

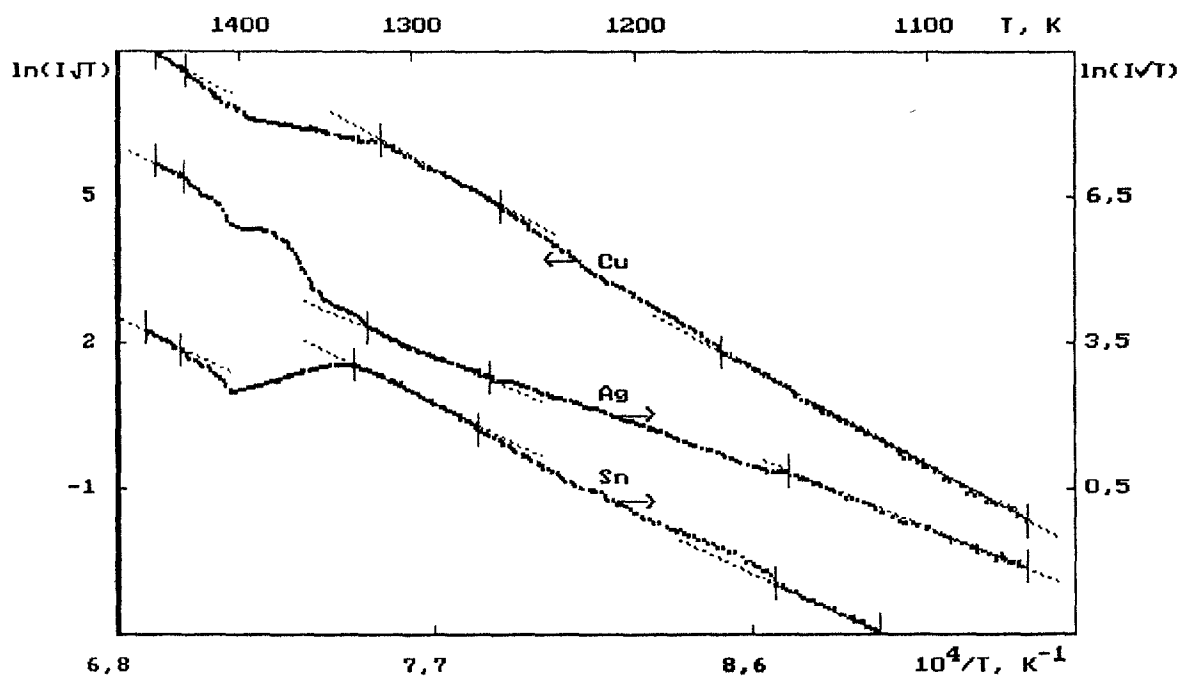
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ СПЛАВОВ Cu–Ag–Sn

Т.О. Алексеева, А.В. Гусев, С.И. Морозов, Т.П. Привалова

Проведено экспериментальное исследование совместной поверхностной сегрегации серебра и олова в трехкомпонентном разбавленном растворе на основе меди, содержащем по 0,5 ат.% Ag и 0,1 ат.% Sn.

Серебро и олово в разбавленных двойных растворах на основе меди проявляют высокую капиллярную активность и образуют специфические поверхностные фазы в кристаллическом и жидком состояниях металла [1–9]. В растворах Cu(Ag) [1–6], с объемной концентрацией 0,1...1,0 ат.% Ag, происходит расслоение поверхности на две фазы: одна на основе Cu, а другая на основе Ag. При этом степень заполнения поверхности серебром $\Theta_{Ag}=0,4$ и достигает 0,7 после поверхностного фазового перехода от структуры $(1 \times 1)Ag$ к $(9 \times 9)Ag$ при 750 К [4]. Эксперимент (ДЭНЭ, ОЭС [2,4], ТПД [5,6]) и моделирование [1,3,6] выявляют эти структуры и вытеснение атомов Ag в адсорбционные состояния. Атомы олова в поверхностном слое раствора Cu(Sn) образуют цепочечные структуры [9] и при концентрации 0,5 ат.% Sn в объеме заполнения поверхности достигает $\Theta_{Sn}=0,3...0,5$ по данным эксперимента ОЭС [7] и ТПД [8]. Цель данной работы – экспериментальное изучение совместной поверхностной сегрегации серебра и олова в трехкомпонентном разбавленном растворе на основе меди, содержащем по 0,5 ат.% Ag и 0,1 ат.% Sn.

Измерения потоков десорбции частиц проводили методом температурно-программируемой десорбции (ТПД), который позволяет анализировать химический состав поверхности двух- и трехкомпонентных металлических сплавов в поликристаллическом и жидком состояниях [5–6, 8, 11]. По ТПД спектрам оценили степени заполнения поверхности Θ [10] как относительные мольные концентрации компонентов. Для этого использовали отношения потоков термодесорбции атомов Cu, Ag и Sn в двух последовательных состояниях поверхности. Совместный анализ ТПД спектров этих частиц (см. рисунок) выявляет три состояния поверхности сплавов, каждому из которых соответствует линейный участок спектра с постоянной поверхностной концентрацией всех компонентов в данном температурном интервале.



ТПД спектры с поверхности сплава Cu–Ag–Sn

Низкотемпературные участки ТПД спектров (1070...1140 К) соответствуют малой скорости термодесорбции атомов, что не приводит к заметному уменьшению поверхностных концентраций. В этом первом состоянии поверхности поликристалла энергии активации десорбции компонентов сплава оказались близки к соответствующим значениям для чистых металлов. Это позволяет сделать вывод о ближайшем атомном окружении десорбирующихся частиц: их десорбция происходит с областей поверхности сплава, обогащенных данным компонентом, то есть из островковой поверхностной фазы.

В предликвидусной области температур (1270...1330 К) реализуется второе поверхностное состояние, при переходе к которому значительно уменьшается приращение скорости десорбции Ag при одновременном дополнительном росте потока десорбции атомов Cu и меньшем – для Sn. Причиной этого является уменьшение степени заполнения поверхности сплава фазой на основе Ag. Это позволяет заключить, что атомы серебра образуют преимущественно монослойные островки в отличие от фазы на основе олова и матрицы сплава – меди.

При плавлении металла наблюдаются значительные изменения скорости десорбции серебра и олова противоположного характера: рост для атомов Ag в 2,5 раза и снижение для Sn в 4 раза. Это свидетельствует о том, что поверхностная сегрегация Ag и Sn в разбавленных растворах на основе меди резко изменяется при переходе к жидкому состоянию, причем, островки поверхностной фазы содержащей олово, по-видимому, растворяются в объеме расплава. Кристаллизация металла сопровождается ростом скорости десорбции атомов Ag и Sn, но их изменения при охлаждении различны. Так, сравнительно узкий пик скорости десорбции Ag при кристаллизации обусловлен стимулированием поверхностной сегрегации серебра при протекании объемного фазового перехода [5] и сопровождается резким увеличением Θ_{Ag} , в том числе с заполнением адсорбционных надповерхностных состояний. А для поверхностной фазы на основе олова восстанавливается величина Θ_{Sn} до значения, соответствующего поликристаллу при его нагреве. Дальнейшее охлаждение металла, как и его нагрев в этом температурном интервале, практически не меняет Θ_{Sn} , что возможно в случае многослойных островков фазы содержащей олово.

Третье поверхностное состояние расплава ограничено надликвидусной областью температур (1430...1450 К). Она выбрана достаточно малой, чтобы при высокой скорости десорбции Ag и Sn обеспечить для разбавленных растворов получение в сериях ТПД спектров воспроизводимых результатов.

Расчет по результатам эксперимента степени заполнения поверхностными фазами выполнен с использованием отношений потоков десорбции каждого компонента сплава для трех состояний поверхности (см. таблицу).

Таблица

Отношения потоков десорбции $a_i^{(j,k)}$ частиц для различных фазовых состояний поверхности сплавов Cu–Ag–Sn, найденные из ТПД спектров при температурах $T_1=1200\text{K}$ ($a_i^{(1,2)}$) и $T_2=1400\text{K}$ ($a_i^{(2,3)}$)

Cu		Ag		Sn	
$a_1^{(1,2)}$	$a_1^{(2,3)}$	$a_2^{(1,2)}$	$a_2^{(2,3)}$	$a_4^{(1,2)}$	$a_4^{(2,3)}$
$0,8 \pm 0,05$	$1,1 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,05$	$0,7 \pm 0,05$	$4,1 \pm 0,1$

Этот предварительный расчет показал, что заполнение поверхности фазой серебра снижается от $\Theta_1=0,26\pm 0,05$ до $\Theta_2=0,10\pm 0,03$, а в жидком состоянии вновь достигает $\Theta_3=0,24\pm 0,05$. По-видимому, во втором состоянии поверхностная фаза серебра находится в равновесии только с приповерхностным слоем сплава, обедненным серебром вследствие его интенсивной сегрегации при непрерывной десорбции атомов Ag. В связи с этим для оценки доли поверхностных фаз провели второй расчет на основе параметров ТПД спектров для двух состояний поверхности: низкотемпературного поликристаллического (1) и жидкого (3). Результаты этих двух расчетов практически совпадают. В поликристаллическом состоянии примерно треть поверхности сплава заполнена атомами Ag и Sn ($\Theta_{Ag}=0,26$; $\Theta_{Sn}=0,10$), а в жидком состоянии поверхностная фаза серебра ($\Theta_{Ag}=0,24$) преобладает, так как заполнение поверхности оловом снижается до $\Theta=0,03$.

Информацию о структуре поверхностных фаз дает совокупность следующих экспериментальных данных: величины Θ для Ag и Sn, значения порядков десорбции $x=1$, а также характер изменений Θ при переходе от первого состояния поверхности ко второму и затем – к расплаву. Анализ этих результатов приводит к следующему заключению. Поверхностная фаза на основе Ag и в поликристаллическом, и в жидком состояниях, представляет собой плоские, практически монослойные островки, по-видимому, со структурой $p(1 \times 1)$, как и в двойных растворах Cu(Ag) [6]. Олово образует, по-видимому, трехмерную поверхностную фазу, для которой степень заполнения поверхности поликристалла $\Theta_1 \approx \Theta_2 = 0,10$ остается неизменной в широком температурном интервале (1070...1330 К). Эта поверхностная фаза на основе олова становится неустойчивой на поверхности расплава и вновь образуется при кристаллизации. Сравнение ТПД спектров атомов Sn и частиц SnO показало, что термодесорбция олова происходит в основном в виде SnO, то есть атомы Sn являются осколочными при ионизации частиц SnO электронным ударом. Наиболее вероятной поверхностной фазой на основе олова является его оксид SnO₂, который выделяется при кристаллизации металла вследствие уменьшения растворимости в нем примеси кислорода. С целью оценки толщины трехмерных островков оксида олова провели с помощью прибора РЭМ-100У рентгеновский микроанализ поверхности сплава после ТПД эксперимента. Он показал, что для исследуемого образца атомы Sn практически равномерно распределены вдоль поверхности. Это позволило заключить, что толщина островков SnO₂ не превышает 100 нм. Тот факт, что нагрев в ТПД эксперименте вплоть до плавления не приводит к уменьшению Θ_{Sn} , позволяет с учетом скорости десорбции олова оценить минимальную толщину островков: она составляет ≈ 10 нм. При переходе к расплаву вследствие увеличения растворимости примеси кислорода в металле островки SnO₂ растворяются в объеме сплава.

Таким образом, в разбавленных растворах на основе меди ТПД эксперимент показывает превышение в 10–30 раз поверхностных концентраций Ag и Sn над объемными как в твердом, так и в жидком состояниях сплава.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ-Урал № 01-03-96473 и № 01-03-96420.

Литература

1. Liu Y., Wynblatt P. Computer simulation of phase transitions associated with surface miscibility gaps // Surf. Sci. – 1990. – V.240. – P. 245–252.
2. Liu Y., Wynblatt P. On the existence of surface miscibility gaps in Cu-Ag alloys // Surf. Sci. Lett. – 1991. – V. 241. – P. L21–L24.
3. Treglia G., Legrand B., Eugene J., Aufray B., Cabane F. Surface segregation near the temperature of bulk phase separation: Incomplete wetting in Cu(Ag) alloys // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – № 11. – P. 5842–5854.
4. Eugene J., Aufray B., Cabane F. Equilibrium of segregation in Ag/Cu(111): kinetics and isotherms // Surf. Sci. – 1991. – V. 241. – № 1. – P. 1–5.
5. Вяткин Г.П., Привалова Т.П. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых переходах в металлах. – Челябинск: Изд-во ЧГТУ, 1996. – 276 с.
6. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Алексеева Т.О., Чудаков А.Е. // ДАН. – 1999, 364, № 1. – С. 72–74.
7. Hofmann S., Erlewein J. Determination of diffusion coefficient of foreign atoms in metals via surface segregation // Scripta Metall. – 1976. – V. 10. – P. 857–860.
8. 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.
9. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Чудаков А.Е. Поверхностные фазы олова в сплавах (100) Fe–Sn и Cu–Sn // ДАН. – 1998. – Т. 363. – № 2. – С. 198–200.
10. Вяткин Г.П., Морозов С.И., Привалова Т.П. Поверхностные фазовые переходы при сегрегации углерода и марганца в сплавах Fe–Mn–C // ДАН. – 1998. – Т. 359. – № 1. – С. 46–47.
11. Вяткин Г.П., Морозов С.И., Привалова Т.П., Алексеев А.О. Поверхностные фазы богатые марганцем в сплавах Fe_{82,7-x}Mn_xC_{17,3} (x = 0,3...1,0) // Расплавы. – 1999. – № 2. – С. 39–43.

Поступила в редакцию 7 мая 2003 г