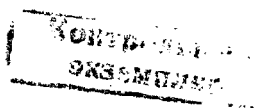


02.00.04  
Ч.-84



На правах рукописи

Чудаков Алексей Евгеньевич

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ  
СПЛАВОВ Cu-Ag, Cu-Sn и Fe-Sn  
Специальность 02.00.04 – "Физическая химия"

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Челябинск

1998

Работа выполнена на кафедре общей и теоретической физики Южно-Уральского государственного университета.

Научные руководители:

доктор химических наук, член-корр. РАН  
Вяткин Герман Платонович;

доктор химических наук, профессор  
Привалова Татьяна Павловна.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор  
Попель Петр Станиславович;

кандидат химических наук, доцент  
Курлов Сергей Павлович.

Ведущее предприятие – Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск.

Защита состоится 15 апреля 1998 года, в 14.00, на заседании диссертационного совета Д 053.13.03 при Южно-Уральском государственном университете.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета.

Ваш отзыв, скрепленный гербовой печатью, просим направить по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, Учёный совет, тел. 39-91-23.

Автореферат разослан

марта 1998 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
профессор, д.ф.-м.н.



Б.Р. Гельчинский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

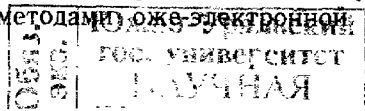
Многие свойства материалов определяются химическим составом и структурой их поверхности. Образование поверхностного слоя часто сопровождается изменением концентрации компонентов сплава или примесных элементов. Увеличение поверхностной концентрации некоторых элементов может быть настолько заметным, что является определяющим для физико-химических свойств поверхностей и межзеренных границ.

Поверхностная сегрегация в сплавах является объектом пристального внимания как с точки зрения экспериментального изучения, так и теоретического описания. Экспериментальные методы дают разнообразную информацию о поверхностных состояниях, но нередко эта информация не может быть однозначно интерпретирована, несмотря на автоматизацию и компьютеризацию эксперимента. Поэтому в последнее время растёт интерес к теоретическим исследованиям сегрегации, в частности, к численному моделированию.

Представленная работа посвящена теоретическому изучению степени сегрегации, структуры поверхностных фаз и профилей концентрации сегрегирующего элемента вблизи поверхности ряда двойных металлических сплавов в зависимости от фазового состояния объёма сплавов.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Челябинского государственного технического университета на 1994-97 гг., утвержденным Государственным комитетом Российской Федерации по высшему образованию, по направлению "Физико-химические основы металлургических процессов". Исследования по теме диссертации проведены при поддержке ГК РФ по высшему образованию – грантов 1994–95 и 1996–97 гг. в области металлургии (Урал), грантов международной образовательной программы ISSEP "Соросовские аспиранты" № а371-ф (1995) и № а96-1465, гранта РФФИ № 97-03-32483а.

Целью работы является получение при помощи численного моделирования информации о составе и структуре поверхности двойных сплавов систем Cu-Ag, Cu-Sn и Fe-Sn. В этих сплавах наблюдается заметная поверхностная сегрегация второго компонента, согласно данным различных экспериментов: как спектроскопических (методами оже-электронной спектроскопии (ОЭС).



дифракции электронов низких энергий (ДЭНЭ), температурно-программируемой десорбции – ТПД), так и вычислительных. Однако спектроскопические эксперименты не дают законченной картины состояния поверхности расплавов. Поэтому в работе поставлен ряд задач по изучению поверхностной сегрегации при помощи моделирования. Эти задачи следующие:

1. Обоснование требований к методу моделирования с целью выбора метода и программная реализация метода моделирования.
2. Определение, на основе расчёта свойств чистых элементов или сплавов, параметров Cu, Ag, Sn, Fe в рамках метода Монте-Карло с вычислением энергии межатомного взаимодействия по методу погруженного атома (МПА).
3. Исследование поверхностных структур и профиля поверхностной концентрации в системах Cu–Ag, Cu–Sn, Fe–Sn путём моделирования в широком интервале объёмных концентраций и при температурах, включающих как кристаллическое, так и жидкое состояние металла.
4. Оценка границ применимости методики эксперимента и правильности полученных микроскопических картин путём анализа расчётных данных и сравнения их с результатами спектроскопических и других вычислительных экспериментов.

Научная новизна. В диссертации впервые:

- получены количественные модельные данные о составе поверхности разбавленных растворов Cu–Ag, Cu–Sn в твердом и жидком состояниях и о влиянии объёмного фазового состояния на состав и структуру поверхности;
- получено теоретическое доказательство многослойного характера сегрегации олова в разбавленных растворах на основе меди.
- выявлен ряд соразмерных поверхностных фаз олова и серебра в поверхностном слое сплавов на основе меди:  $p(1 \times 1)Ag$ ,  $c(2 \times 2)Sn$ ,  $p(1 \times 2)Sn$ .

Практическая значимость работы

1. Разработано программное обеспечение методики вычислительного эксперимента на основе алгоритма Монте-Карло с вычислением энергии межатомного взаимодействия в соответствии с МПА.
2. Тестирование методики моделирования проведено путём вычисления объёмных и поверхностных свойств как чистых эле-

ментов, так и поверхностной сегрегации в разбавленных твёрдых растворах Cu–Ag.

- Получены модельные данные о составе и структуре поверхности сплавов на основе меди, которые могут быть использованы для совершенствования технологий защиты поверхности.

На защиту выносятся:

- Результаты применения метода МПА для описания поверхности сплавов переходных металлов, содержащих олово, на примере моделирования последовательности поверхностных фазовых переходов  $c(2 \times 2)Sn \rightarrow p(1 \times 1)Sn \rightarrow p(1 \times 1)Sn + p(2 \times 2)Sn$  в системе  $(100)Fe-Sn$ .
- Особенности характера поверхностной сегрегации олова в сплавах Cu–Sn как в твёрдом, так и в жидком состоянии, в частности немонотонное распределение атомов сегреганта по глубине.
- Данные о поверхностной сегрегации и структуре поверхностных фаз при моделировании поверхности ряда систем:
  - в сплавах Cu–Ag в интервале составов от 0,5 до 13 ат.% Ag в объёме, в поверхности с индексом (111) существует структура  $p(1 \times 1)Ag$ ; в твёрдом состоянии она дополняется адсорбированными атомами Ag, а в жидком – поверхностным “газом” из атомов Ag; расчёты для граней других типов показывают меньшую степень сегрегации;
  - в сплавах Cu–Sn в интервале составов от 0,5 до 17 ат.% Sn в объёме, в поверхности с индексом (100) наиболее устойчива структура  $c(2 \times 2)Sn$ , а в поверхности (111)Cu, так же как и в жидком состоянии, – структура  $p(1 \times 2)Sn$ ; обе поверхностные структуры примерно эквивалентны, возможно их сочетание;

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

- Республ. научно-техн. конф. “Физико-химия металлических и оксидных расплавов” (Екатеринбург, 1993);
- 1-я Украинская конф. “Структура и физические свойства неупорядоченных систем” (Львів, 1993);
- VIII Всеросс. конф. “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (Екатеринбург, 1994);
- The 9th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Chicago, IL, USA, 1995);

5. Российский семинар "Структурная наследственность в процессах сверхбыстрой закалки металлов" (Ижевск, 1995);
6. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург, 1996);
7. 3-й Росс. семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (Курган, 1996);
8. Междунар. конференция "Эвтектика IV" (Днепропетровск, 1997).

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 8 тезисов докладов.

Объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка (84 источника) и 2 приложений. Она содержит 101 страницу, включает 11 таблиц и 26 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 рассмотрены основные методы, которые применяют при теоретическом изучении поверхностного слоя конденсированных материалов. Обзор начинается с первопринципных методов расчёта электронной структуры, но содержит, в основном, анализ различных эмпирических приближений, которые применяют при моделировании атомной структуры. В качестве источников информации взяты как классические монографии, так и новейшие исследования в рассматриваемой области. При описании особый акцент ставится на оценке применимости методов к изучению явления поверхностной сегрегации и их эффективности в этом отношении. Всюду, где это возможно, проводится сравнение по этим критериям с методом погруженного атома.

Метод МПА выбран в данном исследовании в качестве основного средства описания энергии межатомного взаимодействия, исходя из анализа особенностей поверхностного слоя в свете поставленной в работе цели. Во-первых, он позволяет рассчитывать многие поверхностные свойства: поверхностное натяжение, релаксацию и реконструкцию поверхности, поверхностную сегрегацию, структуру поверхностных фаз, распределение фононов в поверхности и другие свойства. Во-вторых, метод позволяет вычис-

лять и ряд объёмных свойств: гиббсовы свободные энергии, температурное расширение, диффузию частиц, дисперсию фононов, свойства вакансий, примесных атомов и других дефектов, а также структуру металла в жидком и стеклообразном состояниях, структуру сплавов, границ зёрен и межфазных границ. Моделирование большинства объёмных свойств возможно проводить в равновесии с поверхностью, в одном вычислительном эксперименте. В-третьих, входными параметрами для МПА являются только объёмные свойства монокристаллов.

Выбранный метод достаточно универсален: с его помощью моделировались s-, p-, d-элементы, металлы и неметаллы, чистые и в химических соединениях. МПА успешно работает в рамках и метода Монте-Карло, и молекулярной динамики. МПА вычислительно эффективен, по затратам времени он сравним с подходом парных модельных потенциалов. Совокупность всех этих черт сделала МПА, как видно из обзора, довольно популярным в количественных и полуколичественных расчётах поверхностных явлений.

Вторая глава диссертации является формальным описанием методики вычислительного эксперимента. Она посвящена решению следующих методических задач: 1) выбор и оценка существенных параметров моделей, исходя из специфики явления поверхностной сегрегации и поверхности металла, как объекта моделирования; 2) создание программного комплекса, позволяющего проводить Монте-Карло + МПА моделирование в различных металлических системах в широком температурном диапазоне; 3) аттестация методики путём вычисления некоторых термодинамических и структурных свойств объёма и поверхности чистых металлов. Окончательная аттестация программного комплекса на примере разбавленного раствора Ag в Cu и сравнение полученных результатов с имеющимися в литературе приводится в следующей главе, вместе с новыми результатами по этой системе.

При изложении методики описание физических основ МПА вводится после представления алгоритма Монте-Карло, поскольку таким образом возможно сразу обозначить место МПА в алгоритме моделирования – как одну из его процедур, а именно, как средство для вычисления энергии межатомного взаимодействия ансамбля частиц. В соответствии с методом МПА энергия межатомного взаимодействия представляется в виде суммы:

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

где первое слагаемое есть энергия притяжения данного атома к остальным — т.н. энергия внедрения  $F_i$ , её аргумент  $\rho_i$  — это суммарная электронная плотность, создаваемая в точке, где находится данный атом, всеми соседними атомами; второе слагаемое — это энергия кулоновского отталкивания.

Конкретный вид вычислительного алгоритма зависит и от используемого термодинамического ансамбля. В настоящей работе выбран канонический ансамбль  $(N, V, T)$ . Кроме того, с учётом масштаба взаимодействий, присущего МПА, определены минимально допустимые размеры вычислительных ячеек.

В целом реализованная методика моделирования Монте-Карло с вычислением энергий по методу МПА позволяет проводить расчёты разнообразных свойств металла. Для сплавов она позволяет оценивать степень поверхностной сегрегации, получать характеристики поверхностных структур и профилей концентрации. Для этого оказывается достаточным только воспроизвести в предварительных расчётах упругие и вакансионные свойства чистых элементов с получением набора параметров, описывающих эти элементы в рамках метода МПА. Найденные таким образом параметры пригодны для моделирования и сплавов, и чистых металлов.

В частности, для меди и серебра проведена апробация методики при моделировании плавления соответственных однокомпонентных металлов. Статистическая оценка полученных микроструктур жидкого и кристаллического состояний показывает проявление в модели фазового перехода плавления. Также получено удовлетворительное совпадение с экспериментом при моделировании теплового эффекта плавления.

С целью апробации полученных параметров и комплекса программ, реализующих методику, проведено вычисление релаксации поверхности и поверхностной энергии меди и серебра:

$$\sigma = (E - NE_{\text{суб}}) / S_{\text{нов}}, \quad (2)$$

где первое слагаемое — это энергия ансамбля с поверхностью площадью  $S_{\text{нов}}$ , вычисляемая по методу МПА; второе слагаемое — энергия того же числа атомов  $N$  в объёме.

Моделирование этих поверхностных свойств даёт удовлетворительное количественное согласие с экспериментом (табл.1).



Структурные и энергетические характеристики чистых поверхностей, вычисленные с применением МПА и экспериментальные

Элемент	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>		Релаксация первого межслойного промежутка. пм	
	МПА	эксперимент	МПА	эксперимент
Cu	1240±200	1790	-5,0±2,0	-2,6
Ag	675±120	1240	-6,0±2,0	-3,8

В третьей главе содержатся результаты моделирования поверхностной сегрегации серебра как в традиционных для МПА твёрдых разбавленных растворах Cu(Ag), так и в более концентрированных (до 13 ат. % Ag), а также для расплавов. Необходимость таких расчётов вызвана тем, что спектроскопические эксперименты показывают на этих объектах высокую степень сегрегации Ag, но не дают полностью законченной микроскопической картины явления. В частности, ТПД эксперименты, выполненные для сплавов Cu-Ag с содержанием серебра 0,5; 1; 3; и 13 ат. % показывают, что в твёрдом поликристаллическом состоянии поверхностная концентрация достигает 60 ат. %, а в жидком снижается вдвое, всё же значительно превышая объёмную.

Результаты моделирования поверхности сплавов Cu-Ag различного состава (от 0,5 до 13 ат. % Ag) как в твёрдом состоянии, так и в жидком, показывают высокую степень поверхностной сегрегации серебра. Заполнение поверхности атомами Ag в твёрдом состоянии достигает более половины монослоя (60-70 ат. %). Для расплавов поверхностная концентрация Ag вдвое меньше (30-35 ат. %). Для монокристаллов наблюдается зависимость степени сегрегации от кристаллографического индекса поверхности: так, для сплава Cu-3 ат. % Ag поверхностная концентрация атомов Ag составляет 11 ат. % на грани (110)Cu, 25 ат. % на грани (100)Cu и 60 ат. % на грани (111)Cu. Полученные результаты находятся в количественном согласии с расчётами поверхностной концентрации серебра в сплавах таких же составов, выполненными на основе данных ТПД эксперимента (рис. 1).

Моделирование поверхностной сегрегации позволило также получить микроскопические картины поверхности сплавов. В результате можно выделить структуры, специфичные для твёрдого и жидкого состояния (рис. 2). В поверхности кристалла (111)

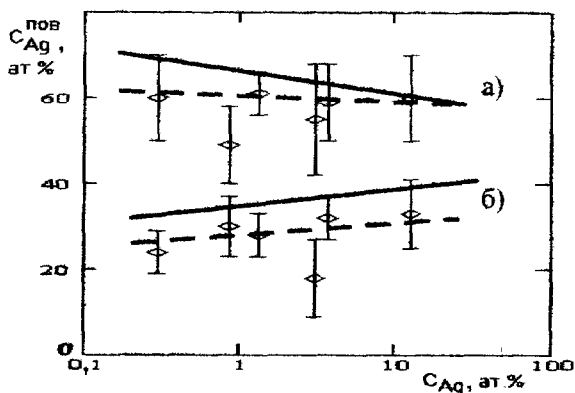


Рис.1. Поверхностная концентрация серебра в сплавах Cu-Ag в зависимости от объёмной концентрации  $C_{Ag}$  по данным ТПД экспериментов и моделирования: а- концентрация в твёрдом состоянии, б- в жидком; сплошные линии - модельная зависимость, пунктир - по данным ТПД

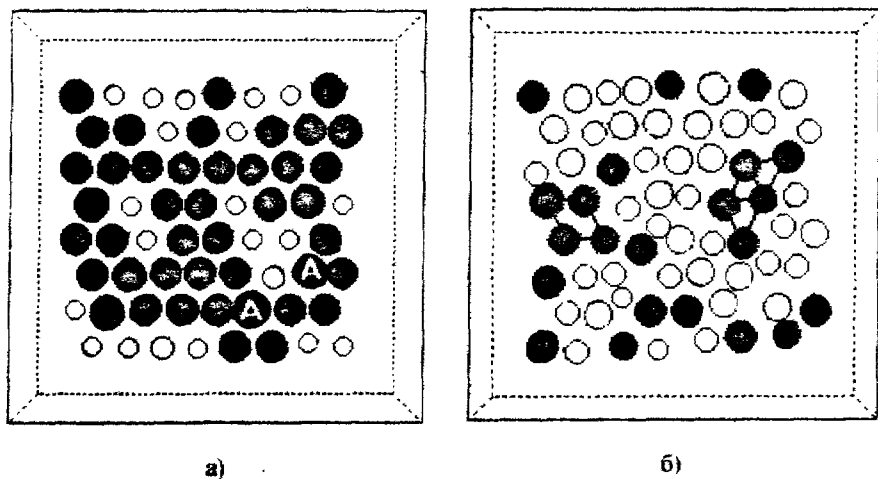
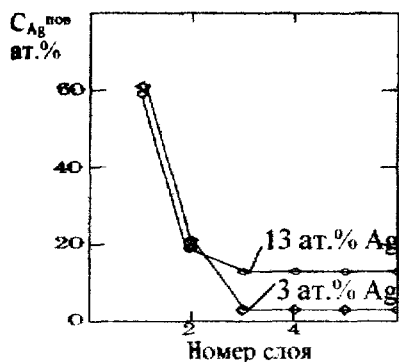


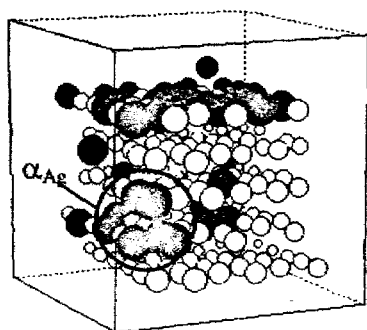
Рис. 2. Структура поверхности сплава Cu-3 ат.% Ag: а - поверхность (111)Cu при  $T=750$  К; б - расплав при  $T=1500$  К; адатомы обозначены "А"

Cu(Ag) серебро и медь группируются в отдельных поверхностных фазах; при этом атомы Ag образуют структуры  $p(1 \times 1)$ , а также наблюдается вытеснение отдельных атомов Ag в адсорбционные состояния, расположенные над первым монослоем поверхности. Для жидкого состояния характерна поверхность на основе меди, более гладкая, с сохранением фрагментов упорядоченной поверхностной фазы серебра  $p(1 \times 1)$ . Но значительная доля атомов Ag пребывает отдельно от других атомов серебра, т.е. в окружении атомов меди.

При анализе профилей концентрации обнаружено, что градиент концентрации практически исчезает, начиная с 3-го слоя (рис. 3 а). Это позволяет рассматривать нижележащие слои, как объём сплава, а профиль концентрации считать монотонным. При этом для более концентрированных растворов монотонность менее выражена, так как наблюдается объёмное расслоение на фазы, обогащённые Ag и Cu (рис. 3 б).



а)



б)

Рис.3. Профили концентрации сплавов системы (111)Cu-Ag при 750 К: а - объёмные составы указаны на поле графика; б - микроскопический профиль для сплава Cu-13 ат.% Ag

В четвёртой главе диссертации излагаются результаты, полученные при представлении олова в рамках метода МПА. При решении этой задачи выбрана нетрадиционная схема определения параметров. Это объясняется более сложной симметрией чистого

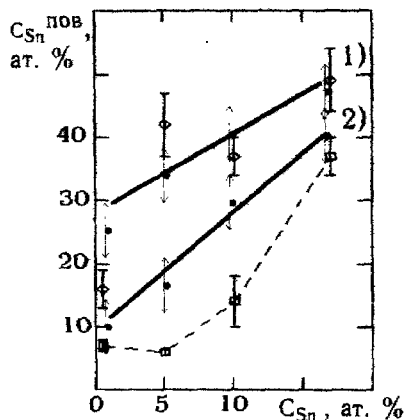
олова, чем у традиционных для МПА объектов — ГЦК металлов. Вместо достижения в расчётах точных значений упругих свойств самого олова, эти свойства воспроизводятся для сплава Ag—3,18 ат. % Sn. При этом параметры МПА для Ag берутся из расчётов в системе Cu(Ag), а параметры Sn определяются в ходе самой процедуры расчёта.

Представленное таким образом в методе МПА олово рассматривается далее при моделировании системы Fe — адслои Sn. Необходимые параметры МПА железа определяются традиционным для МПА способом. Для сплава Fe—Sn имеется надёжные дифракционные данные о структуре поверхностных фаз олова, образующихся при сегрегации Sn в этой системе. Проведённое моделирование поверхностных фаз показывает наличие всех трёх типов фаз, наблюдающихся в эксперименте ДЭНЭ по мере увеличения степени поверхностной сегрегации:  $c(2 \times 2)Sn$ ,  $p(1 \times 1)Sn$ ,  $p(2 \times 2)Sn$ . Моделирование даёт совпадение не только по типу поверхностных фаз, но и правильную зависимость типа фазы от поверхностной концентрации олова.

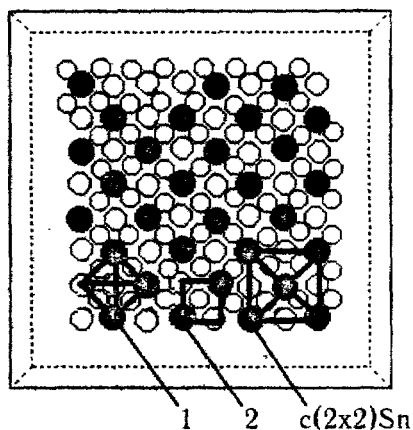
На основании полученных в этой главе результатов делается вывод о перспективности рассмотрения и других оловосодержащих сплавов, например, системы Cu—Sn, при моделировании по методике Монте-Карло + МПА.

Пятая, заключительная глава содержит результаты моделирования поверхности сплавов Cu(Sn) с определёнными в предыдущих главах параметрами МПА для Cu и Sn. Изучены сплавы с объёмным содержанием Sn от 0,5 до 17 ат. % как в твёрдом, так и в жидком состояниях. Во всех промоделированных составах наблюдается поверхностная сегрегация олова с достаточно высокой степенью (рис. 4а): например, для сплава Cu—17 ат. % Sn в монокристаллическом состоянии концентрация олова в первом слое составляет  $50 \pm 5$  ат. %. Однако, изменения концентрации охватывают большее число слоёв, чем в системе Cu—Ag. В упомянутом сплаве концентрация спадает до объёмного значения только в 5–6 слое. Тем не менее разброс значений в соседних слоях значителен, поскольку концентрация в нижележащем слое может быть выше. Поэтому полученные при моделировании профили концентрации олова могут быть охарактеризованы как слабоосциллирующие.

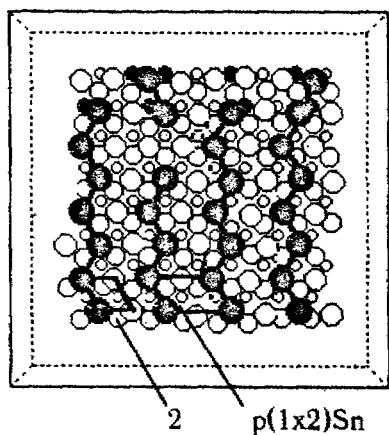
Для поверхности  $(100)Cu$  при упомянутом полумонослойном покрытии поверхности выявлено, что наиболее устойчива структура  $c(2 \times 2) Sn$ , а в поверхности  $(111)Cu$ , так же как и в жидком



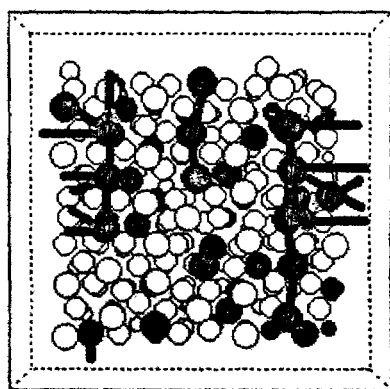
а)



б)



в)



г)

Рис. 4. Состав и структура поверхности в системе Cu-Sn:

- а – поверхностная концентрация Sn в зависимости от объёмной для монокристаллического (1) и жидкого состояний (2) по результатам моделирования (сплошные линии и точки) и ТПД (пунктир и пустые точки);  
 б – поверхность (100); в – поверхность (111) сплава Cu-17 ат. % Sn: 1–ГЦК ячейка, 2–элементарная ячейка поверхности;  
 г – структура поверхности расплава Cu-13 ат. % Sn

состоянии – структура  $p(1 \times 2) \text{ Sn}$  (рис.4 б,в). Геометрически обе поверхностные структуры можно считать эквивалентными, поскольку они отражают одновременную выгодность образования связей Sn–Sn и чередования атомов Cu и Sn. Осциллирующий профиль концентрации может быть объяснён в этих же терминах: чередование слоёв, обеднённых и обогащённых оловом; причём, в последних имеются связи Sn–Sn. Кроме того, возможно сочетание этих структур при меньших, чем половинное, покрытиях (рис. 4г).

В целом модельные результаты, полученные в этой системе, находятся в количественном согласии с расчётами поверхностной концентрации олова в сплавах таких же составов, выполненными на основе данных ТПД эксперимента и дополняют их новой информацией о структуре поверхностных фаз. В частности, высокое модельное значение концентрации олова во втором слое подтверждает высказывавшуюся ранее гипотезу о двуслойном характере сегрегации олова в сплавах Cu–Sn.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При моделировании поверхности сплавов Cu–Ag, Cu–Sn и Fe–Sn в температурном диапазоне, охватывающем как монокристаллическое, так и жидкое состояния, получены следующие модельные и теоретические результаты:

1. Разработана и программно реализована методика моделирования поверхности сплавов методом Монте-Карло с вычислением энергии межатомного взаимодействия по методу погруженного атома (МПА). Она дает информацию о составе и строении поверхностного слоя твердого и жидкого металла, а также о структуре приповерхностной области, например, о распределении атомов сегрегирующего элемента по глубине. Анализ микроскопических картин состояния поверхности исследованных сплавов позволяет определить структуру специфических поверхностных фаз, что в области жидкого состояния не позволяют сделать традиционные экспериментальные методы.

2. Методика апробирована при вычислении как поверхностных, так и объёмных свойств чистых материалов. В частности, показано, что в модели при плавлении металла наблюдается тепловой эффект, что выражается в скачкообразном изменении энергии межатомного взаимодействия; анализ изменения ближайшего атомного окружения, выполненный на основе сопоставления

функций радиального распределения атомов в монокристаллическом и жидком состояниях, показывает наличие и структурных изменений, характерных для фазового перехода плавления. Применительно к поверхности чистых металлов методика позволяет проводить вычисление избыточной поверхностной энергии и величины изменения первого межслойного промежутка. Полученные результаты для меди и серебра находятся в удовлетворительном согласии с данными других экспериментов.

3. Выбор и использование метода МПА для вычисления энергии межатомного взаимодействия позволили избежать априорных предположений о составе и структуре поверхности сплавов. В моделях получена зависимость степени сегрегации от объёмного фазового состояния сплава. Так, для системы Cu-Ag с содержанием серебра 0,5 до 13 ат.% установлено, что поверхностная концентрация Ag в твёрдом состоянии достигает максимума, равного 60 ат.% на грани (111)Cu, а в жидком снижается примерно вдвое. Анализ зависимости степени сегрегации от объёмной концентрации показывает небольшое снижение поверхностной концентрации при переходе к более концентрированным растворам в твёрдом состоянии и, наоборот, более быстрый рост её для жидкого состояния. Такая же по характеру зависимость степени сегрегации для жидкого состояния наблюдается и в системе Cu-Sn. В твёрдом состоянии также наблюдается рост поверхностной концентрации атомов олова при увеличении объёмного содержания Sn во всём исследованном диапазоне составов — от 0,5 до 17 ат.% Sn.

3. Выявлена значительная микронеоднородность поверхности сплавов Cu-Ag в твердом состоянии, которая выражается в поверхностном расслоении на фазу с преобладанием Cu и фазу, богатую Ag. При этом структура последней может быть описана как (1x1)Ag. В жидком состоянии ближайшее окружение поверхностных атомов Ag также соответствует такой структуре, но дополняется "поверхностным газом" из отдельных атомов серебра. Тенденция к расслоению сохраняется и для объёма. Хотя в целом в сплавах этой системы обнаруживается монотонный профиль концентрации, быстро спадающий в 2-3 слоях до объёмного значения, в объёме более концентрированных растворов (>10 ат.%) возможно выделение областей, похожих на  $\alpha$ -фазу Ag.

4. Показана возможность применения метода МПА для описания поверхности сплавов переходных металлов, содержащих олово, на примере моделирования последовательности поверхно-

стных фазовых переходов  $c(2 \times 2)Sn \rightarrow p(1 \times 1)Sn \rightarrow p(1 \times 1)Sn + p(2 \times 2)Sn$  в системе  $(100)Fe-Sn$  с воспроизведением не только всех трёх типов поверхностных структур, но и концентрационных диапазонов их существования. Способ определения параметров олова — из моделирования сплава замещения с одним из традиционных для МПА металлов — серебром, — позволил применять найденные параметры олова и в сочетании с другими переходными металлами, в частности, медью.

5. Изучены структуры поверхностных фаз олова в сплавах  $Cu-Sn$  как в твёрдом, так и в жидком состоянии, в широком интервале составов — от 0,5 до 17 ат. %  $Sn$  в объёме. Для поверхности с индексом  $(100)$  выявлено, что наиболее устойчива структура  $c(2 \times 2)Sn$ , а в поверхности  $(111)Cu$ , так же как и в жидком состоянии — структура  $p(1 \times 2)Sn$ ; обе поверхностные структуры примерно эквивалентны, поскольку отражают одновременную выгоду образования связей  $Sn-Sn$  и чередования атомов  $Cu$  и  $Sn$ ; возможно сочетание этих структур. Полученные результаты находятся в количественном согласии с расчётами поверхностной концентрации олова в сплавах таких же составов, выполненными на основе данных ТПД эксперимента и дополняют их информацией о структуре поверхностных фаз.

6. Исследование модельных профилей концентрации сплавов  $Cu-Sn$  подтверждает высказанную ранее гипотезу о двуслойном характере сегрегации олова. В частности, обнаружено немонотонное распределение атомов сегрегирующего элемента по глубине.

Полученная модельная информация о поверхностных фазах, их структуре, температурном и концентрационном диапазоне существования этих фаз и о распределений атомов по мере изменения расстояния от поверхности расширяет представления о характере явления поверхностной сегрегации, в значительной мере определяющем протекание многих гетерогенных процессов.

Представленные статистические модели поверхностного слоя сплавов позволяют сопоставить свойства поверхности металла в жидком и монокристаллическом состояниях. Выявленные характеристики поверхностной сегрегации компонентов  $Ag$  и  $Sn$  в сплавах на основе меди дают возможность прогнозирования свойств этих сплавов в широком диапазоне температур в зависимости от объёмного содержания компонентов.

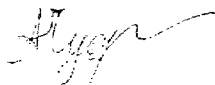


## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Десорбция компонентов аморфного металлического сплава при структурных и фазовых превращениях: Препринт / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, А.Е. Чудаков и др.—Челябинск: ЧГТУ, 1992.—40 с.
2. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности бинарных сплавов при протекании структурных и фазовых превращений: Препринт / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, А.Е. Чудаков и др.— Челябинск: ЧГТУ, 1993.—72 с.
3. 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, №5.—С. 598—599.
4. Влияние фазовых и структурных превращений в сплавах Fe—С на скорость десорбции частиц /Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов, А.Е. Чудаков и др. // Тез. докл. республ. научно-техн. конф. "Физико-химия металлических и оксидных расплавов", 21—22 сент.—Екатеринбург, 1993.—С. 62.
5. Привалова Т.П., Пастухов Д.В., Алексеева Т.О., Чудаков А.Е. Десорбция компонентов металлического сплава, стимулированная переходом из аморфного состояния в кристаллическое // Тез. Першої Української конф. "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем" Ч.2.—Львів, 12—16 жовтня 1993.—С. 66.
6. Морозов С.И., Чудаков А.Е., Пастухов Д.В. Применение ПЭВМ IBM PC для управления масс-спектрометрическим измерительным комплексом // Тез. докл. VIII Всеросс. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", 13—15 сент. 1994.—Челябинск: ЧГТУ, 1994.—Т.2—С. 63.
7. Particles' desorption from the surface of the amorphous metallic alloy during its crystallization / G.P. Vyatkin, T.P. Privalova, A.E. Chudakov, D.V. Pastukhov // The 9th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Aug.27—Sept.1, 1995.—Chicago, IL, USA, 1995.—P.164.
8. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Чудаков А.Е. Десорбция атомных частиц как отражение структурных превращений в аморфном металлическом сплаве // Тез. докл. российского семинара "Структурная наследственность в процессах

- сверхбыстрой закалки металлов", 26-28 сент.1995.-Ижевск, 1995.-С.71.
9. Поверхностные оксидные фазы при сегрегации бора и олова в металлических сплавах /Г.П. Вяткин, Т.О. Алексеева, Т.П. Привалова, С.И. Морозов, А.Е. Чудаков //Тез. докл. Всероссийской конф. "Химия твердого тела и новые материалы", 14-18 окт. 1996. -Екатеринбург, 1996.-Т.2, С. 24.
  10. Вяткин Г.П., Чудаков А.Е. Применение метода погруженного атома к исследованию поверхностной сегрегации // Тез. докл. 3-го Российского семинара "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов", 15-18 окт. 1996.-Курган, 1996.-С.73-74.
  11. Вяткин Г.П., Алексеева Т.О., Привалова Т.П., Чудаков А.Е. Поверхностная сегрегация и термическая десорбция серебра в сплавах Ag-Cu // Тез. докл. междунар. конф. Эвтектика IV, 24-26 июня 1997.-Днепропетровск, 1997.-С. 22.
  12. Particle desorption from the surface of the amorphous metallic alloy / G.P. Vyatkin, T.P. Privalova, A.E. Chudakov et al. // Journ. of Non-Cryst. Solids.-1996.-N 205-207.- P.563-566.
  13. Чудаков А.Е., Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Гельчинский Б.Р. Моделирование поверхностной сегрегации в двойных сплавах с применением метода погруженного атома: Препринт / Челябинск: ЧГТУ, 1997.-48 с.

Автор благодарен доктору физико-математических наук, профессору Л.И.Вороновой (Курганский гос. университет) за возможность использования программ визуализации; доктору физико-математических наук, профессору Б.Р.Гельчинскому (ЮУрГУ) за ценные консультации по вопросам моделирования и обсуждение результатов.



Издательство Южно-Уральского  
государственного университета

---

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 04.03.98. Формат  
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. печ.л. 0,93. Уч.-изд. л. 1.  
Тираж 90 экз. Заказ 97/120.

---

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