

УДК (620.186.82+539.26):669.76

## Термическая стабильность зеренной структуры быстрозатвердевших фольг сплавов висмут-сурьма

© 2004 В.Г.Шепелевич, А.В.Демидчик

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
E-mail: alwdem\_brest@mail.ru  
Поступила в редакцию 1 июня 2003 г.

Методами металлографии исследована зеренная структура фольг бинарных сплавов Bi-(8-12) ат.% Sb и тройных Bi-Sb-Te и Bi-Sb-Sn сплавов, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава.

A grain structure of rapidly solidified binary Bi-(8-12) ат.% Sb and ternary Bi-Sb-Te and Bi-Sb-Sn alloys has been investigated with the help of metallography methods.

### Введение

Сплавы висмут-сурьма являются наиболее перспективными материалами для использования в каскадах твердотельных охладителей [1], а также в различных миниатюрных измерительных приборах, например, преобразователях Холла [2]. Однако монокристаллы этих сплавов склонны к образованию дендритной структуры, что ухудшает термоэлектрические свойства материала, а литые поли- и монокристаллы сплавов Bi-Sb обладают низкой механической прочностью и характеризуются неоднородным распределением компонентов [3,4]. Одним из путей устранения указанных недостатков является увеличение скорости кристаллизации [5]. Сверхбыстрая закалка из расплава позволяет получать материалы в виде фольг с более мелкозернистой структурой, а также приводит к однородному распределению компонентов [6-9], что приводит к улучшению механических и термоэлектрических свойств [10-12].

В данной работе изучено формирование зеренной структуры в быстрозатвердевших фольгах сплавов висмут-сурьма, содержащих 8-12 ат.% Sb, а также исследовано ее изменение при легировании

бинарного сплава третьим компонентом (оловом и теллуром) и в процессе термической обработки.

### Методика эксперимента

Быстрозатвердевшие фольги получались тремя способами:

1. капля расплава инжигировалась на внутреннюю отполированную поверхность вращающегося медного цилиндра (одностороннее охлаждение);
2. капля расплава инжигировалась между двумя вращающимися соприкасающимися отполированными медными цилиндрами разного диаметра (прокатка);
3. капля расплава кристаллизовалась на внешней отполированной поверхности вращающегося медного цилиндра (спиннингование).

Толщина фольг в зависимости от метода получения составляла 10-60 мкм. Скорость охлаждения жидкой фазы согласно расчетам [13] равнялась  $\sim 10^6$  К/с. Металлографический анализ образцов проводился с использованием оптической системы микротвердомера ПМТ-3 после травления шлифов в растворе азотной кислоты в этиловом спирте.

Рентгеноструктурный анализ сплавов выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Методом Харриса [14] рассчитывались полюсные плотности  $p$  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  $0009$ . При расчете среднего размера зерна  $d$  применялся метод секущих [15]. Структура поверхности и поперечных сечений фольг исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455VP. Распределение компонентов определялось с помощью рентгеновского микроанализатора фирмы Röntec, по поверхности — с обеих сторон фольги, а по толщине — на изломе фольги. Погрешность определения содержания Bi в фольге составляла около 1%, содержания Sb — не более 2%. Изохронный отжиг проводился при температурах от 20 до 270°C через каждые 20°C с выдержкой по 10 мин при каждой температуре. Изотермический отжиг проводился при различных температурах в течение нескольких часов.

## Результаты и обсуждение

Исследование быстрозатвердевшей фольги сплава Bi-12 ат.% Sb, полученной односторонним охлаждением, показало, что поверхность фольги, образующаяся со стороны медного цилиндра при кристаллизации капли расплава, имеет зеркальный вид. Впадины на поверхности образуются, по-видимому, из-за попадания воздуха между кристаллизатором и расплавом. Противоположная поверхность фольги, контактирующая с атмосферой, имеет выступы, в некоторых местах с огранкой правильной формы, которые представляют собой выход кристаллитов на поверхность.

Анализ фольги сплава Bi-12 ат.% Sb, полученной односторонним охлаждением, в точках, отмеченных на рис.1, показал, что распределение висмута и сурьмы по поверхности и по излому фольги носит однородный характер (табл.1), хотя в литературе отмечались случаи и неоднородного распределения легирующих компонентов сплавов при сверхбыстрой

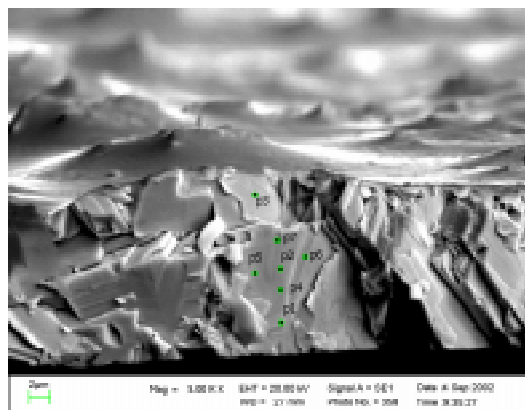


Рис.1. Поперечное сечение быстрозатвердевшей фольги сплава Bi-12 ат.% Sb, полученной односторонним охлаждением, и координаты точек анализа компонентного состава фольги.

закалке. Так, например, в работе [16] было установлено, что в быстрозакаленных сплавах Al-Cu, полученных по аналогичной методике одностороннего охлаждения, в виде сопутствующей примеси присутствует неоднородно распределенная по толщине фольги сурьма, причем выход сурьмы на контактирующую с медным цилиндром поверхность фольги меньше, чем на поверхность, контактирующую с воздухом.

Металлографические исследования показали, что фольги, полученные сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы, имеют микроструктурную структуру, что связано со значительным переохлаждением расплава и высокой скоростью зародышеобразования при кристаллизации. При кристаллизации методом прокатки рост зерен начинается с обеих сторон фольги и заканчивается в ее объеме, при этом образуется незначительное количество столбчатых зерен. Фольги, полученные односторонним охлаждением и спиннингованием, имеют в поперечном сечении столбчатое зерно, при этом многие зерна ограничены сразу обеими поверхностями фольги, что свидетельствует о гетерогенном зарождении центров кристаллизации [17].

Средний размер зерна  $d$  максимален в фольгах, полученных спиннингованием, и минимален в зернах, полученных прокаткой (рис.2), что, по-видимому, связано с более высокими скоростями зародышеобразования при прокатке по сравнению с другими методами получения фольг [13]. Увеличение концентрации сурьмы, а также легирование бинарного сплава третьим компонентом (Te и Sn) приводит к уменьшению среднего размера зерна, возможно, за счет увеличения количества центров зарождения твердой фазы при кристаллизации сплава

Таблица 1

Распределение Bi и Sb по толщине фольги сплава Bi-12 ат.% Sb, полученной методом одностороннего охлаждения

Точка на поперечном сечении фольги (рис.1)	Содержание, ат.%	
	Bi	Sb
P1	88,7	11,3
P4	87,4	12,6
P2	90,0	10,0
P7	85,9	14,1
P3	87,6	12,4
P5	86,3	13,7
P6	88,6	11,4

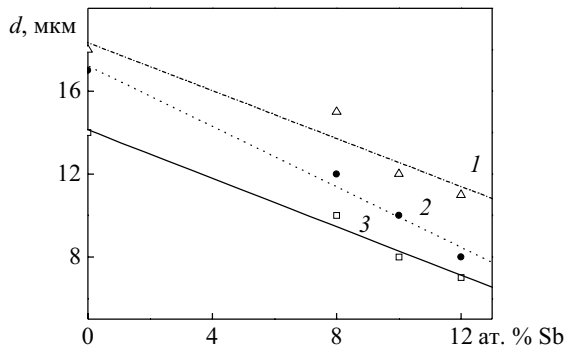


Рис.2. Зависимость среднего размера зерна  $d$  от концентрации сурьмы в сплаве Bi-Sb. 1 — спиннингование; 2 — одностороннее охлаждение; 3 — прокатка.

и уменьшением скорости перемещения межфазных границ [17]. Теллур более активно, чем олово, уменьшает величину  $d$ .

При исследовании влияния легирования и метода получения фольг на ориентацию зерен было установлено, что фольги, полученные односторонним охлаждением, имеют четко выраженную текстуру  $(10\bar{1}2)$  (табл.2), формирование которой можно объяснить специфическим механизмом роста кристаллитов при сверхбыстрой закалке. Каждый атом висмута в кристаллической решетке связан с тремя другими атомами ковалентными связями, образующими между собой угол  $95,5^\circ$  [18], 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, расположенные в соседних плоскостях того же типа. На межфазной границе кристалл-жидкость, совпадающей с этими 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  $(01\bar{1}2)$ ,  $(10\bar{1}2)$  и  $(1\bar{1}02)$ , что способствует присоединению атома из жидкости. При переохлаждении расплава происходит боковое перемещение ступеньки, вызывающее активный рост кристаллитов с данной ориентировкой, что обуславливает формирование текстуры  $(10\bar{1}2)$  [19]. Кроме того, как видно из табл.2, увеличение концентрации сурьмы в сплаве приводит к усилению текстуры  $(10\bar{1}2)$ .

Фольги, полученные спиннингованием и прокаткой, имеют четко выраженную двойную текстуру  $(10\bar{1}2) + (10\bar{1}0)$ . С увеличением концентрации сурьмы в сплаве компонент  $(10\bar{1}2)$  текстуры усиливается, а компонент  $(10\bar{1}0)$  ослабевает (табл.2).

Легирование третьим компонентом приводит к изменению текстуры. Так, для фольг сплава Bi-12 ат.% Sb, полученных прокаткой, с увеличением концентрации теллура полюсная плотность дифракционной линии  $10\bar{1}2$  увеличивается, а полюсная плотность  $p$  линии  $10\bar{1}0$  ослабевает. При малых концентрациях олова  $p$  изменяется незначительно, при концентрациях  $Sn > 1$  ат.% изменение полюсных плотностей линий такое же, как и для теллура.

Быстрозатвердевшие фольги сплавов Bi-(8-12) ат.% Sb находятся в неустойчивом состоянии. Изохронный отжиг приводит к увеличению среднего размера зерна и уменьшению удельной поверхности межзеренных границ. Рост зерен, как следует из результатов металлографических исследований, начинается при температуре выше  $160^\circ\text{C}$ . Так, для фольг сплава Bi-10 ат.% Sb, полученных спиннингованием, величина  $d$  после изохронного (30 мин) отжига при  $130^\circ\text{C}$  составляет, как и у исходных фольг, 12 мкм, при  $160^\circ\text{C}$  — 16 мкм, при температуре  $220^\circ\text{C}$  — 30 мкм.

Таблица 2

Полюсные плотности дифракционных линий фольг бинарных сплавов

Дифракционные линии	Метод получения								
	Одностороннее охлаждение			Прокатка			Спиннингование		
	Содержание Sb в сплаве, ат.%								
	8	10	12	8	10	12	8	10	12
$10\bar{1}2$	6,8	7,0	7,8	4,3	5,8	5,9	3,0	3,2	6,9
$10\bar{1}4$	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
$11\bar{2}0$	0,6	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
$10\bar{1}5$	0,4	0,8	1,0	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2
$20\bar{2}0$	0,3	1,2	0,2	5,3	4,1	3,7	6,8	6,4	3,5
$20\bar{2}2$	0,4	0,1	0,3	0,8	0,8	0,6	0,7	1,0	0,5
$10\bar{1}7$	0,4	0,4	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$20\bar{2}5$	0,1	0,3	0,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
$21\bar{3}0$	0,5	0,7	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0
$12\bar{3}2$	0,5	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	0,0
0009	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

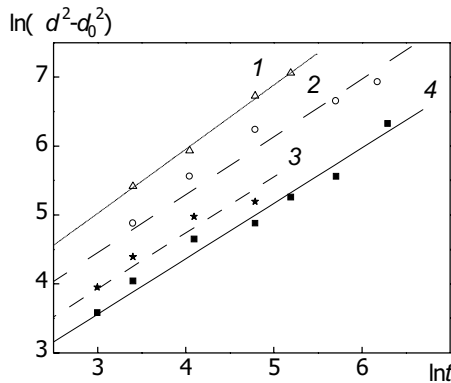


Рис.3. Зависимость среднего размера зерна  $d$  фольг, полученных методом одностороннего охлаждения, от времени изотермического отжига  $t$  ( $d_0$  — средний размер зерна исходных фольг до отжига). 1 — сплав Bi-12 ат.% Sb, отжиг при 190°C; 2 — сплав Bi-12 ат.% Sb, отжиг при 240°C; 3 — сплав Bi-8 ат.% Sb, отжиг при 190°C; 4 — сплав Bi-12 ат.% Sb, отжиг при 260°C.

Изотермический отжиг при температурах выше 160°C также приводит к увеличению среднего размера зерна. В фольгах сплавов Bi-8 ат.% Sb и Bi-12 ат.% Sb, полученных методом одностороннего охлаждения и подвергнутых изотермическому отжигу при различных температурах (рис.3), средний размер зерна пропорционален времени изотермического отжига  $d \sim t^n$ , где  $n$  — постоянная величина, теоретически равная 0,5 [5,20], экспериментально установленное значение которой равно 0,4. Одной из причин такого различия может быть “толщинный эффект”, вызывающий замедление роста зерен [5].

Термическая обработка приводит, также, к изменению ориентации зерен. Изохронный отжиг фольг, полученных односторонним охлаждением, при температурах выше 160°C приводит к исчезновению текстуры  $(10\bar{1}2)$  и появлению текстуры  $(10\bar{1}0)$ . У фольг, полученных прокаткой и спиннингованием, при таком отжиге компонента  $(10\bar{1}2)$  текстуры также исчезает, а компонента  $(10\bar{1}0)$  — усиливается (рис.4).

Известно [5], что наибольшей подвижностью характеризуются высокоугловые границы с разориен-

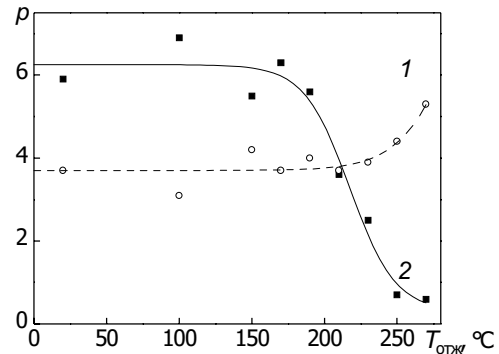


Рис.4. Зависимость полюсных плотностей дифракционных линий  $\{2020\}$  (1) и  $\{10\bar{1}2\}$  (2) от температуры изохронного отжига для фольг сплава Bi-12 ат.% Sb, полученных прокаткой.

тировкой исходных и рекристаллизованных зерен 25–40°. Угол между плоскостями  $(10\bar{1}2)$  и  $(10\bar{1}0)$  составляет 34°. Для образования текстуры  $(10\bar{1}0)$  необходим поворот зерен исходной решетки на 34° вокруг оси  $[01\bar{1}0]$ , что объясняет преимущественный рост зародышей рекристаллизации, имеющих ориентировку  $\{10\bar{1}0\}$ , и, следовательно, формирование соответствующей текстуры при собирательной рекристаллизации.

Изотермический отжиг при 225°C фольг сплава Bi-10 ат.% Sb, полученных односторонним охлаждением, также вызывает ослабление текстуры  $(10\bar{1}2)$  и появление текстуры  $(10\bar{1}0)$  (табл.3).

Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг тройных сплавов приводит к таким же изменениям текстуры, что и для бинарных сплавов, однако начало ослабления текстуры  $(10\bar{1}2)$  и усиления текстуры  $(10\bar{1}0)$  смещается в область более высоких температур (~200°C), так как легирующие добавки приводят к задержке рекристаллизационных процессов [21].

## Выводы

Полученные сверхбыстрой закалкой из расплава фольги сплавов Bi-Sb имеют микрокристаллическую

Таблица 3

Полюсные плотности дифракционных линий фольг сплава Bi-10 ат.% Sb, полученных односторонним охлаждением и отожженных изотермически при 225°C

Отжиг, мин	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
0	7,0	0,1	0,1	0,8	1,2	0,1	0,4	0,3	0,7	0,2	0,1
30	2,3	0,2	0,1	1,0	4,2	0,0	0,9	0,3	0,2	1,6	0,2
60	2,0	0,2	0,1	1,2	4,1	0,1	0,5	0,4	0,2	2,0	0,2
120	2,0	0,2	0,1	1,2	4,0	0,1	0,5	0,4	0,2	2,0	0,2
180	1,5	0,2	0,1	1,3	4,3	0,1	0,6	0,3	0,2	2,2	0,2

структуру и характеризуются однородным по толщине и поверхности фольги распределением компонентов. Увеличение концентрации Sb в сплаве, а также его легирование третьим компонентом (Te, Sn), приводит к уменьшению среднего размера зерна. Фольги, полученные односторонним охлаждением, имеют четко выраженную текстуру  $(10\bar{1}2)$ , полученные прокаткой и спиннингованием —  $(10\bar{1}2) + (10\bar{1}0)$ . Зеренная структура неустойчива при температурах выше  $160^\circ\text{C}$ . Средний размер зерна при отжиге увеличивается и усиливается текстура  $(10\bar{1}0)$ .

### Литература

- Осипов Э.В. Твердотельная криогеника. Киев: Наукова думка, 1977, 234 с.
- Прокошин В.И., Шепелевич В.Г., Ярмолевич В.А. Исследование миниатюрных измерительных структур на основе пленок полуметаллов. Вестник БГУ, сер.1, 1983, №2, с.24-27.
- Налетов В.Л., Иванов Г.А., Яковлева Т.А., Николаев В.И. О явлениях переноса в сплавах Bi-Sb. Неорганич. материалы, 1971, т.7, №8, с.1321-1324.
- Прокошин В.И., Шепелевич В.Г., Бари А. Изменение структуры и кинетических свойств сплавов висмут-сурьма при гомогенизации. ДАН БССР, 1986, т.30, №1, с.61-62.
- Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. М.: Металлургия, 1978, 392 с.
- Шепелевич В.Г. Структура и кинетические свойства фольг сплавов висмут-сурьма. Вестник БГУ, сер.1, 1991, №1, с.22-24.
- Глазов В.М., Ятманов Ю.В., Рязанов Е.М. Методика сверхбыстрой закалки полупроводниковых расплавов. Неорганич. материалы, 1991, т.27, №8, с.1606-1610.
- Глазов В.М. Получение полупроводниковых материалов методом сверхбыстрого охлаждения расплава. Неорганич. материалы, 1984, т.20, №7, с.1238-1243.
- Шепелевич В.Г. Структура и свойства тонких фольг висмута и его сплавов с сурьмой. Неорганич. материалы, 1988, т.24, №4, с.542-545.
- Гицу Д.В., Иванов Г.А., Лужковский В.Г. Микротвердость сплавов висмута и ее связь с электрическими характеристиками этих сплавов. Уч. записки ЛГПИ им. А. И. Герцена, 1961, т.207, с.45-50.
- Рождественская В.В., Земсков В.С. О микротвердости монокристаллов твердых растворов висмута с сурьмой. Неорганич. материалы, 1969, т.5, №7, с.1293-1294.
- Шепелевич В.Г., Демидчик А.В. Структура и микротвердость фольги сплавов Bi-(8-12) ат.% Sb, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава. Вестник БГУ, сер.1, 2003, №1, с.93-96.
- Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982, 168 с.
- Русакон А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977, 480 с.
- Чернявский К.С. Стереология в металловедении. М.: Металлургия, 1977, 280 с.
- Ташлыкова-Бушкевич И.И. Распределение примеси в быстрозатвердевших сплавах Al-Cu. ФХОМ, 2002, №5, с.76-80.
- Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. М.: Мир, 1967, 160 с.
- Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971, 304 с.
- Шепелевич В.Г. Текстура быстрозакаленных фольг висмута, сурьмы и их сплавов. Кристаллография, 1991, т.36, №1, с.238-239.
- Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978, 568 с.
- Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Стабильность зеренной структуры быстрозатвердевших фольг сплава Bi-15 ат.% Sb, легированного Al, Ga, Ge, In, Sn, S, и Zn. ФХОМ, 2001, №2, с.78-80.