

УДК 669.872:539.216:539.4.015

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ «ИНДИЙ — ОЛОВО»

## THE PHASE COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF ALLOYS VISTASECURITY “INDIUM — TIN” SYSTEM

**В. Г. Шепелевич,**

профессор кафедры физики твердого тела БГУ, д-р физ.-мат. наук

**Ван Цзинцзе (КНР),**

доцент кафедры материаловедения Харбинского научно-технического университета (КНР)

**Л. П. Щербаченко,**

ст. преподаватель БрГТУ, аспирантка БГУ, магистр физики

**V. Shepelevich,**

Professor of status solidi chair of the BSU, doctor of physic-mathematic sciences

**Wang Tsintse (China),**

Associate professor of Harbin State Science-Technical University, candidate of physic-mathematic sciences

**L. Shcherbachenko,**

magistr of physics of BrSTU, post-graduate student of status solidi chair of the BSU

Дата поступления в редакцию — 09.11.2016 г.

Представлены результаты исследования фазового состава, микроструктуры и микротвердости быстрозатвердевших сплавов системы «индий — олово». Фольги сплавов  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз характеризуются однородным распределением компонентов. Быстрозатвердевшая эвтектика состоит из дисперсных выделений  $\gamma$ -фазы, расположенных в  $\beta$ -фазе. Быстрозатвердевший эвтектический сплав имеет микрокристаллическую структуру и текстуру (0001)  $\gamma$ -фазы и слабую текстуру (100)+(101)+(110)  $\beta$ -фазы. Микротвердость фольг монотонно возрастает при увеличении времени выдержки при комнатной температуре.

Results of investigation of phase composition, microstructure and microhardness of rapidly solidified indium-tin alloys are presented. Rapidly solidified of eutectic consisted from dispersive  $\gamma$ -phase particles placed in  $\beta$ -phase. Rapidly solidified eutectic has microcrystalline structure and texture (0001) of  $\gamma$ -phase and weak texture (100)+(101)+(110) of  $\beta$ -phase. Microhardness of foil is increased with rise of time during room temperature.

### Введение.

В последнее десятилетие активно ведутся исследования по созданию новых легкоплавких сплавов из-за вредного влияния свинца на здоровье человека и окружающую среду [1]. В качестве заменителя свинца используют такие элементы,

как висмут, индий, серебро [2–4], но их стоимость значительно выше стоимости свинца. Для понижения стоимости легкоплавких бессвинцовых сплавов целесообразно применять энерго- и ресурсосберегающие технологии, к которым относится и высокоскоростное затвердевание [5,

б)]. Однако при сверхвысоких скоростях охлаждения (выше  $10^5$  K/c) образуется структура, которая существенно отличается от структуры, формируемой при использовании традиционных технологий получения и обработки материалов [6]. Высокоскоростное затвердевание позволяет изготавливать сплавы в виде фольги толщиной в несколько десятков микрон, что расширяет области их применения, а также позволяет, например, автоматизировать процесс пайки [7]. В связи с этим получение фольг сплавов системы «индий — олово» высокоскоростным затвердеванием, исследование их фазового состава, распределение компонентов, микроструктуры и физических свойств имеет научное и прикладное значение.

**Методика эксперимента.**

Сплавы системы «индий — олово» изготовлены из компонентов, чистота которых выше 99,99 %. Капля расплава ~ 0,1–0,2 г инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность вращающегося медного цилиндра, где она растеклась тонким слоем и затвердела в виде фольги.

Толщина исследуемых фольг составляла 40–70 мкм. Скорость охлаждения расплава, согласно расчетам [6], не менее  $10^5$  K/c. Микроструктура быстрозатвердевших сплавов исследована с помощью растрового микроскопа LEO 1455 VP. Определение параметров микроструктуры осуществлялось методом случайных секущих [8] с относительной погрешностью 8 %. Рентгеноспектральный микроанализ сплавов проведен с использованием детектора фирмы Rontec. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре «ДРОН-3» в медном излучении. Текстура

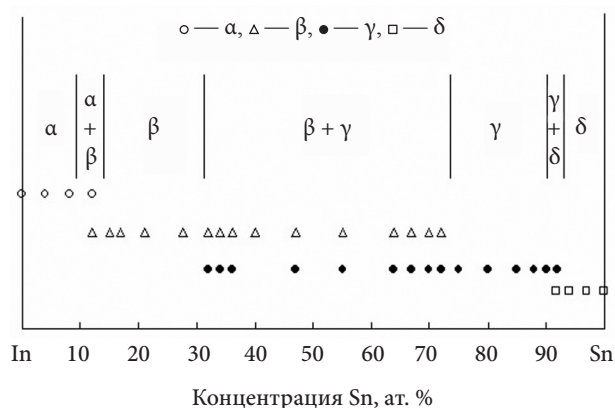


Рис. 1. Фазовый состав быстрозатвердевших сплавов системы «индий — олово» при комнатной температуре

фольг исследована с помощью «обратных» полюсных фигур. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитаны по методу Харисса [9]. Параметры кристаллической решетки  $\beta$ -фазы определены по положению дифракционных линий 301 и 104, а  $\gamma$ -фазы — 12 $\bar{3}$ 0 и 0009. Микротвердость фольг измерена на приборе ПМТ-3 с относительной погрешностью 4 %.

**Результаты исследования и их обсуждение.**

Изучение быстрозатвердевших сплавов индия, содержащих 1,0–10 ат. % Sn, выявило только дифракционные отражения твердых растворов олова в индии [10]. Дифракционные линии, обнаруженные при исследовании сплава In — 12 ат. % Sn, принадлежат твердому раствору олова в индии и  $\beta$ -фазе (рис. 1) [11, 12]. На свободной поверхности фольги сплава In — 12 ат. %

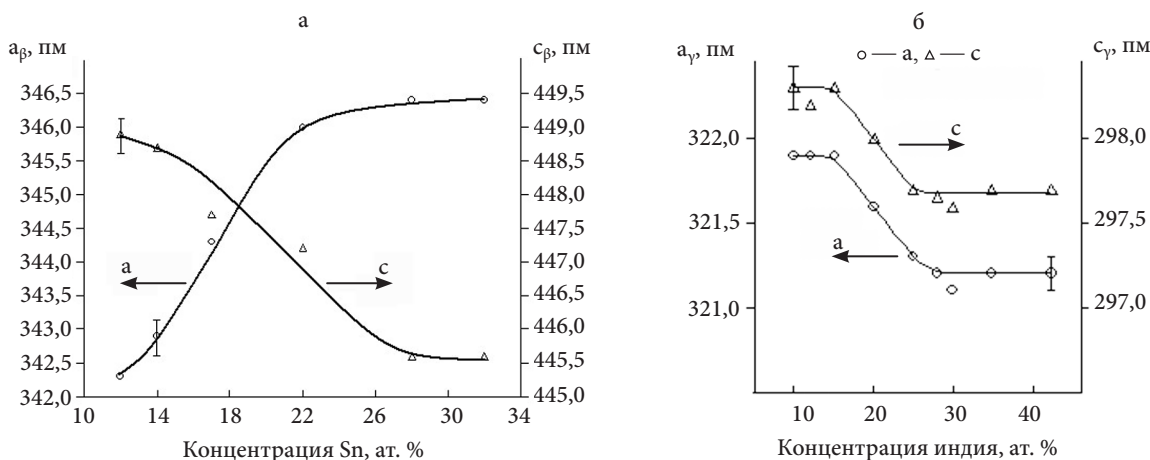


Рис. 2. Зависимость параметров кристаллических решеток  $\beta$ -фазы (а) и  $\gamma$ -фазы (б) от состава

Фазовый состав, отношение параметров кристаллических решеток  $c/a$  и объем элементарных ячеек  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз сплавов системы «индий — олово»

Концентр. олова, ат. %	Фазовый состав	Параметры $\beta$ -фазы		Параметры $\gamma$ -фазы	
		$c/a$	$V_{\text{эя}} \times 10^5, \text{нм}^3$	$c/a$	$V_{\text{эя}} \times 10^5, \text{нм}^3$
12	$\alpha+\beta$	1,311	5260	–	–
14	$\beta$	1,303	5276	–	–
17	$\beta$	1,300	5307	–	–
22	$\beta$	1,292	5366	–	–
32	$\beta+\gamma$	1,289	5366	–	–
34	$\beta+\gamma$	1,289	5359	–	–
40	$\beta+\gamma$	1,289	5359	0,927	7980
47	$\beta+\gamma$	1,289	5359	0,927	7980
55	$\beta+\gamma$	–	–	0,927	7985
64	$\beta+\gamma$	–	–	0,927	7985
72	$\beta+\gamma$	–	–	0,927	7980
75	$\gamma$	–	–	0,927	7985
80	$\gamma$	–	–	0,926	8008
85	$\gamma$	–	–	0,927	8036
88	$\gamma$	–	–	0,927	8031
90	$\gamma$	–	–	0,927	8036

Sn наблюдаются темные равноосные выделения твердого раствора индия, расположенные в  $\beta$ -фазе. Размер большинства частиц твердого раствора индия составляет  $\sim 0,3$  мкм, а расстояние между ними —  $\sim 1,5$  мкм.

Рентгеноструктурный анализ быстрозатвердевших фольг сплавов In — (14–28) ат. % выявил только дифракционные линии  $\beta$ -фазы. Она имеет объемную тетрагональную решетку, а ее элементарная ячейка содержит 2 атома. С увеличением концентрации олова параметры элементарной ячейки изменяются монотонно:  $a_\beta$  увеличивается,  $c_\beta$  уменьшается (рис. 2) [12].

Отношение  $c_\beta/a_\beta$  монотонно уменьшается, а объем элементарной ячейки  $V_{\text{эя}}$  увеличивается (табл. 1).

При затвердевании сплавов, содержащих 75–85 ат. % Sn, образуется  $\gamma$ -фаза. Она имеет простую гексагональную решетку с тремя атомами в элементарной ячейке [13]. С увеличением концентрации олова происходит увеличение параметров ее кристаллической решетки  $a_\gamma$  и  $c_\gamma$ , а также объема элементарной ячейки. Отношение  $a_\gamma/c_\gamma$  не зависит от состава. В быстрозатвердевших фольгах  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз наблюдается однородное распределение компонентов, что установлено рентгеноспектральным микроанализом. Последнее объясняется значительным переохлаждением жидкой

фазы, приводящим к бездиффузионной кристаллизации [5, 14], что имеет важное значение при изготовлении элементов электрических цепей противопожарных технических устройств. Однородность распределения компонентов в однофазных сплавах имеет практическое значение при изготовлении элементов электрических цепей в противопожарных технических устройствах.

Быстрозатвердевшие сплавы In — (32–72) ат. % Sn состоят из смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз (рис. 3). Параметры их кристаллических решеток при изменении концентрации олова в сплавах не изменяются. Это свидетельствует о том, что при изменении состава сплавов концентрации компонентов в обеих фазах остаются постоянными. Доля  $\beta$ -фазы уменьшается, а доля  $\gamma$ -фазы увеличивается с ростом концентрации олова в сплавах.

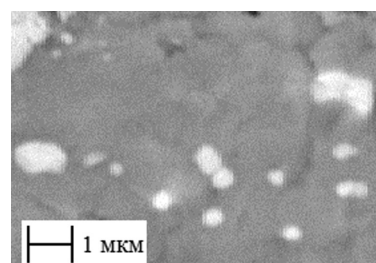


Рис. 3. Структура поперечного сечения фольги эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn

Быстрозатвердевшие сплавы In — (90–92) ат. % Sn состоят из  $\gamma$ -фазы и твердого раствора индия в олове ( $\delta$ -фаза). Сплавы In — Sn, содержащие менее 8 ат. % In, являются однофазными, то есть состоят из  $\delta$ -фазы (твердого раствора индия в олове). Параметр ее кристаллической решетки монотонно уменьшается с ростом концентрации индия.

Сопоставление результатов исследования с известными равновесными диаграммами состояния системы «индий — олово» показывает, что фазовый состав быстрозатвердевших сплавов при комнатной температуре соответствует равновесной диаграмме состояния, установленной Д. С. Эвансом и А. Принсом [15].

Важное прикладное значение имеет исследование быстрозатвердевших фольг эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn, который используется в качестве легкоплавкого припоя с температурой плавления. Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги эвтектического сплава представлена на рис. 3. Наблюдаются серая и белая области, что свидетельствует об образовании двухфазной структуры. Данные рентгеноспектрального микроанализа показали неоднородное распределение компонентов. С помощью рентгеноструктурных и рентгеноспектральных исследований установлено, что  $\beta$ -фазе ( $\text{In}_3\text{Sn}$ ) соответствует серая область, а  $\gamma$ -фазе ( $\text{InSn}_4$ ) — белая область [16–18].

Изучено распределение максимальных хорд случайных секущих на выделениях  $\gamma$ -фазы для

поперечного сечения фольги эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn. Максимальный размер выделений  $\gamma$ -фазы не превышает 4,4 мкм. Средний размер выделений составляет 1,3 мкм. Значения объемной доли  $\beta$ - и  $\gamma$ -фаз и удельной поверхности межфазных границ быстрозатвердевшей фольги сплава In — 47 ат. % Sn приведены в табл. 2. На поверхности А, прилегающей к кристаллизатору, и на противоположной поверхности В объемная доля фаз для  $\gamma$ -фазы составляет 15 %, для  $\beta$ -фазы — 85 %. Удельная поверхность межфазной границы на поверхности А в 2,5 раза больше, чем на противоположной стороне. Это объясняется укрупнением выделений  $\gamma$ -фазы по мере перемещения фронта кристаллизации [16, 17, 19].

Таблица 2

Параметры микроструктуры эвтектического сплава In-47 ат. % Sn

Параметр микроструктуры	Поверхность	
	А	В
$V_\gamma$	0,15	0,15
$V_\beta$	0,85	0,85
$S_{\text{МФ}}, \text{мкм}^{-1}$	0,34	0,13

Исследование зеренной структуры методом дифракции отраженных электронов позволяет определить выявить высокоугловые границы зерен и малоугловые границы в отдельных зернах.

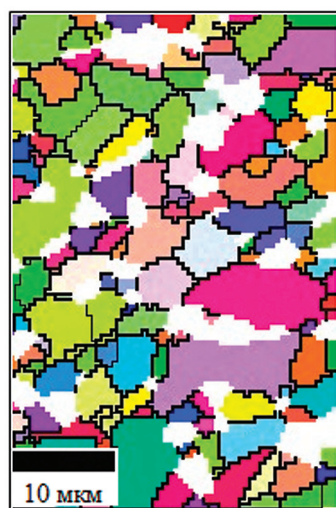


Рис. 4. Распределение интенсивностей линий компонентов при сканировании электронного пучка вдоль линии на поверхности фольги эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn

Изображение зеренной структуры на поверхности А быстрозатвердевшей фольги β- и γ-фаз эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn приведено на рис. 4. Зерна имеют преимущественно неравноосную форму. На этих же рисунках представлено изображение высокоугловых зеренных границ (черные жирные линии) и малоугловых границ (черные тонкие линии) для фольги сплава In — 47 ат. % Sn.

Средние размеры зерен в обеих фазах быстрозатвердевшего эвтектического сплава составляют несколько микрон, то есть зеренная структура является микрокристаллической. Значения удельной поверхности межзеренных границ β- и γ-фаз быстрозатвердевшей фольги In — 47 ат.% Sn представлено в табл. 3. Удельные поверхности высокоугловых границ (ВУГ) и малоугловых границ (МУГ) β-фазы больше, чем γ-фазы.

Таблица 3

Параметры микроструктуры быстрозатвердевшего эвтектического сплава In — 47 ат. % Sn

Удельная поверхность, мкм <sup>-1</sup>	Поверхность	
	А	В
$S_{\beta}^{ВУГ}$	0,57	0,37
$S_{\gamma}^{ВУГ}$	0,008	0,003
$S_{\beta}^{МУГ}$	0,04	0,02
$S_{\gamma}^{МУГ}$	0,003	0,002

Среди факторов, определяющих свойства материалов, большое значение имеет текстура. Наличие текстуры влияет на многие физические свойства (твёрдость, прочность, электросопротивление и др.) [10]. Распределение полюсных плотностей дифракционных отражений β- и γ-фазы для фольги представлено в табл. 4. В β-фазе формируется слабая размытая текстура (100)+(101)+(110), на которую приходится до 75 % объема фольги. Для γ-фазы максимальное значение полюсной плотности имеет дифракционное отражение 0002, что указывает на образование текстуры (0001). На долю данной ориентировки приходится до 30 % объема фольги. Указанные плоскости являются наиболее плотноупакованными, что и определяет преимущественный рост зерен, у которых соответствующие плоскости располагаются перпендикулярно направлению теплоотвода и поверхности фольги [17–19].

Таблица 4

Полюсные плотности дифракционных линий β- и γ-фазы фольги эвтектического сплава In-47 ат. % Sn

Дифракционные линии	β-фаза	Дифракционные линии	γ-фаза
002	0,6	10 $\bar{1}$ 1	0,9
102	0,0	11 $\bar{2}$ 0	0,8
200	1,7	0002	2,1
201	1,0	11 $\bar{2}$ 1	0,7
202	1,3	20 $\bar{2}$ 0	0,7
220	1,4	10 $\bar{1}$ 2	1,2
-	-	20 $\bar{2}$ 1	0,6

Исходные фольги исследуемого эвтектического сплава находятся в нестабильном состоянии. В процессе выдержки образцов при комнатной температуре в течение первых трех суток микротвёрдость монотонно возрастает и достигает насыщения. При этом значение микротвёрдости фольг увеличивается на 34 % и достигает значения  $H_{\mu} = 16$  МПа (рис. 5).

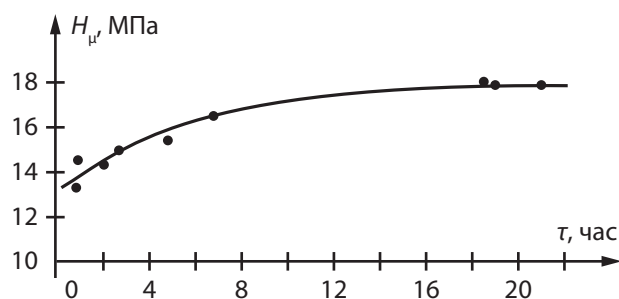


Рис. 5. Зависимость микротвёрдости от времени выдержки при комнатной температуре

Дальнейший отжиг при температуре 90 °С приводит к увеличению микротвёрдости фольг эвтектического сплава на 20 %. Наблюдаемые изменения можно объяснить активным протеканием процессов диффузии при комнатной температуре, величина которой составляет 0,75 температуры плавления эвтектики, равной 395 К. В этом случае границы зерен являются ослабленными зонами, что способствует проскальзыванию по границам зерен [20]. Диффузионные процессы вызывают улучшение структуры границ зерен и фаз, уменьшая тем самым

зернограничное проскальзывание, что приводит к увеличению микротвердости [21, 22].

### Выводы.

Фазовый состав быстрозатвердевших сплавов при комнатной температуре соответствует равновесной диаграмме состояния. Быстрозатвердевшие фольги сплава In — 47 ат. % Sn состоят из выделений  $\beta$ -фазы и  $\gamma$ -фазы. Максимальный размер выделений  $\gamma$ -фазы не превышает 4,4 мкм, а их средний размер равен 1,3 мкм. Фольги имеют микроструктурную зерненую структуру. В фольгах образуется текстура (0001)  $\gamma$ -фазы и слабая размытая текстура (100)+(101)+(110)  $\beta$ -фазы. Микротвердость фольг монотонно возрастает при увеличении времени выдержки при комнатной температуре до наступления стабилизации в течение 3 суток. Быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава могут быть использованы в качестве безопасного легкоплавкого припоя, а фольги однофазных сплавов — в качестве элементов электрических цепей противопожарных устройств.

### Литература:

1. Yeh C.-H., Chang L.-S., Straumal B. The grain boundary wetting in the Sn — 25 at. % In Alloys // Defect and Diffusion Forum. — 2006. — Vol. 258. — 260. — P. 491–496.
2. Андриященко, М. Бессвинцовая пайка. Альтернативные сплавы / М. Андриященко // Электроника: Наука, техника, бизнес. — 2004. — № 5. — С. 47–49.
3. Yeh Chien-Hsaan, Chang Li-Shin, Straumal Boris. Wetting Transition of Grain Boundaries in Tin-Rich Indium-Based Alloys and Its Influence on Electrical Properties // Materials Transactions. — 2010. — Vol. 51. — No. 9. — P. 1677–1682.
4. Ozga P., Swiatec Z., Michalec M., Onderka B., Bonarski J. Phase structure and texture of electrodeposited InSn alloys on copper Substrate // Archives of metallurgy and materials. — 2008. — Vol. 53. — Iss. 1. — P. 307–315.
5. Васильев, В. А. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / В. А. Васильев [и др.], под общей ред. Б. С. Митина. — М.: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1998. — 400 с.
6. Шепелевич, В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В. Г. Шепелевич. — Минск: БГУ, 2015. — 192 с.
7. Пашков, И. Н. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микроструктурной или аморфной структурой / И. Н. Пашков, М. В. Пикунов, С. А. Таволжанский, А. И. Пашков // *Металлург.* — 2010. — № 6. — С. 43–45.
8. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. — М.: *Металлургия*, 1976. — 272 с.
9. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. — М.: *Атомиздат*, 1977. — 488 с.
10. Вассерман, Г. Текстуры металлических материалов / Г. Вассерман, И. Гревен. — М.: *Металлургия*, 1969. — 654 с.
11. Kubiak, R. Crystallization? Decomposition and Superconductivity of  $\beta$ -In<sub>3</sub>Sn // *J. Less-Common Met.* — 1979. — Vol. 65. — No. 2. — P. 283–287.
12. Шепелевич, В. Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов системы In-Sn / В. Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // *Неорганические материалы.* — 2012. — Т. 48. — № 6. — С. 669–677.
13. Смитлз, К. Дж. *Металлы.* — М.: *Металлургия*, 1980. — 447 с.
14. Koukharenko, E., Frety, N., Shepelevich, V. G., Tedenac, J. C. Defect in Sb<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>Te foils // *J. of Alloys and Compounds.* — 1999. — Vol. 287. — P. 239–242.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. — Т. 3. — Кн. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: *Машиностроение*, 2001. — 872 с.
16. Щербаченко, Л. П. Микроструктура быстрозатвердевшего эвтектического сплава In-47 ат. % Sn. / Л. П. Щербаченко, В. Г. Шепелевич // *Технические науки: теоретические и прикладные аспекты: сб. статей Междунар. науч.-практ. конф., 16 июня 2014 г.* — Уфа: *Аэтерна*, 2014. — С. 60–63.
17. Shepelevich, V. G., Scherbachenko, L. P. The microstructure and microhardness of rapidly solidified foils of eutectic alloy In — 47 at. % Sn // *British Journal of Science. Education and Culture.* — 2015. — Vol. 111. — No. 1(7). — P. 863–869.
18. Ван Цзинцзе. Структура быстрозатвердевшей  $\beta$ -фазы системы «In — Sn» / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // *Вестн. Белорусского ун-та.* — Сер. 1. — 2010. — № 3. — С. 27–29.
19. Ван Цзинцзе. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей фольги  $\gamma$ -фазы системы «In — Sn» / Ван Цзинцзе, В. Г. Шепелевич // *Вестн. Белорусского ун-та.* — Сер. 1. — 2011. — № 1. — С. 22–24.
20. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. — М.: *Металлургия*, 1975. — 408 с.
21. Бокштейн, Б. С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах / Б. С. Бокштейн, Ч. В. Капецкий, Л. С. Швиндерман. — М.: *Металлургия*, 1986. — 224 с.
22. Грабский, М. В. Структурная сверхпластичность металлов / М. В. Грабский. — М.: *Металлургия*, 1975. — 272 с.