

Таким образом, в данной работе показано, что фосфаты калия и натрия позволяют значительно уменьшить размеры зоны распределения тяжелых металлов и тем самым повысить в несколько раз интенсивность линий в спектрах при высыхании капли раствора, нанесенного на высохшую каплю фосфата щелочного металла. С увеличением растворимости фосфата щелочного металла растет скорость реакции осаждения фосфата тяжелого металла и уменьшается размер зоны. Размеры зон для исследуемых тяжелых элементов зависят и определяются растворимостью ортофосфатов металлов в ряду: железо > цинк > медь.

Использование ортофосфатов калия для увеличения интенсивности линий анализируемых тяжелых металлов в спектрах высохших капель является перспективным направлением для разработки высокочувствительных методик количественного анализа растворов биологических образцов методом лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии со сдвоенными лазерными импульсами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курец Н. И. Роль дисбаланса химических элементов в формировании хронической патологии у детей // Медицинские новости. 2006. № 2. С. 7–17.
2. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л. С. Микроэлементозы человека. М., 1991.
3. Скальный А. В., Рудаков И. А. Биоэлементы в медицине. М., 2004.
4. Скальный А. В. Микроэлементозы человека (диагностика и лечение). М., 1999.
5. Лихачев С. А., Нечипуренко Н. И., Пашковская И. Д., Булойчик Ж. И. Микро- и макроэлементы крови у больных с острой ишемией головного мозга при макроангиопатии // Актуальные проблемы неврологии и нейрохирургии. 2009. Вып. 12. С. 233–239.
6. Нечипуренко Н. И., Верес А. И., Василевская Л. А., Пашковская И. Д. Содержание микроэлементов в крови и состоянии кожной микрогемодинамики у пациентов с дисциркуляторной энцефалопатией при использовании мексидола в комплексном лечении // Неврология и нейрохирургия в Беларуси. 2011. № 3(11). С. 98–108.
7. Гладких Э. А., Полякова Е. В., Шуваева О. В., Бейзель Н. Ф. Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с возбуждением спектров в дуге постоянного тока для оценки средних уровней содержания макро- и микроэлементов в волосах человека // Микроэлементы в медицине. 2003. № 4. С. 20–24.
8. Скальный А. В. Референтные значения концентрации химических элементов в волосах, полученные методом ИСП-АЭС (АНО «Центр биотехнологической медицины») // Микроэлементы в медицине. 2003. № 4. С. 55–56.
9. Bass D. A., Hickok D., Qyig D., Urek K. Trace elements in hair: factors determining accuracy, precision and reliability – statistical data included // Med. Rev. 2001. № 6. P. 472–481.
10. Ермалицкая К. Ф., Зажогин А. П., Воропай Е. С. Определение содержания микроэлементов в волосах с помощью атомно-эмиссионного спектрального анализа: материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Технологии обеспечения здоровья». Ярославль, 2008. С. 250–255.
11. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, 1990.
12. Чинь Нгок Хоанг (Вьетнам), Патапович М. П., Фам Уиен Тхи (Вьетнам), Пашковская И. Д., Булойчик Ж. И., Зажогин А. П. Влияние физико-химических свойств фосфатов калия на распределение катионов Са, Mg и Al в высохших каплях альбумина методом локальной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2012. № 3. С. 12–15.
13. Патапович М. П., Чинь Нгок Хоанг (Вьетнам), Булойчик Ж. И., Зажогин А. П. Влияние физико-химических свойств солей алюминия, введенных в пористые тела, на интенсивность его линий в спектрах при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на пробу // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2011. № 1. С. 17–21.
14. Алексеев В. И. Количественный анализ. М., 1972. С. 65–118.
15. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев, 1987. С. 649–685.

Поступила в редакцию 29.02.13.

Мария Петровна Патапович – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – А. П. Зажогин.

Чинь Нгок Хоанг – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – А. П. Зажогин.

Ирина Дмитриевна Пашковская – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Республиканского научно-практического центра неврологии и нейрохирургии.

Лэ Тхи Ким Ань – студентка 5-го курса физического факультета.

Жанна Игнатьевна Булойчик – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической оптики.

Анатолий Павлович Зажогин – доктор физико-математических наук, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии.

УДК 539:669.6

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ОЛОВО – КАДМИЙ

Представлены результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевших сплавов Sn – (20+40) мас. % Cd. Средняя скорость охлаждения жидкой фазы $\approx 5 \cdot 10^5$ К/с. При исследовании микроструктуры использованы растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и рентгеноспектральный микроанализ. В переохлажденном и пересыщенном жидком растворе происходит спиновидальный распад. Затем в областях, обогащенных Sn и Cd, происходит кристаллизация. Быстрозатвердевшие фольги состоят из твердых растворов олова и кадмия. Частицы кадмия распределены в фольге неоднородно, твердые фазы имеют микрокристаллическую структуру. Средние размеры зерен олова и кадмия равны 0,8 и 0,9 мкм соответственно. Определены удельные поверхности межфазных границ и границ зерен в кристаллических фазах. В быстрозатвердевших фольгах наблюдаются текстуры (100) Sn и (0001) Cd.

Ключевые слова: сплавы олово – кадмий; быстрое затвердевание; спиновальный распад; удельная поверхность; микрокристаллическая структура; текстура.

The results of investigation of microstructure of rapidly solidified Sn – (20÷40) weight % Cd are presented. Average cooling speed of liquid phase is $\approx 5 \cdot 10^5$ K/s. The microstructure was been investigated with scanning electron microscope, roentgenography analysis and roentgenspectral microanalysis. The undercooled and supersaturated Sn – Cd liquid solution has spinodal decomposition. Then crystallization are performed in Sn-rich and Cd-rich regions. The rapidly solidified foils are consisted from solid tin and cadmium solutions. Cadmium particles are distributed unhomogeneously in foil. Solid solutions have microcrystalline structure. Average sizes of tin and cadmium grains are equalled to 0,8 μm and 0,9 μm correspondingly. Specific surfaces of interface boundary and grain boundary in crystalline were been determined. The foils have textures (100) Sn and (0001) Cd.

Key words: tin – cadmium alloys; rapid solidification; spinodal decomposition; specific surface; microcrystalline structure; texture.

В последнее десятилетие активно ведутся исследования структуры, физических свойств, стабильности легкоплавких сплавов на основе олова, индия, висмута и др. При этом особый интерес вызывают работы, связанные с получением сплавов высокоскоростным затвердеванием, относящимся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [1–5]. При охлаждении расплава со скоростями выше 10^5 K/c формируется структура, существенно отличающаяся от получаемой при использовании традиционных методов синтеза и термической обработки. Широкое применение в промышленности находят сплавы олова и особенно эвтектические сплавы, формирование структуры которых при высокоскоростном затвердевании изучено недостаточно [6–8]. В связи с этим исследование зеренной структуры и фазового состава сплавов системы олово – кадмий, полученных при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава, является актуальным.

Методика эксперимента

Сплавы системы олово – кадмий получены сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99 %, в кварцевых ампулах. Концентрация C кадмия в сплавах составляла 20, 25, 32 и 40 мас. % Cd. Сплав, содержащий 32 мас. % Cd, является эвтектическим. Фольга получена кристаллизацией капли расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности кристаллизатора 15 м/с. Толщина исследуемой фольги составляла 40÷80 мкм. Скорость охлаждения расплава при затвердевании в соответствии с расчетом [9] равнялась $\approx 5 \cdot 10^5$ K/c. Для исследования микроstructures использовался растровый электронный микроскоп LEO 1455 VP с приставкой для фазового анализа HKL CHANNEL 5. Параметры микроstructures определялись с помощью метода случайных секущих [10]. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур. Полюсная плотность рассчитывалась по методу Харриса [11].

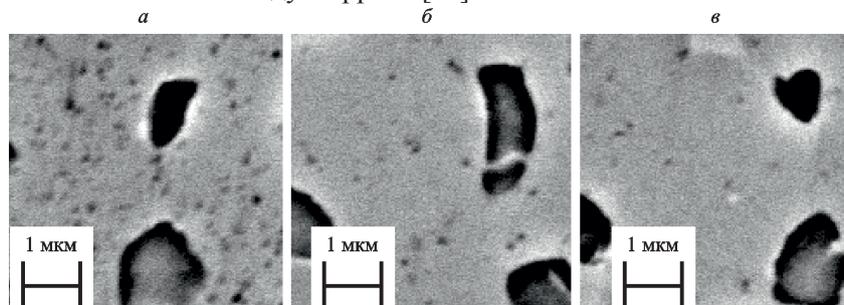


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава Sn – 25 мас. % Cd: *a* – слой фольги вблизи поверхности *A*, *б* – середина фольги, *в* – слой фольги вблизи поверхности *B*

Результаты и их обсуждение

Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплавов системы олово – кадмий, содержащих 20÷40 мас. % Cd, имеет одинаковый вид. Ее изображение на поперечном сечении фольги сплава Sn – 25 мас. % Cd иллюстрирует рис. 1. На нем видны выделения крупных и дисперсных частиц кадмия. Крупные частицы имеют неравноосную форму с плоскими или вогнутыми границами; размер колеблется от 0,3 до 5 мкм. Дисперсные частицы – равноосной формы, их размер менее 0,3 мкм. В слое фольги, прилегающем поверхностью *A* к кристаллизатору (рис. 1 *a*), плотность сечений дисперсных частиц N значительно больше, чем в средней части (рис. 1 *б*) и слое, прилегающем к свободной поверхности *B* фольги (рис. 1 *в*). График зависимости N от расстояния x до поверхности фольги *A* приведен на рис. 2. Удельная поверхность межфазной границы $S_{\text{мфг}}(x)$ монотонно уменьшается с ростом x . Объемная доля кадмия V_{Cd} практически не зависит от x . Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных исследуемых сплавов. В табл. 1 приведены значение параметра микроstructures V_{Cd} , интервалы изменения N и $S_{\text{мфг}}$; максимальное и минимальное значения параметров относятся к слоям, прилегающим соответственно к поверхностям *A* и *B* фольги.

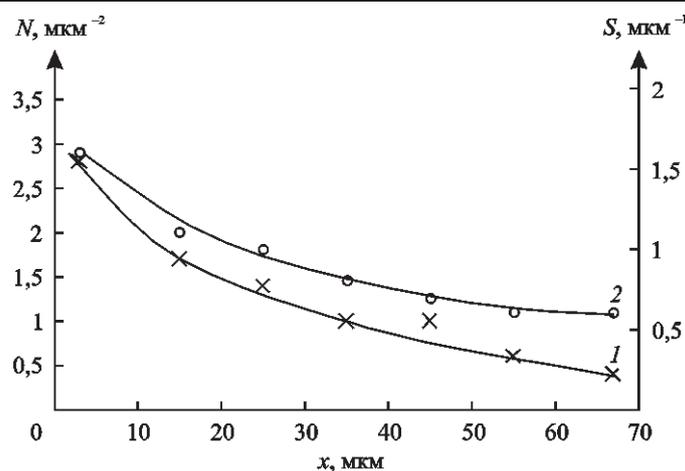


Рис. 2. Графики зависимостей N (1) и S (2) от расстояния до поверхности A фольги быстрозатвердевшего сплава Sn – 25 мас. % Cd

Таблица 1

Параметры микроструктуры фольги быстрозатвердевших сплавов системы олово – кадмий

C_{Cd} , мас. %	V_{Cd}	$S_{МФГ}$, $мкм^{-1}$	N , $мкм^{-2}$
20	0,11	1,6...0,6	2,7...0,4
25	0,13	1,5...0,6	2,6...0,4
32	0,16	1,5...0,8	2,3...0,3
40	0,21	1,5...0,9	1,7...0,2

Образование крупных частиц целесообразно связать с процессом кристаллизации. При охлаждении ниже эвтектической температуры расплав находится в неустойчивом состоянии, так как он является жидким раствором, переохлажденным и пересыщенным обоими компонентами одновременно [12]. Сверхбыстрое охлаждение олова вызывает степень переохлаждения ≈ 100 К [9]. Жидкая фаза в этом случае может оказаться в состоянии, находящемся под спинодалью, для которого вторая производная свободной энергии по концентрации компонента отрицательна, и распад пересыщенного жидкого раствора происходит по спинодальному механизму, для протекания которого, в отличие от механизма образования и роста зародышей, не требуется энергии активации [6–8]. В результате происходит расщепление пересыщенного жидкого раствора на две жидкие фазы, одна из которых обогащена оловом L^{Sn} , а вторая – кадмием L^{Cd} . В них из-за высокой степени переохлаждения происходит формирование микрокристаллической структуры, состоящей из твердых растворов олова и кадмия.

Скорость охлаждения расплава и степень его переохлаждения уменьшаются при перемещении фронта кристаллизации из-за выделения тепла при фазовом превращении, что обуславливает более высокую концентрацию кадмия в твердом растворе олова в слое, прилегающем к поверхности A , по сравнению со слоем вблизи поверхности B . Последующий распад раствора олова приводит к неоднородному распределению дисперсных частиц кадмия размером менее 0,3 мкм.

Зеренная структура сплава Sn – 32 мас. % Cd представлена на рис. 3. Высокоугловые границы обеих фаз выделены темными линиями. Число сечений зерен на одном сечении олова достигает двух десятков, а кадмия – в несколько раз меньше. Методом случайных секущих определены средние размеры зерна олова $d^{Sn} = 0,89$ мкм и кадмия $d^{Cd} = 0,77$ мкм. Соседние зерна в выделениях каждой фазы разориентированы на разные углы.

Текстура фаз в быстрозатвердевшей фольге исследована с помощью обратных полюсных фигур. Значения полюсных плотностей дифракционных линий олова и кадмия приведены в табл. 2 и 3. Наибольшим значением полюсных плотностей характеризуются дифракционные линии 200 олова и 0002 кадмия, что указывает на формирование текстуры (100) олова и (0001) кадмия. Доля объема зерен с указанными ориентировками составляет не менее 65 % объема олова и 58 % объема кадмия для слоя фольги, прилегающей к поверхности A . Следует отметить, что текстуры олова и кадмия быстрозатвердевших сплавов совпадают с текстурами фольги чистых олова и кадмия [13, 14], так как их формирование обусловлено преимущественным ростом кристаллитов, у которых плотноупакованные плоскости (100) олова и (0001) кадмия расположены перпендикулярно направлению теплоотвода.

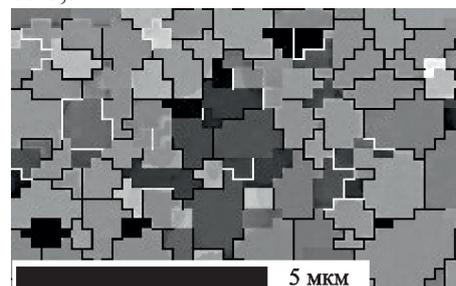


Рис. 3. Зеренная структура фольги быстрозатвердевшего сплава Sn – 32 мас. % Cd

Полюсные плотности дифракционных линий твердого раствора олова

Дифракционные линии	C_{Sn} , мас. %			
	20	25	32	40
200	4,9	4,8	5,2	4,1
101	0,0	0,0	0,0	0,0
220	0,6	0,6	0,4	0,5
211	0,2	0,2	0,3	0,7
301	0,0	0,2	0,0	0,2
112	0,3	0,3	0,1	0,5

Таблица 3

Полюсные плотности дифракционных линий твердого раствора кадмия

Дифракционные линии	C_{Cd} , мас. %			
	20	25	32	40
0002	7,5	6,3	6,4	4,6
$10\bar{1}0$	0,3	1,1	0,5	0,9
$10\bar{1}1$	0,1	0,3	0,9	1,1
$10\bar{1}2$	0,0	0,0	0,1	0,2
$10\bar{1}3$	0,0	0,0	0,0	0,0
$11\bar{2}0$	0,0	0,3	0,1	0,9
$11\bar{2}2$	0,0	0,0	0,0	0,1
$20\bar{2}1$	0,0	0,0	0,0	0,2

* * *

Быстрозатвердевшие сплавы системы олово – кадмий, содержащие 20÷40 мас. % Cd, являются двухфазными, состоят из твердых растворов олова и кадмия. Выделения кадмия распределены неоднородно в оловянной матрице в направлении перемещения фронта кристаллизации. В выделениях олова и кадмия образуются микрокристаллическая структура и текстуры (100) олова и (0001) кадмия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Kamal M., El-Belivi A.-B. The effect of rapid solidification on structure, decomposition behavior, electrical and mechanical properties of the Sn – Cd binary alloys // J. of materials science: materials in electronics. 2004. Vol. 15. P. 211–217.
2. Aboshiasha N. F., Nazeer A. A., Fouda A. S. Electrochemical and Mechanical Behavior of Sn – Zn Lead Free Solders // J. Mater Environ. Sci. 2002. Vol. 3. № 3. P. 452–460.
3. Lin D. C., Srivatsan T. S., Wang G.-X., Kovacevic R. Microstructural development in rapidly cooled eutectic Sn – 3,5 % Ag solder reinforced with copper powder // Powder Technology. 2006. Vol. 166. P. 38–46.
4. Шепелевич В. Г., Ван Ц. Структура, микротвердость и стабильность быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Zn – Bi // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 393–397.
5. Шепелевич В. Г., Ван Ц. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг бинарных сплавов индия // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 2. С. 213–217.
6. Данилов Д. А., Галенко П. К. Диаграмма морфологической устойчивости при кристаллизации бинарного сплава // Вестн. Удмуртского ун-та. Сер. Физика. Химия. 2008. Вып. 1. С. 88–99.
7. Калашников Е. В. Термодинамически неустойчивые состояния в эвтектических системах // Журнал технической физики. 1997. Т. 67. № 4. С. 7–12.
8. Афлятунова Д. Д., Кривелев М. Д. Неустойчивость фазовых границ при спиновальном распаде в жидкой фазе в условиях конвекции // Вестн. Удмуртского ун-та. Сер. Физика. Химия. 2011. Вып. 1. С. 24–30.
9. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., 1982.
10. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М., 1977.
11. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М., 1977.
12. Таран Ю. М., Мазур В. И. Структура эвтектических сплавов. М., 1978.
13. Шепелевич В. Г., Гусакова О. В. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг системы Sn – Zn // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 4. С. 560–565.
14. Шепелевич В. Г., Лозенко В. В. Структура и физические свойства сплавов на основе цинка и кадмия, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 1. С. 20–26.

Поступила в редакцию 25.04.13.

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела.