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 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 539:669.6

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Bi - 40 МАС.% Sn ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.Г. Шепелевич

*Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
Shepelevich@bsu.by*

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.522

Аннотация: Быстрозатвердевшие фольги сплава *Bi* – 40 мас.% *Sn* имеют однородное распределение выделений фаз висмута и олова с микрокристаллической структурой. Ее формирование вызвано спинодальным распадом переохлажденного пересыщенного жидкого раствора с последующим образованием и ростом центров кристаллизации в областях, обогащенных висмутом и оловом.

Ключевые слова: высокоскоростное затвердевание, фольга, фаза, зерно, висмут, олово, спинодальный распад.

1. Введение

Легкоплавкие сплавы на основе системы висмут – олово используются в качестве бессвинцовых припоев, применяются для изготовления элементов электрических цепей и в вакуумных системах. Из-за высокой стоимости компонентов для изготовления сплавов на основе висмута и олова целесообразно использовать энерго- и ресурсосберегающие технологии, к которым относится и высокоскоростное затвердевание [1, 2]. При скоростях охлаждения жидкости более 10^5 К/с при затвердевании получается структура в металлах, существенно отличающаяся от структуры, сформированной при использовании традиционных методов синтеза. Благодаря этому наблюдается улучшение технологических характеристик материала [1-3]. В связи с этим получение фольг сплавов системы висмут – олово, близких по составу к эвтектическому имеет научное и практическое значение.

2. Методика эксперимента

Сплав *Bi* – 40 мас.% *Sn* изготовлен сплавлением компонентов чистотой не менее 99,99% в кварцевой ампуле. Кусочек сплава массой 0,1–0,2 г расплавлялся, и капля инжектировалась на внутреннюю полированную поверхность цилиндра, изготовленного из меди. Капля растекалась по поверхности и затвердевала в виде фольги длиной до 15 см и шириной до 10 мм. При проведении исследований использовались фольги толщиной 40–80 мкм, скорость охлаждения расплава которых, как показал расчет [2], не менее 10^5 К/с.

Для исследования структуры фольг сплава *Bi* – 40 мас.% *Sn*, полученных высокоскоростной кристаллизацией, использовались

растровый электронный микроскоп LEO 1455VP, имеющий приставки для проведения микроанализа сплавов и исследования зеренной структуры методом дифракции отраженных электронов, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3. Для определения параметров микроструктуры использовался метод случайных секущих.

3. Результаты и обсуждение

Поверхность фольги *A*, контактирующая с кристаллизатором, имела зеркальный вид, и на ней наблюдались раковины микронных размеров. Противоположная поверхность фольги *B* контактировала с атмосферой, она имела матовый вид, на ней образовались впадины и выступы. Изображение поперечного сечения фольги, полученное через 24 часа после изготовления фольги, представлено на рис. 1. Наблюдаются светлые и темные сечения выделений фаз кружевоподобной формы. Отсутствуют дендритные и скелетообразные структуры, характерные для массивных образцов, полученных при охлаждении расплава с малой и средней скоростями охлаждения [4]. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что светлые области обогащены висмутом, а темные – оловом. На дифрактограмме фольги выявлены дифракционные линии висмута ($10\bar{1}2$, $10\bar{1}4$, $11\bar{2}0$, $20\bar{2}0$, $20\bar{2}2$ и др.) и олова (101 , 220 , 211 , 301 и др.). Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплава *Bi*–40 мас.% *Sn* состоят из твердых растворов висмута и олова (в дальнейшем висмута и олова).

Рис. 1. Изображение поперечного сечения фольги сплава *Bi*–40 мас.% *Sn*.

Параметры микроструктуры быстрозатвердевших фольг определялись на их поперечном сечении. На рис. 2 представлены зависимости объемных долей фаз висмута V_{Bi} и олова V_{Sn} от расстояния до поверхности *A* фольги через 24 ч после ее изготовления. Разброс значений V_{Bi} и V_{Sn} не превышает погрешности ее измерения.

Рис. 2. Зависимость объемной доли олова (точки 1, 2) и висмута (точки 3, 4) сплава $Bi-40$ мас.% Sn от расстояния до поверхности A фольги: в исходном состоянии через 24 ч после изготовления (точки 1, 3) и после отжига при $120^{\circ}C$ в течение 3 ч (точки 2, 4).

Рис. 3. Зависимость средних хорд d_{Bi} (1) и d_{Sn} (2) сечений выделений висмута и олова от расстояния до поверхности A фольги сплава $Bi-40$ мас.% Sn .

Значения средних хорд случайных секущих на сечениях висмута d_{Bi} и олова d_{Sn} , удельной поверхности межфазной границы «висмут-олово» S_{ib} не зависят от расстояния до поверхности A (см. рис. 3 и 4). Таким образом, в быстрозатвердевших фольгах сплава $Bi-40$ мас.% Sn наблюдается однородное распределение выделений фаз. Однородность в распределении фаз наблюдалась в быстрозатвердевших фольгах эвтектик

Bi–Cd [5] и тройном сплаве *Bi–Sn–In* [6].

Рис. 4. Зависимости удельной поверхности S_{ib} межфазной границы фольги сплава *Bi–40 мас.% Sn* от расстояния до поверхности *A*: через 24 ч после изготовления (1) и отжига при 120 °С в течение 3 ч (2).

Формирование мелкодисперсной однородной структуры в быстрозатвердевших фольгах исследуемого сплава обусловлено образованием переохлажденного и пересыщенного обоими компонентами жидкого раствора висмут – олово. Известно [7], что зависимость свободной энергии $F(c)$ пересыщенного жидкого раствора от концентрации компонентов c при постоянной температуре имеет W –образный вид. Механизм его распада зависит от знака второй производной $\partial^2 F / \partial c^2$. Т. Меркелем подробно проведено термодинамическое обоснование существования спинодального распада в жидком растворе системы олово – свинец [8]. Если $\partial^2 F / \partial c^2 > 0$, то распад пересыщенного переохлажденного жидкого раствора происходит по спинодальному механизму, т.е. в результате огромного количества флуктуаций по составу и энергии, распределенных однородно по всему объему переохлажденной жидкости. При $\partial^2 F / \partial c^2 < 0$ распад происходит в результате образования и роста зародышей; при этом их распределение носит преимущественно гетерогенный характер. Спинодальный распад происходил в переохлажденном и пересыщенном обоими компонентами жидким растворе эвтектики олово – кадмий [9]. По аналогии предполагается, что пересыщенные переохлажденные жидкие растворы висмут – олово, близкие по составу к эвтектическому, для которых $\partial^2 F / \partial c^2 > 0$, также испытывают спинодальный распад. Образуются области

жидкости, обогащенные висмутом, и области, обогащенные оловом, которые распределены однородно в расплаве. Белые области обогащены висмутом, черные – оловом.

В дальнейшем в обогащенных областях образуются центры кристаллизации на основе висмута и олова. В результате быстрозатвердевшая фольга состоит из дисперсных выделений висмута и олова, имеющих кружевоподобную форму, микрокристаллическое строение и распределенных однородно в объеме фольги. Границы между выделениями олова и висмута, а также между зернами размыты и несовершенны, что способствует их миграции при комнатной температуре. Происходит укрупнение выделений фаз, вызывая уменьшение удельной поверхности межфазной границы (см. рис. 2 и 4).

Схема процессов, происходящих в сплаве, представлена на рис. 5. На рис. 5 а изображены области (белый) обогащенные висмутом и оловом (черные), возникшие в результате спинодального распада. Появление зерен висмута (белые области) и олова (черные области) изображены на рис. 5 б. Границы зерен выделений олова и висмута изображены серыми линиями. Укрупнение зеренной структуры представлено на рис. 5 в.

Рис. 5. Схема кристаллизации сплава $Bi-40 \text{ мас.}\% Sn$ при высокоскоростном охлаждении: (а – образование кластеров из атомов висмута и олова в переохлажденном и пересыщенном жидком растворе, б–структура после кристаллизации, в – укрупнение структуры).

При спинодальном распаде расплава происходит неполное разделение компонентов, т.е. в областях, обогащенных оловом, содержится висмут, а в областях, обогащенных висмутом, содержится олово. Поэтому кристаллические фазы висмута и олова содержат большое количество атомов другого компонента, образуя пересыщенные твердые растворы, либо эти атомы образуют комплексы или скопления. Комнатная температура для исследуемых сплавов превышает $0,5T_m$ (в шкале Кельвина). В связи с этим твердый раствор на основе олова распадается

уже в процессе охлаждения фольги после ее получения в первые часы выдержки при комнатной температуре, что подтверждается изменением межплоскостного расстояния, определяемого по положению дифракционной линии 600. Положение дифракционной линии висмута 4040 с течением времени выдержки при комнатной температуре и после отжига при 100°C в течение 1 часа находится в пределах погрешности ее измерения. Можно предположить, что избыточные атомы олова в висмуте образуют при комнатной температуре скопления, не вызывающие изменений его межплоскостных расстояний. Эти скопления постепенно распадаются постепенно, атомы олова мигрируют к межфазным границам и присоединяются к выделениям олова. Возможен и другой механизм, при котором мигрирующая межфазная граница способствует присоединению этих скоплений к олову. В обоих случаях происходит увеличение объемной доли выделений олова, которое наблюдается экспериментально.

Таким образом, при скоростях охлаждения выше 10^5 К/с расплава $Bi-40 \text{ мас.}\% Sn$ происходит спинодальный распад пересыщенного и переохлажденного жидкого раствора с последующим образованием центров кристаллизации в областях обогащенных висмутом и оловом. Вследствие этого после завершения кристаллизации происходит формирование кружевоподобной дисперсной структуры с однородным распределением выделений фаз, имеющих микрокристаллическую структуру. Выдержка при комнатной температуре приводит к увеличению объемной доли выделений олова, укрупнению структуры и уменьшению удельной поверхности межфазной границы.

Библиографический список:

1. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплава (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.
2. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
3. **Калиниченко, А.С.** Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А.С. Калиниченко, Г.В. Бергман. – Минск: Технопринт, 2001. – 367 с.
4. **Таран, Ю.М.** Структура эвтектических сплавов / Ю.М. Таран, В.И. Мазур. – М.: Металлургия, 1978. – 311 с.
5. **Шепелевич, В.Г.** Структура, свойства и стабильность быстрозатвердевшей эвтектики $Bi-40 \text{ мас.}\% Cd$ / В.Г. Шепелевич // Материаловедение. – 2013. – № 10. – С. 26-30.
6. **Шепелевич, В.Г.** Структура быстрозатвердевших сплавов висмут-олово, дополнительно легированных индием / 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, 2016. – Вып. 8.

–С. 404-409.

7. **Глазов, В.М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В.М. Глазов, Л.М. Павлова. – М.: Металлургия, 1988. – 560 с.

8. **Merkele, T.** The Cahn-Larche system: A model for spinodal decomposition in eutectic solder. Modelling, analysis and simulation: Dissertation / T. Merkele. – Stuttgart: Institut für Angewandte Analysis und Numerische Simulation Universität Stuttgart, 2005. – 210 p.

9. **Шепелевич, В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевшего эвтектического сплава $Sn-32 \text{ мас.\% } Cd$ / 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.