

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ ПРОМЫШЛЕННОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

Материалы международной научно-технической конференции
Ноябрь 2003 г.

Часть 1

Витебск
2003

Секция «Ресурсо- энергосберегающие технологии»

УДК 620.183.48

ТЕКСТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ С ИНДИЕМ И ВИСМУТОМ

В.Г. Шепелевич, О.Н. Шахрай
Белорусский государственный университет

В настоящее время имеется сравнительно мало сведений о роли добавок различных элементов к свинцу. Между тем свинец находит довольно широкое применение в промышленности, в первую очередь в машиностроении, электротехнике и электронике. Физико-механические свойства сплавов на основе свинца, технологические и технические характеристики существенно зависят от условий получения. В последние десятилетия разработано новое направление в получении материалов с благоприятным сочетанием различных свойств – сверхбыстрая закалка из расплава, при которой достигаются скорости охлаждения 10^5 К/с и выше. При сверхбыстрой закалке из жидкой фазы удается создать структуру, которую невозможно получить, используя традиционные методы термической обработки металлов. Следует ожидать, что в полученных сверхбыстрой закалкой материалах удастся создать не только мелкодисперсную структуру, но и сделать ее более однородной, чем в массивных образцах. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования быстрозатвердевших фольг сплавов систем Pb-In и Pb-Bi.

Свинец и легирующие элементы индий и висмут, используемые для изготовления сплавов, имели чистоту не хуже 99,99 %. Сплавы систем Pb-In и Pb-Bi изготовлены плавлением компонентов в кварцевых ампулах. Фольги исследуемых материалов получены инжектированием капли расплава (~ 0,2 г) на внутреннюю (тип А) или внешнюю (тип С) поверхность вращающегося медного цилиндра. Для исследования использовались фольги толщиной 30...60 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [1], была не менее 10^6 К/с. Для исследования текстуры применялся рентгеноструктурный анализ. Съемка рентгенограмм проводилась на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур, полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [2]. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3. Относительная ошибка измерения микротвердости составляет 4 %. Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг проводился в комнатной температуре до 260 °С через 20 °С с выдержкой 10 мин при каждой температуре отжига. Изотермический отжиг проводился в течение нескольких часов при температуре 250 °С.

Результаты рентгеноструктурного анализа выявили в быстрозатвердевших сплавах свинца, содержащих до 30 ат. % In и до 20 ат. % Bi, только дифракционные отражения, принадлежащие твердому раствору на основе свинца. Кроме того – в дифрактограммах фольг свинца с содержанием висмута 25, 30 и 40 ат. % наблюдаются дифракционные линии, соответствующие ϵ -фазе. Наряду с дифракционными линиями ϵ -фазы в фольге Pb-40 ат. % Bi обнаружены дополнительные дифракционные линии, принадлежащие висмуту.

В таблице 1 представлены значения полюсных плотностей дифракционных линий свинца и его сплавов В фольгах типа А наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 111, т.е. наблюдается текстура (111). При этом легирование свинца индием и висмутом усиливает текстуру (111). Следует отметить,

что аналогичная текстура наблюдалась и в быстрозатвердевших фольгах сплавов на основе алюминия [3]. В фольгах типа С полюсные плотности дифракционных линий 100 и 111 значительно превышают значения полюсных плотностей остальных дифракционных линий. Таким образом, при сплинниговании свинца и его сплавов формируется двойная текстура (100)+(111).

Таблица 1 - Полюсные плотности дифракционных линий быстрозатвердевших фольг сплавов систем Pb-In и Pb-Bi

Концентрация легир. элемента, ат. %	Тип фольги	Дифракционная линия					
		111	200	220	311	331	420
Pb	A	4,4	0,9	0,1	0,3	0,1	0,2
-	C	1,9	2,5	0,2	0,6	0,4	0,4
Pb-20% In	A	5,8	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0
-	C	3,5	1,1	0,4	0,5	0,2	0,3
Pb-20% Bi	A	5,3	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0
-	C	1,7	2,5	0,5	0,8	0,3	0,2

Известно [2], что в массивных слитках свинца и его сплавах, получаемых традиционными технологиями, формируется текстура (100). Однако в фольгах свинца, полученных в сильно неравновесных условиях, наблюдается текстура (111). Из плоскостей {100} и {111} наиболее плотноупакованными являются плоскости {111}, а наименьшей поверхностной энергией характеризуются плоскости {100}. Поэтому при условиях кристаллизации, близких к равновесным, энергетически выгодным является формирование текстуры (100). При затвердевании в сильно неравновесных условиях текстура определяется теми зёрнами, у которых при плоском фронте кристаллизации межфазная граница кристалл-жидкость совпадает с плоскостью, перемещающейся с наибольшей скоростью. В работе [4] определены энергетические барьеры перемещения межфазной границы кристалл-жидкость для различных плоскостей. Согласно выполненным расчетам, энергетический барьер для перемещения межфазной границы, совпадающей с плоскостями {111} меньше, чем для межфазной границы, совпадающей с плоскостями {100}. Вследствие этого при быстром затвердевании предпочтительнее растут те зёрна, у которых плоскости {111} перпендикулярны направлению теплового потока, формируя тем самым текстуру (111) в быстрозатвердевших фольгах.

Скорости охлаждения расплавов, инжектируемых на внутреннюю и внешнюю поверхности цилиндра, различаются. В первом случае материал прижимается к поверхности кристаллизатора центробежной силой, что обеспечивает более высокое значение коэффициента теплопередачи, а, следовательно, и скорости охлаждения по сравнению со вторым случаем, когда капля расплава инжектирована на внешнюю поверхность цилиндра. Более низкие скорости охлаждения расплава при сплинниговании приводят к появлению компонентов текстуры (100), которая для некоторых фольг становится даже преобладающей. По этой причине в фольгах типа С формируется двойная текстура (100)+(111).

Текстура (111) в быстрозатвердевших фольгах свинца и его сплавах является термически неустойчивой. Так, отжиг фольг свинца (тип А) при 250 °С в течение 1,5 часов приводит к уменьшению полюсной плотности дифракционной линии 111 и увеличению полюсной плотности дифракционной линии 100. Отжиг фольг сплавов, содержащих индий и висмут также приводит к аналогичному изменению полюсных плотностей дифракционных линий. Наблюдаемое перераспределение полюсных плотностей дифракционных линий указывает на протекание рекристаллизационных процессов. Для

его объяснения необходимо учесть, что удельная поверхностная энергия поверхности совпадающей с плоскостями {111} больше удельной поверхностной энергии поверхности, совпадающей с плоскостями {100}. Поэтому отжиг фольг при высоких температурах, вызывающих миграцию высокоугловых границ, приводит к уменьшению объема зерен с ориентировкой (111) и увеличению объемов зерен с ориентировкой (100). Таким образом, рекристаллизация фольг вызывает ослабление текстуры (111).

Микротвердость исследуемых сплавов зависит от концентрации легирующих элементов. При этом микротвердость фольг меньше микротвердости массивных образцов того же состава (рис. 1, 2).

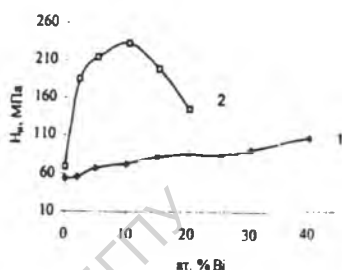
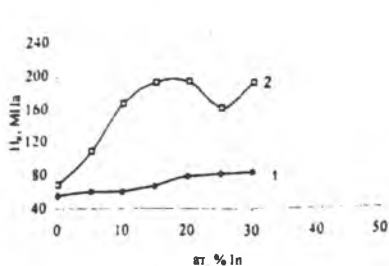


Рисунок 1 - Микротвердость фольг (1) и массивных образцов (2) системы Pb-In

Рисунок 2 - Микротвердость фольг (1) и массивных образцов (2) системы Pb-Bi

Меньшее значение микротвердости фольг чистого свинца, чем массивных образцов, объясняется уменьшением среднего размера зерна [5]. Известно [6], что в металлах границы зерен при температурах $T = 0,5 T_m$ и выше (T_m - температура плавления по шкале Кельвина) являются разупрочненными зонами, возможно зернограничное проскальзывание. Благодаря этому фольги более пластичны, чем массивные образцы.

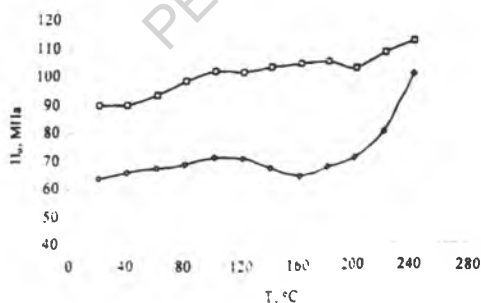


Рисунок 3 - Изохронный отжиг фольг Pb-30 ат. % Bi (1), Pb-10 ат. % In (2)

Исследовано влияние отжига на микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов систем Pb-In и Pb-Bi (рис.3).

Изохронный отжиг при температуре 240 °С и выше вызывает увеличение микротвердости для фольг Pb-30 ат. % In и Pb-10 ат. % Bi, что подтверждается результатами проведения изотермического отжига (рис. 4).

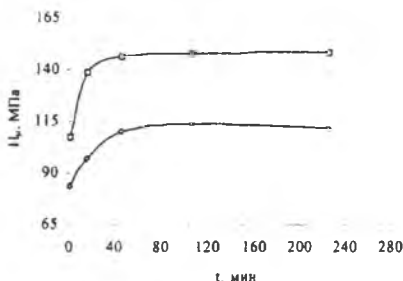


Рисунок 4 - Изотермический отжиг фольг Pb-30 ат. % Bi (1), Pb-10 ат. % In (2) при температуре 250 °С.

Таким образом, в фольгах свинца и его сплавов с индием и висмутом, полученных кристаллизацией на внутренней поверхности вращающегося медного цилиндра, образуется текстура (111), а в фольгах, полученных спиннингованием, формируется двойная текстура (100)+(111). Микротвердость фольг меньше микротвердости массивных образцов того же состава. Рекристаллизационные процессы, протекающие при отжиге, вызывают ослабление текстуры (111) и увеличение микротвердости.

Список использованных источников

1. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
2. Вассерман Г., Гривен И. Текстуры металлических материалов. М.: Металлургия, 1969. 634 с.
3. Василевич Е.Ю., Гутько Е.С., Шепелевич В.Г. Текстура фольг алюминия и сплавов на его основе, полученных сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы // Машиностроение. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. Вып. 18. Минск. 2002. с. 341-345.
4. Li D.Y, Szpunar J.A. A possible role for surface packing density information of (111) texture in solidified metals // J. Mater. Sci. Let. V.13. №21. 1994. P.1521-1523.
5. Шахрай О.Н., Шепелевич В.Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов системы свинец-олово // Машиностроение. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. Вып. 19. Минск. 2003. с. 729-733.
6. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.

Аннотация

Исследовано формирование текстуры в быстрозатвердевших фольгах свинца. В зависимости от условий получения фольги могут иметь текстуру (111) или двойную текстуру (100)+(111). Рекристаллизация вызывает ослабление текстуры (111). Микротвердость сплавов свинца зависит от концентрации легирующего элемента, отжиг фольг вызывает увеличение микротвердости.

Summary

The formations of texture in rapidly solidified Pb foils have been investigated. Depending on the conditions of receiving foils can have texture (111) or double texture (100)+(111). Recrystallization causes weakening of texture (111). Microhardness of the alloys depends on the impurity type and annealing temperature.

УДК 621.357.7

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ «НИКЕЛЬ-ТРИОКСИД МОЛИБДЕНА»

*Т.В. Свиридова, Л.И. Степанова
НИИ ФХП БГУ*

Получение электрохимических композиционных материалов, представляющих собой металл-носитель с инкорпорированными включениями дисперсной фазы, является одним из перспективных направлений современного материаловедения, открывающим возможность получения функциональных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами. В качестве фаз внедрения широко используются дисперсии полупроводников и диэлектриков, роль которых состоит преимущественно в армировании захватывающего их металлического осадка. В то же время использование в этом качестве оксидов металлов VI группы и, в частности, триоксида молибдена, открывает новые возможности по получению композитных пленок и управлению их свойствами. С одной стороны, MoO_3 обладает собственной редокс-активностью, что может положительным образом сказаться на ходе процесса соосаждения металла и оксидной фазы; с другой стороны, возможность эффективного управления протекающим по механизму поликонденсации процессом синтеза MoO_3 в водной среде открывает перспективы простого и высокотехнологичного синтеза указанного оксида в виде дисперсных частиц различного размера и структуры. Цель настоящего исследования состояла в установлении закономерностей формирования композитных пленок Ni-MoO_3 и разработке принципов управления их свойствами (микротвердостными, трещинообразующими, коррозионными) за счет использования целенаправленно синтезированных ультрадисперсных и микрокристаллических фаз MoO_3 различной морфологии.

Систематическое исследование влияния способа и условий синтеза триоксида молибдена, получаемого в процессе спонтанной и термостимулированной поликонденсации молибденовой кислоты при атмосферном и повышенных давлениях (так называемый гидротермальный синтез), на размер, дисперсность, форму, структуру, состав и электрокинетические свойства образующихся оксидных частиц позволило предложить методику двухстадийного синтеза (закрывающуюся в кратковременном нагреве концентрированного раствора молибденовой кислоты – разбавлении – последующем продолжительном нагреве). Варьирование продолжительности отдельных стадий такого синтеза, а также температурного режима, исходной концентрации и степени разбавления реакционной среды позволяет, как показал эксперимент, в широких пределах изменять размеры и морфологию образующихся частиц MoO_3 , а также выход твердой фазы за счет эффективного управления структурой зародышей, продолжительностью индукционного периода процесса формирования твердой фазы и создания условий для перекристаллизации растущих частиц. Дополнительные возможности по управлению процессом поликонденсации в растворе молибденовой кислоты и кристаллизации твердой фазы открываются при введении в реакционную среду активных добавок: свободного молибдата (участвует в поликонденсации в виде объемных гептамолибдатов, препятствуя образованию протяженных слоистых кристаллов), ацетона и поли-