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

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

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 539.2: 669. (2-8)

Оригинальная статья

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕЙ ФОЛЬГИ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Sn-8,8 мас.% Zn

Д.А. Зерница¹, В.Г. Шепелевич²

¹УО «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина»
247760, Республика Беларусь, Мозырь, ул. Студенческая, 28
dzernitsa@mail.ru

²Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4
shepelevich@bsu.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.601

Аннотация: Представлены результаты исследования микроструктуры быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава Sn–8,8 мас.% Zn поверхностей А и В, определены параметры микроструктуры. Проведено исследование текстуры выделений твёрдых растворов олова и цинка в фольге, представлены полюсные плотности дифракционных линий данных фаз. Изучено влияние сверхбыстрого охлаждения на распределение углов разориентации соседних и случайно выбранных зёрен для поверхностных слоёв фольги, контактирующих с подложкой (А) и атмосферой (В) соответственно.

Ключевые слова: высокоскоростное затвердевание, сплав Sn–Zn, эвтектика, микроструктура, текстура, спинодальный распад, разориентация, двойникование.

1. Введение

Оловянно-цинковые сплавы находят широкое применение в качестве защитных покрытий и припоев [1, 2], что имеет важное практическое значение для многих отраслей промышленности, а также для сохранения окружающей среды и создания безопасных условий труда. Температура плавления эвтектического сплава Sn–Zn равна 198,5 °С, что близко к T_m эвтектической системы Pb–Sn (183 °С). В связи с этим можно рассматривать возможность замены низкотемпературных свинцовых припоев, вредных для окружающей среды и человека, на припой, основой которых является эвтектика Sn–Zn. При концентрации Zn 8,8 мас.% происходит эвтектическое превращение, и структура образующейся эвтектики существенно зависит от условий охлаждения [3]. В последние годы активно развиваются нетрадиционные методы получения сплавов, к числу которых относится и высокоскоростное затвердевание, позволяющее изготовить припой в виде тонких фольг при скоростях охлаждения жидкой фазы не менее 10^5 К/с [4]. Строение и физические свойства литых сплавов, полученных при малых и средних скоростях охлаждения, и быстрозатвердевших (БЗ) фольг существенно различаются [5, 6]. В связи с этим нами проведены исследования фольг эвтектического сплава Sn–8,8 мас.% Zn, являющиеся актуальными, имеющие научное и прикладное значение.

2. Методика эксперимента

Сплав $Sn-8,8 \text{ мас.}\% \text{ } Zn$ изготовлен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле, последующим охлаждением со скоростью 10^2 K/c при заливке в графитовую изложницу [5]. Кусочек сплава массой $\approx 0,2 \text{ г}$ повторно расплавлялся и выбрасывался на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра ($\varnothing = 20 \text{ см}$). Скорость охлаждения расплава достигала не менее $5 \cdot 10^5 \text{ K/c}$ [7]. Затвердевший сплав имел форму фольги длиной 15 см, шириной – 10 мм, толщиной 30..100 мкм. Исследование микроструктуры и распределение компонентов $Sn-8,8 \text{ мас.}\% \text{ } Zn$ проведено с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1455 VP, имеющего приставки для проведения рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и фазового анализа HKL EBSD Premium System Channel 5. Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих [8]. Относительная погрешность их определения не превышала 10 %. Для определения фазового состава и исследования текстуры зёрен в фольге использовался дифрактометр Rigaku Ultima IV с медным анодом. Текстура фольг исследовалась с помощью прямых (ППФ) и обратных (ОПФ) полюсных фигур. Полюсные плотности (ПП) дифракционных линий Sn и Zn для ОПФ рассчитывались по методу Харриса [9].

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенограмма БЗ фольги сплава $Sn-8,8 \text{ мас.}\% \text{ } Zn$ демонстрирует пики, принадлежащие только дифракционным линиям олова (200, 101, 211 и др.) и цинка (0002, $10\bar{1}0$, $10\bar{1}1$, $10\bar{1}2$ и др.), т.е. БЗ сплав состоит из твёрдых растворов Sn и Zn (см. Таблицу 1).

Поверхность БЗ фольги А, контактирующая с кристаллизатором, имела блестящий вид, в то время как на противоположной поверхности В фольги наблюдались выступы и впадины [10]. На изображении микроструктуры фольги эвтектического сплава в поперечном сечении (см. рис. 1 а) наблюдаются тёмные дисперсные выделения, вкраплённые в серой матрице Sn . РСМА показал, что тёмные равноосные выделения в фольге являются твёрдым раствором Zn , а серые – пересыщенным твёрдым раствором Sn . При сверхвысоких скоростях охлаждения расплав переохлаждается и является пересыщенным обоими компонентами [7]. Расплав находится в неустойчивом состоянии и в нём происходит спинодальный распад, при котором появляются подвижные области, обогащённые либо оловом, либо цинком. В дальнейшем они могут превращаться в зародыши кристаллических фаз. При спинодальном распаде расплава обогащённые области распределены гомогенно, что способствует образованию однородно распределённых фаз в сплаве при

эвтектическом превращении, что ранее наблюдалось в БЗ фольгах эвтектик $Sn - Bi$ [11].

Таблица 1. Положение дифракционных линий, межплоскостные расстояния и наблюдаемые фазы.

Угол 2θ , град	Межплоскостное расстояние d , пм	hkl , $hk(\overline{h+k})l$	Фаза
30,8	290,79	200	$\beta - Sn$
32,2	278,07	101	$\beta - Sn$
36,5	246,46	0002	Zn
39,1	230,42	$10\bar{1}0$	Zn
43,4	208,76	$10\bar{1}1$	Zn
44,0	205,80	220	$\beta - Sn$
45,1	201,34	211	$\beta - Sn$
54,5	168,39	$10\bar{1}2$	Zn
55,5	165,64	301	$\beta - Sn$
62,7	148,24	112	$\beta - Sn$
64,0	145,62	400	$\beta - Sn$
64,8	144,02	321	$\beta - Sn$
70,3	134,08	$10\bar{1}3$	Zn
70,8	133,13	$11\bar{2}0$	Zn
72,6	130,28	420	$\beta - Sn$
73,4	129,13	411	$\beta - Sn$
79,7	120,38	312	$\beta - Sn$
82,3	117,21	$11\bar{2}2$	Zn
86,7	112,35	$20\bar{2}1$	Zn
89,6	109,48	501	$\beta - Sn$

Параметры микроструктуры определены методом случайных секущих сечений твёрдого раствора цинка. Объёмная доля частиц твёрдого раствора цинка $V_{Zn} = 0,066 \pm 0,006$, средняя хорда случайных секущих на сечениях выделений твёрдого раствора цинка $d_{Zn} = 0,33 \pm 0,03$ мкм и удельная поверхность межфазных границ $S = 0,81 \pm 0,08$ мкм⁻¹. Формирование структуры фольги сплава $Sn - 8,8$ мас.% Zn при высокоскоростном затвердевании (отсутствие пластин Zn , однородное распределение дисперсных равноосных выделений Zn) способствует улучшению их пластичности и снижению хрупкого разрушения. БЗ фольга сплава $Sn - 8,8$ мас.% Zn имеет микрокристаллическую структуру. Изображение зёрненной структуры твёрдого раствора Sn в слое А фольги, прилегающего к кристаллизатору, приведено на рис. 1 б. Методом

случайных секущих определено, что средние длины хорд, расположенных на сечениях зёрен твёрдого раствора Sn , $D_{Sn} = 2,3$ мкм, удельная поверхность высокоугловых границ $S_{red} = 0,87 \pm 0,08$ мкм⁻¹, плотность рёбер зёрен $L_e = 0,23$ мкм⁻². В слое фольги, прилегающего к свободной поверхности B , параметры зёрненной структуры $D_{Sn} = 8,1 \pm 0,8$ мкм, $S_{red} = 0,25 \pm 0,03$ мкм⁻¹ и $L_e = 0,040 \pm 0,004$ мкм⁻².

Рис. 1. Изображения БЗ фольги сплава $Sn-8,8$ мас. % Zn : а) микроструктура поперечного сечения; б) зёрненная структура твёрдого раствора олова.

Исследована текстура выделений твёрдых растворов олова и цинка в фольге. ПП дифракционных линий ОПФ представлены в Таблице 2. Их наибольшие значения принадлежат дифракционным линиям 200 олова и 0002 цинка, что свидетельствует о формировании текстуры (100) олова и (0001) цинка. Формирование аналогичных текстур Sn и Zn наблюдалось ранее в фольгах чистых металлов [5, 12], что объясняется преимущественным ростом зёрен, у которых кристаллические плоскости (100) Sn и (0001) Zn наиболее плотноупакованные и $\perp$ тепловому потоку.

Таблица 2. ПП дифракционных линий ОПФ олова и цинка для поверхности A и B .

Дифракционные линии олова	Полюсные плотности		Дифракционные линии цинка	Полюсные плотности	
	A	B		A	B
200	3,6	1,1	0002	2,4	1,7
101	1,2	1,2	$10\bar{1}0$	2,3	0,8
220	0,1	0,9	$10\bar{1}1$	2,3	0,6
211	0,4	0,9	$10\bar{1}2$	0	0,8
301	0,1	1,1	$11\bar{2}0$	0	0,8
112	0,6	0,9	$10\bar{1}3$	0	1,1
—	—	—	$20\bar{2}1$	0	1,4

На рис. 2 представлены ППФ. В центре круга расположена проекция нормали к поверхности A и B фольги. На поверхности A максимальная

плотность проекций, которая расположена вблизи центра окружности, приходится на отражение от плоскостей $\{100\}_{Sn}$ (рис. 2 а). Сравнивая ППФ с Таблицей 2, следует отметить, что в слое А текстура методом дифракции отражённых электронов (ДОЭ) снималась в тонком слое ($\sim 0,02$ мкм), что соответствует процессу зарождения зёрен, и по мере их роста текстура размывалась, становилась менее чёткой, о чём свидетельствуют ПП Таблицы 2.

Рис. 2. ППФ для стороны А (а) и стороны В (б) фольги сплава Sn–8,8 мас.% Zn.

Вследствие того, что рентгеновский метод исследует более толстый слой фольги ($\sim 3,6$ мкм) по сравнению с методом ДОЭ ($\sim 0,02$ мкм), при котором электронный пучок при взаимодействии с фольгой даёт дифракционные линии на преимущественно верхних слоях фольги, вначале наблюдается текстура зарождения, которая по мере удаления от верхнего слоя фольги ослабевает, о чём и свидетельствует менее чёткая текстура в толстом слое по сравнению с тонким.

Зёрна друг по отношению к другу в олове располагаются под разными углами, т.е. имеют определённую разориентацию кристаллических решёток. На рис. 3 а и 3 б приведены гистограммы распределения углов разориентации соседних границ зёрен и случайно выбранных границ зёрен для поверхностных слоёв фольги, контактирующих с поверхностью А и с поверхностью В. Штриховые линии на этих гистограммах соответствуют теоретической кривой разориентации зёрен при отсутствии корреляции в их взаимной ориентации. В случае коррелированных границ наблюдаются максимумы в распределении разориентаций углов для поверхностей А и В в области от 56° до 62° . Для некоррелированных границ максимум в распределении углов выражен слабее и наблюдается в интервале от 67° до 73° и от 57° до 68° для поверхностей А и В соответственно. Наличие максимума для

границ целесообразно связать со способностью олова испытывать двойникование под действием напряжений, возникающих при охлаждении фольги. Известно, что двойникование в олове происходит в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$ [13], кристаллические решётки областей по обе стороны от границы двойника образуют угол, близкий к 60° , и с уменьшением размера зёрен двойникование подавляется. Таким образом, на основании распределения угловых разориентаций зёрен можно утверждать, что в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава $Sn-8,8 \text{ мас.}\% Zn$ при малых размерах зёрен происходит двойникование.

Рис. 3. Разориентация соседних зёрен Sn в слоях, прилегающих к поверхностям A (а) и B (б).

4. Заключение

БЗ эвтектический сплав $Sn-8,8 \text{ мас.}\% Zn$ состоит из дисперсных выделений твёрдого раствора Zn , распределённых однородно в твёрдом растворе Sn . В фольге отсутствуют пластинчатые выделения Zn , что улучшает её пластичность и уменьшает способность к хрупкому разрушению. В БЗ эвтектическом сплаве формируется микрокристаллическая структура, текстура (100) в твёрдом растворе Sn и (0001) в твёрдом растворе Zn . Установлено, что в быстрозатвердевших фольгах эвтектического сплава $Sn-8,8 \text{ мас.}\% Zn$ реализуется механизм двойникования в плоскости (301) вдоль направления $[\bar{1}03]$.

Библиографический список:

1. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
2. Захаров, А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие / А.М. Захаров – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
3. Jing, Y. Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder Cu joints of $Sn-9Zn$ alloy / Y. Jing, G. Sheng,

- G. Zhao // *Materials & Design* (1980-2015). – 2013. – V. 52. – P. 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.011>.
4. **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.: Интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.
5. **Шепелевич, В.Г.** Быстрозатвердевшие легкоплавкие сплавы / В. Г. Шепелевич. – Минск: БГУ, 2015. – 192 с.
6. **Şahin, M.** The effect of the solidification rate on the physical properties of the *Sn–Zn* eutectic alloy / M. Şahin, F. Karakurt // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2018. – V. 545. – P. 48-54. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.003.
7. **Мирошниченко, И.С.** Закалка из жидкого состояния / И. С. Мирошниченко. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
8. **Салтыков, С.А.** Стереометрическая металлография (стереология металлических материалов) / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия, 1976. – 270 с.
9. **Русаков, А.А.** Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 488 с.
10. **Шепелевич, В.Г.** Структура быстрозатвердевших сплавов висмут-олово, дополнительно легированных индием / В.Г. Шепелевич // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2016. – Вып. 8. – С. 404-409.
11. **Гусакова, О.В.** Формирование микроструктуры быстрозатвердевших сплавов системы *Sn–Bi* / О.В. Гусакова, П.К. Галенко, В.Г. Шепелевич, Д.В. Александров // *Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки*. – 2016. – Т. 26. – № 3. – С. 388-400. DOI: 10.20537/vm160308.
12. **Шепелевич, В.Г.** Структура и свойства быстрозатвердевших фольг системы *Sn–Zn* / В.Г. Шепелевич, О.В. Гусакова // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 560-564.
13. **Хоникомб, Р.** Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – М.: Мир, 1972. – 408 с.

References:

1. **Kechin, V.A.** Tsinkovye splavy [Zinc alloys] / V.A. Kechin, E.Ya. Lyublinskii. – М.: Metallurgiya, 1986. – 247 p. (In Russian).
2. **Zakharov, A.M.** Promyshlennyye splavy tsvetnykh metallov. Fazovyi sostav i strukturnye sostavlyayushchie [Industrial alloys of non-ferrous metals. Phase composition and structural components] / A.M. Zakharov – М.: Metallurgiya, 1980. – 256 p. (In Russian).
3. **Jing, Y.** Influence of rapid solidification on microstructure, thermodynamic characteristic and the mechanical properties of solder *Cu* joints of *Sn–9Zn* alloy / Y. Jing, G. Sheng, G. Zhao // *Materials & Design* (1980-2015). – 2013. – V. 52. – P. 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.011>.
4. **Vasil'ev, V.A.** Vysokoskorostnoe zatverdevanie raspava (teoriya, tekhnologiya i materialy) [High-speed solidification of the melt (theory, technology and materials)] / V.A. Vasil'ev, B.S. Mitin, I.N. Pashkov, et al.; Ed. by B.S. Mitina. – М.: Intermet inzhiniring, 1998. – 400 p. (In Russian).
5. **Shepelevich, V.G.** Bystrozatverdevshie legkoplavkie splavy [Rapidly solidified low-melting alloys] / V.G. Shepelevich. – Minsk: BGU, 2015. – 192 p. (In Russian).
6. **Şahin, M.** The effect of the solidification rate on the physical properties of the *Sn–Zn* eutectic alloy / M. Şahin, F. Karakurt // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2018.

- V. 545. – P. 48-54. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.003.
7. **Miroshnichenko, I.S.** Zakalka iz zhidkogo sostoyaniya [Quenching from a liquid state] / I.S. Miroshnichenko. – M.: Metallurgiya, 1982. – 168 p. (In Russian).
8. **Saltykov, S.A.** Stereometricheskaya metallografiya (stereologiya metallicheskih materialov) [Stereometric metallography (stereology of metallic materials)] / S.A. Saltykov. – M.: Metallurgiya, 1976. – 270 p. (In Russian).
9. **Rusakov, A.A.** Rentgenografiya metallov [Radiography of metals] / A.A. Rusakov. – M.: Atomizdat, 1977. – 488 p. (In Russian).
10. **Shepelevich, V.G.** Structure of rapidly solidified bismuth-tin alloys additional doping with indium / V.G. Shepelevich // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 404-409. (In Russian).
11. **Gusakova, O.V.** Formirovanie mikrostruktury bystrozatverdevshikh splavov sistemy *Sn–Bi* [Microstructure formation of rapidly solidified alloys of the *Sn–Bi* system] / O.V. Gusakova, P.K. Galenko, V.G. Shepelevich, D.V. Aleksandrov // Vestnik Udmurtskogo universiteta. Matematika. Mekhanika. Komp'yuternye nauki. – 2016. – V. 26. – № 3. – P. 388-400. DOI: 10.20537/vm160308. (In Russian).
12. **Shepelevich, V.G.** Structure and properties of rapidly solidified *Sn–Zn* foils / V.G. Shepelevich, O.V. Gusakova // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44. – I. 5. – P. 485-489. DOI: 10.1134/S0020168508050105.
13. **Honeycombe, R.W.K.** The plastic deformation of metals / R.W.K. Honeycombe. – London, United Kingdom: Hodder & Stoughton General Division, 1968. – 350 p.

Original paper

**THE STRUCTURE FORMATION OF RAPIDLY SOLIDIFIED FOIL OF THE EUTECTIC
ALLOY Sn-8,8 WT. % Zn**

D.A. Zernitsa¹, V.G. Shepelevich²

¹*Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamiakin, Mozyr, Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.601

Abstract: The results are presented of a study of the microstructure of rapidly solidified foil of the eutectic alloy *Sn–8,8 wt.% Zn*. *A* and *B* surfaces, microstructure parameters are determined. The texture of the precipitates of tin and zinc solid solutions in the foil was studied, and the pole densities of the diffraction lines of these phases are presented. The effect is studied of ultrafast cooling on the distribution of misorientation angles of neighboring and randomly selected grains for surface foil layers in contact with surfaces *A* and *B*.

Keywords: *rapidly solidification, Sn–Zn alloy, eutectic, microstructure, texture, spinodal decomposition, disorientation, twinning.*

Зерница Денис Александрович – аспирант кафедры физики и математики УО «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина»

Шепелевич Василий Григорьевич – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики твёрдого тела физического факультета Белорусского государственного университета

Denis A. Zernitsa – postgraduate student of the Department of Physics and Mathematics, Faculty of Physics and Engineering, Mozyr State Pedagogical University named after I.P. Shamiakin

Vasilii G. Shepelevich – Dr. Sc., Professor of the Department of Solid State Physics, Faculty of Physics, Belarusian State University

Поступила в редакцию/received: 15.06.2020; после рецензирования/revised: 26.07.2020; принята/accepted 30.07.2020.