

УДК (539.25+548.74+539.533):669

МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$

О. В. ГУСАКОВА¹⁾, В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ²⁾, С. В. ГУСАКОВА²⁾

¹⁾Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ,
ул. Долгобродская, 23, 220070, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Представлены результаты исследований микроструктуры, фазового состава, зеренной структуры и текстуры, а также микротвердости фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$, полученной методом сверхбыстрой закалки из расплава при скоростях охлаждения расплава $5 \cdot 10^5$ К/с. Обнаружено, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к формированию наноразмерных выделений фаз висмута и олова. Изложены результаты анализа среднего размера хорд на сечениях выделений и удельной поверхности межфазных границ. Исследования зеренной структуры показали, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к образованию микрокристаллической структуры фольги. Обнаружено, что в фольге формируется четко выраженная текстура, постепенно ослабевающая от стороны, прилегающей к кристаллизатору, к свободно затвердевающей стороне. Обсуждаются причины формирования текстуры зарождения. Приведены данные по изменению микроструктуры и микротвердости фольги в процессе старения при комнатной температуре. Обнаруженное уменьшение микротвердости обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов и укрупнением частиц сплава при старении.

Ключевые слова: эвтектические сплавы; скорость охлаждения; старение; микроструктура; фазовый состав; текстура.

MICROSTRUCTURE OF THE RAPIDLY SOLIDIFIED ALLOY $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$

O. V. GUSAKOVA^a, V. G. SHEPELEVICH^b, S. V. GUSAKOVA^b

^aInternational Sakharov Environmental Institute of the Belarusian State University,
Dolgobrodskaya street, 23, 220070, Minsk, Belarus

^bBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus

Corresponding author: husakova@bsu.by

The results of investigation into the microstructure, phase composition, grain structure, and texture as well as microhardness of $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ foils obtained by ultrafast quenching from the melt at the melt cooling rate $5 \cdot 10^5$ K/s are presented. It is shown that ultrafast quenching from the melt leads to the formation of the nanosized phase precipitations of bismuth and tin. The results obtained during analysis of the inclusion chords average sizes and of the specific surface

Образец цитирования:

Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Гусакова С. В. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2017. № 2. С. 108–113.

For citation:

Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Gusakova S. V. Microstructure of the rapidly solidified alloy $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2017. No. 2. P. 108–113 (in Russ.).

Авторы:

Ольга Вадимовна Гусакова – кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры ядерной и радиационной безопасности факультета мониторинга окружающей среды.

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

София Викторовна Гусакова – кандидат физико-математических наук; ведущий инженер радиационной и вакуумной аппаратуры кафедры физики твердого тела физического факультета.

Authors:

Olga Gusakova, PhD (physics and mathematics), docent; associate professor at the department of nuclear and radiation safety, faculty of environmental monitoring.

ol.gusakova@gmail.com

Vasily Shepelevich, doctor of science (physics and mathematics); professor at the department of solid-state physics, faculty of physics.

shepelevich@bsu.by

Sofia Gusakova, PhD (physics and mathematics); leading engineer of radiation and vacuum equipment at the department of solid-state physics, faculty of physics.

husakova@bsu.by

for the interphase boundaries are considered. As demonstrated by studies of the grain structure, ultrafast quenching from the melt causes the formation of a microcrystalline structure of the foils. It has been found that in the foils the formed pronounced texture is gradually weakening from the side adjacent to the mold to the free solidified side. The nucleation texture formation is discussed. The changes in the foil microstructure and microhardness during aging at room temperature are illustrated. The observed decrease in microhardness is attributed to the decomposition of supersaturated solid solutions and to enlargement of the alloy particles during aging.

Key words: eutectic alloys; cooling rate; aging; microstructure; phase composition; texture.

Ограничения на использование легкоплавких припоев, содержащих опасные для человека и окружающей среды свинец, кадмий и другие компоненты, обусловили актуальность проведения исследований по разработке новых припоев, к которым относятся и эвтектические сплавы систем Sn – Bi, Sn – In, а также сплавы, составы которых незначительно отличаются от эвтектического [1, с. 96–112; 2]. Качество пайки при использовании указанных припоев можно улучшить путем дополнительного легирования третьим компонентом. Компоненты, заменяющие свинец в припоях, значительно дороже, что повышает себестоимость новых припоев. В связи с этим при изготовлении бессвинцовых припоев целесообразно применение ресурсо- и энергосберегающих технологий, к которым относится и сверхбыстрое охлаждение жидкой фазы со скоростью не менее 10^5 К/с [3, с. 53–55; 4, с. 84–86]. Быстрозатвердевшие сплавы могут быть получены в виде фольги толщиной несколько десятков микрон, что позволяет расширять область применения припоев, а также автоматизировать процесс пайки [5]. В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава системы висмут – олово, дополнительно легированного серебром.

Исходный образец $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ (числа при компонентах указывают на их содержание в атомных процентах) получен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Капля расплава массой $\sim 0,2$ г выплескивалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра [4, с. 84–86]. При затвердевании получалась фольга длиной до 15 см и шириной до 10 мм. Для исследования использовалась фольга толщиной 30–70 мкм. Средняя скорость охлаждения расплава, как показал расчет [3, с. 53–55], выше 10^5 К/с.

Изучение микроструктуры быстрозатвердевших сплавов проведено на растровом электронном микроскопе LEO-1455 VP (Германия) с рентгеноспектральным микроанализатором Aztec Energy Advanced X-Max80 (Германия), позволяющим определять элементный состав и распределение компонентов, а также с дифракционной приставкой фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel5 (Великобритания), с помощью которой исследовались зеренная структура и текстура. Фазовый состав фольги и ее текстура изучались методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-4 (Россия).

Полюсная плотность дифракционных линий рассчитывалась по результатам рентгеноструктурного анализа методом Харриса [6, 203–206]. Исследование микроструктуры проводилось со стороны *A*, контактирующей с кристаллизатором, и с ее противоположной стороны *B*. Для исследования микроструктуры внутри фольги приготавливались шлифы их поперечного сечения. Шлифовка и полировка осуществлялись на установке TegaPol25 по методике фирмы *Struers* (Дания). При обработке фотографий микроструктуры применялся метод случайных секущих [7, с. 114–117].

Изображения микроструктуры поперечных сечений быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$, полученные через 1 и 70 ч после ее изготовления, приведены на рис. 1. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено, что белые зоны соответствуют висмуту, черные – олову, а серые – соединению олова и серебра. Согласно диаграмме состояния [8, с. 992] и данным рентгеноструктурного анализа указанное соединение – это Sn_3Ag , называемое ϵ -фазой. Расположение частиц ϵ -фазы хаотично, а их средний размер составляет 0,36 мкм.

Гистограмма распределения по размерным группам хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$, представлена на рис. 2. Максимальная доля хорд приходится на размерную группу 0,45–0,85 мкм. Длина хорд случайных секущих не превышает 6 мкм. Средние размеры хорд на сечениях выделений висмута и олова $d_{\text{Bi}} = 1,2$ мкм, $d_{\text{Sn}} = 1,3$ мкм соответственно. Удельная поверхность межфазной границы $S = 1,5$ мкм $^{-1}$.

Из-за большой скорости охлаждения жидкой фазы происходит ее значительное переохлаждение до начала кристаллизации [3, с. 28], вызывающее формирование устойчивых кластеров, которые имеют структуру, близкую к структуре кристаллических фаз данной системы [9, с. 13]. Создаются условия для значительного увеличения скорости образования зародышей, что и приводит к формированию дисперсной структуры.

Изображения зеренных структур висмута и олова на поверхности *A* фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$, полученных через 72 ч после изготовления, приведены на рис. 3.

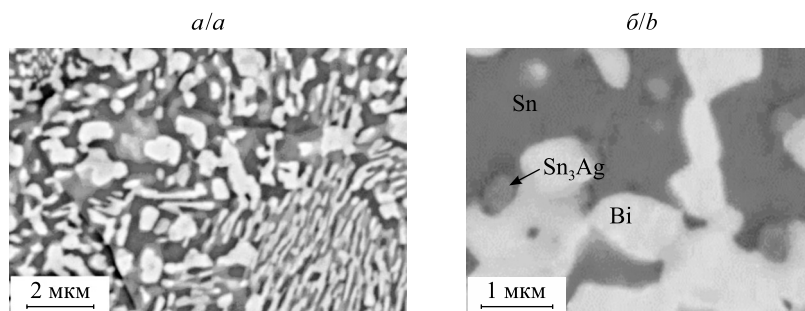


Рис. 1. Изображение микроструктуры фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$:
 a – сторона A через 1 ч после изготовления; b – сторона A через 70 ч после изготовления

Fig. 1. Microstructure of the $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ alloy foil:
 a – side A in an hour after its formation; b – side A in 70 h after the formation

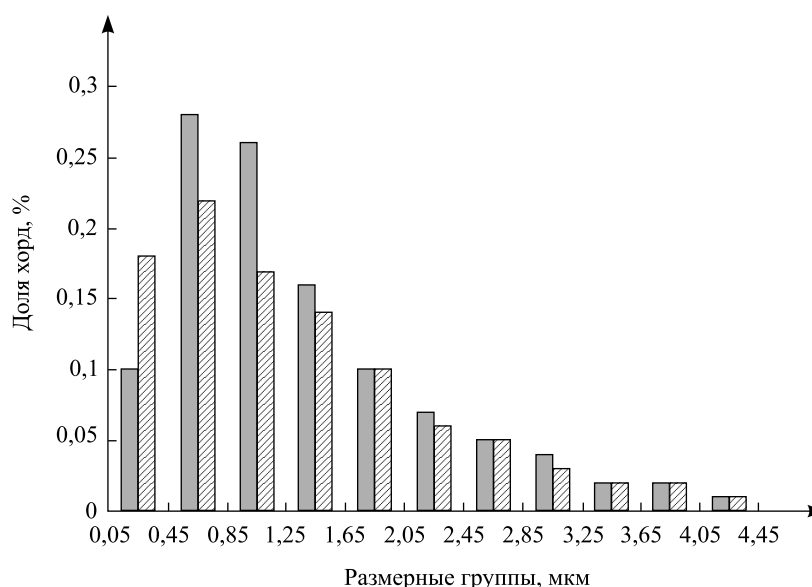


Рис. 2. Распределение длин хорд случайных секущих, расположенных на сечениях висмута и олова фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$, по размерным группам: $\blacksquare$ Bi; $\square$ Sn

Fig. 2. Distribution of the chord lengths to size groups at the sections of bismuth and tin for the $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ -alloy foil: $\blacksquare$ Bi; $\square$ Sn



Рис. 3. Зеренная структура фольги быстрозатвердевшего сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$:
 a – фазы Bi; b – фазы β -Sn

Fig. 3. Grain structure of the rapidly solidified $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ -alloy foil:
 a – Bi phases; b – β -Sn phases

Разделяющие жирные линии (см. рис. 2) соответствуют высокоугловым границам (ВУГ) зерен, тонкие линии – малоугловым границам (МУГ). Отдельные выделения висмута и олова могут содержать несколько зерен. Средние длины хорд случайных секущих на сечениях зерен Bi и Sn $d_{\text{Bi}} = 0,56$ мкм и $d_{\text{Sn}} = 0,62$ мкм соответственно. Удельная поверхность высокоугловых границ зерен типа грани $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Bi}} = 0,60$ мкм⁻¹ и $S_{\text{ВУГ}}^{\text{Sn}} = 0,46$ мкм⁻¹ соответственно. Таким образом, быстрозатвердевшая фольга сплавов $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ является микрокристаллической. Удельная поверхность малоугловых границ в висмуте $S_{\text{МУГ}}^{\text{Bi}} = 0,13$ мкм⁻¹ и олове $S_{\text{МУГ}}^{\text{Sn}} = 0,21$ мкм⁻¹.

Сплав $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ состоит из фаз, кристаллические решетки которых имеют среднюю симметрию и характеризуются анизотропией физических свойств, поэтому физические свойства быстрозатвердевшей фольги зависят в значительной мере от ориентации зерен. В связи с этим проведено исследование текстуры висмута и олова с помощью прямых полюсных фигур (рис. 4).

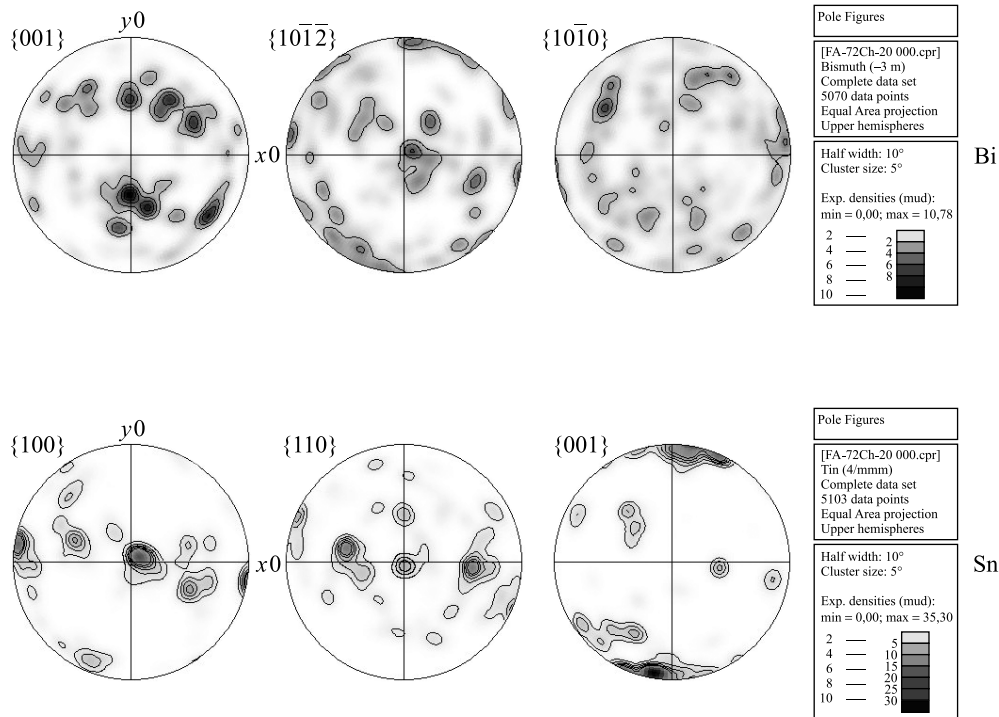


Рис. 4. Прямые полюсные фигуры висмута и олова для стороны A быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$
Fig. 4. Pole figures of bismuth and tin for side A of the rapidly solidified foil of $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ alloy

В центре круга (см. рис. 4) располагается проекция нормали к поверхности A фольги. Максимальная плотность проекций, расположенных вблизи от центра круга, приходится на отражение от плоскостей $(10\bar{1}2)$ висмута и (100) олова.

Текстура фольги исследовалась также по результатам рентгеноструктурного анализа. Полюсная плотность рассчитывалась по методу Харриса и на основе анализа площади дифракционных максимумов фаз определялась для двух сторон фольги. При этом анализировалось изменение текстуры у свободно затвердевающей стороны фольги различной толщины d , равной 40 и 80 мкм. Результаты исследования приведены в таблице.

Полюсная плотность дифракционных линий висмута и олова
Pole density of the diffraction lines for bismuth and tin

Bi				Sn			
Дифракционные максимумы	Сторона A	Сторона B		Дифракционные максимумы	Сторона A	Сторона B	
		$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм			$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм
$10\bar{1}2$	4,9	3,9	2,5	200	5,4	5,1	2,5
$10\bar{1}2$	0,3	1,4	1,2	101	0,1	0,3	0,6

Bi				Sn			
Дифракционные максимумы	Сторона A	Сторона B		Дифракционные максимумы	Сторона A	Сторона B	
		$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм			$d \approx 40$ мкм	$d \approx 80$ мкм
11 $\bar{2}$ 0	0,2	0,8	1,1	220	0,2	0,2	0,7
20 $\bar{2}$ 0	0,2	0,5	1,3	210	0,1	0,1	0,6
20 $\bar{2}$ 2	0,1	0,3	0,7	301	0,2	0,3	0,6
21 $\bar{3}$ 0	1,8	0,6	0,3	112	0,0	0,0	0,9
12 $\bar{3}$ 0	0,3	0,1	0,1	—	—	—	—
0009	0,1	0,4	0,9	—	—	—	—

Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются линия 10 $\bar{1}\bar{2}$ висмута и линия 200 олова, что указывает на формирование текстур (10 $\bar{1}\bar{2}$) и (100) в рассматриваемых фазах в слое фольги, прилегающем к стороне A, контактирующей с кристаллизатором. В этом слое площадь зерен висмута, у которых плоскость (10 $\bar{1}\bar{2}$) параллельна поверхности фольги, составляет около 60 % от всей площади зерен висмута, а площадь зерен олова с ориентировкой плоскости (100), параллельной стороне A, достигает 90 % от всей площади зерен олова. В условиях сильного переохлаждения зерна с ориентировкой (10 $\bar{1}\bar{2}$) Bi и (100) Sn растут с наибольшей скоростью в направлении теплоотвода, формируя тем самым соответствующую текстуру в фольге [4, с. 68–70]. По мере перемещения фронта кристаллизации уменьшается тепловой поток, что вызывает ослабление текстуры. Поэтому текстура фаз в слое, прилегающем к стороне B, выражена менее четко и уменьшается с толщиной фольги.

Исследование микротвердости фольги Bi₃₄Sn₆₃Ag₃ в зависимости от времени выдержки при комнатной температуре показало ее уменьшение, что обусловлено распадом пересыщенных твердых растворов и укрупнением частиц сплава при старении (рис. 5).

Таким образом, при сверхбыстрой закалке из расплава фольга околоэвтектического сплава Bi₃₄Sn₆₃Ag₃ затвердевает с образованием чередующихся пластин висмута и олова, средний диаметр которых составляет не более 1 мкм, а толщина не превышает 200 нм. Высокая поверхностная энергия такой системы обуславливает интенсивное изменение микроструктуры, которое выражается в изменении формы частиц с пластинчатой на равноосную. В быстрозатвердевшей фольге укрупнение структурных составляющих и изменение их формы происходит в два этапа, протекающих с различными скоростями. На первом этапе в течение первых 20–30 ч после изготовления фольги увеличение размера средней хорды случайных секущих при старении обеспечивается в основном двумя процессами. Во-первых, это

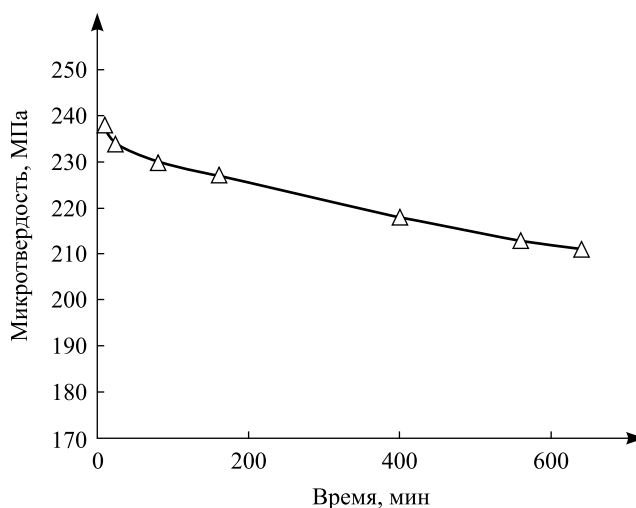


Рис. 5. Зависимость микротвердости быстрозатвердевшей фольги сплава Bi₃₄Sn₆₃Ag₃ от времени выдержки при комнатной температуре

Fig. 5. Microhardness of the rapidly solidified Bi₃₄Sn₆₃Ag₃-alloy foil as a function of time at room temperature

увеличение обусловлено объемной диффузией вещества от частиц с меньшим радиусом закругления поверхности, вокруг которых концентрация растворенного компонента выше, к частицам с большим радиусом. Во-вторых, при небольших расстояниях между частицами наблюдается образование мостиков от одних частиц к другим, при этом увеличение размера частиц может обеспечиваться поверхностной диффузией, скорость которой, как известно, превышает скорость объемной диффузии [10, с. 45–48]. Действие этих двух процессов осуществляется в течение нескольких первых суток старения материала. На втором этапе наблюдается увеличение размеров равноосных частиц висмута и олова, что приводит к понижению поверхностной энергии фольги, а скорость этого процесса контролируется объемными диффузионными процессами. Сравнение полученных результатов с данными по старению эвтектического сплава Sn – Bi показывает, что размер частиц Bi и Sn в фольге, содержащей серебро, в течение первых 24 ч увеличивается в 5–6 раз, тогда как в сплаве Sn – Bi возрастает в 10–12 раз [11]. Стабилизирующее действие серебра на микроструктуру быстрозатвердевшей фольги сплава $\text{Bi}_{34}\text{Sn}_{63}\text{Ag}_3$ может быть обусловлено тем, что в исходной фольге размер частиц несколько выше, чем в эвтектике Sn – Bi.

Таким образом, быстрозатвердевшая фольга сплава состоит из трех фаз: Bi, Sn и Sn_3Ag . Средние значения длины хорд секущих на сечениях этих фаз не превышают 1 мкм, а удельная поверхность межфазной границы достигает $1,5 \text{ мкм}^{-1}$. Фольга имеет микрокристаллическую структуру и текстуру $(10\bar{1}2)$ висмута и (100) олова.

Библиографические ссылки

1. Гусакова О. В., Шепелевич В. Г. Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск, 2012.
2. Morris Jr. J. W., Freer Goldstein J. L., Mei Z. Microstructure and mechanical properties of Sn – In and Sn – Bi solders // JOM. 1993. Vol. 45, issue 7. P. 25–27.
3. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., 1982.
4. Шепелевич В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы. Минск, 2015.
5. Пашков И. Н., Пикунов М. В., Таволжанский С. А. и др. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой // Металлург. 2010. № 6. С. 43–45.
6. Вассерман Т., Гревен Н. Текстура металлических материалов. М., 1969.
7. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., 1976.
8. Диаграмма состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева. М., 1996. Т. 3, кн. 1.
9. Баум Е. А. Металлические жидкости. М., 1979.
10. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М., 1978.
11. Гусакова О. В., Шепелевич В. Г., Щербаченко Л. П. Старение быстрозатвердевших эвтектических сплавов Sn – Bi, Sn – Pb и Bi – Cd // Перспект. материалы. 2016. № 5. С. 25–32.

References

1. Gusakova O. V., Shepelevich V. G. [Rapidly solidified tin alloys]. Minsk, 2012 (in Russ.).
2. Morris Jr. J. W., Freer Goldstein J. L., Mei Z. Microstructure and mechanical properties of Sn – In and Sn – Bi solders. JOM. 1993. Vol. 45, issue 7. P. 25–27. DOI: 10.1007/BF03222376.
3. Miroshnichenko I. S. [Quenching from the liquid state]. Moscow, 1982 (in Russ.).
4. Shepelevich V. G. [Rapidly solidified fusible alloys]. Minsk, 2015 (in Russ.).
5. Pashkov I. N., Pikunov M. V., Tavolzhansky S. A., et al. Development of production and use of solder alloys with microcrystalline or amorphous structure. Metallurg. 2010. No. 6. P. 43–45 (in Russ.).
6. Vasserman T., Greven N. [Textures of metal materials]. Moscow, 1969 (in Russ.).
7. Saltukov S. A. [Stereometric metallography]. Moscow, 1976 (in Russ.).
8. Lyakishev N. P. (ed.). [The state diagrams of binary metallic systems] : handbook : in 3 vol. Moscow, 1996. Vol. 3, book 1 (in Russ.).
9. Baum E. A. [Metallic liquids]. Moscow, 1979 (in Russ.).
10. Bokshtein B. S. [Diffusion in metals]. Moscow, 1978 (in Russ.).
11. Gusakova O. V., Shepelevich V. G., Scherbachenko L. P. [Aging of rapidly solidified eutectic alloys Sn – Bi, Sn – Pb, and Bi – Cd]. Perspekt. Materialy. 2016. No. 5. P. 25–32 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 20.02.2017.
Received by editorial board 20.02.2017.