

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственный  
университет, 2013

УДК 669.872:548.735

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА

**Sn – 32 мас. %Cd**

В.Г. Шепелевич

*Белорусский государственный университет  
Беларусь, 220030, Минск, пр. Независимости, 4  
Shepelevich@bsu.by*

**Аннотация:** Быстрозатвердевший эвтектический сплав  $Sn-32$  мас. %Cd состоит из твердых растворов олова и кадмия. В выделениях олова и кадмия образуется микрокристаллическая структура со средним размером менее 1 мкм. Формирование структуры в фольге обусловлено распадом жидкого раствора и последующей кристаллизацией жидких фаз, обогащенных оловом и кадмием.

**Ключевые слова:** *высокоскоростная кристаллизация, олово, кадмий, дисперсные частицы, фольга.*

В последнее десятилетие активно ведутся исследования структуры и свойств легкоплавких сплавов на основе олова, индия, висмута, цинка и др. При этом особый интерес вызывают исследования, связанные с получением сплавов высокоскоростным затвердеванием [1-5], относящимся к энерго- и ресурсосберегающим технологиям [6]. Но при скоростях охлаждения жидкой фазы  $10^5$  K/c и выше в быстрозатвердевших сплавах формируется структура, которая существенно отличается от структуры, получаемой при использовании традиционных методов получения материалов и термической обработки. Припои на основе системы олово – кадмий характеризуются высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью, благодаря чему находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе при создании новой техники. Однако формирование структуры эвтектических сплавов при высокоскоростном затвердевании изучено недостаточно [7-8]. В связи с этим исследование структуры эвтектического сплава  $Sn-32$  мас. % Cd, полученного при сверхвысоких скоростях охлаждения расплава, является актуальным.

Эвтектический сплав  $Sn-32$  мас. % Cd получен сплавлением компонентов, чистота которых не хуже 99,99%, в кварцевой ампуле. Фольги сплава получены кристаллизацией капли расплава массой  $\approx 0,2$  г на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности кристаллизатора 15 м/с. Толщина исследуемых фольг находилась в пределах 40...80 мкм. Скорость охлаждения расплава при получении фольг, как показал расчет [9], составила  $\approx 5 \cdot 10^5$  K/c. Микроструктура фольг и массивных образцов исследована с помощью растрового электронного микроскопа LEO

1455 VP фирмы «Карл Цейс». При исследовании зеренной структуры фольг применялся метод дифракции отраженных электронов, который осуществлялся с помощью специальной приставки фазового анализа «НKL CHANNEL 5» к растровому микроскопу. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3. Определение среднего размера частиц, удельной поверхности межфазной  $S_{ipb}$  и высокоугловых границ зерен  $S_b$  использовался метод случайных секущих [10].

На дифрактограмме быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  наблюдаются дифракционные линии олова (200, 220, 211, 302 и др.) и кадмия (0002, 00 $\bar{1}0$ , 10 $\bar{1}1$ ). Дифракционных линий, не принадлежащих олову и кадмию, не было обнаружено, т. е., быстрозатвердевшие фольги являются двухфазными, состоящими из твердых растворов олова и кадмия (в дальнейшем олова и кадмия), а выделений промежуточной  $\beta$ -фазы, существующей в интервале температур от 133 до 323°C, не зафиксировано.

Изображение поперечного сечения фольги, которое получено с помощью растрового электронного микроскопа вблизи поверхности фольги  $A$ , примыкающей к кристаллизатору, противоположной поверхности фольги  $B$ , контактирующей с атмосферой, и средней части фольги, приведено на рис. 1. В фольге наблюдаются мелкие и крупные частицы кадмия с размером от 0,05 мкм до 4 мкм.

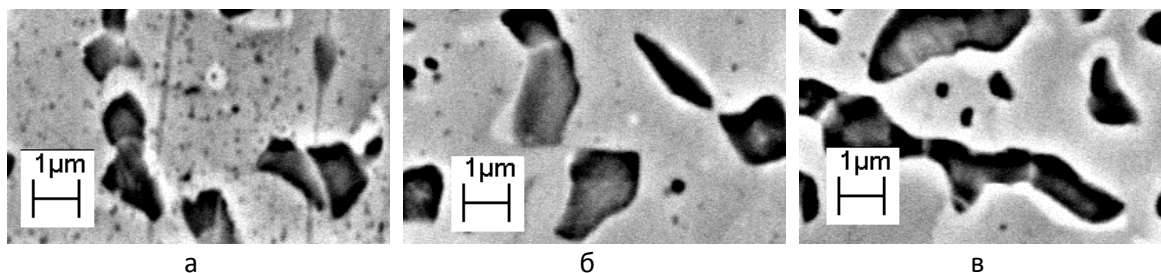


Рис. 1. Микроструктура сечения фольги сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  (слои, прилегающие к поверхностям  $A$ (а) и  $B$ (в) фольги, и ее середина (б)).

Распределение сечений частиц кадмия по сечению фольги является неоднородным. Наибольшая плотность  $N$  сечений мелких частиц находится в слое, прилегающем к поверхности  $A$  фольги. Зависимость  $N(x)$  от расстояния  $x$  до поверхности фольги  $A$  приведена на рис. 2. На этом же рисунке представлен и график зависимости удельной поверхности межфазной границы олово-кадмий  $S_{ipb}(x)$ . С перемещением фронта кристаллизации от поверхности  $A$  к поверхности  $B$  плотность сечений

частиц и удельная поверхность межфазной границы уменьшаются. Изменение объемной доли кадмия при этом не превышает 10% .

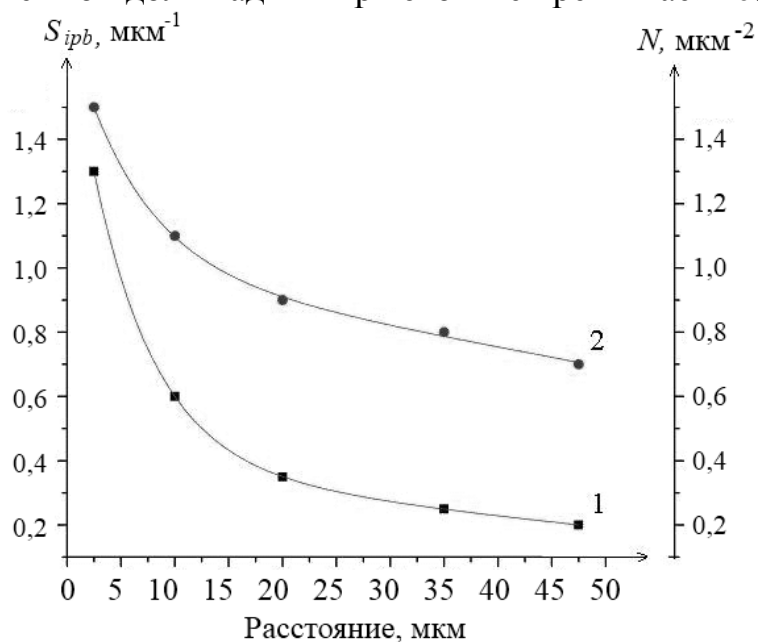


Рис. 2. Зависимость плотности сечений частиц кадмия  $N(1)$  и удельной поверхности межфазной границы  $S(2)$  от расстояния  $x$  до поверхности фольги  $A$ .

Зеренная структура в выделениях олова и кадмия, обнаруженная методом дифракции электронов, представлена на рис. 3. Высокоугловые границы зерен обеих фаз выделены темными линиями. Число сечений зерен на сечениях выделений олова достигает двух десятков, а в сечениях выделений кадмия в несколько раз меньше. Методом секущих определен средний размер зерен  $\bar{d}^{Sn} = 0,89$  мкм и удельная поверхность высокоугловых границ зерен  $S_B^{Sn} = 2,0$  мкм<sup>-1</sup> для олова. Для кадмия  $\bar{d}^{Cd} = 0,77$  мкм и  $S_B^{Cd} = 0,14$  мкм<sup>-1</sup>.

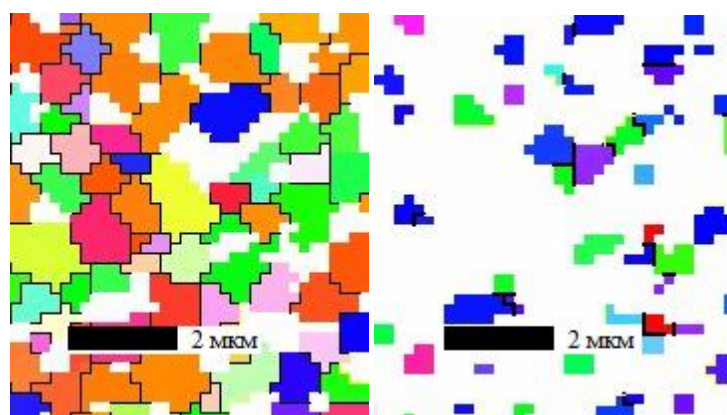


Рис. 3. Зеренная структура выделений олова(а) и кадмия(б) в фольге.

Соседние зерна в выделениях каждой фазы разориентированы друг относительно друга, что иллюстрируется рис. 4. При этом наблюдаются различные ориентировки между зернами олова и кадмия. В больших зернах обеих фаз наблюдаются и малоугловые границы. Но их удельная поверхность на порядок меньше удельной поверхности высокоугловых границ.

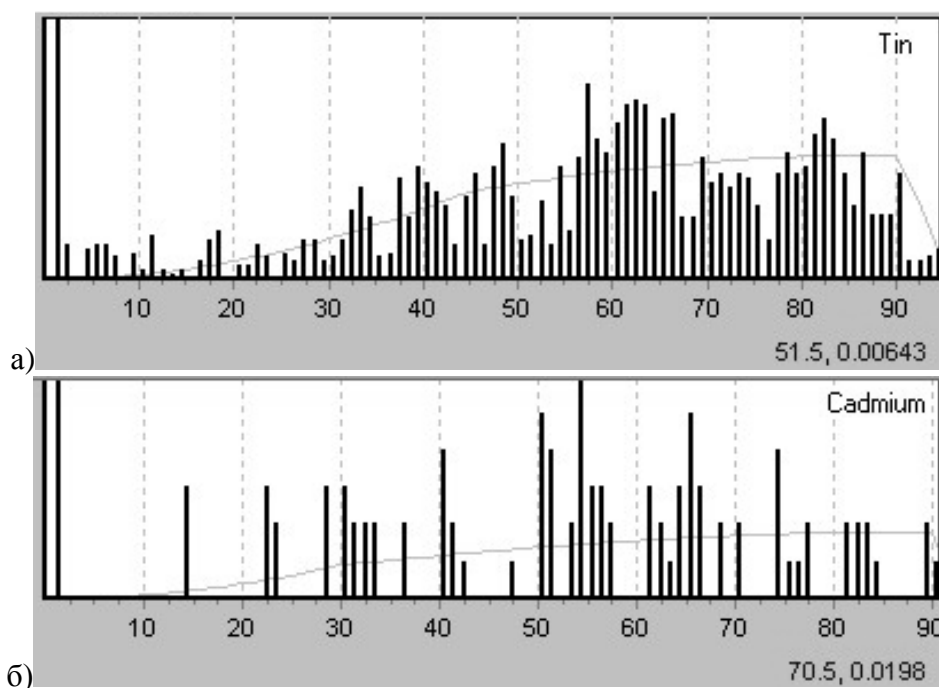


Рис. 4. Разориентация соседних зерен олова (а) и кадмия (б) в фольге.

Формирование наблюдаемой структуры в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава  $Sn-32 \text{ мас. \% } Cd$  может быть объяснено в рамках следующей модели. При перегреве расплава результате энергетических и концентрационных флуктуаций образуются и исчезают области с повышенной концентрацией каждого из компонентов, структура которых характерна для кристаллических фаз данной системы [11]. При охлаждении ниже эвтектической температуры расплав находится в неустойчивом состоянии из-за того, что он является переохлажденным жидким раствором и пересыщенным одновременно обоими компонентами [12]. Распад пересыщенного жидкого раствора может протекать по спинодальному механизму и механизму образования и роста зародышей кристаллических фаз [6,7,12-14]. Реализация того или другого механизма связана с состоянием жидкого раствора, в том числе и степенью переохлаждения. При сверхбыстрой закалке степень переохлаждения олова достигает не менее  $100K$  [8]. При такой степени переохлаждения расплав может оказаться в состоянии, находящемся под спинодалью. В ряде работ [6,7,13-15] проведен анализ структурных превращений в

переохлажденных жидких металлах. В работе [14] считается, что время развития спинодального распада пересыщенного жидкого раствора сплава  $Co-50$  ат. %  $Cu$ , переохлажденного на  $100K$ , происходит в интервале  $10^{-11} \dots 10^{-8} c$ . В переохлажденных на  $100K$  расплавах алюминия и никеля время появления зародышей кристаллической фазы при толщинах фольг  $5 \dots 50$  мкм составляет  $10^{-6} \dots 10^{-3} c$  [15]. В переохлажденных жидких сплавах этих металлов этот процесс будет еще более длительным. Кроме того, формируемая структура при спинодальном распаде в системе  $Co-Cu$  подобна структуре быстрозатвердевших фольг эвтектических сплавов  $Sn-58$  масс. %  $Bi$  [16],  $Bi-40$  масс. %  $Cd$  [17] и в изучаемом сплаве  $Sn-32$  масс. %  $Cd$ . В связи с отмеченными фактами можно считать, что в переохлажденной жидкости состава  $Sn-32$  масс. %  $Cd$   $L_{II}$  на  $\approx 100K$  происходит спинодальный распад, ведущий к ее расслоению на две жидкие фазы, одна из которых обогащена оловом  $L^{Sn}$ , а вторая – кадмием  $L^{Cd}$ . В них из-за высокой степени переохлаждения происходит формирование микрокристаллической структуры, состоящей из твердых растворов олова и кадмия.

Скорость охлаждения расплава и величина его переохлаждения уменьшаются при перемещении фронта кристаллизации, что обуславливает более высокую концентрацию кадмия в твердом растворе олова в слое, прилегающем к поверхности  $A$ , чем в слое вблизи поверхности  $B$ . Последующий распад твердого раствора на основе олова приводит к неоднородному распределению дисперсных частиц кадмия диаметром менее  $0,5$  мкм в выделениях олова (рис. 1а).

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги эвтектического сплава  $Sn-32$  масс. %  $Cd$  являются двухфазными, состоят из твердых растворов олова и кадмия. Выделения кадмия распределены неоднородно в направлении теплоотвода. В выделениях олова и кадмия образуется микрокристаллическая структура со средним размером зерен  $0,8$  и  $0,9$  мкм. Формирование структуры в фольге обусловлено спинодальным распадом жидкого раствора и последующей кристаллизацией жидких фаз, обогащенных оловом и кадмием.

### Библиографический список:

1. **Kamal, M.** The effect of rapid solidification on the structure, decomposition behavior, electrical and mechanical properties of the  $Sn-Cd$  binary alloys / M. Kamal, A.B. El-Bediwi, T. El-Ashram // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2004. – V. 15. – I. 4. – P. 211-217.
2. **Гусакова, О.В.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы  $Sn-Zn-Bi$  / О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич // Перспективные материалы. – 2010. – № 2. – С. 74-80.

3. **Шепелевич, В.Г.** Структура и микротвердость быстрозатвердевших фольг, бинарных сплавов индия / В.Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // Физика металлов и металловедение. – 2009. – Т. 108. – № 3. – С. 306-312.
4. **Шепелевич, В.Г.** Структура, микротвердость и стабильность быстрозатвердевших фольг сплавов / В.Г. Шепелевич, Ван Цзинцзе // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 393-397.
5. **Шепелевич, В.Г.** Текстура быстрозатвердевших алюминия, свинца и их сплавов / В.Г. Шепелевич // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 94. – № 2. – С. 91-93.
6. **Васильев, В.А.** Высокоскоростное затвердевание расплава (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.Н. Пашков и др.; под ред. Б.С. Митина. – М.: СП Интернет инжиниринг, 1998. – 400 с.
7. **Данилов, Д.А.** Диаграмма морфологической неустойчивости при кристаллизации бинарных сплавов / Д.А. Данилов, П.К. Галенко // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика. Химия. – 2008. – Вып. 1. – С. 88-99.
8. **Калашников, Е.В.** Термически неустойчивые состояния в эвтектических системах / Е.В. Калашников // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67. – № 4. – С. 7-12.
9. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
10. **Чернявский, К.С.** Стереология в металловедении / К.С. Чернявский. – М.: Металлургия, 1977. – 280 с.
11. **Баум, Б.А.** Металлические жидкости / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
12. **Таран, Ю.М.** Структура эвтектических сплавов. / Ю.М. Таран, В.И. Мазур. – М.: Металлургия, 1978. – 312 с.
13. **Скрипов, В.П.** Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) / В.П. Скрипов, А.В. Скрипов // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 128. – № 2. – С.193-230.
14. **Афлятунова, Д.Д.** Неустойчивость фазовых границ при спинодальном распаде в жидкой фазе в условиях конвекции / Д.Д. Афлятунова, Д.Д. Кривелев // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. – 2011. – Вып. 1. – С. 24-30.
15. **Лысенко, А.Б.** Особенности кристаллизации металлов из жидкого состояния / А.Б. Лысенко, Г.Н. Борисова, О.Л. Кравец, А.А. Лысенко // Физика металлов и металловедения. – 2008. – Т. 106. – № 5. – С. 451-460.
16. **Шепелевич, В.Г.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплава  $Sn - 58 \text{ мас. } \% Bi$  / В.Г. Шепелевич, О.В.Гусакова, Л.П. Щербаченко // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 709-713.
17. **Шепелевич В.Г.** Фазовый состав и зеренная структура быстрозатвердевших сплавов системы олово – кадмий // Вестник Белорусского университета. Серия 1. – 2013. – № 2. – С. 24-27.