

# ФИЗИКА И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

6 • 2005

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ



Интерконтакт Наука

УДК 669.45+548.735

## Быстрозатвердевшие фольги свинца и его сплавов с кадмием, оловом и сурьмой

© 2005 О.Н.Белая, В.Г.Шепелевич

Белорусский государственный университет, Минск  
E-mail: [belay\\_olenka@mail.ru](mailto:belay_olenka@mail.ru)  
Поступила в редакцию 21 марта 2005 г.

Исследовано формирование текстуры в быстрозатвердевших фольгах свинца и бинарных сплавов Pb-Cd, Pb-Sn, Pb-Sb с микрокристаллической структурой. В зависимости от условий получения фольги могут иметь текстуру (111) или двойную текстуру (100)+(111). Рекристаллизация вызывает ослабление текстуры (111). Микротвердость фольг зависит от концентрации легирующего элемента.

Formation of the texture in rapidly solidified Pb and Pb-Cd, Pb-Sn, Pb-Sb foils with microcrystalline structure has been investigated. Depending on conditions of the foils production they can have (111) or double (100)+(111) textures. Recrystallization causes a weakening of (111) texture. Microhardness of the foils depends on the type and content of impurity.

### Введение

Метод сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР) позволяет получать материалы с мелкозернистой, а в ряде случаев — с аморфной структурой и расширяет возможные пределы легирования сплавов сверх равновесных значений. В настоящее время метод СБЗР широко используется для получения промышленных материалов различного назначения [1,2]. Ранее была разработана перспективная технология получения высокопластичных фольг припоев путем быстрой закалки из жидкого состояния со скоростью  $10^6$  К/с [3,4], мелкодисперсная структура которых отличается большей однородностью, чем структура массивных слитков.

Актуальность структурных исследований быстрозатвердевших фольг припоев на основе свинца определяется их широким использованием в машиностроении, электронике и электротехнике. Легирование позволяет повысить прочность и пластичность свинцовых припоев, снижает темпе-

ратуру их плавления, повышает жидкотекучесть, коррозионную стойкость и ряд других свойств важных с точки зрения их промышленного применения. В данной работе представлены результаты исследования структуры и свойств быстрозатвердевших фольг свинца и сплавов Pb-Cd, Pb-Sn и Pb-Sb, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава.

### Методика эксперимента

Свинец и легирующие элементы Cd, Sn и Sb, используемые для приготовления сплавов, имели чистоту не хуже 99,99%. Сплавы Pb-Cd, Pb-Sn и Pb-Sb изготавливались в кварцевых ампулах. Фольги исследуемых материалов толщиной 30-80 мкм получались методом СБЗР при затвердевании капли расплава (~0,2 г), инжектированной на внутреннюю (тип А или Б) или внешнюю (тип В) поверхность медного цилиндра, вращающегося с линейной скоростью поверхности 15 м/с. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [2], была не менее  $10^6$  К/с.

Полученные фольги подвергались изохронному отжигу в течение 10 мин при температурах от комнатной до 240–260°C, а также изотермическому отжигу при температурах от 100 до 300°C.

Топография фольг изучалась на растровом электронном микроскопе LEO 1445 VP при нормальном падении анализирующего пучка на поверхность фольги и при наклоне фольги на 45°. Анализ распределения элементов проводился при сканировании пучка по заданной линии. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении. Текстура фольг определялась методом обратных полюсных фигур, полюсная плотность  $p_{hkl}$  дифракционных линий 111, 200, 220, 311, 331, 420 рассчитывалась методом Харриса [5]. Исследования проводились с обеих сторон фольги, в процессе затвердевания контактировавших с кристаллизатором или с атмосферой. Фольги, полученные спиннингованием, исследовались со стороны, прилегающей к кристаллизатору. Измерения параметра элементарной ячейки кристаллической решетки  $a$  проводились по положению дифракционной линии 333 по формуле Вульфа – Брэгга  $a = n\lambda / 2\sin\theta$  ( $n$  — порядок отражения,  $\theta$  — угол отражения,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) с относительной погрешностью ~0,01%. Для этой же линии рассчитывалось физическое уширение  $\beta = 0,5 \{B - b + [B(B-b)]^{1/2}\}$ , где  $B$

и  $b$  — ширина дифракционной линии образца и эталона соответственно. Микротвердость фольг измерялась с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 10 г, время выдержки под нагрузкой — 15 с.

## Результаты и обсуждение

Полученные фольги со стороны, прилегающей в процессе затвердевания к кристаллизатору (тип А), имеют блестящую поверхность (рис. 1а,в,д), тогда как на стороне, контактировавшей с атмосферой (тип Б), на поверхности наблюдаются впадины и бугорки с ячеистой структурой (рис. 1б,з,е).

Фольги сплавов системы Pb-Cd имеют двухфазную структуру, и при концентрации кадмия более 5 ат.% в них наблюдаются темные включения (рис. 1а,б). Данные рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют, что эти включения представляют собой кадмий. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что основной фазой в сплавах Pb-Cd является свинец, а на дифрактограммах сплавов с содержанием 5 и более ат.% Cd, кроме того, присутствуют дополнительные дифракционные отражения, принадлежащие, как показал расчет [6], кадмию. Средний размер частиц кадмия в фольгах Pb-10 ат.% Cd составляет 0,25 мкм, в фольгах Pb-20 ат.% Cd — 0,45 мкм.

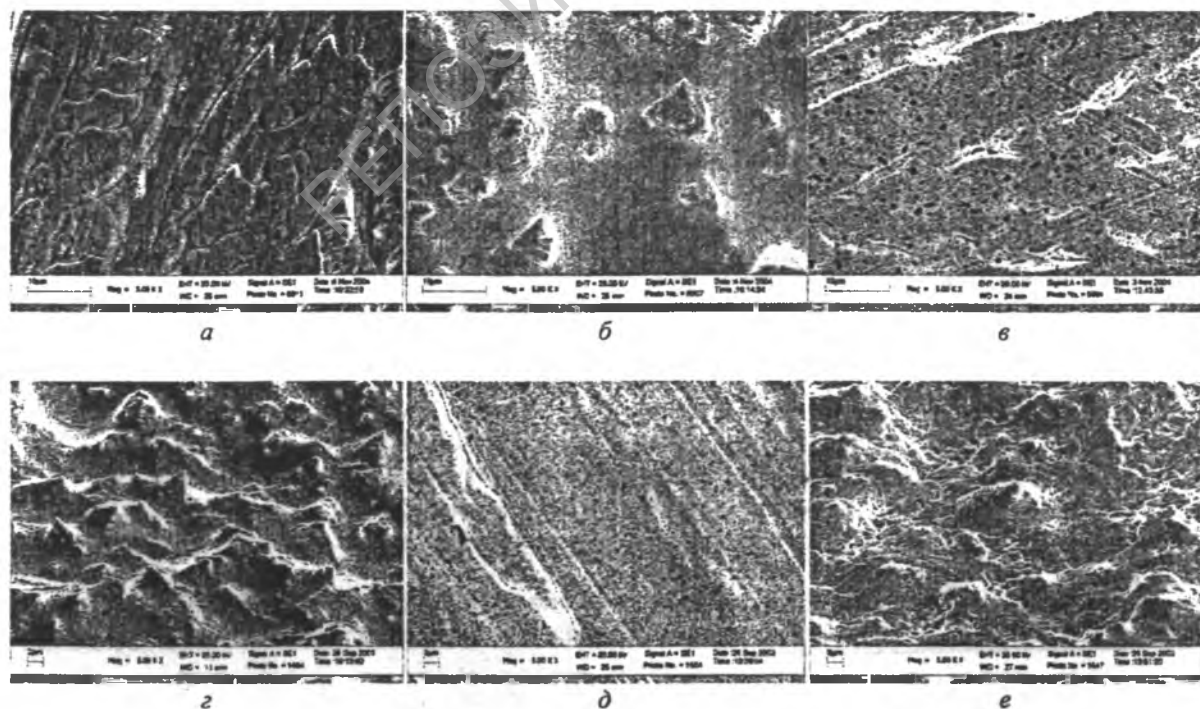


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевших фольг Pb-5 ат.% Cd (а, б), Pb-20 ат.% Sn (в, д), Pb-20 ат.% Sb (е, з).

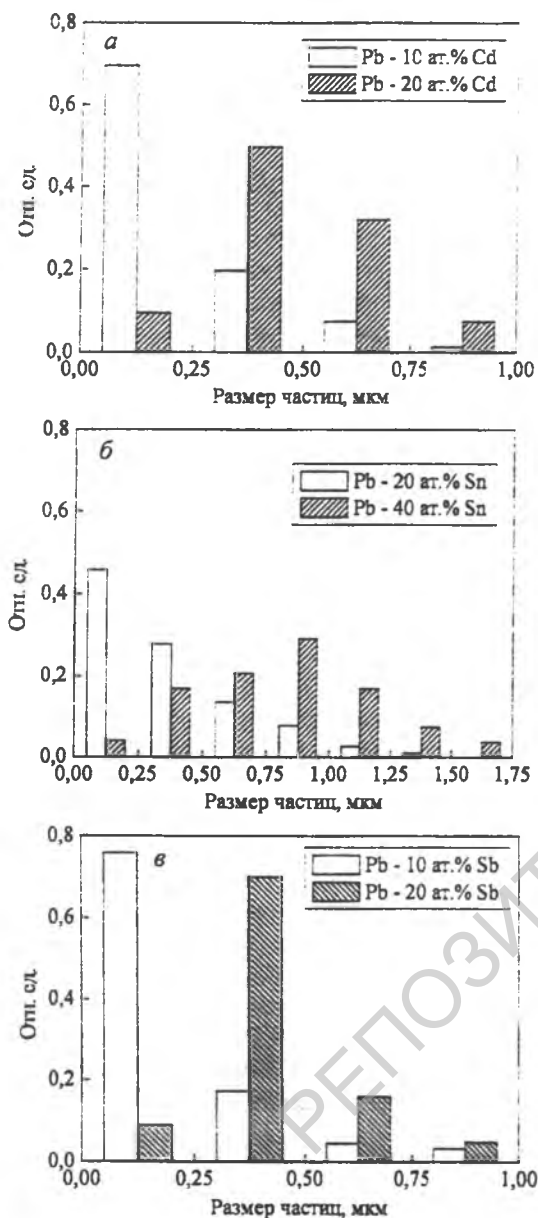


Рис.2. Распределение частиц кадмия (а), олова (б) и сурьмы (в) по размерам.

В фольгах сплавов Pb-Sn при содержании более 10 ат.% Sn также наблюдается двухфазная структура. Наблюдаемые темные выделения (рис.1в,г), представляют собой, как следует из данных рентгено-спектрального микроанализа,  $\beta$ -Sn, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Средний размер частиц  $\beta$ -Sn фазы в фольгах Pb-20 ат.% Sn составляет 0,20 мкм, в фольгах Pb-40 ат.% Sn — 0,85 мкм.

Фольги сплавов системы Pb-Sb при концентрации сурьмы более 10 ат.% также характеризуются

наличием темных выделений (рис.1д,е), соответствующих, по данным рентгеноспектрального микроанализа, сурьме, что подтверждается рентгеноструктурным анализом. Средний размер частиц сурьмы в фольгах Pb-10 ат.% Sb составляет 0,25 мкм, в фольгах Pb-20 ат.% Sb — 0,35 мкм.

Распределение частиц выделений легирующих элементов по размерам в исследованных фольгах характеризуются наличием одного максимума, который смещается в сторону больших размеров при увеличении концентрации легирующей примеси. Так, например, в сплавах Pb-10 ат.% Cd, Pb-20 ат.% Sn и Pb-10 ат.% Sb максимум распределения соответствует размеру частиц менее 0,25 мкм, тогда как в сплавах с 20 ат.% Cd, 30 ат.% Sn и 20 ат.% Sb — около 0,4 мкм, а в сплаве Pb-40 ат.% Sn — ~0,9 мкм (рис.2а-в).

Быстрозатвердевшие фольги Pb имеют микрокристаллическую структуру со средним размером зерна не более 10 мкм (в массивном образце чистого свинца — до 80 мкм). Легирование свинца приводит к уменьшению среднего размера зерна. Так, например, в сплаве Pb-5 ат.% Sn средний размер зерна уменьшается до 8 мкм.

Исследуемые фольги характеризуются четко выраженной текстурой. Распределения полюсных плотностей дифракционных отражений для исследованных сплавов приведены в табл.1. В фольгах типа А наибольшим значением  $p_{hkl}$  характеризуется дифракционная линия 111, при этом на долю текстуры (111) приходится от 66 до 95% объема фольги. Следует отметить, что аналогичная текстура наблюдалась и в

Таблица 1

Полюсные плотности быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов

Концентрация легирующего элемента, ат.%	Тип фольги	Дифракционные линии					
		111	200	220	311	331	420
1Cd	A	5,3	0,3	0,1	0,3	0,0	0,0
	B	4,8	0,4	0,2	0,5	0,0	0,1
5Cd	A	4,0	0,5	0,4	0,6	0,2	0,3
	B	2,8	1,1	0,5	0,8	0,4	0,4
20Cd	A	4,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2
	B	1,8	0,7	1,1	0,9	0,8	0,7
2Sn	A	5,7	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0
	B	5,4	0,0	0,2	0,4	0,0	0,0
20Sn	A	5,6	0,3	0,0	0,1	0,0	0,0
	B	1,7	2,5	0,7	0,5	0,3	0,3
2Sb	A	5,4	0,3	0,0	0,2	0,0	0,0
	B	4,5	0,8	0,2	0,3	0,1	0,1
5Sb	A	2,3	2,4	0,3	0,6	0,2	0,2
	B	5,6	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0
20Sb	A	2,4	1,3	0,5	1,1	0,3	0,4
	B	5,0	0,8	0,1	0,1	0,0	0,0
	B	1,9	2,2	0,5	0,9	0,2	0,3

быстрозатвердевших фольгах сплавов на основе алюминия [7]. В фольгах типа Б также формируется текстура (111), но менее выраженная, чем в фольгах типа А. В фольгах типа В, полученных спиннингованием, плотные дифракционные линии 200 и 111 значительно превышают значения  $P_{hkl}$  остальных дифракционных линий, то есть при спиннинговании фольг свинца и его сплавов наблюдается двойная текстура (100)+(111).

Известно, что при получении сплавов свинца традиционными методами в них формируется текстура (100) [4], а не (111). В работе [8] были определены энергетические барьеры перемещения межфазной границы "кристалл-жидкость" для различных кристаллографических плоскостей. Согласно 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 зерна, у которых плоскости {111} перпендикулярны направлению теплового потока, формируя тем самым текстуру (111) в быстрозатвердевших фольгах свинца.

В фольгах типа Б текстура (111) менее четкая, чем в фольгах типа А, что обусловлено выделением тепла в процессе кристаллизации слоев фольги, прилегающих к кристаллизатору, и как следствие, уменьшением скорости охлаждения фольги. Изменение условий кристаллизации для последующих слоев способствует росту зерен с другой ориентировкой, а именно (100), что вызывает уменьшение доли зерен с ориентировкой (111).

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 случаем, когда капля расплава инжектируется на внешнюю поверхность цилиндра. Более низкие скорости охлаждения расплава при спиннинговании приводят к появлению компонентов текстуры (100), которая для некоторых фольг становится даже преобладающей. По этой причине в фольгах типа В формируется двойная текстура (100)+(111).

Исследования показали, что в фольгах сплавов Pb-Cd и Pb-Sb величина параметра элементарной ячейки  $a$  не зависит от концентрации легирующей примеси. В системе Pb-Sn параметр элементарной ячейки уменьшается при легировании оловом до 5 ат.%, но при дальнейшем увеличении концентрации

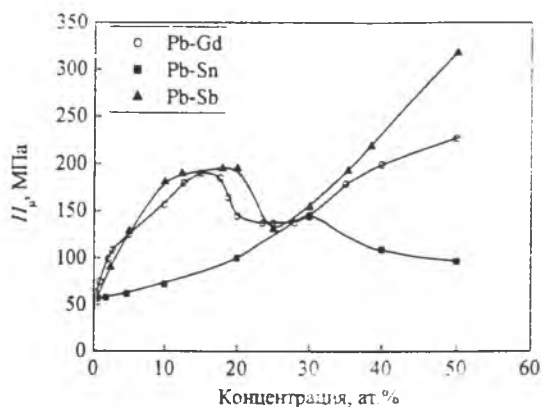


Рис.3. Зависимость микротвердости быстрозатвердевших фольг сплавов на основе свинца от их состава.

Sn уже не меняется. Неизменность параметра элементарной ячейки для систем Pb-Cd и Pb-Sb связана с малой растворимостью Cd и Sb в свинце. В системе Pb-Sn атомы олова, имеющие меньший атомный радиус, чем атомы свинца, при легировании образуют твердый раствор замещения, вследствие чего параметр элементарной ячейки уменьшается.

Рассчитанные значения физического уширения  $\beta$  дифракционной линии 333 для всех исследованных сплавов не превышали 2,2 мрад. Если считать, что уширение связано только с микродеформацией решетки, то величина этой деформации не должна превышать  $4 \cdot 10^{-4}$ , что является нижним пределом разрешения рентгенографическим методом [9].

Измерения микротвердости массивных образцов и фольг показали, что для быстрозатвердевших фольг сплавов она зависит от концентрации легирующего элемента (рис.3), при этом микротвердость фольг меньше микротвердости массивных сплавов того же состава, за исключением бинарных сплавов Pb с 12-19 ат.% Cd и 17-23 ат.% Sb.

Так как в металлах при температурах  $\sim 0,5T_m$  и выше ( $T_m$  — температура плавления) границы зерен являются разупрочненными зонами, по которым возможно зернограничное проскальзывание [10], то более низкая, чем в массивных образцах, микротвердость быстрозатвердевших фольг объясняется уменьшением среднего размера зерна и, следовательно, увеличением площади межзеренных границ.

Микротвердость фольг сплавов была значительно выше, чем микротвердость фольги чистого свинца, что можно объяснить различными механизмами упрочнения, действующими в чистом свинце и в сплавах. В сплавах существенную роль может играть механизм упрочнения, связанный с выделениями

частиц второй фазы, имеющих более высокую, чем материал матрицы, твердость. Межфазные границы, как известно [10], препятствуют скольжению дислокаций. Кроме того, даже незначительная растворимость кадмия, олова и сурьмы в свинце способствует действию твердорастворного механизма упрочнения.

Легирование свинца приводит к немонотонной зависимости микротвердости от концентрации легирующего элемента. Первоначальное увеличение микротвердости в системах Pb-Cd (до 15 ат.%), Pb-Sn (до 30 ат.%) и Pb-Sb (до 20 ат.%) можно связать с выделением из твердого раствора на основе свинца большого количества мелкодисперсных частиц второй фазы, что приводит к дисперсионному упрочнению [11]. Дальнейшее легирование свинца вызывает снижение микротвердости, что можно объяснить выделением частиц второй фазы непосредственно из жидкости. При этом выделившиеся частицы имеют большие размеры, а их количество уменьшается (рис.2), что уменьшает эффект дисперсионного упрочнения. Последующее увеличение концентрации Cd и Sb приводит к образованию большого количества избыточной фазы, в несколько раз более твердой, чем Pb или Sn, что и вызывает возрастание микротвердости сплава.

Структура быстрозатвердевших фольг свинца нестабильна, и их отжиг при 240°C в течение 1 ч приводит к рекристаллизации и увеличению среднего размера зерна. Изохронный (30 мин) отжиг фольг

чистого свинца при температурах 150-300°C с интервалом 50°C вызывает незначительное изменение полусных плотностей дифракционных линий, что указывает на сохранение текстуры (111) при рекристаллизации. В то же время, изохронный отжиг при температуре выше 100°C приводит к увеличению микротвердости фольг свинца, что объясняется уменьшением площади межзеренных границ, играющих роль областей разупрочнения.

Исследования показали, что изотермический отжиг при температуре 240°C в течение 30, 60, 120 и 300 мин также не вызывает ослабления текстуры (111) быстрозатвердевших фольг сплавов на основе свинца (табл.2).

## Выводы

Фольги сплавов Pb-Cd, Pb-Sn и Pb-Sb, полученные сверхбыстрой закалкой из расплава, обладают микрокристаллической структурой с размером зерен ~10 мкм. В зернах твердого раствора на основе свинца наблюдаются мелкодисперсные выделения избыточной фазы размером не более 1 мкм.

Микротвердость фольг сплавов зависит от концентрации легирующего элемента и размеров выделений второй фазы. При небольшой концентрации легирующей примеси образуются мелкодисперсные выделения, и происходит повышение микротвердости фольг сплавов по механизму дисперсионного твердения. С увеличением количества легирующей примеси микротвердость снижается вследствие укрупнения и снижения количества частиц второй фазы, однако при дальнейшем легировании количество более твердой второй фазы становится соизмеримым с количеством основной, и микротвердость сплава вновь возрастает.

В фольгах свинца и его сплавов, полученных кристаллизацией на внутренней поверхности вращающегося медного цилиндра, образуется текстура (111), а в фольгах, полученных спиннингованием, формируется двойная текстура (100)+(111). При отжиге текстура сохраняется вплоть до температур 300°C для Pb и 240°C для его сплавов с Cd, Sn и Sb.

## Литература

1. Davis L.A., Das S.K., Zedalis M.S. Mechanical properties of rapidly solidified amorphous and microcrystalline materials: a review. Int.J.Rapid Solidificat., 1994, No.8, p.73-131.
2. Миросниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982, 168 с.
3. Лашко С.В., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. М.: Машиностроение, 1988. 376 с.

Таблица 2

Изменение полусных плотностей дифракционных линий быстрозатвердевших фольг свинца и сплавов на его основе при отжиге

Сплав	Температура и время отжига, °С/мин	Дифракционные линии					
		111	200	220	311	331	420
Pb	Исх.	3,5	1,1	0,2	0,3	0,3	0,3
	100/30	3,5	1,1	0,2	0,5	0,3	0,4
	150/30	3,4	1,3	0,1	0,7	0,2	0,3
	200/30	2,9	1,4	0,3	0,8	0,3	0,3
	250/30	3,0	1,3	0,3	0,6	0,4	0,4
	300/30	3,0	1,3	0,2	0,6	0,5	0,4
Pb-10 ат.% Cd	Исх.	3,9	0,6	0,4	0,5	0,3	0,3
	240/30	3,8	0,6	0,4	0,5	0,4	0,3
	240/60	3,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3
	240/300	3,8	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4
Pb-10 ат.% Sn	Исх.	4,9	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1
	240/30	4,7	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
	240/60	4,9	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
	240/300	4,9	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
Pb-10 ат.% Sb	Исх.	4,3	0,5	0,4	0,5	0,2	0,1
	240/30	4,4	0,4	0,4	0,5	0,2	0,1
	240/60	4,3	0,4	0,4	0,5	0,2	0,2
	240/300	4,4	0,3	0,4	0,5	0,2	0,2