

УДК 669.018.284.36

## ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ПЕРЕХОД ТРАВЛЕНИЕ–СМАЧИВАНИЕ И АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В СИСТЕМЕ Sn<sub>ТВ</sub> – (Zn/Sn)<sub>Ж</sub>

© 2010 г. В. А. Мурашов<sup>1</sup>, Б. Б. Страумал<sup>2</sup>, П. В. Проценко<sup>1</sup>

*E-mail: protsenko@colloid.chem.msu.ru*

В работе изучены закономерности взаимодействия границ зерен (ГЗ) олова (специальных ГЗ  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  (001) и ГЗ общего типа) с расплавом Sn–Zn равновесного состава. Определена температура перехода травление – смачивание ГЗ расплавом, которая для границ  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  составила 216°C. Более 90% ГЗ общего типа полностью смочены расплавом во всем температурном диапазоне от температуры плавления эвтектики до температуры плавления олова. Показано, что анизотропия межфазной энергии на границе раздела твердое олово – расплав Zn–Sn не превышает нескольких процентов и величина межфазной энергии составляет  $64 \pm 10$  мДж · м<sup>-2</sup> при 216°C. На основании экспериментально полученной зависимости двугранного угла травления от температуры рассчитаны значения энергии ГЗ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  в диапазоне 201–216°C.

### ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства современных материалов (особенно микро- и нанокристаллических, гетерофазных и композиционных) во многом определяются топологией распределения фаз и свойствами внутренних границ раздела – межфазных и межзеренных границ. Более 50 лет назад было показано [1], что равновесная структура двухфазных поликристаллических образцов во многом определяется соотношением между энергией границ зерен (ГЗ) основной фазы  $\sigma_{ГЗ}$  и межфазной энергией на границе раздела основная фаза – включение. Если образец отжигается при температурах выше точки плавления включений, то в роли межфазной энергии выступает натяжение границы раздела расплав – твердое тело  $\sigma_{ТЖ}$ . При выполнении условия  $\sigma_{ГЗ} < 2\sigma_{ТЖ}$  вдоль линии контакта жидкой фазы с индивидуальной ГЗ формируется двугранный угол  $\theta$ , величина которого определяется соотношением между  $\sigma_{ГЗ}$  и  $\sigma_{ТЖ}$ :

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{\sigma_{ГЗ}}{2\sigma_{ТЖ}}. \quad (1)$$

Выражение (1) не учитывает зависимости межзеренной и межфазной энергии от ориентации поверхностей границ раздела относительно кристаллографических осей и может применяться, когда анизотропия межфазной энергии невелика. В случае  $\sigma_{ГЗ} \geq 2\sigma_{ТЖ}$  наблюдается формирование тонкой прослойки жидкой фазы, замещающей границу зерна – смачивание ГЗ. Детальный ана-

лиз морфологии бинарных металлических систем, уравновешенных при различных температурах выше эвтектической, показал, что часто наблюдается переход от конечного угла  $\theta$  (“травление” ГЗ) к смачиванию при достижении некоторой температуры  $T_c$ . Это обусловлено тем, что межфазная энергия обычно уменьшается с ростом температуры быстрее, чем межзеренная, и условие  $\sigma_{ГЗ} > 2\sigma_{ТЖ}$  начинает выполняться при  $T > T_c$  [2].

Цель данной работы – определение условий зернограничного перехода травление–смачивание и анализ энергетических характеристик границ раздела при взаимодействии ГЗ олова с насыщенным расплавом Zn–Sn. Выбор системы был обусловлен, во-первых, значимостью композиций на основе Sn и Zn для разработки не содержащих свинец припоев [3, 4]. При этом большая часть тестируемых в качестве припоев составов существенно обогащена оловом, т.е. морфологически близка к исследованным в нашей работе образцам. Если для обогащенных Zn сплавов Sn–Zn условия смачивания специальных [5] и общих ГЗ [6] были исследованы ранее, то переход травление – смачивание для границ зерен олова в контакте с расплавом на основе цинка предлагается изучить впервые.

Во-вторых, выбранная система – это удобная модель для исследования взаимодействия ГЗ с расплавом. Это простая эвтектика, в которой отсутствуют интерметаллиды. Твердый раствор на основе олова сосуществует с равновесным расплавом в диапазоне 198.5–232°C [7].

Важным преимуществом системы является то, что энергия границы раздела Sn–Zn нечувствительна к парциальному давлению кислорода в ходе эксперимента. При сравнении зависимостей

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

<sup>2</sup> Учреждение Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка.

двугранного угла  $\theta$  от температуры, полученных для системы поликристаллический Zn – насыщенный расплав Zn–Sn при проведении экспериментов на воздухе [8] и в восстановительной атмосфере Ar–5%Н<sub>2</sub> [9] оказалось, что результаты совпадают во всем исследованном температурном диапазоне. Это существенно упрощает условия эксперимента (нет необходимости тщательно контролировать загрязнение кислородом) и выгодно отличает данную систему от содержащих компоненты, обладающие высоким сродством к кислороду (Mg, Al).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения взаимодействия индивидуальных ГЗ олова с равновесным расплавом цинка бикристаллические образцы приводились в непосредственный контакт с расплавом Zn–Sn.

Бикристаллы олова с индивидуальными границами  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  (вращение вокруг оси  $\langle 001 \rangle$ ) были выращены методом направленной кристаллизации [2]. Бикристаллические образцы подплавлялись с торца, на который выходит ГЗ, и в расплав при перемешивании вносился цинк. Изотермический отжиг проводился в кварцевых ампулах (остаточное давление в ампулах 0.1–1 Па) в температурном диапазоне 202–227°C в течение 15 мин с последующей закалкой в воде. В ходе отжига на торце образуется взаимодействующая с ГЗ жидкая фаза равновесного состава. В интервале температур 202–227°C равновесная концентрация цинка в расплаве понижается от ~12 до ~1 мол. % (рис. 2).

Для анализа ориентационной анизотропии межфазной энергии и условий смачивания общих границ зерен Sn расплавом Zn–Sn были также приготовлены поликристаллические образцы олова (99.999%), содержащие 2% цинка по массе. Образцы готовились сплавлением индивидуальных компонентов цинка и олова при температуре 600°C, после чего нарезались пластинки размером 10 × 10 × 3 мм, которые подвергались 10%-ной деформации при помощи холодной прокатки. Далее проводился изотермический отжиг аналогично бикристаллическим образцам в температурном диапазоне 201–215°C в течение 7 ч с последующей закалкой в воде.

Для проведения металлографического исследования поверхность образцов шлифовали бикристаллы таким образом, чтобы плоскость шлифа была параллельна плоскости  $\langle 001 \rangle$  и перпендикулярна индивидуальной границе) в струе воды наждачными бумагами на основе карбида кремния до зернистости 2000, после чего последовательно полировали алмазными пастами с зернистостью 9, 6, 3 и 1 мкм на войлочных дисках. Микроструктура образцов изучалась при помощи сканирующей электронной микроскопии высо-

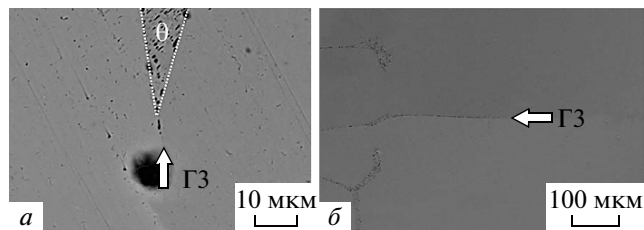


Рис. 1. Микрофотографии межфазной поверхности взаимодействия границ бикристалла олова  $\Sigma 5$  с расплавом цинка при температурах 207°C.

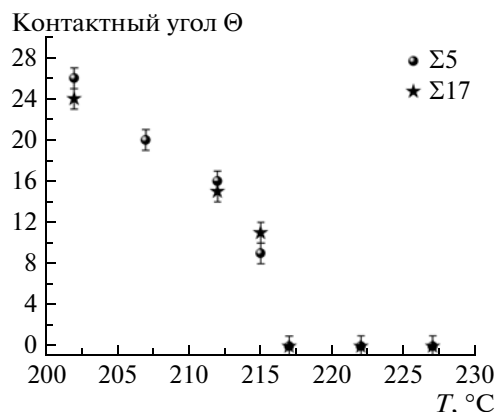


Рис. 2. Температурная зависимость контактного угла  $\theta$  при взаимодействии индивидуальных границ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  с равновесным расплавом цинка.

кого разрешения (LEO Supra 50 VP). Элементный анализ поверхности образцов проводили при помощи приставки для рентгеноспектрального анализа (EDAX).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты по изучению взаимодействия индивидуальных границ олова  $\Sigma 5$ ,  $\Sigma 17$  (вращение вокруг оси  $\langle 001 \rangle$ ) с равновесным расплавом цинка показали, что на обоих типах границ происходит уменьшение контактного угла ( $\theta$ ) с ростом температуры. Угол  $\theta$  обращается в ноль при температуре перехода травление–смачивание ( $T_c$ ).

На рис. 1 показаны микрофотографии межфазной поверхности взаимодействия границ бикристалла олова  $\Sigma 5$  с равновесным расплавом цинка при температурах 207 и 222°C.

По микрофотографии, представленной на рис. 1а, видно, что при взаимодействии расплава цинка с индивидуальной ГЗ при температуре 207°C образуется конечный угол  $\theta$ . При температуре 222°C (рис. 1б) вдоль ГЗ образуется жидкометаллическая прослойка расплава, что свидетельствует о полном смачивании границы зерен при данной температуре. Наличие цинка на границах зерен бикристаллических образцов при  $T \geq 216^\circ\text{C}$  было

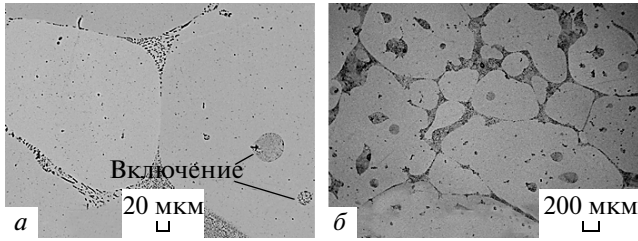


Рис. 3. Микроструктура поликристаллических образцов Sn–2 вес. %Zn при температуре 201°C. Отсутствие Zn на несмоченных границах подтверждается микроанализом EDAX.

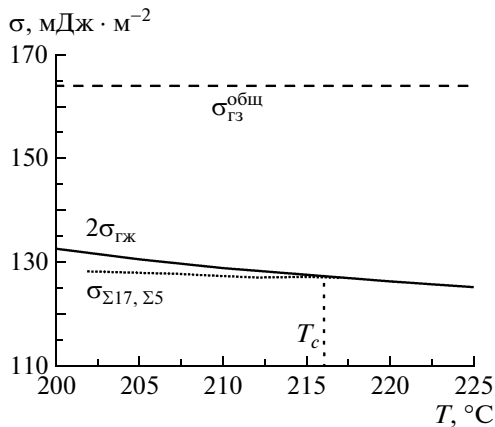


Рис. 4. Энергетические характеристики границ раздела при взаимодействии индивидуальных границ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  с равновесным расплавом цинка.

подтверждено с помощью рентгеноспектрального анализа EDAX.

При температурах ниже 216°C Zn не детектируется на границе зерна при удалении от тройного стыка межфазных границ и ГЗ вглубь бикристалла. Аналогичная ситуация наблюдается и на специальной границе  $\Sigma 17$  – переход от травления к смачиванию осуществляется также при температуре 216°C. Температурная зависимость двугранного угла  $\theta$  для ГЗ  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  представлена на рис. 2.

Отметим, что наблюдение перехода травление–смачивание на индивидуальных границах олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  при одинаковой температуре указывает на то, что энергии этих границ близки.

Для оценки величины межзеренной энергии ГЗ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  предлагается использовать уравнение Гиббса–Смита (1). При температуре

216°C  $\cos(\theta/2) = 1$ , энергия ГЗ равна удвоенному значению межфазной энергии.

Возможность пренебречь зависимостью межфазной энергии от ориентации поверхности твердое–расплав подтверждается экспериментальными данными, полученными при отжиге поликристаллических образцов Sn–Zn. На рис. 3 видны включения, образовавшиеся после затвердевания расплава Zn–Sn внутри индивидуального зерна Sn. Известно [9], что равновесную форму таких включений, которая отвечает минимуму избыточной свободной межфазной энергии при постоянстве объема, можно использовать для расчета максимальной анизотропии межфазной энергии:

$$\frac{\sigma_{ГЗ}^{\max}}{\sigma_{ГЗ}^{\min}} = \frac{R}{r}, \quad (2)$$

где  $R$  и  $r$  – максимальный и минимальный радиусы включения соответственно. Из представленной на рис. 3 микрофотографии видно, что анизотропия  $\sigma_{ГЗ}$  не превышает нескольких процентов (включения имеют практически сферическую форму).

Значение межфазной энергии на границе твердое олово/расплав может быть оценено по уравнению (3), полученному с использованием методов статистической термодинамики с учетом следующих приближений [10]:

- расплав Zn–Sn представляет собой регулярный раствор;
- межфазная граница твердое тело/расплав когерентна, т.е. разница молярных объемов Zn и Sn считается несущественной;
- растворимость жидкого компонента в твердом пренебрежимо мала;
- адсорбция твердого компонента на межфазной поверхности незначительна (это допущение в любом случае не может внести значительную ошибку в расчет, так как расплав при 216°C  $X_{Sn}^* = 0.95$ );

$$\sigma_{ГЗ} = \sigma_{Sn}^0 + \frac{1}{4\Omega_0} \left( -RT \ln X_{Sn}^* + \Delta H_{Sn}^* \left( 1 - \frac{T}{T_{Sn}^{пл}} \right) \right), \quad (3)$$

где  $\sigma_{Sn}^0$  – межфазная энергия твердого олова на границе с собственным расплавом,  $\Omega_0$  – молярная площадь олова,  $\Delta H_{Sn}^*$  – теплота плавления олова,  $T_{Sn}^{пл}$  – температура плавления олова.

Значения величин, используемые для теоретической оценки энергетических характеристик границ раздела при взаимодействии индивидуальных границ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  с равновесным расплавом цинка

| $\Omega_0 \cdot 10^{-7}, \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ | $\sigma_{Sn}^0, \text{МДж} \cdot \text{м}^{-2}$ | $X_{Sn}^* (216^\circ\text{C}), \text{мол. \%}$ | $\Delta H_{Sn}^*, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ | $\sigma_{\text{поверх}}, \text{МДж} \cdot \text{м}^{-2}$ |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 59                                                           | $62 \pm 10$ [10]                                | 0.95                                           | 7.029                                                | 688 [11]                                                 |

Значения величин, используемых для оценки энергетических характеристик в исследуемой системе, приведены в таблице.

Рассчитанное при 216°C значение межфазной энергии составило  $64 \pm 10$  мДж · м<sup>-2</sup>. Отметим, что оно мало отличается от межфазной энергии на границе твердого олова с собственным расплавом (таблица). Этот факт связан с тем, что расплав содержит только 5 ат. % Zn и близок по составу к чистому Sn. На рис. 4 приведены рассчитанные по уравнению (3) в диапазоне 200–225°C удвоенные значения  $\sigma_{\text{ГЗ}}$ . При температурах ниже  $T_c$  с использованием уравнения (1) и экспериментально измеренных двугранных углов  $\theta$  были рассчитаны энергии специальных границ зерен олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  (рис. 4). При  $T = 216^\circ\text{C}$  энергия индивидуальных границ зерен олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  составляет  $127 \pm 20$  мДж · м<sup>-2</sup>.

Полученное значение существенно ниже, чем известные из литературных данных оценки энергии ГЗ общего типа в Sn. В [11] предлагается считать для олова  $\sigma_{\text{ГЗ}}$  (общего типа)  $= 0.24\sigma_{\text{пов}} \approx \approx 165$  мДж · м<sup>-2</sup>. Из рис. 4 видно, что общие ГЗ олова (в отличие от имеющих более низкую энергию специальных) должны смачиваться расплавом Zn–Sn, начиная с точки плавления эвтектики, так как  $\sigma_{\text{ГЗ}} > 2\sigma_{\text{ГЗ}}$ . Это предположение полностью подтверждается результатами, полученными при отжиге поликристаллических образцов олова, содержащих 2 вес. % Zn (рис. 3). При температуре 201°C более 90% ГЗ уже смочены расплавом. Небольшая часть несмоченных ГЗ, по-видимому, имеет специальный характер или является малоугловой. Для подтверждения этой гипотезы планируется определить кристаллографические характеристики таких несмоченных границ. Уже при температурах более 210°C все ГЗ в поликристаллических образцах смочены расплавом.

## ВЫВОДЫ

1. Определена температура перехода травление – смачивание для индивидуальных границ Sn  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  (вращение вокруг оси  $\langle 001 \rangle$ ) равновесным расплавом Zn–Sn. Температура перехода составила 216°C.

2. Показано, что анизотропия межфазной энергии на границе раздела твердое олово – расплав Zn–Sn не превышает нескольких процентов и рассчитана величина межфазной энергии в диапазоне 200–230°C.

3. На основании экспериментально полученной зависимости двугранного угла травления от температуры рассчитаны значения энергии ГЗ олова  $\Sigma 5$  и  $\Sigma 17$  в диапазоне 201–216°C.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith C.S.* // Trans. AIME. 1948. V. 175. P. 15.
2. *Страумал Б.Б.* Фазовые переходы на границах зерен. М.: Наука, 2003. 327 с.
3. *Chia-Wei Huang, Kwang-Lung Lin* // J. Electr. Mater. 2006. V. 35. № 12. P. 2135.
4. *Masayuki Kitajima, Tadaaki Shono* // Fujitsu Sci. Tech. J. 2005. V. 41. № 2. P. 225.
5. *Straumal B.B., Gust W., Watanabe T.* // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 294–296. P. 411.
6. *Passerone A.* // These, INPGrenoble, 1981.
7. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T. ASM Int., 1990.
8. *Miller W.A., Williams W.M.* // Canad. Met. Quart. 1963. V. 2. № 2. P. 157.
9. *Passerone A., Sangiorgi R.* // Acta Metall. 1985. V. 33. P. 771.
10. *Eustathopoulos N.* // Int. Met. Rev. 1983. V. 28. № 4. P. 189.
11. *Porter D.A., Easterling K.E.* Phase Transformations in Metals and Alloys. 2<sup>nd</sup> edition, CRC Press, 1992. P. 514.