

Э. Е. ГРЕЧАННИКОВ, М. Б. СОЛОВЬЕВ, И. М. МАТВЕЙЧУК
МГПУ им. И.П. Шамякина (г. Мозырь, Беларусь)

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ СКОРОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ
НА СТРУКТУРУ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ Bi-Sb,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА**

Bi и Sb образуют непрерывный ряд твердых растворов. Их сплавы $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,07 \leq x \leq 0,2$) проявляют полупроводниковые свойства при $T < 180$ К. Удачное сочетание свойств делает возможным их применение в криогенной технике в качестве низкотемпературных преобразователей энергии. Но производство и применение монокристаллов твердых растворов Bi-Sb связано с рядом технических трудностей, таких, как энергоемкость получения, образование дендритной структуры, значительно ухудшающей электрофизические свойства, низкой механической прочностью, в особенности нагружения вдоль плоскости (0001). Одним из путей устранения этих недостатков является отказ от использования монокристаллов. Модифицирование твердого раствора сверхбыстрой закалкой снижает вероятность или полностью подавляет рост дендритов, избавляя от необходимости гомогенизационного отжига. Таким образом, использование быстрозатвердевших фольг сплавов Bi-Sb в качестве элементов низкотемпературных преобразователей энергии представляется перспективным, однако существует ряд невыясненных аспектов структурообразования в сплавах Bi-Sb при сверхбыстрой закалке раствора. В связи с этим целью данной работы является выявление закономерностей формирования зеренной структуры в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,07 \leq x \leq 0,2$) при различных скоростях кристаллизации.

Для получения сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0,09 \leq x \leq 0,2$) использовалась Sb и Bi чистотой 99,9999%. Компоненты в порошкообразном состоянии запаивались в кварцевую ампулу, заполненную азотом. Плавка производилась при $T = 1200$ К с выдержкой $t = 3$ ч, ампула со сплавом охлаждалась в воде для ускорения процесса затвердевания и, следовательно, снижения дендритообразования. Дендритная структура устранялась гомогенизационным отжигом при температуре, близкой к точке плавления. Из слитка вырезалась средняя часть, которая в дальнейшем использовалась для получения фольг. Сверхбыстрая закалка осуществлялась инжектированием капли ($\sim 0,2$ г) расплава на внутреннюю вращающуюся полированную поверхность медного кольца

(шероховатостью $1,6\ \mu R_a$), диаметром 0,2 м. Скорость кристаллизации варьировалась в пределах $10^6\text{--}10^7$ К/с путем изменения частоты вращения кольца 10–80 об/с [1].

Металлографические исследования выполнялись на микроскопе «Zeisse». Величина шлифа, выполняемого на фольгах, не превышала 0,5 мкм. Для выявления зеренной структуры фольг использовался раствор HNO_3 в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, взятых в соотношении 1:2. Образцы выдерживались в реагенте от 1 до 5 минут. Расчеты размеров сечений зерен проводились с помощью специально разработанного программного пакета. Погрешность измерений при этом составляет не более 8%. Для каждого образца измерялось не менее 1500 зерен. Расчет распределений размеров зерен зеркальной и шероховатой поверхностей проводился с помощью стереологического метода приближенных эквивалентных сфер.

Элементный состав фольг и распределение компонентов анализировалось на установке LEO 1455VP.

Быстрозатвердевшие фольги имеют микрокристаллическую структуру, средние значения размеров кристаллитов которых приводятся в таблице.

Таблица – Значения средних размеров зёрен быстрозатвердевших фольг, модифицированных при разных скоростях кристаллизации

Сплав	9%		11%		13%		14%		20%	
	Зерк.	Шер.								
10 об/с	3,9	3,2	2,7	3,5	6,2	3,3	4,1	4,8	3,6	3,7
20 об/с	4,2	4,4	4,4	3,0	4,0	3,3	3,3	3,2	3,7	3,4
30 об/с	3,0	3,7	4,4	5,2	3,5	5,1	3,7	3,2	3,7	3,4
40 об/с	4,3	3,8	2,9	2,7	3,1	2,8	2,9	3,2	3,5	3,4
50 об/с	3,8	4,3	3,0	2,7	2,3	4,3	3,5	2,8	3,9	3,2
60 об/с	3,6	5,4	3,0	2,8	1,8	2,3	3,0	4,1	3,1	3,8
70 об/с	4,0	4,0	2,7	2,9	1,9	1,9	2,9	3,9	3,7	3,5
80 об/с	3,7	4,3	2,8	3,3	2,9	2,1	3,0	3,4	3,5	3,9

Размеры зерен на контактной и свободной поверхности, как правило, имеют незначительную разницу. Максимальный разброс между средними размерами зёрен контактной и шероховатой поверхностей составляет 2,9 мкм и наблюдается у фольг сплава Bi – 13 ат.% Sb, полученного при скорости вращения кристаллизатора 10 об/с.

Как следует из таблицы, скорость вращения кристаллизатора оказывает заметное влияние на размеры зерен; не влияет на размеры зерен концентрация сурьмы в сплаве. Анализ поперечных сечений показывает, что кристаллиты имеют в основном равноосную форму, близкую к выпуклым многогранником. Однако в слоях фольг, непосредственно прилегающих к контактной поверхности, зерна имеют столбчатую форму.

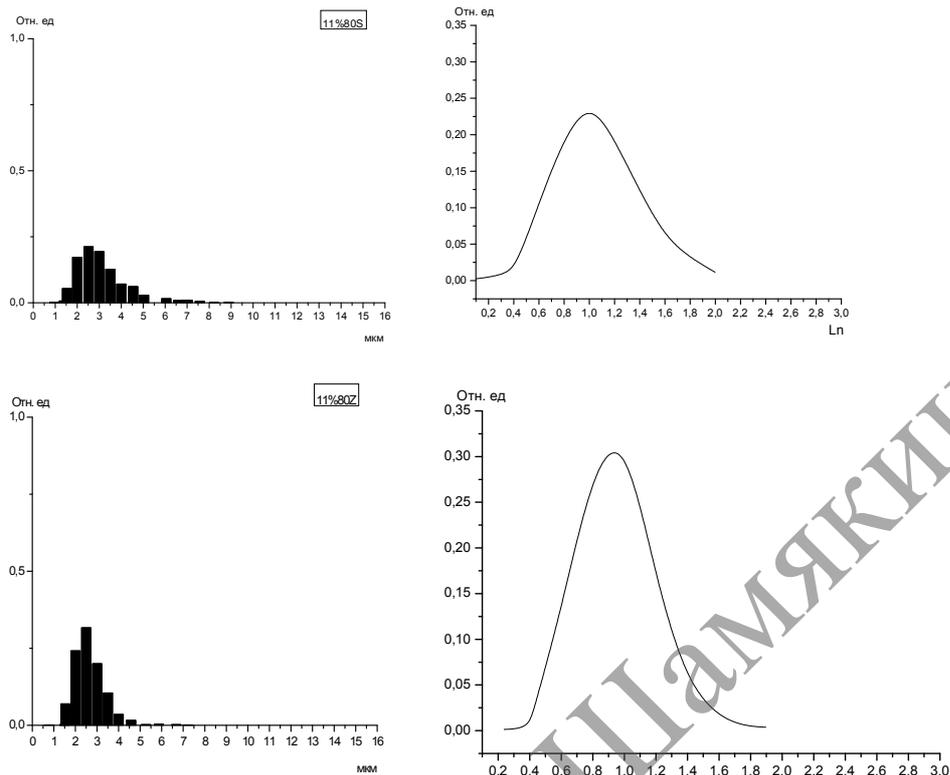
В ходе металлографического анализа были построены распределения зерен по размерам. Формы распределений являются асимметричными со смещением максимума в область меньших значений, что характерно для логарифмически нормально распределенных величин [2]. Нами построены графики распределения логарифмов диаметров сечений зерен, которые являются Гауссовыми (рисунок 1).

Как показал анализ, распределение Bi и Sb в фольгах являются гомогенным.

После выплескивания расплава на кристаллизатор в зоне контакта кристаллизатора и расплава происходит значительное переохлаждение, что влечет за собой образование множества центров кристаллизации и образование микрокристаллической структуры.

Анализ поперечных сечений на растровом микроскопе LEO показал, что быстрозатвердевшие фольги имеют двухуровневую структуру, состоящую из столбчатых и равноосных зерен. Четкая ориентировка по нормали или небольшим углом к поверхности наблюдается у столбчатых кристаллитов. Однако в слоях фольг, более отдаленных от поверхности кристаллизации, зерна имеют равноосную форму, что свидетельствует о гомогенном зародышеобразовании. Данный факт можно объяснить выделением скрытой теплоты кристаллизации. Кроме того, образовавшийся на поверхности кристаллизатора слой фольги обладает значительно более низкой теплопроводностью, чем медный кристаллизатор, что замедляет теплоотвод из расплава. Данное явление приводит к образованию равноосных зерен, что объясняет и факт некоторого превышения средних размеров зерен на свободной поверхности над их размерами на контактной.

Анализ полученных результатов на электронном микроскопе показал равномерное распределение сурьмы в висмуте, что может свидетельствовать об ограниченной диффузии в момент кристаллизации. Кривые интенсивностей линии для сплава приведены на рисунке 2.



1, 3 – контактная поверхность. 2, 4 – свободная поверхность

Рисунок 1 – Распределение по размерам диаметров сечений зерен и их логарифмов (3, 4) в быстрозатвердевшей фольге сплава Bi-11 ат.% Sb, полученной при скорости 80 об/с

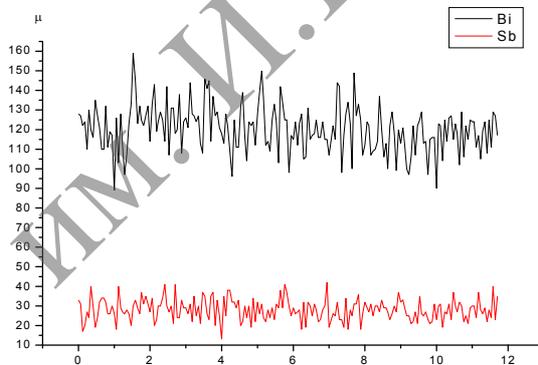


Рисунок 2

На основе результатов исследования зеренной структуры бинарных быстрозатвердевших фольг можно сделать следующие выводы.

Быстрозатвердевшие фольги имеют мелкозернистую структуру, что объясняется значительным переохлаждением расплава и, как следствие, высокой скоростью зародышеобразования.

Равномерное распределение компонентов по объему фольги говорит о бездиффузионной кристаллизации расплава.

Средние размеры кристаллитов бинарных фольг зависят от концентрации сурьмы и скорости переохлаждения расплава.

В слоях зарождение является гетерогенным, гомогенным, что объясняет выделение теплоты и незначительную теплопроводность. Компоненты распределены равномерно, вследствие отсутствия кристаллизационной диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М., 1982.
2. Чернявский, К.С. Стереология в металловедении / К.С. Чернявский. – М.: Металлургия, 1987. – 231 с.