

А.В. Демидчик

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА МИКРОТВЁРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ ВИСМУТ-СУРЬМЯНИСТЫХ СПЛАВОВ

Проведено исследование микротвёрдости быстрозатвердевших сплавов висмут-сурьма с малым содержанием Sb (от 8 до 12 ат. %), а также влияние легирования различными элементами периодической системы Д.И. Менделеева на свойства указанных сплавов. Показано увеличение микротвёрдости для всех исследуемых сплавов.

Сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 8...15$ ат. %) являются узкозонными низкотемпературными полупроводниковыми материалами, которые применяют при изготовлении различных термоэлектрических устройств [1–4]. Сверхбыстрая закалка из расплава позволяет получать материалы в виде фольг с однородным распределением компонентов в сплаве [5–7]. Помимо электрических свойств материалов, используемых в термоэлектрических устройствах, важно знать их механические свойства, так как материал в процессе эксплуатации может быть подвержен механическим воздействиям, которые способны изменить его структуру и свойства. В качестве наиболее простого метода оценки прочностных характеристик материала может выступать исследование микротвёрдости. Результаты по исследованию микротвёрдости могут представлять интерес для суждения о том, как сильные изменения электронной концентрации, степени вырождения электронного газа, наконец, химические связи атомов примесей с атомами основной решётки могут влиять на механические характеристики, так как в висмуте небольшие примеси вызывают очень сильное изменение указанных выше параметров.

В работе [8] исследована микротвёрдость быстрозатвердевших фольг висмута, легированного сурьмой, оловом и теллуром (до 8 ат. %), а также поликристаллов висмут–сурьма. Увеличение микротвёрдости, наблюдаемое в этой работе, связано с возникновением упругих деформаций из-за различия в атомных ковалентных радиусах. В [9] показано увеличение микротвёрдости сплавов на основе висмута, легированных свинцом и таллием. В [10] представлена зависимость микротвёрдости от концентрации сурьмы в сплаве висмут–сурьма. Приблизительно до 40 вес. % (55 ат. %) микротвёрдость увеличивается, а затем начинает уменьшаться. В результате исследования микротвёрдости тройных сплавов висмут–олово–теллур было высказано предположение о том, что микротвёрдость в сплавах с малым содержанием примеси определяется в основном не количеством атомов примеси, а изменением электронной концентрации, производимой этой примесью [11]. В [12] приводятся данные о микротвёрдости кристаллов систем Bi–Sb–Te и Bi–Sb–Sn, а также нелегированных висмута и сурьмы. Для нелегированного висмута она составляет 130...140 МПа, сурьмы — 550...570 МПа, а для бинарных и тройных сплавов занимает промежуточное значение между указанными значениями. Сравнение микротвёрдости для ионных кристаллов, полупроводников и полуметаллов позволило выявить взаимосвязь между микротвёрдостью и типом химической связи в кристаллах: чем больше степень ковалентности связей, тем выше микротвёрдость.

Монокристаллические образцы сплавов висмут–сурьма имеют ограниченное применение ввиду плохих механических свойств, обусловленных слоистой структурой [13]. Представляет интерес исследовать влияние сверхбыстрой закалки на прочностные свойства и пластичность указанных сплавов.

Установлено, что с увеличением концентрации сурьмы в сплаве Bi–Sb микротвёрдость увеличивается. Это обусловлено возникновением упругих деформаций, связанных с различием атомных размеров Bi и Sb, усилением ковалентных сил связи между атомами кристаллической решётки [1], а также уменьшением среднего размера зерна [14]. В пользу последнего говорит и тот факт, что микротвёрдость фольг,

полученных методом двухстороннего охлаждения (МДО), несколько выше микротвёрдости фольг того же химического состава, но полученных методом одностороннего охлаждения (МОО).

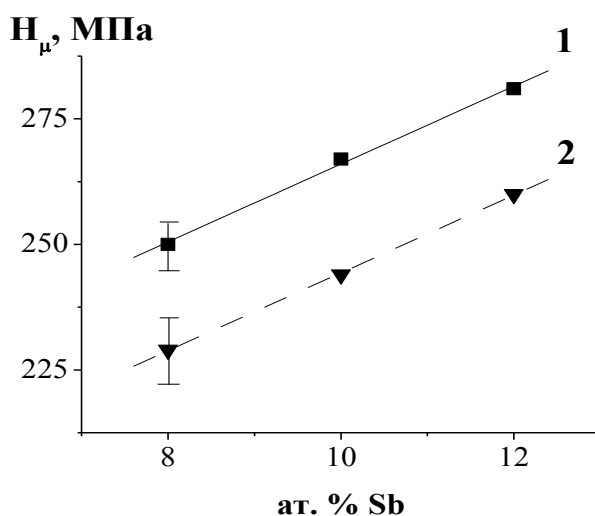


Рисунок 1 – Зависимость микротвёрдости от концентрации сурьмы в фольгах бинарного сплава, полученных МДО (1) и МОО (2)

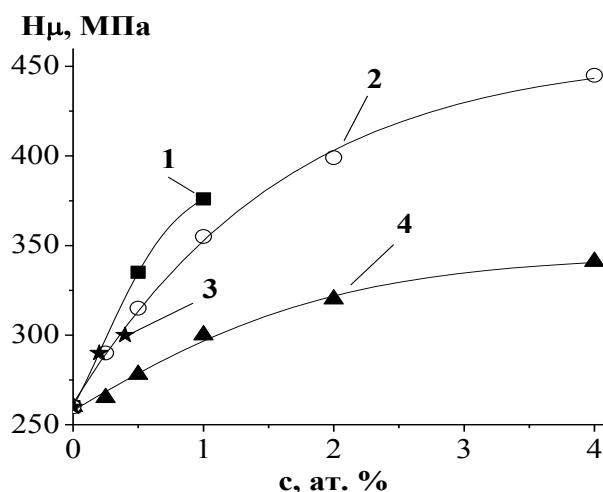


Рисунок 2 – Зависимость микротвёрдости от концентрации серы (1), теллура (2), галлия (3) и олова (4) в фольгах сплава Bi – 12 ат. % Sb, полученных МОО

Легирование третьим компонентом также приводит к увеличению микротвёрдости, особенно заметному при малых концентрациях третьего элемента (рисунок 2). Это связано с наличием упругих деформаций, возникающих из-за различия в атомных радиусах, а также с тем, что при легировании сплава висмут-сурьма происходит измельчение зёрненной структуры (рисунок 3). Уменьшение размеров зёрен при увеличении концентрации сурьмы в бинарном сплаве, а также при его легировании третьим компонентом связано с увеличением количества центров зарождения твёрдой фазы при кристаллизации и уменьшением скорости перемещения межфазных границ.

Следует отметить, что увеличение микротвёрдости при легировании разными элементами различно: в одних случаях микротвёрдость растёт более сильно с увеличением

концентрации третьего компонента (с серой и теллуром), чем в других (олово). Как было установлено [15], элементы VI группы периодической системы проявляют в сплаве висмут–сурьма донорные свойства, а элементы III и IV – акцепторные. Легирование «донорным» элементом приводит к росту электронной концентрации и усилению металлической связи между атомами, в то время как легирование «акцепторным» элементом приводит к тому, что имеется одна или несколько «незавершённых» ковалентных связей между атомами, что ведёт к ослаблению ковалентного «мостика».

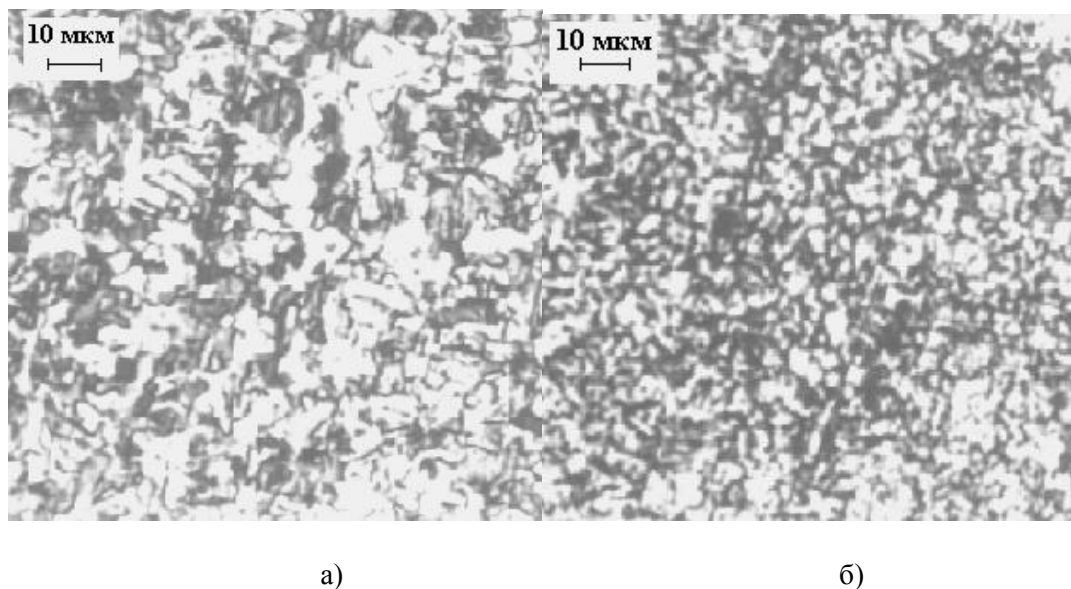


Рисунок 3 – Микроструктура фольг сплавов Bi – 12 ат. % Sb – 0,25 ат. % Sn (a) и Bi – 12 ат. % Sb – 4 ат. % Sn (б), полученных МОО

Равновесная растворимость исследуемых третьих компонентов в сплаве висмут–сурьма ограничена [16]. При сверхбыстрой закалке удаётся значительно повысить взаимную растворимость легирующих компонентов. Рентгеноструктурный анализ позволил построить зависимость изменения межплоскостного расстояния от концентрации третьего элемента. Из рисунка 4 видно, что с увеличением содержания олова, теллура и серы межплоскостное расстояние уменьшается, что свидетельствует об образовании твёрдого раствора замещения. Кроме того, данные твердые растворы являются пересыщенными, что становится возможным благодаря бездиффузионной кристаллизации, при которой расплав затвердевает без перераспределения компонентов и выделения второй фазы.

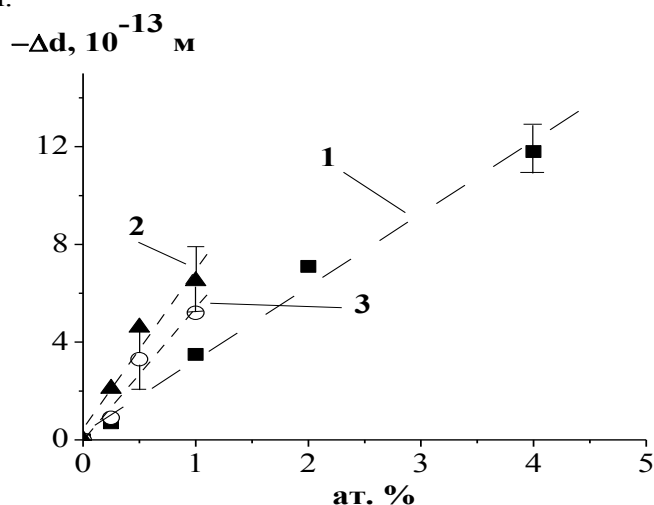


Рисунок 4 – Зависимость изменения межплоскостного

**расстояния от содержания олова (1), серы (2)
и теллура (3) в фольге сплава Bi – 12 ат. % Sb,
полученной ДМО**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гицу, Д.В. Явления переноса в висмуте и его сплавах / Д.В. Гицу [и др.]. – Кишинёв : Штиинца, 1983. – 237 с.
2. Осипов, Э.В. Твёрдотельная криогеника / Э.В. Осипов. – Киев : Наукова думка, 1977. – 234 с.
3. Иорданишвили, Е.К. Термоэлектрические источники питания / Е.К. Иорданишвили. – М. : Сов.Радио, 1968. – 183 с.
4. Прокошин, В.И. Исследование миниатюрных измерительных структур на основе плёнок полуметаллов / В.И. Прокошин, В.Г. Шепелевич, В.А. Ярмолович // Вестник БГУ, Сер. 1. – 1983. – №2. – С. 24–27.
5. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
6. Гусакова, С.В. Распределение компонентов в быстрозатвердевших фольгах сплава Bi – 12 ат. % Sb / С.В. Гусакова, А.В. Демидчик, В.Г. Шепелевич // XIII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел : Тез. докл. научн. конф., Черноголовка, июнь 2003 г. / РАН. – Черноголовка, 2003. – 127с.
7. Демидчик, А.В. Распределение легирующих компонентов в быстрозатвердевших фольгах тройных сплавов на основе Bi – 12 ат. % Sb / А.В. Демидчик // Полесский регион и наука XXI века: Тез. докл. II республ. научн.-практ. конф. аспирантов и мол. учёных / МГПУ. – Мозырь, УО «МГПУ», 2003. – С. 189–190.
8. Хашем, Ф.Ш. Структура и свойства фольг висмута и его сплавов, полученных быстрым охлаждением из расплава : дис. ... канд. физ.- мат. Наук : 01.04.07 / Ф.Ш. Хашем. – Бел. гос. ун-т. – Минск, 1989. – 160 с.
9. Гицу, Д.В. Изучение анизотропии микротвёрдости висмута, легированного таллием и свинцом / Д.В. Гицу, М.П. Дынту // Изв. АН Молдавской ССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук. – 1975. – № 3. – С. 82–85.
10. Глазов, В.М. Микротвёрдость металлов / В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. – М. : Металлургиздат, 1962. – 224 с.
11. Мокиевский, Л.И. Электрические свойства сплавов висмута. II / Л.И. Мокиевский, Г.А. Иванов // Журнал технической физики. – 1957. – Т. 27, № 8. – С. 1695–1706.
12. Грабко, Д.З. Механизм деформации кристаллов при микроиндентировании : автореф. ... дис. д-ра физ.-мат. Наук : 01.04.10 / Д.З. Грабко / Институт прикладной физики АН Респ. Молдова. – Кишинёв, 1992. – 70 с.
13. Банага, М.П. Термоэлектрические свойства сплавов висмут-сурьма, полученные методом экструзии / М.П. Банага, Т.Э. Бендерская // Электронные свойства полуметаллов и полупроводников. – 1987. – С. 116–126.
14. Шепелевич, В.Г. Термическая стабильность зёрненной структуры быстрозатвердевших фольг сплавов висмут-сурьма / В.Г. Шепелевич, А.В. Демидчик // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 1. – С. 73–77.
15. Демидчик, А.В. Электрические свойства быстрозатвердевшей фольги тройных сплавов на основе системы висмут-сурьма и её стабильность при отжиге / А.В. Демидчик, В.Г. Шепелевич // Вестник БГУ. Серия 1. – 2004. – № 2. – С. 19–23.
16. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик. – М. : Металлургия, 1978. – 568 с.

The study of microhardness of rapidly bismuth-antimony alloys with low content of Sb (8 to 12 at. %), as well as the effect of doping with various elements of D.I. Mendeleev's periodic system on the properties of these alloys is carried out. The increase in microhardness for all the alloys is shown.

Рукапіс паступіў у рэдкалегію 14.12.2010 г.