

Кристаллизация расплава Pb–Sn эвтектического состава в тепловом поле градиента температуры

© А.П. Беляев, С.А. Кукушкин*, В.П. Рубец

Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
196013 Санкт-Петербург, Россия

*Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: belyaev@tu.spb.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 7 сентября 2000 г.)

Исследованы процессы кристаллизации расплава Pb–Sn эвтектического состава в неоднородных условиях: в вакууме, на воздухе, в воде. Выявлены зависимость структуры образующихся твердотельных систем от условий охлаждения, неоднородность по объему и корреляция микроструктуры с координатой в тепловом поле. Приведены результаты технологических, электронно-микроскопических и статистических исследований. Показано соответствие эксперимента современной теории кристаллизации расплавов эвтектического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 99-03-32676, 99-03-32768).

Исследованиями процессов кристаллизации расплавов эвтектического состава занимаются давно. Интерес к ним постоянно стимулируется практикой (металлургией, микроэлектроникой, сверхпроводниковой техникой). Однако вследствие сложности проблемы до конца выявить особенности механизмов кристаллизации подобных систем до сих пор не удалось. Это, в частности, относится к процессам кристаллизации расплавов эвтектического состава в тепловых полях градиента температуры, изучению которых посвящена настоящая работа.

В последние годы в научной литературе появился цикл работ, направленных на формирование общей теории кристаллизации [1–4]. Вполне естественно попытаться приложить результаты этой теории для описания реальных систем. В связи с этим далее представлены оригинальные данные по изучению механизмов кристаллизации в Pb–Sn и проведено их сопоставление с достижениями современной теории.

1. Методика эксперимента

Исследовалась система Pb–Sn. Конкретное содержание компонентов в системе подбиралось таким образом, чтобы обеспечить максимальную близость к эвтектическому составу. С этой целью на первом этапе готовилась механическая смесь компонентов свинца и олова из веществ класса х. ч. Состав механической смеси определялся согласно литературным данным [5] (38.1 wt.% Pb, 61.9 wt.% Sn). Затем смесь разогревалась в вакууме в специальном кварцевом реакторе. В расплав помещалась термопара, и измерялась кинетическая кривая кристаллизации. Типичный вид кривой представлен на рис. 1. Величина плато на кинетической кривой (участок *bc*) служила параметром, по которому определялся окончательный состав образцов. Состав подбирался таким, чтобы величина плато была максимальной.

Из расплава, приготовленного вышеуказанным образом, в кварцевых ампулах готовили образцы. Для каждого образца измерялись кинетические кривые при охлаждении соответственно в вакууме, на воздухе и в воде.

После охлаждения ампулы разбивались, из слитков выпиливались образцы, которые в дальнейшем полировались и травились согласно стандартной методике подготовки к исследованиям на растровом микроскопе.

Все электронно-микроскопические исследования были выполнены на сканирующем электронном микроскопе JSM-35.

2. Основные результаты

Основные результаты эксперимента представлены на рис. 2–4.

Рис. 2 демонстрирует электронное изображение поверхности части образца, вырезанной параллельно на-

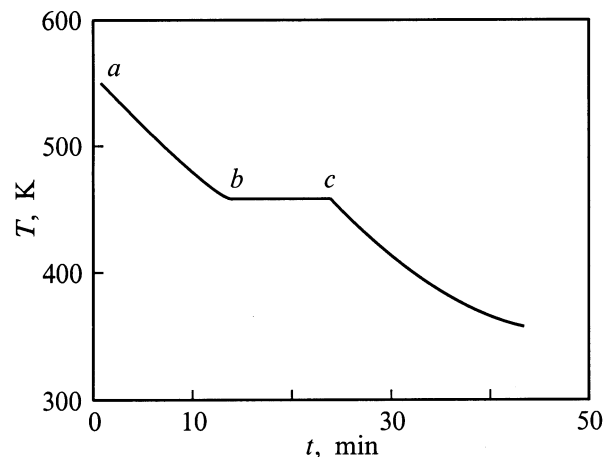


Рис. 1. Кривая кристаллизации расплава Pb–Sn эвтектического состава.

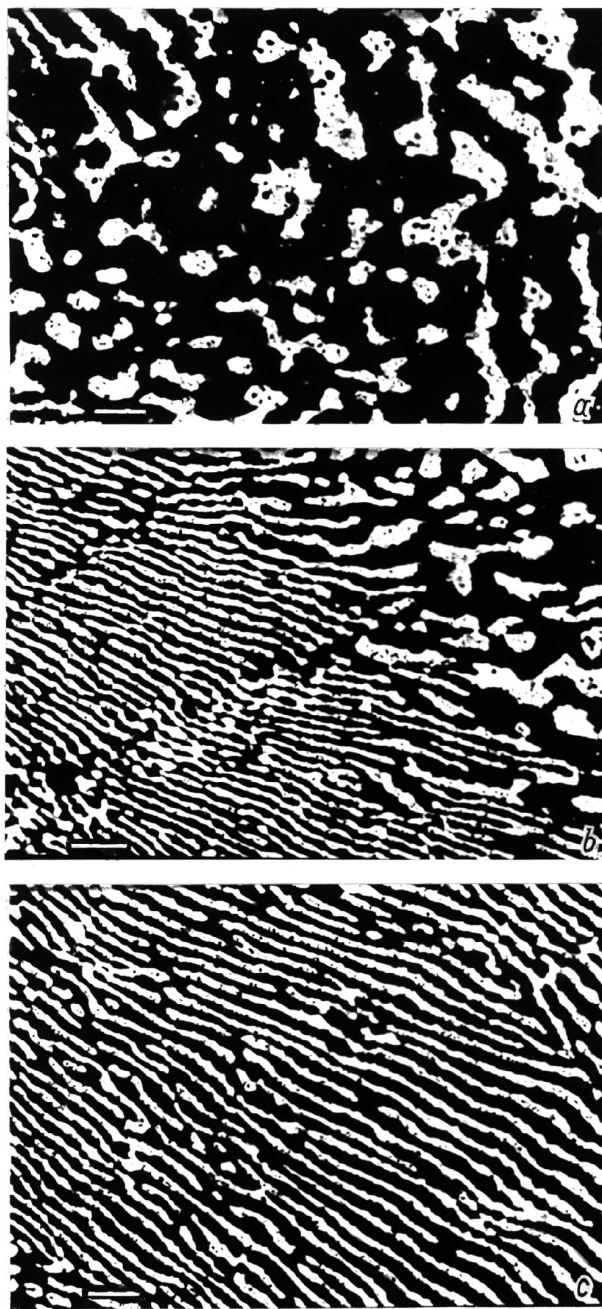


Рис. 2. Изображение разных областей поверхности части, вырезанной из объема образца, полученного при кристаллизации расплава Pb–Sn, близкого к эвтектическому составу, при охлаждении в вакууме ($\times 1000$). *a* — область периферии, *b* — область между периферией и центром, *c* — область, соответствующая центру образца.

правлению вектора градиента температуры теплового поля. Изображение получено в отраженных электронах и расположено на рисунке таким образом, что его верхняя часть соответствует периферии (рис. 2, *a*), а нижняя — центру (рис. 2, *c*) исследованного образца. На рис. 2 показана картина, имеющая место после охлаждения в вакууме расплава Pb–Sn, близкого к эвтектическому составу.

Рис. 3, 4 демонстрируют то же изображение, но для центральной области образцов, полученных соответственно после охлаждения на воздухе и в воде. На всех рисунках черный цвет соответствует фазе из Sn, а белый — фазе из Pb.

Как видно из этих рисунков, образцы, полученные любым из исследованных способов, были структурно неоднородными по объему. Характер и степень неоднородности той или иной области объема коррелировали с удалением этой области от периферии образца. Вблизи периферии образцы содержали преимущественно фазу Sn, в матрице которой присутствовали сложные по форме включения Pb. По мере удаления от периферии соотношение между фазами изменялось.

Макроструктура областей объема, удаленных от периферии, зависела от способа получения. При охлаждении расплава в вакууме имела место ярко выраженная пла-

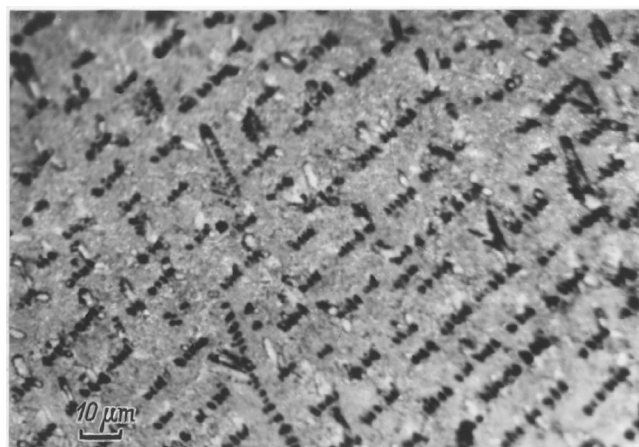


Рис. 3. Изображение поверхности части, вырезанной из объема образца, полученного при кристаллизации расплава Pb–Sn, близкого к эвтектическому составу, при охлаждении на воздухе.

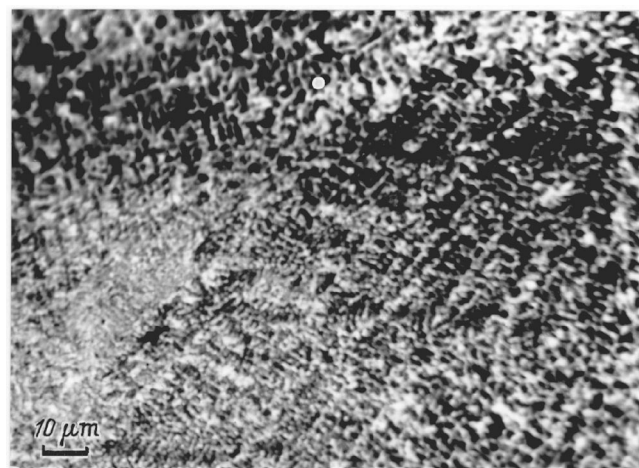


Рис. 4. Изображение поверхности части, вырезанной из объема образца, полученного при кристаллизации расплава Pb–Sn, близкого к эвтектическому составу, при охлаждении в воде.

стинчатая структура с почти периодическим чередованием фаз Pb и Sn (рис. 2, *c*). Охлаждение на воздухе и в воде нарушало организованность. Объем становился менее упорядоченным и более мелкозернистым (рис. 3, 4).

3. Обсуждение результатов

Опыты, обсуждаемые в настоящей работе, почти полностью соответствуют граничным условиям использованным в теоретических исследованиях процессов кристаллизации многокомпонентных расплавов [2]. Существенных отличий только два. Первое — авторы рассматривают не эвтектические расплавы, второе — авторы не учитывают влияния на кристаллизацию температуры периферии. Для интерпретации экспериментальных результатов попытаемся учесть эти различия с помощью теоретических исследований расплавов эвтектического состава в однородных условиях [3,4].

Согласно этим работам, рис. 2 можно рассматривать как киноленту, на которой отснят процесс кристаллизации расплава, близкого к эвтектическому составу. Действительно, верхняя часть рисунка (рис. 2, *a*) соответствует периферии образца. Следовательно, именно с этой области начиналась кристаллизация. В то время как здесь образовывалась сплошная корка новой фазы, в областях, близких к центру образца, кристаллизация могла еще не начинаться, так как на распространение переохлаждения от периферии к центру требуется какое-то время.

В работе [2] показано, что волна переохлаждения движется к центру быстрее, чем граница корки. Следовательно, время формирования каждой области твердого образца зависело от расстояния, на котором находилась эта область от периферии. Чем больше это расстояние, тем больше времени проходило от момента переохлаждения до момента слияния в сплошную корку. Таким образом, рассматривая рисунок снизу вверх, мы имеем возможность проследить за тем, как бы изменялась макроструктура образца, кристаллизующегося из расплава эвтектического состава, при разном времени его кристаллизации.

Вернемся к обсуждению структуры периферии образца, представленного на рис. 2, *a*. Как можно видеть из этого рисунка, эта область содержит преимущественно одну фазу — Sn. Это полностью соответствует теоретическим представлениям. При кристаллизации расплава с составом, близким к эвтектическому, волна переохлаждения прежде всего вызывает кристаллизацию избыточного по сравнению с эвтектическим составом компонента. Из рисунка следует, что в исследованных образцах таким компонентом являлось олово, корка которого при движении к центру оттесняла вглубь жидкую фазу свинца, обогащая им расплав и тем самым приближая состав расплава к эвтектическому.

Кристаллизация расплава эвтектического состава является самосогласованным процессом. На поздних стадиях этого процесса устанавливается единое для обеих

фаз переохлаждение, значение которого можно найти, воспользовавшись кинетической кривой кристаллизации. Для образца, представленного на рис. 2, переохлаждение составляло $\Delta T = 2.3$ К. Поскольку переохлаждение становится единым, между критическими радиусами зародышей разного состава устанавливается подобие [3].

$$\bar{R}_{\text{Sn}} = \gamma \bar{R}_{\text{Pb}}, \quad (1)$$

проверить выполнение которого можно воспользовавшись микрофотографиями. Здесь

$$\gamma = \frac{\sigma_{\text{Sn}} \omega_{\text{Sn}} L_{\text{Pb}}}{L_{\text{Sn}} \sigma_{\text{Pb}} \omega_{\text{Pb}}}, \quad (2)$$

L_i — скрытая теплота кристаллизации на один атом, ω_i — объем, приходящийся на один атом, σ_i — межфазная поверхностная энергия.

Статистическая обработка изображений (рис. 2) выявила близость результатов, следующих из эксперимента, теоретическим расчетам. Так, для изображений рис. 2, *b, c* были получены значения $\gamma = 0.9$ и 1.1 соответственно; теоретическое значение $\gamma = 0.9$ было рассчитано с использованием величин [6] $\sigma_{\text{Sn}} = 673$ эрг/см², $\omega_{\text{Sn}} = 3.37 \cdot 10^{-23}$ см³, $L_{\text{Sn}} = 1.20 \cdot 10^{-13}$ эрг/атом; $\sigma_{\text{Pb}} = 560$ эрг/см², $\omega_{\text{Pb}} = 3.04 \cdot 10^{-23}$ см³, $L_{\text{Pb}} = 7.92 \cdot 10^{-14}$ эрг/атом.

Перед статистической обработкой электронного изображения мы проверили, насколько соответствуют линейные размеры кластеров на микрофотографиях \bar{R}_i размеру критического радиуса, вычисляемого, согласно [3], по формуле

$$\bar{R}'_{\text{Pb}} = \frac{2\sigma_{\text{Pb}} T_e \omega_{\text{Pb}}}{L_{\text{Pb}} \Delta T}. \quad (3)$$

Здесь T_e — температура эвтектики, ΔT — переохлаждение.

В результате проверки оказалось, что это величины одного порядка (1 и $0.9 \mu\text{m}$). Большой близости в данном случае трудно было ожидать, хотя бы из-за способа, которым мы воспользовались при определении пересыщения. Однако даже если бы имело место гораздо большее различие между размерами кластеров на фотографиях \bar{R}_i и \bar{R}'_i , то и это, на наш взгляд, не делало бы бесполезной проверку выполнения условия (1). Большая разница между \bar{R}_i и \bar{R}'_i свидетельствовала бы о том, что наблюдаемые на фотографиях кластеры фаз сформировались в результате слияния (коалесценции) более мелких кластеров. Коалесценция является нелинейным процессом. Ее теория сегодня далека от завершения. Поэтому аргументировано и однозначно предсказать связь между размерами сливающихся и слившихся кластеров не представляется возможным. Однако, скорее всего, можно ожидать, что размеры слившихся кластеров будут пропорциональными размерам кластеров сливающихся; и следовательно, коалесценция не должна принципиально нарушать соотношение (1).

Близость значений \bar{R}_i и \bar{R}'_i в эксперименте с Pb–Sn свидетельствует о том, что исследованные образцы сформировались, фактически минуя стадию коалесценции, и слияние кластеров в сплошную корку произошло сразу после стадии оствальдовского созревания, которая, как

правило, является самой длительной стадией процесса кристаллизации. Именно в течение этой стадии формируются универсальная функция распределения зародышей новых фаз по размерам. Чем продолжительней эта стадия, тем формируемая структура будет более крупнозернистой и однородной. Это коррелирует с обсуждаемыми результатами. По рис. 2 можно проследить рост размеров кластеров, рассматривая рисунок сверху вниз, где изображение образца представлено таким образом, что области, соответствующие продолжительной стадии остальдовского созревания, находятся внизу.

Теперь обсудим структуру области образца, в которой только начинает выпадать фаза Pb (переходная область). Как видно из рис. 2, здесь кластеры Pb отличались большой сложностью форм. Подобное поведение будет логичным связать с составом системы, поскольку, согласно [4], расплавы, имеющие неэвтектический состав, в отличие от эвтектик склонны к возбуждению мод типа "дендритов". Возникновение кластеров сложной формы в переходной области, где состав расплава далек от эвтектического, является экспериментальным подтверждением теоретического результата [4].

В заключение обсуждения рассмотрим слияние способа охлаждения на формирующуюся структуру. Прежде всего сформулируем важные для нас особенности каждого из использованных способов охлаждения.

Охлаждение на воздухе и охлаждение в вакууме отличаются тем, что в процессе охлаждения на границе образца температура не остается постоянной, как это обычно предполагается в теоретических исследованиях. Для охлаждения в воде, наоборот, характерны изотермические граничные условия.

Между собой все рассмотренные способы различаются мощностью стока тепла из системы.

Влияние мощности стока на формирование конечной структуры материала теоретически рассматривалось во многих работах [1,5], и во всех отмечалась взаимосвязь между этими параметрами.

Опыты, проделанные нами с системой Pb–Sn, также свидетельствуют о связи между условиями охлаждения и структурой. Как видно из сравнения рис. 2–4, для структур, сформированных при источниках стока тепла меньшей мощности, была характерна большая упорядоченность. Несомненно, что существенную роль здесь играло время формирования, в пользу чего свидетельствует прежде всего подобие электронных изображений от образцов, полученных в различных условиях. Одна картина уже как бы предполагает другую, но на более поздней стадии созревания. Это согласуется с теорией, согласно которой возрастание продолжительности стадии остальдовского созревания способствует однородности формирующейся структуры [1,2]. Согласно той же теории, упорядоченности способствуют также затухающие стоки тепла, возникновение которых, в свою очередь, предполагает неизотермические граничные условия. Неизотермические граничные условия, как и большие времена формирования, были характерны для образцов, полученных при охлаждении расплава в

вакууме, что, на нашем мнению, и явилось причиной наибольшей упорядоченности структуры этих образцов.

Теперь обсудим другой крайний случай — наиболее неупорядоченные системы. Из рис. 4 видно, что для структуры образцов, сформированных при охлаждении в воде, кроме малого размера зерен отдельных фаз характерно наличие большой разупорядоченности.

В [1] было показано, что, когда от эвтектического расплава тепло отводится с постоянной, не изменяющейся во времени, мощностью, как это имело место при охлаждении расплава Pb–Sn в воде, процесс остальдовского созревания не реализуется, и переохлаждение практически не изменяется. В этой ситуации в расплаве непрерывно происходит процесс зародышеобразования двух фаз: в данном случае — кристаллов Pb и Sn. При этом, поскольку скорость роста кристаллов определялась диффузией, а скорость "снятия" переохлаждения — теплопроводностью, размер кристаллов был весьма небольшим. В связи с тем что одновременно образовывались кристаллы разного сорта, кристаллы одного сорта могли служить центрами зарождения для кристаллов другого сорта. Возникновение подобных центров значительно понижало работу образования кристаллов и тем самым вызывало резкий рост скорости зарождения мелких кристаллов. В результате структура формирующегося образца приобретала вид "пены" зародышей разного состава, вкрапленных друг в друга, что и демонстрирует рис. 4.

Таким образом, в настоящей работе получены следующие основные результаты.

1) Локальная микроструктура той или иной области твердотельного образца Pb–Sn, полученного в тепловом поле градиента температуры при кристаллизации расплава с составом, близким к эвтектическому, зависит от величины градиента температуры и от координаты области в тепловом поле.

2) Параметры структуры эвтектики Pb–Sn, выращенной в тепловом поле градиента температуры при неизотермических граничных условиях, обеспечивающих затухающие стоки тепла, удовлетворительно описываются современной теорией, учитывающей обобщенное переохлаждение, корреляцию между выделениями разного состава и морфологическую устойчивость выделений.

3) Резко неоднородные условия кристаллизации расплавов эвтектического состава способствуют неупорядоченности системы, возникновение которой удовлетворительно объясняется кинетикой отвода тепла из расплава.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 10, 1083 (1998).
- [2] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ЖТФ **65**, 10, 154 (1995).
- [3] С.А. Кукушкин, Д.А. Григорьев. ФТТ **38**, 4, 1262 (1996).
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **39**, 8, 1464 (1997).
- [5] А.И. Сомов, М.А. Тихоновский. Эвтектические композиции. Металлургия, М. (1975). 303 с.
- [6] В. Миссол. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. Металлургия, М. (1978). 176 с.