

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.612:543.42:539.211

СЕГРЕГАЦИЯ ГАЛЛИЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Al–Ga
ПО ДАННЫМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. О. Г. Ашхотов^{a,b,*}, И. Б. Ашхотова^a, Т. Т. Магкоев^b

^aКабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

^bСеверо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова, Владикавказ, Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.05.2022 г.

После доработки 30.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Методом электронной оже-спектроскопии изучена поверхностная сегрегация галлия в разбавленных твердых растворах Al–Ga с объемными концентрациями 1.1, 2.4, 4.2, 7.4 мас. % Ga при температурах от комнатной до 573 К. Отмечается, что для всех изученных сплавов наблюдалась значительная сегрегация галлия. С использованием полученных значений поверхностной концентрации Ga построены зависимости энергии сегрегации от поверхностной концентрации атомов Ga при разных температурах.

Ключевые слова: раствор, поверхность, сегрегация, энергия, спектроскопия, электрон, концентрация, температура

DOI: 10.31857/S0044453723010041, **EDN:** BAVPYE

Сегрегационные процессы в бинарных и многокомпонентных металлических сплавах имеют большое значение для развития науки и современных технологических процессов, так как играют важную роль при формировании свойств материалов [1].

В этом плане весьма актуальными являются алюминий-галлиевые сплавы. Даже поверхностный обзор современных исследований, связанных с алюминиевыми сплавами, выявил совершенно неожиданные области, в которых их можно использовать.

В литературе отмечается [2], что незначительные добавки легирующих примесей к алюминию улучшают эксплуатационные характеристики сплавов, используемых в авиакосмической технике. Например, в [3] показано, что небольшие добавки галлия к алюминию используются для получения сплавов, хорошо поддающихся горячей обработке.

В [4] предлагается использовать галлий в качестве “клея” при создании неразъемных сталеалюминиевых блоков радиотехнического назначения. Для этого с целью предотвращения образования хрупких интерметаллидных соединений на поверхности раздела соединяемых материалов

авторы [4] использовали промежуточную вставку из галлия, который является своеобразным диффузионным барьером в виде твердого раствора Al–Ga между свариваемыми материалами.

Исследования металлических сплавов с участием галлия в широких температурных и концентрационных интервалах необходимы для разработки новых, высокоэффективных и экологически чистых источников водорода. В [5] разработан весьма эффективный способ для выработки водорода. Для этого авторы использовали сплав на 95% состоящий из алюминия, а на оставшиеся 5% из индия, олова и галлия. Последний является в этом сплаве критичным, так как присутствие галлия в сплаве предотвращает образование оксидной пленки в алюминии, что стимулирует генерацию водорода при контакте сплава с водой.

Позднее в [6] для получения водорода было предложено использовать наночастицы AlGa, получаемые методом лазерной абляции.

Из изложенного выше следует, что исследования сплавов Al–Ga являются актуальными и, поэтому целью настоящей работы является изучение поверхностного состава алюминия с малыми добавками галлия в пределах области гомогенных твердых растворов.

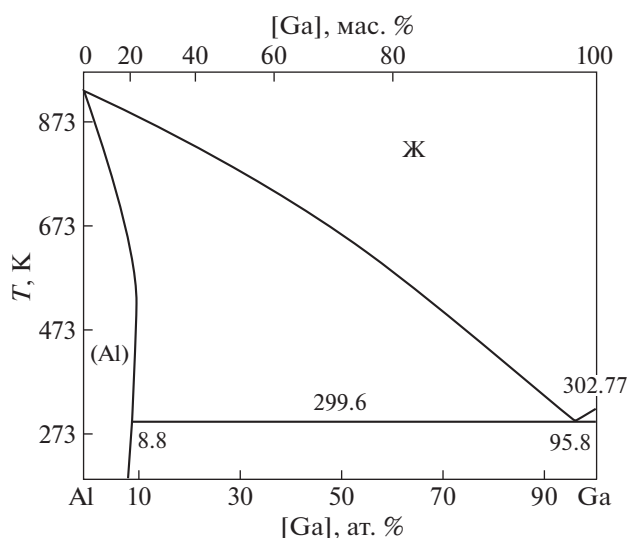


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы Al–Ga.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения поверхностного состава сплавов использовался метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Исследования проводились в металлической установке УСУ-4 в условиях вакуума не хуже 1.5×10^{-10} мм рт. ст., которая позволяла загружать образцы для исследования без разгерметизации рабочей камеры, проводить измерения при разных температурах [7]. Для возбуждения электрон-электронной эмиссии использовался пучок электронов диаметром 1 мм с энергией $E_p = 1800$ эВ с плотностью тока до 10 мкА/мм². Угол падения первичных электронов составлял 90° . Источник ионов аргона обеспечивал пучок диаметром 0.5 см при токе 1–10 мкА и энергии 600 эВ и использовался для очистки исследуемой поверхности. Все оже-спектры регистрировались в виде первой производной кривой энергетического распределения вторичной электронной эмиссии dN/dE .

В работе исследовались образцы, приготовленные сплавлением из алюминия и галлия марок А995 и Гл-000 в радиационной печи при 973 К под покровным флюсом (47.5% NaCl, 47.5% KCl, 5% NaF) с температурой плавления 880 К. Скорость подъема температуры при получении сплава составила 10 град/мин с выдержкой при максимальной температуре 60 мин. Составы приготовленных сплавов были определены весовым методом с погрешностью ± 0.2 мас. %. Образцы представляли собой полированные (паста ГОИ и алмазная паста АСМ12/1 ПВМХ) пластины 6×8 мм толщиной 1 мм.

Для оценки поверхностных концентраций ($x^{(\sigma)}$) использовали самые интенсивные пики, обусловленные оже-переходами Al – LVV – 68.0 эВ и Ga – LMM 55.1 эВ и уравнение, учитывающее матричные эффекты [8]. Каждое значение определено с точностью 5%.

В начале эксперимента поверхность образцов была покрыта углеродной пленкой. В процессе бомбардировки ионным пучком Ag^+ наблюдалось уменьшение углеродного покрытия, сопровождавшееся появлением и ростом интенсивности характерных оже-линий галлия и алюминия [9]. Степень очистки поверхности от загрязнений оценивалась по отношению амплитуд оже-линий углерода, галлия/алюминия.

На диаграмме равновесного состояния (рис. 1) видно, что предельная растворимость галлия в твердом алюминии при комнатной температуре составляет примерно 10%, при том, что растворимость алюминия в галлии незначительная [10]. Поэтому, кроме чистых Al и Ga в работе были исследованы поверхности четырех твердых сплавов Al–Ga с объемными концентрациями 1.1, 2.4, 4.2, 7.4 мас. % Ga. Измерения интенсивностей оже-линий Al и Ga проводили при температурах от комнатной до 573 К с шагом 50 град. Нагрев образца производился электронной бомбардировкой держателя, в который был помещен образец, а температура контролировалась платино-платинородиевой термопарой ПП-1. После выдержки образца при температуре эксперимента в течение 40–60 мин при скорости нагрева/охлаждения 1 К/мин, проводился оже-анализ исследуемой поверхности на присутствие загрязнений и, если последние отсутствовали (или были на минимальном уровне, определяемом чувствительностью спектрометра), регистрировались оже-спектры. Время записи одной политермы для заданного сплава составляло несколько часов.

За это время происходило загрязнение поверхности исследуемого образца вследствие адсорбции из остаточного газа, поэтому для удаления адсорбированных слоев практиковалась кратковременная ионная бомбардировка (“вспышка”) при температуре эксперимента. На рис. 2 приведены временные зависимости интенсивности оже-пиков Al и Ga при комнатной температуре, иллюстрирующие процесс выхода исследуемого образца на равновесное состояние после ионной бомбардировки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурные зависимости поверхностной концентрации галлия ($X_{Ga}^{(\sigma)}$) в равновесном состоянии приведены на рис. 3. Для всех изученных твердых сплавов политермы $X_{Ga}^{(\sigma)}(T)$ оказались ли-

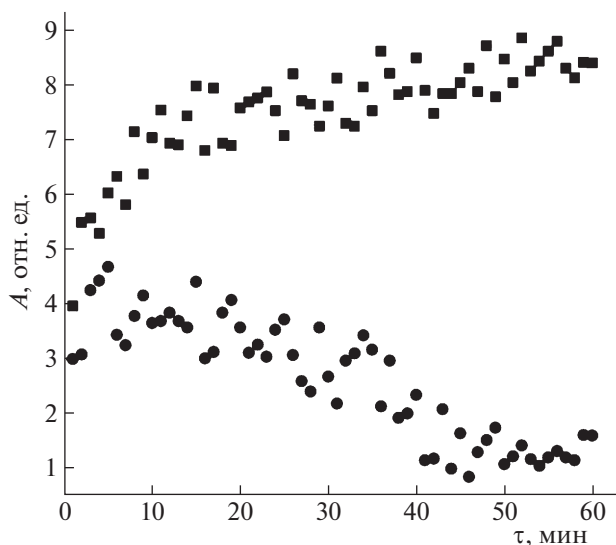


Рис. 2. Временные зависимости интенсивности ожепиков Al и Ga (A) для сплава Al–Ga (2.40 мас. % Ga) при комнатной температуре после ионной бомбардировки.

нейными с различными отрицательными температурными коэффициентами ($dx^{(\sigma)}/dT$) (таблица 1), причем с увеличением объемной концентрации галлия в сплаве $dx^{(\sigma)}/dT$ снижается практически до нуля.

Как следовало ожидать, Ga оказался поверхностно-активной добавкой к алюминию, что согласуется с основными критериями поверхностной активности компонентов в двойных сплавах [11]. Во всех рассмотренных сплавах выявлена значительная поверхностная сегрегация галлия.

Изотермы $X_{\text{Ga}}^{(\sigma)}$ для изученных твердых растворов Al–Ga при разных температурах представлены на рис. 4, из которого видно, что с ростом температуры образца $X_{\text{Ga}}^{(\sigma)}$ заметно снижается. Несмотря на это, результаты наших экспериментов выявили значительную поверхностную сегрегацию галлия для всех изученных сплавов.

Полученные данные можно использовать для расчета термодинамических параметров поверхности, например, избыточной молярной энергии Гиббса или, что то же самое, энергии сегрегации $\Delta G_{\text{сегр}}$, которая определяется как

$$\Delta G_{\text{сегр}} = \Delta H_{\text{сегр}} - T\Delta S_{\text{сегр}}, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{сегр}}$ и $\Delta S_{\text{сегр}}$ – энтальпия и энтропия сегрегации соответственно.

Для свободной поверхности твердого раствора концентрация примеси $X^{(\sigma)}$ на поверхности в состоянии равновесия связана с объемной концентрацией $X^{(v)}$ следующим выражением, которое

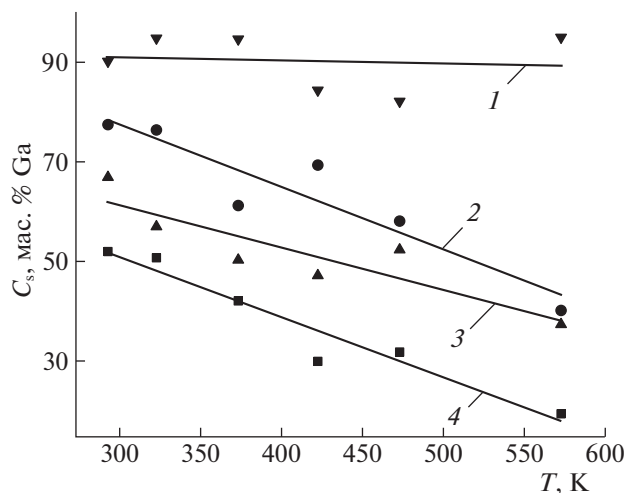


Рис. 3. Политермы поверхностной концентрации (C_s) галлия твердых сплавов Al–Ga: 1 – 7.4, 2 – 2.4, 3 – 4.2, 4 – 1.1 мас. % Ga.

используется в различных моделях, основанных на изотерме Ленгмюра–Маклина [12]

$$\frac{X^{(\sigma)}}{(1 - X^{(\sigma)})} = \frac{X^{(v)}}{(1 - X^{(v)})} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (2)$$

из которого можно получить

$$\Delta G_{\text{сегр}} = -RT \ln \left(\frac{X^{(\sigma)}(1 - X^{(v)})}{X^{(v)}(1 - X^{(\sigma)})} \right). \quad (3)$$

Результаты расчетов энергии сегрегации по уравнению (3) для четырех изученных образцов Al–Ga с разными объемными составами приведены на рис. 5 (точность 7%).

Отметим, что концентрационная зависимость энергии сегрегации при комнатной температуре практически не изменяется при среднем значении -10.8 кДж, а при 573 К с ростом концентрации Ga снижается до минимального значения -17.2 кДж. В обоих случаях значения $\Delta G_{\text{сегр}}$ отрицательные, что на изученном интервале объемных концентраций соответствует сегрегации раство-

Таблица 1. Температурные коэффициенты поверхностных концентраций сплавов Al–Ga

| X_{Ga} , мас. % | $dX_{\text{Ga}}^{(\sigma)}/dT$, град $^{-1}$ |
|--------------------------|---|
| 1.1 | 0.120 |
| 2.4 | 0.125 |
| 4.2 | 0.085 |
| 7.4 | 0.006 |

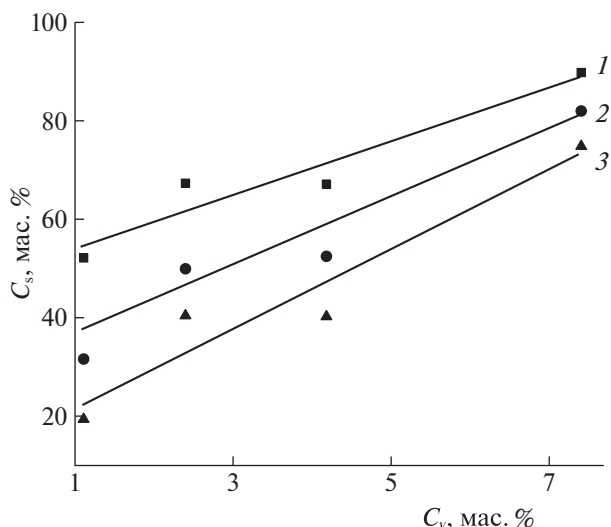


Рис. 4. Изотермы $X_{Ga}^{(\sigma)}$ для изученных твердых растворов Al–Ga: 1 – 293, 2 – 473, 3 – 573 К; C_s – поверхностная концентрация Ga, C_v – объемная концентрация Ga.

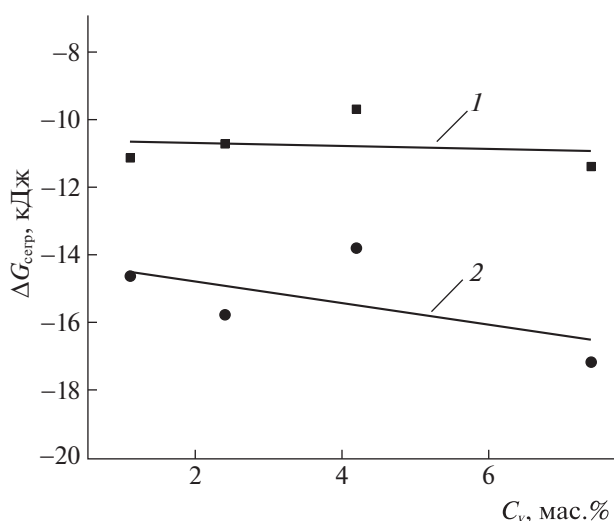


Рис. 5. Изотермы энергии сегрегации в зависимости от объемной концентрации Ga: 1 – 293, 2 – 573 К.

ренного вещества, то есть галлия. Согласно принципу минимума свободной (поверхностной) энергии [13], более энергетически выгодным является состояние с максимально возможным (по

модулю) значением энергии сегрегации при 573 К. Энергия сегрегации при 573 К с ростом объемного содержания Ga снижается, по-видимому, вследствие ослабления межатомных взаимодействий Al–Ga в поверхностном слое. Здесь следует принимать во внимание то обстоятельство, что электронная оже-спектроскопия дает, как правило, эффективные значения концентрации, усредненные по зондируемой области и по нескольким приповерхностным атомным слоям, в то время как модель предусматривает обогащение только одного внешнего монослоя.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (код научной темы FEFN-2021-0005) с использованием оборудования лаборатории физики адсорбционных явлений и лаборатории физики поверхности и катализа СОГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шебзухов А.А., Аихотов О.Г. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 9. С. 31.
2. Афанасьев В.К., Попова М.В., Самонь В.А. // Металлургия машиностроения. 2014. № 5. С. 21.
3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Высшая школа, 1976. 368 с.
4. Хохлова Ю.А., Федорчук В.Е., Хохлов М.А. // Автоматическая сварка. 2011. № 3. С. 19.
5. Woodall M.J., Jeffrey T.Z., Charles R.A. // Power Generation from Solid Aluminium. United States Patent Application. 2008.
6. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьско П.С., Камынина Д.А. // Информационные технологии и нанотехнологии. 2017. С. 247.
7. Аихотов О.Г., Аихотова И.Б., Алероев М.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 368.
8. Аихотов О.Г., Шебзухов А.А. // Поверхность. 1983. № 3. С. 64.
9. Davis L.E., Mc. Donald N.C., Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy // Physical Electronics Industries. Minnesota. 1976.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. 1996. Т. 1. С. 149.
11. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах М.: Металлургия, 1994. 440 с.
12. Ремпель С.В., Гусев А.И. // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 66.
13. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.