

УДК (539.25+548.74+539.533):669

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВОВ $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

© 2021 г. В. Г. Шепелевич^{a, *}, С. В. Гусакова^a, О. В. Гусакова^{b, **}

^aБелорусский государственный университет,
Минск, 220030 Беларусь

^bМеждународный государственный экологический институт
им. А.Д. Сахарова БГУ, Минск, 220070 Беларусь

*e-mail: Shepelevich@bsu.by

**e-mail: Ol.gusakova@gmail.com

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

После доработки 24.04.2021 г.

Принята к публикации 30.04.2021 г.

Исследованы фазовый состав, микроструктура, механические свойства и стабильность фольг сплавов $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), синтезированных методом сверхбыстрой закалки из расплава при скорости его охлаждения до 10^5 К/с. Быстрозатвердевшие фольги сплавов $(\text{In}_4\text{Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ при концентрации висмута меньше 4 ат. % состоят из твердых растворов висмута в γ -фазе (Sn_4In) и олове, а фольги сплава $(\text{In}_4\text{Sn})_{92}\text{Bi}_8$ – из твердого раствора висмута в γ -фазе и олове, а также ϵ -фазы (BiIn) . В процессе выдержки фольг при комнатной температуре размеры включений ϵ -фазы увеличиваются за счет распада пересыщенных твердых растворов висмута в γ -фазе (Sn_4In) и олове. Фольги сплавов имеют микрокристаллическую структуру. Выявлено различие формы и размера зерен на стороне фольги, прилегающей к кристаллизатору и свободно затвердевающей стороне. Текстура γ -фазы в фольгах зависит от концентрации висмута. Легирование γ -фазы висмутом приводит к увеличению микротвердости. Выдержка фольг $(\text{InSn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 2$ и 4 ат. %) при комнатной температуре в течение 30 ч вызывает монотонное увеличение микротвердости.

Ключевые слова: высокоскоростное затвердевание, легкоплавкие сплавы, фаза, микрокристаллическая структура, текстура, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096021120207

ВВЕДЕНИЕ

На основе олова и индия разрабатываются сплавы, применяемые в различных отраслях промышленности. Например, эвтектический сплав $\text{In}-47$ ат. % Sn , а также сплавы близкие к нему по составу, используются в качестве легкоплавкого припоя. Эвтектика $\text{In}-\text{Sn}$ состоит из β -фазы (In_3Sn) и γ -фазы (Sn_4In) . Соединение Sn_4In , в отличие от олова и индия, имеет простую гексагональную решетку [1]. Однако, влияние легирующих элементов на структуру и физические свойства γ -фазы изучены крайне недостаточно. В последнее время активизировались исследования по изучению диаграмм состояния систем $\text{Sn}-\text{In}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Zn}$ и др.) [2–4]. Для получения вышеуказанных сплавов используются различные методы, в том числе и высокоскоростное затвердевание из жидкости, относящееся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [5–7]. В связи с этим имеет важное научное и практическое зна-

чение исследование структуры и свойств быстрозатвердевших сплавов олово–индий, легированных третьим компонентом.

Целью данного исследования является изучение влияния висмута на структуру и физические свойства сплавов $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ ат. %), полученных высокоскоростным затвердеванием.

МЕТОДИКА

Сплавы $(\text{Sn}-11$ ат. % $\text{In})-x$ ат. % Bi (в дальнейшем $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, $x = 0, 2, 4$ и 8) получены сплавлением компонентов в кварцевой ампуле и последующей кристаллизацией в графитовой изложнице, позволяющей получить стержень длиной 12 см и площадью поперечного сечения 10 мм². Затем образец сплава массой ~0.2 г расплавляли (температура перегрева 50–80°C) и инжигировали на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля

Таблица 1. Концентрация компонентов в участках, представленных на рис. 4

Компоненты	Концентрация, ат. %		
	спектр 14	спектр 15	спектр 16
Олово	1.7	80.0	80.7
Индий	48.2	12.0	10.9
Висмут	50.1	8.0	8.4

расплава растекалась по поверхности цилиндра и затвердевала в виде фольги длиной до 15 см, шириной до 10 мм и толщиной от 30 до 100 мкм. Рассчитанная средняя скорость охлаждения расплава составляла не менее 10^5 К/с [5].

Исследование структуры быстрозатвердевших фольг осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1455VP фирмы “Карл Цейс” (Германия) в режиме отраженных электронов. Рентгеноспектральный микроанализ выполняли с использованием энергодисперсионного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Глубина области генерации рентгеновского излучения составляла около 3 мкм. Зернистую структуру фольг исследовали методом дифракции обратно отраженных электронов с помощью дифракционной приставки фазового анализа “HKL CHANNEL 5” (Oxford Instruments, Великобритания) к растровому электронному микроскопу. Рентгеноструктурный анализ фольг и их текстуру изучали на дифрактометре Rigaku Ultima IV. Исследование текстуры фаз осуществлялось с помощью обратных полюсных фигур, используя метод Харриса для определения полюсных плотностей дифракционных линий [8]. Металлографическая обработка микроструктуры фольг выполнена методом случайных секущих [9]. Погрешность определения параметров микроструктуры составила около 10%. Измерение микротвердости H_{μ} фольг проводили на ПМТ-3 при нагрузке 2 г и с погрешностью 5%. Изохронный отжиг фольг выполняли через 20°C от комнатной температуры до 120–160°C с выдержкой по 10 мин при каждой температуре отжига.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма быстрозатвердевшей фольги Sn–11 ат. % In содержит только дифракционные линии γ -фазы (Sn_4In): (0001, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $11\bar{2}0$, 0002, $11\bar{2}1$ и др.) Легирование γ -фазы висмутом вызывает появление на рентгенограмме дополнительных дифракционных отражений, соответствующих олову (101, 211, 301, 420 и др.). При этом дифракционные отражения олова наблюдались при падении рентгеновского излучения на поверхность

фольги А, контактирующую с кристаллизатором, и противоположную поверхность В фольги.

Изображения микроструктуры поверхностей А и В быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$, полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) через 3 часа после изготовления, не содержат контрастных участков (рис. 1а, 1б). Однако, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, на распределении элементов вдоль линий сканирования $L-L^1$ выявляются участки с различной концентрацией олова и индия (рис. 1в, 1г). В участках с пониженным содержанием индия его концентрация составляет 9–10 ат. %, тогда как остальном объеме содержится 15–16 ат. % In. Отсутствие контраста на РЭМ-изображениях между этими участками обусловлено незначительным различием атомных масс олова и индия. Таким образом, слои фольги $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, прилегающие к поверхностям А и В, состоят из твердого раствора на основе γ -фазы, пересыщенного висмутом, и твердого раствора на основе олова, пересыщенного висмутом и индием.

Легирование γ -фазы висмутом приводит к увеличению параметров ее кристаллической решетки a и c (рис. 2). Радиус атома висмута больше радиуса атомов олова и индия [9], что и обуславливает увеличение расстояния между узлами кристаллической решетки при образовании твердого раствора замещения висмута в γ -фазе. Замещение атомов олова висмутом приводит к выделению олова, что приводит к появлению дополнительных рефлексов олова.

Изображения поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$, полученные после ее выдержки в течение 30 и 150 ч при комнатной температуре, представлены на рис. 3. В средней части поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ присутствуют четко выраженные белые выделения (рис. 3а, 3б). Такие выделения не наблюдались в сечении фольг сплавов с содержанием висмута 2 и 4 ат. %.

С помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) определен химический состав крупных белых выделений (рис. 4а, табл. 1, спектр 14) фольг сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$. Отношение концентраций индия и висмута (в ат. %) составляет 0.96, что соответствует ϵ -фазе (BiIn). Химический состав областей, не имеющих белых выделений, также определен методом РСМА и представлен в табл. 1 (спектры 15 и 16). Различие концентраций компонентов в этих областях не превышает 10%. В фольгах сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, содержащих 2 и 4 ат. % Bi, выделения ϵ -фазы не наблюдались.

Исследования распределения элементов вдоль линии сканирования $L-L^1$ в фольге сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ позволили установить, что выделения ϵ -фазы формируются в участках, состоящих из

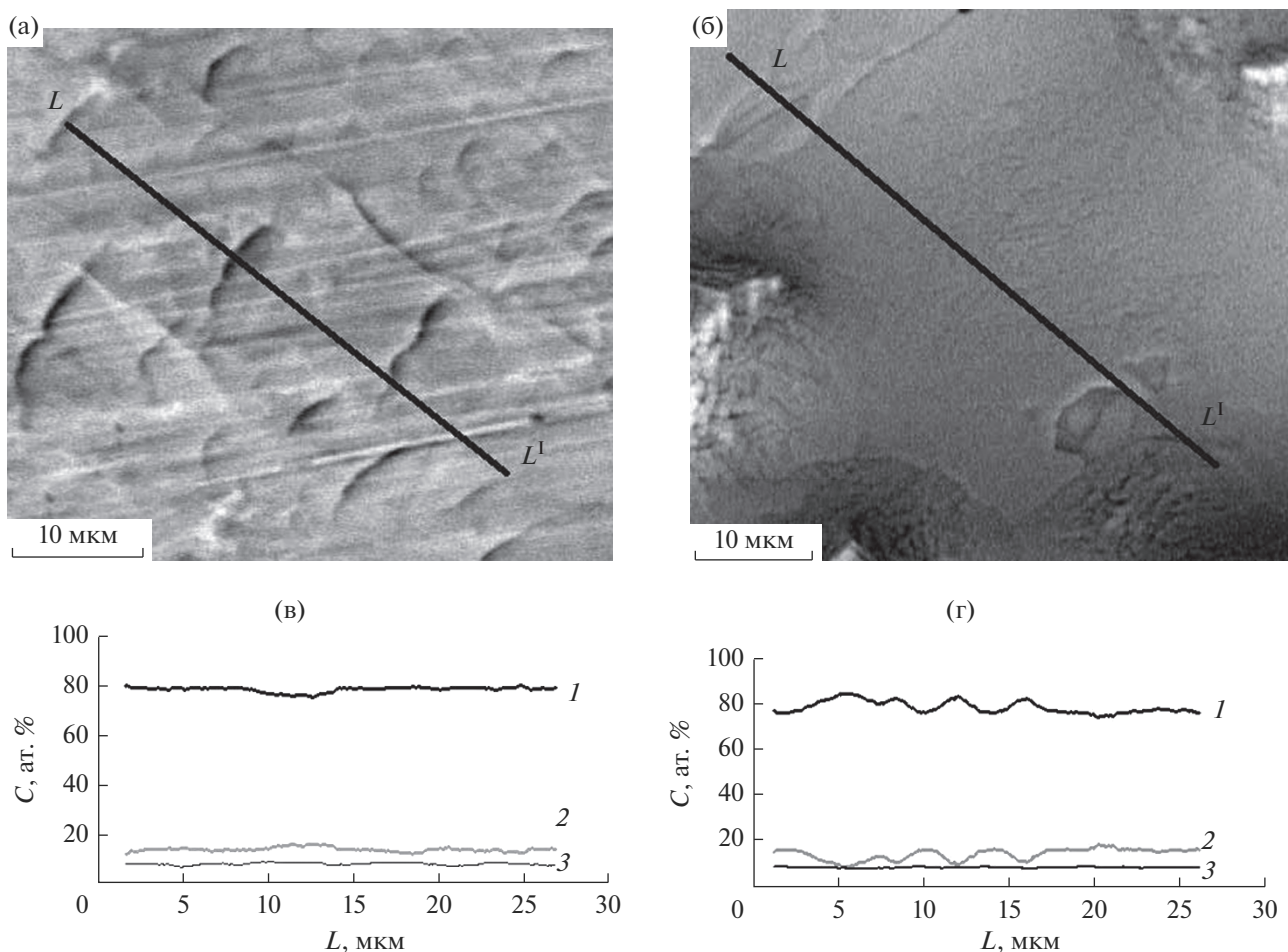


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей А (а) и В (б) и распределение Sn, In и Bi, (кривые 1, 2 и 3 соответственно) вдоль линий сканирования $L-L^1$ фольг сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ по поверхностям А (в) и В (г).

олова и на границе участков олова и γ -фазы (рис. 5). Обращает на себя внимание тот факт, что концентрация висмута в обоих участках одинакова. Исследования показали, что параметры ϵ -фазы в фольгах сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ изменяются со временем. Результаты исследования представлены в табл. 2. Через 30 ч после изготовления объемная доля выделений ϵ -фазы $V_\epsilon = 2.1\%$, удельная поверхность ее межфазной границы с другими фазами $S = 0.58 \text{ мкм}^{-1}$, средняя длина хорд $d = 0.58 \text{ мкм}^{-1}$. Выдержка фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ при комнатной температуре в течение 150 ч вызывает увеличение объемной доли выделений и средней длины хорд выделений ϵ -фазы, а также удельной поверхности межфазной границы. Плотность частиц ϵ -фазы также увеличивается. Таким образом, при комнатной температуре происходит медленный распад пересыщенных твердых растворов на основе олова и γ -фазы, приводящий к росту существующих частиц выделений ϵ -фазы.

В тройных сплавах $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$ при высокоскоростном затвердевании из-за значительного пе-

реохлаждения расплава происходит увеличение скорости образования центров кристаллизации, что способствует формированию микрокристал-

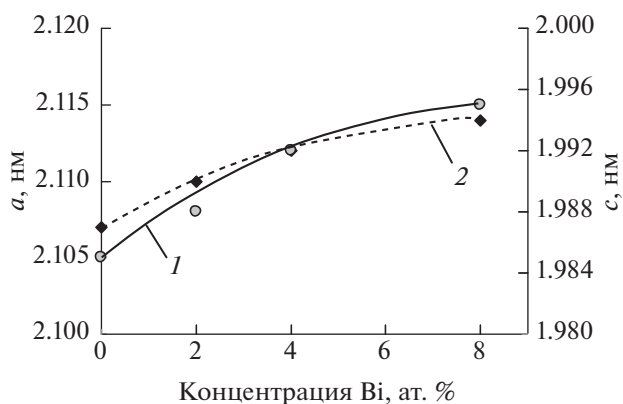


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллической решетки a (1) и c (2) γ -фазы от концентрации висмута в фольгах сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$.

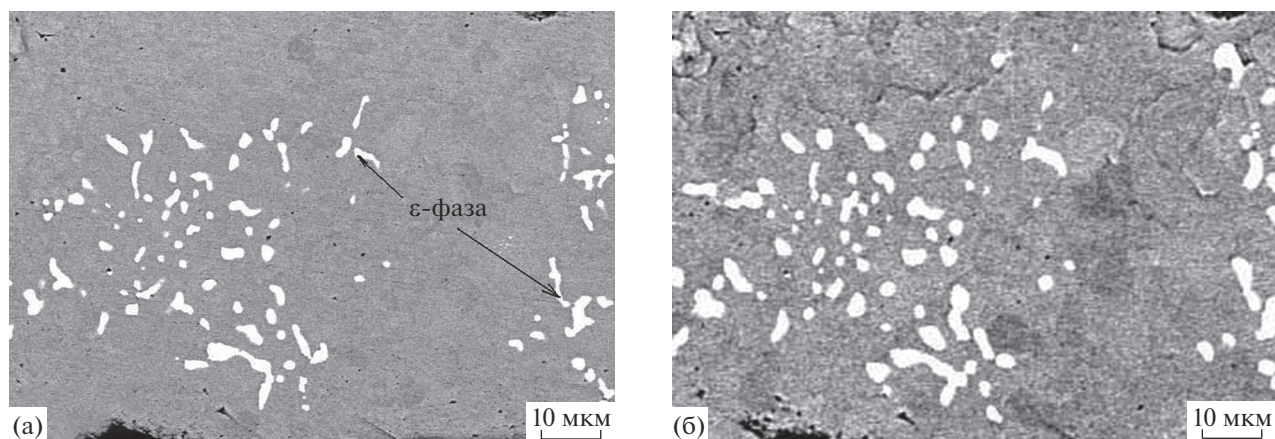


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ после и выдержки при комнатной температуре: а – в течение 30 часов, б – 150 ч.

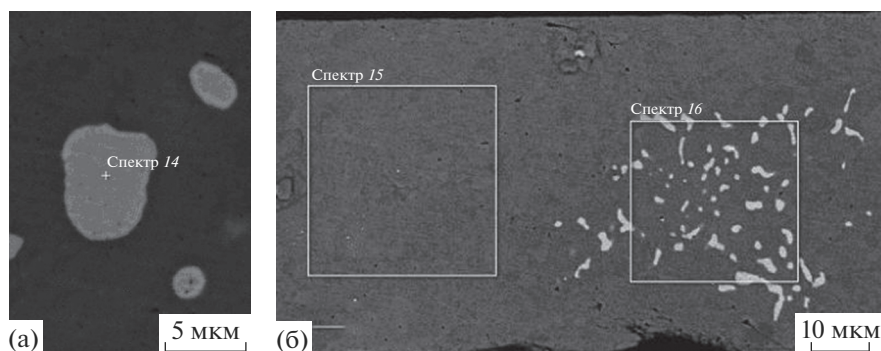


Рис. 4. Выделения фазы в поперечном сечении фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$: а – крупное выделение ϵ -фазы, б – участки с различной плотностью выделений ϵ -фазы.

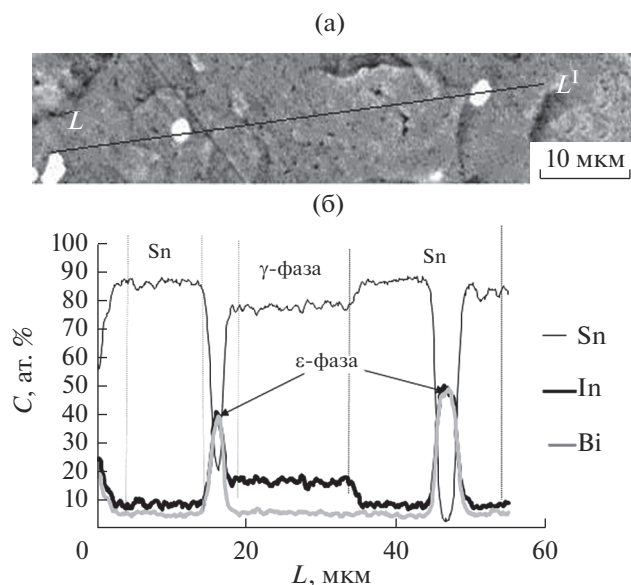


Рис. 5. Микроструктура (а) и распределение Sn, In и Bi вдоль линии сканирования $L-L^1$ (б) фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$.

лической структуры. На рис. 6 представлено изображение зеренной структуры слоев, прилегающих к поверхностям А и В, фольги сплава $(\text{SnIn})\text{Bi}_4$.

Выделения γ -фазы на поверхности А имеют вытянутую форму, а на поверхности В – равноосную. Объемная доля олова и γ -фазы в слое, прилегающем к поверхности А, составляют 0.28 и 0.72, а в слое, прилегающем к поверхности В – 0.30 и 0.70 соответственно. Высокоугловые границы, изображенные темными жирными линиями, наблюдаются не в каждом сечении выделений фаз.

В табл. 3 представлены параметры зеренной структуры, определенные методом случайных сечений. Средние величины хорд на сечениях зерен γ -фазы в слоях, прилегающих к поверхностям А и В, равны 5.4 и 5.0 мкм, а олова – 2.5 и 4.1 мкм соответственно. Т.е. в быстрозатвердевших фольгах формируется микрокристаллическая структура. Удельная поверхность высокоугловых границ зе-

Таблица 2. Параметры микроструктуры фольги сплава (SnIn)Bi₈

Параметры микроструктуры	Выдержка 30 ч при 20°C	Выдержка 150 ч при 20°C
Объемная доля ε-фазы, %	2.1	3.5
Средняя величина хорд, мкм	1.5	1.7
Удельная поверхность, мкм ⁻¹	5.8×10^{-2}	7.7×10^{-2}
Число сечений частиц ε-фазы на единицу площади, мкм ⁻²	5.3×10^{-3}	1.1×10^{-2}

рен в γ-фазе больше, чем в олове в 2–4 раза вблизи поверхностей А и В соответственно.

Полюсные плотности дифракционных линий γ-фазы представлены в табл. 4. В фольге Sn₄In наблюдается слабовыраженная текстура (0001), (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1). Увеличение концентрации висмута в сплавах (SnIn)Bi_x приводит к ослаблению компоненты (10 $\bar{1}$ 0) текстуры и усилению компоненты (10 $\bar{1}$ 1) текстуры в γ-фазе. В олове также наблюдается слабовыраженная текстура (100).

Микротвердость быстрозатвердевших сплавов (SnIn)Bi_x зависит от концентрации висмута и изменяется в процессе выдержки при комнатной температуре. На рис. 7 представлены зависимости $H_{\mu}(t)$ быстрозатвердевших сплавов (SnIn)Bi_x с различной концентрацией висмута от времени выдержки при комнатной температуре. Микротвердости бинарного сплава и сплавов с концентрацией 2 и 4 ат. % Bi монотонно увеличиваются в процессе выдержки при комнатной температуре, а микротвердость сплава с концентрацией 8 ат. % Bi не изменяется.

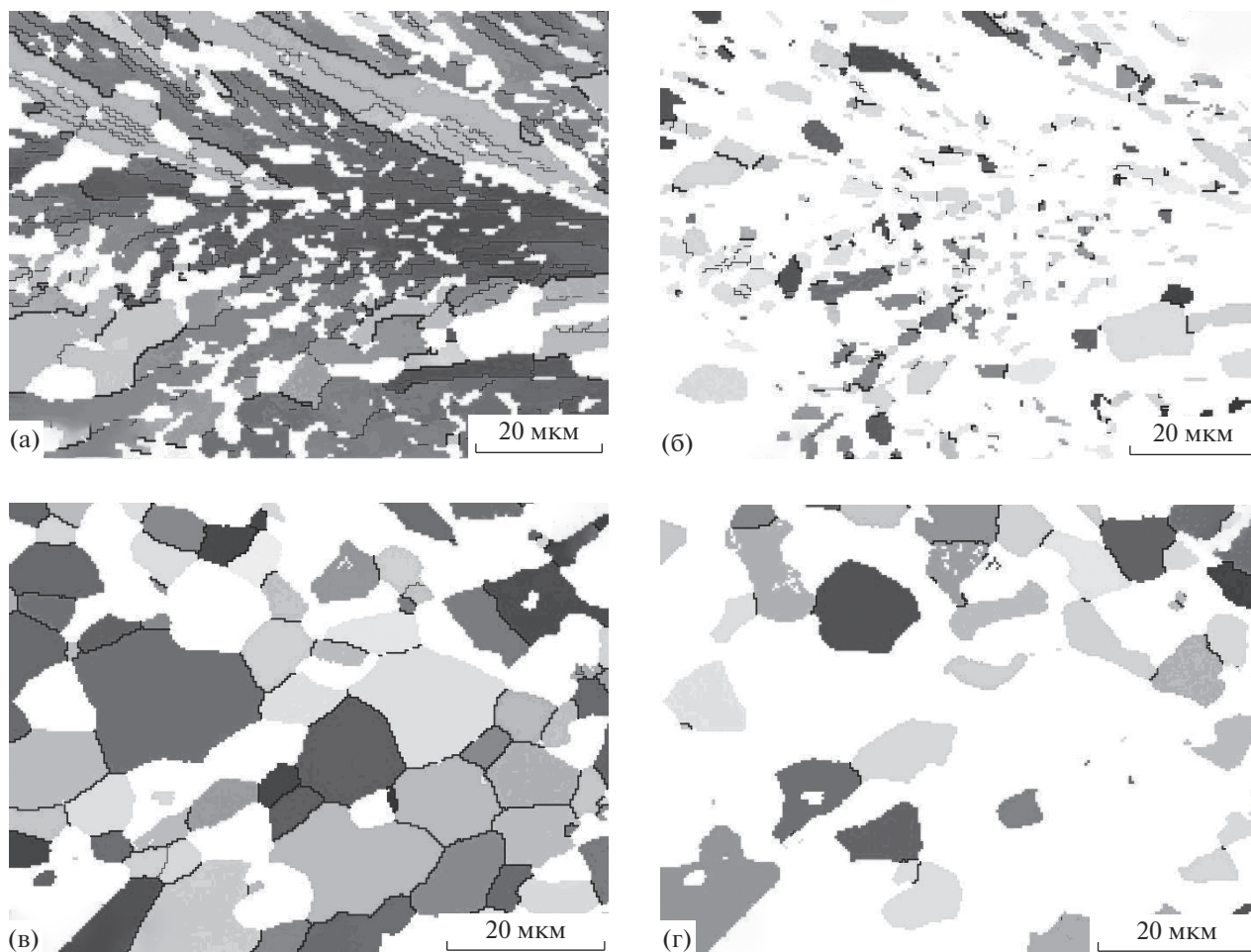
**Рис. 6.** Зеренная структура фольги сплава (SnIn)Bi₄ в слоях, прилегающих к поверхностям А (а) и (б) и В (в) и (г).

Таблица 3. Параметры зеренной структуры фольги сплава (SnIn)Bi₄

Параметры зеренной структуры	Слой вблизи поверхности А	Слой вблизи поверхности В
Объемная доля γ -фазы, V_γ	0.72	0.68
Объемная доля олова, V_{Sn}	0.28	0.32
Средняя хорда сечений зерен γ -фазы, d_γ , мкм	5.4	5.0
Средняя хорда сечений зерна олова, d_{Sn} , мкм	2.2	3.3
Удельная поверхность высокоугловых границ зерен γ -фазы, S_γ , мкм ⁻¹	0.08	0.12
Удельная поверхность высокоугловых границ зерен олова, S_{Sn} , мкм ⁻¹	0.038	0.032

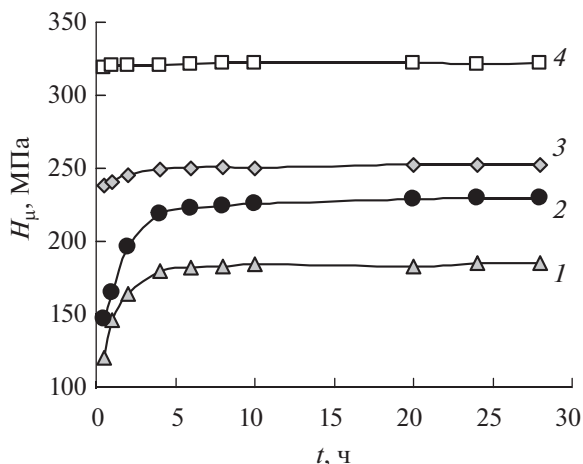
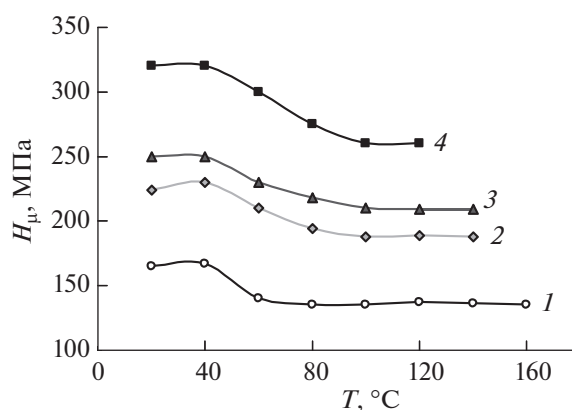
Таблица 4. Полюсные плотности дифракционных линий γ -фазы фольг сплавов (SnIn)Bi_x

Дифракционные линии	Концентрация висмута, ат. %			
	0	2	4	8
10 $\bar{1}1$	1.4	2.5	1.8	1.7
11 $\bar{2}0$	0.4	0.3	0.3	0.5
0002	2.3	2.0	2.9	2.4
11 $\bar{2}1$	0.4	0.6	0.4	0.4
20 $\bar{2}0$	1.8	0.6	0.9	0.6
10 $\bar{1}2$	0.4	0.6	0.4	0.8
20 $\bar{2}1$	0.3	0.3	0.3	0.5

Увеличение H_μ обусловлено тем, что в исследуемых легкоплавких сплавах границы зерен являются разупрочненными зонами [10]. Кроме того, при больших скоростях роста центров кристаллизации в области контакта соседних зерен образуются различные несовершенства (ступеньки, уступы, пустоты, несопряженные участки

границ зерен), понижающие прочностные свойства материала фольг. Пластическая деформация сплава, возникающая под алмазным индентором при измерении микротвердости, вызвана зернограницным проскальзыванием и сдвигами внутри зерен [11, 12]. В процессе старения при комнатной температуре в исследуемых сплавах активно протекают диффузионные процессы, способствующие улучшению структуры границ зерен и фаз. Это приводит к уменьшению вклада зернограницного проскальзывания в общую величину пластической деформации и росту прочностных свойств.

Аналогичные изменения H_μ наблюдались и в эвтектических сплавах систем Bi–Sn, Sn–In и Bi–In [13–15]. В фольге сплава (SnIn)Bi₈ образуется большое количество дисперсных частиц олова и ϵ -фазы, расположенных на границах γ -фазы и препятствующих их миграции, что не вызывает увеличения микротвердости при комнатной температуре. Способность фольги увеличивать свою твердость с течением времени может оказаться полезной, например, при изготовлении изделий сложной конфигурации.

**Рис. 7.** Зависимость микротвердости H_μ фольг сплавов (SnIn)Bi_x от времени выдержки t при комнатной температуре для фольг с различной концентрацией Bi: 1 – $x=0$; 2 – $x=2$; 3 – $x=4$; 4 – $x=8$ ат. %**Рис. 8.** Изменение микротвердости H_μ при изохронном отжиге фольг сплавов (SnIn)Bi_x, для фольг с различной концентрацией Bi: 1 – $x=0$; 2 – $x=2$; 3 – $x=4$; 4 – $x=8$ ат. %.

Фольги исследуемых сплавов, выдержанных в течение нескольких суток при комнатной температуре, подвергались изохронному отжигу. Кривые изменения микротвердости после изохронного отжига представлены на рис. 8. При нагреве выше 40°C наблюдается уменьшение микротвердости, что может быть связано с усилением диффузионных процессов, вызывающих изменение структуры зерен γ -фазы. Зерна становятся более пластичными и микротвердость фольги снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные высокоскоростным охлаждением из жидкой фазы тройные сплавы $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$, содержащие 2 и 4 ат. % Bi, состоят из твердых растворов висмута в γ -фазе и твердых растворов висмута и индия в олове. Тройной сплав $(\text{SnIn})\text{Bi}_8$ включает твердый раствор висмута в γ -фазе, твердый раствор висмута и индия в олове, а также ϵ -фазы. Фольги сплавов имеют микрокристаллическую структуру и слабовыраженные текстуры γ -фазы, состоящие в повышенных полюсных плотностях отражений от плоскостей (0001) и $(10\bar{1}0)$ для фольг, не содержащих Bi, и в повышенных полюсных плотностях отражений от (0001) и $(10\bar{1}1)$ при легировании висмутом. В твердом растворе Bi и In в олове наблюдается текстура (100). Микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов $(\text{SnIn})\text{Bi}_x$ с концентрацией висмута 0–4 ат. % ниже микротвердости сплавов, полученных в квазиравновесных условиях, однако она монотонно увеличивается со временем выдержки сплава при комнатной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смитлз К. Дж. Металлы. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
2. Shalaby R.M. // Materials Science & Engineering. A. 2013. V. 560. P. 86.
3. Song J.-M., Chang Y.-L., Liu T.-S. et al. // Materials Transactions. 2004. V. 45. № 3. P. 666.
4. Moon K.W., Boettinger W.J., Kattner U.R. et al. // J. Electronic. Materials. 2001. V. 30. P. 45.
5. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
6. Васильев В.А. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / Ред. Митина Б.С. М.: “СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ”, 1998. 400 с.
7. Ван Цзинцзе, Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие фольги индия. Минск: РИВШ, 2011. 172 с.
8. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
9. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1968. 488 с.
10. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
11. Бокштейн Б.С., Капецкий Ч.В., Швиндерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986. 224 с.
12. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975. 272 с.
13. Шепелевич В.Г., Гусакова О.В., Щербаченко Л.П. // Материалы, технологии, инструменты. 2012. Т. 17. № 4. С. 35.
14. Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П. // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 4. С. 52.
15. Shepelevich V.G., Scherbachenko L.P. // British Journal of Science. Education and Culture. 2015. V. 111. № 1(7). P. 863.

Structure and Microhardness of alloys $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ at %), Produced by Rapid Cooling

V. G. Shepelevich^{1, *}, S. V. Husakova¹, O. V. Gusakova^{2, **}

¹Belarusian State University, Minsk, 220030 Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, 220070 Belarus

*e-mail: Shepelevich@bsu.by

**e-mail: Ol.gusakova@gmail.com

The phase composition, microstructure, mechanical properties and stability of $(\text{Sn}_4\text{In})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0-8$ at %) alloys synthesized by rapid quenching from a melt technique at a cooling rate of up to 10^5 K/s were studied. Rapidly quenched foils of alloys $(\text{In}_4\text{Sn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 2$ and 4 at %) at bismuth concentration of up to 4 at % consist of solid solutions of bismuth in the γ -phase (Sn_4In) and tin, and the foil $(\text{InSn})\text{Bi}_8$ – from the solid solution of bismuth in the γ -phase and tin as well as the ϵ -phase (BiIn). During foil aging at room temperature, the sizes of ϵ phase inclusions increase due to the decomposition of supersaturated bismuth solid solutions in the γ phase (Sn_4In) and tin. The foils have a microcrystalline structure. A difference was found in the shape and size of grains on the side of the foil adjacent to the mold and the freely solidifying side. The texture of the γ -phase in foils depends on the concentration of bismuth. The alloying of the γ phase with bismuth leads to an increase in microhardness. Holding the foils $(\text{InSn})_{100-x}\text{Bi}_x$ ($x = 0, 2$ and 4 at %) at room temperature causes a monotonic increase in the microhardness.

Keywords: rapid solidification, low-melting alloys, phase, microcrystalline structure, texture, microhardness.