

суспензий также изменяется незначительно. Можно полагать, что стабилизирующее действие эмульсогена заключается в образовании прочных адсорбционных слоев на поверхности частиц диоксида кремния, связывании за счет снижения поверхностного натяжения части дисперсионной среды и образовании вокруг частицы защитной сольватной оболочки. При этом агрегативная устойчивость системы повышается, седиментация частиц диоксида кремния не происходит, суспензия стабильна в течение длительного времени (более 100 сут).

Цистеин также оказывает стабилизирующее действие, хотя и в меньшей степени, чем эмульсоген (рисунок 3, кривая 2).

При более высоком значении pH (11,0) повышение агрегативной и седиментационной устойчивости суспензий наблюдается только в присутствии эмульсогена (рисунок 4, кривая 1). Суспензия стабильна более 50 сут.

Таким образом, на основании сопоставления степени повышения агрегативной (седиментационной) устойчивости суспензий ультрадисперсного диоксида кремния (аэросила) в присутствии

исследуемых ПАВ показано, что эффективность стабилизирующего действия ПАВ определяется прежде всего их природой. ПАВ оказывают также влияние на реологические свойства (вязкость) суспензий. Наиболее сильно выраженное стабилизирующее действие оказывают такие неионогенные ПАВ, как высокомолекулярный полиоксипропилен и эмульсоген. Преимуществом последнего является сохранение исходной вязкости суспензий и возможность повышения концентрации диоксида кремния в суспензии.

Основным фактором, определяющим высокую агрегативную устойчивость суспензии аэросила в присутствии эмульсогена, является стерический фактор отталкивания насыщенных адсорбционных слоев ПАВ на дисперсных частицах диоксида кремния.

Проведенные испытания суспензий аэросила на операции ХМП кремниевых пластин показали, что суспензия, содержащая в качестве стабилизирующего ПАВ, выбранный на основании проведенных исследований эмульсоген, позволяет получить более высокое качество поверхности полированных пластин.

УДК 669.018.57 – 034.75/76

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Bi – 9 ат. % Sb ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ярмолович В.А., Гусакова С.В., Прокошин В.И., Шепелевич В.Г.

*Белорусский государственный университет
Минск, Республика Беларусь*

Сплавы на основе системы вимут-сурьма, содержащие 8 – 15 ат.% Sb, относятся к термически-электрическим материалам, из которых изготавливается ветвь n-типа [1]. При малых и средних скоростях охлаждения расплава вышеуказанных материалов происходит дендритная ликвация, вызывающая неоднородное распределение компонентов, что ухудшает термоэлектрические параметры сплавов [2]. В ряде работ [3] в качестве р- ветви термоэлемента предлагается использовать сплавы системы висмут-сурьма, дополнительно легированные оловом. В последние десятилетия активно развиваются методы получения материалов при сверхбыстрых скоростях охлаждения (10^5 К/с и выше), существенно влияющих на структуру, в том числе на распределение компонентов и фаз в сплавах [4]. В связи с этим в работе представлены результаты исследования фазового состава и зеренной структуры быстрозатвердевших сплавов системы Bi – 9 ат. % -Sb – X ат. % Sn, в которых концентрация олова достигает 2,4 ат. %.

Тройные сплавы Bi – 9 ат. % - Sb – X ат. % Sn получены сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Фольги сплавов получены высокоскоростной кристаллизацией тонкого слоя

расплава на внутренней полированной поверхности быстровращающегося медного цилиндра. Длина фольг достигала 10 см, а ширина – 10 мм. При исследовании структуры использовались фольги толщиной 30 – 80 мкм. Скорость охлаждения расплава $\approx 5 \cdot 10^5$ К/с. Исследование микроструктуры сплавов проведено с использованием растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Определение параметров микроструктуры выполнено методом случайных секущих. Исследование распределения элементов получено с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Рентгеноструктурный анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур. Полюсные плотности рассчитывались по методу Харриса.

На рисунке 1 представлены изображение микроструктуры и распределение висмута и сурьмы вдоль заданной линии сканирования для фольг и массивных образцов сплава Bi – 9 ат. % -Sb.

Изображение микроструктуры получено в отраженных электронах, поэтому темные области соответствуют большему содержанию сурьмы, а светлые висмута. Локальный анализ состава в темных и светлых областях массивного образца показал, что концентрация сурьмы из-

меняется от 3 до 20 ат.%. В быстрозатвердевших фольгах распределение сурьмы однородно в пределах погрешности измерения концентрации с помощью рентгеноспектрально микроанализа и составляет $9,0 \pm 0,5$ ат%.

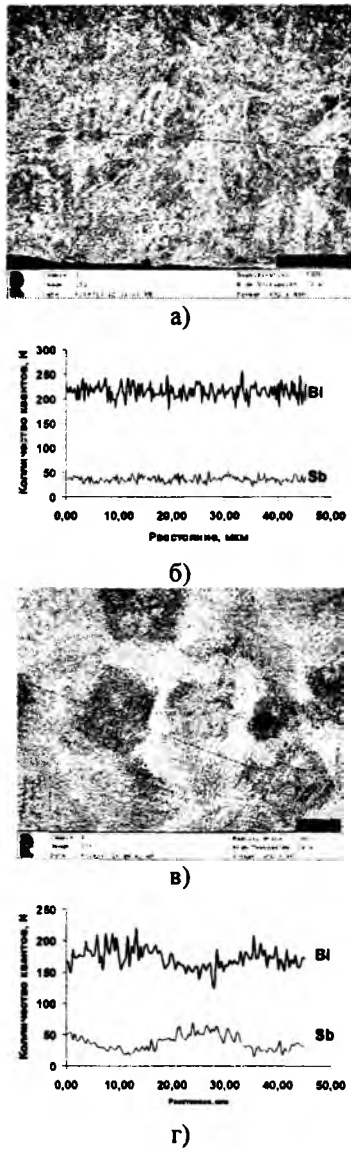


Рисунок 1 – Микроструктура фольг (а) и массивных образцов (б) и распределение Bi и Sb вдоль заданной линии сканирования для фольг (в) и массивных образцов (г) сплава Bi – 9 ат. % -Sb

Рентгеноструктурным анализом тройных сплавов Bi – 9 ат. % -Sb – X ат. % Sn, содержащих 0,2 – 0,4 ат. % Sb обнаружены дифракционные линии $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}4)$, $(11\bar{2}0)$ и др. твердого раствора висмут – сурьма и 220, 211, и 301 олова.

Выделения олова в быстрозатвердевших фольгах сплавов имеют преимущественно равноосную форму. Их распределение по размерным группам приведено на рисунке 2. Наибольшее число частиц олова приходится на размер-

ную группу 0,11–0,22 мкм для сплавов, содержащих 0,2 и 0,8 ат. % Sn, и на размерную группу 0,22–0,33 мкм для, содержащего 2,4 ат. % Sn.

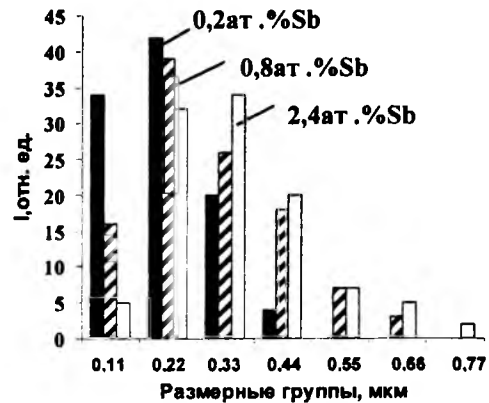


Рисунок 2 – Распределение максимальных хорд сечений частиц олова по размерным группам сплавов, содержащих: 0,2, 0,8 и 2,4 ат. % Sn

Зависимость объемной доли V_{Sn} и среднего размера d_{Sn} а также удельной поверхности S межфазной границы твердый раствор висмут-сурьма/олово представлены в таблице 1. С увеличением концентрации олова в тройных сплавах Bi – 9 ат. % -Sb – X ат. % Sn происходит монотонное увеличение указанных параметров.

Таблица 1 – Значения V_{Sn} , d_{Sn} и S в фольгах сплавов Bi – 9 ат. % -Sb – X ат. % Sn

Концентрация олова, ат. %	V_{Sn}	d_{Sn} мкм	S , мкм^{-1}
0,2	0,29	0,13	0,15
0,4	0,60	0,18	0,19
0,8	1,4	0,22	0,30
1,2	2,0	0,27	0,38
2,4	3,6	0,30	0,68

В быстрозатвердевших фольгах двойного и тройных сплавов формируется микро кристаллическая структура. Средний размер зерна не превышает 10 мкм и уменьшается с увеличением концентрации олова. Исследована текстура в слое А, прилегающем к кристаллизатору, и в слое В, примыкающем к противоположной поверхности фольги. В слое А наблюдается четкая текстура $(10\bar{1}2)$; все зерна ориентированы плоскостями $\{10\bar{1}2\}$ параллельно поверхности фольги. При перемещении фронта кристаллизации происходит ослабление текстуры. В слое В, кроме ослабленной текстуры $(10\bar{1}2)$ наблюдается текстура $(10\bar{1}0)$. Формирование текстуры в фольгах обусловлено ориентацией ковалентных связей твердого раствора относительно направления теплового потока. Увеличение содержание олова в фольгах до 2,4 ат. % приводит к подавлению текстуры.

В зернах быстрозатвердевших фольг исследуемых сплавов наблюдаются микродвойники. Так в сплаве Bi – 9 ат. % -Sb – 0,2 ат. % Sn, длина двойников достигает 10 мкм, а ширина – 0,4 мкм. Расстояние между двойниками, находящимися в одном зерне, равно примерно 1 мкм. Образование двойников целесообразно связать с действием температурных напряжений, возникающих при сверхбыстрых охлаждениях сплавов.

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплава Bi – 9 ат. % Sb имеют однородное распределение компонентов. В фольгах тройных сплавов Bi – 9 ат. % -Sb – X ат. % Sn образуются дисперсные частицы олова, размер которых на превышает 1 мкм. С увеличением концентрации олова в тройных сплавах объемная доля и средний размер частиц олова, а также удельная поверхность межфазной границы увеличиваются. Фольги имеют микрокристаллическую структуру

и текстуру (10 $\bar{1}$ 2) твердого раствора висмут – сурьма.

1. Шепелевич, В.Г. Взаимосвязь структуры и физических свойств сплавов висмут-сурьма / В.Г. Шепелевич, Э.Е. Гречанников // Мозырь. УО МГПУ им. И.П.Шемякина, 2007. – 127 с.
2. Шепелевич, В.Г. Влияние гомогенизации на кинетические свойства сплавов висмут-сурьма / В.Г. Шепелевич // Неорганические материалы. – 1986. – Т.22, №3. – С.378-381.
3. Hor, Y.S. / Y.S. Hor, R.J. Cava // J. of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol.479. – P. 368-371.
4. Васильев, В.А. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, В.С. Митин, И.Н. Пашков, М.М. Серов, А.А. Скуридин, А.А. Лукин, В.Б. Яковлев / Под ред. В.С. Митина. – М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.