

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 8**

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379  
Ф50

**Рецензент сборника:**

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета  
*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:  
[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145  
ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1161-2

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016  
© Тверской государственной  
университет, 2016

УДК 548.669.6

## **СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ ВИСМУТ-ОЛОВО, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ**

В.Г. Шепелевич

*Белорусский государственный университет*

*Республика Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, д. 4*

*shepelevich.vg@mail.ru*

**Аннотация:** Представлены результаты исследования фазового состава и микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов висмут-олово, дополнительно легированных индием. Быстрозатвердевшие сплавы состоят из твердых растворов висмута, олова и  $\varepsilon$ -фазы. Легирование индием вызывает укрупнение структуры.

*Ключевые слова:* высокоскоростная кристаллизация, фольга, фаза, удельная поверхность межфазной границы, олово, висмут, индий.

В последние два десятилетия активно разрабатываются легкоплавкие бессвинцовые сплавы, используемые в различных отраслях промышленности, например, в качестве припоев, элементов электрических цепей, прокладок в вакуумных соединениях и др. [1, 2]. К таким припоям относится эвтектический сплав  $Bi-Sn$  и сплавы, близкие по составу к нему. Введение дополнительно легирующих элементов в бинарный сплав  $Bi-Sn$  приводит к изменению его структуры, физических свойств и технологических параметров [3-5]. Однако, замена свинца дорогостоящими компонентами приводит к увеличению себестоимости легкоплавких сплавов. Для ее снижения целесообразно использовать ресурсо- и энергосберегающие технологии, к которым относится и высокоскоростное затвердевание [6, 7], позволяющее изготовить сплавы в виде фольги толщиной в несколько десятков микрон. Припои в виде быстрозатвердевших фольг при определенных условиях являются удобными при пайке, а также позволяют автоматизировать процесс пайки [7]. Однако, структура легкоплавких сплавов, получаемых при сверхвысоких скоростях охлаждения (выше  $10^5$  К/с) изучена недостаточно. В связи с этим исследование фазового состава быстрозатвердевших сплавов  $Bi-Sn$ , дополнительно легированных индием, является актуальным.

Сплавы  $Sn_{64}Bi_{33}In_{2,6}$  и  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$  (числа указывают концентрацию компонентов в ат. %) изготовлены сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99 %, в кварцевой ампуле. Капля расплава массой 0,1–0,2 г инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра, где она растекалась тонким слоем и закристаллизовалась в виде фольги длиной до 10 см и шириной до 10 мм [8]. Для исследования использовались фольги толщиной 40–70 мкм. Расчетная скорость охлаждения расплава достигала  $10^5$  [8, 9].

Исследование структуры фольг проведено с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 и растрового электронного микроскопа LEO 1455VP, имеющего приставку для проведения рентгеноспектрального микроанализа. При определении параметров микроструктуры использовался метод случайных секущих [10]. Относительная погрешность определения параметров микроструктуры не превышало 10 %.

Изображение микроструктуры поперечного сечения быстрозатвердевшей фольги сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$ , полученное через 55 часов после ее изготовления, представлено на рис. 1. Наблюдаются белые, черные и серые участки.

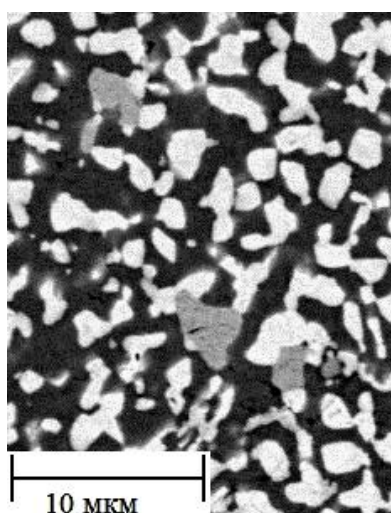


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$ .

Распределение интенсивностей олова, висмута и индия при сканировании электронного луча по поверхности фольги сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$  приведено на рис. 2. Пики интенсивности линии висмута, олова и индия соответствуют белым, черным и серым участкам изображения микроструктуры. При рентгенофазовом анализе наблюдаются дифракционные отражения висмута ( $10\bar{1}2$ ,  $10\bar{1}4$ ,  $11\bar{2}0$  и др.), олова ( $200$ ,  $101$ ,  $220$  и др.) и  $\varepsilon$ -фазы ( $111$ ,  $200$ ,  $102$  и др.). Таким образом, быстрозатвердевший сплав состоит из трех фаз: твердых растворов висмута, олова (в дальнейшем висмута и олова) и  $\varepsilon$ -фазы.

Распределение хорд случайных секущих, расположенных на сечениях олова и висмута фольги сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$  по размерным группам приведены на рис. 3. Максимумы распределений длин хорд приходятся на вторую группу 0,5...1,0 мкм. Максимальные длины хорд на сечениях олова и висмута достигают 6 и 4 мкм соответственно. Средние значения хорд

$d_{Sn} = 1,5$  и  $d_{Bi} = 1,0$  мкм соответственно (см. Таблицу 1). Выделения  $\varepsilon$ -фазы являются дисперсными, средний размер их сечений их равен 0,6 мкм, объемная доля не превышает 6 % и располагаются в выделениях олова и висмута, а также на их межфазной границе. С увеличением концентрации индия в тройных сплавах средний размер хорд висмута и олова увеличивается, а удельная поверхность межфазной границы Ж-К уменьшается.

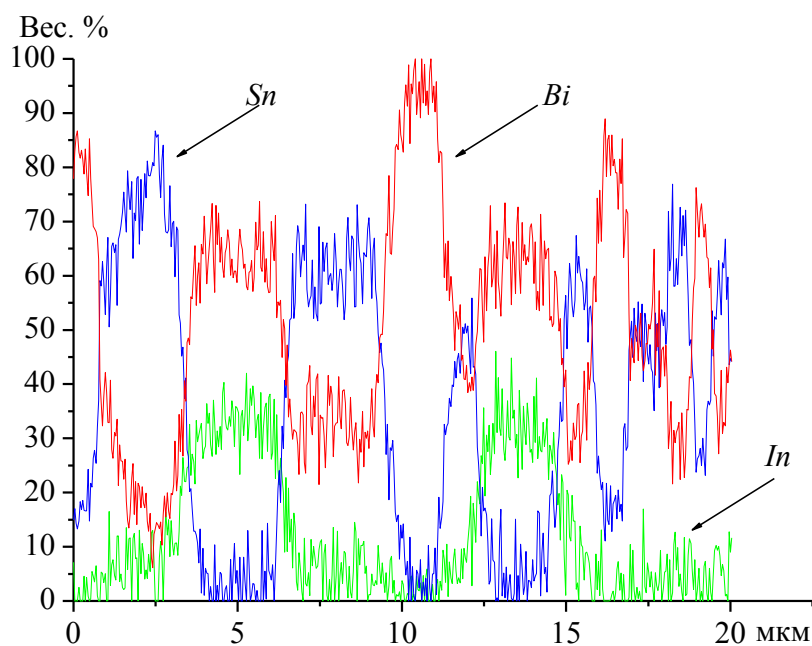
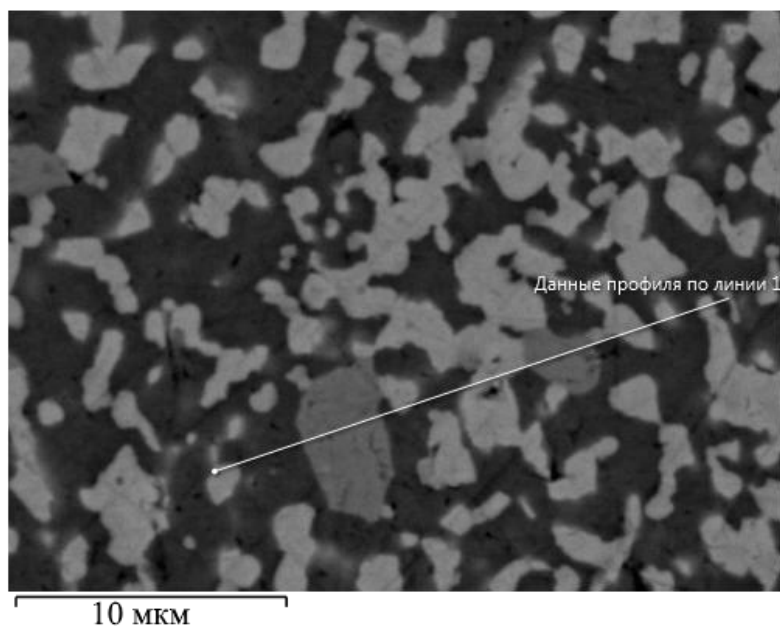


Рис. 2. Распределение интенсивности олова, висмута и индия при сканировании электронного луча по поверхности фольги сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$ .

Таблица 1. Параметры микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплавов  $Sn_{64}Bi_{33}In_{2,6}$  и  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$

Сплав	Параметры микроструктуры		
	$d_{Sn}$ , мкм	$d_{Bi}$ , мкм	$S$ , мкм <sup>-1</sup>
$Sn_{64}Bi_{33}In_{2,6}$	1,0	0,9	2,1
$Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$	1,5	1,0	1,5

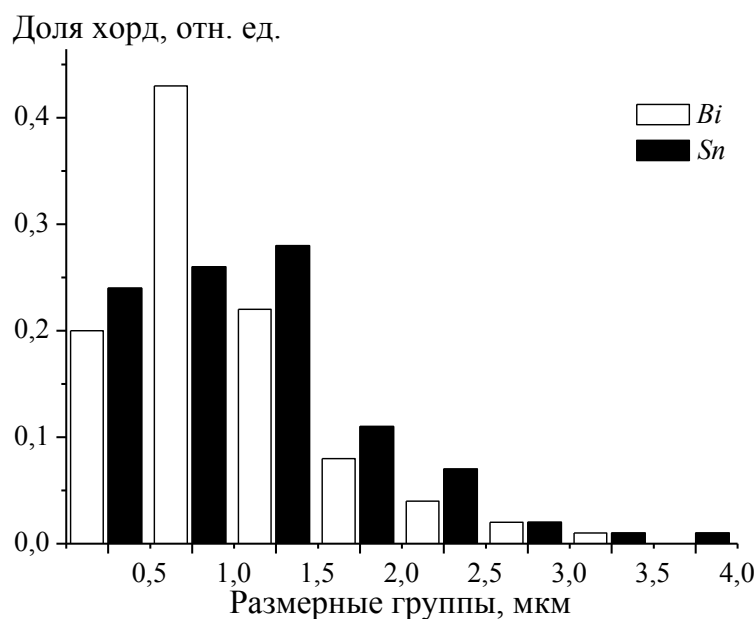


Рис. 3. Распределение хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута (1) и олова (2) по размерным группам.

Проведены исследования параметров микроструктуры сплава  $Sn_{63}Bi_{32}In_{5,4}$  в зависимости от расстояния до поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором (см. рис. 4). Значения параметров микроструктуры определялись в слоях толщиной 4–5 мкм, длиной 26 мкм и параллельных поверхности фольги.

Изменения объемной доли висмута  $V_{Bi}$ , средней длины хорд  $d_{Bi}$  и удельной поверхности межфазной границы  $S$  не превышают погрешности их измерения. Вместе с тем известно [11, 12], что при высокоскоростной кристаллизации сплавов с небольшой концентрацией легирующих элементов формируется неоднородная структура сплава. Такое различие вызвано действием различных механизмов распада переохлажденных пересыщенных жидких растворов. Концентрация олова и висмута в исследуемых сплавах близка к составу эвтектического сплава. Исследуемые переохлажденные жидкие растворы являются пересыщенными, и их распад происходит во всем объеме в результате огромного количества малых концентрационных флуктуаций [13, 14],

формируя однородную структуру. В случае сплавов с небольшой концентрацией легирующих элементов переохлажденный пересыщенный жидкий раствор распадается в результате появления редких больших флуктуаций состава. Затвердевание сильно переохлажденного слоя расплава, прилегающего к кристаллизатору, приводит к выделению теплоты, которая вызывает резкое уменьшение переохлаждения последующих слоев, и соответственно формирование неоднородной структуры по сечению фольги.

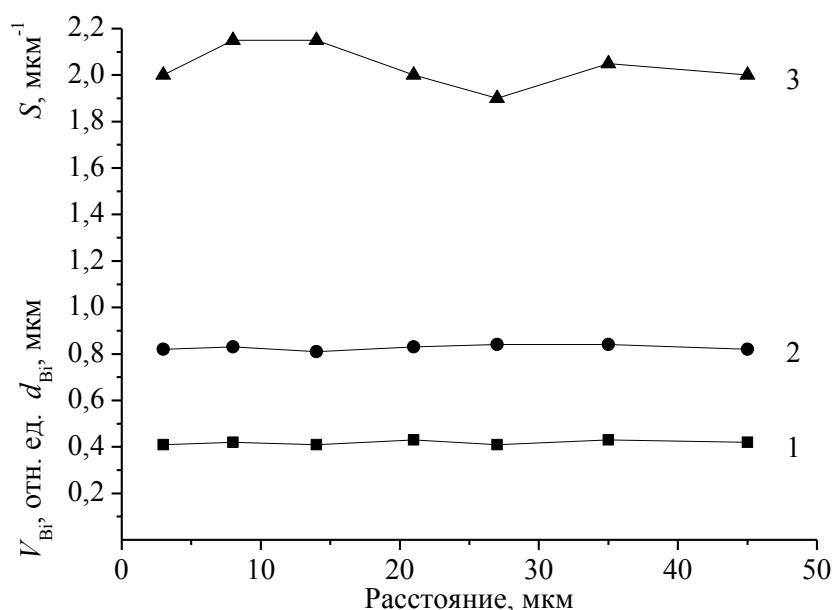


Рис. 4. Зависимости объемной  $V_{\text{Bi}}$  (1),  $d_{\text{Bi}}$  (2) и  $S$  (3) от поверхности быстрозатвердевшей фольги сплава  $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$ .

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплавов  $\text{Sn}_{64}\text{Bi}_{33}\text{In}_{2,6}$  и  $\text{Sn}_{63}\text{Bi}_{32}\text{In}_{5,4}$  состоят из твердых растворов висмута и олово и  $\varepsilon$ -фазы. Дополнительное легирование сплава висмут-олово индием вызывает укрупнение микроstructures. Выделения висмута и олова распределены однородно в фольге сплавов.

### Библиографический список:

1. **Петрунин, Е.И.** Справочник по пайке / Е.И. Петрунин. – М.: Машиностроение, 2003. – 480 с.
2. **Глазков, А.А.** Вакуум электрофизических установок и комплексов / А.А. Глазков, Г.А. Саксаганский. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
3. **Braga, M.N.** The experimental study of the  $\text{Bi}-\text{Sn}$ ,  $\text{Bi}-\text{Zn}$  and  $\text{Bi}-\text{Zn}-\text{Sn}$  systems / M.N. Braga, J. Vizdal, A. Kroupka, J. Ferreira, D. Soares, L.F. Malheiros // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2007. – V. 31. – I. 4. – P. 468-478.

4. **El-Bediwi, A.B.** Influence of silver on structural, electrical, mechanical properties of tin-indium based alloys / A.B. El-Bediwi, M.M. El-Bahay // *Radiation Effect & Defects in Solids*. – 2004. – V. 159. – I. 2. – P. 133-140.
5. **Moon, K.-W.** The Effect of *Pb* Contamination on the solidification behavior of *Sn–Bi* solders // *Journal of Electronic Materials*. – 2001. – V. 30. – I. 1. – P. 45-52.
6. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков и др. / под ред. Б.С. Митина. – М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. – 400 с.
7. **Пашков, И.Н.** Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой / И.Н. Пашков, М.В. Пикунов, С.А. Таволжанский, А.И. Пашков // *Металлург*. – 2010. – № 6. – С. 43-45.
8. **Шепелевич, В.Г.** Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В.Г. Шепелевич. – Минск: РИВШ, 2015. – 192 с.
9. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: *Металлургия*, 1982. – 168 с.
10. **Салтыков, С.А.** Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: *Металлургия*, 1978. – 312 с.
11. **Шепелевич, В.Г.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов алюминия, содержащих 6,0–15 ат. % *Zn* / В.Г. Шепелевич, Е.С. Гутько, И.И. Ташлыкова-Бушкевич // *Физика и химия обработки материалов*. – 2009. – № 4. – С. 69-74.
12. **Гусакова, О.В.** Неоднородность микроструктуры фольг сплавов системы *Sn–Bi*, полученных при сверхбыстрой кристаллизации из расплава / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // *Материаловедение*. – 2010. – № 7. – С. 29-34.
13. **Шепелевич, В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего эвтектического сплава *Sn–32 мас. % Cd* / В.Г. Шепелевич // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова*. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 370-375.
14. **Шепелевич, В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего эвтектического сплава *Bi–40 мас. % Cd* / В.Г. Шепелевич // 11-я Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия», Москва, 27-28 ноября 2012: сборник трудов. – М.: МАТИ, 2012. – С. 72-76.