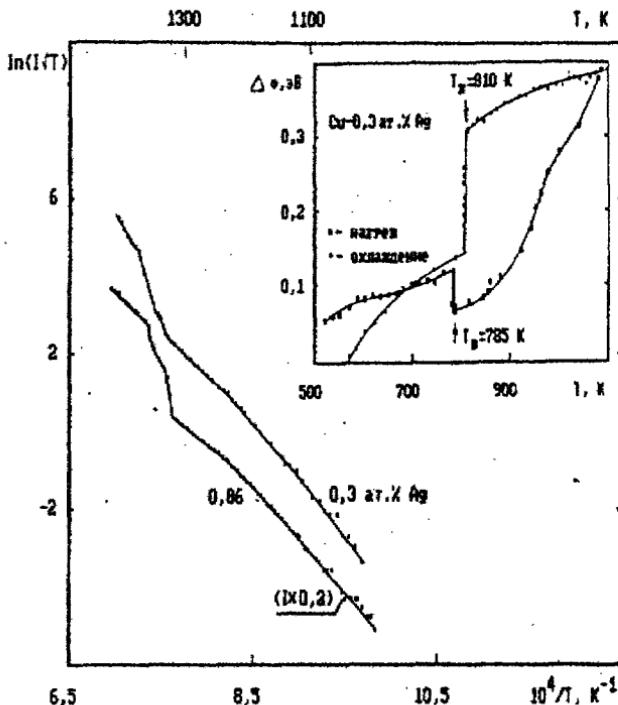


Рис.3. ТПД спектры атомов Ag и температурная зависимость изменений работы выхода при нагреве и охлаждении сплавов Cu-Ag

Возможные причины стимулирования сегрегации при плавлении состоят в следующем: во-первых, в объеме исследуемых сплавов (Cu-0,3-3,6 ат.-% Ag) имеется мелкодисперсная фаза α -Ag, которая перед плавлением становится метастабильной, а появление жидкости ускоряет ее диффузионный распад; во-вторых, размерное несоответствие атомов Cu

и Ag, в результате которого "большие" атомы Ag вытесняются в поверхность, приводит к высокой скорости сегрегации (вследствие большой теплоты сегрегации); в-третьих, высокая скорость процесса поверхностной сегрегации обеспечивается интенсивной диффузией атомов Ag в расплаве вдоль цепочек вакансий, возникающих благодаря направленному к поверхности в результате преимущественного потоку атомов Ag. При кристаллизации появление максимумов десорбции, по-видимому, также связано с процессом поверхностной сегрегации серебра, приводящим к росту его поверхностной концентрации и скорости десорбции; при этом увеличение скорости сегрегации происходит прежде всего за счет упругих напряжений в кристаллической решетке, возникающих как следствие размерного эффекта.

Несмотря на то, что при плавлении металла увеличивается скорость десорбции и поверхностная концентрация Ag, в области жидкого состояния эти величины в 1,5–2,5 раза меньше, чем соответствующие значения, экстраполированные из области твердого состояния с постоянной поверхностной концентрацией. Противоположный эффект наблюдается для атомов Cu: с поверхности расплава скорость их десорбции выше, чем для поликристалла (при одной и той же температуре). Расчет по этим данным (табл. 3) показывает, что в сплавах поверхностная концентрация серебра на 1–2 порядка превышает объемную (в сплавах, содержащих 1–3 ат.% Ag), а для твердого металла достигает 60 ат.%. Для сплавов, содержащих 1,3–13 ат.% Ag, данные о поверхностной сегрегации в жидком и поликристаллическом состоянии получены впервые. Основной причиной высокой степени поверхностной сегрегации серебра в сплавах Cu–Ag, по-видимому, является размерное несоответствие атомов Cu и Ag, которое приводит к расслоению на фазы α -Ag и α -Cu в приповерхностном слое по мере обогащения его серебром.

Исследования, проведенные методом измерения изменений работы выхода показали, что при нагреве сплавов Cu-(0,3–3,6) ат.% Ag в интервале 800–1100 К величина РВ увеличивается на 0,2 эВ (см. рис. 3); это, по-видимому, обусловлено десорбией атомов Ag, так как при охлаждении сплава в этом интервале величина $\Delta\varphi$ снижается, а поверхностная концентрация серебра возрастает до 60 ат.%. Изменения $\Delta\varphi$ во время изотермических выдержек подтверждают связь изменений $\Delta\varphi(T)$ с заполнением поверхности сегрегирующим серебром.

Анализ результатов, полученных методами ТПД и измерения изменений РВ показал, что и в поликристаллических сплавах реализуется поверхностный фазовый переход, обнаруженный ранее для монокристаллов Cu–Ag(111): поверхностное расслоение на фазы α -Cu и α -Ag.

Таблица 3
Поверхностная концентрация серебра в сплавах системы Cu-Ag

Объемная концентрация Ag, ат.%	Поверхностная концентрация Ag, ат.%, в различных температурных интервалах		
	жидкое состояние	криSTALLическое состояние	Данные Surf. Sci., 1992
0,3	24±5 (1350–1450 K)	60±10 (970–1100 K)	50 ат.% (ОЭС) (750 K)
0,86	30±5 (1370–1420 K)	49±7 (950–1100 K)	76 ат.% (моделирование)
1,3	28±5 (1370–1450 K)	61±5 (1060–1100 K)	
3,0	18±7 (1300–1350 K)	55±13 (900–1050 K)	
3,6	32±5 (1350–1450 K)	59±9 (950–1050 K)	
13	33±8 (1250–1280 K)	60±10 (850–1000 K)	

которое сопровождается увеличением заполнения поверхности серебром до $\theta_{Ag} = 0,6$ и вытеснением части атомов Ag в адсорбционный слой, расположенный над первым монослоем. Оценка с помощью ТД спектров дает, что количество таких адатомов не превышает заполнения 0,1 монослоя поверхности.

Четвертая глава посвящена выявлению структурных и концентрационных изменений в поверхностном слое сплавов Fe-C при протекании полиморфных превращений и фазового перехода твердо-жидкое, и изучению природы и механизма стимулированных поверхностных процессов, сопровождающих эти превращения. Отражением этих объемных превращений служат поверхностные процессы. Так, экспериментально установлено, что при протекании превращений изменяется скорость десорбции. Анализ ТД спектров выявляет: 1) изменение скорости ТД $I_{TD} = \alpha N^x C \exp(-E/kT)$ в результате изменения концентрации N в адсорбционном слое и параметров E и C; 2) появление дополнительного потока десорбции: $I = I_{TD} + I_c$, где I_c – поток стимулированной десорбции. Отметим, что стимулированная десорбция отличается от ТД тем, что ее поток изменяется независимо от температуры: величина I_c резко воз-

растает в узком интервале температур при протекании фазового перехода (в том числе и при охлаждении), а через некоторое время снижается практически до нуля.

При плавлении и кристаллизации металла резко возрастает скорость десорбции серы, что позволяет говорить о стимулированной десорбции S-содержащих частиц. Стимулированную десорбцию наблюдали для примеси серы в сплавах Fe-C и Cu-Ag, а также для молекул CO, CO₂, содержащих атомы примеси кислорода (рис. 4). По площади под кривой стимулированной десорбции I_C(t) сделаны оценки количества частиц, десорбировавшихся при кристаллизации. Для сплава Fe-17,7 ат.% C получено, что в течение 3-5 с десорбируется сера (в виде S и S₂) в количестве, эквивалентном ~10 монослоев серы, а число десорбировавшихся молекул CO и CO₂ соответствует 5 атомным слоям кислорода. Результаты этих оценок показывают, что эффективная при плавлении и кристаллизации сплава Fe-17,7 ат.% C очистка металла от примесей серы и кислорода путем вакуумирования металла в процессе этих фазовых переходов реальна не только для меди, но и для технически важных сплавов на основе железа.

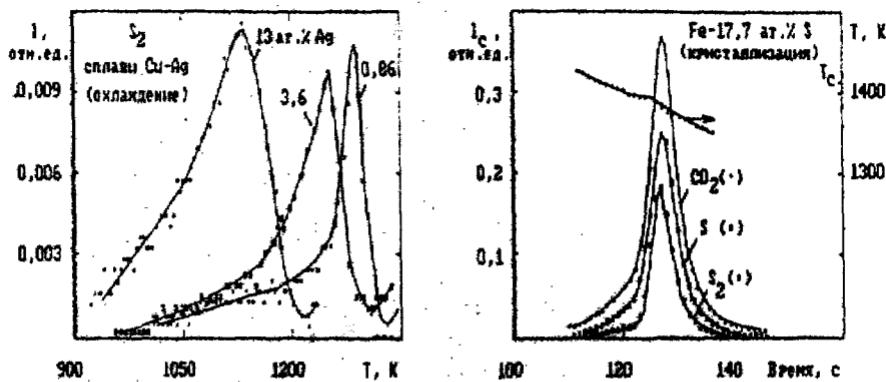


Рис. 4. Спектры стимулированной десорбции частиц S, S₂ и CO₂ при кристаллизации сплавов Cu-Ag и Fe-C

В интервале температур перехода плавление-кристаллизация сплава Fe-17,7 ат.% C для расплава потоки десорбции C-содержащих частиц больше, а Fe - меньше, чем соответствующие значения для поликристалла. Такие изменения потоков десорбции компонентов Fe и C бинарного сплава позволили оценить их поверхностные концентрации

для твердого и жидкого металла. Концентрация углерода в поверхности сплава перед плавлением составляет 61 ± 3 ат.%, а для расплава - 73 ± 5 ат.%. Согласно этим данным атомы углерода занимают половину площади поверхности металла (и в твердом, и в жидком состоянии), что должно приводить к их локализации в поверхностных островках.

В исследуемых сплавах Fe-C (содержащих 1,5; 2,0; 3,2; 3,8 и 4,2 ат.% C) и Ti-C (2,0 и 2,4 ат.% C) при нагреве и охлаждении протекают эвтектоидное и перитектоидное превращения, в ходе которых для всех C-содержащих молекул на фоне ТД проявляется стимулированная десорбция (рис. 5). Кроме того, протекание эвтектоидного распада фазы γ -Fe(C) при охлаждении сплавов приводит к уменьшению в 1,5-2 раза скорости десорбции молекул CO и CO₂ (рис. 6), по-видимому, в результате снижения покрытия поверхности углеродом.

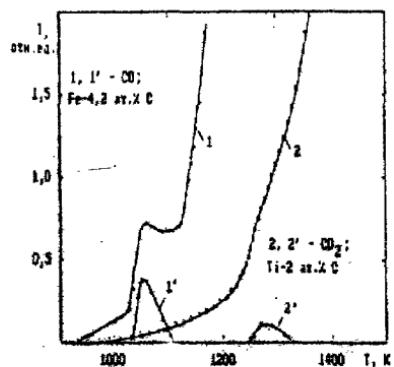


Рис. 5. Десорбция молекул CO и CO₂ при нагреве сплавов Fe-C и Ti-C в интервале температур полиморфных превращений: 1, 2 - полный поток десорбции; 1', 2' - поток, стимулированный превращением

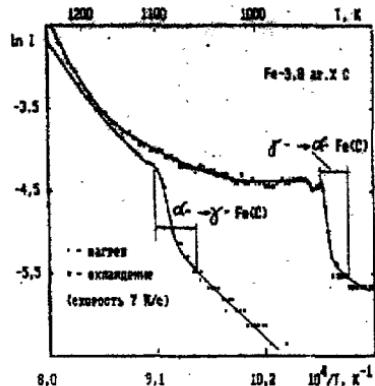


Рис. 6. Десорбция углерод-содержащих молекул при протекании эвтектоидного превращения $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -Fe(C)

Механизм совместного протекания сегрегации и десорбции, сопровождающих фазовые переходы в металле, включает в себя несколько взаимосвязанных элементарных процессов. Для сегрегации на границе металл-вакуум, индуцированной фазовым переходом в объеме металла, основными процессами являются:

- 1) непрерывная генерация дефектов и других структурных неоднородностей в объеме металла, сопровождающая фазовый переход, обеспечивает ускоренную диффузию сегрегирующих атомов, преимущественно, вдоль направленного из объема к поверхности потока вакансий;
- 2) интенсивная диффузия атомов по такому механизму создает мощный направленный поток сегрегирующих частиц из объема к поверхности сплава, что, в свою очередь, приводит к дополнительному росту скорости диффузии, благодаря механизму "вакансационного ветра".

Для десорбции основной стимулирующий эффект также частично связан с образованием в объеме и выходом в поверхность дефектов структуры: вакансий и дислокаций. Вблизи этих неоднородностей адсорбционные состояния отличаются меньшей энергией связи, что и приводит к росту потока десорбции. Но основной индуцирующий процесс – дополнительное возбуждение атомов в поверхности энергией, которая выделяется при сегрегации: теплота сегрегации достигает 20–40% от энергии активации десорбции и передается адсорбированным частицам той же природы, наиболее вероятно, в виде колебательной энергии. Кроме того, в результате интенсивной сегрегации, по-видимому, достигается максимальная в данной системе степень поверхностной сегрегации, при которой могут протекать поверхностные фазовые переходы.

Взаимосвязь процессов поверхностной сегрегации и десорбции обеспечивает автокаталитический механизм адсорбционно-десорбционных процессов. Основу его составляет направленный поток атомов из объема металла, через поверхность, в вакуум. Этот поток растет благодаря диффузии до вакансиям и интенсивной десорбции, главным образом, в результате возбуждения десорбирующихся частиц теплотой сегрегации. Эта взаимосвязь поверхностной сегрегации и десорбции обеспечивает их ускоренное протекание, подобно развитию цепной реакции. Так сегрегация приводит к увеличению поверхностной концентрации и возбуждению десорбирующихся частиц, в результате чего резко возрастает скорость их десорбции. Десорбция, в свою очередь, приводит к снижению поверхностной концентрации, а следовательно, к ускоренной диффузии десорбирующихся атомов и поверхности и к сегрегации этих атомов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при изучении процессов поверхностной сегрегации и десорбции компонентов металлических сплавов при протекании фазовых переходов в объеме металла получены следующие экспериментальные и теоретические результаты.

1. Метод ТПД для исследования поверхности двойных металлических сплавов в жидком и поликристаллическом состояниях отличается сравнительной простотой осуществления и достаточной информативностью при высоких температурах: он дает сведения о составе и строении поверхностного слоя твердого и жидкого металла и о процессах, сопровождающих фазовые переходы в объеме. Анализ ТПД спектров основных и примесных компонентов сплавов Cu-Ag, Fe-C и Ti-C позволяет выделить процесс десорбции, стимулированной протеканием фазовых переходов в объеме сплавов.

2. Измерение изменений работы выхода электрона методом электронного пучка, реализованное на масс-спектрометрическом комплексе, совместно с исследованием образца методом ТПД, дает информацию о поверхностных процессах в широком температурном интервале, включаящем область невысоких температур, где метод ТПД недостаточно чувствителен. В частности, анализ изменений работы выхода электрона выявляет обогащение серебром поверхности сплавов Cu-Ag, связанное с протеканием поверхностного фазового перехода.

3. Определены на основе анализа ТПД спектров поверхностные концентрации и кинетические параметры десорбции компонентов двойных сплавов. Установлено, что 1) для разбавленных растворов на основе меди характерна высокая степень поверхностной сегрегации Ag и Sn; 2) степень сегрегации этих элементов на поверхности поликристалла в 2-3 раза выше, чем для расплава. Полученные сведения о составе поверхности и энергии связи частиц в поверхности составляют основу для разработки моделей поверхностного слоя сплавов Cu-Sn и Cu-Ag в жидком и поликристаллическом состояниях.

4. Выявлена основная причина высокой степени поверхностной сегрегации олова и серебра в разбавленных растворах на основе меди: размерное несоответствие атомов компонентов двойного сплава. Этот "размерный эффект" является главной движущей силой поверхностной сегрегации в кристаллическом состоянии, что проявляется в увеличении степени поверхностной сегрегации. Наряду с этим, он приводит к существенному обогащению поверхности расплавов, в основном, вследствие "квазикристалличности" жидких сплавов в области температур вблизи линии ликвидус.

5. Обнаружено стимулирование десорбции частиц, содержащих атомы S, O и Ag, при протекании фазовых переходов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений эвтектоидного и перитектоидного типа в сплавах Cu-Ag, Fe-C и Ti-C. Установлено явление ускоренной десорбции примесей серы и кислорода при плавлении и кристаллизации сплавов Cu-Ag и Fe-C, которое подтверждает вывод об эффективности десульфурации металла путем вакуумирования в процессе фазового перехода твердое-жидкое.

6. Показано, что стимулирование совместно протекающих процессов поверхностной сегрегации и десорбции осуществляется благодаря их взаимному влиянию, в основном, посредством возбуждения десорбирующихся частиц теплотой сегрегации. Автокаталитический механизм развития этих стимулированных процессов имеет место при плавлении и кристаллизации двойных сплавов. Этот механизм поддерживается через взаимосвязь поверхностной сегрегации и десорбции: сегрегация сопровождается возбуждением одноименных частиц с их последующей десорбицией, а снижение поверхностной концентрации этих частиц, вследствие десорбции, вызывает ускорение процессов диффузии десорбирующихся атомов к поверхности и их сегрегации.

Полученные экспериментальные данные расширяют представления о природе и характере поверхностных процессов сегрегации и десорбции компонентов двойных металлических сплавов, и тем самым, дополняют информацию о химическом строении, структуре и физико-химических свойствах поверхностного слоя твердого и жидкого металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. 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.
2. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности бинарных сплавов при протекании структурных и фазовых превращений: Препринт / Г.П.Вяткин, Т.П.Привалова, Д.В.Пастухов, Т.О.Алексеева и др.-Челябинск: ЧГТУ, 1993.-72 с.
3. Структура поверхности и десорбция компонентов сплава Fe-C в твердом и жидким 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.
4. Влияние фазовых и структурных превращений в сплавах Fe-C на

- скорость десорбции частиц / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов, Т.О. Алексеева и др. // Там же.- С. 63.
5. 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 невпорядкованих систем" Ч.1.-Львів, 12-16 жовтня 1993.-С. 135.
 6. 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.
 7. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О. Адсорбционно-десорбционные процессы при структурных и фазовых превращениях в бинарных сплавах // ДАН-1994.- Т.335, № 3.-С. 317-319.
 8. 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, № 3.-С. 105-110.
 9. 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, №3.-С. 125-132.
 10. Vyatkin 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.
 11. 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 // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. VIII Тез. докл. Всеросс. конф., 13-15 сент. 1994, Екатеринбург.- Челябинск: ЧГТУ.-1994- Т.2.-С. 74.
 12. 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.-1994-Т.78, №4.-С. 161-166.
 13. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Алексеева Т.О. О механизме поверхностных процессов при фазовых переходах в сплавах // Тез. докл. Росс. конф. "Фундаментальные проблемы металлургии"-Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 1995.-С. 45.

Техн. редактор А.В. Миних

Издательство Челябинского
государственного технического университета

ЛР № 020364 от 20.01.92. Подписано в печать 11.08.95. Формат бум.
60×84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,99
Тираж 100 экз. Заказ 246/363.

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