

СТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ «ИНДИЙ – ОЛОВО», ЛЕГИРОВАННОЙ ВИСМУТОМ И СУРЬМОЙ

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ¹

¹Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Республика Беларусь

Представлены результаты исследования структуры и микротвердости быстрозатвердевшей эвтектики системы «индий – олово» и ее сплавов с висмутом и сурьмой. Легирование двойной эвтектики системы «индий – олово» висмутом до 4 ат. % приводит к образованию твердых растворов висмута в β - и γ -фазах. Тройные сплавы $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ состоят из β - и γ -фаз и дисперсных частиц антимонида индия. В быстрозатвердевших сплавах $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ образуется микрокристаллическая структура и формируется текстура (101) β -фазы и двойная текстура (0001)+(10 $\bar{1}$ 0) γ -фазы. Увеличение микротвердости двойной эвтектики при легировании висмутом обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а при легировании сурьмой – дисперсионным механизмом упрочнения.

Ключевые слова: эвтектика; индий; олово; висмут; сурьма; высокоскоростное затвердевание; фаза; текстура; микротвердость.

THE STRUCTURE AND MICROHARDNESS OF THE RAPIDLY SOLIDIFIED INDIUM – TIN EUTECTIC DOPED WITH BISMUTH AND ANTIMONY

V. G. SHEPELEVICH^a

^aBelarusian State University, Nezavisimosti avenue, 4, 220030, Minsk, Republic of Belarus

The results obtained during investigations into the structure and microhardness of the rapidly solidified indium – tin eutectic and its alloys with bismuth and antimony are given. Doping of the binary eutectic indium – tin with bismuth up to 4 at. % leads to the formation of solid solutions of bismuth in β - and γ -phases. Ternary alloys $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ consist of β - and γ -phases and also of the dispersive particles of indium antimonide. In foils of $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ and $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ alloys the microcrystalline structure is formed, with the texture (101) in β -phase and binary texture (0001)+(10 $\bar{1}$ 0) in γ -phase. Increase in microhardness of the binary eutectic in the case of bismuth doping is associated with a solid-solution mechanism of strengthening, but in the case of antimony doping – with a dispersive mechanism.

Key words: eutectic; indium; tin; antimony; bismuth; rapid solidification; phase; texture; microhardness.

Ограничения на использование в ряде отраслей промышленности легкоплавких сплавов, в состав которых входят экологически опасные для человека и окружающей среды металлы (например, ртуть, свинец, кадмий и др.), в последние годы обусловили рост числа научных проектов, связанных с исследованием новых материалов, не содержащих вышеуказанных элементов. К заменителям опасных

Образец цитирования:

Шепелевич В. Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей эвтектики системы «индий – олово», легированной висмутом и сурьмой // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2016. № 1. С. 20–25.

For citation:

Shepelevich V. G. The structure and microhardness of the rapidly solidified indium – tin eutectic doped with bismuth and antimony. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2016. No. 1. P. 20–25 (in Russ.).

Автор:

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

Author:

Vasili Shepelevich, doctor habilitatus of physics and mathematics; professor at the department of solid state physics, school of physics.
shepelevich.vg@mail.ru

элементов относятся серебро, индий, олово [1–3]. Однако из-за более высокой стоимости последних по сравнению со свинцом целесообразно получать легкоплавкие сплавы с помощью энерго- и ресурсосберегающих технологий, к которым относится высокоскоростное затвердевание [4–6]. Но при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава формируется структура, значительно отличающаяся от получаемой при использовании традиционных методов синтеза и термообработки. Возможны существенное измельчение зерен, образование текстуры и метастабильных фаз, изменение процесса кристаллизации [4–8]. К легкоплавким сплавам относится эвтектика In – 47 ат. % Sn, имеющая температуру плавления 119 °С [9], которая является пластичным сплавом с невысокими прочностными характеристиками [10]. Для упрочнения металлов используется легирование. В связи с этим очень актуально исследование быстрозатвердевших сплавов на основе эвтектики In – 47 ат. % Sn, дополнительно легированной висмутом и сурьмой с целью изменения их структуры и механических свойств.

Для изготовления эвтектики In – 47 ат. % Sn и тройных сплавов (In – 47 ат. % Sn) – x ат. % Bi и (In – 47 ат. % Sn) – x ат. % Sb (в дальнейшем сплавы обозначены (In – Sn), (In – Sn)_{100–x} – Bi_x и (In – Sn)_{100–x} – Sb_x соответственно) использовались компоненты, чистота которых не ниже 99,999 %. Концентрация висмута и сурьмы составляла 1, 2 и 4 ат. %. Сплавы изготавливались сплавлением компонентов в кварцевых ампулах. Кусочек сплава массой ~0,1 г, взятый из средней части слитка, расплавлялся и выплескивался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. Капля растекалась по поверхности цилиндра тонким слоем и затвердевала в виде фольги длиной до 100 мм и шириной до 10 мм. Для исследования использована фольга толщиной 30–70 мкм. Скорость охлаждения жидкой фазы, как показал расчет [6], находилась в пределах 10⁵–10⁶ К/с. Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении. Текстура изучалась методом обратных полюсных фигур. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались по методу Харриса [11]. Микроструктура исследовалась с помощью электронного микроскопа Leo 1455VP. Обработка изображения микроструктуры осуществлена методом случайных секущих [12]. С помощью рентгеноспектрального микроанализа исследовано распределение компонентов в быстрозатвердевшей фольге. Микротвердость (H_{μ}) фольги исследуемых сплавов измерена на приборе ПМТ-3 с относительной погрешностью измерения 4 %.

Быстрозатвердевшая фольга эвтектического сплава (In – Sn) состоит из β -фазы (In₃Sn) и γ -фазы (InSn₄) [13]. Легирование эвтектики (In – Sn) висмутом до 4 ат. % не приводит к появлению новых фаз, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Растровая электронная микроскопия быстрозатвердевшей фольги сплавов (In – Sn)_{100–x} – Bi_x выявила только выделения β - и γ -фаз. На рис. 1 представлено распределение индия (1), олова (2) и висмута (3) вдоль линии сканирования по поверхности фольги сплава (In – Sn)₉₆ – Bi₄, полученное рентгеноспектральным микроанализом. Наблюдается неоднородное распределение индия и олова. Обогащенные индием темные области соответствуют β -фазе, а обогащенные оловом светлые области – γ -фазе. Атомы висмута присутствуют в обеих фазах.

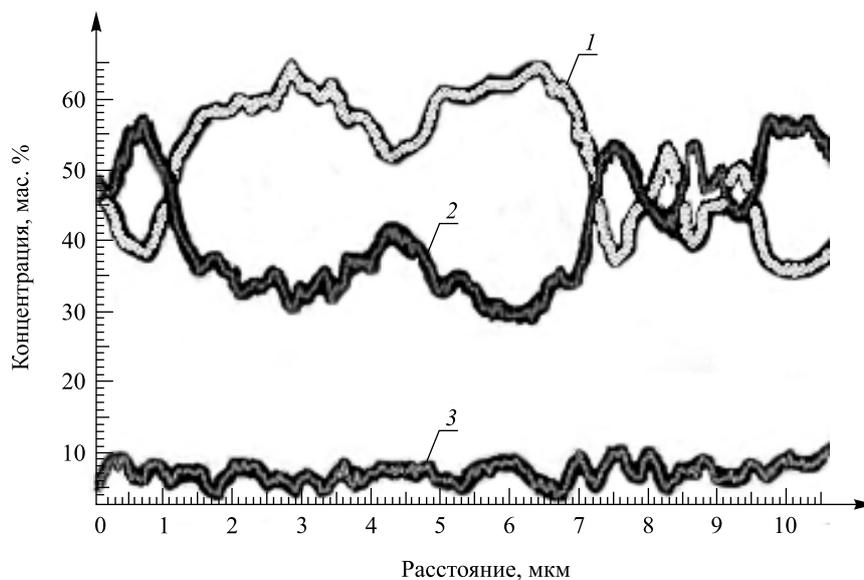


Рис. 1. Распределение индия (1), олова (2) и висмута (3) вдоль линии сканирования по поверхности фольги (In – Sn)₉₆ – Bi₄

Межплоскостные расстояния d_{220} β -фазы и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы монотонно возрастают с увеличением концентрации висмута (рис. 2), что вызвано различием металлических радиусов атомов висмута ($R_{\text{Bi}} = 0,182$ нм), индия ($R_{\text{In}} = 0,152$ нм) и олова ($R_{\text{Sn}} = 0,153$ нм) [14] и свидетельствует об образовании твердых растворов висмута в β - и γ -фазах.

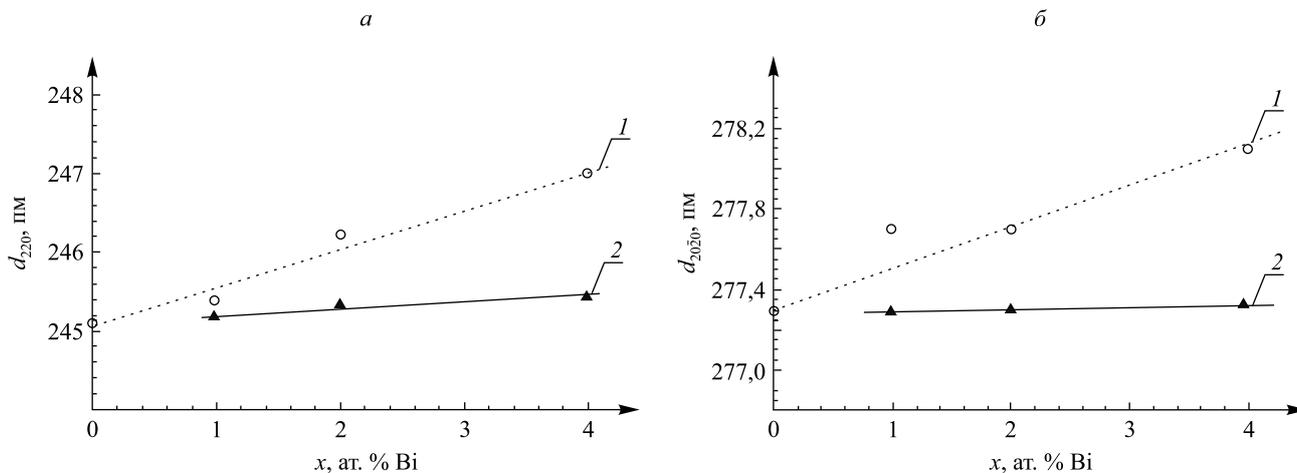


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний d_{220} β -фазы (а) и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы (б) в быстрозатвердевших сплавах $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ (1) и $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ (2)

Рентгеноструктурные исследования быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ выявили дополнительные отражения, не принадлежащие β - и γ -фазам. Установлено [15], что они являются отражениями 111, 220, 311 антимонида индия (InSb). Изображение микроструктуры быстрозатвердевшей фольги сплава $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$ приведено на рис. 3. Черные фрагменты соответствуют выделениям InSb. Размер частиц антимонида индия находится в пределах 0,1–0,3 мкм, расстояние между ними 0,5–1,0 мкм. Объемная доля InSb в сплаве $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$ достигает 8 %, а удельная поверхность межфазной границы между частицами антимонида индия и матрицей, состоящей из β - и γ -фаз, равна 3 мкм⁻¹. Межплоскостные расстояния d_{220} β -фазы и $d_{20\bar{2}0}$ γ -фазы не зависят от концентрации сурьмы в сплавах $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$, что свидетельствует о незначительной ее растворимости в β - и γ -фазах.

Быстрозатвердевшая фольга эвтектики, дополнительно легированной висмутом и сурьмой, имеет микрокристаллическую структуру и преимущественную ориентировку зерен. В табл. 1 и 2 приведены полюсные плотности дифракционных линий β - и γ -фаз быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Bi}_4$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$.

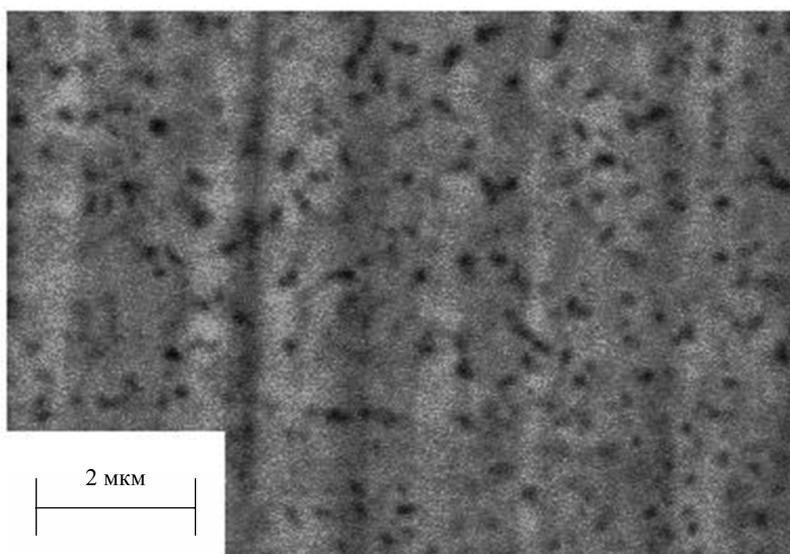


Рис. 3. Микроструктура быстрозатвердевшего сплава $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$

Таблица 1

**Полюсные плотности дифракционных линий β -фазы
быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Bi}_4$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$**

Дифракционные линии	$(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Bi}_4$	$(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$
002	0,4	1,2
102	0,2	0,4
200	0,8	0,5
201	0,7	0,5
202	2,9	2,4
220	1,1	0,9

Таблица 2

**Полюсные плотности дифракционных линий γ -фазы
быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Bi}_4$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$**

Дифракционные линии	$(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Bi}_4$	$(\text{In} - \text{Sn})_{96} - \text{Sb}_4$
$10\bar{1}1$	1,0	0,8
$11\bar{2}0$	0,0	0,2
0002	1,7	1,5
$11\bar{2}1$	0,8	0,4
$20\bar{2}0$	3,1	3,4
$10\bar{1}2$	0,3	0,4
$20\bar{2}1$	0,2	0,5

Наибольшим значением полюсной плотности характеризуются дифракционные линии 202 β -фазы и 0002 и $20\bar{2}0$ γ -фазы. Образование текстуры (101) в β -фазе наблюдалось ранее в быстрозатвердевшей фольге эвтектического сплава (In – Sn) и обусловлено наибольшим межплоскостным расстоянием d_{101} [16]. γ -Фаза быстрозатвердевших сплавов, содержащих висмут и сурьму, имеет двойную текстуру (0001) + $(10\bar{1}0)$. В γ -фазе базисная плоскость (0001) и пирамидальные плоскости $\{10\bar{1}0\}$ имеют максимальные межплоскостные расстояния, что и обуславливает формирование двойной текстуры (0001) и $\{10\bar{1}0\}$ [17]. Аналогичные закономерности формирования текстур наблюдались в быстрозатвердевших сплавах алюминия, индия, цинка и свинца [7, 18–20].

Графики зависимостей микротвердости быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ от концентрации висмута и сурьмы представлены на рис. 4. Введение в двойную эвтектику (In – Sn) до 4 ат. % висмута и сурьмы приводит к увеличению микротвердости на 30 и 60 % соответственно. Монотонное повышение микротвердости при легировании эвтектики висмутом обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а при легировании сурьмой – дисперсионным механизмом [21, 22].

Таким образом, легирование двойной эвтектики системы «индий – олово» висмутом до 4 ат. % приводит к образованию твердых растворов висмута в β - и γ -фазах. Тройные сплавы $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ состоят из β - и γ -фаз и дисперсных частиц антимонида индия. В быстрозатвердевших сплавах $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ и $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ образуется микрокристаллическая структура и формируются

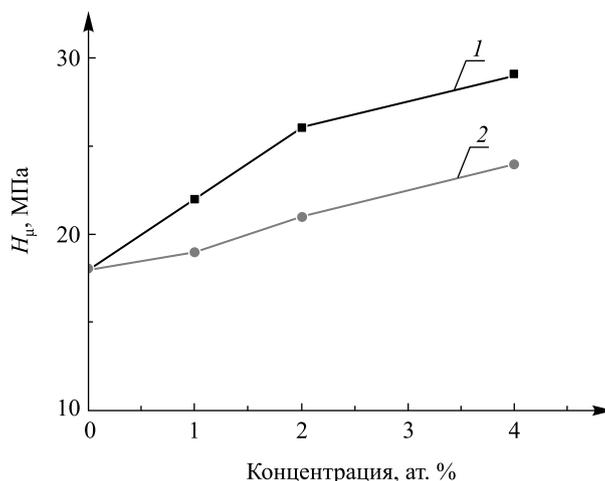


Рис. 4. Зависимость микротвердости (H_{μ}) быстрозатвердевших сплавов $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Bi}_x$ (1) и $(\text{In} - \text{Sn})_{100-x} - \text{Sb}_x$ (2) от состава

текстура (101) β -фазы и двойная текстура $(0001) + (10\bar{1}0)$ γ -фазы. Увеличение микротвердости двойной эвтектики при легировании висмутом обусловлено действием твердорастворного механизма упрочнения, а при легировании сурьмой – дисперсионным механизмом упрочнения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК (REFERENCES)

1. Ochoa E., Williams J. J., Chawla N. Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Behavior of Sn – 3,5 Ag // JOM. 2003. Vol. 55, № 6. P. 56–60 [Ochoa E., Williams J. J., Chawla N. Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Behavior of Sn – 3,5 Ag. JOM. 2003. Vol. 55, No. 6. P. 56–60 (in Engl.)].
2. Kim Yong-Sun, Kim Keun-Soo, Chi-Won, Saganuna Katsuaki. Effect of Composition and Cooling Rate on Microstructure and Tensile Properties of Sn – Zn – Bi // J. Alloys and Comp. 2003. Vol. 352. P. 237–245 [Kim Yong-Sun, Kim Keun-Soo, Chi-Won, Saganuna Katsuaki. Effect of Composition and Cooling Rate on Microstructure and Tensile Properties of Sn – Zn – Bi. J. Alloys and Comp. 2003. Vol. 352. P. 237–245 (in Engl.)].
3. Sengupta S., Sodo H., Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin alloy // J. of Materials Science. 2005. Iss. 9/10. P. 2607–2612 [Sengupta S., Sodo H., Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin alloy. J. of Materials Science. 2005. Iss. 9/10. P. 2607–2612 (in Engl.)].
4. Васильев В. А., Митин Б. С., Пашков И. Н., Серов М. М., Скуридин А. А., Лукин А. А., Яковлев В. Б. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / под ред. Б. С. Митина. М., 1998.
5. Калинин А. С., Бергман Г. В. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика. Минск, 2001.
6. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. М., 1969.
7. Лозенко В. В., Шепелевич В. Г. Зеренная и субзеренная структура быстрозатвердевших фольг цинка и его бинарных сплавов с Cd, Sn и Sb // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 1. С. 22–26 [Lozenko V. V., Shepelevich V. G. Grain and Subgrain structure of rapidly solidified foils of zink and binary alloys with Cd, Sn and Sb. Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials. 2007. Vol. 43, No. 1. P. 22–26 (in Russ.)].
8. Ташлыкova-Бушкевич И. И., Гутько Е. С., Шепелевич В. Г. Микроструктура, фазовый и элементный состав быстрозатвердевших сплавов // Перспективные материалы. 2005. № 1. С. 59–65 [Tashlikova-Bushkevich I. I., Gutko E. S., Shepelevich V. G. Mikrostruktura, fazovuj i jelementnyj sostav bystrozatverdevshih splavov. Perspektivnye materialy. 2005. No. 1. P. 59–65 (in Russ.)].
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М., 2001. Т. 3 : в 2 кн. Кн. 1.
10. Шепелевич В. Г., Ван Цзинцзе. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов системы In – Sn // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 6. С. 669–674 [Shepelevich V. G., Wang Jingze. Structure and microhardness of rapidly solidified foils of In – Sn alloys. Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials. 2012. Vol. 48, No. 6. P. 669–674 (in Russ.)].
11. Вассерман Г., Гревен. И. Текстуры металлических материалов. М., 1969.
12. Чернявский К. С. Стереология в металловедении. М., 1977.
13. Щербаченко Л. П., Шепелевич В. Г. Микроструктура быстрозатвердевшего эвтектического сплава In – 47 ат. % Sn // Технические науки: теоретические и прикладные аспекты : сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. (Уфа, 16 июня 2014 г.). Уфа, 2014. С. 60–63 [Scerbachenko L. P., Shepelevich V. G. Microstructure of rapidly solidified of eutectic alloy In – 47 at. % Sn. Technical sciences: theoretical and applied aspects : Abstr. of Int. scientific-practical conf. (Upha, 16 June 2014). Upha, 2014. P. 60–63 (in Russ.)].
14. Ормонт Б. Ф. Введение в химию и кристаллохимию полупроводников. М., 1968.
15. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / под ред. Я. С. Уманского. М., 1961.
16. Ван Цзинцзе, Шепелевич В. Г. Структура быстрозатвердевшей β -фазы системы Sn – In // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2010. № 3. С. 27–29 [Wang Jingze, Shepelevich V. G. Structure of rapidly solidified β -phase of Sn – In system. Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform. 2010. No. 3. P. 27–29 (in Russ.)].

17. Ван Цзинзе, Шепелевич В. Г. Структура и микротвердость быстрозатвердевшей фольги γ -фазы системы Sn – In // Вестн. БГУ. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2011. № 1. С. 22–24 [Wang Jingze, Shepelevich V. G. Structure and microhardness of rapidly solidified γ -phase of Sn – In system. *Vestnik BGU. Ser. 1, Fiz. Mat. Inform.* 2011. No. 1. P. 22–24 (in Russ.)].
18. Неумерзгыцкая Е. Ю., Шепелевич В. Г. Структура, свойства и термическая стабильность быстрозатвердевших фольг сплавов алюминия с хромом, никелем и марганцем // Перспективные материалы. 2005. № 4. С. 69–73 [Neumerzhytskja E. J., Shepelevich V. G. Structure, properties and termical stability of rapidly solidified foils of aluminium with chrom, nikel and manganese. *Perspektivnyye materialy.* 2005. No. 4. P. 69–73 (in Russ.)].
19. Гусакова О. В., Шепелевич В. Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов Sn – Bi // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. № 11. С. 1588–1590 [Gusakova O. V., Shepelevich V. G. Structure, properties and termical stability of rapidly solidified foils of Sn – Bi alloys. *Izvest. RAN. Ser. fizicheskaya = Bull. of the Russ. Acad. Sci.: Phys.* 2008. No. 11. P. 1588–1590 (in Russ.)].
20. Шепелевич В. Г., Ван Цзинзе. Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг сплавов индия // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111, № 2. С. 213–217 [Shepelevich V. G., Wang Jingze. Structure and microhardness of rapidly solidified foils of Sn – In system alloys. *Metal Phys. and metallogr.* 2011. Vol. 111, No. 2. P. 213–217 (in Russ.)].
21. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М., 1977.
22. Гольдштейн М. И., Литвин В. С., Бронфин Б. М. Металлофизика высокопрочных сплавов. М., 1986.

Статья поступила в редколлегию 08.06.2015.
Received by editorial board 08.06.2015.