

УДК (620.17+620.18):669.76

А. В. Демидчик

канд. физ.-мат. наук, доц., зав. каф. общей и теоретической физики
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина
e-mail: otf@brsu.brest.by

СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$, ПОЛУЧЕННЫХ СПИННИНГОВАНИЕМ

Полученные в результате сверхбыстрой закалки фольги сплава $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ имеют неустойчивую микрокристаллическую структуру, образование которой связано со значительным переохлаждением жидкой фазы в процессе кристаллизации. Распределение компонентов в исходной фольге однородное. Средний размер зерна исходных фольг составляет около 10 мкм, среднее значение удельной поверхности межзеренных границ – около 290 м^{-1} . Отжиг фольг приводит к увеличению среднего размера зерна и уменьшению удельной поверхности межзеренных границ в зависимости от температуры отжига и его продолжительности. Распределение компонентов в отожженной фольге однородное.

Введение

Своеобразное изменение энергетического спектра сплавов висмута с сурьмой в зависимости от состава обуславливает немонотонное изменение ряда физических характеристик.

Перестройка зонной структуры сопровождается переходами полуметалл-полупроводник и полупроводник-полуметалл: области до 6 ат. % Sb и свыше 23 ат. % Sb являются полуметаллическими, область 7...22 ат. % Sb – полупроводниковой с максимальным энергетическим зазором вблизи состава $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$.

Бинарные сплавы с большим содержанием висмута находят применение в каскадах твердотельных охладителей, а также в различных миниатюрных измерительных устройствах. Монокристаллы указанных сплавов склонны к образованию дендритной структуры, которая ухудшает термоэлектрические свойства материала. Поли- и монокристаллы, полученные литьем сплавов, обладают низкой механической прочностью и характеризуются неоднородным распределением компонентов. Один из путей устранения указанных недостатков – увеличение скорости кристаллизации сплава, что достигается сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы. Закалка позволяет получать материалы в виде фольг с более мелкозернистой структурой, а также может привести к однородному распределению компонентов в готовом материале, что в свою очередь ведет к увеличению прочностных характеристик и улучшению термоэлектрических свойств.

В данной работе изучалось влияние сверхбыстрой закалки на формирование структуры в фольгах сплава $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$. Для этого проводились рентгеноспектральный, рентгеноструктурный и металлографический анализы.

Методика получения и измерения

Объект исследования – фольги сплава $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$, полученные спиннингованием: затвердевание расплава осуществлялось на внешней отполированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Толщина фольг составляла от 5 до 50 мкм, исследованию подвергались лишь фольги толщиной от 15 до 30 мкм.

Исследование структуры фольг проводилось на растровом электронном микроскопе, микроанализ – при помощи рентгеновского микроанализатора. Исследование морфологии поверхности сплавов осуществлялось с обеих сторон фольги. Компонентный анализ по глубине осуществлялся на изломе фольги.

Травление шлифов осуществлялось раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Полюсные плотности дифракционных линий $10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $11\bar{2}0$, $10\bar{1}5$, $20\bar{2}0$, $20\bar{2}2$, $10\bar{1}7$, $20\bar{2}5$, $21\bar{3}0$, $12\bar{3}2$ и 0009 рассчитывались по методу Харриса. При расчете среднего размера зерна применялся метод секущих.

Изотермический отжиг проводился при температурах 100, 120, 140, 160, 180 и 220 °С в течение 30 минут и 1 часа.

Результаты работы и их обсуждение

Морфология поверхности исходных образцов. Микроанализ фольг исследуемого сплава показал, что в процессе сверхбыстрого охлаждения образуется химически однородная структура, причем речь идет как о распределении компонентов по обеим поверхностям, так и по глубине (излому) фольги.

На рисунке 1 приведено распределение легирующих компонентов для поверхности фольги, образуемой при контакте с воздухом. Аналогичный результат получен и для гладкой поверхности, образуемой при контакте с диском-кристаллизатором.

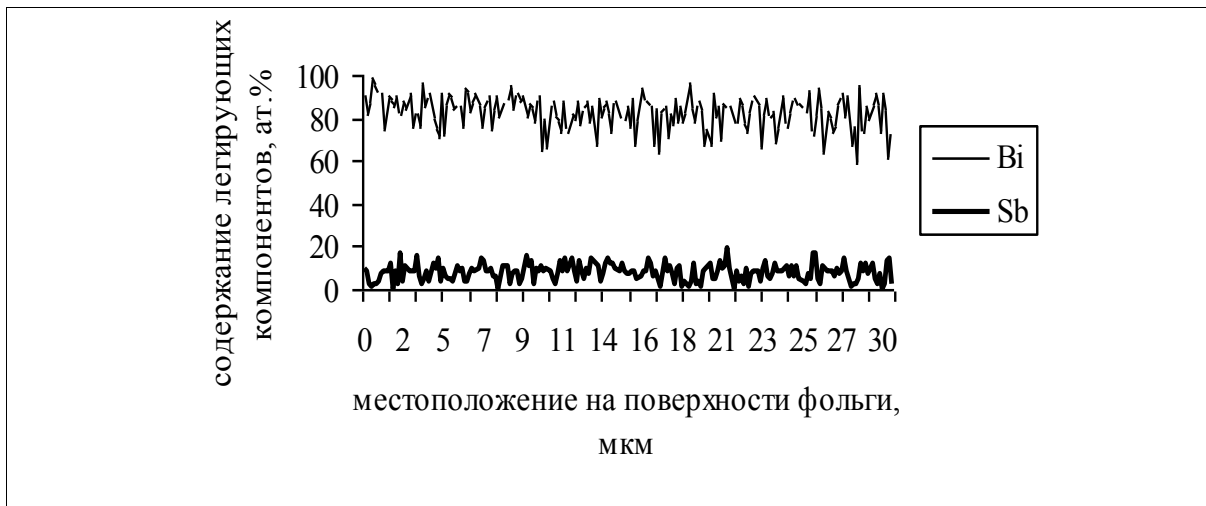
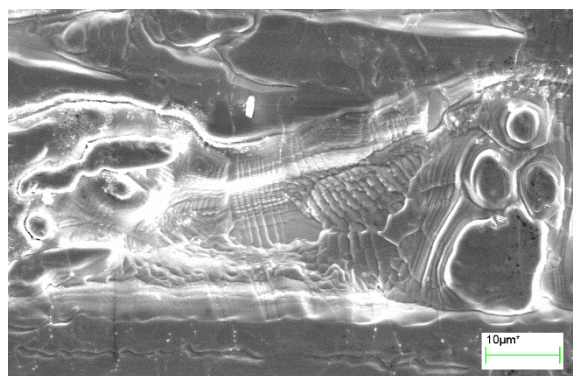


Рисунок 1. – Распределение висмута и сурьмы по шероховатой поверхности фольги сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

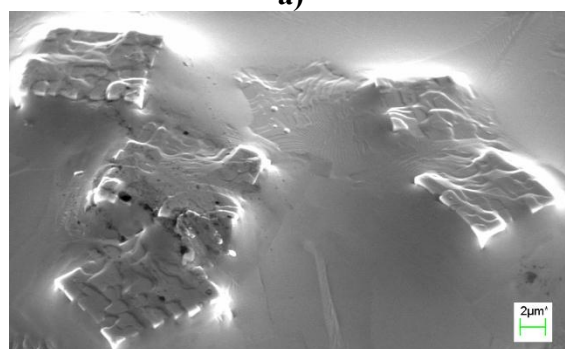
Морфология поверхностей фольги такова: поверхность фольги, образующаяся со стороны медного цилиндра при кристаллизации капли расплава, является гладкой. Данная поверхность может содержать впадины (рисунок 2а), которые образуются, по-видимому, из-за попадания воздуха между кристаллизатором и расплавом.

Противоположная ей поверхность фольги (шероховатая), образующаяся в контакте с атмосферой, может содержать выступы, в некоторых местах с огранкой правильной формы (рисунок 2б), которые представляют собой выход кристаллитов на поверхность.

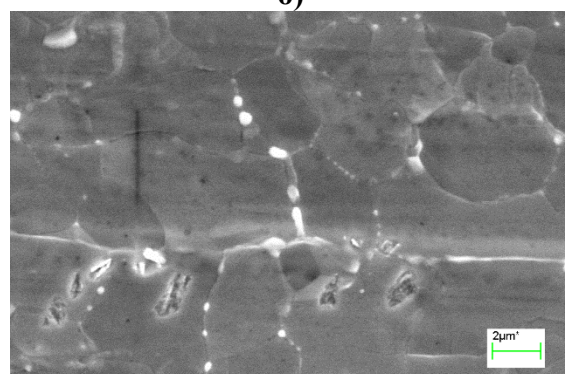
Удалось получить фотографию свободной поверхности (рисунок 2в), на которой проступают границы блоков или зерен, при этом никакой специальной обработки или химического травления образца не производилось.



а)



б)



в)

Рисунок 2. – Фотографии шероховатой поверхности разных фольг сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

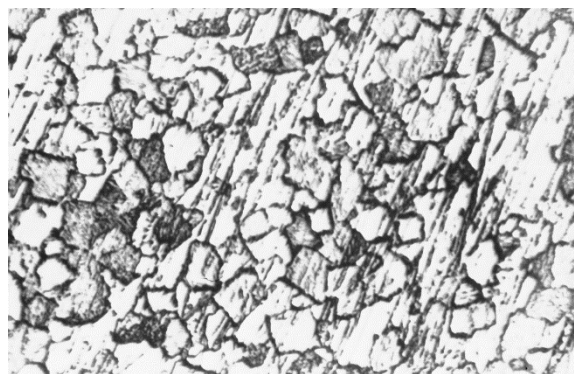


Рисунок 3. – Фотография шлифа поверхности фольги $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

Металлографія паверхні існых образцв. Металлографічныя даследаванні сведчаюць аб тым, што хвостазатвердзеныя фольгі маюць мікракрысталічную структуру, утварэнне якой звязана са значным пераохалоджэннем расплава і высокай скорасцю зародышэававання. Форма зерн – нправільная (рысунк 3). Срэньні размер зерна, як паказалі расчэты, складае (14 ± 1) мкм. Данная велічына можа незначытэльна варыравацца ў залежнасці ад таго, на якой паверхні – гладкай ці шэрохаватай – зробан шліф (балее высокія значення характэрны для шэрохаватай паверхні, якая пры затвердванні кантактавала са воздухам). Кслі срававаць гэце значенне са размерамі зерн, расчэтанымі для фольг, атрычаных прокаткай ці цэнтробежным ахалоджэннем, то яно нескілька вышэ, што сведчае аб балее нзкіх скорасцях зародышэававання пры спіннававанні.

Максымальнае калічэства зерн прыходзіцца лібэ на абласць, у якую пападае срэньні размер зерна, лібэ на прылегаючую да яе абласць са значеннямі, меншымі чэм срэньні размер зерна (рысунк 4). Калічэства зерн, маючых размеры, меншыя, чэм срэньняе значенне, прывышае калічэства зерн, маючых размеры, значення котрых балее срэньняе. Срэньняе значенне удельнай паверхні межзернавых граацаў складае акало 290 мм^{-1} .

Палюсныя шчытнысці дыфраакцыйных ліній існых образцв. Рэзультаы расчэта палюсных шчытнысцей дыфраакцыйных ліній прыведены ў табліца 1, із котрой вядна, што фольгі маюць чётка выражаную двойную тэктурэу $(10\bar{1}2) + (20\bar{2}0)$, фарміраванне якой абьясняется механізмам рата крystalлітав.

Каждый атом висмута в кристаллической решетке связан с тремя другими атомами ковалентными связями, при этом две ковалентные связи находятся в плоскостях $(01\bar{1}2)$, $(\bar{1}012)$ и $(1\bar{1}02)$, а третья связывает два атома, расположенных в соседних плоскостях того же типа. На межфазной границе кристалл – жидкость, совпадающей с указанными плоскостями, образуется высокая плотность активных центров в виде ненасыщенных ковалентных связей, к которым легко присоединяются атомы из расплава, образуя ступеньки атомного размера.

Атом, находящийся на краю ступеньки, имеет ненасыщенную ковалентную связь, ориентированную вдоль плоскостей $(01\bar{1}2)$, $(\bar{1}012)$ и $(1\bar{1}02)$, что способствует присоединению атома из жидкости. При переохладении расплава происходит боковое перемещение ступеньки, вызывающее активный рост кристаллитов с данной ориентировкой, что и обуславливает формирование текстуры $(10\bar{1}2)$.

Таблица 1. – Значение полюсных плотностей фольг сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

	Дифракционные линии										
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}5$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$10\bar{1}7$	$20\bar{2}5$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
1	5,1	0,0	0,0	0,1	4,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	6,5	0,1	0,1	0,2	1,1	0,9	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1

Примечание – строка 1 – зеркальная поверхность, строка 2 – шероховатая поверхность.

Морфология паверхні атожжэнаых образцв. Распределение интенсивностей K_{α} -линий висмута и сурьмы в хвостазатвердзёнай фольге ісследуемага сплава, атожжэнай пры тэмпэратурах, указаных ў пункце статыі «Мэтадыка атрычэння і ізамерэння», практычэскі не аалячаецца ад распаадылення, атрычанага для неаажжэна-

ных фольг и представленного на рисунке 1, что свидетельствует о том, что термическая обработка фольг не влияет на распределение компонентов (таблица 2).

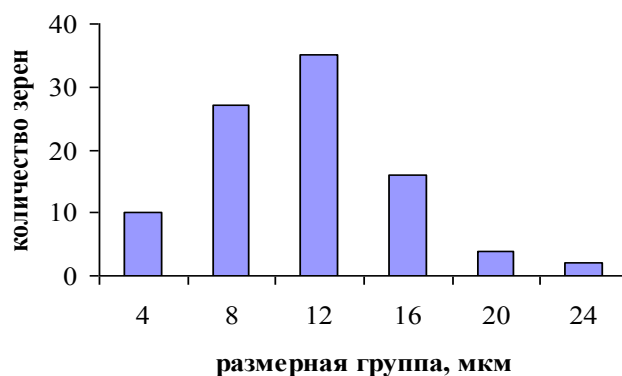


Рисунок 4. – Гистограмма распределения среднего размера зерна исходной фольги по размерным группам

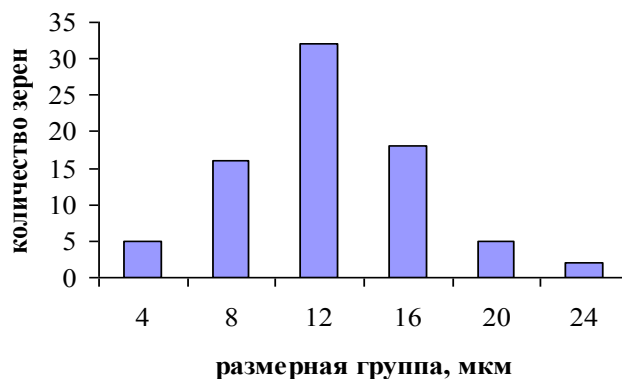


Рисунок 5. – Гистограмма распределения среднего размера зерна отожженной при 140 °С в течение 30 минут фольги по размерным группам

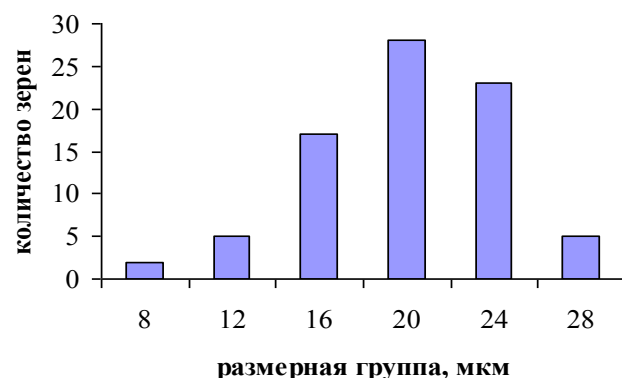


Рисунок 6. – Гистограмма распределения среднего размера зерна отожженной при 220 °С в течение 30 минут фольги по размерным группам

Металлография поверхности отожженных образцов. Термическая обработка фольг в течение 30 минут при 100, 120 и 140 °С практически не приводит к изменению

среднего размера зерна (рисунок 5). При таком же по продолжительности отжиге, но уже при 160 °С средний размер зерна составляет около 14 мкм, при 180 °С – 18 мкм. Отжиг при 220 °С приводит к увеличению зеренных размеров до 25 мкм.

На рисунке 6 представлена гистограмма распределения среднего размера зерна такой фольги: максимум распределения, как видно, сместился в область более высоких значений размера зерна. С увеличением температуры отжига и времени отжига возрастает доля крупных зерен и максимум распределения смещается в область более высоких значений длин хорд. Отсутствие на распределении второго максимума свидетельствует о протекании лишь собирательной рекристаллизации.

Среднее значение удельной поверхности межзеренных границ при температурах отжига 100, 120 и 140 °С составляет соответственно 290, 286 и 283 мм⁻¹, т. е. меняется незначительно (в пределах погрешности).

Отжиг при 180 и 220 °С приводит к заметному уменьшению удельной поверхности межзеренных границ – 256 и 230 мм⁻¹ соответственно.

Рост одних зерен происходит за счет других, соседних, т. е. имеет место так называемая миграция высокоугловых границ. Сетка границ зерен в отожженных фольгах приближается к равноосной, в то время как у исходных фольг имеется неуравновешенность поверхностного натяжения (рисунок 3), которая и является условием протекания собирательной рекристаллизации.

Таблица 2. – Среднее содержание висмута и сурьмы на поверхности фольги, отожженной при температуре 220 °С в течение 1 часа, ат. %

Сторона фольги, на которой исследовалось распределение компонентов	Содержание Bi на поверхности фольги	Содержание Sb на поверхности фольги
Зеркальная	89,6	10,4
Шероховатая	88,4	11,6

Полюсные плотности дифракционных линий отожженных образцов. Отжиг фольг показал, что компонент текстуры ($10\bar{1}2$) при температурах отжига выше 180 °С ослабевает, а компонент текстуры ($20\bar{2}0$) усиливается (таблица 3). Указанная закономерность была обнаружена ранее и для фольг, полученных односторонним (расплав затвердевал на внутренней поверхности вращающегося цилиндра) и двухсторонним (расплав затвердевал между двумя поверхностями вращающихся навстречу друг другу цилиндров) сверхбыстрыми охлаждениями.

Таблица 3. – Полюсные плотности дифракционных линий фольг, отожженных при разных температурах в течение 1 часа

	Дифракционные линии										
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}5$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$10\bar{1}7$	$20\bar{2}5$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
1	5,1	0,0	0,0	0,1	4,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	4,9	0,1	0,0	0,0	4,2	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
3	1,3	0,1	0,2	0,7	5,6	0,6	0,0	0,0	0,2	1,4	0,9

Примечание – строка 1 – 120 °С, строка 2 – 180 °С, строка 3 – 220 °С.

Заключение

Сверхбыстрая закалка фольги сплава $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ спиннингованием приводит к образованию неустойчивой микрокристаллической структуры с однородным распре-

делением висмута и сурьмы по поверхности и глубине. Средний размер зерна исходных фольг составляет около 10 мкм, среднее значение удельной поверхности межзеренных границ – около 290 мм⁻¹.

Исходные фольги имеют четко выраженную двойную текстуру (10 $\bar{1}2$)+(20 $\bar{2}0$).

Термическая обработка фольг выше температуры 180 °С приводит к увеличению среднего размера зерна и уменьшению удельной поверхности межзеренных границ.

Распределение компонентов в отожженной фольге однородное.

Компонент текстуры (10 $\bar{1}2$) при температурах отжига выше 180 °С ослабевает, а компонент текстуры (20 $\bar{2}0$) усиливается.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 20.03.2019

Demidchik A. V. Structure of Quickly Turned Foil Alloy Bi_{0,89}Sb_{0,11}, Received by Spinning

The resulting ultrafast quenching of the Bi_{0,89}Sb_{0,11} alloy foil has an unstable microcrystalline structure, the formation of which is associated with a significant supercooling of the liquid phase during the crystallization process. The distribution of the components in the original foil is homogeneous. The average grain size of the original foil is about 10 μm, the average value of the specific surface of grain boundaries is about 290 mm⁻¹. Annealing of foils leads to an increase in the average grain size and a decrease in the specific surface of grain boundaries depending on the annealing temperature and its duration. The distribution of components in the annealed foil is uniform.