

УДК (620.17+620.18):669.76

**А. В. Демидчик**

канд. физ.-мат. наук, доц., зав. каф. общей и теоретической физики  
Брестского государственного университета имени А. С. Пушкина  
e-mail: otf@brsu.brest.by

## **СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВА $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ , ПОЛУЧЕННЫХ СПИННИНГОВАНИЕМ**

*Полученные в результате сверхбыстрой закалки фольги сплава  $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$  имеют неустойчивую микрокристаллическую структуру, образование которой связано со значительным переохлаждением жидкой фазы в процессе кристаллизации. Распределение компонентов в исходной фольге однородное. Средний размер зерна исходных фольг составляет около 10 мкм, среднее значение удельной поверхности межзеренных границ – около  $290 \text{ м}^{-1}$ . Отжиг фольг приводит к увеличению среднего размера зерна и уменьшению удельной поверхности межзеренных границ в зависимости от температуры отжига и его продолжительности. Распределение компонентов в отожженной фольге однородное.*

### **Введение**

Своеобразное изменение энергетического спектра сплавов висмута с сурьмой в зависимости от состава обуславливает немонотонное изменение ряда физических характеристик.

Перестройка зонной структуры сопровождается переходами полуметалл-полупроводник и полупроводник-полуметалл: области до 6 ат. % Sb и свыше 23 ат. % Sb являются полуметаллическими, область 7...22 ат. % Sb – полупроводниковой с максимальным энергетическим зазором вблизи состава  $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ .

Бинарные сплавы с большим содержанием висмута находят применение в каскадах твердотельных охладителей, а также в различных миниатюрных измерительных устройствах. Монокристаллы указанных сплавов склонны к образованию дендритной структуры, которая ухудшает термоэлектрические свойства материала. Поли- и монокристаллы, полученные литьем сплавов, обладают низкой механической прочностью и характеризуются неоднородным распределением компонентов. Один из путей устранения указанных недостатков – увеличение скорости кристаллизации сплава, что достигается сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы. Закалка позволяет получать материалы в виде фольг с более мелкозернистой структурой, а также может привести к однородному распределению компонентов в готовом материале, что в свою очередь ведет к увеличению прочностных характеристик и улучшению термоэлектрических свойств.

В данной работе изучалось влияние сверхбыстрой закалки на формирование структуры в фольгах сплава  $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ . Для этого проводились рентгеноспектральный, рентгеноструктурный и металлографический анализы.

### **Методика получения и измерения**

Объект исследования – фольги сплава  $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ , полученные спиннингованием: затвердевание расплава осуществлялось на внешней отполированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Толщина фольг составляла от 5 до 50 мкм, исследованию подвергались лишь фольги толщиной от 15 до 30 мкм.

Исследование структуры фольг проводилось на растровом электронном микроскопе, микроанализ – при помощи рентгеновского микроанализатора. Исследование морфологии поверхности сплавов осуществлялось с обеих сторон фольги. Компонентный анализ по глубине осуществлялся на изломе фольги.

Травление шлифов осуществлялось раствором азотной кислоты в этиловом спирте. Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Полусные 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. При расчете среднего размера зерна применялся метод секущих.

Изотермический отжиг проводился при температурах 100, 120, 140, 160, 180 и 220 °С в течение 30 минут и 1 часа.

### Результаты работы и их обсуждение

**Морфология поверхности исходных образцов.** Микроанализ фольг исследуемого сплава показал, что в процессе сверхбыстрого охлаждения образуется химически однородная структура, причем речь идет как о распределении компонентов по обеим поверхностям, так и по глубине (излому) фольги.

На рисунке 1 приведено распределение легирующих компонентов для поверхности фольги, образуемой при контакте с воздухом. Аналогичный результат получен и для гладкой поверхности, образуемой при контакте с диском-кристаллизатором.

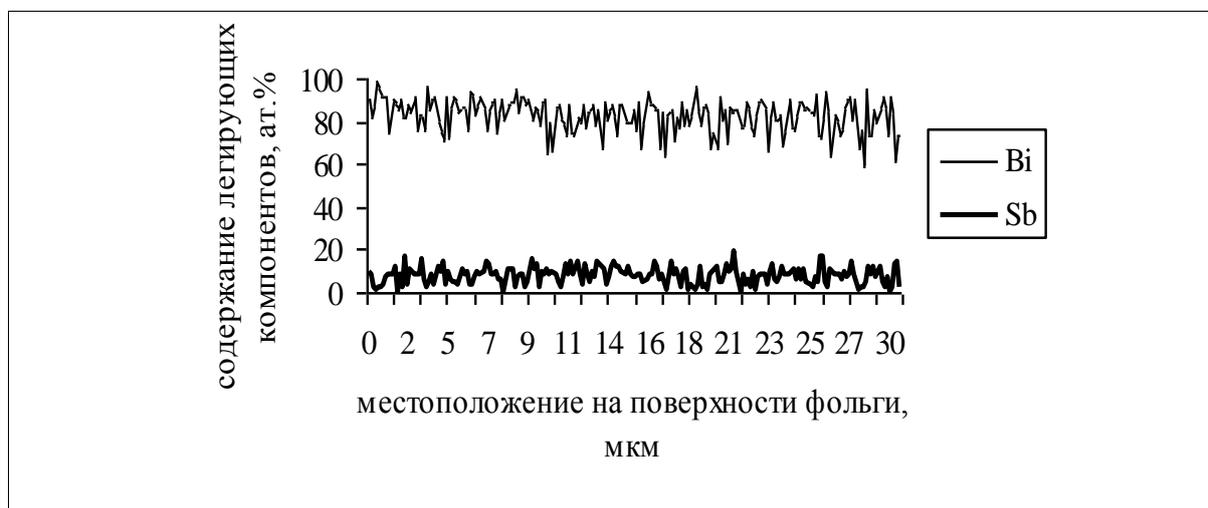
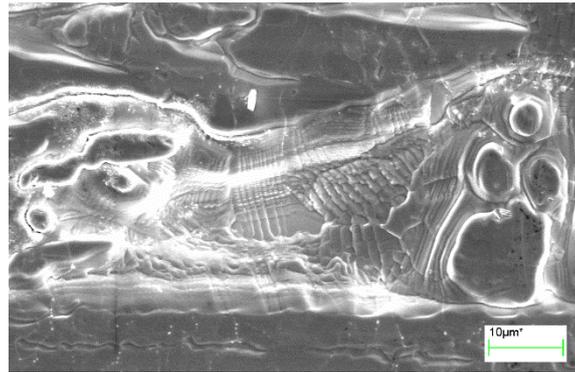


Рисунок 1. – Распределение висмута и сурьмы по шероховатой поверхности фольги сплава  $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

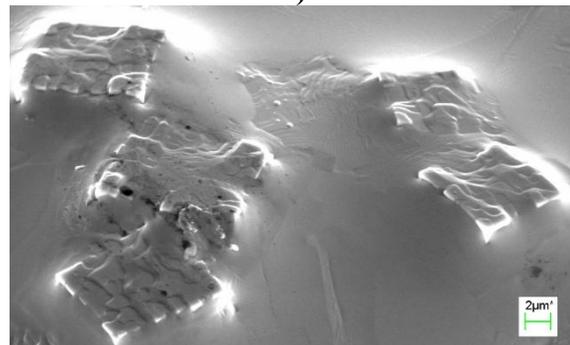
Морфология поверхностей фольги такова: поверхность фольги, образующаяся со стороны медного цилиндра при кристаллизации капли расплава, является гладкой. Данная поверхность может содержать впадины (рисунок 2а), которые образуются, по-видимому, из-за попадания воздуха между кристаллизатором и расплавом.

Противоположная ей поверхность фольги (шероховатая), образующаяся в контакте с атмосферой, может содержать выступы, в некоторых местах с огранкой правильной формы (рисунок 2б), которые представляют собой выход кристаллитов на поверхность.

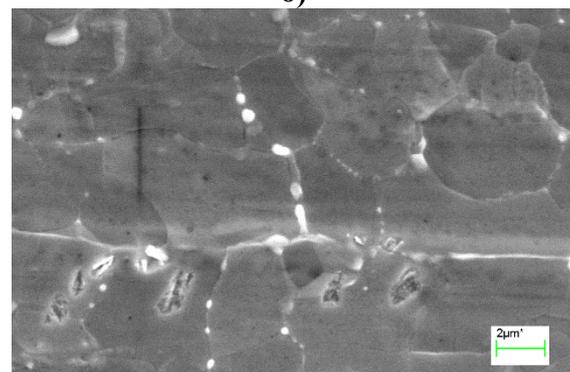
Удалось получить фотографию свободной поверхности (рисунок 2в), на которой проступают границы блоков или зерен, при этом никакой специальной обработки или химического травления образца не производилось.



а)



б)



в)

Рисунок 2. – Фотографии шероховатой поверхности разных фольг сплава  $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

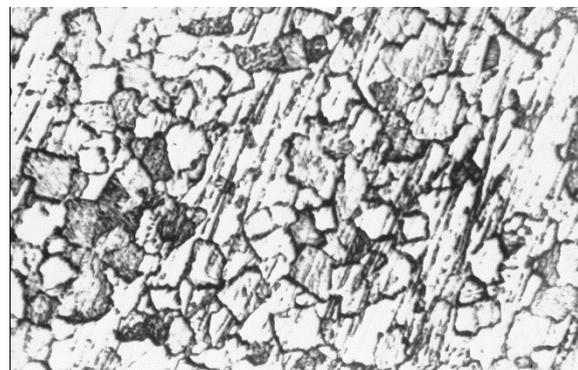


Рисунок 3. – Фотография шлифа поверхности фольги  $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

**Металлографія паверхні исходных образцов.** Металлографічныя даследаванні сведчаюць аб тым, што быстразатвердзеныя фольгі маюць мікрокрысталічную структуру, утварэнне якой звязана са значным пераохалоджэннем расплава і высокай скорасцю зародышэафармавання. Форма зераў – няправільная (рысунак 3). Сярэдні памер зера, як паказалі разлікі, складае  $(14 \pm 1)$  мкм. Даная велічыня можа незначальна вар'іравацца ў залежнасці ад таго, на якой паверхні – гладкай ці шэрохаватай – зробаны шліф (большыя значэнні характэрны для шэрохаватай паверхні, якая пры затвердванні кантактавала з воздухам). Калі параўнаць гэта значэнне з памерамі зераў, разлічанымі для фольг, атрычаных прокаткай ці цэнтробежным ахалоджэннем, то яно некалькі вышэй, што сведчае аб больш нізкіх скорасцях зародышэафармавання пры спінінгуванні.

Максімальнае колькасць зераў прыходзіць альбо на абласць, у якую трапляе сярэдні памер зера, альбо на прылеглаючую да яе абласць са значэннямі, меншымі за сярэдні памер зера (рысунак 4). Колькасць зераў, маючых памеры, меншыя, за сярэдняе значэнне, перавышае колькасць зераў, маючых памеры, значэння якіх больш за сярэдняе. Сярэдняе значэнне удельнай паверхні міжзераўных граніц складае каля  $290 \text{ мм}^{-1}$ .

**Полісныя шчыльнасці дыфракцыйных ліній исходных образцов.** Вынікі разліку полісных шчыльнасцей дыфракцыйных ліній прыведзены ў тabelle 1, з якой відаць, што фольгі маюць чётка выражаную двойную тэкстуру  $(10\bar{1}2) + (20\bar{2}0)$ , фарміраванне якой тлумачыцца механізмам росту крысталітаў.

Каждый атам вискута в кристаллической решетке связан с тремя другими атомами ковалентными связями, при этом две ковалентные связи находятся в плоскостях  $(01\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}012)$  и  $(1\bar{1}02)$ , а третья связывает два атома, расположенных в соседних плоскостях того же типа. На межфазной границе кристалл – жидкость, совпадающей с указанными плоскостями, образуется высокая плотность активных центров в виде ненасыщенных ковалентных связей, к которым легко присоединяются атомы из расплава, образуя ступеньки атомного размера.

Атам, знаходзячыся на краі ступенькі, мае ненасыщеную ковалентную сувязь, арыентаванную ўздоў плоскасцей  $(01\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}012)$  і  $(1\bar{1}02)$ , што спосабуе прысоедіненню атома з жідкасці. Пры пераохалоджэнні расплава прыходзіць бокавое перамяшчэнне ступенькі, вызываючае актывны рост крысталітаў з данай арыентацыяй, што і абумоўлівае фарміраванне тэкстуры  $(10\bar{1}2)$ .

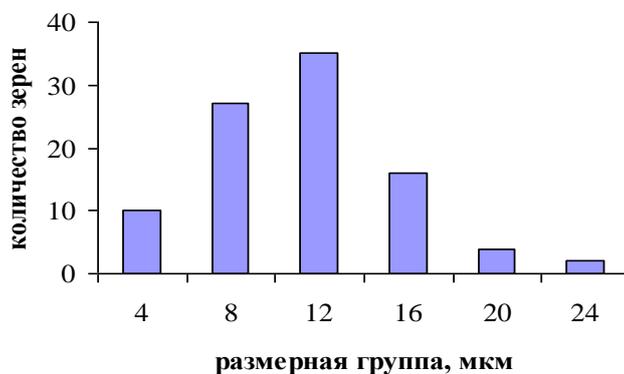
Таблица 1. – Значение полюсных плотностей фольг сплава  $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

	Дифракционные линии										
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}5$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$10\bar{1}7$	$20\bar{2}5$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	0009
1	5,1	0,0	0,0	0,1	4,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	6,5	0,1	0,1	0,2	1,1	0,9	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1

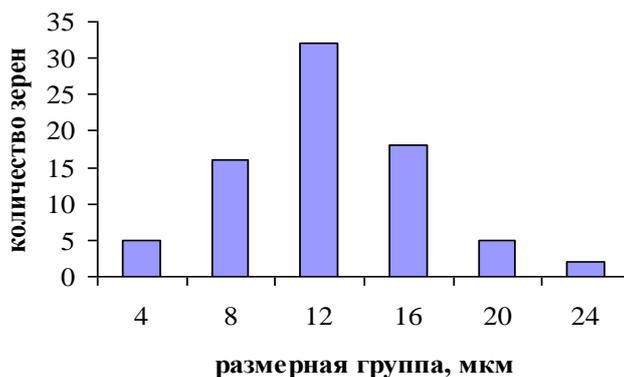
Примечание – строка 1 – зеркальная поверхность, строка 2 – шероховатая поверхность.

**Морфология поверхности отожженных образцов.** Распределение интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий вискута и сурьмы в быстразатвердзенай фольге даследаванага сплава, отожженай пры тэмпературах, указаных у пункце артыкула «Метадыка атрычання і змярэння», практычна не адрозніваецца ад распаўсюлення, атрычанага для неатожжана-

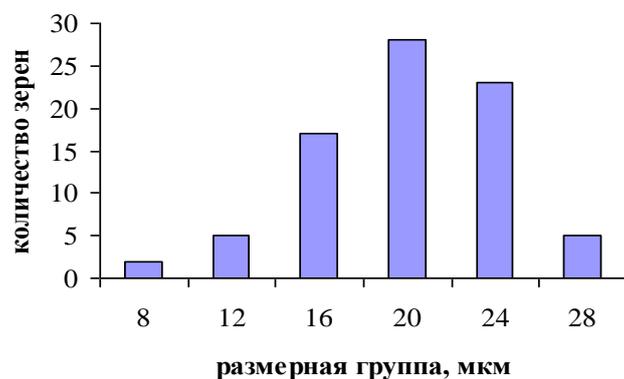
ных фольг и представленного на рисунке 1, что свидетельствует о том, что термическая обработка фольг не влияет на распределение компонентов (таблица 2).



**Рисунок 4.** – Гистограмма распределения среднего размера зерна исходной фольги по размерным группам



**Рисунок 5.** – Гистограмма распределения среднего размера зерна отожженной при 140 °C в течение 30 минут фольги по размерным группам



**Рисунок 6.** – Гистограмма распределения среднего размера зерна отожженной при 220 °C в течение 30 минут фольги по размерным группам

*Металлография поверхности отожженных образцов.* Термическая обработка фольг в течение 30 минут при 100, 120 и 140 °C практически не приводит к изменению

среднего размера зерна (рисунок 5). При таком же по продолжительности отжиге, но уже при 160 °С средний размер зерна составляет около 14 мкм, при 180 °С – 18 мкм. Отжиг при 220 °С приводит к увеличению зеренных размеров до 25 мкм.

На рисунке 6 представлена гистограмма распределения среднего размера зерна такой фольги: максимум распределения, как видно, сместился в область более высоких значений размера зерна. С увеличением температуры отжига и времени отжига возрастает доля крупных зерен и максимум распределения смещается в область более высоких значений длин хорд. Отсутствие на распределении второго максимума свидетельствует о протекании лишь собирательной рекристаллизации.

Среднее значение удельной поверхности межзеренных границ при температурах отжига 100, 120 и 140 °С составляет соответственно 290, 286 и 283 мм<sup>-1</sup>, т. е. меняется незначительно (в пределах погрешности).

Отжиг при 180 и 220 °С приводит к заметному уменьшению удельной поверхности межзеренных границ – 256 и 230 мм<sup>-1</sup> соответственно.

Рост одних зерен происходит за счет других, соседних, т. е. имеет место так называемая миграция высокоугловых границ. Сетка границ зерен в отожженных фольгах приближается к равноосной, в то время как у исходных фольг имеется неуравновешенность поверхностного натяжения (рисунок 3), которая и является условием протекания собирательной рекристаллизации.

Таблица 2. – Среднее содержание висмута и сурьмы на поверхности фольги, отожженной при температуре 220 °С в течение 1 часа, ат. %

Сторона фольги, на которой исследовалось распределение компонентов	Содержание Bi на поверхности фольги	Содержание Sb на поверхности фольги
Зеркальная	89,6	10,4
Шероховатая	88,4	11,6

**Полюсные плотности дифракционных линий отожженных образцов.** Отжиг фольг показал, что компонент текстуры ( $10\bar{1}2$ ) при температурах отжига выше 180 °С ослабевает, а компонент текстуры ( $20\bar{2}0$ ) усиливается (таблица 3). Указанная закономерность была обнаружена ранее и для фольг, полученных односторонним (расплав затвердевал на внутренней поверхности вращающегося цилиндра) и двухсторонним (расплав затвердевал между двумя поверхностями вращающихся навстречу друг другу цилиндров) сверхбыстрыми охлаждениями.

Таблица 3. – Полюсные плотности дифракционных линий фольг, отожженных при разных температурах в течение 1 часа

	Дифракционные линии										
	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}4$	$11\bar{2}0$	$10\bar{1}5$	$20\bar{2}0$	$20\bar{2}2$	$10\bar{1}7$	$20\bar{2}5$	$21\bar{3}0$	$12\bar{3}2$	$0009$
1	5,1	0,0	0,0	0,1	4,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	4,9	0,1	0,0	0,0	4,2	0,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
3	1,3	0,1	0,2	0,7	5,6	0,6	0,0	0,0	0,2	1,4	0,9

Примечание – строка 1 – 120 °С, строка 2 – 180 °С, строка 3 – 220 °С.

### Заключение

Сверхбыстрая закалка фольги сплава  $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$  спиннингованием приводит к образованию неустойчивой микрокристаллической структуры с однородным распре-