

МЕЖДУНАРОДНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ

Физико-технический институт  
НАН Беларуси



СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
СОЗДАНИЯ И ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

27-29 марта 2006 г.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СВИНЦА

<sup>1</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет  
г. Минск, Беларусь

**Введение.** Получение материалов в экстремальных условиях, позволяющих создать уникальный комплекс механических, физических и химических свойств, рассматривается как существенный резерв создания материалов для современной техники. В последние три десятилетия активно и успешно развиваются методы получения материалов сверхбыстрой закалкой из расплава (СБЗР). При скоростях охлаждения, превышающих  $10^5$  К/с, удастся создать структуру и придать такие свойства материалу, которые нельзя получить традиционными методами синтеза и термической обработки. При этом часто удастся значительно повысить качество ранее известных и используемых материалов.

Несмотря на большой объем исследований, посвященных синтезу и изучению свойств материалов, полученных СБЗР, в настоящее время заложены только основы понимания процессов, протекающих при быстрой кристаллизации, которые не позволяют однозначно предсказать, какие структуры будут сформированы из соответствующего расплава.

Свинец обладает рядом ценнейших свойств, обеспечивающих применение его в самых различных областях промышленности, в первую очередь в машиностроении, электронике и электротехнике. На основе свинца разработаны различные сплавы, используемые для изготовления припоев, подшипников и др. Физико-механические свойства данных сплавов, технологические и технические характеристики существенно зависят от их структуры, а, следовательно, от условий получения. Быстрозакаленные припои на основе свинца, получаемые в виде фольги, обладают более высокой химической и микроструктурной однородностью по сравнению со стандартными припоями. В связи с этим актуальным является синтез сплавов на основе свинца при скоростях охлаждения расплава  $10^5$  К/с и выше, достигаемых при СБЗР, а также установление закономерностей формирования их структуры и изменения свойств в процессе термической обработки.

**Методика эксперимента.** Свинец и индий, используемые для приготовления сплавов, имели чистоту не хуже 99,99 %. Сплавы системы Pb–In, при концентрации индия 5, 10, 15 ат. %, изготовлены сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Фольги используемых материалов получены при затвердевании капли расплава (~ 0,2 г), инжесктированной на внутреннюю поверхность вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности цилиндра 16 м/с. Толщина используемых фольг составляла 30...80 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [1], была не менее  $10^6$  К/с. В настоящей работе исследование зеренной структуры производилось на поверхности фольги, то

есть на плоскости, перпендикулярной направлению теплоотвода. Травление предварительно полированных образцов сплавов на основе свинца велось в растворе уксусной кислоты в чередовании с легкой полировкой на сукне. Для определения среднего размера зерна и удельной поверхности межзеренных границ использовался метод случайных секущих [2, 3].

**Результаты и их обсуждение.** Металлографические исследования показали, что быстрозатвердевшие фольги свинца имеют микрокристаллическую структуру (рис. 1). Средний размер зерен фольг чистого свинца составляет 16 мкм, в то время как в сплавах свинца, полученных традиционными методами, средний размер зерна достигает 600 мкм [4]. Наблюдаемое измельчение зерна при сверхбыстрой закалке происходит за счет создания глубокого переохлаждения в расплаве, приводящей к высокой скорости зародышеобразования.

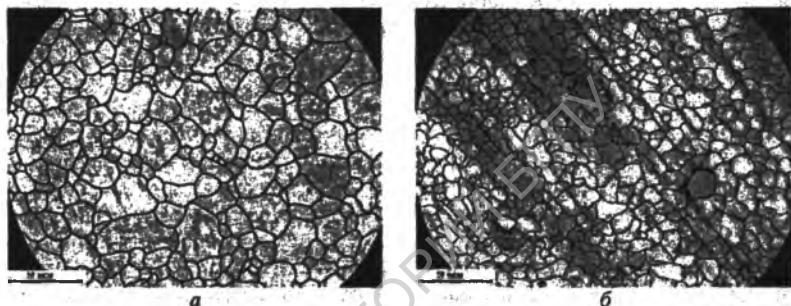


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевших фольг Pb (а) и Pb-5 ат. % In (б)

Легирование свинца индием приводит к измельчению зеренной структуры (табл. 1) Уменьшение размеров зерен при легировании свинца целесообразно связать с увеличением количества центров кристаллизации.

**Таблица 1.** Значения среднего размера зерна  $d$  и удельной поверхности межзеренных границ  $\Sigma S$  быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов с индием

| Состав, ат. %                 | —   | 5 % In | 10 % In | 15 % In |
|-------------------------------|-----|--------|---------|---------|
| $d$ , мкм                     | 16  | 10     | 8       | 7       |
| $\Sigma S$ , мм <sup>-1</sup> | 155 | 228    | 244     | 258     |

В основе механизма измельчения зерна лежит модель микронееднородного строения [5]. В жидком состоянии сплавов формируются атомные группировки (сиботаксисы) с упорядоченным расположением атомов. Сами сиботаксические области неустойчивы, время их существования зависит от состава и температуры и составляет  $\sim 10^{-7}$  с. С понижением температуры расплава они становятся более устойчивыми. При определенной степени переохлаждения расплава отдельные сиботаксисы достигают критической величины зародыша твердой фазы. В связи с этим при СБЗР наблюдается измельчение зеренной структуры сплавов свинца.

Если сиботаксис содержит атомы легирующего элемента (индия, в данном случае), то он будет более устойчивым по сравнению с сиботаксисом, состоящим только из атомов свинца. Вероятность перехода таких сиботаксисов в зародыши кристаллической фазы в сплавах свинца, содержащих легирующие элементы, выше, чем в чистом свинце. В результате скорость зародышеобразования в сплавах выше, чем в чистом свинце, что и проявляется в измельчении зеренной структуры при легировании свинца индием.

Металлографические исследования позволили построить распределение максимальных хорд сечений зерен сплавов на основе свинца по длине (рис. 2). Для каждого исследованного сплава гистограмма имеет один максимум, причем значение среднего размера зерна попадает в размерную группу, на которую приходится данный максимум.

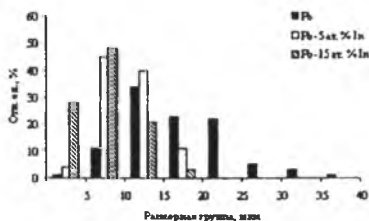


Рис. 2. Распределение максимальных хорд сечений зерен быстрозатвердевших фольг на основе свинца по размерным группам

легирование свинца индием усиливает текстуру (111) [7].

Исследуемые быстрозатвердевшие фольги свинца находятся в неустойчивом состоянии, о чем может свидетельствовать наличие в данных фольгах микрокристаллической структуры и текстуры, отличной от текстуры материалов, полученных традиционными способами. В этом случае в процессе термической обработки могут происходить изменения структуры.

Установлено, что отжиг фольг свинца при различных температурах вызывает увеличение среднего размера зерна (табл. 2) и как следствие уменьшение удельной поверхности межзеренных границ. Аналогичные результаты получены для фольг системы Pb-In – отжиг исследуемых фольг при температуре 120 °С приводит к укрупнению зеренной структуры. Причем следует отметить, что степень изменения размера зерна во всех случаях определяется продолжительностью отжига (рис. 3).

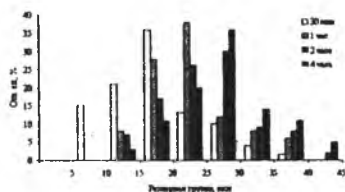
Распределение максимальных хорд сечений зерен по длине для фольг свинца и его сплавов с индием, отожженных при температуре 120 °С в течение различного времени свидетельствует о протекании собирательной рекристаллизации. Рост одних зерен происходит за счет других, соседних, то есть имеет место миграция границ. Как следует из проведенного сравнительного анализа, сетка границ зерен в отожженных фольгах приближается к равноосной, в то время как у исходных фольг имеется неуравновешенность поверх-

Помимо исследования размеров зерен с помощью рентгеноструктурного анализа была изучена зеренная ориентация. Формирование текстуры в сплавах зависит от условий кристаллизации. Известно [6], что в массивных слитках свинца и его сплавах, получаемых традиционными технологиями, формируется текстура (100). Однако в фольгах свинца, полученных сверхбыстрой закалкой, наибольшим значением полюсной плотности характеризуется дифракционная линия 111, т.е. наблюдается текстура (111). При этом

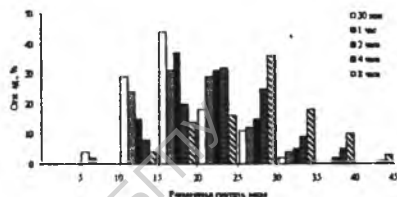
ностного натяжения, которая и является условием протекания собирательной рекристаллизации.

**Таблица 2.** Изменение среднего размера зерна ( $d$ ) и удельной поверхности межзеренных границ ( $\Sigma S$ ) в быстрозатвердевших фольгах свинца в процессе термической обработки

|                               | Условия термообработки |     |     |     |        |     |     |        |     |     |
|-------------------------------|------------------------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|--------|-----|-----|
|                               | 120 °C                 |     |     |     | 150 °C |     |     | 200 °C |     |     |
|                               | 30 мин                 | 1 ч | 2 ч | 4 ч | 30 мин | 1 ч | 2 ч | 30 мин | 1 ч | 2 ч |
| $d$ , мкм                     | 19                     | 22  | 25  | 28  | 32     | 39  | 50  | 56     | 66  | 77  |
| $\Sigma S$ , мм <sup>-1</sup> | 140                    | 131 | 123 | 112 | 55     | 48  | 45  | 41     | 36  | 29  |



**а**



**б**

**Рис. 3.** Распределение максимальных длин хорд поперечных сечений зерен фольг Pb (а) и Pb-5 ат. % In (б) по размерным группам в процессе отжига при температуре 120 °C

Известно [8], что средний размер зерна пропорционален времени изотермического отжига:  $d \sim t^n$ , где  $t$  — время отжига,  $n$  — постоянная величина, теоретически равная  $1/2$ . Расчет показал, что для фольг свинца, отожженных при температуре 120 °C показатель  $n$  равен 0,6; для отожженных при той же температуре фольг Pb-5 ат. % In и Pb-10 ат. % In — 0,5 и 0,4 соответственно. Одной из причин отклонения  $n$  от теоретической величины может служить «эффект толщины», при котором размер зерна становится соизмеримым с толщиной фольги. В местах выхода границ зерен на поверхность фольги из-за ускоренного испарения атомов с межзеренных границ образуются канавки термического травления, они как бы «привязывают» границы зерен к поверхности фольги, замедляя тем самым их рост.

Исследования микроструктуры фольг свинца, отожженных при температуре 150 °C в течение 30 мин характеризуются наличием одного максимума на распределении максимальных хорд сечений зерен по длине, что указывает на протекание собирательной рекристаллизации. Однако дальнейший отжиг фольг свинца в течение 60 мин обнаружил наличие двух максимумов на распределении, что может свидетельствовать о протекании не только собирательной, но и вторичной рекристаллизации.

При исследовании микроструктуры фольг свинца, отожженных при температуре 200 °C в течение различного времени, выявлена большая степень разнорзернистости (рис. 4), при этом на распределении максимальных хорд се-

чений зерен по длине присутствуют два максимума. Обнаруженные факты указывают на протекание вторичной рекристаллизации.

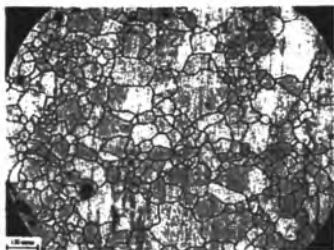


Рис. 4. Микроструктура быстрозатвердевших фольг свинца, отожженных при температуре 200 °С в течение 30 мин

Поскольку отжиг фольг приводит к укрупнению зеренной структуры, необходимо исследовать влияние отжига и на зеренную ориентацию. Отжиг фольг чистого свинца в интервале температур от 100 °С до 300 °С через 50 °С в течение 30 мин при каждой температуре вызывает незначительное изменение полюсных плотностей дифракционных линий, что указывает на сохранение текстуры (111) в фольгах при протекании рекристаллизации.

**Заключение.** На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

1. Быстрозатвердевшие фольги свинца имеют микрокристаллическую структуру, средний размер зерен составляет 16 мкм, и характеризуются четко выраженной ориентировкой (111).

2. Легирование фольг свинца индием приводит к измельчению зеренной структуры и усилению текстуры (111).

3. В процессе термической обработки быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов с индием происходит укрупнение среднего размера зерна при сохранении текстуры (111) в результате протекания рекристаллизационных процессов.

#### Литература

1. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, – 1982. – 168 с.
2. Чернявский К.С. Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, – 1977. – 280 с.
3. Салтыков С.Л. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, – 1976. – 272 с.
4. Елсукова Т.Ф., Панин В.Е. Закономерности и механизм циклической деформации, статистика развития усталостных трещин в свинце и сплавах на его основе // Физика металлов и металловедение. – 2004. – т. 97, № 1. – с. 121–128.
5. Б.А. Баум. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
6. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. – М.: Металлургия, – 1969. – 654 с.
7. Шахрай О.Н., Шепелевич В.Г. Текстура быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов // «Весті Нацыянальнай Акадэміі навук Беларусі», сер. физ.-техн. наук. – 2004. – № 3. – с. 32–34.
8. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, – 1978. – 392 с.