

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ В.И Темных  
«\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

## **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов**

**Исследование взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием**

Научный руководитель \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Темных В.И.

Выпускник \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Юшков Н.Ю.

Нормоконтролер \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

Свечникова Л.А.

Красноярск 2020

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
**«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Политехнический Институт  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой  
\_\_\_\_\_ В.И Темных  
«\_\_\_\_\_» 2020 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**

Студенту Юшкову Николаю Юрьевичу

Группа МТ16-01Б. Направление (специальность): 22.03.01

«Материаловедение и технологии материалов»

Тема выпускной квалификационной работы: Исследование взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием.

Утверждена приказом по университету № 21639/с от 27.12.2019г.

Руководитель ВКР: В.И. Темных, канд. техн. наук, заведующий кафедрой МИ-  
ТОМ ПИ

Исходные данные: монолитные образцы и стружка (порошки) алюмини-  
евых бронз, галлий полупроводниковой чистоты, температурный интервал  
взаимодействия 140÷270 °С. Лабораторное оборудование кафедры и ЦКП  
СФУ. Определить кинетические и технологические параметры реакционной  
диффузии в системе галлий-алюминиевая бронза в заданном интервале темпе-  
ратур и фазовый состав продуктов взаимодействия.

Перечень основных разделов ВКР: анализ литературных данных; теория  
реакционной диффузии; низкотемпературная пайка разнородных материалов.  
Экспериментальные исследования кинетики фазообразования и их анализ.  
Расчет параметров реакционной диффузии. Заключение, основные выводы по  
результатам исследований.

Руководитель ВКР

\_\_\_\_\_

В.И. Темных

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_

Н. Ю. Юшков

«10» января 2020 г.

## **АННОТАЦИЯ**

В настоящее время в разных отраслях техники требуются новые технологии соединения разнородных материалов. Галлиевые пасты-припои позволяют получать такие соединения даже при комнатной температуре, обеспечивают электропроводность, вакуумную плотность, необходимый комплекс механических свойств и эксплуатацию полученных соединений при высоких температурах.

В данной бакалаврской работе представлены исследования взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием. В рамках данной работы проведен анализ современных литературных данных. Выполнены исследования взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием при температурах 140–270°C. Определены кинетические параметры взаимодействия. Рассчитаны параметры реактивной диффузии.

**Ключевые слова:** галлий, пасты-припои, взаимодействие, реактивная диффузия, продукты взаимодействия, алюминиевая бронза.

## **РЕФЕРАТ**

Бакалаврская работа по теме «Исследование взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием» содержит 54 страницы, 22 рисунка, 27 используемых источников, 4 таблицы.

Цель работы: определение параметров взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием. Поиск новых наполнителей галлиевых паст припоев, которые при диффузионном твердении в интервале температур 100–300 °С дают температуру распая выше 800 °С.

Задачи:

- провести литературный анализ по данной проблеме;
- выполнить комплекс исследований для определения характеристик взаимодействия порошков алюминиевой бронзы с жидким галлием;
- определить параметры и продукты взаимодействия;

В ходе работы изучена кинетика фазообразования при взаимодействии порошков меди с жидким галлием. Рассчитаны параметры реактивной диффузии. Определены кинетические параметры взаимодействия меди и галлия при температурах до 270 °С.

Результаты исследований доложены на международной студенческой конференции «Проспект свободный» – 2020».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДНИЕ.....	7
1 Анализ литературных данных.....	8
1.1 Пайка металлов.....	8
1.2 Галлиевые припои.....	9
1.3 Взаимодействие алюминия и жидкого галлия.....	10
1.4 Основы теории диффузии .....	12
1.5 Реакционная диффузия в металлах и сплавах, кинетика обра- зования промежуточных фаз.....	16
1.6 Низкотемпературная пайка разнородных материалов.....	21
1.7 Применение галлия и припоев на его основе.....	22
2 Методика исследований.....	25
2.1 Диаграмма состояния исследуемой системы.....	25
2.2 Схема эксперимента.....	27
2.3 Исходные материалы и образцы.....	28
2.4 Термическое оборудование.....	30
2.5 Металлографические исследования.....	30
2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон.....	32
2.7 Определение микротвердости.....	33
3 Экспериментальные исследования кинетики фазообразования и их анализ.....	35
3.1 Экспериментальные данные.....	35
3.2 Исследование фазообразования в системе (Cu–Al–Mn) – Ga...	36
3.3 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия....	42
3.4 Микротвердость фазовых и структурных составляющих.....	46
4 Расчет параметров реакционной диффузии .....	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	54

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ..... 55

## **ВВЕДЕНИЕ**

**Актуальность работы.** Взаимодействия твердых и жидкых составляющих диффузионно-твердеющих композиционных припоев на основе легкоплавких металлов важны при разработке новых технологий пайки разнородных материалов и восстановления поврежденных элементов различных ответственных конструкций. Разработка и изучение композиционных паст-припоев на основе галлия, индия, олова и цинка становятся все более актуальными.

Использовать галлий как основной компонент для диффузионно-твердеющих паст-припоев (металлических kleев) целесообразно из-за ряда преимуществ: низкая температура плавления, способность хорошо смачивать различные материалы, а также активно вступать в реакции с тугоплавкими металлами и сплавами с образованием интерметаллидных соединений. Наряду с достоинствами, галлиевые пасты-припои имеют недостатки. Главные – это длительное время затвердевания, диффузионная пористость и высокая стоимость.

**Объекты исследований.** Композиционные составляющие диффузионно-твердеющих галлиевых паст-припоев в системах Cu–Al–Ga и (Cu–Al–Mn) – Ga.

**Цель работы.** Целью данных исследований является определение параметров взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием. Поиск новых составов наполнителей галлиевых паст припоев, которые при диффузионном твердении в интервале температур 100–300 °C дают температуру распая свыше 800 °C.

**Задачи.** Выполнить комплекс исследований для определения характеристик взаимодействия порошков алюминиевой бронзы с жидким галлием. Определить параметры и продукты взаимодействия.

## **1 Анализ литературных данных**

В данном разделе рассмотрены основы теории диффузии, основы низкотемпературной пайки разнородных материалов, особенности галлиевых припоев, изложены современные представления о реакционной (реактивной) диффузии в металлических системах, применение галлия и припоев на его основе.

### **1.1 Пайка металлов**

Пайка представляет собой процесс получения неразъемного соединения металлов, находящихся в твердом состоянии, расплавленным припоеем. Припой является материал с температурой плавления ниже температуры плавления паяемых материалов. При пайке плавится только присадочный сплав – припой, а между паяемым материалом и припоеем протекает процесс взаимного растворения компонентов [1].

Требования, предъявляемые к паяному соединению и характеризующие условия его эксплуатации, определяются служебными свойствами изделия в целом: механическими свойствами, герметичностью, электросопротивлением, коррозионной стойкостью, стойкостью против термоударов, перегрузок и др.

В процессе пайки расплавленный припой вводится в зазор между нагретыми соединяемыми деталями. Припой смачивает поверхности деталей, растекается и заполняет зазор между ними. Взаимодействие припоя с материалом сопровождается растворением основного металла в жидком припое с образованием эвтектик и твердых растворов, взаимной диффузией компонентов припоя в сторону основного металла и компонентов основного металла в сторону припоя с последующей кристаллизацией жидкой прослойки [1].

Формирование прочного и надежного соединения зависит от химического состава взаимодействующих металлов, температуры и продолжительности пайки, определяющих физико-химические и диффузионные процессы,

протекающие между припоем и основным металлом. Чем выше температура процесса и его длительность, тем больше степень взаимной диффузии между расплавленным припоем и основным металлом и тем выше механическая прочность соединяемых деталей. Кроме того, прочность пайки зависит от величины зазора между паяемыми деталями. Так, при малых зазорах улучшается затекание припоя под действием капиллярных сил, вследствие чего значение временного сопротивления паяного соединения больше значения временного сопротивления самого припоя.

Сначала припой хорошо смачивает поверхность изделия, а после этого прочно соединяется с ней. Для этого поверхность должна быть тщательно очищена от загрязнений. Кроме этого, для удаления пленок оксидов с поверхностей паяемого материала и припоя и для предотвращения их образования при пайке используют паяльные флюсы. Флюсы, кроме того, способствуют лучшему затеканию припоя в зазор между соединяемыми деталями и растеканию по их поверхности [1].

## 1.2 Галлиевые припои

Взаимодействие жидкого галлия с порошками металлов лежит в основе низкотемпературной пайки разнородных материалов, используемых при производстве авиационной, радиоэлектронной, вакуумной и космической техники. [2]

Галлий обладает уникальной способностью смачивать как металлические, так и неметаллические материалы без необходимости использования флюсов. Низкая температура плавления галлия ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ) позволяет соединять материалы при комнатной температуре, обеспечивая требуемый комплекс механических свойств, которые определяются диффузионными процессами между атомами композитов-наполнителей пасты-припоя и соединяемого материала. [2]

В качестве наполнителей галлиевых паст-припоев служат тонкодисперсные порошки меди, никеля, серебра, железа, кобальта, титана, магния, пригодные в качестве припоев для диффузионной пайки титана, меди, ряда металлов и их сплавов вследствие образования с галлием широкой области твердых растворов и промежуточных фаз.

Главные недостатки галлиевых паст – это длительное время затвердевания, образующаяся диффузионная пористость и дороговизна.

Свойства соединения определяются характером и кинетикой взаимодействия галлия с наполнителями и соединяемыми материалами. [3]

### **1.3 Взаимодействие алюминия и жидкого галлия**

Для предотвращения образования хрупких интерметаллидных соединений на поверхности раздела соединяемых материалов используют соответствующие промежуточные вставки из третьего металла, вставки являются своеобразным диффузионным барьером между свариваемыми материалами. Активация адгезионных процессов соединяемых поверхностей осуществляется нанесением слоя расплавленного галлия и последующим нагревом всего узла.

Такая технология соединения должна обеспечивать формирование прочного соединения без расплавления деталей и химическую очистку соединяемых поверхностей от оксидной пленки [4].

Высокая физико-химическая активность галлия делает данную технологическую задачу достаточно сложным процессом, зависящим от ряда как положительных, так и отрицательных факторов. Галлий хорошо смачивает большинство металлов, поэтому их легко «склеивать». Температурный интервал жидкого состояния галлия составляет от 30 до 2200 °С. Металлические припои на основе галлия придают шву тепло- и электропроводность, а также высокую жесткость. Вследствие соединения деталей в узлы без оплавления основного металла резко снижается степень его коробления и окисления. Прочность при

равномерном отрыве соединений, полученных с помощью галлиевых «клеев», составляет 26-30 МПа при температуре 20 °C.

С повышением температуры диффузия галлия резко возрастает, а с ее понижением припой твердеет и при схватывании способствует соединению деталей, даже если они не смачиваются kleem.

Растворимость галлия в твердом алюминии при эвтектической температуре составляет примерно 15-20 %, при этом растворимость алюминия в галлии незначительная. Исключительной особенностью галлия является способность его расплавов к переохлаждению: при снижении температуры на 10-30 °C ниже точки плавления он остается в жидкому состоянии. Причина такой аномалии состоит в особенностях строения молекул и связей между ними в разных агрегатных состояниях [4, 5].

Соединение материалов с помощью расплавленного галлия является трехстадийным процессом: образование физического контакта (смачивание соединяемых поверхностей расплавленным галлием); активация контактных поверхностей (удаление оксидной пленки); объемное развитие взаимодействия между материалами (прижатие их поверхностей и начало диффузии).

Механизм диффузии галлия в алюминий в основном связан с соотношением атомных радиусов диффузанта и компонентов растворителя: приближение размера атома галлия к размеру атома алюминия способствует диффузии галлия по вакансиям алюминия. Скорость продвижения атомов галлия по границам зерен алюминия при температуре 27 °C примерно такая же, как и диффузии галлия в жидкому алюминию ( $D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Энергия поверхности раздела невелика и составляет около 0,06-0,3 Н/м. В связи с этим в присутствии диффузанта в жидкому состоянии при высокой температуре создаются условия для зерно-граничного фазового перехода смачивания.

На начальном этапе, когда степень диффузии несущественная, происходит формирование гомогенного твердого раствора вследствие диффузии по границам зерен. Далее формируется интерметаллидное соединение, имеющее

несколько сниженные механические свойства. Склонность к значительному понижению прочности обусловлена наличием эффекта Ребиндера [6].

#### 1.4 Основы теории диффузии

Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц во всем объеме коллоидной системы или молекул в растворах [7].

Во всех случаях диффузия идет из слоя с более высокой концентрацией частиц до полного выравнивания их концентраций во всех частях системы.

Первый закон Фика:

$$dm = - DS \frac{\partial C}{\partial x} dt, \quad (1.1)$$

где  $dm$  – количество растворенного вещества, которое проходит за время  $dt$  через поверхность  $S$ , имея концентрацию  $C(x)$ ;

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$  либо  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$(\partial C / \partial x)$  – градиент концентраций.

Знак «минус» означает, что поток направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Из входящих в закон Фика величин только одна зависит от свойств диспергированного вещества и дисперсионной среды – это коэффициент диффузии  $D$ .

Диффузия очень медленный процесс, поэтому  $D$  также мал. Наиболее высокие значения  $D$  присущи газам, подвижность частиц которых наибольшая [7].

Коэффициент диффузии коллоидных частиц определяется из уравнения Эйнштейна [8]:

$$D = kT/f \quad (1.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $f$  – коэффициент трения коллоидной частицы о вещество дисперсионной среды.

Второе уравнение Фика, которое выводится из первого, описывает условия, когда градиент концентрации зависит от времени, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации:

$$\frac{dC}{dt} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right). \quad (1.3)$$

Коэффициент диффузии  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), являющийся одной из наиболее важных величин, определяющих скорость диффузии, зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от структурных факторов (размера зерна, плотности и характеристики распределения дефектов строения кристаллической решетки), но наиболее сильно на коэффициент диффузии влияет температура. Зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется закону Аррениуса [7]:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1.4)$$

где  $Q$  – энергия активации диффузии (кал/моль);

$D_0$  – предэкспоненциальный множитель ( $\text{м}^2/\text{с}$ ), который зависит от сил связи между атомами кристаллической решетки;

$R$  – универсальная газовая постоянная (кал /моль·К);

$T$  – абсолютная температура (К).

После логарифмирования выражения (1.4) получаем

$$\ln D = \ln D_0 - Q/RT. \quad (1.5)$$

Для расчета параметров диффузии  $D_0$  и  $Q$  достаточно знать коэффициенты диффузии при двух температурах, относящихся к одной фазе.

При осуществлении процесса диффузии с поверхности вглубь изделия (такой процесс происходит при контакте изделия непосредственно с диффундирующими элементом) в поверхностном слое изделия создается диффузионная зона с измененным химическим составом.

При взаимной диффузии, измеряя глубину диффузионного слоя, можно определить коэффициент диффузии по формуле [7]:

$$D = \frac{x^2}{2t}, \quad (1.6)$$

где  $x$  – средняя глубина диффузионного слоя (для расчета берется половина глубины диффузионного слоя), мкм;

$t$  – время диффузионного процесса, сек.

Рассмотрим диффузионные уравнения более подробно. Для простейших случаев дифференциальные законы Фика имеют следующий вид [9].

Первый закон Фика в дифференциальной форме:

$$j = -DS \frac{\partial C(x)}{\partial x}, \quad (1.7)$$

где  $j$  – поток диффундирующего элемента через единицу поверхности  $S$ .

Знак «минус» говорит о том, что поток направлен из области большей концентрации в область с меньшей концентрацией диффундирующего элемента.

Уравнение (1.7) характеризует скорость проникновения диффундирующего вещества, через единицу поверхности среды при стационарном состоянии потока. Скорость проникновения выражается через градиент концентрации и постоянную величину – коэффициент диффузии  $D$ .

Второй закон Фика в дифференциальной форме [9]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.8)$$

Уравнение (1.8) выражает накопление диффундирующего элемента в определенной точке, как функцию времени. Данное уравнение характеризует нестационарное состояние потока.

Повышение плотности несовершенств кристаллического строения заметно влияют на процессы диффузии в металлах, а именно, происходит увеличение коэффициентов диффузии.

В бинарных твердых растворах замещения, диффузионный массоперенос протекает по вакансионному механизму. В таких системах основной характеристикой является коэффициент взаимной диффузии, который определяется по формуле Даркена.

На основе опыта Киркендалла – Шминельскаса Даркеном была сформулирована феноменологическая (термодинамическая) теория химической диффузии, позволяющая получить коэффициенты взаимной диффузии для индивидуальных компонентов [9]:

$$\check{D} = \frac{C_1(x, \tau) \check{D}_2 + C_2(x, \tau) \check{D}_1}{C} = N_1 \check{D}_2 + N_2 \check{D}_1; \quad (1.9)$$

где  $\check{D}$  – коэффициента взаимной диффузии,  $C_1(x, \tau)$  и  $C_2(x, \tau)$  – число атомов на единицу объема в бинарном сплаве,  $N_i$  – атомные (мольные) концентрации элементов.

Скорость перемещения фронта диффузии:

$$V = (\check{D}_1 - \check{D}_2) \cdot \frac{dN_1(x, \tau)}{dx} \quad (1.10)$$

Уравнения (1.9) и (1.10), известные как уравнения Даркена, отражают взаимосвязь между коэффициентами макроскопической и атомной взаимной диффузии. Иначе говоря, если  $\check{D}$  и  $V$  определены экспериментально, то  $\check{D}_1$  и  $\check{D}_2$  могут быть вычислены [9].

Дополнительное замечание. Наблюдаемый эффект Киркендалла является подтверждением гипотезы вакансационного механизма диффузии в сплавах замещения, т. е. совместно с потоком какого-либо компонента возникает равный, но противоположно направленный поток вакансий. Однако для случая различных диффузионных потоков компонентов сплава существует ненулевой поток вакансий, приводящий к росту числа вакансий там, где скорость диффузии велика. Это ведет к образованию пор и изменению вещества в объеме, что может вызвать очень серьезные ухудшения свойств материала. В частности, для сварки или для горячего эмалирования погружением данное явление становится источником основных проблем, и необходимы специальные меры для их предотвращения [10].

## **1.5 Реакционная диффузия в металлах и сплавах, кинетика образования промежуточных фаз**

Реакционная диффузия представляет собой процесс образования новых фаз, которые отличны от исходных. Эта диффузия протекает внутри отдельной фазы. На границе раздела фаз фиксируются конкретные составы, которые соответствуют границам двухфазной области взаимодействующих фаз на диаграмме состояния. Концентрация компонентов по ширине диффузионного слоя при реакционной диффузии определяется скачками концентраций в местах переходов одной фазы в другую. Результатом реакционной диффузии являются химические соединения [11].

Важная роль в скорости процесса насыщения принадлежит мощности диффузионного источника.

Для большинства случаев необходимо считать, что количество вещества, протекающего через границу раздела в единицу времени, обратно пропорционально разности между предельно достижимой на данной поверхности концентрацией и фактической ее величиной. Исходя из этого, существует три возможных варианта распределения насыщающего элемента по глубине слоя:

- а) мощность источника существенно превышает возможности диффузационного отвода; в этом случае происходит накопление диффундирующего элемента в слое, а распределение его концентрации по глубине слоя описывается кривой с перегибом;
- б) имеет место равновесие внешнего и внутреннего диффузационных потоков; распределение концентрации описывается прямой линией;
- в) возможности диффузационного отвода превосходят мощность источника, при этом концентрация насыщаемого элемента на поверхности металла остается постоянной (снижения ее, как правило, не происходит), а изменение концентрации по глубине описывается вогнутой параболой [11].

Последний случай характерен обычно не для поверхности раздела металла и активной среды, а для поверхности раздела двух фаз внутри слоя. Если для фазы с меньшей концентрацией характерна очень высокая скорость отвода насыщающего компонента, это может привести к постепенному сдвигу границы раздела фаз в сторону поверхности металла, т. е. к диффузционному рассасыванию фазы с более высокой концентрацией.

Установлен параболический характер зависимости глубины диффузационного слоя от продолжительности процесса.

Не возникает сомнений в том, что из трех возможных механизмов диффузии – обменного, по междоузлиям и вакансационного – практически реализуется при образовании в диффузационных слоях растворов замещения и соединений лишь последний – вакансационный механизм.

В настоящее время изучено влияние на скорость диффузии значительного числа различных факторов. В четкой форме основные из этих зависимостей сформулированы В.З. Бугаковым [11]. Независимо от механизма диффузии на ее скорость влияют следующие факторы:

1. Направление осей кристаллической решетки зерна металла. Наибольшая скорость диффузии при этом обеспечивается в симметрично равных направлениях, параллельных плоскости (001) гексагональной системы координат. Однако выше температуры рекристаллизации анизотропия диффузии утрачивается и в низкосимметричных структурах. В кубических кристаллах анизотропия коэффициента диффузии отсутствует.

2. Коэффициент диффузии, в основном определяющий ее скорость, есть свойство структурно-чувствительное. По данным, между  $\lg D$  и  $I/T$  существует прямая пропорция; коэффициент этой пропорции для различных величин зерна металла различен и увеличивается по мере измельчения зерна.

3. Важную роль играет зависимость коэффициента диффузии в двухкомпонентной системе от концентрации диффундирующего компонента. В общем случае концентрационная зависимость коэффициента диффузии выражена слабо, если диффундирующие металлы близки по свойствам, и – достаточно резко, если они обнаруживают малое сходство.

4. Особое внимание уделяется процессу реактивной (реакционной) диффузии, играющей определяющую роль при химико-термической обработке. Под реакционной диффузией понимается не процесс увеличения общего числа фаз при охлаждении уже полученного слоя, а процесс образования новой фазы при соприкосновении двух элементов – насыщающего и насыщаемого. Основным положением теории реактивной диффузии, по мнению В. З. Бугакова, является то, что диффузионный слой не должен представлять собой точный «поперечный срез» диаграммы состояния взаимодействующей пары элементов: в слое должна образовываться в первую очередь та фаза, которая обладает наибольшей теплотой образования [14].

В условиях взаимодействия металлов в твердом состоянии образуется фаза интерметаллида, не зависящая от предельной растворимости в решетках диффундирующих металлов. Интерметаллические фазы образовывались в результате химической реакции, что характерно для реактивной диффузии.

В. З. Бугаковым была подробно изучена кинетика роста новых фаз при реактивной диффузии. Было выяснено, что скорость роста новых фаз, как правило, подчиняется параболическому закону [11]:

$$y^2 = 2p\tau , \quad (1.9)$$

где  $y$  – толщина слоя (мкм);

$\tau$  – продолжительность диффузии (сек);

$2p$  – параметр параболы (характеризует скорость роста, пропорционален коэффициенту диффузии) ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

Также для всех исследованных автором систем, сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$2p \cong D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (1.10)$$

где  $Q$  – энергия активации диффузии (кал/моль);

$D$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ );

$D_0$  – предэкспоненциальный множитель;

$R$  – универсальная газовая постоянная ( $\text{Дж}/\text{моль}\cdot\text{К}$ );

$T$  – абсолютная температура (К).

Параметры  $D_0$  и  $Q$  при диффузии в интерметаллидной фазе считаются более постоянными, так как области концентрации более ограничена, чем при атомной диффузии.

Диффузионная кинетика роста интерметаллида при контакте тонких слоев металла изучена в работе [15]. В процессе отжига двухслойной пленки в

области соприкосновения слоев различных металлов образуется и растет  $\beta$ -фаза (интерметаллическое соединение, рис. 1).

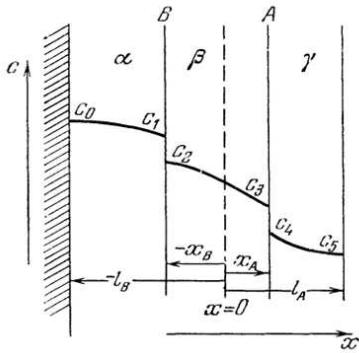


Рисунок 1 – Общий вид концентрационного профиля компонента В при многофазной диффузии в двухслойной системе А–В

При экспериментальном изучении изменения толщины интерметаллида ( $x$ ) считалось, что:

$$x = x_A + x_B = \left( \sqrt{a_A} + \sqrt{a_B} \right) \sqrt{t} = \sqrt{D^* t}, \quad (1.11)$$

где  $D^*$  – эффективный коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ );

$a_A$  и  $a_B$  – постоянные скорости роста для левой и правой граничных поверхностей интерметаллида ( $\text{м}^2/\text{с}$ );

$t$  – время роста фазы (сек). Диффузионные слои, получаемые при большинстве видов химико-термической обработки в настоящее время, представляют собой результат реакционной диффузии насыщающего элемента в многофазной системе. Даже если рассматривать механизм этого процесса локально – на границе раздела каких-либо двух фаз, – необходимо учитывать, что в ходе процесса имеют место следующие этапы:

- а) диффузия насыщающего элемента в направлении градиента концентрации;
- б) встречная диффузия насыщаемого металла;
- в) химическая реакция на поверхности раздела фаз;

г) перекристаллизация на этой поверхности: увеличение объема одной фазы за счет объема другой.

Результат всех этих процессов, протекающих на границах раздела различных по природе фаз, в разных температурно-временных условиях и при различной мощности диффузионного источника, в настоящее время, по-видимому, не может быть предсказан в общем виде. Первым приближением к объяснению условий получения оптимальных диффузионных слоев могут служить имеющиеся данные о причинах возникновения определенного характера распределения концентрации диффундирующего элемента по глубине слоя [16].

## **1.6 Низкотемпературная пайка разнородных материалов**

Пайка – сложный физико-химический процесс получения неразъёмного соединения материалов, в результате взаимодействия твердого паяемого металла (деталь) и жидкого присадочного металла (припой), путём их расплавления при смачивании, растекании и заполнении зазора между ними с последующей его кристаллизацией [1].

Образование паяного соединения сопровождается спаём между припоеем и паяным материалом. Прочностные характеристики паяного соединения определяется возникновением химических связей между пограничными слоями припоя и паяемого металла (адгезией), а также сцеплением частиц внутри припоя или паяемого металла между собой (когезией).

Припой – металл или сплав, вводимый в зазор между деталями или образующийся между ними в процессе пайки и имеющий более низкую температуру начала плавления, чем паяемые материалы. В качестве припоя используются чистые металлы и их сплавы [1].

Достоинства пайки:

1) позволяет соединять металлы в любом сочетании;

- 2) соединение возможно при любой начальной температуре паяемого металла;
- 3) возможно соединение металлов с неметаллами;
- 4) большинство паяных соединения можно распаять;
- 5) более точно выдерживается форма и размеры изделия, так как основной металл не расплывается;
- 6) позволяет получать соединения без значительных внутренних напряжений и без коробления;
- 7) большая прочность и высокая производительность при капиллярной пайке.

### Технология пайки

Получение паяного соединения состоит из нескольких этапов:

- а) предварительная подготовка паяемых соединений;
- б) удаление загрязнений и окисной плёнки с поверхностей паяемых металлов с помощью флюса;
- в) нагрев соединяемых деталей до температуры ниже температуры плавления паяемых деталей;
- г) введение в зазор между паяемыми деталями жидкой полоски припоя; взаимодействие между паяемыми деталями и припоеем;
- д) кристаллизация жидкой формы припоя, находящейся между соединяемыми деталями.

### Низкотемпературная пайка

В зависимости от применяемого припоя температура нагрева будет различна. К низкотемпературным (до 450°C) припоям относятся сравнительно легкоплавкие и обладающие низкой прочностью. Для улучшения качества пайки и повышения коэффициента адгезии поверхности под пайку предварительно зачищаются [17].

## **1.7 Применение галлия и припоев на его основе**

Галлий имеет низкую температуру плавления ( $29,8^{\circ}\text{C}$ ), хорошо смачивает поверхность металлов, образует эвтектику со многими металлами – оловом, индием, кадмием, цинком, свинцом, алюминием, обладает необычайно большой способностью проникать по границам зерен металла, вызывая охрупчивание паяных соединений [18].

Подобное действие оказывают галлиевые припои при пайке металлов, которые значительно растворяются в припое и не образуют с ним легкоплавких эвтектик. Эвтектические сплавы галлия с индием, оловом, цинком и таллием имеют температуру плавления ниже  $30^{\circ}\text{C}$  и могут быть использованы в качестве припоев.

Пасты-припои на основе галлия (композиционные припои) при температуре  $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$  состоят из пастообразной смеси галлиевого сплава с порошком металла-наполнителя. Такая паста некоторое время сохраняется при комнатной температуре в твердожидком состоянии, а затем затвердевает подобно амальгамам, образуя сплав, температура плавления которого значительно выше температуры галлия. Галлиевые пасты-припои могут быть использованы для соединения металлов и металлов с неметаллами при незначительном нагреве.

Галлиевые пасты-припои получают путем смешивания жидкого галлия с порошками металлов. Особенностью этих припоев является то, что, затвердевая при  $T = +20^{\circ}\text{C}$ , они сохраняют свои свойства и при более высоких температурах [18].

Время затвердевания припоев зависит от состава сплава и составляет от нескольких минут до нескольких десятков часов, в результате затвердевания образуется соединение, обладающее высокой механической прочностью и стойкостью против коррозии. Припои применяют для пайки чувствительных к нагреву микроэлементов в электронике, для соединения драгоценных камней.

Сплавы порошка меди с жидким галлием используют для изготовления паст-припоев при сложной монтажной пайке без флюса, для изготовления сложно нагруженных узлов, деталей электровакуумных приборов, работающих при температуре до 1000 °C без нарушения вакуумной плотности. Наполнителем паст-припоев служат тонкодисперсные порошки меди, никеля с добавками индия и олова [19].

## 2 Методика исследований

В данной главе изложены методики экспериментальных исследований, методика контактного взаимодействия перспективных композиционных со-ставляющих паст-припоев на основе алюминиевой бронзы и галлия, оборудование, которое использовалось для выполнения экспериментов.

### 2.1 Диаграммы состояния исследуемой системы

На рисунке 2 представлена диаграмма состояния Cu-Ga [24]. Для наших исследований наибольший интерес представляют две промежуточные фазы – CuGa и CuGa<sub>2</sub>, которые образуются по перитектическим реакциям:

Ж + Cu = γ-фаза до 836 °C;

Ж + CuGa = CuGa<sub>2</sub> при 254 °C.

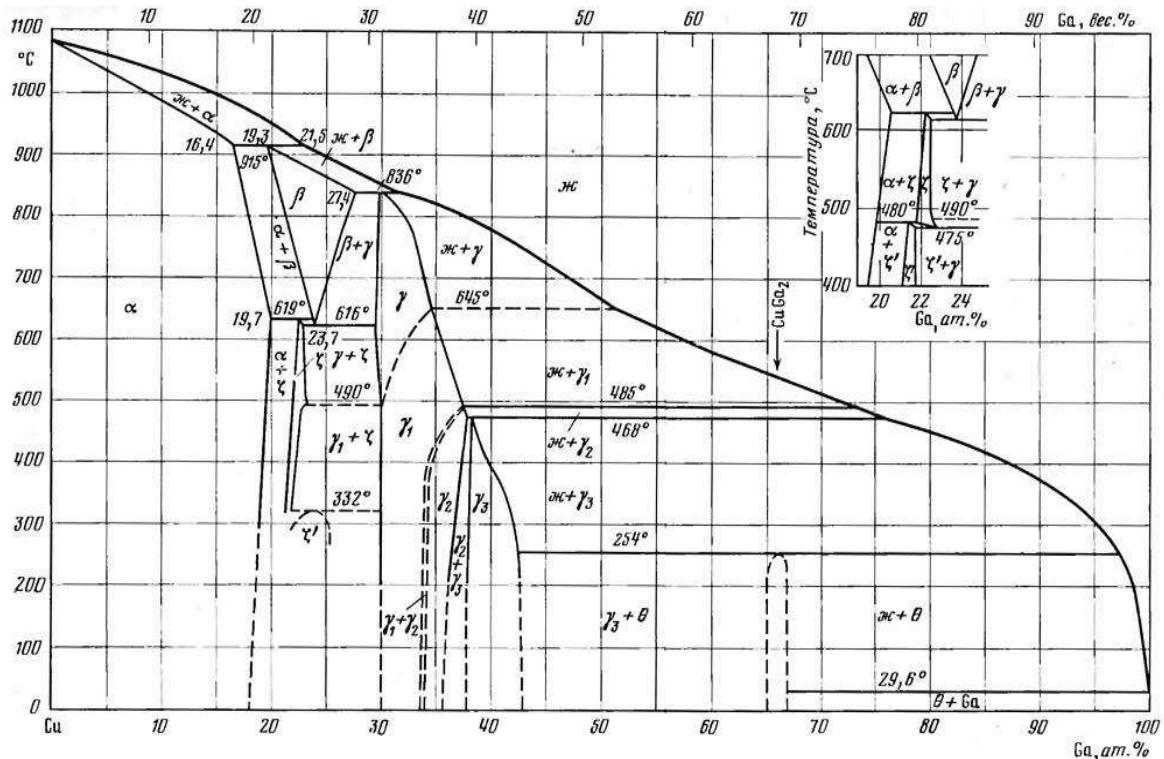


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Cu-Ga

На рисунке 3 представлена диаграмма состояния Ga-Al [24]

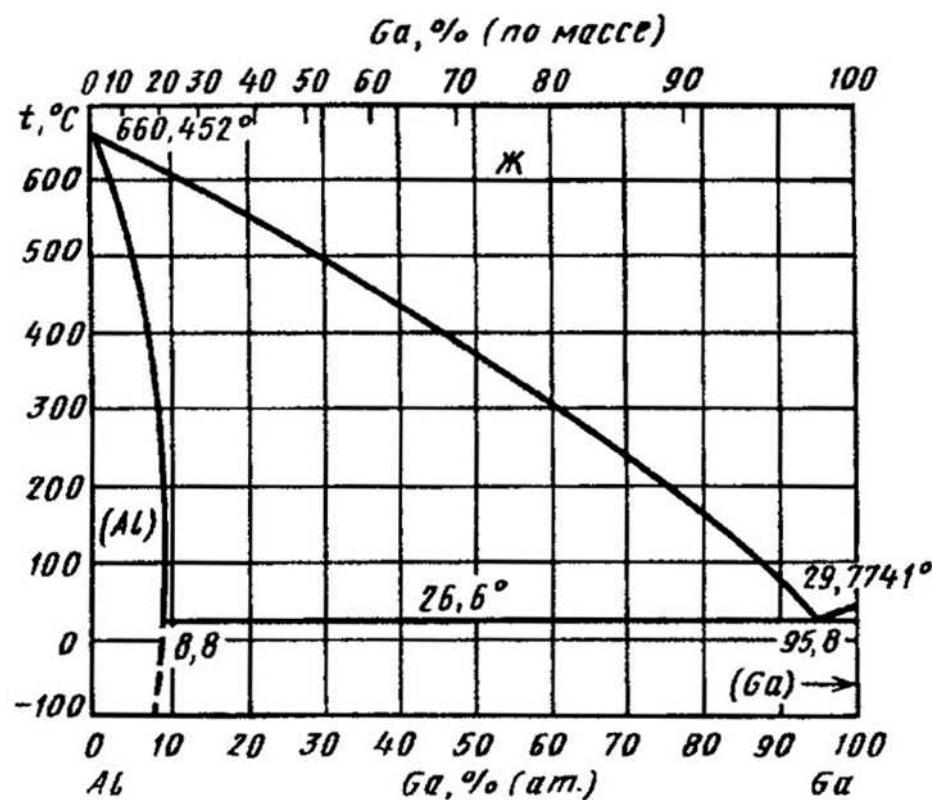


Рисунок 3 – Диаграмма состояния системы Ga-Al

На рисунке 4 представлена диаграмма состояния Cu-Al [24]

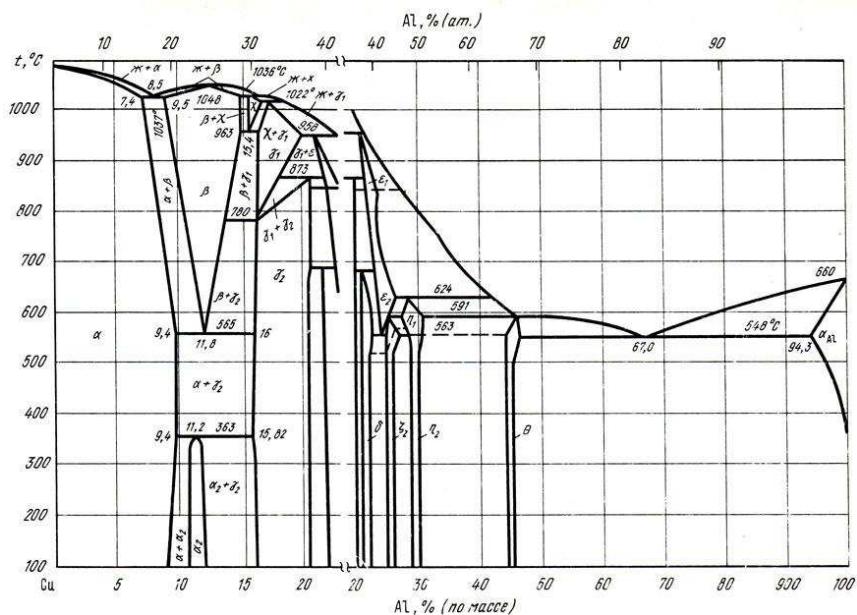


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Cu-Al

На рисунке 5 представлена тройная диаграмма состояния Cu-Al-Mn [24]

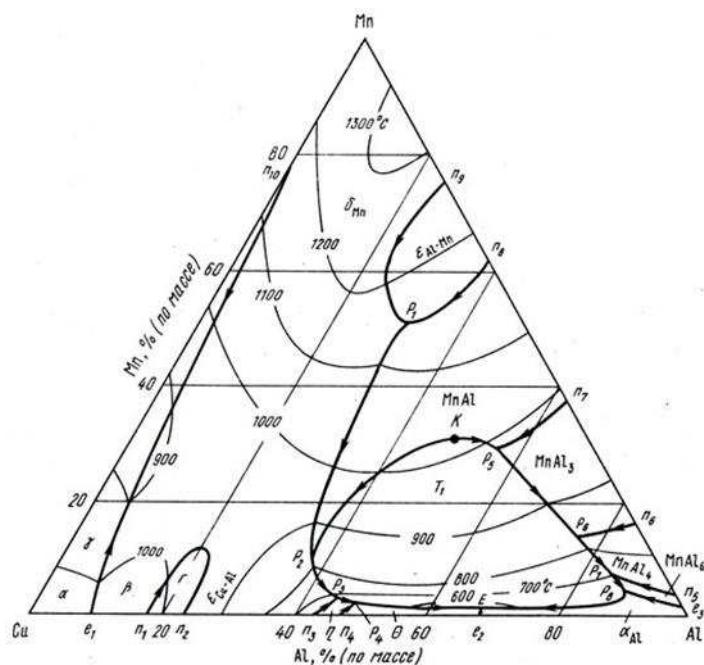


Рисунок 5 – Тройная диаграмма состояния системы Cu-Al-Mn

Диаграмма состояния – графическое изображение фазового состава сплава в состоянии равновесия или близком к нему в зависимости от содержания компонентов в сплаве и от температуры.

На диаграммах состояний отображаются жизненные циклы сплавов, начиная с момента их создания и заканчивая разрушением.

Главное назначение диаграммы состояний – описать возможные последовательности состояний и переходов, в зависимости от температуры.

Приведенные диаграммы необходимы для анализа образующихся фаз при контакте галлия с исследуемыми объектами [25].

## 2.2 Схема эксперимента

Для выяснения природы и механизма образования новых фаз при взаимодействии композиционных составляющих паст-припоев на основе меди и

галлия необходимо выявить параметры, определяющие процесс, размер переходного диффузионного слоя, скорость образования и роста новых фаз, коэффициенты взаимной и парциальной диффузии.

В данной работе рассматривается взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев на границе раздела твердый сплав – расплав при изотермической выдержке от 5 до 60 часов при температурах 140, 200 и 270 °C, состав и структура новых фаз, рассчитывались коэффициенты реактивной диффузии в образующихся новых фазах.

Для определения влияния состава твердой исходной фазы на кинетику фазообразования применяли морскую бронзу (БрАМц9-2) и литейную (БрО8Ц4). За основу жидкой фазы на данном этапе исследований брали чистый Ga. Взаимодействие идет по схеме:



где  $A$  – (Cu + Al + Mn);  $B$  – Ga.

### 2.3 Исходные материалы и образцы

Для изготовления экспериментальных образцов применялись компоненты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные материалы

Металл	Марка
Галлий	ГЛ-0 ГОСТ 12797-77
Медь	М1 ГОСТ 859-2014
БрО8Ц4	ГОСТ 613 - 79
БрАМц9-2	ГОСТ 18175 - 78
Алюминий	ГОСТ 1131-76

Для исследования кинетики затвердевания приготовленных паст-припоев (Cu–Al–Mn) – Ga разного состава использовались цилиндрические заготовки из меди М1 диаметром 10 мм., высотой 15 мм., с центральным углублением 14 мм., и диаметром 5 мм.

Пасты различного состава приготавливались прямым смещиванием жидкого галлия с порошками алюминиевой бронзы разной дисперсности в тefлоновом тигле или с помощью амальгаматора (рис. 6).

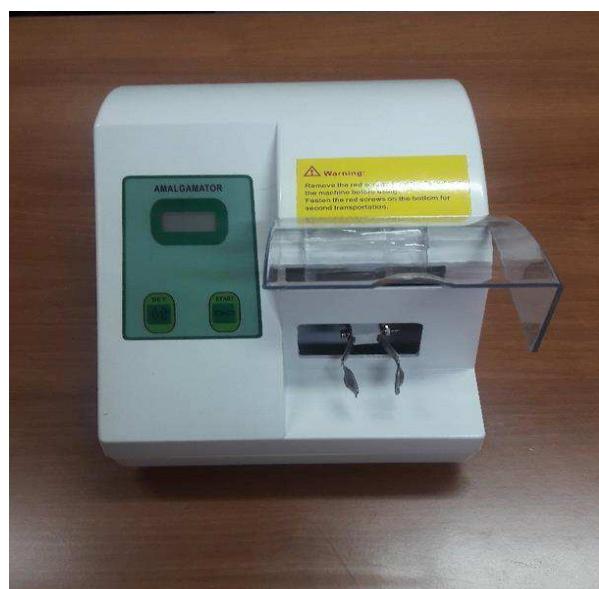


Рисунок 6 – Цифровой смеситель *Amalgamator*

Заполненные пастами медные заготовки-образцы по центральному углублению подвергались изотермической выдержке от 5 до 60 часов при температурах 140, 200 и 270 °C.

После термической обработки круглые образцы разрезались по центральному сечению для металлографических исследований, элементному и фазовому анализу.

Приготовление образцов для исследования микроструктуры включает несколько этапов: шлифование, полирование.

Шлифование проводили вручную и на станке на наждачной бумаге, последовательно с постепенным уменьшением размера абразивных зерен

наждачной бумаги (400, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500). После шлифования образцы промывались водой и протирались спиртом.

Полирование осуществлялось вручную и механически с помощью полировальной пасты компании 3ton, полировка производилась на ткани Micro Fiber, после полирования образцы промывают водой, полированную поверхность протирали смоченной спиртом ватой и подвергали сушке.

## **2.4 Термическое оборудование**

Изотермическая выдержка образцов производилась в муфельной печи МИПМ-17П (рис. 7), она предназначена для проведения аналитических работ с различными материалами, а также для термообработки в постоянных условиях. Максимальная температура нагрева печи до 1250 °C.



Рисунок 7 – Печь муфельная МИМП-17П

## **2.5 Металлографические исследования**

После изотермической выдержки и приготовления шлифов проводились металлографические исследования на микроскопе AXIO – *Observer Zlm* (рис.8) и электронном сканирующем микроскопе HITACHI TM –1000 (рис. 9). Задачей

металлографических исследований было выявление количества, формы и ширины диффузионных слоев.



Рисунок 8 – Микроскоп *Axio Observer Z1m*



Рисунок 9 – Микроскоп *HITACHI TM - 1000*

Для выявления микроструктуры основного металла и новых образовавшихся фаз использовали травитель с составом:  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 5 мл,  $\text{NH}_4\text{OH}$  – 25 мл,  $\text{H}_2\text{O}$  – 20 мл, либо 5 % раствор  $\text{HNO}_3$ .

## **2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон**

Предварительно микрошлифы изучались на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Jena* (рис. 10) при увеличениях от x70 и выше, более детально исследованы в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *JEOL JSM 7001F* (рис. 11) при ускоряющем напряжении 10 и 15 кВ, на разных увеличениях.



Рисунок 10 – Оптический микроскоп *Carl Zeiss Jena*



Рисунок 11 – Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) *JEOL JSM 7001F*

При проведении электронно-микроскопических исследований использованы следующие режимы:

- *SEI* – для создания изображения во вторичных электронах, которые обладают низкой энергией (менее 50 эВ), изображение отражает всю морфологию поверхности;
- *COMPO* – для создания изображения в обратно рассеянных или отраженных электронах (энергия более 50 эВ), детектирование сигнала позволяет получать изображение с высоким фазовым контрастом;
- *TOPO* – топографический контраст от рельефа поверхности.

Распределение химических элементов в переходной зоне исследовали с применением энергодисперсионного спектрометра, который является составной частью аналитического комплекса на базе *JEOL JSM 7001F*. Детектор энергодисперсионного спектрометра способен регистрировать до 50 элементов за измерение. Спектрометр позволяет анализировать химические элементы от *B* до *U*.

Сканирование элементного состава проводили по площади, в точке, по линии, задавая необходимый шаг. Для определения ширины переходной зоны построены концентрационные распределения элементов с наложением на электронно-микроскопические изображения микроструктур [20].

## 2.7 Определение микротвердости

Испытания на микротвердость проводились с помощью прибора ПМТ-3 (рис. 12).



Рисунок 12 – Микротвердомер ПМТ–3

Замеры осуществлялись путем вдавливания четырехгранной алмазной пирамидкой при нагрузке 20 г. Каждое измерение проводилось не менее трех раз, при расчетах по каждой точке находилось среднее арифметическое значение. Исследовалась микротвердость по сечению образца от края (исходный материал) к зоне взаимодействия (диффузионному слою).

### **3 Особенности кинетики реакционной диффузии при контакте алюминиевой бронзы с жидким галлием**

В данной главе приводятся результаты исследований кинетики фазообразования при контакте алюминиевых бронз с жидким галлием. Взаимодействие галлия и меди как основных компонентов легкоплавких диффузионнотвердеющих припоев изучены достаточно подробно [21]. В этой связи нами изучались параметры реакционной диффузии между алюминиевыми бронзами и жидким галлием синхронно и в одинаковых условиях с парой медь-галлий.

#### **3.1 Экспериментальные данные**

В ходе работы были приготовлены 12 образцов с разнообразными составами для термической обработки. Таблица 2 отражает все экспериментальные данные различных режимов термообработки, времени выдержки, материалов обойм и составов паст-припоев. Порошок меди включался в состав припоев как индикатор.

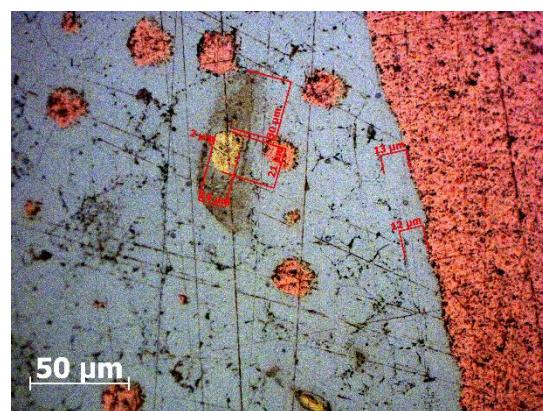
Таблица 2 – Режимы взаимодействия и составы паст-припоев

п/н	Обойма (материал)	Состав припоя					Температура, °C	Время выдержки, час
		Cu, %	Ga, %	БрО8Ц4, %	БрАМц9-2, %	Al, %		
1	M1	50	35	15	–	–	200	8
2	M1	50	35	15	–	–	140	12
3	M1	50	35	15	–	–	270	6
4	M1	25	50	25	–	–	140	12
5	M1	55	30	–	–	15	200	58
6	БрО8Ц4	55	30	–	–	15	200	58
7	БрАМц9-2	50	35	–	15	–	200	10
8	БрАМц9-2	25	50	–	25	–	200	16
9	БрАМц9-2	50	35	–	15	–	140	35
10	БрАМц9-2	25	50	–	25	–	140	35
11	БрАМц9-2	50	35	–	15	–	270	10
12	БрАМц9-2	25	50	–	25	–	270	10

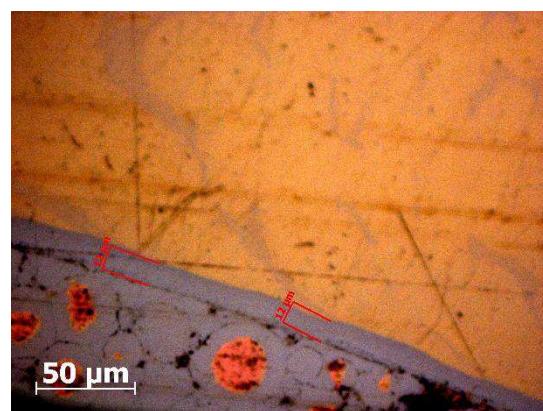
### 3.2 Исследование фазообразования в системе (Cu–Al–Mn) – Ga

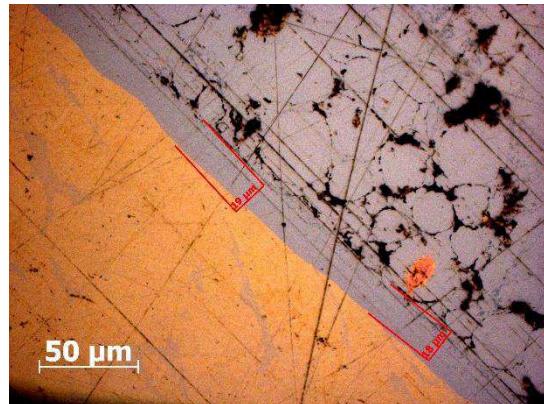
Для исследования фазообразования нами были объединены образцы с одинаковой температурой взаимодействия и сравнены скорости роста интерметаллидного слоя.

Микроструктуры при температуре 270 °C получены на образцах: №3 частицы литой бронзы (БрО8Ц4) и меди после взаимодействия с жидким галлием в медной обойме при  $t = 270$  °C, в течении 6 ч.; №11 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 35% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 270$  °C, в течении 10 ч. и №12 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 270$  °C, в течении 10 ч., представлены на рисунке 13.



a



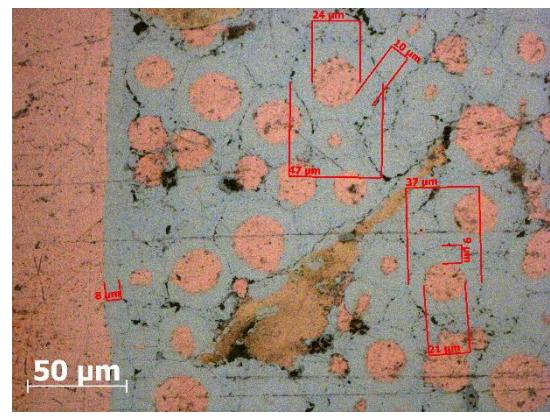


В

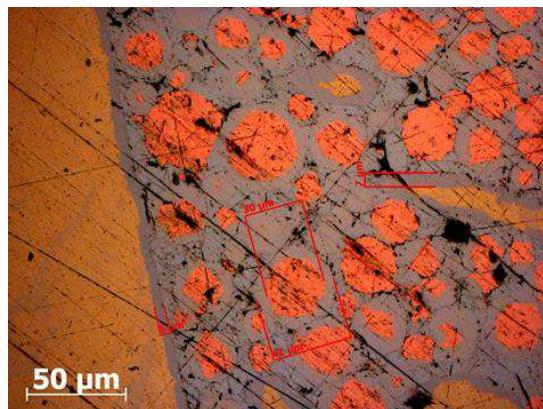
Рисунок 13 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах: а – №3; б – №11; в – №12.

При температуре 270 °С отчетливо видно, что толщина интерметаллидного слоя зависит от содержания галлия в пасте-припое, чем больше галлия, тем больше интерметаллидный слой. В образце №12 количество галлия 50% по массе пасты-припоя и средняя толщина интерметаллидного слоя равна 19 мкм.

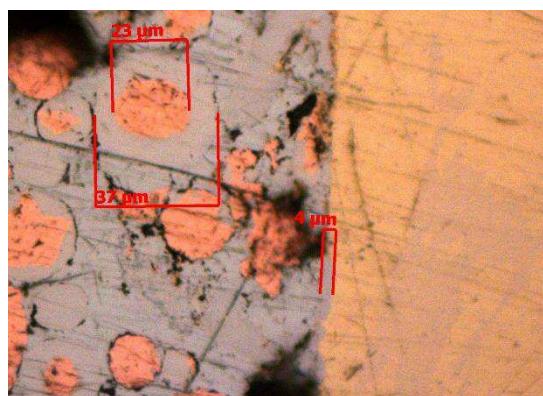
Микроструктуры, полученных на образцах: №1 частицы литой бронзы (БрО8Ц4) и меди после взаимодействия с жидким галлием в медной обойме при  $t = 200$  °С, в течении 8 ч.; №7 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 35% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 200$  °С, в течении 10 ч. и №8 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 200$  °С, в течении 16 ч., представлены на рисунке 14.



*a*



*б*



*в*

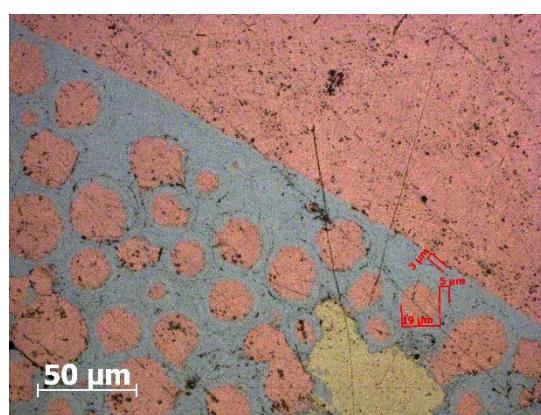
Рисунок 14 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах: а – №1; б – №7; в – №8.

Микроструктура образцов состоит из обоймы, смеси мелкодисперсных частиц алюминиевой (БрАМц9-2) или литой (БрО8Ц4) бронз с медью и слоев интерметаллических фаз.

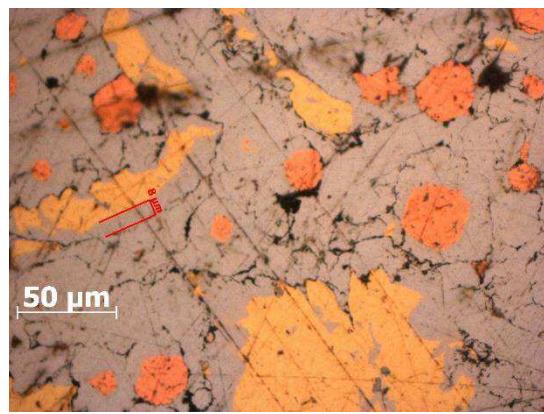
Средняя глубина интерметаллидного слоя в медной обойме равна 9 мкм, в бронзовой обойме равна 6 мкм. Из рисунка 14 видно, что толщина интерметаллидного слоя при равных условиях взаимодействия в бронзовой обойме на 1/3 меньше, чем в медной.

Для бронзовой обоймы, содержание галлия является важным фактором для роста интерметаллидного слоя.

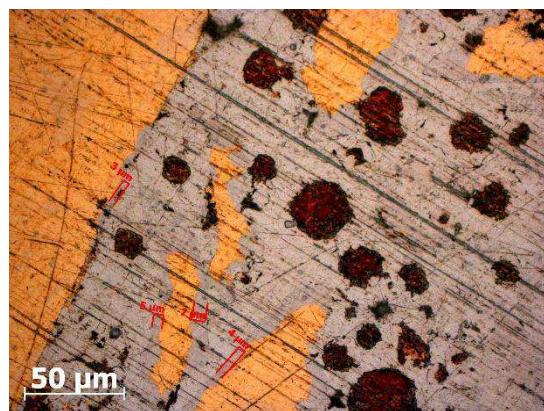
Микроструктуры, полученных на образцах: №2 частицы литой бронзы (содержание БрО8Ц4 15% по массе пасты-припоя) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 35% по массе пасты-припоя) в медной обойме при  $t = 140$  °C, в течении 12 ч.; №4 частицы литой бронзы (содержание БрО8Ц4 25% по массе пасты-припоя) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50% по массе пасты-припоя) в медной обойме при  $t = 140$  °C, в течении 12 ч.; №9 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 35% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 140$  °C, в течении 35 ч. и №10 частицы алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и меди после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50% по массе пасты-припоя) в бронзовой обойме (БрАМц9-2) при  $t = 140$  °C, в течении 35 ч., после контактирования частиц алюминиевой бронзы и меди с жидким галлием, представлены на рисунке 15.



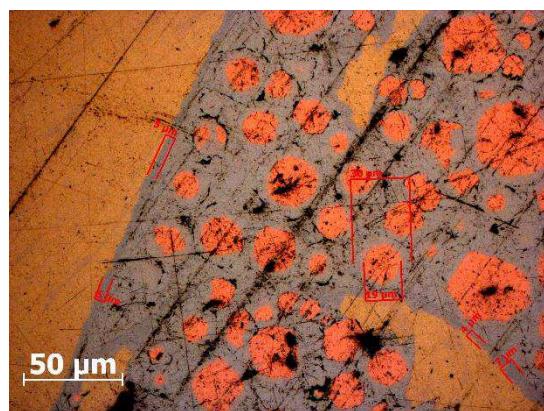
*a*



а



б



в

Рисунок 15 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах:

а – №2; б – №4; в – №9; г – №10.

Микроструктура образцов состоит из медной и бронзовой (БрАМц9-2) обойм, смеси мелкодисперсных частиц алюминиевой (БрАМц9-2) или литой (БрО8Ц4) бронз с медью и слоев интерметаллических фаз.

Из рисунка 15 видно, что толщины интерметаллидных слоев при равных температурах взаимодействия в медной и в бронзовой обоймах зависят от количества галлия в пасте, но отличаются они незначительно, так как низкая температура 140 °С несущественно влияет на скорость роста толщины интерметаллидного слоя в исследованных образцах.

Все данные толщин интерметаллидных слоев в зависимости от: температуры, времени выдержки, материалов обойм и составов паст припоев сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Данные толщин интерметаллидных слоев

Номер образца	Средняя толщина слоя, мкм	Материал обоймы	Состав паст-припоев				Температура, °С	Время выдержки, час
			Cu, %	Ga, %	БрО8Ц4, %	БрАМц9-2, %		
3	12	M1	50	35	15	–	270	6
11	12	БрАМц9-2	50	35	–	15	270	10
12	18	БрАМц9-2	25	50	–	25	270	10
1	8	M1	50	35	15	–	200	8
7	5	БрАМц9-2	50	35	–	15	200	10
8	5	БрАМц9-2	25	50	–	25	200	16
4	8	M1	25	50	25	–	140	12
2	4	M1	50	35	15	–	140	12
9	3	БрАМц9-2	50	35	–	15	140	35
10	5	БрАМц9-2	25	50	–	25	140	35

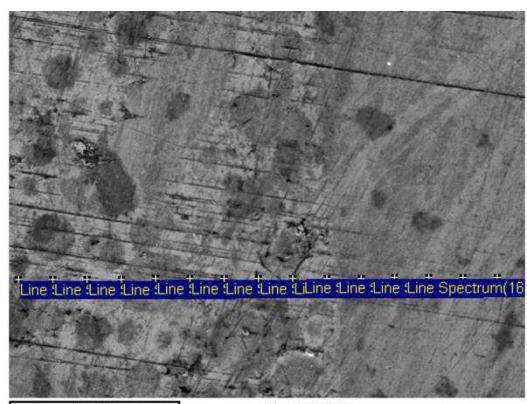
Таким образом, металлографические исследования показали, что толщина интерметаллидного слоя зависит от многих параметров, если изменить один из них, меняется скорость реакции взаимодействия, а, следовательно, меняется и скорость роста интерметаллидного слоя.

Увеличение количества галлия по массе в пасте, независимо от температуры ведет к увеличению толщины интерметаллидного слоя. Также увеличение температуры значительно увеличивает скорость роста новых фаз и, следовательно, уменьшает время затвердевания припоев. При этом скорость роста новых фаз на меди в 1,5 % больше, чем на алюминиевой бронзе.

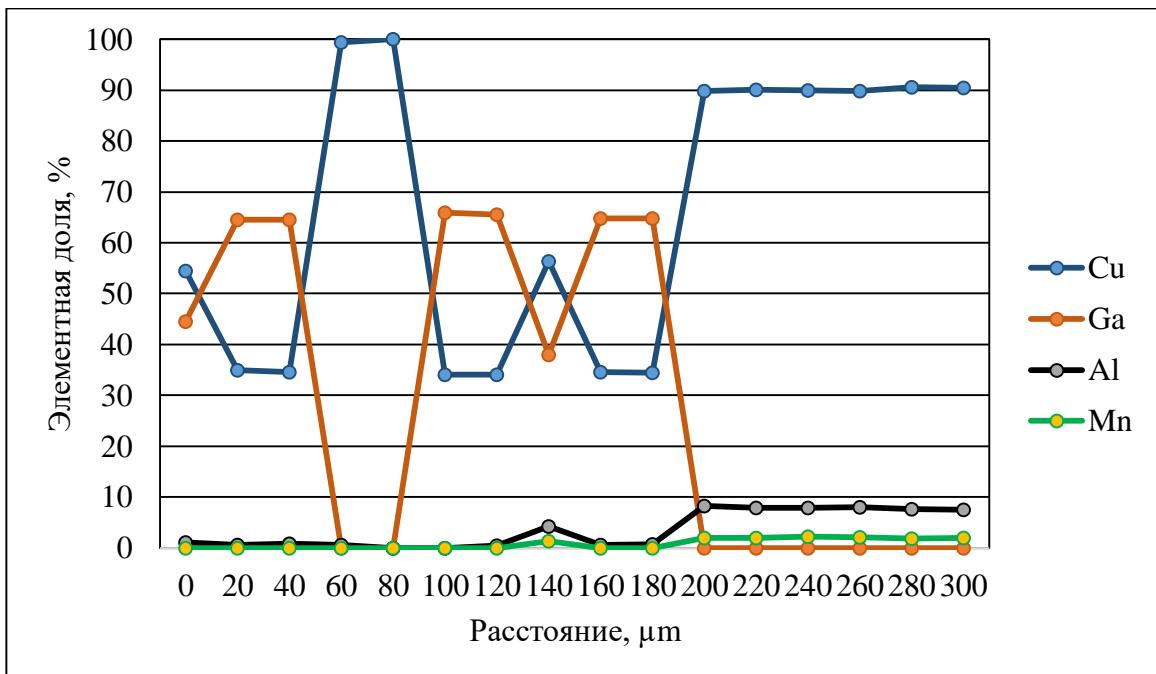
### 3.3 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия

Энергодисперсионным микроанализом был определен элементный состав исходных материалов и зон интерметаллидного слоя. По полученным данным построены в программе Excel концентрационные кривые распределения химических элементов по линии сканирования.

На рисунке 16 отчетливо видно образование интерметаллида CuGa<sub>2</sub> при температуре контактного взаимодействия 200 °С. Содержание галлия в нем 65% а меди 35% (по массе).



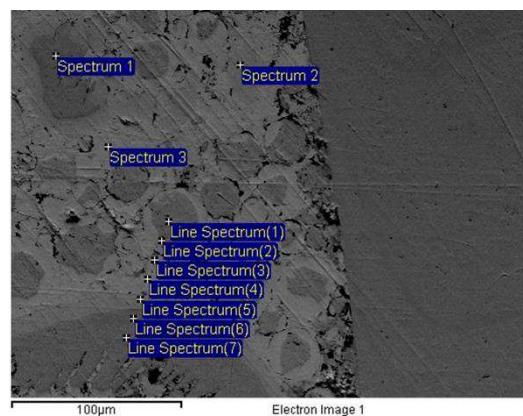
*a*



б

Рисунок 16 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны (Cu–Al–Mn)–Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б), линейные спектры, шаг 20 мкм, температура контактирования 200 °С, обр. №7

На рисунке 17 также можно увидеть наличие интерметаллида CuGa<sub>2</sub> при температуре контактного взаимодействия 200 °С.



а

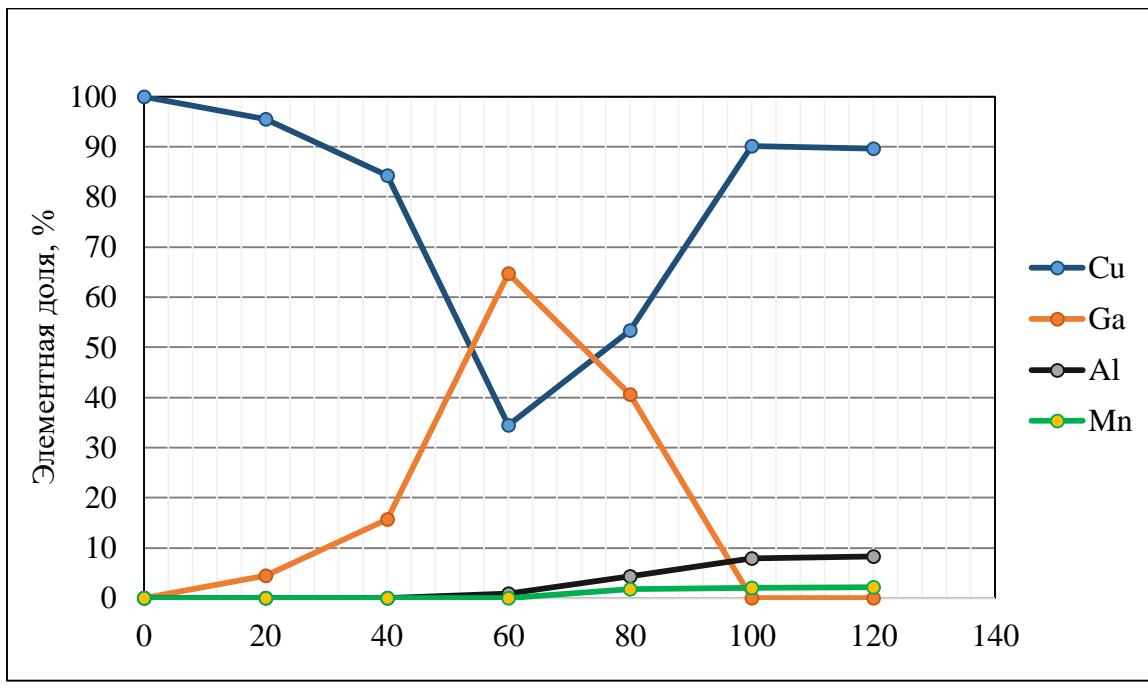


Рисунок 17 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны (Cu–Al–Mn)–Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б), линейные спектры, шаг 20 мкм, температура контактирования 200 °С, обр. №8

Анализируя кривые концентраций элементов (рис. 16 и рис. 17) и сопоставив их с диаграммой состояния Cu–Ga, можно утверждать, что при температуре 200 °С образуется интерметаллид  $\text{CuGa}_2$ . От содержания галлия в припое зависят толщины интерметаллидного слоя и количество фазы  $\text{CuGa}_2$ . Чем больше количества галлия, тем толще интерметаллидный слой (см. табл. 3; обр. 3, 4 и 5).

На рисунке 18 показан линейный спектр, полученный при термообработке 140 °С, на рисунке наблюдается фаза  $\text{CuGa}_2$ , идентичная фазе, которая образуется при температуре контактного взаимодействия 200 °С.

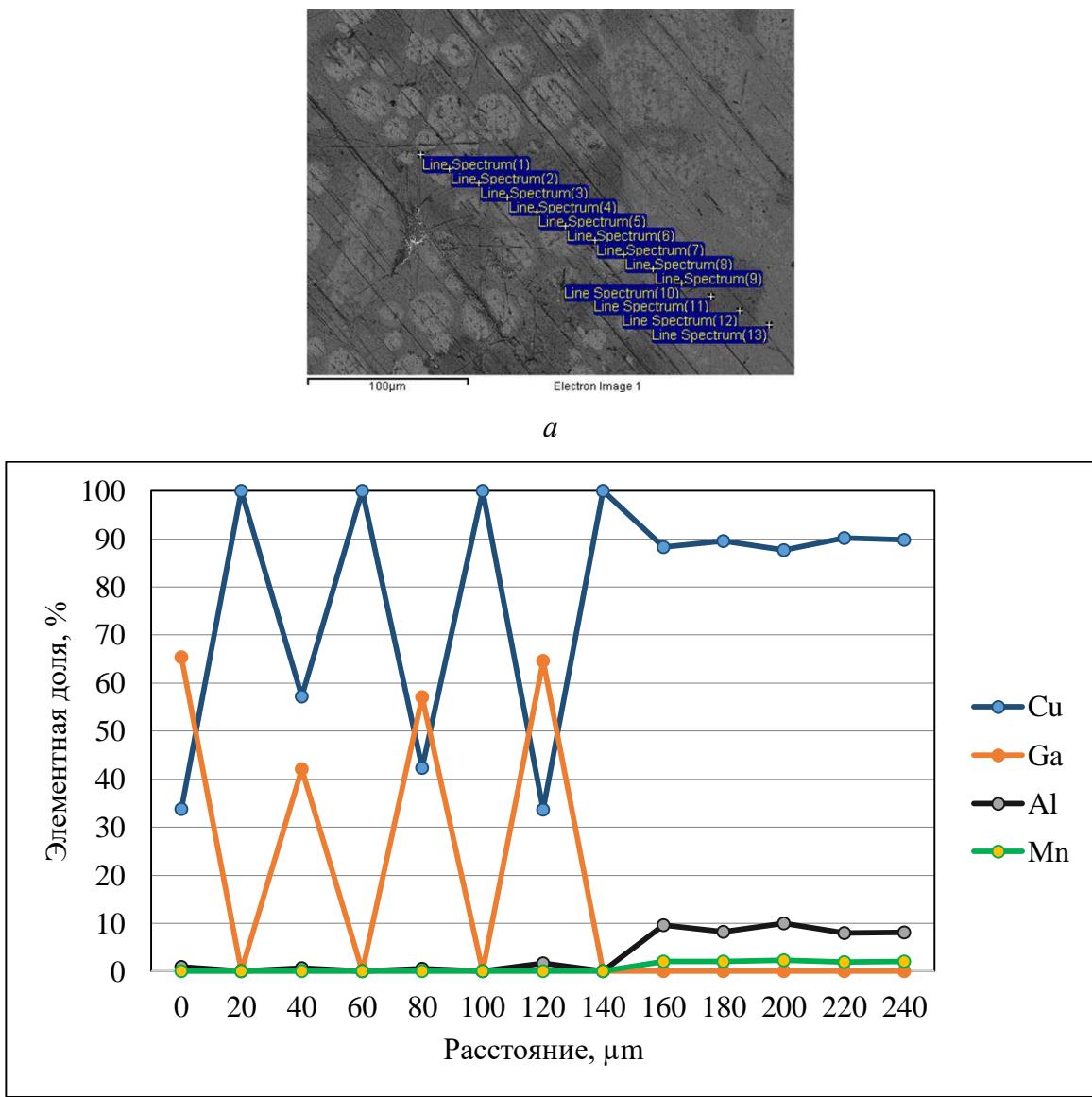


Рисунок 18 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны (Cu–Al–Mn)–Ga (а) и концентрационные кривые распределения элементов (б), линейные спектры, шаг 20 мкм, температура контактирования 140 °С, обр. № 10

Анализируя кривые концентраций элементов (рис. 16, 17 и 18) и сопоставляя их с диаграммой Cu–Ga, можно утверждать, что действительно образовалась фаза CuGa<sub>2</sub>, так как это соединение соответствует концентрации элементов на диаграмме состояния (Cu – 33÷35 %; Ga – 65÷67 %).

На рисунке 17 имеются точечные спектры 1, 2, 3 и линейный спектр 5. 1 точечный спектр соответствует составу исходной бронзы (БрАМц9-2), а спектр 3 соответствует CuGa<sub>2</sub>. Точечный спектр 2 имеет состав: Cu – 53,33; Ga

– 40,58; Al – 4,29; Mn – 1,79 в массовых % и линейный спектр 5 состав которого: Cu – 56,61; Ga – 36,98; Al – 4,37; Mn – 2,03 в весовых %. Сопоставляя эти составы видно, что это одна и та же фаза, которая образуется за счет реакционной диффузии всех элементов (Cu, Ga, Al, Mn). И можно только предположить, что образовавшаяся новая фаза является разновидностью  $\gamma$ -фазы диаграммы состояния Cu–Ga.

Элементный анализ продуктов взаимодействия и исходных материалов показывает сложный композиционный состав галлиевого припоя после термообработки. Наряду с новыми образовавшимися фазами присутствует остаточное количество медного порошка и частиц алюминиевой бронзы.

### 3.4 Микротвердость фазовых и структурных составляющих

На рисунках 19, 20 и 21 изображены диаграммы распределения данных по микротвердости на границах раздела от материала обоймы к пасте-припою, полученных при температурах 270 °C, 200 °C и 140 °C.

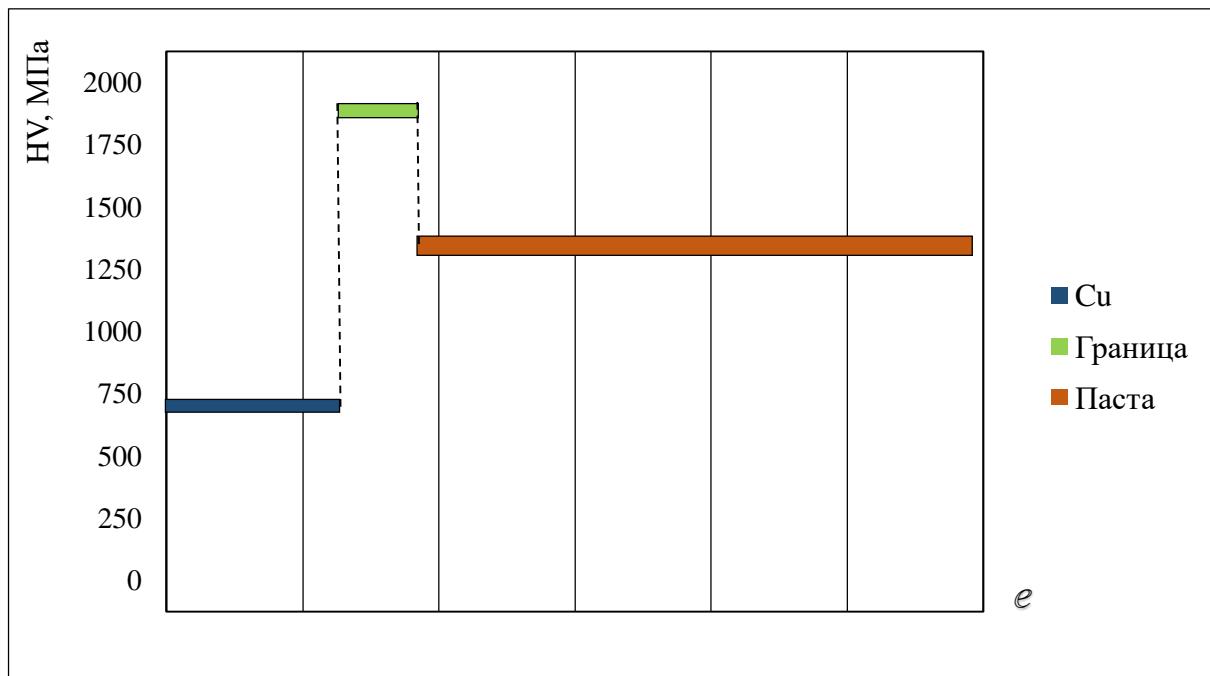


Рисунок 19 – Распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (Cu–Al–Mn) – Ga после термообработки 270 °C и выдержки 6 ч.

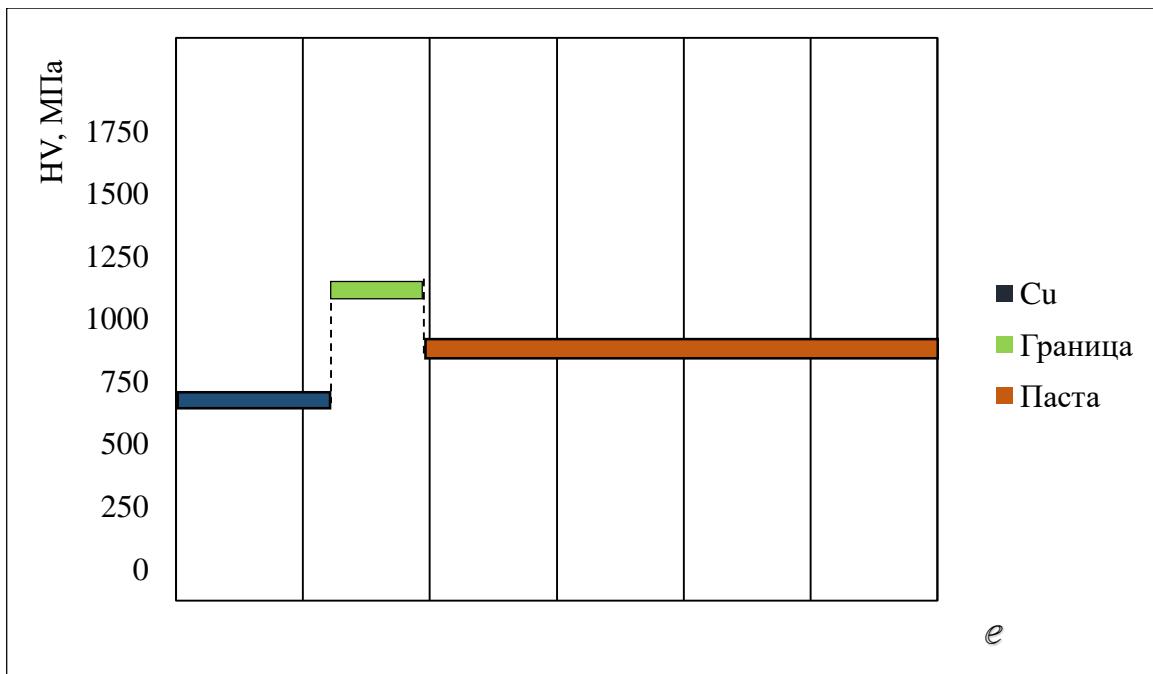


Рисунок 20 – Распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (Cu–Al–Mn) – Ga после термообработки 200 °C и выдержки 10 ч.

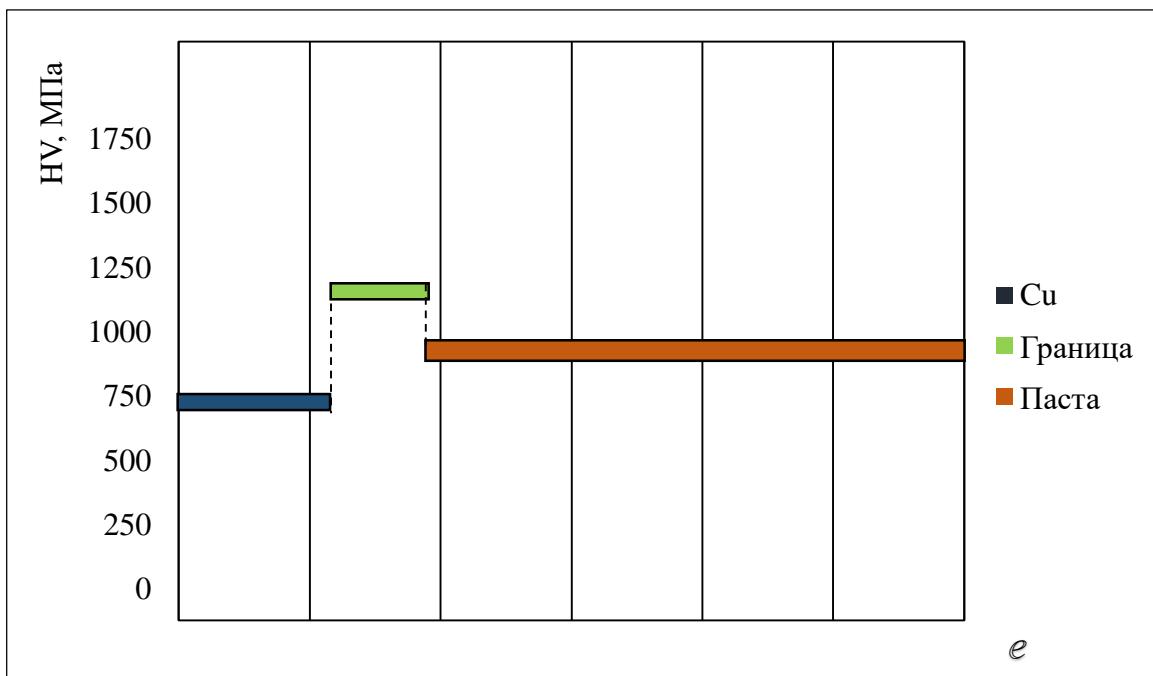


Рисунок 21 – Распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (Cu–Al–Mn) – Ga после термообработки 140 °C и выдержки 12 ч.

Для всех образцов значения микротвердости образовавшихся интерметаллических фаз выше значений основного материала. Микротвердость на границах раздела меняется скачкообразно. При термообработке пасты-припоя

при 270 °С на границе раздела между медью и галлием, бронзой и галлием образуется фаза с наибольшей твердостью 1800 МПа. Эта твердость примерно соответствует  $\gamma$ -фазе диаграммы Cu–Ga. Данные по микротвердости структурных составляющих подтверждают правильность определения образовавшихся фаз [22].

#### 4 Расчет параметров реакционной диффузии

Автором работы [11] было предложено и доказано, что для описания кинетики образования промежуточных фаз (интерметаллидов) в двойных системах можно использовать следующую закономерность:

$$y^2 = 2D \cdot \frac{\Delta C}{a} \cdot \tau, \quad (4.1)$$

где  $y$  – толщина образовавшегося интерметаллида за время  $\tau$ ;

$a$  – «некоторый» коэффициент пропорциональности;

$\Delta C$  – разность концентраций на обеих границах интерметаллида, которая остается неизменной в процессе его роста при данной температуре, т.е.  $\Delta C = \text{const}$ .

Логично предположить, что « $a$ » это плотность образующегося интерметаллида, т.к. в результате реакции диффундирующих навстречу друг другу атомов А и В, образуется новое вещество с определенной плотностью.

Таким образом, коэффициент реактивной диффузии в двойной системе может быть вычислен по экспериментальным данным по формуле:

$$D = \frac{y^2 d}{2 \Delta C \tau}, \quad (4.2)$$

где  $y$  – толщина (м) промежуточной фазы, образовавшейся за время  $\tau$  (сек) в насыщенном растворе компонента А компонентом В, в соответствии с диаграммой состояния А–В при данной температуре, ( $y$  – определяется экспериментально);

$d$  – плотность фазы  $A_m B_n$ , которая без учета изменения размеров атомов А и В при образовании этой фазы, может быть определена по известным формулам;

$\Delta C$  – перепад концентрации в пределах взаимной растворимости компонентов А и В в промежуточной фазе ( $A_mB_n$ ), определяемом также по данной диаграмме состояний [кг/м<sup>3</sup>].

Зависимость коэффициента реактивной диффузии от температуры выражается уравнением Аррениуса [7]:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (4.3)$$

где D – коэффициент реактивной диффузии [м<sup>2</sup>/с];

$D_0$  – предэкспоненциальный множитель;

Q – энергия активации [кал/моль];

R – универсальная газовая постоянная [кал/моль·°К];

T – температура [К].

Эти параметры являются определяющими в процессе диффузии, имея коэффициенты диффузии при двух температурах, становится возможным определение и остальных параметров:

$$a) \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3RT} \text{ (при } 140 \text{ °C)}; \quad (4.4)$$

$$\delta) \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3RT} \text{ (при } 200 \text{ °C)}.$$

Получается система двух уравнений с двумя неизвестными, которую мы и будем использовать.

В литературных источниках нами не найдена диаграмма фазового равновесия Cu–Ga–Al–Mn, не установлены точно составы трех, четырех компонентных промежуточных фаз (интерметаллидов) в данной системе. В этой связи точно рассчитать коэффициенты взаимной диффузии или парциальные коэффициенты реакционной диффузии элементов в данной системе не представляется возможным.

Но поскольку процессы реакционной диффузии нами изучались синхронно и в одинаковых условиях в одних и тех же композициях паст-припоев эффективные коэффициенты диффузии (коэффициенты пропорциональности) можно оценить, сравнивая скорости роста новых фаз в системе Cu–Ga со скоростями образования их в системе бронза-галлий.

На рисунке 22 приведены уже полученные нами ранее кривые роста промежуточных фаз в системе Cu–Ga при температурах 200 °C и 140 °C, по которым были рассчитаны коэффициенты реакционной диффузии, энергии активации (Q) и частотный фактор ( $D_0$ ). Туда же помещены кривые роста промежуточной фазы из системы (Cu–Al–Mn) – Ga полученные по данным настоящей работы. Как указано в разделе 3.2 скорость роста интерметаллида в системе Cu–Ga в 1,5 больше чем в системе (Cu–Al–Mn) – Ga при температуре 200 °C, и практически равна при температуре 140 °C.

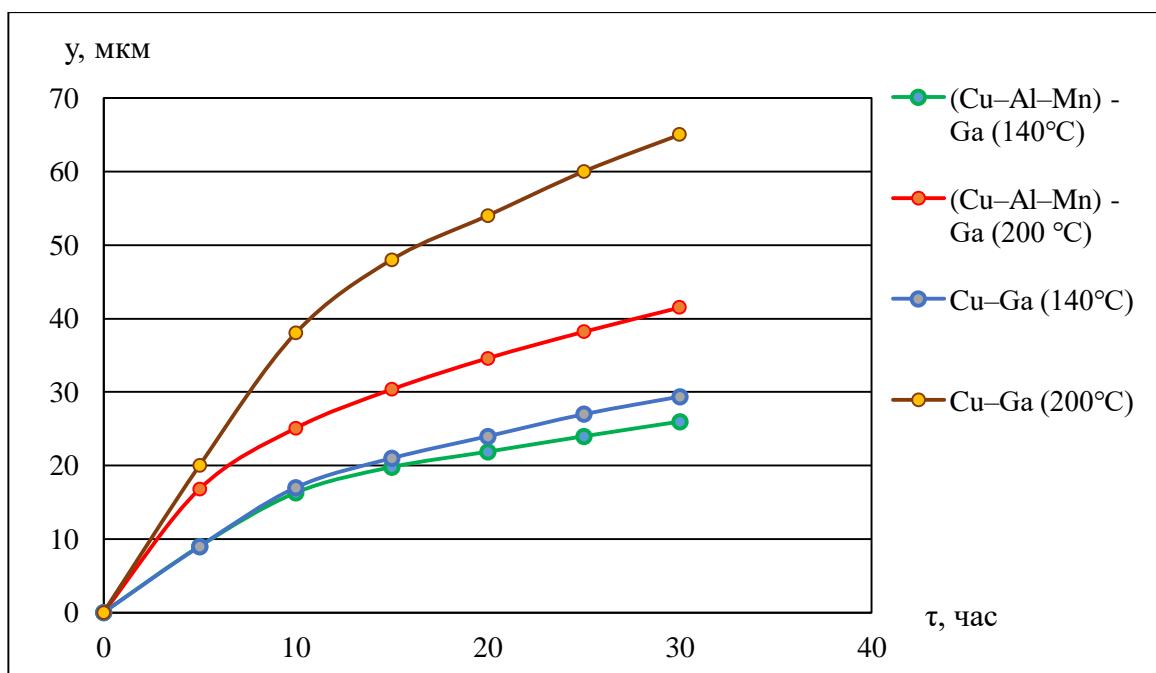


Рисунок 22 – Кривые роста промежуточных фаз в системах Cu–Ga и (Cu–Al–Mn) – Ga при температурах 200 °C и 140 °C

Используя формулу Бугакова [11]:

$$y^2 = 2p\tau, \quad (4.5)$$

где  $2p$  определен им как эффективный коэффициент реакционной диффузии и нами были рассчитаны коэффициенты пропорциональности  $2p$  как эффективные коэффициенты реактивной диффузии во взятой многокомпонентной системе при температурах 200 °C и 140 °C, а затем и параметры взаимной диффузии  $Q$  и  $D_0$ .

Эти данные приведены в таблице 4

Таблица 4 – Результаты расчетов параметров реакционной диффузии в системе (Cu–Al–Mn) – Ga (140÷200 °C)

Исследуемая система	Промежуточная фаза, % (атомные)	Значение эффективного коэффициента реакционной диффузии $2p \cong D, [\text{м}^2/\text{с}]$	Энергия активации $Q, [\text{кал}/\text{моль}]$	$D_0, [\text{м}^2/\text{с}]$
(Cu–Al–Mn) – Ga (140 °C)	$\text{Cu}_{53}\text{Ga}_{41}\text{Al}_4\text{Mn}_2$	$7,38 \cdot 10^{-15}$		$\cdot 10^{-12}$
(Cu–Al–Mn) – Ga (200 °C)		$1,75 \cdot 10^{-14}$		

Полученные параметры реакционной диффузии достаточны для определения времени затвердевания галлиевой пасты-припоя в зависимости от температуры процесса её затвердевания и от соотношения количества жидкой и твердой фаз в исходном состоянии.

Исследования показали, что порошок алюминиевой бронзы может быть использовать как основной или дополнительный наполнитель галлиевых паст-припоев, благодаря присутствию в ней алюминия, придающего пасте повышенную коррозионную стойкость и некоторое снижение её себестоимости из-за замены части меди на алюминий.

Галлиевые пасты-припои используются для соединения разнородных материалов, например, керамика-медь, при температуре диффузионной пайки (термообработке) не более 100–120 °C. Это связано с тем, что при большей температуре в обычной атмосфере идет быстро процесс её окисления. При использовании алюминиевой бронзы в качестве наполнителя заметного окисления пасты не наблюдается до температуры 250 °C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием на предмет использования этого диффузионно-твердеющего сплава в качестве пасты-припоя (металлического клея), который при затвердении в интервале температур 100–300 °C даёт температуру распая выше 800 °C.

Определены кинетические параметры взаимодействия алюминиевой бронзы и галлия при температурах до 300 °C.

В ходе исследований было установлено, что рост интерметаллидов подчиняется параболическому закону  $y^2 = 2pt$ , где  $y$  – толщина слоя новых фаз,  $t$  – время контакта,  $2p$  – эффективный коэффициент взаимной реакционной диффузии (коэффициент пропорциональности).

В зависимости от температуры взаимодействия определены продукты реакционной диффузии. При взаимодействии алюминиевой бронзы с жидким галлием при температурах 140 °C и 200 °C образуется промежуточная фаза Cu<sub>53</sub>Ga<sub>41</sub>Al<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>, при температуре 270 °C образуется неизвестная фаза с большей твердостью.

Рассчитаны параметры реакционной диффузии ( $D$ ,  $D_0$ ,  $Q$ ) при контакте алюминиевой бронзы (БрАМц9-2) и галлия в интервале температур 100–300 °C.

Поскольку в исследованном интервале температур при взаимодействии алюминиевой бронзы с жидким галлием образуется новая фаза с содержанием галлия около 40 % (атомных), можно предположить, что образуется прототип γ-фазы диаграммы состояния Cu–Ga с температурой разложения 700–800 °C.

Результаты исследований доложены на международной студенческой конференции «Проспект свободный» – 2020».

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

- 1 Лашко, Н. Ф. Пайка металлов / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко; – М.: Металлургия, 1977. – 192 с.
- 2 Казаков, В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: дис.канд. техн. наук: 05.03.06. / Казаков Владимир Сергеевич. Красноярск, 2007. – 134с.
- 3 Казаков, В. С. Проблемы и предпосылки применения галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, В. С. Казаков // Вестник Ассоциации выпускников КГТУ. – Красноярск: КГТУ, 1999. – Вып. 3. – С. 100–102.
- 4 Ю. А. Хохлова, В. Е. Федорчук, М. А. Хохлов, особенности межзеренного массопереноса галлия в алюминиевом сплаве при твердофазной активации соединяемых поверхностей.
- 5 Тихомирова О. И., Пикунов М. В. Влияние формы и размера частиц второго компонента на свойства галлиевых припоев // Порошк. металлургия. – 1969. – № 12 (84). – С. 51–56.
- 6 Горюнов Ю.В., Перцов Н.В., Сумм Б.Д. Эффект Ребиндера. М., 1966.
- 7 Попов, А.А. Взаимная диффузия в двойных системах : учебно-методическое пособие / А.А. Попов, С.В. Гриб; – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. – 23 с.
- 8 Диффузия.: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П. В. Попов. – М.: МФТИ, 2016. – 94 с.
- 9 Лобанов, М.Л. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие / М.Л. Лобанов, М.А.Зорина; – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 100 с.
- 10 Угасте Ю.Э., Коденцов А.А., ван Лоо Ф. Исследование взаимной диффузии и эффекта Киркендалла в системе Co–Ni–Fe. II. Эффективные и парциальные коэффициенты взаимной диффузии // ФММ. 2004.Т. 97. № 5. С. 69–76.
- 11 Бугаков, В. З. Диффузия в металлах и сплавах / В. З. Бугаков. –М.: Гостехиз-дат, 1949. – 206 с.

- 12 Wagner,C. Phys. Chem / C. Wagner,Wagner. Z. –1933. – В 21, 25.
- 13 Weaver,C. Diffusion in evaporated films of silver-aluminium. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 17:149, 881- 897 / C. Weaver, L.C. Brown. – 2006.
- 14 Френкель Я.И., Сергеев М.И. О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения. ЗЯЭТФ, 1939, т.9, вып.2, с.189-198.
- 15 Любов, Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах: главная редакция физико-математической литературы / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
- 16 Ширинян, А.С. Реакционная диффузия в бинарной наносистеме: физика твердого тела / А.С Ширинян; – Украина: Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, 2010. – т. 52, № 6.
- 17 Казаков, В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: дис.канд. техн. наук: 05.03.06. / Казаков Владимир Сергеевич. Красноярск, 2007. – 134с.
- 18 Яценко, С.П. Диффузионно-твердеющие припои на основе меди и галлия: синтез, свойства и применение / С.П. Яценко, В.М. Скачков, Т.И. Красненко, Л.А. Пасечник // Композиционные материалы и многофункциональные покрытия ISSN 0372-2929 «Цветные металлы» / Институт химии твердого тела УрО РАН. – Екатеринбург, 2014. – №3. – С. 59–63.
- 19 Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтар // Государственное Издательство физико-математической литературы; – Москва, 1960. – 536 с.
- 20 Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение, 1996. – 992 с.
- 21 Темных, В. И., Казаков, В. С., Е. В. Темных, Зеер, Г. М., Абкарян, А. К., Растворцев, П. А., Потехина Е. А. Взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, В. С. Казаков, Е. В. Темных, Г. М. Зеер, А. К. Абкарян, П. А, Растворцев // Техника и технологии: журнал

сибирского федерального университета /Сибирский Федеральный Университет. – Красноярск, 2012. – Т. 5, № 3. – С. 285–293.

22 Ширинян, А. С. Реакционная диффузия в бинарной наносистеме: физика твердого тела / А. С. Ширинян; - Украина: Черкасский национальный университет им. Б. Хмельницкого, 2010. – т.52, №6.

23 Гегузин, Я. Е. Диффузионная зона. Наука, М. (1979). 344с.

24 Диаграммы состояния двойных сплавов: Методические указания по выполнению работы / Сост. : А.В. Павлов, А.Г. Уфаев; ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н. И. Вавилова». – Саратов, 2016. – 14 с.

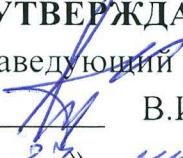
25 Блесман, А. И. Аналитическое обеспечение научных исследований : конспект лекций / А. И. Блесман, Е. А. Рогачев ; Минобрнауки России, ОмГТУ. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2018.

26 Франк – Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.

27 Ю.Д. Грунина, Е.В. Темных, Н.Ю. Юшков / кинетика реакционной диффузии при контакте жидкого галлия с металлическими материалами.

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
**«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Политехнический институт  
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой  
  
В.И Темных  
«27» июня 2020 г.

### **БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

**Направление 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов**

**Исследование взаимодействия алюминиевой бронзы с жидким галлием**

Научный руководитель

  
(подпись, дата)

Темных В.И.

Выпускник

  
(подпись, дата)

Юшков Н.Ю.

Нормоконтролер

  
(подпись, дата)

Свечникова Л.А.

Красноярск 2020