

ФІЗІКА

УДК 620.17:669.76

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

СТАБИЛЬНОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ФОЛЬГ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

Микротвердость фольг зависит от их химического состава: легирование висмута сурьмой от 8 до 15 ат. %, а также легирование бинарного сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$ третьим компонентом (германий, индий, олово, сера, теллур, галлий) приводят к увеличению микротвердости. Термическая обработка фольг вследствие распада пересыщенного твердого раствора и собирательной рекристаллизации приводят во всех вышеперечисленных сплавах к уменьшению микротвердости.

DEMIDCHIK A. V.

STABILITY OF MICROHARDNESS FOIL OF TRIPLE ALLOYS BASED ON $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$

The microhardness of the foils depends on their chemical composition: doping of bismuth antimony from 8 to 15 at. %, as well as doping of the binary $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$ alloy with the third component (germanium, indium, tin, sulfur, tellurium, gallium) lead to an increase in microhardness. The thermal treatment of the foils due to the decomposition of the supersaturated solid solution and collective recrystallization in all of the above alloys leads to a decrease in microhardness.

Введение

Сплавы висмут-сурьма с содержанием последней от 7 до 22 ат. %, являются полупроводниками с максимальным энергетическим зазором вблизи состава $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$.

Сверхбыстрое охлаждение из расплава (скорость затвердевания жидкой фазы по некоторым оценкам составляет порядка 10^6 К/с) висмут-сурьмянистых сплавов исследуемого состава позволяет получать фольги с неустойчивой микрокристаллической структурой, которые обладают однородным распределением компонентов, что в свою очередь приводит к увеличению прочностных характеристик и улучшению термоэлектрических свойств. Термическая обработка (отжиг) фольг сохраняет однородность распределения компонентов [1], однако размер зерен увеличивается, что влечет за собой изменение ряда свойств и характеристик, в том числе и микротвердости.

Цель работы – исследовать влияние легирования третьим компонентом на микротвердость фольг сплава на основе $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$. В качестве третьего компонента выбирались химические элементы, показанные в таблице 1. Чтобы лучше понять процессы, влияющие на формирование структуры, а следовательно, и свойств, в таблице 2 приведены некоторые необходимые характеристики элементов.

Таблица 1. – Химические элементы, взятые в качестве объектов исследования

Период	Ряд	Группы элементов			
		III	IV	V	VI
3	3				16 S
4	5	31 Ga	32 Ge		
5	7	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
6	9			83 Bi	

Таблица 2. – Некоторые характеристики объектов исследования

Химический элемент	Атомный радиус, 10^{-12} м	Температура плавления, °С
висмут	143	272
галлий	136	30
германий	125	936
индий	156	157
олово	145	232
сера	88	115
сурьма	133	630
теллур	123	450

Методика получения и исследования

Фольги получались путем затвердевания капли расплава на внешней отполированной поверхности вращающегося медного цилиндра (спиннингование). Толщина фольг варьировалась в пределах 10...60 мкм. Было установлено, что микротвердость фольг, пусть и несущественно, зависит от их толщины, поэтому в качестве объекта исследования выбирались фольги толщиной 20...40 мкм. Измерение микротвердости проводилось на приборе ПМТ-3 с использованием нагрузки 10 г.

Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг проводился в интервале температур 20...270 °С с выдержкой по 10 мин через каждые 20 °С, изотермический отжиг – при температурах 120 °С, 180 °С и 220 °С в течение 30 мин., 1 часа, 2 часов и 4 часов.

Примечание. Полученные в ходе сверхбыстрого охлаждения фольги имеют две поверхности: одна контактировала при охлаждении с воздухом, другая – с медным диском. Результаты расчетов среднего размера зерна на обеих поверхностях несколько отличаются друг от друга, что, наверное, скажется и на измерении микротвердости. Поэтому в качестве исследуемой поверхности выбиралась та, которая контактировала с диском-кристаллизатором.

Результаты измерения микротвердости фольг бинарного сплава

Измерение микротвердости бинарных сплавов проводилось для концентраций сурьмы от 8 до 15 ат. %. С увеличением концентрации сурьмы в сплаве микротвердость монотонно возрастает (рисунок 1). Это обусловлено возникновением упругих деформаций, связанных с различием атомных размеров Вi и Sb. При легировании висмута сурьмой происходит усиление ковалентных сил связи между атомами, а также измельчение зеренной структуры в сплаве висмут-сурьма (рисунок 2).

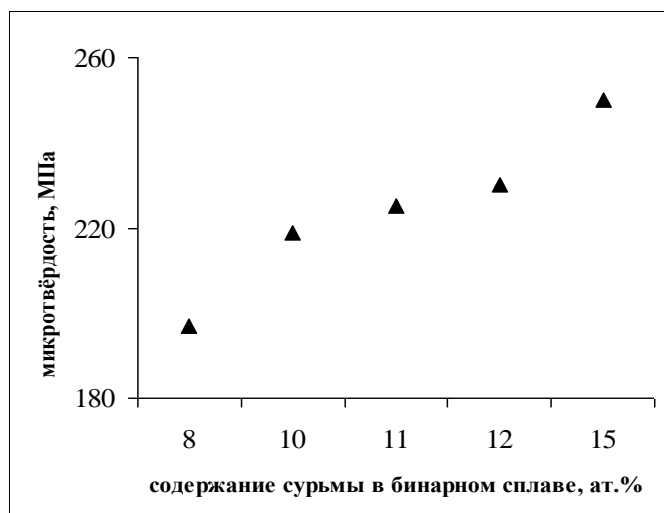


Рисунок 1. – Зависимость микротвердости фольги бинарного сплава от концентрации сурьмы

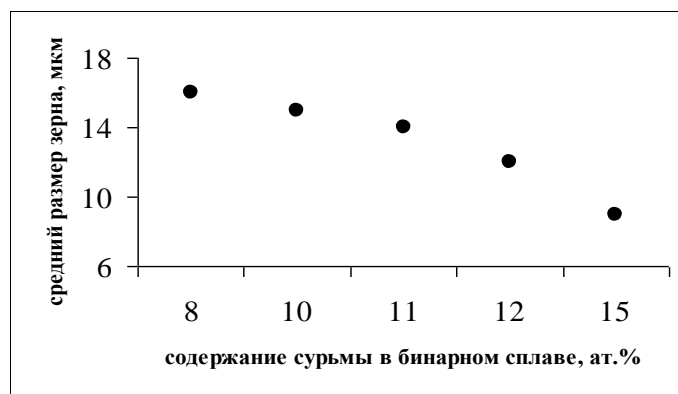


Рисунок 2. – Зависимость среднего размера зерна от концентрации сурьмы в бинарном сплаве

Результаты измерения микротвердости для тройных сплавов, легированных элементами III и IV группы периодической системы химических элементов

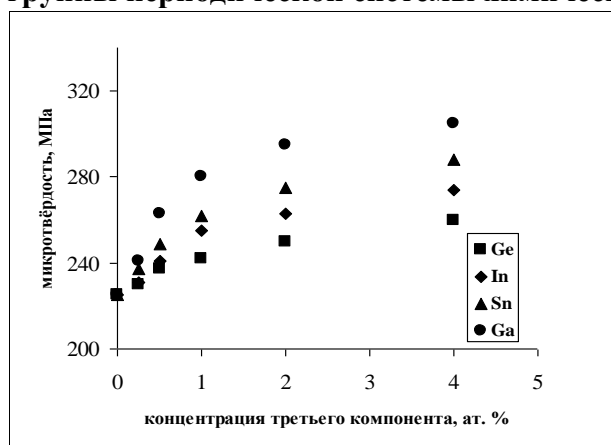


Рисунок 3. – Зависимость микротвердости фольги тройного сплава на основе $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ от концентрации легирующего элемента

Результаты измерения микротвердости для тройных сплавов, легированных элементами VI группы

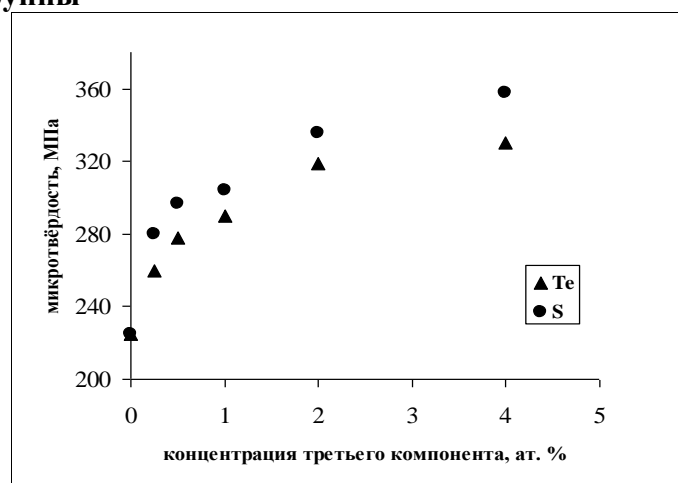


Рисунок 4. – Зависимость микротвердости фольги тройного сплава на основе $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ от концентрации легирующего элемента

Легирование третьим компонентом приводит к увеличению микротвердости, особенно заметному при малых концентрациях третьего элемента. Увеличение микротвердости при легировании разными элементами различно: в одних случаях она увеличивается более сильно с увеличением концентрации третьего компонента (с серой и теллуrom), чем в других (олово). 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 незавершенных ковалентных связей между атомами, что ведет к ослаблению ковалентного «мостика».

Результаты измерения микротвердости отожженных фольг бинарного сплава

Изохронный отжиг до температуры 170 °C не оказывал влияние на микротвердость. Начиная с указанной температуры вплоть до 220 °C наблюдается уменьшение микротвердости (рисунок 5). В интервале 220...270 °C микротвердость практически не изменяется. Уменьшение микротвердости в интервале температур 170...220 °C связано с протеканием собирательной рекристаллизации, при которой происходит, как было отмечено выше, увеличение среднего размера зерна [2].

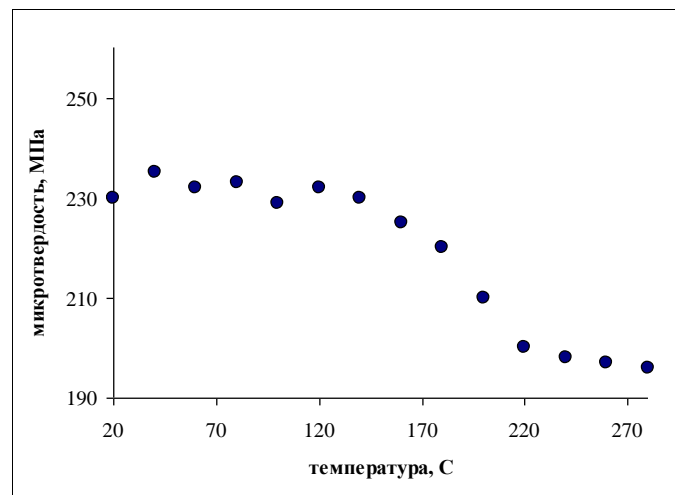


Рисунок 5. – Зависимость микротвердости бинарного сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$ от температуры изохронного отжига

На рисунке 6 представлены графики зависимостей микротвердости от времени изотермического отжига при различных температурах. Как видно из указанного рисунка, при температуре 120 °C уменьшение микротвердости незначительное (в пределах погрешности измерения).

Повышение температуры изотермического отжига (особенно при температурах начала или протекания процесса собирательной рекристаллизации) способствует более быстрому уменьшению микротвердости. Длительный отжиг при фиксированной температуре свыше 2 часов незначительно уменьшает микротвердость.

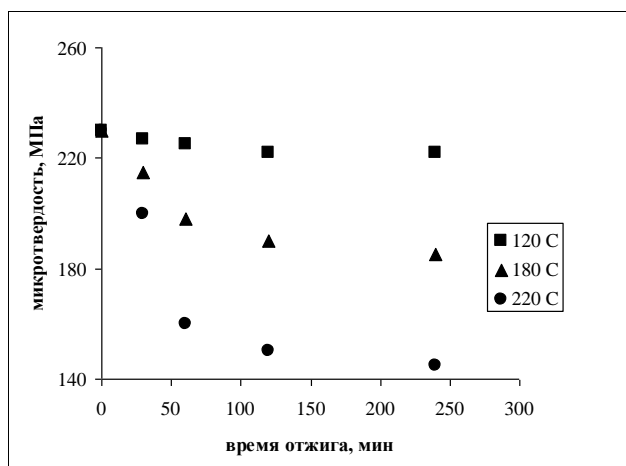


Рисунок 6. – Зависимость микротвердости бинарного сплава $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$ от времени изотермического отжига

Результаты измерения микротвердости отожженных фольг тройного сплава на основе $Bi_{0,89}Sb_{0,11}$, легированного серой

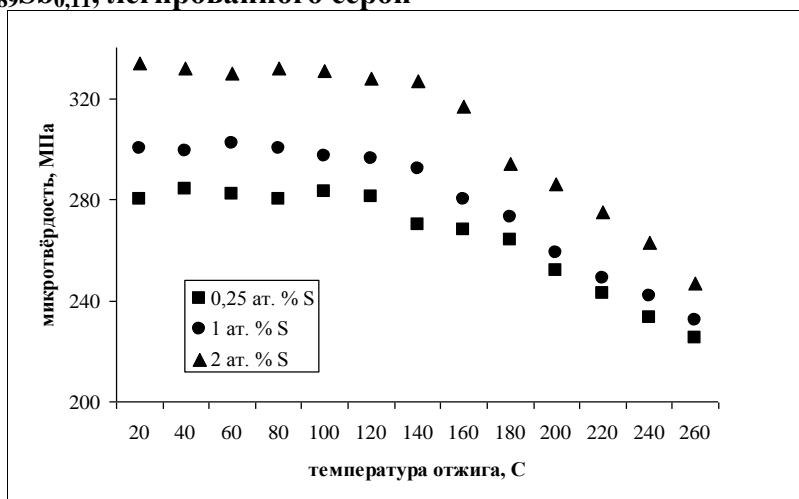


Рисунок 7. – Зависимость микротвердости от температуры изохронного отжига для фольг тройного сплава с серой

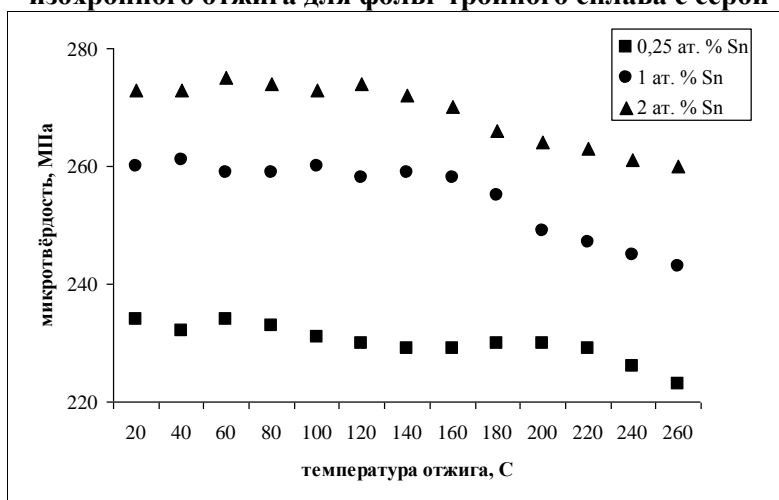


Рисунок 8. – Зависимость микротвердости от температуры изохронного отжига для фольг тройного сплава с оловом

На рисунках 7 и 8 приведены зависимости микротвердости от температуры изохронного отжига для одного «донорного» (сера) и одного «акцепторного» (олово) элемента. Как видно из указанных рисунков, термическая обработка фольг тройных сплавов с оловом и серой приводит к уменьшению микротвердости. Если сплав образует пересыщенный твердый раствор, то уменьшение микротвердости обусловлено его распадом и собирательной рекристаллизацией, если пересыщенный твердый раствор не образовывался, то только рекристаллизацией. При этом сначала происходит распад пересыщенного твердого раствора, затем – собирательная рекристаллизация. Отметим, что чем меньше концентрация третьего компонента, тем при более низких температурах происходит распад раствора. При больших значениях концентрации третьего компонента распад смещается в сторону начала рекристаллизации.

Заклучение

1. Сверхбыстрая закалка из расплава позволяет получать фольги, микротвердость которых зависит от химического состава легирующих компонентов: чем больше концентрация сурьмы в бинарном сплаве, тем меньше средний размер зерна и больше значение микротвердости; легирование третьим компонентом (галлием, германием, оловом, индием, серой, теллуrom) приводит к уменьшению размеров зерен и увеличению микротвердости.

2. Отжиг фольг бинарного сплава при температурах более 170 °C приводит к уменьшению микротвердости. Отжиг фольг тройных сплавов на основе $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$ с галлием, германием, оловом, индием, серой или теллуrom при температурах более 120 °C также приводит к уменьшению микротвердости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидчик, А. В. Структура быстрозатвердевших фольг сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$, полученных спиннингованием / А. В. Демидчик // Весн. Брєсц. ун-та. Сер. 4, Фізіка. Матэматыка. – 2019. – № 2. – С. 5–11.

2. Демидчик, А. В. Влияние отжига на микротвердость фольг сплава $\text{Bi}_{0,89}\text{Sb}_{0,11}$ / А. В. Демидчик // Современные научные проблемы и вопросы преподавания теоретической и математической физики, физики конденсированных сред и астрономии : сб. материалов VII Респ. науч.-практ. конф., Брест, 23–24 окт. 2019 г. / Брест. гос. ун-т им. А. С. Пушкина ; под общ. ред. В. С. Секержицкого. – Брест : БрГУ, 2019. – С. 15–16.

Рукапіс наступіў у рэдакцыю 10.02.2020