
ФИЗИКА

КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

CONDENSED STATE PHYSICS

УДК 546.62:542.93

МИКРОСТРУКТУРА СПЛАВОВ ИЗ АЛЮМИНИЕВОГО ЛОМА И ВИСМУТА

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Сплавы Al – 1,3–2,6 мас. % Bi изготовлены на основе алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % кремния и железа, и висмута с чистотой 99,999 % сплавлением при 800 °С и последующей заливкой в графитовую изложницу. Средняя скорость охлаждения расплава составляла примерно 10 К/с. В сплавах выявлены преимущественно шарообразные выделения висмута, расположенные главным образом на границах зерен. Методом случайных секущих определены параметры микроструктуры сплавов. Средняя длина хорд случайных секущих на сечениях зерен алюминия равна 71 мкм, средний размер зерен алюминия составляет 120 мкм, а удельная поверхность границ зерен алюминия – 0,026 мкм⁻¹. Максимальный диаметр дисперсных частиц висмута достигает 10 мкм, а средний диаметр – 2,1 мкм, удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна 0,008 мкм⁻¹. Отмечено образование скоплений, включающих выделения железосодержащей фазы в виде тонких пластин толщиной 0,3–0,8 мкм. Уменьшение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге обусловлено развитием диффузионных процессов при температуре выше 80 °С, что способствует коалесценции дисперсных частиц висмута.

Ключевые слова: сплав; алюминий; висмут; зерно; удельная поверхность.

Образец цитирования:

Шепелевич В.Г. Микроструктура сплавов из алюминиевого лома и висмута. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024;2:50–56.
EDN: KNFWNC

For citation:

Shepelevich VG. Microstructure of alloys of aluminium scrap and bismuth. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:50–56. Russian.
EDN: KNFWNC

Автор:

Василий Григорьевич Шепелевич – доктор физико-математических наук, профессор; профессор кафедры физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета.

Author:

Vasily G. Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics), full professor; professor at the department of solid state physics and nanotechnologies, faculty of physics.
shepelevich@bsu.by
<https://orcid.org/0000-0002-5899-1690>

MICROSTRUCTURE OF ALLOYS OF ALUMINIUM SCRAP AND BISMUTH

V. G. SHEPELEVICH^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Abstract. Al – 1.3–2.6 wt. % Bi alloys are made on the basis of aluminium scrap containing about 0.3 wt. % silicon and iron, and bismuth with a purity of 99.999 %, fused at 800 °C and then subsequent filling into a graphite mold. The average rate of melt cooling was approximately 10 K/s. The alloys contain mainly spherical bismuth precipitates, located preferentially at the grain boundaries. The microstructure parameters of the alloys were determined by the random secant method. The average length of chords of random secants on sections of aluminium grains is 71 μm , the average size of aluminium grains is 120 μm , the specific surface area of aluminium grain boundaries is 0.026 μm^{-1} . The maximum diameter of dispersive bismuth particles reaches 10 μm , and the average diameter is 2.1 μm , the specific surface area of the interphase boundary aluminium – bismuth is 0.008 μm^{-1} . Clusters are formed, including iron-containing phase in the form of plates 0.3–0.8 μm . The decrease in the microhardness of Al – 2.6 wt. % Bi alloy during isochronous annealing is due to the development of diffusion processes at temperature above 80 °C, which promotes the coalescence of dispersed bismuth particles.

Keywords: alloy; aluminium; bismuth; grain; specific surface area.

Введение

Микроструктура и физические свойства сплавов алюминия с висмутом, индием и свинцом недостаточно изучены, что обусловлено их ограниченным применением в различных отраслях промышленности, энергетике и других сферах деятельности человека. Однако в последние два десятилетия возрос научный и практический интерес к упомянутым материалам. Так, на основе системы алюминий – свинец разработаны антифрикционные сплавы, механические свойства и эксплуатационные характеристики которых зависят не только от химического состава, но и от размера фаз, их морфологии и распределения [1]. Сплавы на основе алюминия и висмута могут быть использованы для защиты металлов от коррозии [2], что важно для промышленности, производства транспортных средств и строительства. Кроме того, сплавы системы алюминий – висмут взаимодействуют с водой, при этом выделяется водород, что имеет большое значение для водородной энергетики [3–6]. Данное взаимодействие зависит от температуры, давления, химического состава сплава и его микроструктуры. Для снижения стоимости водорода вместо алюминия, получаемого электролизом, целесообразно использовать сплавы из алюминиевого лома (например, провода, трубы, посуду, конструкционные изделия и др.). Исследование микроструктуры таких сплавов является целью настоящей работы.

Материалы и методы исследования

Сплавы из алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % железа и кремния, и висмута с чистотой 99,999 % получены сплавлением. Концентрация висмута в них равна 1,3 и 2,6 мас. %. Материалы расплавляли при температуре выше 800 °C и заливали в графитовую изложницу. Скорость охлаждения расплава составляла примерно 10 К/с. Исследование микроструктуры сплавов осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), оснащенного приставкой для проведения рентгеноспектрального анализа, при рабочем напряжении 20 кВ. Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих [7] с погрешностью 5–10 %. Измерение микротвердости сплавов выполнялось на приборе ПМТ-3 (ОАО «Ломо», Россия) под нагрузкой 20 г при изохронном отжиге с выдержкой 20 мин при каждой температуре в интервале от 20 до 160 °C. Погрешность измерения микротвердости составила 4 %.

Результаты и их обсуждение

Изображение микроструктуры сплава Al – 2,6 мас. % Bi приведено на рис. 1. На темном фоне наблюдаются светлые выделения. Большинство из них имеют форму круга, некоторые – форму треугольника с вогнутыми сторонами или отрезка.

Распределение элементов на поверхности шлифа сплава Al – 1,3 мас. % Bi (рис. 2) позволило установить, что светлыми выделениями являются частицы висмута, а темными областями – выделения алюминия.

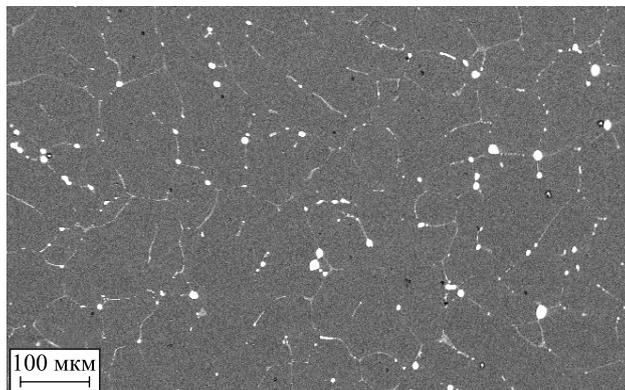


Рис. 1. Микроструктура сплава Al – 2,6 мас. % Bi
Fig. 2. Microstructure of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

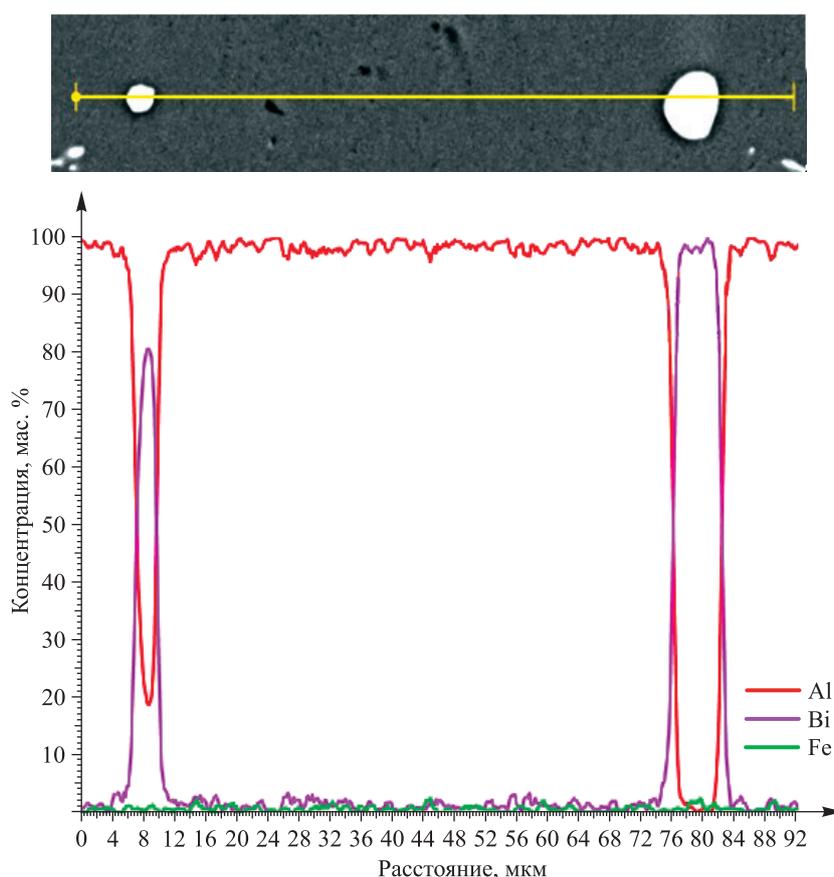


Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования электронного луча на поверхности сплава Al – 1,3 мас. % Bi
Fig. 2. Distribution of elements along the scanning of the electron beam on the surface of the Al – 1.3 wt. % Bi alloy

Выделения висмута располагаются преимущественно на границах зерен, декорируя их, что позволяет определить параметры зеренной структуры. Средняя длина хорд случайных секущих на сечениях зерен алюминия равна 71 мкм, средний размер зерен алюминия составляет 120 мкм, а удельная поверхность границ зерен алюминия – $0,026 \text{ мкм}^{-1}$.

Распределение частиц висмута сплава Al – 2,6 мас. % Bi по размерным группам представлено на рис. 3. Доля сечений частиц висмута в виде треугольников и отрезков соответствует последней колонке гистограммы (Y). Наибольшая доля частиц приходится на минимальную размерную группу, в которой находятся сечения диаметром менее 2 мкм. С увеличением размерности групп доля частиц висмута в них уменьшается. Средний диаметр частиц висмута составляет 2,1 мкм, удельная поверхность межфазной границы алюминий – висмут равна $0,008 \text{ мкм}^{-1}$.

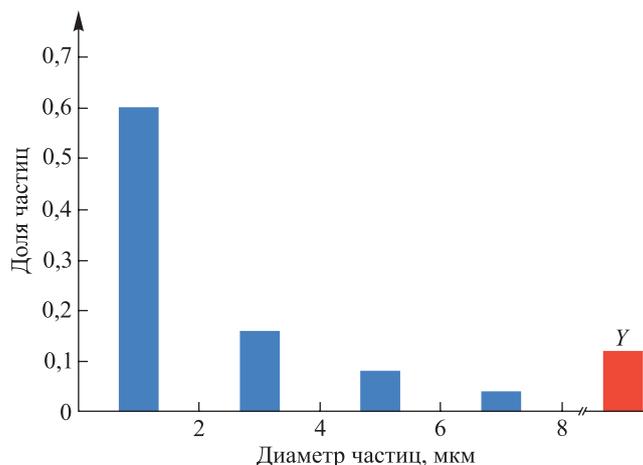


Рис. 3. Распределение частиц висмута сплава Al – 2,6 мас. % Bi по размерным группам

Fig. 3. Distribution of bismuth particles of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy by size groups

Кроме того, в исследуемых сплавах на границах зерен наблюдаются скопления белых и серых выделений, сечения которых имеют форму небольших отрезков или кругов (рис. 4). Их образование возможно из-за оттеснения малорастворимых атомов железа при кристаллизации в оставшуюся жидкую фазу, что обуславливает увеличение в ней концентрации железа. Появление областей с повышенной концентрацией железа приводит к протеканию эвтектического превращения, при котором формируются железосодержащие выделения, что подтверждается рентгеноспектральным микроанализом (рис. 5), согласуется с диаграммой состояния алюминий – железо [8] и данными, приведенными в работе [9].

Формирование неоднородной структуры в исследуемых сплавах связано с особенностями диаграммы состояния алюминий – висмут [8]. В данной системе при температуре выше 657 °C имеет место расслоение расплава на две жидкости (L_1 и L_2), отличающиеся составом. При этом объемная доля жидкости L_1 , обогащенной алюминием, значительно больше объемной доли жидкости L_2 , обогащенной висмутом. Жидкость L_1 при охлаждении ниже 657 °C испытывает монотектическое превращение, при котором образуются зерна алюминия, а атомы висмута и железа оттесняются в оставшуюся жидкость. В случае охлаждения ниже 652 °C возможно протекание эвтектического превращения (концентрация железа составляет примерно 0,9 ат. %), при котором образуется соединение Al_4Fe . Формирование железосодержащей фазы в сплавах системы алюминий – железо наблюдалось ранее [9]. Жидкость L_2 , обогащенная висмутом, при охлаждении ниже 270 °C испытывает эвтектическое превращение, при котором выделяются висмут и алюминий. Выделения висмута и железосодержащей фазы располагаются преимущественно на границах зерен алюминия. Выделения железосодержащей фазы имеют пластинчатую структуру; толщина пластин находится в интервале 0,3–0,8 мкм. Выделившийся алюминий присоединяется к зернам алюминия, образованным ранее при монотектическом превращении. В ходе рентгеноспектрального микроанализа не удалось обнаружить скоплений кремния, т. е. он более однородно распределен в алюминии, чем висмут и железо.

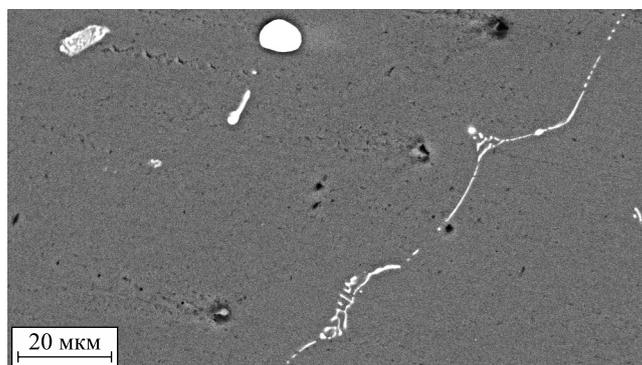


Рис. 4. Скопления выделений фаз в сплаве Al – 2,6 мас. % Bi

Fig. 4. Accumulation of phase precipitation in the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

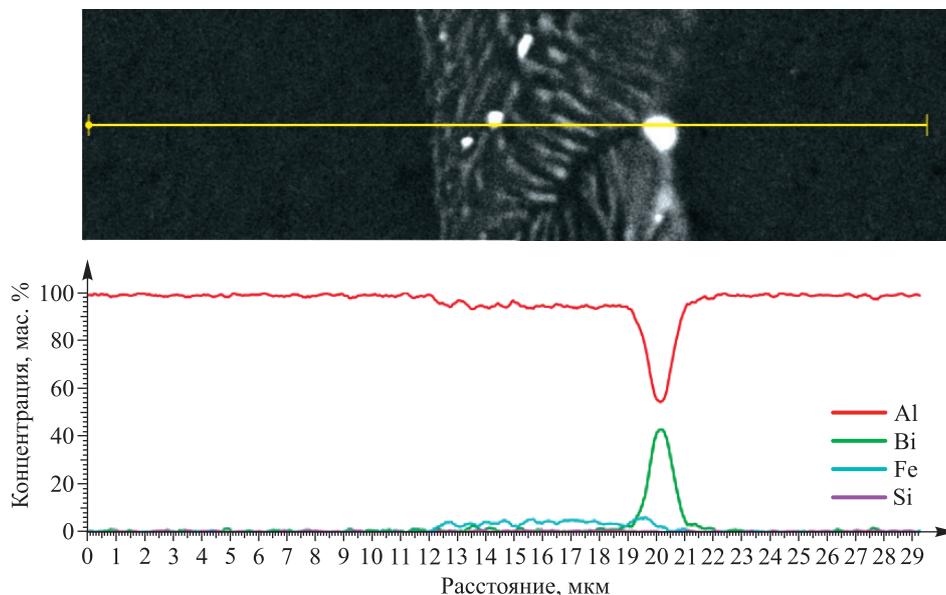


Рис. 5. Распределение элементов на участке, содержащем алюминий, висмут, железо и кремний, в сплаве Al – 2,6 мас. % Bi

Fig. 5. Distribution of elements in an area containing aluminium, bismuth, iron and silicon of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy

Наличие в сплаве дисперсных частиц висмута обуславливает его метастабильное состояние. Изменение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге, проведенном в интервале температур 20–160 °С, представлено на рис. 6. В диапазоне температур 80–140 °С наблюдается относительное уменьшение микротвердости, равное примерно 10 %.

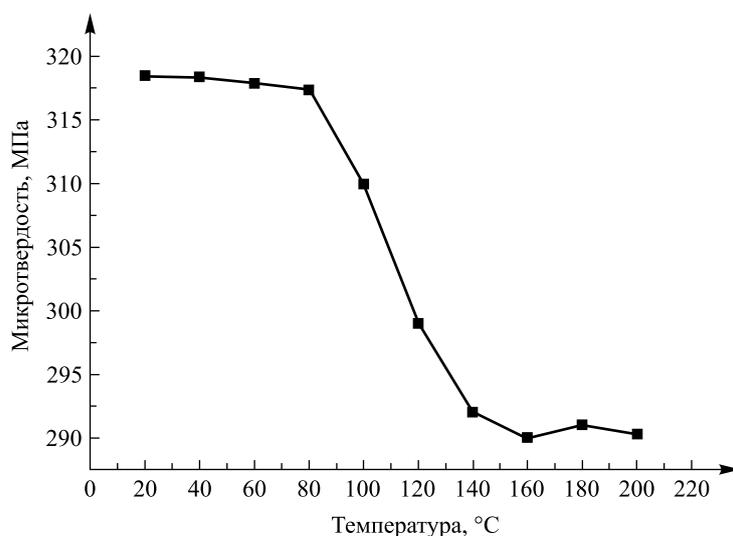


Рис. 6. Изменение микротвердости сплава Al – 2,6 мас. % Bi при изохронном отжиге

Fig. 6. Change of microhardness of the Al – 2.6 wt. % Bi alloy during isochronous annealing

Изменение микротвердости сплава при изохронном отжиге обусловлено развитием диффузионных процессов, которые способствуют коалесценции дисперсных частиц висмута [10]. Происходит растворение мелких частиц и увеличение крупных выделений висмута. Аналогичное изменение микротвердости наблюдается в сплавах алюминий – свинец и алюминий – олово [11; 12], что объясняется коалесценцией выделений легирующих элементов. В сплавах алюминий – висмут также уменьшается количество мелких частиц висмута, относящихся к первой размерной группе (см. рис. 3), что и приводит к наблюдаемому снижению микротвердости.

Заключение

Кристаллизация сплавов Al – 1,3–2,6 мас. % Bi, изготовленных на основе алюминиевого лома, содержащего около 0,3 мас. % кремния и железа, и висмута при средней скорости охлаждения расплава примерно 10 К/с, приводит к формированию зеренной структуры со средним размером зерен алюминия 120 мкм и удельной поверхностью границ зерен алюминия $0,026 \text{ мкм}^{-1}$, а также дисперсных частиц висмута с максимальным диаметром 10 мкм, средним диаметром 2,1 мкм и удельной поверхностью межфазной границы алюминий – висмут $0,008 \text{ мкм}^{-1}$. Выделения висмута и железосодержащей фазы располагаются преимущественно на границах зерен алюминия. При изохронном отжиге в интервале температур 80–140 °С происходит снижение микротвердости, обусловленное уменьшением количества мелких частиц висмута.

Библиографические ссылки

1. Авраамов ЮС, Шляпин АД. *Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии (теория, технология, структура и свойства)*. Москва: Интерконтакт наука; 2002. 372 с.
2. Ганиев ИН, Нуров НР, Якубов УШ, Ботуров К. Влияние висмута на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого сплава АЖ5К10 в среде электролита NaCl. *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение*. 2022;24(1):62–69. EDN: BENBYD.
3. Кошкин КН, Семенов ВВ, Серопян ГВ, Урусов КХ, авторы; научно-производственное предприятие «Квант», правообладатель. *Способ получения водорода*. Патент RU 2356830. 27 мая 2009 г.
4. Школьников ЕИ, Атманюк ИН, Долженко АВ, Янилкин ИВ, авторы; общество с ограниченной ответственностью «Хэнди-Пауэр», правообладатель. *Способ активации алюминия для получения водорода*. Патент RU 2606449. 10 января 2017 г.
5. Козин ЛФ, Волков СВ, Гончаренко СГ, Ткач СВ, Данильцев БИ. Кинетика и механизм коррозионного растворения в воде активированного висмутом алюминия. *Украинский химический журнал*. 2009;75(11):3–9.
6. Шепелевич ВГ. Структура быстрозатвердевших фольг сплавов Al – Bi. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2022;1:75–79. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-1-75-79.
7. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов)*. Москва: Металлургия; 1976. 272 с.
8. Лякишев НП, редактор. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Том 1*. Москва: Машиностроение; 1996. 992 с.
9. Бродова ИГ, Есин ВО, Поленц ИВ, Коршунов ИП, Федоров ВМ, Лебедева ТИ и др. Структура и свойства быстроохлажденного сплава Al – 8 мас. % Fe в зависимости от температурной обработки расплава. *Расплавы*. 1990;1:16–20.
10. Мартин Дж, Доэрти Р. *Стабильность микроструктуры металлических систем*. Алексеев ОА, Хабаров ВС, переводчики; Быков ВН, редактор. Москва: Атомиздат; 1978. 280 с.
11. Грачев АИ, Лозенко ВВ, Шепелевич ВГ. Структура быстрозатвердевших фольг монотектического сплава алюминий – свинец. *Материаловедение*. 2009;12:41–44. EDN: KZEUTL.
12. Шепелевич ВГ, Грачев АИ. Структура и стабильность быстрозатвердевшей фольги сплавов системы алюминий – олово. *Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика*. 2008;2:19–21. EDN: TDNJKF.

References

1. Avraamov YuS, Shlyapin AD. *Splavy na osnove sistem s ogranichennoi rastvorimost'yu v zhidkom sostoyanii (teoriya, tekhnologiya, struktura i svoistva)* [Alloys based on systems with limited solubility in the liquid state (theory, technology, structure and properties)]. Moscow: Interkontakt nauka; 2002. 372 p. Russian.
2. Ganiev IN, Nurov NR, Yakubov USh, Boturov K. Influence of bismuth on corrosion-electrochemical behavior of aluminum alloy Al5Fe10Si, in the medium of electrolyte NaCl. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Mechanical Engineering, Materials Science*. 2022;24(1):62–69. Russian. EDN: BENBYD.
3. Koshkin KN, Semenov VV, Seropjan GV, Urusov KKh, inventors; Research-Production Enterprise «Kvant», assignee. *Sposob polucheniya vodoroda* [Method of obtaining hydrogen]. Patent RU 2356830. 2009 May 27. Russian.
4. Shkolnikov EI, Atmanyuk IN, Dolzhenko AV, Yanilkin IV, inventors; Limited Liability Company «HandyPower», assignee. *Sposob aktivatsii alyuminiya dlya polucheniya vodoroda* [Method of activating aluminium for producing hydrogen]. Patent RU 2606449. 2017 January 10. Russian.
5. Kozin LF, Volkov SV, Goncharenko SG, Tkach SV, Daniltsev BI. Kinetics and mechanism of corrosion dissolution in water activated aluminium by bismuth. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2009;75(11):3–9. Russian.
6. Shepelevich VG. The structure of rapidly solidified foil of Al – Bi alloys. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2022;1:75–79. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-1-75-79.
7. Saltykov SA. *Stereometricheskaya metallografiya (stereologiya metallicheskih materialov)* [Stereometric metallography (stereology of metallic materials)]. Moscow: Metallurgiya; 1976. 272 p. Russian.
8. Lyakishev NP, editor. *Diagrammy sostoyaniya dvoinykh metallicheskih sistem. Tom 1* [Diagrams of the state of binary metallic systems. Volume 1]. Moscow: Mashinostroenie; 1996. 992 p. Russian.
9. Brodova IG, Esin VO, Polents IV, Korshunov IP, Fedorov VM, Lebedeva TI, et al. [The structure and properties of rapidly solidified Al – 8 wt. % Fe alloy depending on the heat treatment of the melt]. *Rasplavy*. 1990;1:16–20. Russian.

10. Martin JW, Doherty RD. *Stability of microstructure in metallic systems*. Cambridge: Cambridge University Press; 1976. X, 298 p.
Russian edition: Martin J, Doherty R. *Stabil'nost' mikrostruktury metallicheskih sistem*. Alekseev OA, Khabarov VS, translators; Bykov VN, editor. Moscow: Atomizdat; 1978. 280 p.
11. Grachev AI, Lozenko VV, Shepelevich VG. [Structure of rapidly solidified foils of aluminum – lead monotectic alloy]. *Materialovedenie*. 2009;12:41–44. Russian. EDN: KZEUTL.
12. Shepelevich VG, Grachev AI. Structure and stability of rapidly solidified foils of aluminum – tin alloys. *Vestnik BGU. Seriya 1, Fizika. Matematika. Informatika*. 2008;2:19–21. Russian. EDN: TDNJKF.

Получена 10.01.2024 / исправлена 30.01.2024 / принята 30.01.2024.
Received 10.01.2024 / revised 30.01.2024 / accepted 30.01.2024.