Д.А. Зерница 1 , В.Г. Шепелевич 2 , (1 УО «МГПУ им. И.П. Шамякина», г. Мозырь) (2 БГУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕССВИНЦО-ВЫХ 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-х 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 % расплавлялись 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 скорость 2 °/мин. Параметр кристаллической решётки c Zn определялся по положению дифракционной линии 0004 ($2\theta \approx 77$ °). 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 °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, $10\overline{1}0$, $10\overline{1}1$, $10\overline{1}2$, 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 Å, 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 Å.

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

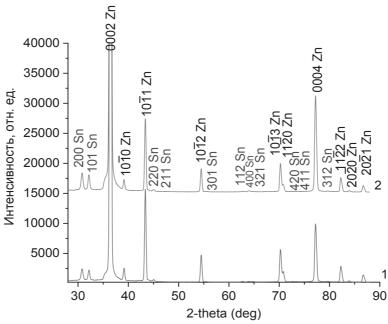


Рисунок 1 — Рентгенограммы быстрозатвердевших сплавов: 1 — Zn-10 мас. % Sn; 2 — Zn-20 мас. % Sn

Наибольшая доля хорд приходится на размерную группу от 0,5 до 1 мкм. Методом случайных секущих определены параметры зёренной микроструктуры (d_{Zn} , S) фольги быстрозатвердевшего сплава Zn-5% Sn со стороны, прилегающей к кристаллизатору (поверхность A). Средняя хорда сечений границ зёрен d_{Zn} равна 0,73 мкм, удельная поверхность высокоугловых границ S_{gyz} составляет 2,71 мкм⁻¹, плотность рёбер 3,98 мкм⁻². Малоугловые границы, наблюдаемые не во всех зёрнах, имели среднее значение удельной поверхности S_{Myz} , равное 0,36 мкм⁻¹.

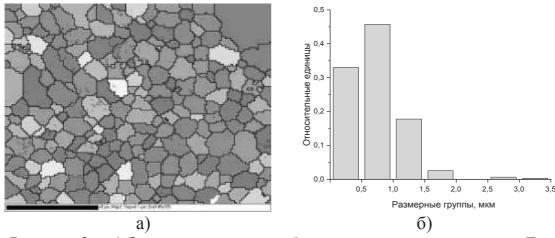


Рисунок 2 – а) Зёренная структура быстрозатвердевшего сплава Zn-5 мас. % Sn; б) гистограмма распределения хорд случайных секущих на сечениях цинка

Исследование быстрозатвердевших фольг при комнатной температуре по изменению микротвёрдости H_{μ} (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 $t_{\text{комн}}$ 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 °C практически не оказывает влияния на микротвёрдость, однако при нагреве фольг выше 50 °C происходит уменьшение микротвёрдости, что связано с процессом коалесценции частиц олова и растворением более мелких частиц, который продолжается до температуры 180 °C.

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.