

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕССВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ СВЕРХБЫСТРЫМ ЗАТВЕРДЕВАНИЕМ

Разработка бессвинцовых припоев является серьезной проблемой для исследователей. Свинец и соединения на его основе являются высокотоксичными, опасными для здоровья человека и окружающей среды [1]. Наиболее подходящими кандидатами для замены свинцовых припоев являются сплавы Au-Sn, Al-Zn, Zn-Sn, Sn-Sb и Bi-Ag. Тем не менее, припои на основе Zn-Sn представляют высокий интерес для исследователей в качестве наилучшего кандидата для создания высокотемпературного припоя, поскольку обладает рядом положительных свойств (высокая пластичность, удовлетворительные механические и электрические свойства, отсутствие интерметаллидов [2, 3]).

В последние десятилетия активного развития достигли ресурсо- и энергосберегающие технологии, к которым относят высокоскоростное затвердевание из расплава, позволяющее изготовить сплавы в виде тонких фольг толщиной не более 100 микрон, что значительно расширяет область применения припоев и автоматизирует процесс пайки изделий. Такой метод получения сплавов приводит к формированию структур, которые невозможно получить с помощью традиционных технологий литья. При высокоскоростной кристаллизации возможно измельчение структурных составляющих, формирование текстуры и образование неравновесных фаз [4].

В данной работе представлены результаты исследования структуры и стабильности быстрозатвердевших фольг сплавов Zn-x мас. % Sn (x=5-20 мас. %) при выдержке в нормальных условиях, а также при проведении изохронного отжига. Показано, что сверхбыстрая кристаллизация способствует измельчению структурных составляющих и формирует нестабильные структуры.

Исходные компоненты для приготовления сплавов чистотой не ниже 99,99 % расплавились в кварцевой ампуле, и далее заливались в графитовые тигли. Далее кусочек сплава повторно расплавлялся и выбрасывался на внутреннюю поверхность медного цилиндра (линейная скорость вращения около 15 м/с). В результате были получены фольги длиной 15 см, шириной 10 мм, толщины находились в интервале

30...100 мкм. Скорость охлаждения быстрозатвердевших фольг согласно расчётам [5] была не менее  $10^6$  К/с. Исследование текстуры фольг проводилось с помощью рентгенографического анализа с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с медным анодом. Для записи дифрактограммы исследуемые образцы подвергались съёмке со скоростью  $2^\circ/\text{мин}$ . Параметр кристаллической решётки  $c$  Zn определялся по положению дифракционной линии 0004 ( $2\theta \approx 77^\circ$ ). Микротвёрдость измерялась на приборе ПМТ-3 с нагрузкой 20 г и временем вдавливания 20 г (относительная погрешность не более 4 %). Изохронный отжиг фольг проводился с интервалом  $20^\circ\text{C}$  и выдержкой 20 мин для каждой температуры.

Быстрозатвердевшие сплавы на основе цинка Zn-х мас. % Sn ( $x=5-20$ ) являются двухфазными, состоящим из твёрдых растворов Zn и Sn. Дифрактограммы быстрозатвердевших фольг (рисунок 1) демонстрируют чёткие дифракционные линии олова (200, 101, 211, 301 и др.) и пики, принадлежащие цинку (0002,  $10\bar{1}0$ ,  $10\bar{1}1$ ,  $10\bar{1}2$ , и др.).

Наибольшим значением характеризуется линия 0002, что указывает на формирование чётко выраженной текстуры (0001). На долю данной ориентировки в исследуемых сплавах приходится более 95 % объёма. Формирование такой текстуры объясняется ориентированным ростом тех зёрен, у которых наиболее плотноупакованные плоскости (0001) цинка перпендикулярны тепловому потоку, и имеют наибольшее межплоскостное расстояние  $d$ .

Известно, что параметр кристаллической решётки  $c$  чистого цинка составляет  $4,944 \text{ \AA}$ , а при легировании оловом происходит повышение параметра  $c$  элементарной ячейки, что указывает на образование пересыщенного твёрдого раствора замещения. В исследуемых сплавах цинка, легированных оловом, параметр ячейки  $c$  составляет  $4,947 \text{ \AA}$ .

На рисунке 2, а представлена зёрненная структура быстрозатвердевшей фольги сплава Zn – 5 % Sn, зёрна Zn имеют преимущественно равноосную форму; высокоугловые границы отделены друг от друга толстыми чёрными линиями, а малоугловые (субзёрненные) границы – более тонкими. Распределение хорд случайных секущих по размерным группам на сечениях зёрен цинка представлено на гистограмме (рисунок 2, б).



Исследование быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре по изменению микротвёрдости  $H_u$  (МПа) показывает линейный характер повышения микротвёрдости после получения фольги в течение первых десяти часов, что связано с активным протеканием диффузионных процессов в фольгах [4]. Сверхвысокие скорости охлаждения при затвердевании из жидкой фазы приводят к захвату легирующих элементов и образованию пересыщенного твёрдого раствора, который вследствие низкой температуры плавления исследуемых фольг вызывает протекание диффузии в структуре, что способствует распаду пересыщенных твёрдых растворов. Первоначальный рост микротвёрдости при  $t_{комн}$  вызывается распадом пересыщенного твёрдого раствора, при котором из матрицы  $Zn$  выделяются дисперсные частицы второй фазы  $Sn$ . Дальнейшее их объединение облегчает движение дислокаций, и микротвёрдость снижается.

Термическое воздействие на быстрозатвердевшие фольги до 50 °С практически не оказывает влияния на микротвёрдость, однако при нагреве фольг выше 50 °С происходит уменьшение микротвёрдости, что связано с процессом коалесценции частиц олова и растворением более мелких частиц, который продолжается до температуры 180 °С.

Таким образом, быстрозатвердевшие сплавы на основе цинка  $Zn-x$  мас. %  $Sn$  ( $x=5-20$ ) имеют микрокристаллическую структуру с выраженной текстурой (0001)  $Zn$ . Комнатная температура вызывает протекание распада пересыщенного твёрдого раствора, способствующего увеличению доли дисперсных частиц олова, которые с течением времени образуют сегрегации из более крупных выделений олова, а дисперсные включения переходят в твёрдый раствор цинка после завершения стадии активного распада.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zeng G., McDonald S., Nogita K. Development of high-temperature solders: Review // *Microelectronic Reliability*. 2012. V. 52. P. 1306-1322.
2. Musa S.A., Mohd Salleh M.A.A., Norainiza S. Zn-Sn Based High Temperature Solder - A Short Review // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 795 P. 518-521.
3. Suganuma K., Kim K. S. Sn-Zn low temperature solder // *J Mater Sci: Mater Electron*. 2007. № 18. P. 121-127.
4. Шепелевич, В. Г. Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы. – Минск: БГУ, 2015. – 192 с.
5. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.