

ской плотности ГПС определяются спектрами поглощения и зеркального отражения, роль диффузного отражения в формировании спектров ОП невелика.

Преимущественный вклад в усиление ГКР света молекулами адсорбата дают сильные поля, возникающие вследствие индуцированного поверхностной шероховатостью возбуждения поверхностных плазмонов падающими фотонами. Металлические островки при этом являются "резонансными усилителями" для падающего и рассеянного излучений. Наибольшее усиление достигается при возбуждении экспериментальной системы *p*-поляризованным светом при больших углах падения. Применение возбуждения экспериментальной системы со стороны прозрачного субстрата, оптически более плотного в сравнении с воздухом, позволяет получить дополнительное усиление спектров вторичного излучения молекул, адсорбированных на шероховатой поверхности тонкой металлической пленки, вследствие улучшения условий возбуждения поверхностных плазмонов.

1. Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга, Т. Фуртака. М., 1984.
2. Schlegel V.L., Cotton T.M. // *Anal. Chem.* 1991. Vol. 63. P. 241.
3. Strekal N., German A., Gachko G. et al. // *J. Mol. Str.* 2001. Vol. 563-564. P. 183.
4. Стрекаль Н.Д., Гачко Г.А., Василюк Г.Т. и др. // *Наноструктурные материалы. Получение и свойства: Сб. докл. М., 2000. С. 66.*
5. Василюк Г.Т., Воронич В.Е., Герман А.Е. и др. // *Сборник докладов III Белорусского семинара по сканирующей зондовой микроскопии. Гродно, 1998. С. 28.*
6. Гачко Г.А., Герман А.Е., Василюк Г.Т. // *Низкоразмерные системы. М., 1999. С. 32.*
7. Feofanov A., Ianoul A., Kryukov E. et al. // *Anal. Chem.* 1997. Vol. 69. P. 3731.
8. Шкляревский И.Н., Корнеева Т.И. // *Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. № 5. С. 744.*

Поступила в редакцию 12.06.2001.

Андрей Евгеньевич Герман – преподаватель кафедры общей физики ГРГУ им. Я. Купалы.

УДК 541.423

К.И. ЧЕРВЯКОВСКИЙ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПОСТУПЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ПЛАЗМУ ДУГИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ИЗ КОРОЛЬКОВ СЕРЕБРА МАЛОЙ МАССЫ

The volatilization curves for some impurities from small-weight silver samples were obtained and explained. The influence of silver erosion rate on the curve form was established.

При спектральном анализе металлов, сплавов в электрической дуге и искре в поверхностных слоях пробы могут происходить значительные изменения их химического и фазового состава. Эрозию сопровождает сложный комплекс процессов окисления, испарения и диффузии. Итоговая скорость поступления компонентов сплава в плазму разряда, как и во всяком сложном процессе, состоящем из более простых последовательных стадий, определяется скоростью самой медленной стадии.

Попытки связать составы излучающего облака и исследуемого образца, а также выяснить, какой фактор определяет скорость поступления примеси, предпринимались неоднократно [1–9]. Однако полученные результаты и



выводы зачастую не совпадали и противоречили друг другу. Особенно это касается оценки значимости диффузии. Так, в ряде работ, где рассматривался механизм поступления составляющих из металлической пробы в разряд в дуге [4] и в искре [5, 6], главенствующая роль отводилась диффузии, причем интенсивность спектральных линий непосредственно связывалась с коэффициентом диффузии анализируемых элементов сплава. В работах [5, 7] влияние «третьих» элементов на результаты спектрального анализа сплавов рассматривалось как следствие двух процессов: избирательного окисления и изменения коэффициента диффузии. В других исследованиях [9, 10] не было установлено какой-либо заметной роли диффузионных процессов в поступлении материала пробы в излучающее облако.

Роль процессов окисления элементов на скорость их поступления в излучающее облако также недостаточно ясна. Так, теоретические предпосылки, положенные в основу исследований [1–3], в настоящее время являются в известной мере устаревшими. Предположение, что скорость поступления элементов в окисные пленки определяется степенью сродства элементов к кислороду – первыми окисляются элементы, обладающие самым большим сродством к кислороду (Al, Si и т. д.), а элементы с малым сродством (Cu, Ni и т. д.) должны накапливаться под окисными пленками, – оказалось не совсем верным. Теория и практика окисления металлов и сплавов свидетельствуют о том, что при высоких температурах скорость окисления металла не определяется только величиной отрицательной свободной энергии образования окисла ΔF или значением соответствующего термодинамического потенциала ΔG [11, 12]. Причина заключается в том, что во многих случаях скорость окисления определяется только реакциями на границах фаз и диффузионными процессами. Степень сродства элементов сплава к кислороду, как утверждается в [13], должна быть не менее некоторой определенной величины и часто не оказывает непосредственного влияния на кинетику окисления.

В перечисленных работах [1–9] исследования главным образом проводились на достаточно массивных образцах цветных металлов, служивших в дуге или искре одним из электродов. В то же время для анализа благородных металлов высокой чистоты в основном применяют так называемую глобульную дугу, т. е. дуговой разряд, горящий между расплавленной каплей металла или его окисла (обладающего металлической проводимостью) и противоэлектродом. Аналогичных же исследований для глобул благородных металлов крайне мало. К ним можно отнести исследования по разработке методики определения примесей в особо чистом серебре [13], серебре, золоте и их сплавах [14], аффинированной платине и палладии [15]. В работе [16] рассматривались особенности поступления примесей в разрядный промежуток при испарении платиновых металлов с анода графитовых электродов.

Следует отметить, что основная масса работ, посвященных изучению механизмов поступления компонентов сплава в плазму разряда, выполнена в 50–60-е гг. XX в. с использованием спектрографов. Эти работы были достаточно трудоемкими. Например, дискретные зависимости интенсивности спектральных линий от времени, так называемые кривые испарения элементов, получали путем регистрации спектров на ряд фотопластинок или киноплёнку.

В настоящее время в атомно-эмиссионном анализе широкое распространение получили приборы с фотоэлектрической регистрацией спектров, об-

ладающие более высокой чувствительностью, нежели спектрографы. Появилась возможность с помощью фотодиодных и ПЗС-линеек и матриц, соединенных с ПЭВМ непосредственно сразу после регистрации спектров, получать кривые испарения и детализировать их, уменьшая временной интервал до долей секунды.

В связи с этим большой практический интерес представляют расширение знания о механизме поступления примесей и разработка на основе новых и ранее полученных данных методик по определению примесей в чистых благородных металлах с помощью современных приборов.

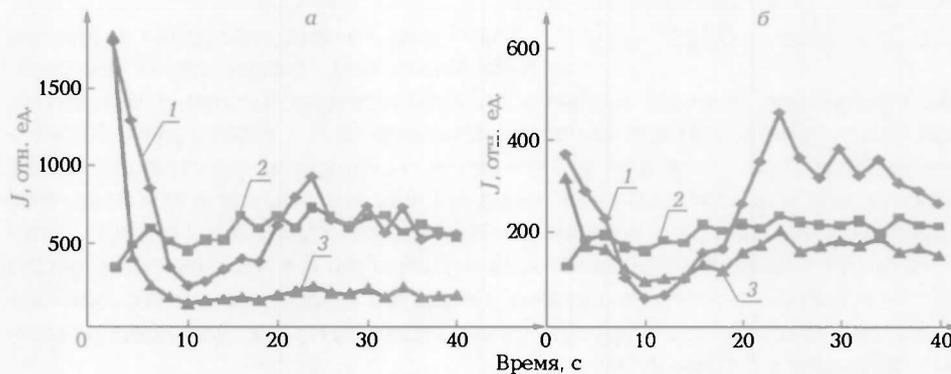


Рис. 1. Кривые испарения:

а) 1 – магния, 2 – серебра, 3 – кремния; б) 1 – олова, 2 – золота, 3 – железа из корольков серебра массой 69,2 мг

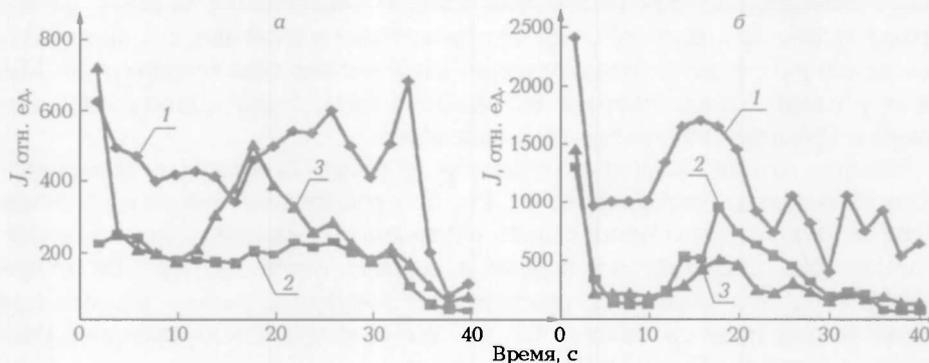


Рис. 2. Кривые испарения:

а) 1 – золота, 2 – серебра, 3 – железа; б) 1 – магния, 2 – олова, 3 – кремния из корольков серебра массой 30,4 мг

Нами было проведено исследование механизма поступления микропримесей (содержание не превышает 10^{-3} %) Si, Mg, Sn, Fe и Au из корольков серебра малой массы в течение первых секунд горения дуги переменного тока, поскольку при выполнении количественного анализа время регистрации спектра редко превышает минуту. Выбор данных примесей основан на том, что среди них есть как сильно окисляющиеся элементы Si, Mg, так и слабо окисляющийся Sn, а также Au – элемент практически не окисляющийся. В результате были получены кривые испарения данных примесей из корольков серебра массой 69,2 и 30,4 г за первые 40 с горения дуги (рис. 1, 2). Спектральные линии, по которым изучались кривые испарения, представлены в таблице.

В работе использовались следующие параметры регистрации: переменный ток силой 6 А, ширина щели спектрометра 50 мкм, расстояние между

угольными электродами 3 мм. Проба помещалась в кратер нижнего электрода глубиной 1 мм и диаметром 6 мм. Верхний электрод имел конусообразную форму.

Длины волн аналитических линий элементов	
Элемент	Длина волны, нм
Ag	257,574
Au	267,595
Fe	271,902
Mg	285,213
Si	288,158
Sn	283,999

Как видно из рис. 1 и 2, для всех спектральных линии примесей, кроме золота, наблюдается сначала спад их интенсивности, а затем увеличение. Причем для всех элементов, кроме олова, с уменьшением массы увеличение интенсивности усиливается.

Такой вид кривых испарения в данном случае может быть вызван двумя причинами: изменением условий возбуждения (температуры плазмы и концентрации электронов в ней) или концентрации примесей в плазме дуги. Колебания температуры дуги при практически постоянном расстоянии между электродами и постоянной силе тока в процессе опыта, как в нашем случае, могут быть вызваны поступлением в плазму дуги элементов с гораздо более низким потенциалом возбуждения, чем у серебра, и в количествах порядка 10^{-2} % и выше. Отсутствие таких элементов в исследуемом серебре свидетельствует о том, что в процессе опыта изменяется концентрация указанных примесей в плазме дуги.

Так как данное явление присуще только примесям, способным к окислению, можно предположить, что изменение их концентрации в плазме связано с изменениями процессов окисления и поступления окислов на поверхность серебра. В связи с тем что увеличение интенсивности спектральных линий наблюдается одновременно как у сильно окисляющихся Si, Mg, так и у слабо окисляющегося Sn, мы не можем связать данное явление только с эффектом избирательного окисления.

Большая разница в сродстве к кислороду между серебром и благородными примесями указывает на то, что при расплавлении серебра в атмосфере воздуха должно происходить внутреннее окисление этих примесей. Коэффициент диффузии кислорода в серебре равен $8,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с при 1000 °С [17]. Для сравнения: коэффициент диффузии олова в серебре при той же температуре составляет $4,1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, коэффициент самодиффузии серебра равен $2,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с [18].

Растворимость кислорода в жидком серебре 2 ат. % [11], что более чем достаточно для полного внутреннего окисления примесей, находящихся в слое, в который продиффундировал кислород, с незначительным изменением концентрации кислорода. Скорость химического взаимодействия в металлургических реакциях при высоких температурах обычно на несколько порядков превышает скорости таких процессов, как диффузия в жидких фазах, и в первом приближении можно предположить, что внутри расплавленной глобулы существует граница между окислами примесей и самими примесями. Эта граница будет смещаться в глубь глобулы с суммарной скоростью диффузии кислорода и примесей.

Результаты работы [13] указывают на то, что окислы примесей преимущественно выводятся на поверхность расплавленного образца вследствие их всплытия, а не диффузии. Скорость поступления окисляющихся примесей в плазму может быть связана с изменением скорости: а) внутреннего окисления (образования самих окислов), б) всплытия окислов, в) эрозии (испарения) образца. Рассмотрим более детально роль последнего фактора в

процессе формирования излучающего облака примесей, так как она наименее очевидна. Скорость поступления окислов на поверхность глобулы, а следовательно, и в плазму есть суммарная скорость их всплывания и эрозии образца. Кроме этого, процесс испарения основного металла влияет на кинетику его внутреннего окисления: чем выше скорость данного процесса, тем меньше время, необходимое для полного внутреннего окисления образца.

Так как во время испарения образца серебра в дуге переменного тока скорость его эрозии возрастает, мы предположили, что, возможно, появление усиления спектральных линий (увеличение концентрации окисляющихся примесей в плазме) связано с данным явлением.

Исходя из сказанного, можно предположить, что существование определенной вероятности изменения начальной скорости эрозии будет влиять на вид кривых испарения следующим образом: с ростом скорости эффект усиления спектральных линий может проявляться более отчетливо, а с падением – менее. Изменять начальную скорость эрозии можно либо изменяя силу тока дуги, либо начальную массу королька. Чем больше сила тока, тем больше скорость эрозии. В случае с массой, наоборот, чем выше начальная масса, тем меньше скорость эрозии при прочих равных условиях.

Результаты приведенных опытов с корольками различной массы частично подтвердили выдвинутое предположение. Дополнительно мы провели опыты с изменением силы тока при постоянной начальной массе королька. Корольки массой 70,0 мг сжигали при силе тока 4 и 8 А. Кривые испарения на примере олова, кремния и магния представлены на рис. 3.

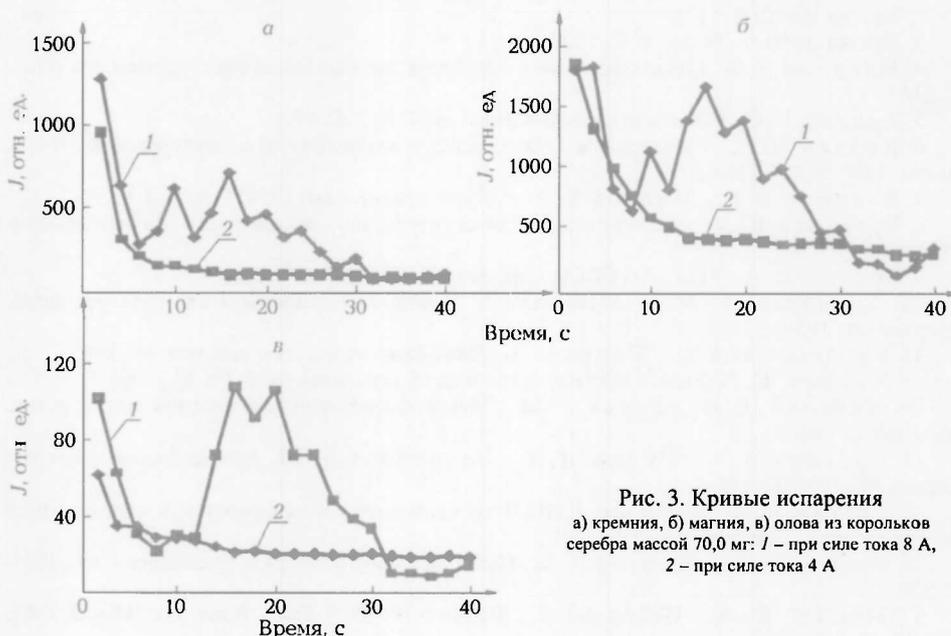


Рис. 3. Кривые испарения
 а) кремния, б) магния, в) олова из корольков
 серебра массой 70,0 мг: 1 – при силе тока 8 А,
 2 – при силе тока 4 А

Как видим, с уменьшением силы тока с 8 до 4 А увеличение интенсивности не наблюдается, тогда как увеличение силы тока до 8 А не только приводит к данному явлению, но и усиливает его для магния и кремния. Необходимо отметить и тот факт, что с увеличением силы тока (уменьшением массы образца) сокращается промежуток времени после начала горения ду-

ги, когда появляется повторное увеличение интенсивности спектральных линий, а значит, и увеличение концентрации элементов в плазме.

Таким образом, выдвинутое предположение о влиянии скорости эрозии на вид кривых испарения элементов, способных к окислению, подтвердилось.

Важно выяснить фактор, определяющий скорость поступления золота, которое в данных условиях не окисляется. Так как скорость испарения золота меньше скорости испарения серебра (на это указывает как различие в давлении пара, так и в теплоте сублимации), можно предположить, что концентрация золота в поверхностном слое будет больше, чем внутри глобулы. Это должно привести к диффузии золота внутрь глобулы. Однако и в этом случае влияние на скорость поступления примеси в плазму дуги будет оказывать эрозия серебра.

Если скорость эрозии недостаточно велика и концентрационный избыток атомов примеси золота в поверхностных слоях нивелируется в результате диффузионных процессов, должен наблюдаться эффект концентрирования золота в серебре. В противном случае примесь поступает в плазму вместе с основой, несмотря на то, что скорость ее испарения меньше.

Как видно из рис. 1, 2, золото поступает в плазму дуги вместе с серебром, и, следовательно, его концентрация в дуге соответствует концентрации в корольке. В то же время концентрация примесей, способных к окислению, в плазме дуги в процессе опыта меняется и не соответствует концентрации данных примесей в корольке серебра.

1. Филимонов Л. Н. // Зав. лаб. 1949. Т. 15. № 8. С. 919.
2. Там же. № 10. С. 1178.
3. Там же. 1950. Т. 16. № 10. С. 1200.
4. Макулов Н. А. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов. М., 1961. С. 246.
5. Куделя Е. С. // Автоматическая сварка. 1954. № 2. С. 66.
6. Куделя Е. С. // Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии: В 2 т. Львов, 1958. Т. 2. С. 238.
7. Налимов В. В., Ионова К. И. // Журн. аналит. хим. 1954. Т. 9. № 2. С. 76.
8. Буравлев Ю. М. Влияние структуры на результаты спектрального анализа сплавов. М., 1963.
9. Грикит И. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1962. Т. 26. № 7. С. 887.
10. Буравлев Ю. М. // Материалы II Уральского совещания по спектроскопии. Свердловск, 1959. С. 10.
11. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., 1965.
12. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: В 2 ч. М., 1963. Ч. 2.
13. Харапай В. П., Гусев Г. М. Спектральный анализ в цветной металлургии. М., 1960. С. 308.
14. Куранов А. А., Рукша Н. П., Свиридова М. М. Анализ благородных металлов. М., 1959. С. 139.
15. Гутько А. Д., Щурова Е. И. Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. Красноярск, 1960. С. 91.
16. Гутько А. Д., Щурова Е. И. Спектроскопия. Методы и приложения. М., 1969. С. 270.
17. Mizikar E. A., Grace K. E., Parlee N. D. // Trans. Amer. Soc. Metals. 1963. Vol. 56. № 1. P. 101.
18. Leak V. G., Swalin R. A. // Trans. Metallurg. Soc. AIME. 1964. Vol. 230. № 3. P. 426.

Поступила в редакцию 12.10.2001.

Климентий Иванович Червяковский – аспирант кафедры физики и спектроскопии. Научные руководители – доктор физико-математических наук, профессор А. П. Зажогин, доктор физико-математических наук, профессор Е. С. Воропай.