

УДК 546.62;542.93

**Виктор Иванович Гладковский¹, Татьяна Леонидовна Кушнер²,
Александр Иванович Пинчук³, Василий Григорьевич Шепелевич⁴,
Виктор Марьянович Шилько⁵**

^{1,3}канд. физ.-мат. наук, доц., доц. каф. физики

Брестского государственного технического университета

²канд. физ.-мат. наук, доц., зав. каф. физики

Брестского государственного технического университета

⁴д-р физ.-мат. наук, проф., проф. каф. физики твердого тела и нанотехнологий

Белорусского государственного университета

⁵студент V курса физического факультета Белорусского государственного университета

**Victar Hladcouski¹, Tatsiana Kushner², Aliaksandr Pinchuk³,
Vasilii Shepelevich⁴, Victar Marjanovich Shilko⁵**

^{1,3}Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Associate Professor of the Department of Physics
of Brest State Technical University

²Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor,
Head of the Department of Physics
of Brest State Technical University

⁴Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,
Professor of the Department of Physics of Solid State and Nanotechnology
of Belarusian State University

⁵5-th Year Student of the Faculty of Physical of Belarusian State University
e-mail: ¹vig4540@ya.ru; ²phys@bstu.by; ³apinchook@tut.by; ^{4,5}shepelevich@bsu.by

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al-7 МАСС. % ВІ

Исследована микроструктура и микротвердость сплава Al-7 масс. % Вi, закристаллизовавшегося при средней скорости охлаждения расплава ~10 К/с. Для изготовления сплава использовался алюминиевый лом, содержащий до 0,3 масс. % кремния и железа. Микроструктура исследована с помощью растрового электронного микроскопа, имеющего приставку для рентгеноспектрального микроанализа. Выделения висмута и железа преимущественно локализованы на границах зерен алюминия, средний размер которых равен 40 мкм. Частицы висмута имеют шарообразную форму. Среднее значение диаметров их сечений равно 1,5 мкм. Удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна $S = 0,062 \text{ мкм}^{-1}$. Выделения кремния распределены по всему объему сплава более однородно по сравнению с выделениями железа и висмута. Формирование неоднородной микроструктуры сплава при кристаллизации обусловлено расслоением жидкой фазы, незначительной взаимной растворимостью компонентов и последующим протеканием монотектического и эвтектического превращений. Микротвердость сплава равна (323 ± 15) МПа и монотонно уменьшается при изотермическом отжиге при 150 °С.

Ключевые слова: алюминий, висмут, железо, кремний, зерно, микроструктура, микротвердость.

Some Physical and Mechanical Properties of the Alloy Al-7 wt. % Bi

The microstructure and microhardness of an Al-7 wt. % Bi alloy crystalized at melt cooling rate of $\approx 10 \text{ K/s}$ were studied. Aluminum scrap containing $\approx 0,3 \text{ wt. \%}$ silicon and iron was used to produce the alloy. The microstructure was investigated using a scanning electron microscope with an attachment x-ray microanalysis. Bismuth and iron precipitates are predominately localized at the boundaries of aluminum grains, average size of which is $40 \text{ }\mu\text{m}$. Bismuth particles are spherical. The average value of the diameter of the cross-sections is $1,5 \text{ }\mu\text{m}$. The specific surface of the aluminum – bismuth boundaries is $0,062 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$. The silicon precipitates are distributed throughout the entire volume of the alloy than iron and bismuth precipitates. The forming of heterogeneous alloy microstructure during crystallization is due to the insignificant solubility of components and the course monotectic and eutectic transformations. Microhardness of the alloy is equal $(323 \pm 15) \text{ MPa}$ and monotonic decrease during isotherm annealing under $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: aluminum, bismuth, iron, silicon, grain, microstructure, microhardness.

Введение

Сплавы Al-In, Al-Pb и Al-Bi изучены недостаточно, что вызвано их ограниченным применением в промышленности. Но в последние два десятилетия проявился к ним интерес [1; 2]. Экспериментально установлено, что сплавы системы алюминий – висмут при определенных условиях взаимодействуют с водой, вызывая выделение водорода, что имеет важное практическое значение для развития водородной энергетики [3], а также его использование в различных областях деятельности человечества, например в медицине. При этом установлено, что такое взаимодействие зависит от химического состава, температуры, давления и микроструктуры [4–8].

Для уменьшения стоимости получения водорода предполагается использовать алюминиевый лом (например, алюминиевые трубки из холодильных установок) вместо алюминия, получаемого дорогостоящим электролизом.

Концентрация кремния и железа в алюминиевой трубке составляет $\approx 0,3$ масс. %. В связи с этим проведено исследование микроструктуры и микро-твердости сплава Al-7 масс. % Bi, изготовленного на основе алюминия, содержащего $\approx 0,3$ масс. % кремния и железа и 7 масс. % висмута чистотой 99,999.

Методика эксперимента

Сплав Al-7 масс. % Bi получен сплавлением алюминиевого лома и висмута при температуре 750 °С. Расплав заливался при комнатной температуре в графитовую изложницу, где и затвердевал в виде слитка с поперечным сечением 6×6 мм². Средняя скорость охлаждения расплава ~ 10 К/с. Исследование микроструктуры сплава выполнено с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP. Микроскоп имеет приставку для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Определение параметров микроструктуры осуществлялось с помощью стереографического анализа методом случайных секущих [9]. Относительная погрешность измерения параметров микроструктуры составила 8–15 %. Измерения микротвердости выполнены на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 20 г. Относительная погрешность ее измерения составила 4 %. Время действия нагрузки при измерении равно 80 с. Изотермический отжиг сплава проводился при температуре 150 °С.

Результаты и их обсуждение

Изображения поверхности шпифа исследуемого сплава при различных увеличениях представлены на рисунке 1 (а, б). Границы зерен алюминия декорируются светлыми выделениями других фаз. Средняя хорда сечений алюминиевых зерен равна $d = 25$ мкм, средний размер зерен алюминия $D = 40$ мкм. Удельная поверхность границ зерен равна $S_g = 0,12$ мкм⁻¹. Частицы висмута имеют шарообразную форму. Среднее значение диаметров их сечений равно 1,5 мкм. Удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут составляет $S_p = 0,062$ мкм⁻¹.

При больших увеличениях (рисунок 1 (б)) наблюдаются белые и серые выделения. Распределение компонентов вдоль линии сканирования электронного луча по поверхности исследуемого сплава представлено на рисунке 2. Белые выделения соответствуют висмуту, а серые выделения с полосатой структурой содержат железо. В серых областях, как следует из распределения (рисунок 2), средняя концентрация железа достигает 10 масс. %. Распределения кремния характеризуются незначительными пиками, находящимися на расстоянии ~ 1 мкм друг от друга, что свидетельствует о более однородном распределении выделений кремния, чем распределение выделений висмута и железа в исследуемом сплаве.

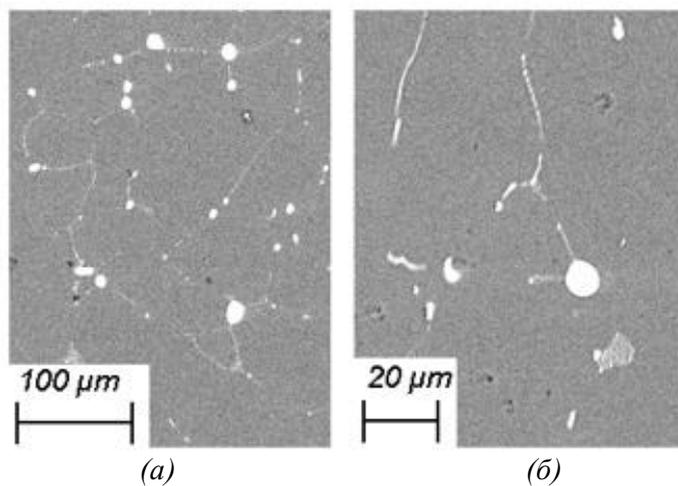


Рисунок 1 – Выделения фаз висмута и железа на границах зерен алюминия (а) и (б) при различных увеличениях

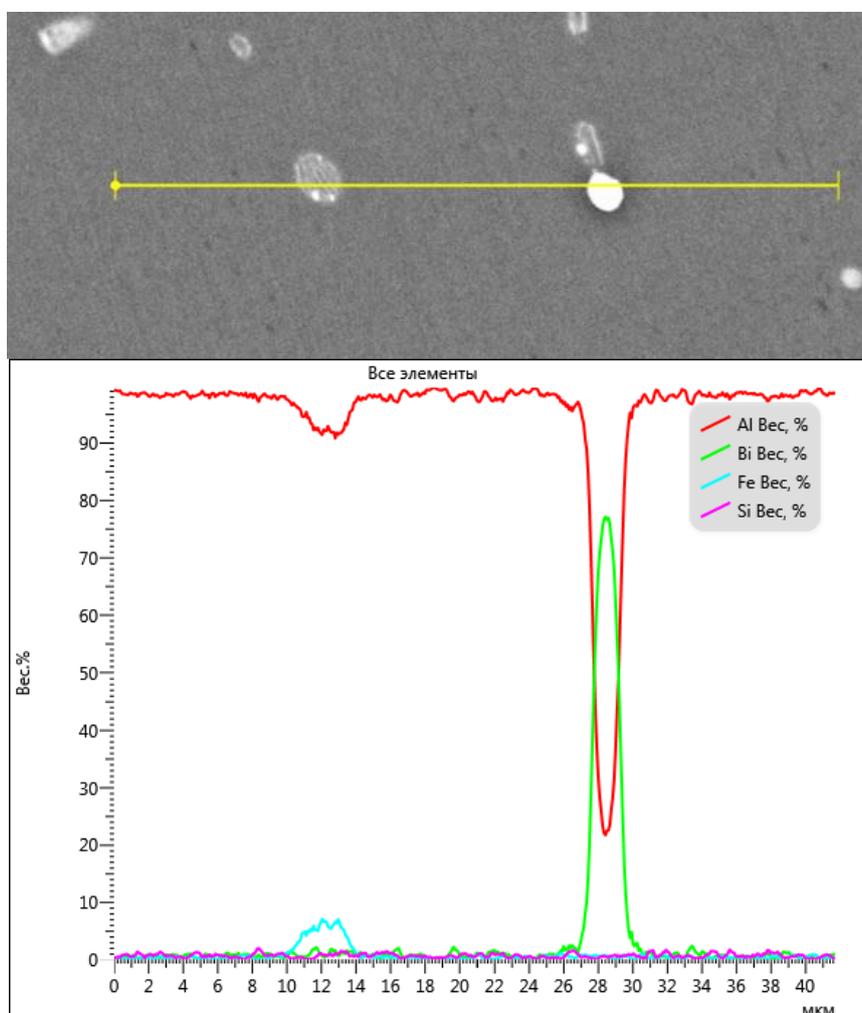


Рисунок 2 – Распределение компонентов вдоль линии сканирования электронного луча

Распределение хорд случайных секущих на выделениях висмута по размерным группам приведено на рисунке 3. Наибольшая доля (0,27) сечений приходится на минимальный размер. С увеличением длины хорд их доля уменьшается.

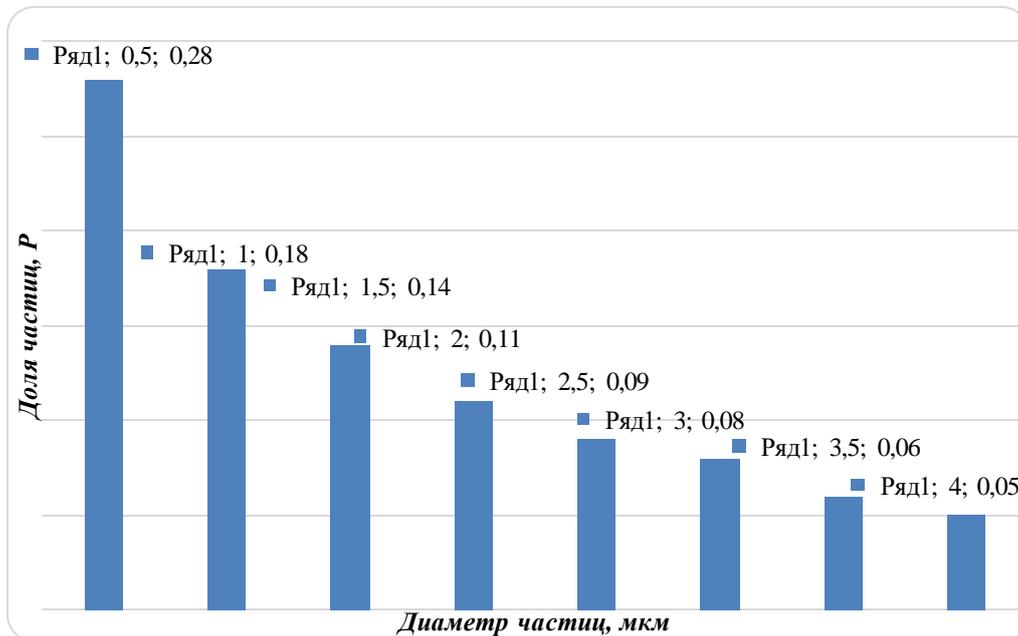


Рисунок 3 – Распределение хорд сечений частиц висмута по размерным группам

Определены концентрации компонентов в различных участках шлифа сплава (рисунок 4). Их значения представлены в таблице 1. В темных участках (спектры 3 и 4) концентрация алюминия достигает 99,5 масс. %, а концентрации кремния равны 0,5 масс. % и железа менее 0,03 масс. %, соответственно. В белом участке (спектр 5) концентрация висмута составляет 98,0 масс. %, концентрация алюминия – 1,7 масс. %, концентрация кремния и железа достигает 0,5 и 0,03 масс. % соответственно.

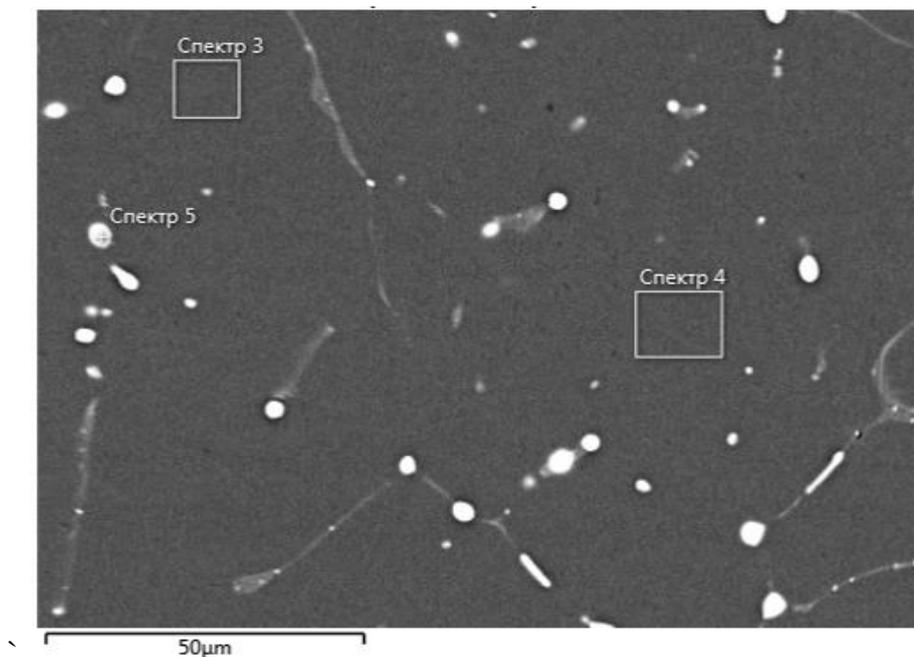


Рисунок 4. – Изображение поверхности шлифа сплава Al-7 масс. % Вi

Таблица – Концентрация компонентов в различных участках шпифа, масс. %

Участок	Концентрация компонентов			
	Al	Bi	Si	Fe
Спектр 3	99,40	0,09	0,51	0,00
Спектр 4	99,46	0,02	0,49	0,03
Спектр 5	1,69	97,96	0,15	0,19

Образование неоднородной структуры в массивном сплаве Al(Fe, Si)-7 масс. % Bi обусловлено особенностями диаграммы состояния системы Al – Bi [10]. В сплавах системы имеет место расслоение жидкой фазы на две жидкости L_1 и L_2 , отличающиеся составом при нагреве выше $657\text{ }^\circ\text{C}$. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии менее 1 масс. %. При охлаждении расплава сначала происходит монотектическое превращение жидкости L_1 . При этом выделяется алюминий, а атомы висмута и железа оттесняются к границам алюминиевых зерен. Жидкость L_2 , богатая висмутом, при дальнейшем охлаждении испытывает эвтектическое превращение, при котором выделяются висмут и алюминий. Выделения висмута являются более крупными, а выделяемый алюминий присоединяется к алюминию, который образовался при монотектическом превращении. Выделения висмута и железа преимущественно располагаются на границах зерен алюминия.

Микротвердость исследуемого сплава равна 323 МПа. При изохронном отжиге выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение микротвердости. Изотермический отжиг сплава, проводимый при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$, также вызывает монотонное ее уменьшение.

Рисунок 5 иллюстрирует изменение микротвердости сплава Al-7 масс. % Bi при изотермическом отжиге.

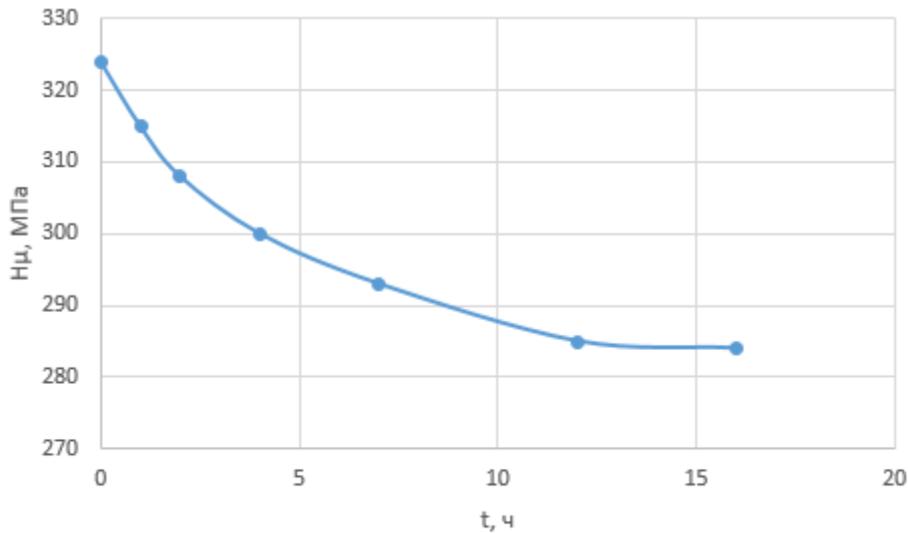


Рисунок 5 – Изменение микротвердости сплава Al-7 масс. % Bi при изотермическом отжиге

Отношение температур изотермического отжига и начала плавления исследуемого сплава по шкале Кельвина равно $\approx 0,45$, т. е. при $150\text{ }^\circ\text{C}$ активно происходят диффузионные процессы, вызывающие растворение мелких частиц второй фазы и рост более крупных частиц [11]. Эти процессы приводят к уменьшению дисперсионного механизма вклада в упрочнение сплава, обуславливая тем самым уменьшение микротвердости при отжиге [12].

Заключение

Кристаллизация сплава Al-7 масс. % Bi, изготовленного на основе алюминиевого лома, в котором концентрация железа и кремния составляет $\approx 0,3$ масс. %, при средней скорости охлаждения ~ 10 К/с, приводит к формированию микрокристаллической структуры. Средняя хорда сечений алюминиевых зерен равна $d_{Al} = 25$ мкм. Удельная поверхность границ зерен алюминия равна $S_{Al} = 0,12$ мкм⁻¹. На границах зерен локализованы преимущественно дисперсные выделения висмута и железа. Распределение кремния в сплаве более однородно по сравнению с распределением выделений железа и висмута. Среднее значение диаметров частиц висмута равно $d_{Bi} = 1,5$ мкм. Удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна $S_{Al-Bi} = 0,062$ мкм⁻¹. Изотермический отжиг при 150 °С вызывает уменьшение микротвердости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Авраамов, Ю. С. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии: теория, технология, структура, свойства / Ю. С. Авраамов, А. Д. Шляпин. – М. : Интерконтакт науки, 2002. – 371 с.
2. Surface, Interface and Phase Transitions in Al-In Monotectic Alloys / I. Kaban [et al.] // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58. – P. 3406–3414.
3. Козин, Л. Ф. Водородная энергетика и экология / Л. Ф. Козин, С. В. Волков. – Киев : Наук. думка, 2020. – 396 с.
4. Кинетика и механизм коррозионного растрескивания алюминия / Л. Ф. Козин [и др.] // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 11. – С. 3–11.
5. Кинетика и механизм взаимодействия с водой алюминия и магния тройной системы Al – Mg – Bi / Л. Ф. Козин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – С. 144–153.
6. Шепелевич, В. Г. Структура быстрозатвердевших сплавов Al-(0,25–2,0) масс. % Bi / В. Г. Шепелевич // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – № 4. – С. 32–36.
7. Ziebarth, J. T. Liquid Phase-enabled Reaction of Al-Ga and Al-In-Sn Alloys with Water / J. T. Ziebarth, M. J. Woodall, R. A. Kramer // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 5271–5279.
8. Шепелевич, В. Г. Структура быстрозатвердевших фольг сплавов Al-Bi / В. Г. Шепелевич // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. – 2022. – № 1. – С. 71–79.
9. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1976. – 272 с.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / Н. П. Лякишев [и др.] ; под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
11. Новиков, И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. – М. : Металлургия, 1978. – 390 с.
12. Шепелевич, В. Г. Структурно-фазовые превращения в металлах / В. Г. Шепелевич. – Минск : Белорус. гос. ун-т, 2021. – 201 с.

REFERENCES

1. Avraamov, Yu. S. Splavy na osnovie sistiem s ogranichennoj rastvorimost'ju v zhidkom sostojanii: tieorija, tiekhnologija, struktura, svojstva / Yu. S. Avraamov, A. D. Shliapin. – M. : Interkontakt nauki, 2002. – 371 s.

2. Surface, Interface and Phase Transitions in Al-In Monotectic Alloys / I. Kaban [et al.] // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58. – P. 3406–3414.
3. Kozin, L. F. Vodorodnaja energietika i ekologija / L. F. Kozin, S. V. Volkov. – Kijev : Nauk. dumka, 2020. – 396 s.
4. Kinetika i miekhanizm korrozionnogo rastrieskivaniya aliuminija. / L. F. Kozin [i dr.] // Ukr. khim. zhurn. – 2009. – T. 75, № 11. – S. 3–11.
5. Kinetika i miekhanizm vzaimodiejstvija s vodoj aliuminija i magnija trojnoj sistemy Al–Mg–Bi / L. F. Kozin [i dr.] // Fizikokhimija povierkhnosti i zashchita materialov. – 2011. – T. 47. – S. 144–153.
6. Shepielievich, V. G. Struktura bystrozatvierdievshikh splavov Al-(0,25–2,0) mass. % Bi / V. G. Shepielievich // Fizika i khimija obrabotki materialov. – 2022. – № 4. – S. 32–36.
7. Ziebarth, J. T. Liquid Phase-enabled Reaction of Al-Ga and Al-In-Sn Alloys with Water / J. T. Ziebarth, M. J. Woodall, R. A. Kramer // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 5271–5279.
8. Shepielievich, V. G. Struktura bystrozatvierdievshikh fol'g splavov Al–Bi / V. G. Shepielievich // Zhurn. Bielorus. gos. un-ta. Fizika. – 2022. – № 1. – S. 71–79.
9. Saltykov, S. A. Stierieometričieskaja mietallografija / S. A. Saltykov. – M. : Miettallurgija, 1976. – 272 s.
10. Diagrammy sostojanija dvojnykh mietallichieskikh sistem : spravochnik : v 3 t. / N. P. Liakishev [i dr.] ; pod obsch. ried. N. P. Liakisheva. – M. : Mashinostrojenije, 1996. – T. 1. – 992 s.
11. Novikov, I. I. Tieorija tiermichieskoj obrabotki mietallov / I. I. Novikov. – M. : Miettallurgija, 1978. – 390 s.
12. Shepielievich, V. G. Strukturno-fazovyje prievrashchienija v mietallakh / V. G. Shepielievich. – Minsk : Bielorus. gos. un-t, 2021. – 201 s.

Рукапіс наступіў у рэдакцыю 12.03.2024