

Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Zn – Bi

О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич

Проведены исследования микроструктуры, зеренной структуры, текстуры и микротвердости тройных сплавов системы Sn – Zn – Bi, полученных при различных скоростях охлаждения. Установлено, что увеличение скорости охлаждения расплава приводит к измельчению зеренной структуры всех сплавов и уменьшению среднего размера включений. На основании сравнительного анализа результатов с литературными данными предложен механизм формирования микроструктуры как в быстрозатвердевших фольгах, так и в массивных образцах. В результате исследования процессов старения быстрозатвердевших фольг установлено, что коалесценция включений цинка и висмута контролируется диффузией по границам зерен.

Ключевые слова: бессвинцовая пайка, олово, быстрозатвердевшие фольги, старение, коалесценция, микротвердость.

Investigations of a microstructure, grain structure, texture and microhardness of triple alloys of system Sn – Zn – Bi obtained at various speeds of cooling has been carried out. It was established, that the increase of cooling rate of alloy leads to grain structure refinement of all alloys and to reduction of the inclusions average size. Mechanism of a microstructure formation both of rapidly-solidified foils, and of massive samples was offered on the basis of the comparative analysis of results with literary data. In result of investigation of rapidly-solidified foils ageing it was established, that coalescence of zinc and bismuth inclusions was governed by grain border diffusion.

Key words: lead free soldering, tin, rapidly-solidified foils, ageing, coalescence, microhardness.

Введение

Исследованию структуры и свойств тройных сплавов системы Sn – Zn – Bi уделяется в последнее время много внимания в связи с перспективностью их использования в качестве материалов для бессвинцовой пайки, поскольку сплавы системы Sn – Zn имеют наиболее близкую к точке плавления эвтектики Sn – Pb температуру плавления. Во избежание превращения β -олова в α -олово, а также для улучшения смачиваемости необходимо дополнительное легирование данных сплавов Bi, In [1, 2]. В настоящее время изучены структура и свойства сплавов Sn – Zn – Bi с различным соотношением компонент [3 – 5]. В работе [3] показано, что увеличение скорости охлаждения расплава от $18 \cdot 10^{-3}$ до 12 К/с приводит к более однородной структуре и улучшенным механическим свойствам. Однако в более поздних исследованиях [4, 5] обращено

внимание на то, что скорости охлаждения расплава, составляющие величину порядка 10 К/с, не обеспечивают достаточной однородности микроструктуры. В работе [6] проанализирован характер разрыва соединения меди со сплавом Sn – Zn – Bi и обнаружено, что присутствие крупных включений висмута ухудшает механические свойства.

С другой стороны, во многих работах, посвященных исследованию двойных сплавов на основе олова, установлено, что увеличение скорости охлаждения до $10^4 - 10^6$ К/с, достигаемой при использовании сверхбыстрой закалки из расплава, приводит к однородному распределению фаз, сильному измельчению структурных составляющих и оказывает положительное влияние на свойства сплавов. Как было показано в работах [7 – 9], этот метод обеспечивает повышение микротвердости сплавов олова с кадмием, висмутом и цинком в 2 – 3 раза. В работе представлены результаты исследования

микроструктуры и свойств тройных сплавов системы Sn – Zn – Bi, полученных при различных скоростях кристаллизации, а также изучено влияние процессов, протекающих при старении, на микроструктуру и свойства сплавов.

Методика эксперимента

Объекты исследования — сплавы Sn – X масс.% Zn – $(11 - X)$ масс.% Bi, где $X = 11, 9, 8, 5, 3$. Фольги получали при кристаллизации капли расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося с частотой 25 об./с медного цилиндра диаметром 20 см, что обеспечивало скорость охлаждения расплава порядка 10^6 К/с. Также для сравнения исследовали массивные образцы, полученные при скорости охлаждения порядка 10^2 К/с, характерной для затвердевания на воздухе в графитовой изложнице образцов толщиной 2 – 3 мм. Шлифы поперечного сечения фольг приготавливали на шлифовально-полировальной установке TegraPol 25 по методике фирмы Struers. Морфологию поверхности, состав фольг и распределение компонентов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа LEO1455VP с рентгеновским микроанализатором. Рентгеноструктурный анализ проводили на установке ДРОН 3. При изучении текстуры фольг методом обратных полюсных фигур использовали дифракционные линии 200, 101, 220, 211, 301 и 112 твердого раствора на основе олова. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывали по методу Харриса [10]. Микротвердость измеряли на ПМТ-3 при нагрузке 10 г.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлена микроструктура поперечного сечения быстрозатвердевших фольг (рис. 1а – г) и массивных образцов (рис. 1д, е) сплавов (далее в масс. %) Sn – X Zn – $(11 - X)$ Bi, где $X = 11, 9, 8, 5, 3$. Результаты исследования показали, что фольги сплавов Sn – 11 Zn, Sn – 8 Zn – 3 Bi, Sn – 9 Zn – 2 Bi характеризуются дисперсной структурой. В сплаве Sn – 11 Zn включения цинка глобулярной формы однородно распределены по фольге. Размер включений в зерне не превышает 100 нм, на границах зерен достигает 200 нм.

Массивные образцы, полученные при скорости охлаждения 10^2 К/с, имеют гораздо более неоднородную структуру, чем вышеописанные быстрозатвердевшие фольги (рис. 1д). Микроструктура массивных сплавов Sn – X Zn – $(11 - X)$ Bi, где $X = 0, 2, 3$, близких к эвтектическому составу, состоит из участков

двух типов: зерна эвтектики Sn – Zn с разорванными пластинами, а также участки, состоящие из фазы твердого раствора на основе олова, и крупных включений цинка на границах этих участков. В сплаве Sn – 8 Zn – 3 Bi области, не содержащие включений цинка, достигают в длину 180 мкм при толщине 5 мкм.

Результаты исследования микроструктуры массивных образцов околоэвтектического состава Sn – 11 Zn, Sn – 9 Zn – 2 Bi, Sn – 8 Zn – 3 Bi, согласуются с данными, полученными авторами работ [3, 5, 6] для тройных сплавов Sn – Zn – Bi при скорости охлаждения расплава 20 К/с. В работе [5] подробно описан механизм кристаллизации, согласно которому при таких скоростях затвердевание начинается с образования эвтектики, при этом избыточный по сравнению с растворимостью Bi оттесняется в жидкость. Завершается кристаллизация образованием участков пересыщенного твердого раствора висмута в β -фазе олова.

Таким образом, для рассмотренных сплавов околоэвтектического состава основное отличие микроструктуры фольг от микроструктуры массивных образцов состоит в измельчении включений фазы Zn и равномерном распределении включений, а также в отсутствии в фольгах включений висмута.

Обнаружена некоторая неоднородность микроструктуры по толщине фольг сплавов Sn – 9 Zn – 2 Bi и Sn – 8 Zn – 3 Bi. В слое, прилегающем к кристаллизатору, включения Zn однородно заполняют все зерна и располагаются в строчках, ориентированных в направлении теплоотвода (рис. 2а). Тогда как в позже затвердевающих слоях наблюдаются сферолитоподобные структуры, характеризующиеся тем, что рост эвтектических зерен начинается из общего центра (зародыша). Здесь строчки, состоящие из слегка вытянутых (пластинчатых) включений Zn, параллельны в пределах одного зерна и произвольно изменяют ориентацию от зерна к зерну (рис. 2б). У свободной затвердевающей стороны наблюдаются небольшие участки, в которых нет выделений цинка. На рис. 2 представлено распределение цинка и висмута вдоль линии сканирования (б и г) для фольг сплава Sn – 8 Zn – 3 Bi. Форма этих участков, не содержащих включений Zn, близка к равноосной, их размер увеличивается с уменьшением концентрации цинка, не превышая 1,5 мкм в Sn – 9 Zn – 2 Bi, и 4 мкм в сплаве Sn – 8 Zn – 3 Bi. Висмут однородно распределен в матрице олова.

Размер зерен в вышеописанных фольгах находится в пределах 4 – 6 мкм и практически не зависит от концентрации цинка и висмута.

Неоднородность микроструктуры по толщине обусловлена понижением скорости кристаллизации,

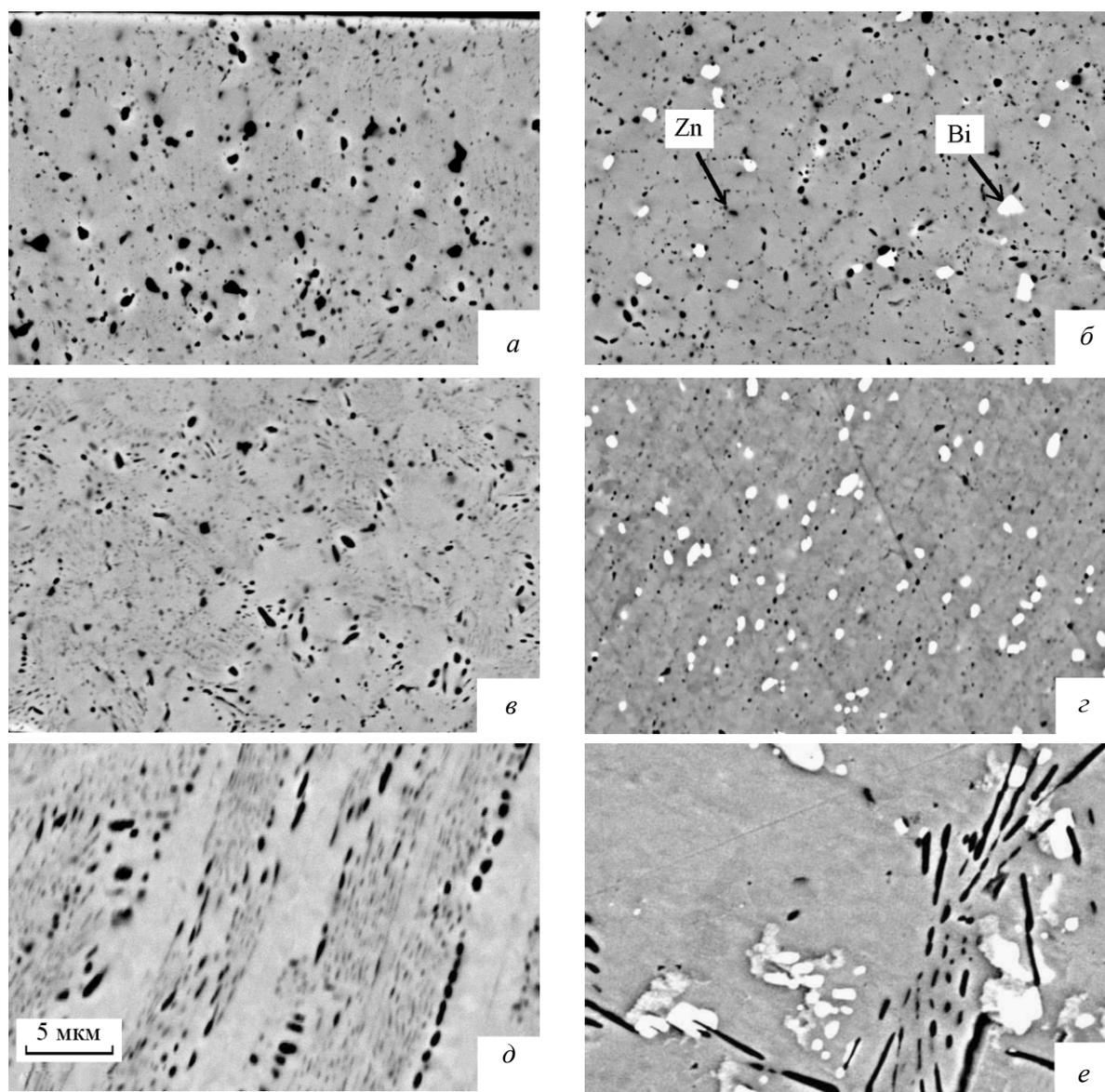


Рис. 1. Микроструктура сплавов Sn – Zn – Bi, полученных при разных скоростях охлаждения расплава. *a – e* – быстрозатвердевшие фольги, *ж – з* – массивные образцы. *a* – Sn – 9 Zn – 2 Bi, *б* – Sn – 5 Zn – 6 Bi, *в* – Sn – 8 Zn – 3 Bi, *з* – Sn – 3 Zn – 8 Bi, *д* – Sn – 8 Zn – 3 Bi, *е* – Sn – 3 Zn – 8 Bi.

вызванным рядом причин. Во-первых, из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации уменьшается переохлаждение на фронте кристаллизации. Во вторых, уменьшается интенсивность теплоотвода за счет того, что он осуществляется через слой олова, теплопроводность которого в шесть раз ниже, чем у меди [11], а также с образованием затвердевшего слоя у фольги ухудшаются условия теплопередачи. Уменьшение скорости перемещения границы раздела жидкость – твердое тело приводит к возможности отклонения от полной бездиффузионной кри-

сталлизации и образованию небольших участков, свободных от выделений Zn по механизму, сходному с вышеописанным для массивных образцов. Однако размеры таких участков и их количество на порядок меньше. Появление сферолитоподобных структур в верхнем слое фольг связано с тем, что из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации у границы раздела жидкой и твердой фаз температура оказывается выше, чем в более удаленных слоях расплава. В этом случае энергетически выгоднее становится образование зародышей в объеме жидкости.

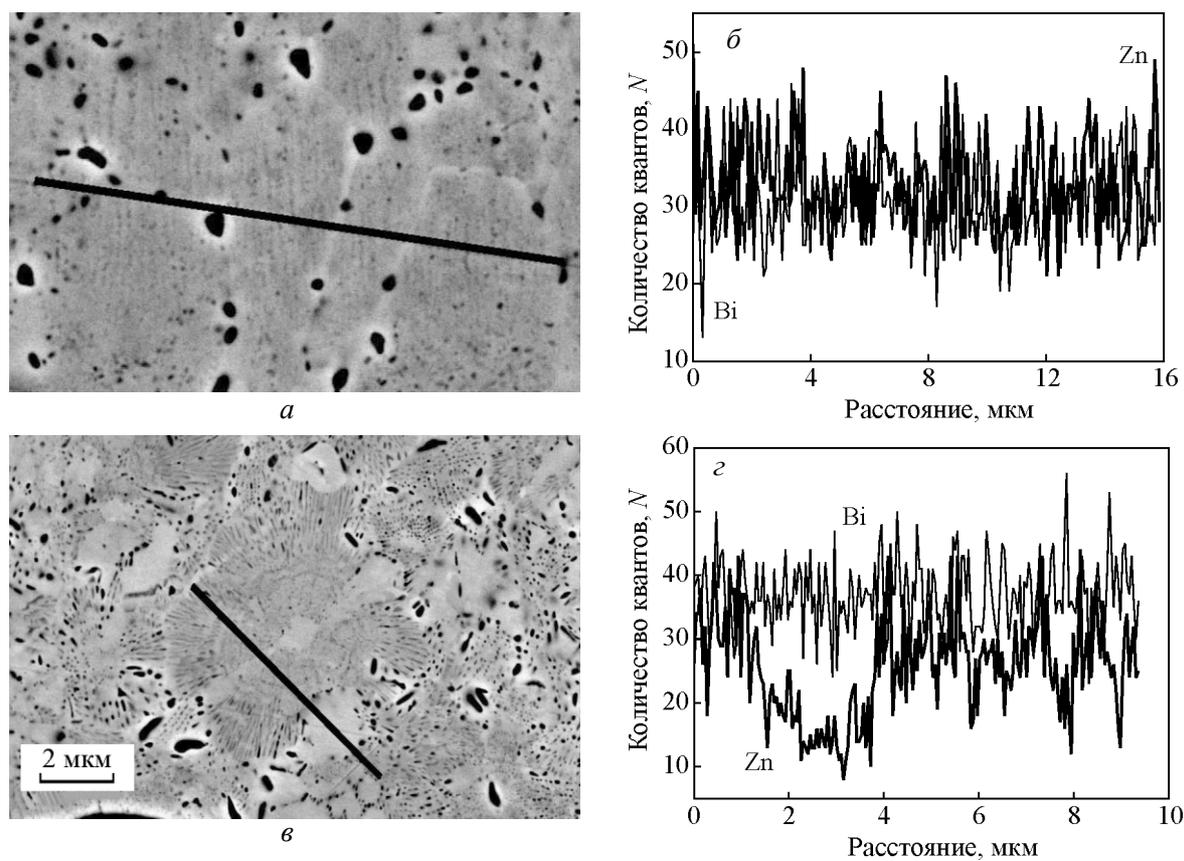


Рис. 2. Микроструктура фольги сплава Sn – 8 Zn – 3 Bi у стороны, прилегающей к кристаллизатору (а), у свободнозатвердевающей стороны (с) и распределения по линиям сканирования (б, д).

Расположение включений цинка в строчках параллельно направлению теплоотвода может быть связано с наличием преимущественной ориентировки зерен в этом слое. В таблице приведены результаты исследования текстуры быстрозатвердевших фольг. Для фольг всех составов наблюдается формирование текстуры типа (100). Однако у свободно затвердевающей стороны фольги (В) значения

полюсной плотности линии 200 немного ниже, чем у стороны, прилегающей к кристаллизатору (А). Преимущественный рост зерен, у которых плоскость (100) перпендикулярна направлению теплоотвода, обусловлен тем, что межплоскостное расстояние d_{100} является наибольшим. Понижение значений полюсной плотности дифракционной линии 200 у стороны В возможно связано как с образованием сферолитов, рост которых происходит во всех направлениях от центра кристаллизации, так и с уменьшением скорости кристаллизации.

Исследования сплавов Sn – 5 Zn – 6 Bi, Sn – 3 Zn – 8 Bi показали, что как в быстрозатвердевших фольгах, так и в массивных образцах Bi кроме включений Zn, присутствуют также и выделения Bi. Однако в фольге включения Bi более мелкие и однородно распределены по объему фольги. Форма включений Zn и Bi в фольге близка к глобулярной (рис. 1б, д). На рис. 3 приведены распределения включений Zn и Bi в фольге сплава Sn – 3 Zn – 8 Bi по размерным группам. Оба распределения характеризуются максимумом. Для выделений цинка максимум приходится на размерную группу 0,1 – 0,2 мкм,

Таблица

Полюсные плотности дифракционных линий олова фольг тройных сплавов

Состав, в масс. %		Дифракционные линии					
		200	101	220	211	301	112
Sn – 11 Zn	A	2,9	1,5	0,0	0,4	0,0	1,2
	B	1,4	1,0	1,0	1,0	0,7	0,9
Sn – 9 Zn – 2 Bi	A	3,9	0,5	0,9	0,5	0,1	0,1
	B	1,7	1,2	0,9	1,2	0,4	0,6
Sn – 8 Zn – 3 Bi	A	4,5	0,4	0,3	0,4	0,2	0,2
	B	1,5	1,0	0,9	1,0	0,8	0,8
Sn – 5 Zn – 9 Bi	A	5,0	0,4	0,2	0,2	0,1	0,1
	B	2,5	1,3	0,4	0,5	0,4	0,9
Sn – 3 Zn – 8 Bi	A	4,7	0,2	0,5	0,1	0,0	0,0
	B	2,0	1,4	0,3	0,6	0,6	1,1

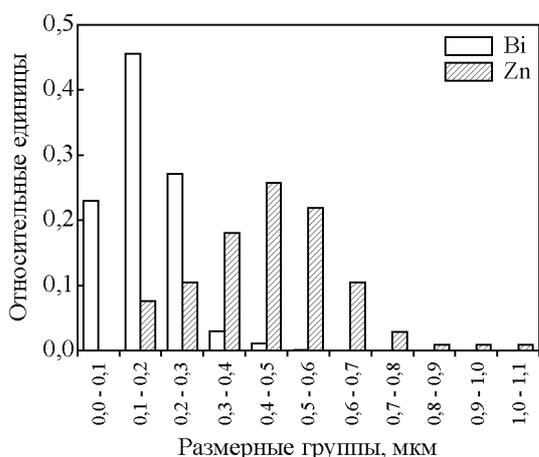


Рис. 3. Распределения размера включений Zn и Bi по размерным группам для сплава Sn – 3 Zn – 8 Bi через 3 суток после изготовления фольг.

для выделений висмута — на 0,4 – 0,5 мкм, а их средний размер составляет 0,16 и 0,48 мкм, соответственно. В массивах Sn – 5 Zn – 6 Bi, Sn – 3 Zn – 8 Bi основной объем образца занимают участки фазы твердого раствора Bi и Zn в олове. По границам этих участков локализованы пластинчатые включения Zn

и крупные, достигающие 4 мкм, глобулярные включения Bi (рис. 1e). Отличие микроstructures фольг от микроstructures массивных образцов обусловлено тем, что микроstructure фольг формируется в результате распада пересыщенного твердого раствора, а микроstructure массивных образцов образуется при квазиравновесной кристаллизации, в результате которой оттеснение избыточной примеси к границам зерен происходит в процессе кристаллизации.

В быстрозатвердевших фольгах сплавов Sn – 5 Zn – 6 Bi, Sn – 3 Zn – 8 Bi также наблюдается особенность расположения включений цинка в различных слоях фольги. В слое фольги, прилегающем к кристаллизатору, включения цинка равномерно располагаются как в объеме зерен, так и по их границам. В среднем слое включения Zn располагаются в строчках, а в слое у свободно затвердевающей стороны они в большей степени локализируются по границам мелких зерен. Такая микроstructure характерна для быстрозатвердевших фольг двухкомпонентных сплавов на основе олова с невысокой степенью легирования [12], и связана с изменением формы поверхности границы раздела жидкость – твердое тело от плоской к ячеисто-

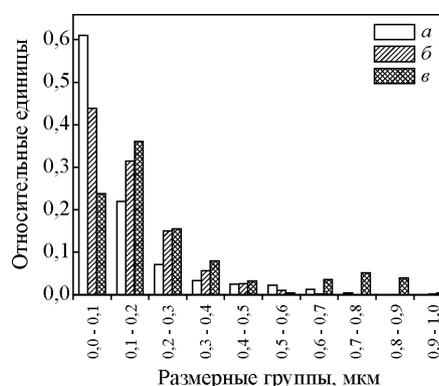
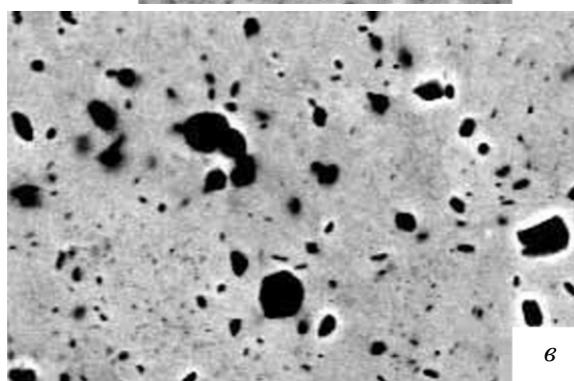
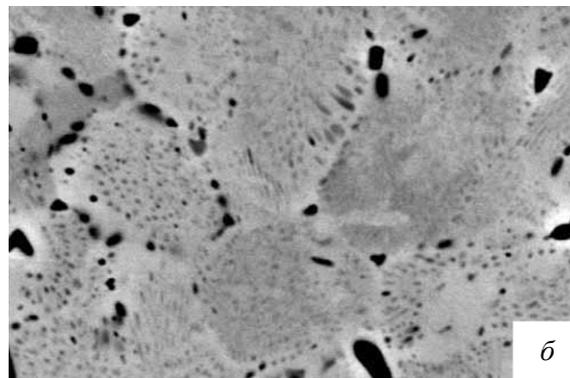
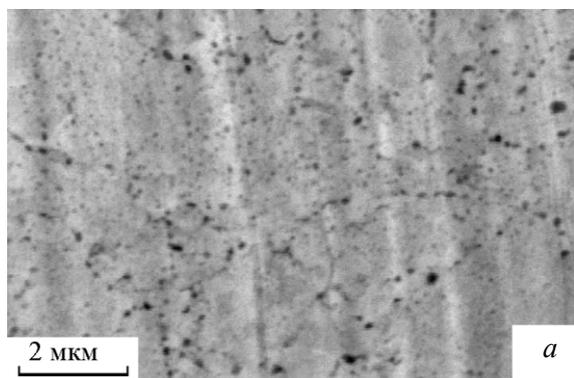


Рис. 4. Микрофотографии фольг сплава Sn – 8 Zn – 3 Bi и распределения среднего размера включений по размерным группам через 3 (а) , 11 (б) , 55 суток (в) после их изготовления

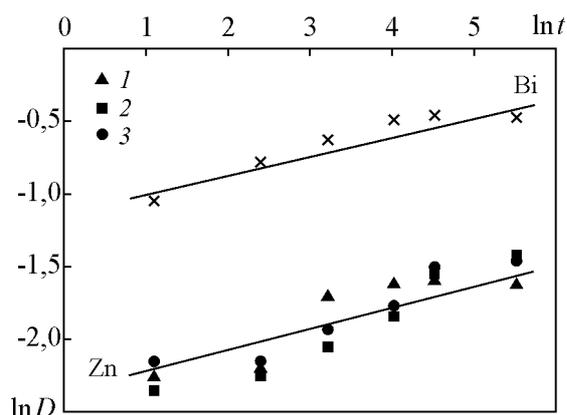


Рис. 5. Зависимость среднего размера включений висмута и цинка от времени после приготовления фольги для сплавов Sn – 8 Zn – 3 Bi (1), Sn – 5 Zn – 6 Bi (2), Sn – 3 Zn – 8 Bi (3) в логарифмическом масштабе.

дендритной, вызванным уменьшением скорости кристаллизации в процессе затвердевания [13].

Поскольку комнатная температура для низкоплавких сплавов Sn – Zn – Bi выше половины температуры плавления, то исследование процессов старения в них является весьма актуальным.

Установлено, что в процессе старения рост включений осуществляется в первую очередь за счет диффузии по границам зерен, что иллюстрируется представленным на рис. 4 изображением микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Sn – 8 Zn – 3 Bi через 3, 11 и 55 суток после её изготовления. Появление второго максимума в распределении частиц по размерным группам при старении свидетельствует о преимущественном росте отдельных включений, то есть средний размер выделений цинка внутри зерна не изменяется, а на границах включения увеличиваются.

Оценки показывают, что зависимость среднего размера включений D от времени старения t выражается степенной функцией $D \sim t^{0,2}$ (рис. 5). Такая скорость роста частиц характерна для стадии коалесценции в стареющих сплавах, в том случае, когда увеличение размера частиц определяется диффузией примеси по границам зерен. В этом случае рост частиц описывается уравнением Кирхнера [14], в котором зависимость D от t выражается степенной функцией с показателем степени, равным одной четвертой. Рост выделений за счет диффузии атомов примеси по границам зерен характерен для сплавов с мелким зерном при низких температурах, что и реализуется в быстрозатвердевших фольгах сплавов Sn – Zn – Bi при старении.

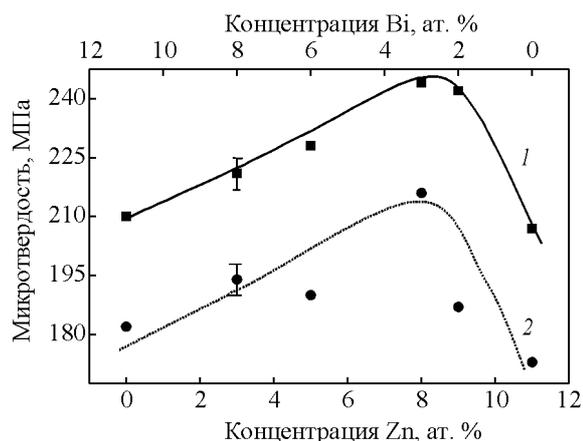


Рис. 6. Зависимость микротвердости быстрозатвердевших фольг (1) и массивных образцов (2) от состава сплава.

Результаты исследования микротвердости фольг сплавов Sn – X Zn – (11 – X) Bi, где $X=11, 9, 8, 5, 3$, приведены на рис. 6. Обнаружено, что добавление висмута и цинка приводит к повышению микротвердости по сравнению с чистым оловом ($H_{\mu} = 100$ МПа) как для массивных образцов, так и для быстрозатвердевших фольг. Для тройных сплавов микротвердость фольг превышает микротвердость массивных сплавов в 1,2 раза. Зависимости микротвердости от состава фольг и массивных образцов имеют максимумы при концентрации 8 масс. % Zn и 3 масс. % Bi. С ростом концентрации Bi до 3 масс. % происходит увеличение микротвердости как фольг, так и массивных образцов, что может быть вызвано повышением концентрации висмута в твердом растворе. Понижение микротвердости с увеличением концентрации висмута и уменьшением концентрации цинка в сплаве может быть связано с уменьшением количества мелких, упрочняющих включений цинка, тогда как появление крупных включений висмута мало влияет на микротвердость, что и приводит к разупрочнению как для фольг, так и для массивных образцов.

Выводы

В ходе исследований обнаружено, что фольги сплавов системы Sn – Zn – Bi, полученные методом сверхбыстрой закалки из расплава, имеют дисперсную структуру. Размер зерен в быстрозатвердевших фольгах находится в пределах 4–6 мкм и практически не зависит от концентрации цинка и висмута. Для фольг всех составов наблюдается формирование

текстуры типа (100) у обеих сторон фольги. В основном объеме свежеприготовленных фольг размер включений цинка не превышает 100 нм. Во всех фольгах обнаружена неоднородность микроструктуры по толщине, обусловленная понижением скорости кристаллизации в процессе затвердевания. Исследования процессов старения показали, что коалесценция контролируется диффузией по границам зерен. Максимальное значение микротвердости фольг и массивных образцов наблюдается для сплава Sn – 8 Zn – 3 Bi.

Литература

1. Андрищенко М. Бессвинцовая пайка. Альтернативные сплавы. Электроника; Наука, Техника, Бизнес. 2004, № 5, с. 47 – 49.
2. Зенин В., Рягузов А., Бойко В., и др. Приборы и покрытия для бессвинцовой пайки изделий микроэлектроники. Технологии в электронной промышленности. 2005, № 5, с. 46 – 51.
3. Young-Sun Kim, Keun-Soo Kim, Chi-Won Hwang, Katsuaki Suganuma, Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn – Zn – Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, no. 352, p. 237 – 245.
4. Jian Zhou, Yangshan Sun, Feng Xue. Properties of low melting point Sn-Zn-Bi solders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, no. 397, p. 260 – 264.
5. Jeun-Ming Song, Truan-Sheng Lui, Yea-Luen Chang, Li-Hui Chen. Compositional effects on the microstructure and vibration fracture of Sn – Zn – Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, no. 403, p. 191 – 196.
6. Jeun-Ming Song, Zong-Mou Wu. Variable eutectic temperature caused by inhomogeneous solute distribution in Sn – Zn system. *Scripta materialia*. 2006, no. 54, p. 1479 – 1483.
7. Шепелевич В.Г., Гусакова О.В. Структура и механические свойства быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Cd. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006, № 12, с. 1 – 5.
8. Шепелевич В.Г., Гусакова О.В. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы Sn – Zn. Неорганические материалы. 2008, т. 44, № 4, с. 560 – 565.
9. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Bi. Известия РАН. Серия физическая. 2008, № 11, т. 72, с. 1588 – 1590.
10. Вассерман Т., Гревен Н. Текстуры металлических материалов. Под ред. М. М. Бородкиной. М.: Металлургия. 1969, 654 с.
11. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976, 1008 с.
12. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Влияние скорости охлаждения расплава на микроструктуру сплавов Sn – Bi. Материалы международной научно-технической конференции “Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безопасные технологии”. Минск, 19 – 20 ноября 2008, с. 195 – 198.
13. Галенко П.К. Модель высокоскоростного затвердевания как проблема неравновесных фазовых переходов. Вестник Удмурдского университета. Физика, 2005, вып. 4, с. 61 – 98.
14. Мартин Дж., Доэрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. М.: Атомиздат, 1978, 278 с.

Гусакова Ольга Вадимовна — Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь), аспирантка. Специализируется в области физики конденсированного состояния. E-mail: olvadgus@mail.ru.

Шепелевич Василий Григорьевич — Белорусский государственный университет (г. Минск, Республика Беларусь), доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: shepelevich@bsu.by.