

Министерство науки и высшего образования  
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 10**

**ТВЕРЬ 2018**

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018  
© Тверской государственной  
университет, 2018

УДК 548.669.6

## ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА СПЛАВОВ ВИСМУТ – ОЛОВО, ДОПОЛНИТЕЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

В.Г. Шепелевич

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

DOI: 10.26456/pcasenn/2018.10.665

**Аннотация:** Представлены результаты исследования зеренной структуры быстрозатвердевших фольг сплава висмут – олово, дополнительно легированного индием до 5,2 ат. %. Фольги имеют микрокристаллическую структуру. Определены параметры зеренной структуры. Средний размер зерен висмута менее 2 мкм и олова – 3 мкм. В фольгах формируется четкая текстура  $(10\bar{1}\bar{2})$  висмута и  $(100)$  олова.

**Ключевые слова:** высокоскоростная кристаллизация, фольга, зерно, удельная поверхность границ зерен, олово, висмут, индий.

В последние десятилетия активно разрабатываются легкоплавкие бессвинцовые сплавы на основе системы  $Bi-Sn$ , используемые в различных отраслях промышленности, например, в качестве припоев, электродов, элементов электрических цепей и др. [1, 2]. Введение дополнительно легирующих элементов в бинарные сплавы системы  $Bi-Sn$  вызывает изменение их структуры, механических и физических свойств, а также влияет на технологические параметры [3-5]. Замена свинца дорогостоящими компонентами вызывает повышение себестоимости сплавов. Ее снижение может быть достигнуто применением ресурсо- и энергосберегающих технологий, например, высокоскоростного затвердевания [6, 7], позволяющего изготовить сплав в виде фольги толщиной несколько десятков микрон. В фольгах эвтектического сплава системы висмут – олово, легированного 4 мас. % индия, формируется дисперсная структура с однородным распределением фаз [8]. В данной работе представлены результаты определения параметров зеренной структуры быстрозатвердевших сплавов системы  $Bi-Sn$ , дополнительно легированных индием, что представляет фундаментальный и практический интерес. Исследуемые сплавы  $Bi_{34}Sn_{63}In_{2,6}$  и  $Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$  (числа указывают концентрацию компонентов в ат. %) изготовлены сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99 %. Капля расплава ~0,15 г инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра и закристаллизовывалась в виде фольги длиной до 10 см и шириной до 10 мм [9]. Исследованы фольги толщиной 40–70 мкм, при получении которых скорость охлаждения расплава не менее  $10^5$  К/с [9, 10]. Поверхность фольги  $A$ , прилегающая к кристаллизатору, имела зеркальный вид, а противоположная ее сторона

матовый вид из-за большого количества неровностей. Исследование фольги проведено с использованием рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 и растрового электронного микроскопа LEO 1455VP, имеющего приставку фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel 5 (Великобритания), позволяющей исследовать зеренную структуру. Для определения параметров микроструктуры использовался метод случайных секущих [11]. Относительная погрешность их определения не превышала 10 %. Текстура фольг исследована с помощью прямых и обратных полюсных фигур. Полюсная плотность дифракционных линий в методе обратных полюсных фигур рассчитывалась по методу Харриса [12]. Изображение зеренной структуры висмута и олова в слоях, прилегающих к поверхностям *A* и *B*, представлено на рис. 1. Размеры сечений выделений висмута и олова изменяются от долей микрона до нескольких микрон. Толстые линии на сечениях фаз являются высокоугловыми границами (large-angle boundary – lab), тонкие линии – малоугловыми границами (small-angle boundary – sab).

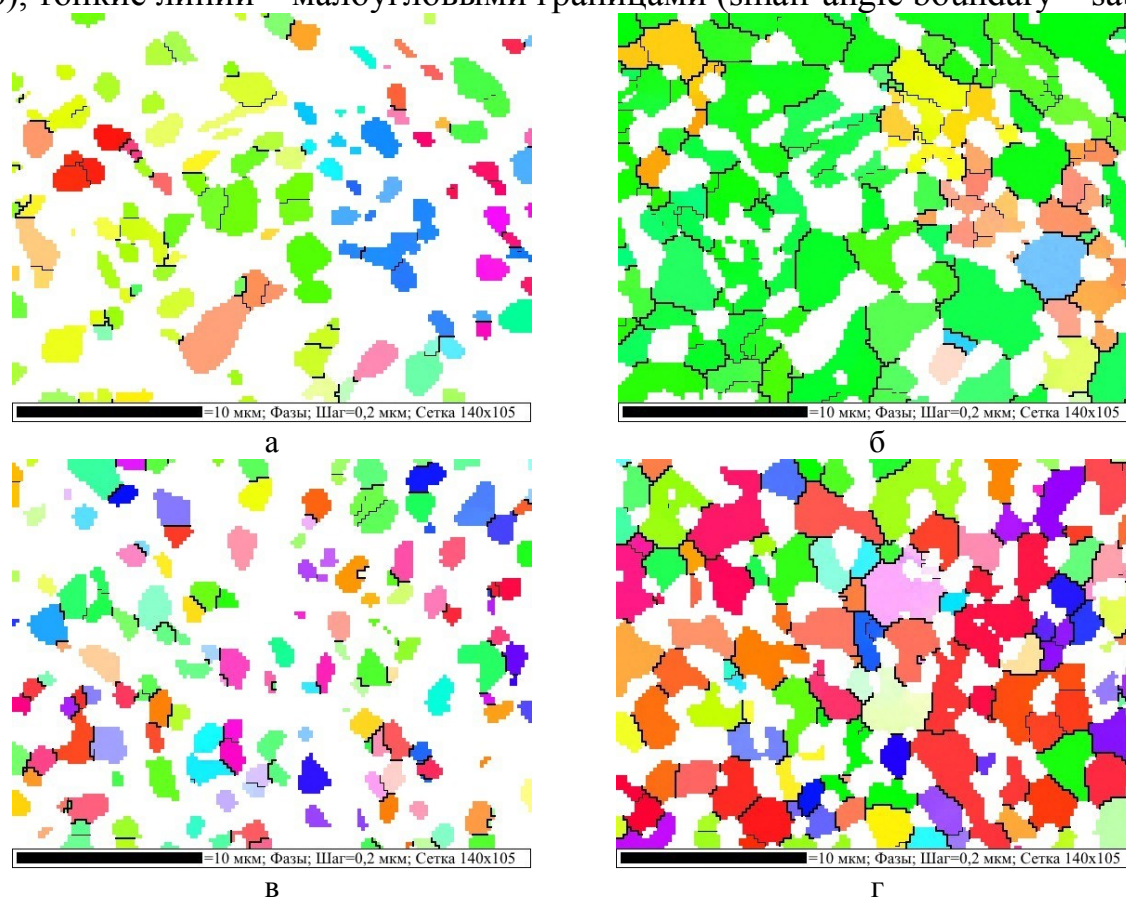


Рис. 1. Изображение зеренной структуры висмута (а, в) и олова (б, д) на поверхности *A* (а, б) и *B* (в, г).

Измерены длины хорд случайных секущих на сечениях зерен висмута и олова, число их пересечений с высокоугловыми и малоугловыми границами, а также число точек на поверхности, являющихся следами

линейных границ (ребер) зерен. В Таблице 1 приведены значения средних хорд на сечениях висмута  $d_{Bi}$  и олова  $d_{Sn}$ , удельных поверхностей высокоугловых границ в висмуте  $S_{Bi}^{lab}$  и в олове  $S_{Sn}^{lab}$ , удельных поверхностей малоугловых границ в висмуте  $S_{Bi}^{sab}$  и в олове  $S_{Sn}^{sab}$ , а также плотностей линейных границ (ребер) зерен в висмуте  $L_{Bi}^p$  и в олове  $L_{Sn}^p$ .

Таблица 1. Параметры зеренной структуры быстрозатвердевшей фольги сплава  $Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$

Поверхность фольги	Параметры структуры							
	$d_{Bi}$ , мкм	$d_{Sn}$ , мкм	$S_{Bi}^{lab}$ , мкм <sup>-1</sup>	$S_{Sn}^{lab}$ , мкм <sup>-1</sup>	$S_{Bi}^{sab}$ , мкм <sup>-1</sup>	$S_{Sn}^{sab}$ , мкм <sup>-1</sup>	$L_{Bi}^p$ , мкм <sup>-1</sup>	$L_{Sn}^p$ , мкм <sup>-1</sup>
<i>A</i>	1,0	1,6	0,061	0,34	0,055	0,18	0,011	0,082
<i>B</i>	1,0	1,4	0,18	0,42	0,011	0,029	0,014	0,11

Средняя хорда случайных секущих зерна олова превышает среднюю хорду в зерне висмута в полтора раза, что вызвано меньшими размерами сечений выделений висмута, чем олова. Средний размер зерна  $D$  и средняя хорда  $d$  случайных секущих связаны соотношением  $D = k \cdot d$ , где коэффициент  $k$  зависит от формы зерен. Если форма зерен близка к равноосной, то  $k \approx 1,6...1,7$  [13]. Поэтому средний размер зерен висмута  $D_{Bi} \approx 1,7$  мкм и олова  $D_{Sn} \approx 2,5$  мкм. Следует отметить, что не в каждом сечении наблюдаются высокоугловые и малоугловые границы. Плотность ребер зерен в олове в  $\sim 7$  раз больше плотности ребер зерен в висмуте.

Висмут и олово обладают значительной анизотропией физических свойств. Поэтому в поликристаллических образцах исследуемого сплава при наличии текстуры свойства будут зависеть от направления. В связи с этим проведены исследования текстуры быстрозатвердевших фольг исследуемых сплавов. Значения полюсных плотностей дифракционных линий  $Bi$  и  $Sn$  представлены в Таблице 2. Наибольшими значениями полюсных плотностей характеризуются дифракционные линии 200 олова и  $10\bar{1}\bar{2}$  висмута, т.е. образуется текстура (100) олова и  $(10\bar{1}\bar{2})$  висмута. В слое фольги, прилегающем к поверхности *A*, около 90 % объема зерен олова и 60 % объема зерен висмута располагаются кристаллографическими плоскостями (100) олова и  $(10\bar{1}\bar{2})$  висмута параллельно поверхности фольги. В слое, прилегающем к поверхности *B*, текстура выражена слабее. Формирование текстуры в висмуте обусловлено ориентацией ковалентных сил связей по отношению направления теплового потока [14], а в олове тем, что плоскость (100) является наиболее плотноупакованной [15, 16]. Образование текстуры  $(10\bar{1}\bar{2})$   $Bi$  и текстуры (100)  $Sn$  при высокоскоростной кристаллизации тройных сплавов подтверждается и прямыми полюсными фигурами, представленными на рис. 2.

Таблица 2. Значения полюсных плотностей дифракционных линий (ДЛ) висмута и олова быстрозатвердевших фольг сплавов  $Bi_{34}Sn_{63}In_{2,6}$  и  $Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$

ДЛ	$Bi_{34}Sn_{63}In_{2,6}$		$Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$		ДЛ	$Bi_{34}Sn_{63}In_{2,6}$		$Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$	
	A	B	A	B		A	B	A	B
$10\bar{1}\bar{2}$	5,3	1,6	4,9	1,8	200	5,2	1,3	5,5	2,1
$10\bar{1}4$	0,4	1,1	0,4	1,1	101	0,1	1,3	0,1	1,1
$11\bar{2}0$	0,3	1,0	0,3	0,7	202	0,1	0,6	0,1	0,3
$20\bar{2}0$	0,3	0,7	0,2	1,7	211	0,2	0,9	0,1	0,6
$20\bar{2}2$	0,2	1,1	0,2	0,8	301	0,2	0,9	0,1	0,3
$21\bar{3}0$	0,4	1,0	0,0	0,7	112	0,2	0,9	0,1	1,1
$12\bar{3}2$	0,0	1,0	0,0	0,4					
0009	1,4	1,0	0,1	0,7					

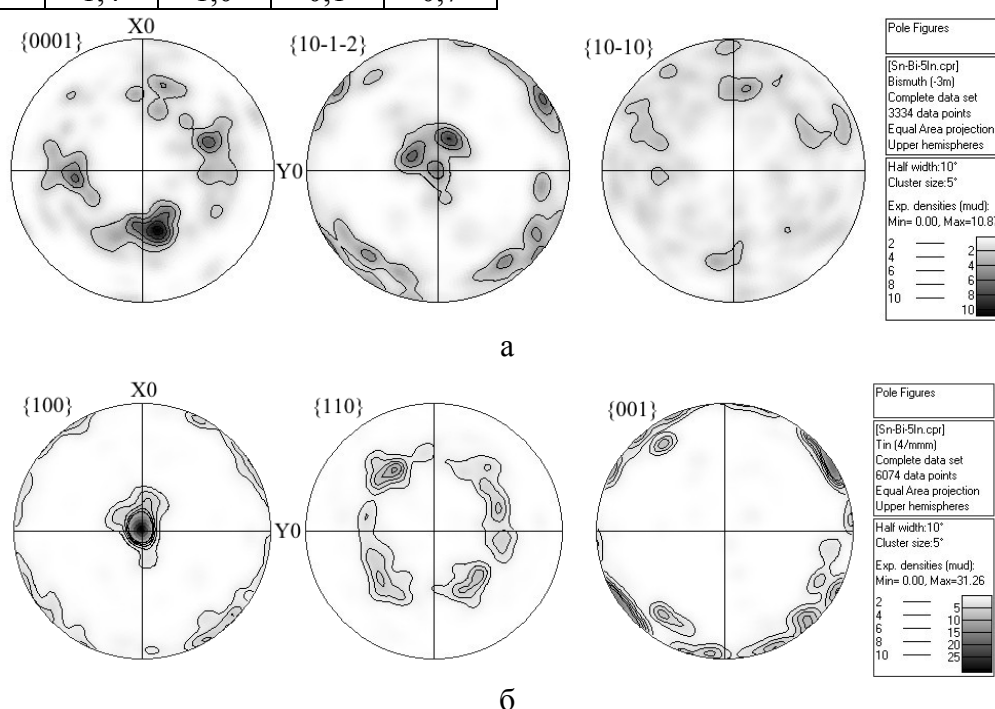


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры висмута (а) и олова (б) быстрозатвердевшей фольги сплава  $Bi_{33}Sn_{62}In_{5,2}$ .

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава системы висмут – олово, дополнительно легированные до 5,2 ат. % In, имеют микрокристаллическую структуру, средний размер зерен висмута не превышает 2 мкм, а олова – 3 мкм. В фольгах формируется текстура  $(10\bar{1}\bar{2})$  висмута и текстуры (100) олова.

### Библиографический список

1. Петрунин, Е.И. Справочник по пайке / И.Е. Петрунин, Ю.И. Березников, Р.Р. Бунькина и др.; под ред. Е.И. Петрунина. – 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 *Bi–Sn*, *Bi–Zn* and *Bi–Sn–Zn* systems / M.N. Braga, J. Vizdal, A. Kroupka et al. // 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 Effects and 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* solder / K.-W. Moon // 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 дисперсном 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.** Структура быстрозатвердевших сплавов висмут-олово, дополнительно легированных индием / В.Г. Шепелевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 404-409.
  9. **Шепелевич, В.Г.** Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В.Г. Шепелевич. – Минск: БГУ, 2015. – 192 с.
  10. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
  11. **Салтыков, С.А.** Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.
  12. **Русаков, А.А.** Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
  13. **Чернявский, К.С.** Стереология в металловедении / К.С. Чернявский. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
  14. **Шепелевич, В.Г.** Текстура быстрозатвердевших фольг висмута, сурьмы и сплавов / В.Г. Шепелевич // Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – № 1. – С. 238-239.
  15. **Shepelevich, V.G.** Texture of rapidly solidified foils of aluminium and its alloys / V.G. Shepelevich, P. A. Siutsova E. Yu. Neumerzhitskaya, E. S. Gutsko, K. V. Kuchoreko // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – V. 403. – I. 1-2. – P. 267-269.
  16. **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. – 2013. – Вып. 5. – С. 370-375.

#### References:

1. **Petrinin, E.I.** Spravochnik po pajke / I.E. Petrunin, YU.I. Bereznikov, R.R. Bun'kina i dr.; pod red. E.I. Petrunina. – М.: Mashinostroenie, 2003. – 480 p.
2. **Glazkov, A.A.** Vakuum elektrofizicheskikh ustanovok i kompleksov / A.A. Glazkov, G.A. Saksaganskij. – М.: Energoatomizdat, 1985. – 184 p.
3. **Braga, M.N.** The experimental study of the *Bi–Sn*, *Bi–Zn* and *Bi–Sn–Zn* systems / M.N. Braga, J. Vizdal, A. Kroupka et al. // 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 Effects and 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* solder / K.-W. Moon // *Journal of Electronic Materials*. – 2001. – V. 30. – I. 1. – P. 45-52.
6. **Vasil'ev, V.A.** Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplavov (teoriya, tekhnologiya i materialy) / V. A. Vasil'ev, B. S. Mitin, I. N. Pashkov i dr; pod red. B. S. Mitina. – M.: SP «INTERMET INZHINIRING», 1998. – 400 p.
7. **Pashkov, I.N.** Razrabotka processov polucheniya i primeneniya splavov pripoev v dispersnom sostoyanii s mikrokrystallicheskoj ili amorfnoj strukturoj / I.N. Pashkov, M.V. Pikunov, S.A. Tavolzhanskij, A.I. Pashkov // *Metallurg*. – 2010. – no. 6. – P. 43-45.
8. **Shepelevich, V.G.** Struktura bystrozatverdevshih splavov vismut-olovo, dopolnitel'no legirovannyh indiem / V.G. Shepelevich // *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. – 2016. – I. 8. – P. 404-409.
9. **Shepelevich, V.G.** Bystrozatverdevshie legkoplavkie splavy / V.G. Shepelevich. – Minsk: BGU, 2015. – 192 p.
10. **Miroshnichenko, I.S.** Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya / I.S. Miroshnichenko. – M.: Metallurgiya, 1982. – 168 p.
11. **Saltykov, S.A.** Stereometricheskaya metallografiya / S.A. Saltykov. – M.: Metallurgiya, 1976. – 272 p.
12. **Rusakov, A.A.** Rentgenografiya metallov / A.A. Rusakov. – M.: Atomizdat, 1977. – 480 p.
13. **Chernyavskij, K.S.** Stereologiya v metallovedenii / K.S. Chernyavskij. – M.: Metallurgiya, 1977. – 280 p.
14. **Shepelevich, V.G.** Tekstura bystrozatverdevshih fol'g vismута, sur'my i splavov / V.G. Shepelevich // *Kristallografiya*. – 1991. – V. 36. – no. 1. – P. 238-239.
15. **Shepelevich, V.G.** Texture of rapidly solidified foils of aluminium and its alloys / V.G. Shepelevich, P. A. Siutsova E. Yu. Neumerzhitskaya, E. S. Gutsko, K. V. Kuchoreko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V. 403. – I. 1-2. – P. 267-269.
16. **Shepelevich, V.G.** Fazovyj sostav i zerennaya struktura bystrozatverdevshego evtekticheeskogo splava *Sn–32 mas. % Cd* / V.G. Shepelevich // *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*. – 2013. – I. 5. – P. 370-375.

**GRAIN STRUCTURE OF BISMUTH-TIN ALLOYS,  
ADDITIONAL DOPING WITH INDIUM**

V.G. Shepelevich  
*Belarus State University*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.665

**Abstract:** Results of investigation of the grain structure of bismuth-tin additionally doped with indium are presented. The foils have microcrystalline structure. Average sizes of bismuth ones were less than 2  $\mu\text{m}$  and of tin ones were of 3  $\mu\text{m}$ . The bright  $(10\bar{1}2)$  textures of bismuth and  $(100)$  of tin are formed in the foils.

**Keywords:** *high speed crystallization, foil, grain, grain boundary specific surface, tin, bismuth, indium.*

*Шепелевич Василий Григорьевич – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики твердого тела Белорусского государственного университета*

*Vasilii G. Shepelevich – Dr. Sc., Professor, Department of Status Solidi, Belarus State University*