

ЗЁРЕННАЯ СТРУКТУРА И МИКРОТВЁРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВІ - (8...12) АТ. % SB

Белорусский государственный университет

Минск, Беларусь

Сплавы ВІ-(8...12) ат. % Sb являются узкозонными низкотемпературными полупроводниковыми материалами [1, 2], которые применяют при изготовлении различных термоэлектрических устройств [3]. Влияние легирующего компонента на указанные сплавы изучено недостаточно из-за малой равновесной растворимости. Сверхбыстрая закалка из расплава позволяет повысить взаимную растворимость сплавляемых элементов [4], что существенным образом влияет на формирование структуры и физические свойства получаемых материалов.

Сверхбыстрая закалка проводилась двумя способами: инжектированием капли расплава на внутреннюю отполированную поверхность вращающегося медного цилиндра (одностороннее охлаждение) и инжектированием капли расплава между двумя вращающимися отполированными приведёнными в соприкосновение медными цилиндрами разного диаметра (прокатка). Толщина фольг составляла 20...60 мкм. Металлографический анализ был проведён с использованием оптической системы прибора ПМТ-3. Травление шлифов осуществлялось раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Измерение микротвёрдости проводилось на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 10 г. Погрешность измерения H_v составляла не более 4 %. Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг проводился в интервале температур 20...270°C с выдержкой по 10 минут через каждые 20 °C. Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Полосные 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 [5].

Металлографический анализ показал, что средний размер зерна d для фольг бинарных сплавов ВІ — 8 ат. % Sb, ВІ — 10 ат. % Sb и ВІ — 12 ат. % Sb, полученных прокаткой, равен соответственно 10, 8 и 7 мкм, для фольг тех же сплавов, но полученных односторонним охлаждением, — соответственно 12, 10 и 8 мкм. Легирование третьим компонентом уменьшает средний размер зерна (табл. 1), что обусловлено увеличением количества центров зарождения твёрдой фазы при кристаллизации сплава и уменьшением скорости перемещения межфазных границ.

Таблица 1.

Средний размер зерна d быстрозатвердевших фольг тройных сплавов, полученных прокаткой, на основе Bi — 12 ат. % Sb

Концентрация третьего компонента, ат. %		0	0,25	0,5	1	2	4
d , мкм	олово	7	6,1	-	4,6	4	3,6
	теллур	7	5,8	4,2	-	3	2,8

Быстрозатвердевшие фольги, полученные односторонним охлаждением, имеют чётко выраженную текстуру $(10\bar{1}2)$, фольги, полученные прокаткой — $(10\bar{1}2) + (10\bar{1}0)$. Повышение концентрации сурьмы в бинарном сплаве, а также легирование третьим компонентом влечёт за собой изменение текстуры (табл. 2).

Таблица 2.

Полусные плотности дифракционных линий $\{10\bar{1}2\}$ и $\{10\bar{1}0\}$ фольг тройных сплавов на основе Bi — 12 ат. % Sb, полученных прокаткой

Концентрация третьего компонента, ат. %		0	0,25	0,5	1	2
Для $\{10\bar{1}2\}$	Олово	5,9	4,0	5,0	-	7,6
	Теллур	5,9	7,8	8,3	9,9	-
Для $\{10\bar{1}0\}$	Олово	3,7	5,6	5,2	-	2,3
	Теллур	3,7	2,2	1,6	1	-

Изохронный отжиг фольг бинарных сплавов, полученных односторонним охлаждением, до температуры $\approx 170^\circ\text{C}$ не влияет на зёрненную ориентацию. Начиная с указанной температуры, наблюдается ослабление текстуры $(10\bar{1}2)$ и появление новой текстуры $(10\bar{1}0)$. Изохронный отжиг фольг бинарных сплавов, полученных прокаткой, приводит к ослаблению компоненты $(10\bar{1}2)$ текстуры и усилению компоненты $(10\bar{1}0)$.

В фольгах тройных сплавов, подвергнутых изохронному отжигу, изменение ориентации зёрен наблюдается при более высоких температурах (рис. 1), что связано с тем, что легирующие добавки задерживают протекание рекристаллизационных процессов.

Микротвёрдость фольг бинарных сплавов с увеличением концентрации сурьмы в висмуте увеличивается. Так, для фольг, полученных односторонним охлаждением, она изменяется в пределах 220...250 МПа (в рассматриваемом интервале концентраций сурьмы) и несколько ниже, чем у фольг, полученных прокаткой. Внесение в сплав третьего компонента (теллур, олово, галлий, сера) увеличивает микротвёрдость (рис. 2).

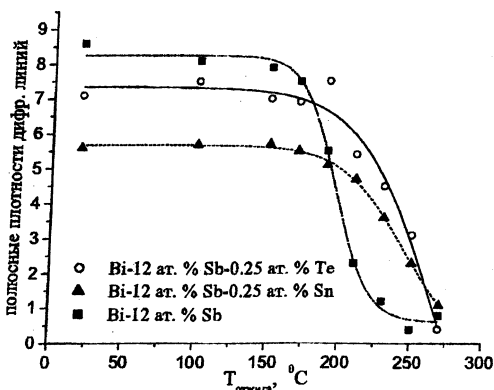


Рис. 1. Зависимость полосной плотности дифракционной линии $\{10\bar{1}2\}$ для фольг бинарного и тройных сплавов, полученных методом одностороннего охлаждения

Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг приводит к уменьшению микротвёрдости. Анализ кривых зависимости H_m от температуры отжига показывает (рис. 3), что имеются некоторые различия в поведении микротвёрдости для бинарных и тройных сплавов. Так, для фольг бинарных сплавов уменьшение микротвёрдости начинается при температуре 150...160 °C и заканчивается при 200...220 °C. Для тройных сплавов (например, с малой концентрацией олова до 0,5 ат. % либо серы до 1 ат. %) уменьшение H_m наблюдается на двух участках: начало первого участка соответствует температуре 60...100 °C и начало второго участка — 200...220 °C.

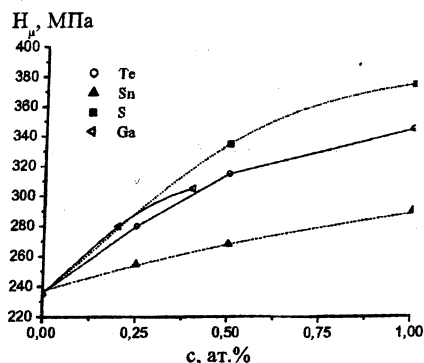


Рис. 2. Зависимость микротвёрдости H_m фольг на основе сплава Bi — 12 ат. % Sb, полученных односторонним охлаждением, от концентрации с легирующего компонента

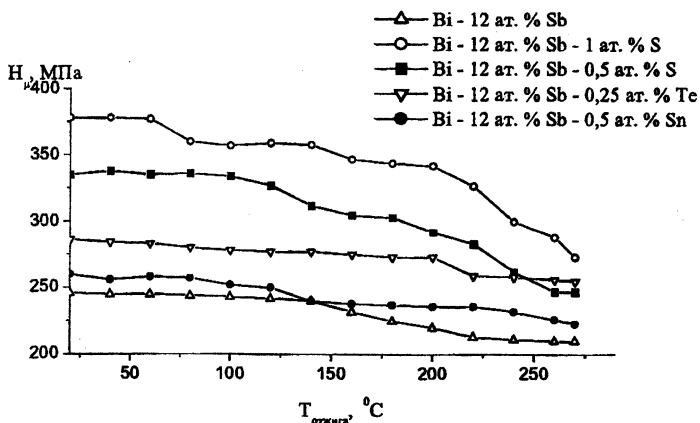


Рис. 3. Зависимость микротвёрдости H_m от температуры изохронного отжига

Уменьшение микротвёрдости в интервале температур 150...220°C для фольг бинарных сплавов связано, как показали результаты металлографических исследований, с протеканием собирательной рекристаллизации, при которой происходит увеличение среднего размера зерна. Для фольг тройных сплавов на первом участке изменения H_m происходит распад пересыщенного твёрдого раствора, а начало протекания собирательной рекристаллизации смещается в область более высоких значений температур.

Таким образом, внесение третьего компонента (олово, теллур) в сплав висмут-сурьма приводит к уменьшению среднего размера зерна, незначительному изменению текстуры и увеличению микротвёрдости. Термическая обработка приводит к появлению текстуры (10 $\bar{1}$ 0) и уменьшению микротвёрдости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гицу Д.В., Голбан И.М., Канцер В.Г. и др. Явления переноса в висмуте и его сплавах. — Кишинёв: Штиинца, 1983. — 237 с.
2. Осипов Э.В. Твёрдотельная криогеника. — Киев: Наукова думка, 1977. — 234 с.
3. Иорданишвили Е.К. Термозлектрические источники питания. - М.: Сов. Радио, 1968. — 183 с.
4. Физическое металловедение / под ред. Р.У. Кана и П. Хаазена. - М.: Металлургия, 1987. Т. 2. — 621 с.
5. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969. — 654 с.