

# ВЕСТНИ



НАЦЫЯНАЛЬНАЯ  
АКАДЭМІЯ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

---

ИЗВЕСТИЯ  
НАЦИОНАЛЬНОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ  
СЕРИЯ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

PROCEEDINGS  
OF THE NATIONAL ACADEMY  
OF SCIENCES OF BELARUS  
PHYSICO-TECHNICAL SERIES

3

УДК (539.53 + 538.9)669.45

О. Н. БЕЛАЯ<sup>1</sup>, В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>2</sup>**ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ И СТРУКТУРЫ  
БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СВИНЦА И ЕГО СПЛАВОВ ПРИ ОТЖИГЕ**<sup>1</sup> *Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка,*<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет**(Поступила в редакцию 16.01.2009)*

**Введение.** В быстрозатвердевших металлах, получаемых при скоростях охлаждения жидкой фазы  $10^5$  К/с и выше, образуются аморфная и микрокристаллическая структуры, пересыщенные твердые растворы, дисперсные выделения стабильных и метастабильных фаз, а также повышенная плотность дефектов кристаллической решетки [1–3]. При нагреве быстрозатвердевших фольг происходит изменение их структуры и свойств [4, 5]. Однако исследований, посвященных изучению стабильности быстрозатвердевших фольг, крайне недостаточно, что сдерживает использование данных материалов на практике. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования микротвердости и структуры быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов, подвергнутых отжигу.

**Материалы и методика эксперимента.** Бинарные сплавы Pb – 15 ат.% In, Pb – 10 ат.% Cd и Pb – 10 ат.% Sb изготовлены сплавлением компонентов, чистота которых не менее 99,99 %, в кварцевых ампулах. Фольги получены кристаллизацией капли расплава металла, инжестируемой на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. Частота вращения 25 об/с. Для исследования использовались фольги толщиной 30–80 мкм. Скорость охлаждения жидкой фазы порядка  $10^6$  К/с [1]. Измерение микротвердости  $H_{\mu}$  проводилось на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 10 г. Погрешность измерения микротвердости 4%. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Определение химического состава, распределения компонентов и выделений фаз осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP с рентгеновским энергодисперсным микроанализатором Röntek. Металлографические исследования выполнялись на металлографическом комплексе МГК-1. Травление предварительно полированных образцов свинца и его сплавов проводилось в растворе уксусной кислоты в чередовании с легкой полировкой на сукне. Изохронный отжиг фольг осуществлялся в интервале 20–230 °С с шагом 15–20 °С и выдержкой по 20 мин при каждой температуре. Изотермический отжиг проводился при постоянной температуре с выдержкой до несколько часов.

**Результаты и их обсуждение.** Быстрозатвердевшие фольги свинца и его сплавов имеют микрокристаллическую структуру. Средний размер зерен в фольгах свинца равен 16 мкм, а в фольгах сплавов – несколько микрометров. В фольгах формируется текстура (111) [6, 7]. В фольгах сплавов Pb–Cd и Pb–Sb образуются дисперсные выделения кадмия и сурьмы, что подтверждено рентгеноструктурным и рентгеноспектральным анализами.

Микротвердость быстрозатвердевших фольг свинца на 30% меньше микротвердости массивных образцов, полученных при медленном охлаждении при кристаллизации металла. Такое различие обусловлено тем, что границы зерен в металлах при температурах порядка  $0,5 T_{пл}$  ( $T_{пл}$  – температура плавления в абсолютной шкале) и выше являются разупрочненными зонами, способствующими зернограничному проскальзыванию [8].

В процессе изохронного отжига фольг свинца при нагреве выше 80 °С происходит увеличение микротвердости (рис. 1). Металлографическим анализом структуры, фольг свинца, отожженных при 120 °С в течение 4 ч, обнаружены увеличение среднего размера зерна и уменьшение удельной поверхности межзеренных границ. Изменение среднего размера зерна с течением времени выдержки при изотермическом отжиге описывается зависимостью  $d_t \sim t^{0.5}$ . Распределение максимальных хорд сечений зерен фольг до и после отжига при 120 °С в течение 1 и 4 ч характеризуется одним максимумом (рис. 2).

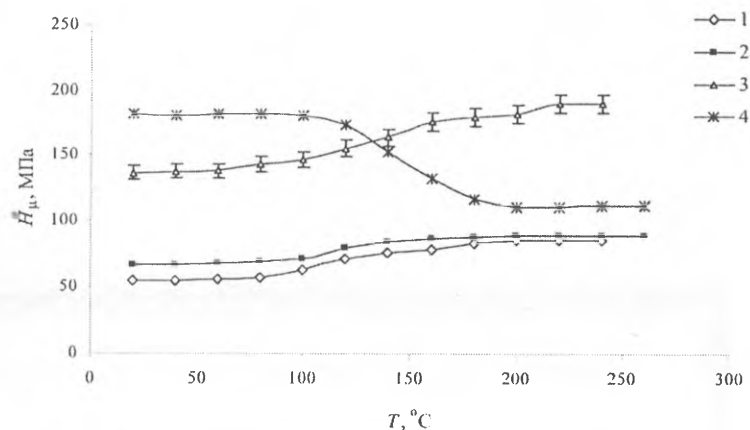


Рис. 1. Изменение микротвердости фольг сплавов свинца при изотермическом отжиге: 1 – Pb, 2 – Pb–15 ат.% In, 3 – Pb–10 ат.% Cd, 4 – Pb–10 ат.% Sb

Перечисленные факторы указывают на протекание собирательной рекристаллизации в фольгах свинца в процессе отжига выше 80 °С. Увеличение микротвердости фольг свинца при отжиге обусловлено укрупнением зеренной структуры и связанным с этим уменьшением удельной поверхности межзеренных границ.

Отжиг фольг свинца при 150 °С в течение 1 ч и 200 °С в течение 0,5 ч и более приводит к появлению крупных зерен, окруженных мелкими зернами (рис. 3). При этом изменяется характер распределения максимальных хорд сечений зерен. На гистограмме (рис. 4) появляются два максимума. Указанные факты свидетельствуют о протекании вторичной рекристаллизации [3, 4, 8].

Сплав Pb–15 ат.% In является твердым раствором [9]. Микротвердость фольги меньше микротвердости массивного образца, что обусловлено, как и для фольг чистого свинца, разупрочняющей ролью межзеренных границ. Нагрев фольг при изохронном отжиге выше 100 °С вызывает увеличение микротвердости. Исследование структуры фольг, отожженных при 120 °С в течение 1 ч, выявило увеличение среднего размера зерен и уменьшение удельной поверхности межзеренных границ. Распределение максимальных хорд сечений зерен после отжига при 120 °С характеризуется одним максимумом, а зависимость среднего размера зерен от времени отжига описывается зависимостью  $d_t \sim t^{0.5}$ . Данные факты могут свидетельствовать о протекании собирательной рекристаллизации. Металлографический анализ фольг Pb–15 ат.% In, отожженных

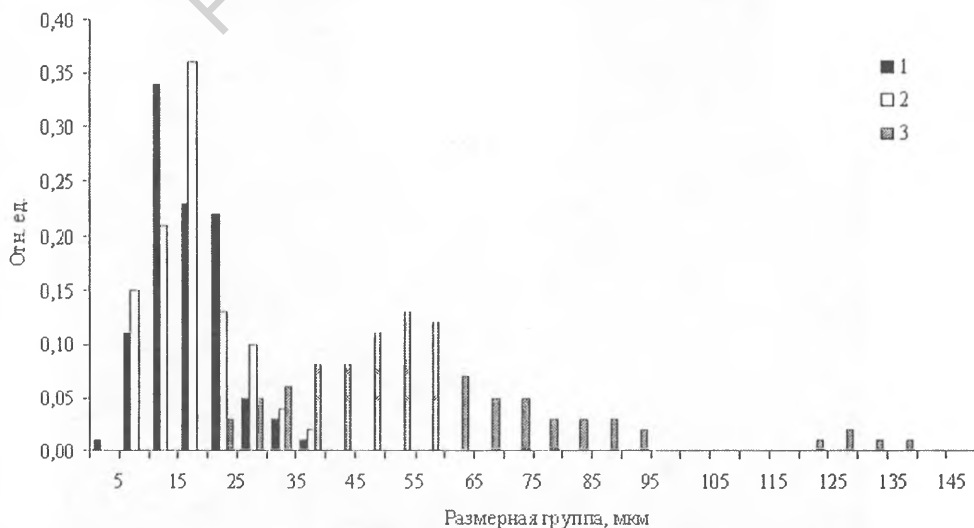
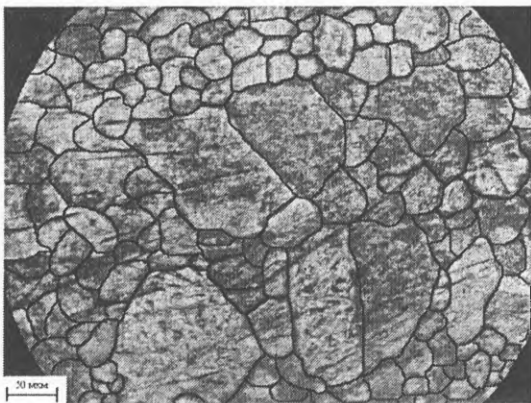
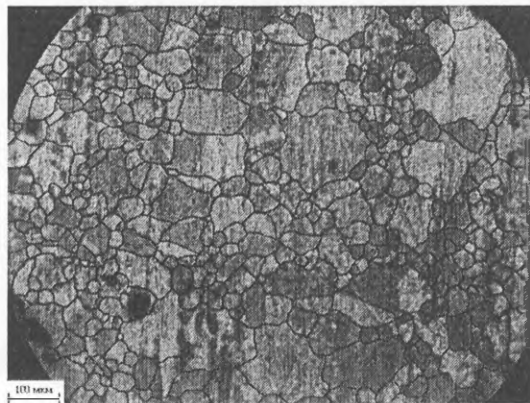


Рис. 2. Распределение максимальных хорд сечений зерен фольги свинца по размерным группам: 1 – исходное состояние, 2 – отжиг при 120 °С в течение 1 ч, 3 – отжиг при 200 °С в течение 1 ч



а



б

Рис. 3. Микроструктура отожженных быстротвердевших фольг свинца: а – 150 °С, 1,0 ч; б – 200 °С, 0,5 ч

при температуре 200 °С, показал, что при отжиге в течение 0,5 ч наблюдается небольшая степень разнотерности, которая усиливается при увеличении времени отжига. Анализ данных, полученных при металлографическом исследовании, свидетельствует о протекании вторичной рекристаллизации. Следует отметить, что в данном сплаве она проявляется в меньшей степени, чем в фольгах чистого свинца. Различие заключается в том, что в фольгах сплавов свинца с индием на гистограммах распределения максимальных длин хорд поперечных сечений зерен также присутствуют два максимума, но количество частиц, приходящихся на них, меньше, чем для фольг свинца. Кроме того, средний размер зерен в фольгах сплавов свинца с индием изменяется не так интенсивно, как в фольгах чистого свинца. Для начала протекания вторичной рекристаллизации необходима более длительная выдержка при более высокой температуре отжига. Таким образом, легирование быстротвердевших фольг свинца индием приводит к увеличению тормозящей силы собирательной рекристаллизации в ходе термической обработки, поскольку легирующие атомы препятствуют движению межзеренных границ, замедляя тем самым рост зерен, а также увеличивает температуру, при которой начинает протекать вторичная рекристаллизация.

Микротвердость фольг сплава Pb–10 ат.% Cd увеличивается, а фольг сплава Pb–10 ат.% Sb уменьшается при изохронном отжиге. Металлографические исследования фольг данных сплавов выявили рост среднего размера зерен и уменьшение удельной поверхности межзеренных границ при термической обработке. Так, отжиг фольг Pb–10 ат.% Cd при 150 °С в течение 4 ч привел к увеличению среднего размера зерен в два раза. Укрупнение зеренной структуры фольги сплава указанного состава происходит не так интенсивно, как в случае фольг свинца и его

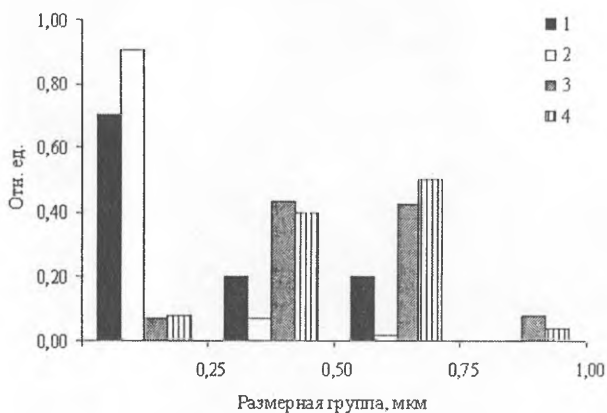


Рис. 4. Распределение частиц кадмия (1, 2) и сурьмы (3, 4): 1, 3 – исходное состояние, 2 – отжиг при 130 °С в течение 2 ч, 4 – отжиг при 150 °С в течение 3 ч

сплавов с индием, что объясняется наличием дисперсных частиц кадмия.

В исходных фольгах сплавов Pb–10 ат.% Cd и Pb–10 ат.% Sb наблюдаются дисперсные выделения кадмия и сурьмы, что подтверждается рентгеноструктурным и рентгеноспектральным анализами. Распределения частиц второй фазы по размерным группам приведено на рис. 4. Преобладают частицы, размер которых не превышает 0,25 мкм. При этом в фольге сплава Pb–10 ат.% Sb их больше, чем в фольге сплава Pb–10 ат.% Cd. После 3-часового отжига фольг сплавов происходит существенное изменение в распределении частиц второй фазы. Доля частиц минимальной размерной группы уменьшается в несколько раз и увеличивается

доля частиц размерной группы 0,50–0,75 мкм. С течением времени отжига средний размер частиц кадмия изменяется по закону  $d^3 \sim t$ , а частиц сурьмы –  $d^2 \sim t$ . Указанные зависимости свидетельствуют о том, что процесс коалесценции в фольгах сплава Pb–10 ат.% Cd контролируется объемной диффузией, а в фольгах сплава Pb–10 ат.% Sb – переходом атомов через межфазную границу [5]. Коалесценция вызывает уменьшение числа частиц в единице объема. Отжиг в течение 3 ч уменьшает число частиц кадмия и сурьмы в фольгах исследуемых сплавов в 6 и 10 раз соответственно. Известно [4, 8, 10], что коалесценция частиц второй фазы уменьшает прочностные характеристики сплавов. Поэтому изменение микротвердости фольг Pb–10 ат.% Cd и Pb–10 ат.% Sb при изохронном отжиге определяется конкурирующими процессами: собирательной рекристаллизацией и коалесценцией фаз легирующих элементов. Необходимо также учесть более активное протекание коалесценции в сплаве Pb–10 ат.% Sb, чем в сплаве Pb–10 ат.% Cd. Поэтому увеличение микротвердости при отжиге фольги сплава Pb–10 ат.% Cd обусловлено преобладающим влиянием уменьшения удельной поверхности межзеренных границ в процессе собирательной рекристаллизации. Уменьшение микротвердости при отжиге фольги сплава Pb–10 ат.% Sb обусловлено преобладающим вкладом коалесценции частиц сурьмы.

**Заключение.** Изменение микротвердости быстрозатвердевших фольг свинца и его сплава Pb–15 ат.% In при отжиге обусловлено сначала протеканием собирательной, а затем вторичной рекристаллизации. В фольгах, содержащих дисперсные вторичные фазы, изменение микротвердости при отжиге определяется конкуренцией процессов рекристаллизации и коалесценции: для сплавов системы Pb–Cd определяющим является укрупнение зернистой структуры, для сплавов системы Pb–Sb – укрупнение дисперсных частиц.

### Литература

1. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., 1982.
2. Васильев В. А., Митин Б. С., Пашков И. Н. и др. Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / Под общ. ред. Б. С. Митина. М., 1998.
3. Физическое металловедение / Под ред. Р. У. Канига, П. Т. Хаазена. М., 1987. Т. 3.
4. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов. М., 1978.
5. Мартин Дж. Стабильность микроструктуры металлических систем. М., 1978.
6. Белая О. Н., Шепелевич В. Г. // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 6. С. 67–72.
7. Шахрай О. Н., Шепелевич В. Г. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2004. № 3. С. 32–34.
8. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., 1972.
9. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М., 1962.
10. Гольдштейн М. И., Литвинов В. С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М., 1986.

*O. N. BELAYA, V. G. SHEPELEVICH*

### LEAD AND ITS ALLOYS RAPIDLY SOLIDIFIED FOILS MICROHARDNESS AND STRUCTURE CHANGE AT ANNEALING

#### Summary

The results of microhardness and structure of rapidly solidified foils of lead and its alloys with indium, cadmium and stibium are presented. Microhardness change is ascertained at annealing temperature 80 °C and higher, that is caused by normal growth of grains and anomalous growth of grains for foils of lead and its alloys Pb–15 ат.% In, and by normal growth of grains and the secondary phase particles coalescence for foils Pb–10 ат.% Cd и Pb–10 ат.% Sb.