

УДК 539.21

Д.В. Адамчук, А.В. Демидчик, В.Г. Шепелевич

СТРУКТУРА И МИКРОТВЁРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ ВИСМУТ-МЕДЬ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Методом рентгеновской дифрактометрии исследована структура тонких фольг сплавов Вi-Cu, полученных методом сверхбыстрой закалки из расплава (методом одностороннего охлаждения). В результате исследований определено, что легирование висмута медью приводит к изменению текстуры получаемого сплава. Установлено наличие преимущественной текстуры и её связь с концентрацией легирующего компонента. Проведён сравнительный анализ полученной текстуры с текстурой фольг висмута, легированного малыми дозами сурьмы, при идентичных условиях сверхбыстрого охлаждения. Проведено исследование микротвёрдости и её зависимости от концентрации легирующей примеси.

Введение

Одной из важнейших задач металловедения на современном этапе развития является создание новых и модернизация уже существующих технических устройств с целью повышения уровня их эксплуатационных свойств. Поиск решения этой задачи постоянно приводит к необходимости создания новых материалов с заданными физико-химическими свойствами. Традиционные металлургические технологии весьма ограничены в способах получения материалов с комплексом механических, физических и химических свойств, так как увеличение эксплуатационных свойств металлургических материалов только за счёт легирования явно исчерпало себя, данные технологии уже практически полностью изучены и нашли широкое применение в металлургии. Новыми способами создания материалов стали такие перспективные области исследования, как разработка проблем гранульной металлургии, скоростной кристаллизации, чистоты сплавов, аморфизации металлических сплавов. Каждый из подходов открывает новые возможности и ставит перед исследователями новые задачи, решение которых позволит создавать новые материалы с заданными свойствами.

Изначально требования к сплаву определяются требованиями к эксплуатационным характеристикам деталей, изготавливаемых из данного сплава. Однако на свойства сплава существенное влияние оказывает технология производства детали. В наибольшей мере это относится к изделиям, получаемым литьем. При кристаллизации происходят сложные физико-химические процессы, существенно влияющие как на качество отливки, так и на структурные характеристики, определяющие свойства в различных частях заготовки. При традиционном литье сплавы склонны к повышенной микропористости, кристаллизационным трещинам и другим дефектам, что затрудняет проектирование надежной и устойчивой литейной технологии. К свойствам сплавов, работающих в сложных или особо ответственных условиях, предъявляются специальные требования, в частности высокий уровень прочности и коррозионной устойчивости при низком удельном весе, что зачастую невозможно достичь при использовании классических литейных технологий. Все это приводит к тому, что традиционные методы не всегда позволяют обеспечить требуемое качество изделия. Такое положение делает применение в литых деталях высокопрочных сплавов крайне затруднительным и иногда ставит под сомнение как способ получения детали (литье), так и применение самого сплава, что на сегодняшний день наиболее ярко проявляется в технологиях пайки схем.

Разрабатываемые технологии кристаллизации при сверхвысоких скоростях (скорость охлаждения 10^5 К/с и выше) позволяют коренным образом изменить микрострук-

туру сплавов и характер процессов, протекающих в них при различных условиях. Структуры материалов, формирующиеся в такой сильно неравновесной охлажденной системе, существенно влияют на свойства получаемого материала. Для достижения высоких механических свойств необходимо добиваться измельчения структуры, что возможно получить путем высоких скоростей охлаждения. В силу этого данным методом сверхбыстрого охлаждения можно достичь технологических режимов, позволяющих получать бездефектные отливки в большом количестве при сравнительно небольших энергетических и временных затратах на их производство. Разработка подобной методики является актуальной, т.к. она позволит существенно сократить себестоимость продукции и улучшит эксплуатационные характеристики изделий.

Актуальность проведения исследований быстрозатвердевающих сплавов заключается и в том, что остаются нерешенными и малоизученными многие проблемы. К ним относится вопрос о соответствии ближнего порядка жидкой и аморфной фаз, степени наследственности при быстром затвердевании. До сих пор не вполне ясен вопрос о роли исходной структуры расплава. Практически отсутствуют данные о влиянии различного рода структурных перестроек в жидкой фазе на структуру и свойства аморфных сплавов, роли структурной микронеоднородности в формировании свойств получаемого материала. Данные вопросы требуют более детального изучения. Решение их даст возможность создания материалов с необходимым набором свойств.

Сплавы на основе висмута

В настоящее время обострилась проблема создания бессвинцовых технологий производства, т.к. загрязнение свинцом и его соединениями приобрело глобальные масштабы. Свинец в классификации вредных веществ по характеру воздействия на организм человека отнесен к 1-му классу, это сильнейший яд наряду с мышьяком, ртутью и т.п. До сих пор наиболее распространенным припоем являлся сплав Sn-Pb с содержанием Sn приблизительно 80–90%. Наиболее вероятным кандидатом на роль бессвинцового припоя являются исследуемые сплавы Bi-Cu. Висмут – металл малопластичный, поэтому его редко применяют для пайки металлов и сплавов. Однако сплавы, богатые висмутом, используют в качестве особо легкоплавких припоев. Использование легкоплавких припоев на основе Bi позволяет исключить из паянного шва свинец и существенно снизить тепловые напряжения в изделиях, чем и обуславливается практико-ориентированная ценность разрабатываемых методов получения сплавов на основе Bi. Система Bi-Cu представляет собой простую систему эвтектического типа. Температура эвтектики составляет 270,6°C, эвтектическая точка соответствует 0,46% ат., 0,14% (по массе) Cu [1]. В сплавах Bi-Cu обнаружено присутствие метастабильного соединения, которое образуется при температуре ниже 300°C [1]. Указанное соединение можно наблюдать металлографически, закаливая сплавы, содержащие 25–75% ат. Cu, после выдержки в течение 200 ч при различных температурах. Определить структуру соединения рентгенографически не представляется возможным [1].

Но существует ряд трудностей при внедрении данных сплавов в массовое производство: с одной стороны, существует проблема совместимости технологических процессов с участием этих металлов, а с другой – отмечается недостаток средств производства для нанесения этих покрытий в промышленных масштабах. Стоит отметить, что бессвинцовая технология пайки требует применения соответствующих радиоэлектронных компонентов, адаптированных для пайки припоями без свинца, т.к. по сравнению с обычными свинцовыми припоями припои без содержания свинца имеют пониженные характеристики по смачиваемости и текучести, требуют соблюдения дополнительных технологических мер при пайке, т.к. возникает необходимость в выдержке уз-

кой границы термопрофиля. Для решения возникших проблем изучается такой метод получения сплавов, как сверхбыстрая закалка из расплава. В настоящее время установлено, что при сверхвысоких скоростях охлаждения возможно получение целого ряда метастабильных структурных эффектов (помимо морфологических изменений структуры, всегда наблюдаемых при повышении скорости охлаждения), которые могут существенным образом улучшить производственно-эксплуатационные характеристики припоев.

Получение быстрозатвердевающих фольг сплавов Вi-Cu

Изучению подверглись тонкие фольги сплавов Вi-Cu. Приготовление сплавов Вi-Cu проводилось в кварцевых ампулах при температуре 640–680°C. После кристаллизации из получившегося слитка вырезалась средняя часть, которая использовалась для приготовления фольг.

Быстрозатвердевшие фольги образцов сплавов Вi-Cu толщиной порядка 30–80 мкм получены методом одностороннего охлаждения, схема которого приведена на рисунке 1. Электродвигатель (1) вызывает вращение медного цилиндра (2) с частотой около 25 об/с. Диаметр цилиндра составлял 20 см. Кристаллизация капли расплава происходила на внутренней поверхности вращающегося медного цилиндра. В результате кристаллизации получались фольги длиной до 10 см, шириной до 1 см и толщиной 20–60 мкм. Данные методы позволяют в непрерывном технологическом процессе без лишних временных и энергетических затрат получать фольги микронных толщин, что является актуальным при современной миниатюризации применяемых в электронике устройств [2].

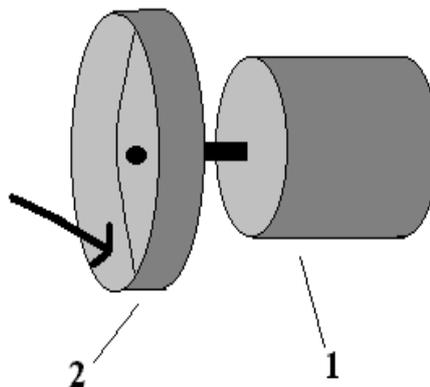


Рисунок 1 – Схемы установок для получения быстрозатвердевшей фольги односторонним охлаждением

Поверхность фольги (поверхность А), прилегающая к кристаллизатору, производящему интенсивный теплоотвод, имеет зеркальный вид. Противоположная поверхность (поверхность В) фольги имеет бугристую структуру.

Для оценки скорости охлаждения жидкой фазы применялась формула

$$v = \frac{\alpha \theta}{c \rho}, \quad (1)$$

где α – коэффициент теплоотдачи;

θ – избыточная температура расплава;

c – удельная теплоемкость;

t – толщина фольги;

ρ – плотность сплава [3].

Величина α находится в пределах $(1...2) \cdot 10^5$ Вт/м²·К. Значения удельной теплоёмкости и плотности сплава взяты из [4]. Разность температур сплава и среды составляла 380–400°С. С учётом указанных величин скорость охлаждения составляла порядка 10⁶ К/с.

Техника эксперимента

Исследование текстуры

Кристаллографической текстурой называют преимущественную ориентировку определенных кристаллографических плоскостей и направлений в разных зернах поликристалла относительно внешних плоскостей и направлений. Текстура возникает в результате направленного внешнего воздействия, как в случае сверхбыстрой закалки при кристаллизации в условиях значительного градиента температур при скоростях охлаждения $\sim 10^6$ К/с. Исследование текстуры проводилось на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении при рабочем напряжении 30 кВ и токе через трубку 20 мА. При этом рентгеновское излучение отражали только те плоскости, которые были параллельны исследуемой поверхности образца (геометрия Брэгга – Брентано). Расчёт полюсных плотностей осуществлялся с помощью обратных полюсных фигур. Для исследования текстуры использовались дифракционные линии $10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $11\bar{2}0$, $20\bar{2}0$, $20\bar{2}2$, $21\bar{3}0$, $12\bar{3}2$ и 0009, полюсная плотность которых рассчитывалась по методу Харриса [5]:

$$P_{hkil} = \frac{I_{hkil}}{I_{hkil}^o} \cdot \frac{n}{\sum_{s=1}^n \left(\frac{I_{hkil}}{I_{hkil}^o} \right)_s}, \quad (2)$$

где I_{hkil} и I_{hkil}^o — интегральные интенсивности дифракционных линий исследуемого и эталонного образцов;

n – число дифракционных линий.

Исследование микротвёрдости

Измерение микротвёрдости Нц быстрозатвердевших фольг проводилось с помощью микротвердомера ПМТ-3. На алмазный индентор действовала нагрузка 10 г. Время нагружения составляло 1 мин. При измерениях использовали фольги толщиной 25–50 мкм, т.к. было установлено, что при такой толщине вклад в измерения, внесенный подложкой, на которую наклеена фольга, находится в пределах погрешности. Толщина фольги определялась с помощью микроскопа ТПП-2. Фольги приклеивались клеем на стеклянные подложки, выдерживались некоторое время, необходимое для полимеризации клея, а затем производились измерения. Микротвёрдость фольг исследовалась с обеих сторон фольги.

Относительная погрешность измерения микротвёрдости составляла 0,04.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структура фольг

Быстрозатвердевшие фольги являются двухфазными, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. С помощью растрового электронного микроскопа проведены исследования поперечного сечения фольг исследуемых сплавов. Толщина фольг составляла 30–80 мкм. Исследование поверхностной структуры фольг и их поперечного сечения проводилось на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP. Результаты приведены на рисунках 2 – 5.

В поперечном разрезе обнаружена неустойчивая микрокристаллическая структура, имеются зёрна различной геометрии и размера. Образование однородного распределения с микрокристаллической структурой становится возможным благодаря тому, что кристаллизация расплава протекает без перераспределения компонентов в условиях сверхбыстрого охлаждения.

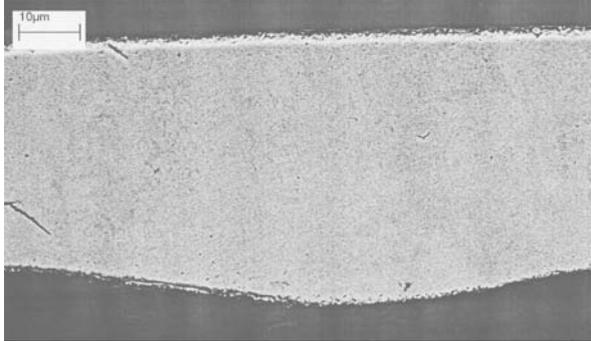


Рисунок 2 – Поперечное сечение фольг сплава Bi – 0.2 ат. % Cu



Рисунок 3 – Поперечное сечение фольг сплава Bi – 0.5 ат. % Cu

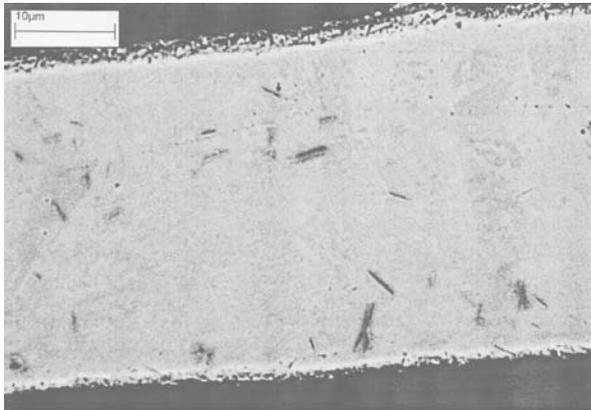


Рисунок 4 – Поперечное сечение фольг сплава Bi – 1 ат. % Cu



Рисунок 5 – Поперечное сечение фольг сплава Bi – 1 ат. % Cu

Текстура сплавов

Исследуемые фольги характеризуются чётко выраженной текстурой. Расчёты по приведённой методике (таблица 1 и таблица 2) полюсных плотностей дифракционных линий показали, что наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия $20\bar{2}0$, что свидетельствует об образовании выраженной текстуры в изучаемом сплаве. На долю данной ориентировки приходится около 70% объема фольги поверхности В. Также была изучена текстура поверхности А быстрозатвердевших фольг изучаемых сплавов, прилегающая к кристаллизатору. Результаты расчётов по методике, приведённой выше, приведены в таблице 2.

Таблица 1 – Полусные плотности дифракционных линий быстрозатвердевших сплавов Вi-Cu (поверхность В)

Концентрация Cu (%) в сплаве	Дифракционные линии							
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
0,2	1,4	0,1	0,0	5,9	0,4	0,0	0,0	0,2
0,5	1,4	0,1	0,0	5,0	1,3	0,0	0,0	0,3
1	1,6	0,1	0,0	5,5	0,6	0,0	0,0	0,1
2	1,5	0,0	0,0	5,3	1,1	0,0	0,0	0,1

Из приведённых результатов следует, что с ростом концентрации Cu растёт значение полюсной плотности дифракционной линии $20\bar{2}0$, что свидетельствует об образовании выраженной текстуры в изучаемом сплаве.

При концентрациях Cu 0,2–1 % ат. формируется текстура, значения полюсной плотности дифракционных линий $10\bar{1}2$ и $20\bar{2}0$ которой приблизительно равны. Дифракционная линия $10\bar{1}2$, которая прослеживалась в чистом Вi и его сплавах, заметно ослабела с ростом концентрации Cu, что может объясняться модифицирующим действием меди на структуру исходного сплава. Двойная текстура поверхности А предположительно образуется благодаря ориентированному росту кристаллических зародышей (перпендикулярно и вдоль поверхности охлаждения). Скорость роста зародышей с преимущественной ориентировкой будет максимальна. По мере удаления от кристаллизатора скорость роста кристаллов перпендикулярно поверхности кристаллизатора уменьшается частично за счёт уменьшения скорости охлаждения, частично вследствие взаимодействия кристаллов. Это выражается в изменении направлений кристаллизации тонкой фольги сплава при ее сверхбыстром охлаждении.

Таблица 2 – Полусные плотности дифракционных линий быстрозатвердевших сплавов Вi-Cu (поверхность А)

Концентрация Cu (%) в сплаве	Дифракционные линии							
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
0,2	4,0	0,0	0,0	3,7	0,2	0,0	0,0	0,1
0,5	3,3	0,0	0,0	4,0	0,4	0,0	0,0	0,3
1	3,5	0,0	0,0	4,0	0,4	0,0	0,0	0,0
2	2,8	0,0	0,0	4,5	1,1	0,0	0,0	0,1
Чистый Вi	2,8	0,0	0,0	4,8	0,4	0,0	0,0	0,0

Наличие преимущественной ориентировки усиливает анизотропию свойств материала и может существенно изменить физико-химические характеристики изучаемого материала. Следует отметить, что текстура фольг висмута (приведена в таблице 3) [6], легированного малыми дозами сурьмы, при идентичных условиях сверхбыстрого охлаждения имеет сходную ориентировку.

Таблица 3 – Полюсные плотности дифракционных линий сплавов Bi-Sb

Концентрация Sb (%) в сплаве	Дифракционные линии										
	10 $\bar{1}$ 2	10 $\bar{1}$ 4	10 $\bar{1}$ 5	11 $\bar{2}$ 0	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
8	4,3	0,1	0,3	0,0	5,3	0,8	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
10	5,8	0,1	0,2	0,0	4,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	5,9	0,1	0,2	0,0	5,7	0,6	0,0	0,1	0,1	0,3	0,0

Микротвёрдость фольг

Зависимость микротвёрдости фольг сплавов Bi-Cu от концентрации Cu представлена на рисунке 6. Из приведённого рисунка видно, что с увеличением концентрации Cu в сплаве микротвёрдость шероховатой поверхности увеличивается. Это обусловлено возникновением упругих деформаций, связанных с различием атомных размеров Bi и Cu, усилением ковалентных сил связи между атомами кристаллической решётки. Зависимость микротвёрдости стороны А связана с процессами равновесной растворимости Cu.

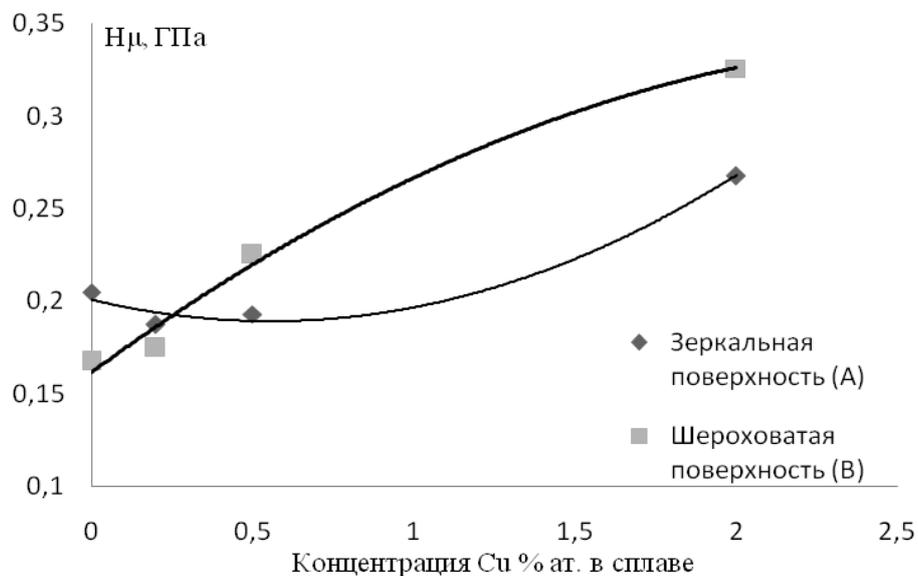


Рисунок 6 – Зависимость микротвёрдости фольг сплавов Bi-Cu от концентрации Cu

Основные результаты

Можно сделать вывод, что при сверхвысоких скоростях охлаждения происходит значительное переохлаждение жидкой фазы, которое обуславливает значительное увеличение скорости зарождения центров кристаллизации и тем самым приводит к формированию неравновесной микрокристаллической структуры. Обнаружено, что в быстрозатвердевших фольгах сплавов Bi-Cu формируется преимущественная ориентация зёрен (таблица 1) и изменяется микротвёрдость в зависимости от концентрации легирующей примеси Cu (рисунок 6). Таким образом, сверхбыстрая закалка из расплава позволяет получать образцы в виде тонких фольг с образованием микрокристаллической структуры, которая зависит как от условий сверхбыстрого охлаждения (в первую оче-

редь от скорости охлаждения расплава), так и от концентрационного состава легирующих компонентов. Следует отметить, что актуальной проблемой физики конденсированных сред и материаловедения является разработка локально-неравновесного подхода к процессам высокоскоростного затвердевания, который позволит описывать свойства подобных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем Д44 : справочник. В 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
2. Адамчук, Д.В. Методы сверхбыстрой закалки из расплава / Д.В. Адамчук, А.В. Демидчик // Математика и физика в научных и методических исследованиях : сб. материалов межфак. науч.-практ. конф. посвящ. 15-летию кафедры высшей математики, Брест, 12 октября 2012 г. / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. Н.Н. Сендера. – Брест : БрГУ, 2013. – С. 3–4.
3. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 352 с.
4. Бабичев, А.П. Физические величины / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
5. Вассерман, Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов./ Г. Вассерман, И. Гревен. – Москва : Металлургия, 1969. – 654 с.
6. Демидчик, А.В. Формирование преимущественной текстуры при сверхбыстрой закалке сплавов на основе висмута / А.В. Демидчик, Д.В. Адамчук // Математические и физические методы исследований: научный и методический аспекты : тез. докл. межвуз. науч.-практ. конф., посвящ. 370-летию со дня рождения И. Ньютона, Брест, 22 марта 2013 г. / Брест. гос. ун-т ; под общ. ред. Н.Н. Сендера. – Брест : БрГУ, 2013. – С. 40.

D.V. Adamchuk, A.V. Demidchik, G. V. Shepelevich. Structure and Microhardness of Rapidly Solidified Foils Bismuth-Copper with a Low Content of Copper

We investigated by X-ray diffraction structure of thin foils of alloys Bi-Cu, obtained by rapid quenching from the melt by unilateral cooling. As a result, we have established the presence of primary textures, we have established dependence of texture from the concentration of the alloying component. We also conducted a comparative analysis of the resulting texture with the texture of the foils of bismuth doped with small doses of antimony under identical conditions of superfast cooling. We investigated the dependence of microhardness from dopant concentration.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 04.04.2013