

---

---

# ФИЗИКА

## КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

---

# CONDENSED STATE PHYSICS

---

---

УДК 539.2:669.(6-8)

### МИКРОСТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ФОЛЬГИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВИСМУТ – ОЛОВО

*В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>1)</sup>, Л. П. ЩЕРБАЧЕНКО<sup>2)</sup>*

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Брестский государственный технический университет, ул. Московская, 267, 224017, г. Брест, Беларусь

Установлено, что в быстрозатвердевшей фольге сплавов системы висмут – олово объемная доля фаз не зависит от расстояния до их внешней поверхности, это свидетельствует об однородном распределении фаз в объеме фольги. Формирование дисперсной структуры в фольге эвтектического состава вызвано действием спинодального распада пересыщенного жидкого раствора, способствующего однородному распределению зародышей кристаллических фаз, независимости средних длин хорд случайных секущих на сечениях фаз и удельной поверхности межфазной границы от расстояния до поверхности фольги. Зависимость средних длин хорд случайных секущих на сечениях фаз и удельной поверхности межфазной границы от расстояния до поверхности фольги сплавов, состав которых значительно отличается от эвтектики, обусловлена уменьшением переохлаждения расплава по мере перемещения фронта кристаллизации.

**Ключевые слова:** система висмут – олово; высокоскоростная кристаллизация; быстрозатвердевшая фольга; микроструктура; дисперсная структура; объемная доля; средняя длина хорд фаз; удельная поверхность межфазной границы.

---

#### Образец цитирования:

Шепелевич В. Г., Щербаченко Л. П. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплавов системы висмут – олово // Журн. Белорус. гос. ун-та. Физика. 2018. № 2. С. 46–51.

#### For citation:

Shepelevich V. G., Shcherbachenko L. P. Microstructure of rapidly solidified foils of alloys of the bismuth – tin system. *J. Belarus. State Univ. Phys.* 2018. No. 2. P. 46–51 (in Russ.).

---

#### Авторы:

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

**Лилия Павловна Щербаченко** – старший преподаватель кафедры физики.

#### Authors:

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

*shepelevich@bsu.by*

**Liliya P. Shcherbachenko**, senior lecturer at the department of physics.

*sch\_liliya@mail.ru*

## MICROSTRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED FOILS OF ALLOYS OF THE BISMUTH – TIN SYSTEM

V. G. SHEPELEVICH<sup>a</sup>, L. P. SHCHERBACHENKO<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Belarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

<sup>b</sup>Brest State Technical University, 267 Maskoŭskaja Street, Brest 224017, Belarus

Corresponding author: V. G. Shepelevich (shepelevich@bsu.by)

It is established that in the rapid-quenched foils of the bismuth-tin alloys the volume fraction of the phases does not depend on the distance to their outer surface, which indicates a homogeneous distribution of phases in the volume of the foil. The formation of a dispersed structure in foils of a eutectic composition is caused by the action of the spinodal decomposition of a supersaturated liquid solution that promotes a homogeneous distribution of the nuclei of the crystalline phases, the independence of the mean chord lengths of random secants on the phase sections and the specific surface of the interface from the distance to the foil surface. The dependence of the average lengths of the chords of random secants on the phase sections and the specific surface of the interface from the distance to the surface of the foil of alloys, whose composition differs significantly from the eutectic, is due to a decrease in the supercooling of the melt as the crystallization front moves.

**Key words:** bismuth – tin system; high-speed crystallization; rapidly solidified foils; microstructure; disperse structure; volume fraction; average length of chords of phase sections; interface specific surface area.

В связи с ограничением применения в электронной промышленности свинца из-за его высокой токсичности в настоящее время широко изучаются сплавы, в которых свинец заменяется висмутом, индием и цинком [1–3]. Однако по причине высокой стоимости указанных компонентов по сравнению со стоимостью свинца целесообразно при использовании легкоплавких сплавов применять энерго- и ресурсосберегающие технологии. К таким относится, например, высокоскоростное затвердевание [4; 5], которое позволяет создать микроструктуру и обеспечить механические свойства сплава, недостижимые при использовании традиционных технологий получения и обработки сплавов [6]. В настоящей работе исследовано пространственное распределение фаз в быстрозатвердевшей фольге сплавов системы Sn – Bi и изучена зависимость параметров микроструктуры (объемной доли фаз  $V$ , средней длины хорд случайных секущих на сечениях выделений фаз  $d$  и удельной поверхности межфазной границы  $S$ ) от расстояния до поверхности фольги, контактирующей с поверхностью кристаллизатора.

Сплавы системы Sn – Bi получены сплавлением в кварцевых ампулах компонентов, чистота которых не менее 99,99 %. Затем из них изготовлены фольги высокоскоростным затвердеванием капли расплава на внутренней полированной поверхности быстровращающегося медного цилиндра диаметром 20 см. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [5], находится в пределах  $10^5$ – $10^6$  К/с. В результате кристаллизации получалась фольга длиной до 5 см, шириной до 1 см и толщиной 20–80 мкм. Исследование микроструктуры фольги проведено с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP (Германия), имеющего приставку для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Определение объемной доли фаз и удельной поверхности межфазных границ быстрозатвердевшей фольги сплава системы Sn – Bi осуществлено методом секущих [7]. Погрешность измерения параметров микроструктуры равна 8 %.

Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплавов системы Bi – Sn представлено на рис. 1. Были рассмотрены три образца различного состава: Bi – 10 мас. % Sn (см. рис. 1, а), эвтектика Bi – 42 мас. % Sn (см. рис. 1, б), Bi – 80 мас. % Sn (см. рис. 1, в). С помощью рентгеноспектрального микроанализа установлено, что светлым областям на фотографиях соответствует фаза висмута, темным – фаза олова. Обнаружено, что для быстрозатвердевшей фольги рассматриваемых сплавов характерна дисперсная структура.

Для сплавов Bi – 42 мас. % Sn, Bi – 80 мас. % Sn параметры микроструктуры фольги были рассчитаны для фазы висмута, для сплава Bi – 10 мас. % Sn – для фазы олова. Зависимость объемной доли выделившихся фаз от расстояния до поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором, представлена на рис. 2. Было обнаружено, что объемная доля фаз не зависит от расстояния до поверхности фольги для всех рассматриваемых сплавов. Для сплава Bi – 10 мас. % Sn объемная доля олова  $V_{\text{Sn}} = 0,06$ , для эвтектического сплава Bi – 42 мас. % Sn объемная доля висмута  $V_{\text{Bi}} = 0,52$ , а для сплава Bi – 80 мас. % Sn  $V_{\text{Bi}} = 0,17$ . Данные графики свидетельствуют об однородном пространственном распределении фаз в быстрозатвердевших фольгах, что имеет важное прикладное значение для припоев, так как повышает качество пайки [8].

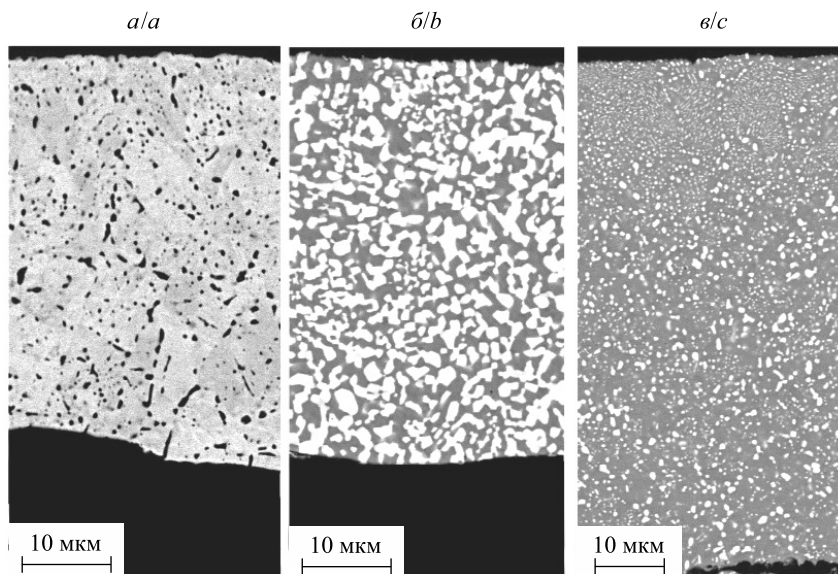


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевшей фольги сплавов: Bi – 10 мас. % Sn (а); эвтектика Bi – 42 мас. % Sn (б); Bi – 80 мас. % Sn (в)

Fig. 1. Microstructure of rapidly solidified foils of alloys: Bi – 10 wt. % Sn (a); eutectic Bi – 42 wt. % Sn (b); Bi – 80 wt. % Sn (c)

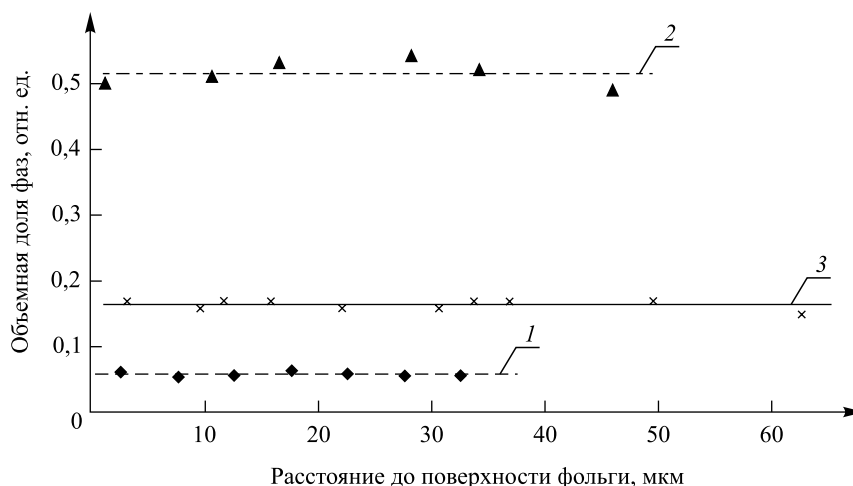


Рис. 2. Зависимость объемной доли фаз для быстрозатвердевшей фольги от расстояния до поверхности фольги:

Bi – 10 мас. % Sn (1); Bi – 42 мас. % Sn (2); Bi – 80 мас. % Sn (3)

Fig. 2. Dependence of the volume fraction of phases for rapidly solidified foils from the distance to the foil surface:

Bi – 10 wt. % Sn (1); Bi – 42 wt. % Sn (2); Bi – 80 wt. % Sn (3)

Зависимость среднего размера хорд случайных секущих, приходящихся на выделенные фазы, от расстояния до поверхности быстрозатвердевших фольг сплавов системы Bi – Sn представлена на рис. 3.

Установлено, что для эвтектического сплава Bi – 42 мас. % Sn средний размер хорд не зависит от расстояния до поверхности фольги и составляет  $d_{\text{Bi}} = 1,3$  мкм. Для сплавов Bi – 10 мас. % Sn и Bi – 80 мас. % Sn наблюдается монотонное возрастание среднего размера  $d$  хорд случайных секущих по мере удаления от поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором. Для сплава Bi – 10 мас. % Sn  $d_{\text{Sn}}$  увеличивается приблизительно в 1,8 раза и достигает значения 0,45 мкм, для Bi – 80 мас. % Sn  $d_{\text{Bi}}$  возрастает в 2,5 раза до значения 0,61 мкм.

Зависимость удельной поверхности  $S$  межфазных границ от расстояния до поверхности быстрозатвердевшей фольги сплавов системы Bi – Sn представлена на рис. 4. Обнаружено, что для эвтектического сплава Bi – 42 мас. % Sn удельная поверхность межфазных границ не зависит от расстояния до поверхности фольги и составляет  $S = 1,7$  мкм<sup>-1</sup>. Для сплавов Bi – 10 мас. % Sn и Bi – 80 мас. % Sn

наблюдается монотонное убывание удельной поверхности  $S$  межфазных границ по мере удаления от поверхности фольги, контактирующей с кристаллизатором. При этом для сплава Bi – 10 мас. % Sn удельная поверхность уменьшается приблизительно в 1,9 раза (от 0,98 до 0,51  $\text{мкм}^{-1}$ ), для Bi – 80 мас. % Sn – в 2,0 раза (от 1,36 до 0,67  $\text{мкм}^{-1}$ ). Следует отметить, что образование дисперсной структуры с однородным распределением фаз наблюдалось и в быстрозатвердевшей эвтектике системы висмут – кадмий [9].

Установленные зависимости можно объяснить различными механизмами кристаллизации и последующего роста выделенных фаз в сплавах эвтектического и не эвтектического состава. Сверхвысокие скорости охлаждения тонкого слоя расплава на поверхности кристаллизатора приводят к его значительному переохлаждению, которое уменьшается при удалении от поверхности кристаллизатора. При этом переохлажденный эвтектический расплав является и жидким раствором, пересыщенным обоими компонентами [10].

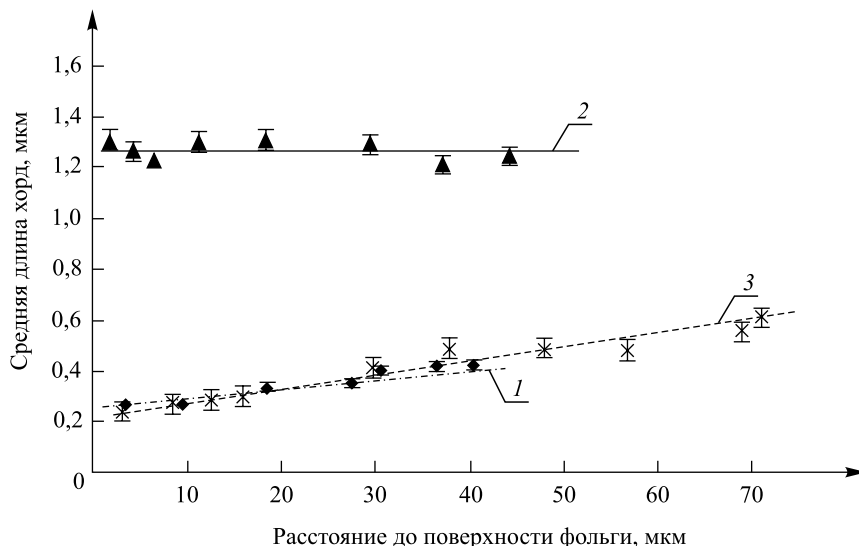


Рис. 3. Зависимость средней длины хорд от расстояния до поверхности фольги для сплавов: Bi – 10 мас. % Sn (1); Bi – 42 мас. % Sn (2); Bi – 80 мас. % Sn (3)

Fig. 3. Dependence of the average chord length from the distance to the foil surface for alloys: Bi – 10 wt. % Sn (1); Bi – 42 wt. % Sn (2); Bi – 80 wt. % Sn (3)

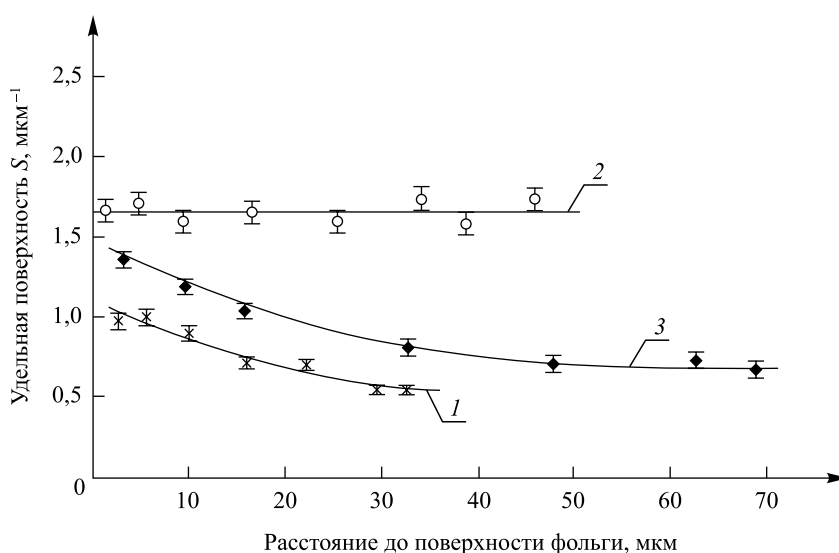


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности от расстояния до поверхности фольги для сплавов: Bi – 10 мас. % Sn (1); Bi – 42 мас. % Sn (2); Bi – 80 мас. % Sn (3)

Fig. 4. Dependence of the specific surface from the distance to the foil surface for alloys: Bi – 10 wt. % Sn (1); Bi – 42 wt. % Sn (2); Bi – 80 wt. % Sn (3)

Зависимость свободной энергии  $F$  пересыщенного жидкого раствора от концентрации компонентов  $c$  имеет  $W$ -образный вид [11]. При этом вторая производная свободной энергии по концентрации  $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} < 0$  для эвтектики и сплавов, составы которых близки к ней, а для остальных сплавов  $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$ . Распад пересыщенных жидких растворов легкоплавкой эвтектики системы олово – свинец рассмотрен в работе [12]. В пересыщенной жидкой эвтектике системы висмут – олово происходит спинодальный распад, связанный с огромным числом небольших энергетических и концентрационных флуктуаций, в результате которых образуются дисперсные области, обогащенные разными компонентами и гомогенно распределенные в объеме расплава. Эти области затем становятся зародышами кристаллических фаз, и при кристаллизации формируется дисперсная структура с однородным распределением фаз, что проявляется в независимости объемной доли фаз, средней длины хорд случайных секущих на сечениях фаз и удельной поверхности межфазной границы от расстояния до поверхности фольги.

Вторая производная свободной энергии по концентрации  $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$  имеет место для пересыщенных жидких растворов, составы которых значительно отличаются от состава эвтектики. Их распад происходит в результате появления малого числа, но больших по уровню энергетических и концентрационных флуктуаций [11; 12]. Для таких жидких растворов скорость зародышеобразования новой фазы зависит от их переохлаждения. Зародышеобразованию в слое расплава, прилегающего к кристаллизатору, способствует поверхность кристаллизатора. Кристаллизация начинается с этого слоя и сопровождается выделением теплоты, которая уменьшает переохлаждение последующих слоев, обуславливая тем самым уменьшение скорости образования зародышей. В связи с этим по мере перемещения фронта кристаллизации от поверхности кристаллизатора происходит укрупнение структуры, проявляющееся в увеличении средней длины хорд случайных секущих, расположенных на сечениях фаз, и уменьшении удельной поверхности межфазной границы, что наблюдается для фольги сплавов Bi – 10 мас. % Sn и Bi – 80 мас. % Sn.

Таким образом, установлено, что в быстрозатвердевшей фольге сплавов системы висмут – олово объемная доля фаз не зависит от расстояния до их внешней поверхности, что свидетельствует об однородном распределении фаз в объеме фольги. Формирование дисперсной структуры в фольге эвтектического состава вызвано действием спинодального распада пересыщенного жидкого раствора, способствующего однородному распределению зародышей кристаллических фаз, независимости средних длин хорд случайных секущих на сечениях фаз и удельной поверхности межфазной границы от расстояния до поверхности фольги, что имеет важное прикладное значение для использования припоев данной системы. Зависимость средних длин хорд случайных секущих на сечениях фаз и удельной поверхности межфазной границы от расстояния до поверхности фольги сплавов, состав которых значительно отличается от эвтектики, обусловлена уменьшением переохлаждения расплава по мере перемещения фронта кристаллизации.

### Библиографические ссылки

1. *Ochoa F., Williams J. J., Chawla N.* The effects of cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn-3.5Ag solder // JOM. 2003. Vol. 55, issue 6. P. 56–60. DOI: 10.1007/s11837-003-0142-7.
2. *Hui-Wei Miao, Jenq-Gong Duh.* Thermal cycling test in Sn – Bi and Sn – Bi – Cu solder joints // J. mater. sci.: mater. in electron. 2000. Vol. 11, issue 8. P. 609–618. DOI: 10.1023/A:1008928729212.
3. *Пивненко В.* Актуальность перехода к сплавам, используемым в бессвинцовых припоях // Радиокomпоненты. 2006. № 3 (9). С. 8–35.
4. *Васильев В. А., Митин Б. С., Пашков И. И. и др.* Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / под ред. Б. С. Митина. М.: СП «Интермет инжиниринг», 1998.
5. *Мирошниченко И. С.* Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982.
6. *Калиниченко А. С., Бергманн Г. В.* Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика. Минск: Технопринт, 2001.
7. *Салтыков С. А.* Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1976.
8. *Пашков И. Н., Пикунов М. В., Товальжанский 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.
9. *Шепелевич В. Г.* Структура, свойства и стабильность быстрозатвердевшей эвтектики Bi – 40 мас. % Cd // Материаловедение. 2013. № 10. С. 26–30.
10. *Таран Ю. М., Мазур В. И.* Структура эвтектических сплавов. М.: Металлургия, 1978.
11. *Глазов В. М., Павлова Л. М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988.
12. *Merkele T.* The Cahn-Larche system: A model for spinodal decomposition in eutectic solder. Modelling, analysis and simulation. Stuttgart: Universität, 2005.

## References

1. Ochoa F., Williams J. J., Chawla N. The effects of cooling rate on microstructure and mechanical behavior of Sn-3.5Ag solder. *JOM*. 2003. Vol. 55, issue 6. P. 56–60. DOI: 10.1007/s11837-003-0142-7.
2. Hui-Wei Miao, Jenq-Gong Duh. Thermal cycling test in Sn – Bi and Sn – Bi – Cu solder joints. *J. mater. sci.: mater. in electron*. 2000. Vol. 11, issue 8. P. 609–618. DOI: 10.1023/A:1008928729212.
3. Pivnenko V. [Actuality of transition to alloys, using in lead-free solders]. *Radiokomponenty*. 2006. No. 3 (9). P. 8–35 (in Russ.).
4. Vasil'ev V. A., Mitin B. S., Pashkov I. I., et al. *Vysokoskorostnoe zatverdevanie rasplavov (teoriya, tekhnologiya i materialy)* [Rapidly solidification of melt (theory, technology and materials)]. Moscow : JV «Intermet inzhiniring», 1998 (in Russ.).
5. Miroshnichenko I. S. *Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya* [Quenching from the liquid state]. Moscow : Metallurgiya, 1982 (in Russ.).
6. Kalinichenko A. S., Bergmann G. V. *Upravlyаемое направленное затвердевание i lazernaya obrabotka: teoriya i praktika* [Controlled directional solidification and laser processing: theory and practice]. Minsk : Tekhnoprint, 2001 (in Russ.).
7. Saltykov S. A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow : Metallurgiya, 1976 (in Russ.).
8. Pashkov I. N., Pikunov M. V., Tavalzhansky 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.).
9. Shepelevich V. G. [Structure, properties and stability of rapidly solidified Bi – 40 wt. % Cd]. *Materialovedenie*. 2013. No. 10. P. 26–30 (in Russ.).
10. Taran Yu. M., Mazur V. I. *Struktura evtecticheskikh splavov* [Structure eutectic alloys]. Moscow : Metallurgiya, 1978 (in Russ.).
11. Glazov V. M., Pavlova L. M. *Khimicheskaya termodinamika i fazovye ravnovesiya* [Chemical thermodynamics and phase equilibria]. Moscow : Metallurgiya, 1988 (in Russ.).
12. Merkle T. *The Cahn-Larche system: A model for spinodal decomposition in eutectic solder. Modelling, analysis and simulation*. Stuttgart : Universität, 2005.

Статья поступила в редколлегию 12.01.2018.  
Received by editorial board 12.01.2018.