

## СТРУКТУРА ТРОЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ ВИСМУТ – ИНДИЙ – ОЛОВО

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ<sup>1)</sup>, Е. Л. КУХАРЕНКО<sup>2)</sup>

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

<sup>2)</sup>Саутгемптонский университет, ул. Университетская, Саутгемптон SO17 1BJ, Великобритания

Экспериментально рентгеноструктурным анализом установлено, что сплав  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$ , полученный при скорости охлаждения порядка  $10^2$  К/с, состоит из трех фаз:  $\epsilon$ -фазы  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  и  $\gamma$ -фазы  $\text{Sn}_4\text{In}$ . Фазы образуют три структуры, объемные доли которых, определенные методом случайных секущих, равны 0,54; 0,41 и 0,05. В сплаве структуры распределены однородно. Рентгеноспектральным микроанализом найдены концентрации компонентов в различных областях сплава и установлено, что в светлых областях находится  $\epsilon$ -фаза  $\text{BiIn}$ , серые области состоят из фаз  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ . Распределение максимальных хорд  $l_{\max}$  сечений светлых выделений по размерным группам характеризуется двумя максимумами. Средние длины хорд случайных секущих на сечениях выделений структур не превышают 15 мкм. На заключительном этапе кристаллизации происходит эвтектическое превращение, при котором образуется эвтектическая смесь трех фаз ( $\epsilon$ -фазы  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  и  $\gamma$ -фазы  $\text{Sn}_4\text{In}$ ).

**Ключевые слова:** висмут; индий; олово; припой; микроструктура; фаза; эвтектическое превращение.

## THE TERNAY ALLOY STRUCTURE OF THE BISMUTH – INDIUM – TIN SYSTEM

V. G. SHEPELEVICH<sup>a</sup>, E. L. KOUKHARENKO<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup>University of Southampton, University Road, Southampton SO17 1BJ, United Kingdom

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

By means of X-ray structural analysis, it was established experimentally that the  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$  alloy obtained at the cooling rate  $\approx 10^2$  K/s, includes three phase:  $\epsilon$ -phase  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ , and  $\gamma$ -phase  $\text{Sn}_4\text{In}$ . The phases form three structures with the volume parts determined by the random secant method as 0.54; 0.41, and 0.05, respectively. The structures are homogeneously distributed within the alloy volume. Using X-ray spectroscopic microanalysis, the authors determined concentrations of the components in different regions of the alloy and demonstrated that light regions are associated with  $\epsilon$ -phase  $\text{BiIn}$ ; grey regions represent  $\text{BiIn}$  and  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  phases. Distribution of the maximal bisecants  $l_{\max}$  in size groups for light regions has two maxima. The average bisecant lengths of random secants for the structures are no greater than 15  $\mu\text{m}$ . Eutectic transformation at the final stage of crystallization is associated with the formation of the eutectic compound comprising the three phases ( $\epsilon$ -phase  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  and  $\gamma$ -phase  $\text{Sn}_4\text{In}$ ).

**Keywords:** bismuth; indium; tin; solder; microstructure; phase; eutectic transformation.

### Образец цитирования:

Шепелевич ВГ, Кухаренко ЕЛ. Структура тройного сплава системы висмут – индий – олово. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2019;2:54–57.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-54-57>

### For citation:

Shepelevich VG, Koukharenko EL. The ternay alloy structure of the bismuth – indium – tin system. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2019;2:54–57. Russian.  
<https://doi.org/10.33581/2520-2243-2019-2-54-57>

### Авторы:

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

**Елена Леонидовна Кухаренко** – приглашенный старший научный сотрудник.

### Authors:

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

[shepelevich@bsu.by](mailto:shepelevich@bsu.by)

**Elena L. Koukharenko**, visiting senior researcher.

[ak@ecs.soton.ac.uk](mailto:ak@ecs.soton.ac.uk)

## Введение

В последние два десятилетия активно разрабатываются легкоплавкие припои, не содержащие компоненты, опасные для здоровья человека и окружающей среды (свинец, ртуть и др.), а также обладающие более высокими технологическими параметрами [1; 2]. Припои на основе системы Bi – Sn – In являются перспективными материалами для различных отраслей промышленности (электроники, электротехники, машиностроения и др.). В работах [3; 4] проведено исследование микроструктуры и фазового состава сплавов тройной системы Bi – Sn – In, полученных при малых и средних скоростях охлаждения, не превышающих  $10^2$  K/c. При изучении микроструктуры эвтектического сплава [3] после направленного затвердевания при очень медленной скорости роста (0,74–55,0 мм/сут) установлено, что он состоит из двух грубых структур: BiIn – Sn<sub>4</sub>In и Bi – Sn<sub>4</sub>In.

Цель настоящего исследования – определение параметров микроструктуры тройного сплава Bi<sub>26</sub>In<sub>39</sub>Sn<sub>35</sub> (атомные проценты), состав которого незначительно отличается от эвтектики и полученного при скоростях охлаждения  $\approx 10^2$  K/c, что представляет научный интерес и имеет прикладное значение.

## Материалы и методы

Сплав Bi<sub>26</sub>In<sub>39</sub>Sn<sub>35</sub>, изготовленный сплавлением компонентов в кварцевой ампуле, заливался в графитовую изложницу. Длина полученного стержня составляла 70 мм, площадь квадратного поперечного сечения – 25 мм<sup>2</sup>. Средняя скорость охлаждения при таких условиях, как показал расчет [5], достигает  $2 \cdot 10^2$  K/c. Микроструктура сплава исследована с помощью растрового электронного микроскопа LEO 2455 VP, дополнительно оснащенного приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав определен рентгеноструктурным анализом. Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих [6].

## Результаты и их обсуждение

Дифракционные линии исследуемого сплава представлены на рис. 1. Наблюдаются дифракционные отражения фаз: BiIn (110, 101, 200, 002, 102, 211, 112 и др.), Bi<sub>3</sub>In<sub>5</sub> (211, 202, 220, 213, 310, 006 и др.) и Sn<sub>4</sub>In (0001, 10 $\bar{1}$ 0, 11 $\bar{2}$ 0, 0002, 11 $\bar{2}$ 1 и др.). Дифракционные отражения висмута, индия и олова не наблюдались.

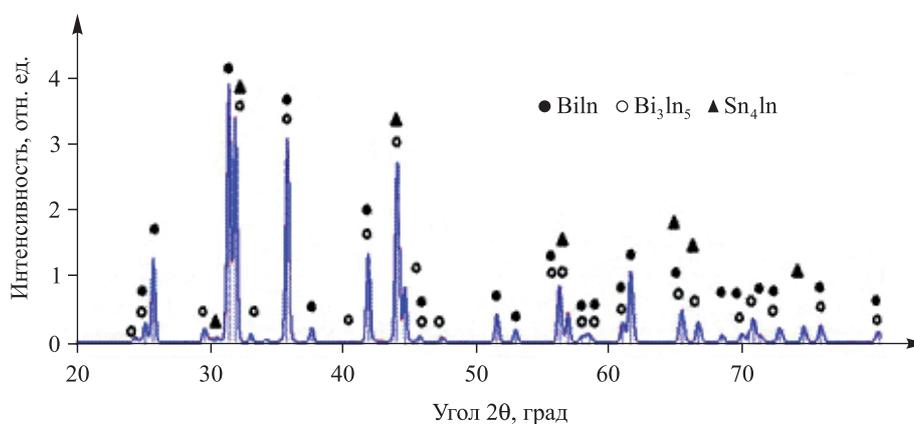


Рис. 1. Дифрактограмма сплава Bi<sub>26</sub>In<sub>39</sub>Sn<sub>35</sub>

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Bi<sub>26</sub>In<sub>39</sub>Sn<sub>35</sub> alloy

На рис. 2, а, представлено полученное с помощью растрового микроскопа изображение микроструктуры сплава Bi<sub>26</sub>In<sub>39</sub>Sn<sub>35</sub>, имеющей кружевоподобный вид. Дендритная структура не обнаружена. Наблюдаются светлые, серые и темные области, что свидетельствует о различных концентрациях компонентов и фазах в них. При больших увеличениях (5–10 тыс.) выявлены светлые выделения в серой области (рис. 2, б) и светлые и серые выделения в темных областях. Методом случайных секущих определены объемные доли светлых, серых и темных участков – 0,54; 0,05 и 0,41 соответственно. Значения средних хорд, находящихся на сечениях разных структур, не превышают 15 мкм.

Распределение максимальных хорд  $l_{\max}$  сечений светлых выделений по размерным группам представлено на рис. 3. Наблюдаются два максимума в распределении. Дисперсные выделения, средний размер хорд которых составляет 2,6 мкм, окружены темной структурой. Более крупные светлые выделения, средний размер хорд которых равен 18 мкм, контактируют с серыми и темными структурами.

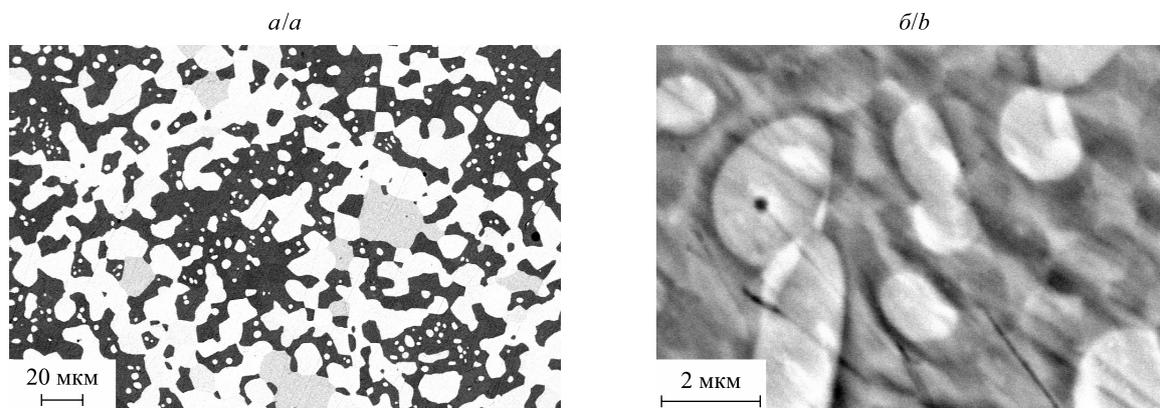


Рис. 2. Микроструктура образца сплава  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$  при различных увеличениях (а, б)  
 Fig. 2. Images of the  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$  alloy microstructure at different magnifications (a, b)

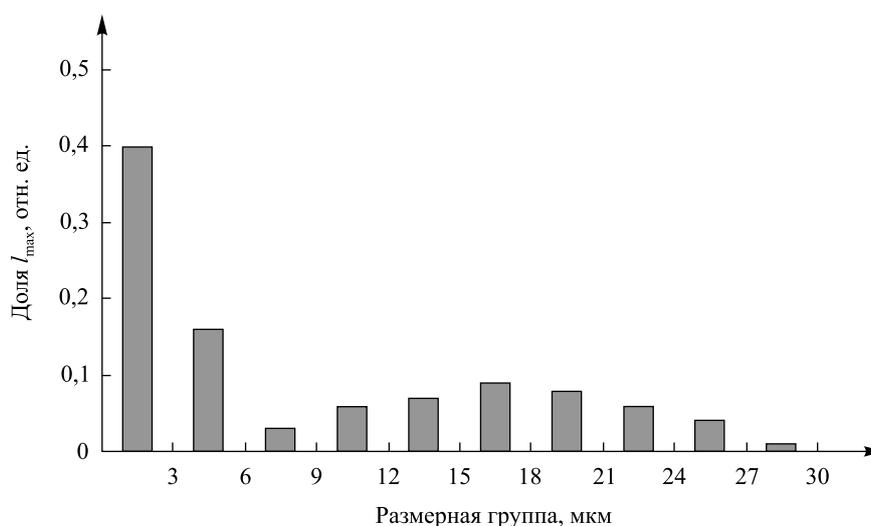


Рис. 3. Распределение максимальных хорд сечений светлых выделений  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$   
 Fig. 3. Distributin of the maximal bisecants of  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$  for light regions

Средние значения концентраций компонентов в различных областях сплава представлены в таблице.

**Концентрация компонентов  
 в различных областях сплава  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$ , ат. %**  
**Concentrations of the components  
 in difference regions of  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$  alloy, at. %**

Области	Компонент		
	Bi	Sn	In
Светлые	48	4	48
Серые	37	7	56
Темные	9	60	31

В светлых областях отношение атомных концентраций висмута и индия равно единице, а концентрация олова низкая, поэтому данная область соответствует фазе  $\text{BiIn}$ . Выделения  $\text{BiIn}$  распределены однородно в объеме и имеют преимущественно выпуклые границы. Это указывает на то, что данная фаза кристаллизуется первой. В серых участках отношение концентраций индия и висмута находится в пределах от 1,2 до 1,6, а концентрация олова составляет несколько процентов. Можно предположить, что серые области состоят из смеси двух фаз:  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  и  $\text{BiIn}$ . Дисперсные выделения фазы  $\text{BiIn}$  в серых участках наблюдаются при больших увеличениях (см. рис. 2, б). В темных областях, имеющих преимущественно вогнутые границы и содержащих дисперсные более светлые выделения, образуется смесь фаз  $\text{Sn}_4\text{In}$ ,  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ . В темных областях концентрация висмута менее 10 %, а отношение концентраций олова и индия достигает 2. Фаза  $\text{Sn}_4\text{In}$  относится к фазам с переменным составом и имеет простую

гексагональную кристаллическую решетку [7], в которой при комнатной температуре растворяется висмут [8] до 4 %. Остальной висмут может образовывать с индием фазы  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ .

Формирование наблюдаемой микроструктуры объясняется тем, что при охлаждении расплава со скоростью порядка  $10^2$  К/с из-за переохлаждения в жидкой фазе появляются области, в которых состав близок к составу промежуточных фаз [9], что способствует образованию центров кристаллизации фазы  $\text{BiIn}$  в этих местах в первую очередь. Выделение фазы  $\text{BiIn}$  сопровождается выделением теплоты, что уменьшает переохлаждение жидкости. Затем из жидкости образуется смесь  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  (серая область), на заключительном этапе кристаллизации происходит образование выделений трех фаз:  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Sn}_4\text{In}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ , имеющих вогнутые границы с ранее образовавшимися выделениями фаз. Случайный характер образования центров кристаллизации фазы  $\text{BiIn}$  в объеме расплава способствует формированию микроструктуры с однородным распределением выделений и отсутствием дендритных образований, что имеет важное практическое значение при изготовлении припоев и элементов электронных устройств, используемых в противопожарной технике [10].

### Заключение

Сплав  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$ , изготовленный при скорости охлаждения около  $10^2$  К/с, состоит из трех фаз:  $\text{BiIn}$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  и  $\text{Sn}_4\text{In}$ , образующих кружевоподобные светлые области, а также серые и темные области. Светлые области состоят из фазы  $\text{BiIn}$ , серые – из смеси фаз  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ , темные – из смеси фаз  $\text{Sn}_4\text{In}$ ,  $\text{BiIn}$  и  $\text{Bi}_3\text{In}_5$ . Средняя длина хорд случайных секущих, расположенных на сечениях областей, не превышает 15 мкм. Формирование дисперсной и бездендритной структуры способствует повышению качества легкоплавких припоев сплава  $\text{Bi}_{26}\text{In}_{39}\text{Sn}_{35}$ .

### Библиографические ссылки

1. Kamal V, Goudo ES. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloy. *Materials and Manufacturing Process*. 2006;21:736–740. DOI: 10.1080/10426910600727890.
2. Yoon SW, Pho B-S, Lee NM, Kim C-U, Lee B-J. Investigation of the phase equilibria in the Sn – Bi – In alloys system. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1999;30(6):1503–1515. DOI: 10.1007/s11661-999-0087-8.
3. Ruggiero MA, Rutter JW. Origin of microstructure in 310 K eutectic of Bi – In – Sn ternary system. *Materials Science and Technology*. 1995;11(2):136–142. DOI: 10.1179/mst.1995.11.2.136.
4. Sengupta S, Sodo H, Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin eutectic alloy. *Journal of Materials Science*. 2005;40:2607–2610. DOI: 10.1007/s10853-005-2086-5.
5. Прижбыл Й. *Теория литейных процессов. Основные вопросы теории и примеры приложений*. Поляков ЯГ, переводчик; Головин СЯ, редактор. Москва: Мир; 1967. 328 с.
6. Салтыков СА. *Стереометрическая металлография*. Москва: Металлургия; 1976. 273 с.
7. Смитлз КДж. *Металлы*. Москва: Металлургия; 1980. 447 с.
8. Шепелевич ВГ, Гусакова СВ, Гусакова ОВ. Структура и микротвердость сплавов  $(\text{SnIn})_{100-x}\text{Bi}_x$ . В: *Приборостроение-2017. Материалы X Международной научно-технической конференции; 1–3 ноября 2017 г.; Минск, Беларусь*. Минск: БНТУ; 2017. с. 240–242.
9. Баум БА. *Металлические жидкости*. Москва: Наука; 1979. 120 с.
10. Пашков ИН, Пикунов МВ, Таволжанский СА, Пашков АИ. Разработка процессов получения и применения сплавов припоев в дисперсионном состоянии с микрокристаллической или аморфной структурой. *Металлург*. 2010;6:43–45.

### References

1. Kamal V, Goudo ES. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloy. *Materials and Manufacturing Process*. 2006;21:736–740. DOI: 10.1080/10426910600727890.
2. Yoon SW, Pho B-S, Lee NM, Kim C-U, Lee B-J. Investigation of the phase equilibria in the Sn – Bi – In alloys system. *Metallurgical and Materials Transactions*. 1999;30(6):1503–1515. DOI: 10.1007/s11661-999-0087-8.
3. Ruggiero MA, Rutter JW. Origin of microstructure in 310 K eutectic of Bi – In – Sn ternary system. *Materials Science and Technology*. 1995;11(2):136–142. DOI: 10.1179/mst.1995.11.2.136.
4. Sengupta S, Sodo H, Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin eutectic alloy. *Journal of Materials Science*. 2005;40:2607–2610. DOI: 10.1007/s10853-005-2086-5.
5. Przhbl I. *Teoriya liteinykh protsessov. Osnovnye voprosy teorii i primery prilozhenii* [Theory of casting processes. The main questions of the theory and examples of applications]. Polyakov YaG, translator; Golovin SYa, editor. Moscow: Mir; 1967. 328 p. Russian.
6. Saltykov SA. *Stereometricheskaya metallografiya*. Moscow: Metallurgiya; 1976. 273 p. Russian.
7. Smitls KD. *Metally*. Moscow: Metallurgiya; 1980. 447 p. Russian.
8. Shepelevich VG, Gusakova SV, Gusakova OV. Structure i microtverdest splayov  $(\text{SnIn})_{100-x}\text{Bi}_x$ . In: *Priborostroenie-2017. Materialy X Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii; 1–3 noyabrya 2017 g.; Minsk, Belarus* [Instrumentation engineering – 2017. 10<sup>th</sup> International Scientific Conference; 2017 November 1–3; Minsk, Belarus]. Minsk: Belorusskii natsional'nyi tekhnicheskii universitet; 2017. p. 240–242. Russian.
9. Baum BA. *Metallicheskie zhidkosti*. Moscow: Nauka; 1979. 120 p. Russian.
10. Pashkov IN, Picunov MV, Tavolzhansy SA, Pashkov AI. Development of production and use of solder alloys with microcrystallinity or amorphous structure. *Metallurg*. 2010;6:43–45. Russian.