

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

_____ В. И. Темных

« _____ » _____ 2021 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление: 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Исследование взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием

Руководитель _____ доц., канд.техн.наук В. И. Темных
(подпись, дата)

Выпускник _____ А. А. Антипенко
(подпись, дата)

Нормоконтролер _____ доц., канд.техн.наук Л. А. Свечникова
(подпись, дата)

Красноярск 2021 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Исследование взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием» содержит 57 страницы, 26 рисунка, 23 используемых источников, 4 таблицы.

Цель работы: определение параметров взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием. Поиск новых наполнителей галлиевых паст припоев, которые при диффузионном твердении в интервале температур 140–270 °С дают температуру распая свыше 600 °С.

Задачи:

- изучить литературу и выделить основные аспекты по данной теме;
- выполнить ряд экспериментов с целью определения характеристик взаимодействия порошков однофазной латуни с жидким галлием;
- определить параметры и продукты взаимодействия;
- предложить возможные составы диффузионно-твердеющих паст-припоев системы Л63–Ga;

В ходе работы изучена кинетика фазообразования при взаимодействии порошков и массивных образцов однофазной латуни с жидким галлием. Рассчитаны параметры реакционной диффузии. Определены кинетические параметры взаимодействия однофазной латуни и галлия при температурах до 270 °С.

Ключевые слова: латунь, галлий, пасты-припой, взаимодействие, реактивная диффузия, продукты взаимодействия.

Планируется подать заявку на изобретение по новой пасте-припою.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Анализ литературных данных	6
1.1 Физико-химические основы пайки металлов и других материалов	6
1.2 Технические требования к припоям	9
1.3 Галлиевые припои	11
1.4 Основы теории диффузии	13
1.5 Реакционная диффузия в металлах и сплавах, кинетика образования промежуточных фаз	16
1.6 Кинетика образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия	18
2 Методика исследований	21
2.1 Диаграммы состояния исследуемой систем	21
2.2 Схема эксперимента	24
2.3 Исходные материалы и образцы	24
2.4 Термическое оборудование	27
2.5 Металлографические исследования	27
2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон	28
2.7 Определение микротвердости	32
3 Результаты исследований; особенности кинетики реакционной диффузии при контакте однофазной латуни с жидким галлием	33
3.1 Экспериментальные данные	33
3.2 Исследование кинетики роста фаз в системе (Cu, Zn)–Ga	34
3.3 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия	41
3.4 Микротвердость фазовых и структурных составляющих	47
3.5 Ожидаемые технологические параметры диффузионно-твердеющих паст-припоев (Cu, Zn)–Ga	50
4 Расчет параметров реакционной диффузии	51

Заключение	54
Список использованных источников	55

ВВЕДЕНИЕ

В современной области машиностроения все большую популярность приобретает разработка и изучение композиционных паст-припоев на основе галлия и других легкоплавких компонентов. Изучая взаимодействие жидких и твердых составляющих диффузионно-твердеющих композиционных припоев решаются такие вопросы как – возобновление разнообразных ответственных конструкций и изделий, которые были, повреждены в ходе эксплуатации; разработка новых технологий пайки различных металлов и других материалов, в зависимости от сферы их применения.

Основная предпосылка данной работы – это исследование ускоренного затвердевания галлиевых паст припоев; поиск новых наполнителей, которые будут отвечать заданным требованиям и превосходить по техническим характеристикам известных составов.

Как и у любой другой технологии у нее есть свои достоинства и недостатки. Использование галлия в роли основного компонента для диффузионно-твердеющих паст-припоев дает такие преимущества как: высокая смачиваемость заданной поверхности; низкая температура плавления; возможность активного взаимодействия с тугоплавкими металлами и их сплавами. К минусам относят высокую стоимость, пористость в результате диффузии и длительное время затвердевания пасты-припоя.

1 Анализ литературы по данной проблеме

Требуется разобрать основные определения и процессы, которые затрагиваются в данной работе. Точнее это: классическая диффузия, в частности законы Фика; теория реактивной диффузии, кинетика образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия, особенности применения в современной индустрии припоев на основе галлия.

1.1 Физико-химические основы пайки металлов и других материалов

В современном производстве существуют различные системы процессов формирования изделий. Особенно важное значение имеет формирование изделий из твердых кристаллических тел путем их соединения, разъединения, сращивания, наращивания и разделения. Эти процессы могут быть осуществлены как без расплавления твердых тел, так и с их плавлением.

Пайка – технологическая операция, применяемая для получения неразъемного соединения деталей из различных материалов путём введения между этими деталями расплавленного металла, имеющего более низкую температуру плавления, чем материал соединяемых деталей. Данная операция производится паяльником [1].

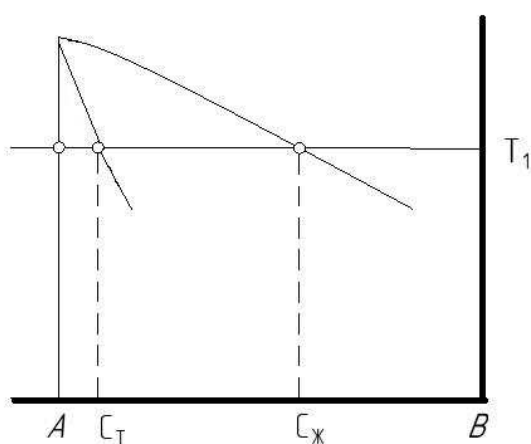
Исходя из определения пайки можно сказать, что температура ликвидуса припоя или его легкоплавкой составляющей (при металлокерамической пайке) должна быть ниже температуры солидуса паяемого металла. Но это не означает, что в процессе пайки паяемый металл не плавиться.

Плавление твердого тела без участия процессов растворения естественно называть автономным плавлением как самостоятельный процесс под воздействием температурного поля. Плавление твердого тела с участием процессов растворения происходит обязательно в контакте с телами в твердом или других агрегатных состояниях – жидком, газообразном, плазменном. Такие

процессы плавления являются контактными, кратко в общем виде могут быть отнесены к разновидностям контактного плавления.

Рассмотрение процессов, происходящих в контакте твердого и жидкого тел с учетом их химического сродства, степени равновесности системы на разных этапах перехода ее к стабильному равновесию и особенностей фазовых переходов первого рода, позволяет объяснить особенности бездиффузионного этапа процесса на границе твердой и жидкой фаз [1].

Состав фаз системы $A-B$, находящихся в равновесии при температуре T_1 , определяется точками пересечения коноды, т. е. прямой, параллельной оси концентраций, проведенной на уровне T_1 с кривыми солидуса и ликвидуса диаграммы состояния системы (рис. 1). Все остальные твердые и жидкие сплавы системы $A-B$, включая A и B , после введения в контакт будут представлять собой термодинамически неравновесную систему, в которой при заданной температуре будут возникать процессы, стимулирующие возвращение ее к равновесному состоянию. Этот переход, согласно термодинамическим представлениям, происходит через метастабильное и лабильное равновесие.



A и B – компоненты
 T_1 – температура равновесия
 C_T – концентрация твердого раствора
 C_J – концентрация жидкой фазы

Рисунок 1 – Изменение концентрации твердого раствора на основе паяемого материала A и припоя B на границе со швом при температуре пайки

Контактные процессы взаимодействия твердого тела с другим жидким телом начинаются по их границе раздела при смачивании.

Стадия смачивания, т. е, введение в контакт твердого тела с жидким и активирование контактирующих тел на их межфазной границе, не вовлекает значительного количества их вещества во взаимодействие. Тем не менее этот этап чрезвычайно важен. На этом этапе по границе твердой и жидкой фаз происходит более сильное взаимодействие между атомами твердой и жидкой фаз, чем между атомами жидкой фазы [1].

На второй стадии контакта жидкого и твердого тел, взаимодействующих между собой по поверхности раздела S , вследствие и в соответствии с химическим их сродством, происходят гетерогенные реакции. В гетерогенные реакция в первую очередь вовлекаются прилежащие к поверхности раздела твердые и жидкие слои, приходящие при этом в активированное (возбужденное) состояние, метастабильное по сравнению с относительно стабильным состоянием внутренних слоев, контактирующих тел.

После смачивания жидким твердого кристаллического тела происходит его плавление (бездиффузионная стадия растворение). Контактное твердожидкое плавление может иметь самостоятельное значение, но может быть промежуточным этапом при других видах контактного плавления.

Описанное впервые А. Галлоком и Ф. М. Флавицким явление плавления твердых тел в их контакте при температуре выше температуры плавления эвтектики в их системе, но ниже температуры автономного плавления наиболее легкоплавкого из них, было названо контактным явлением.

Так как в результате плавления твердых кристаллических тел в месте их контакта образуется сплав с новыми свойствами, отличными от свойств рядом расположенных сплавов той же системы, то полагали, что такой вид контактного плавления целесообразно называть контактно-реактивным [1]. Процесс контактно-реакционного плавления состоит из трех стадий [2]:

- образования на поверхностях контакта твердых растворов или прослоек химических соединений (подготовительная стадия);
- появления жидкой фазы по месту контакта твердых веществ;
- плавление контактирующих веществ в образовавшейся новой фазе.

Энергия активации контактирующих твердых кристаллических тел на их межфазной границе при взаимной диффузии постепенно повышается за счет накопления потенциальной энергии и достигает максимума на гребне лабильного состояния. При этом малейшее повышение потенциальной энергии системы, состоящей из контактирующих тел, выше требуемой энергии активации приводит к переходу ее в более стабильное состояние – метастабильное равновесие трех фаз: твердых растворов или химических соединений и жидкой фазы, т. е. к плавлению.

Пайка, следовательно, может быть определена как процесс получения неразъемного соединения твердых материалов с контактным локальным их плавлением при смачивании, растекания и заполнении зазора между ними расплавленным припоем и сцеплением их при затвердевании. Нарращивание в системе пайки (напайка) есть процесс нанесения слоя полностью или частично расплавленного припоя на твердый материал с локальным, контактным плавлением последнего и сцеплением их при затвердевании. В частном случае напайка может иметь специальное название: напайка оловом и его сплавами – лужение, напайка цинком – цинкование, алюминием – алитирование и др. Процесс наращивания при сварке плавлением реализуется при наплавке [1].

1.2 Технические требования к припоям

В качестве припоев могут быть использованы только те металлы или сплавы, которые отвечают определенным требованиям, зависящим от условий пайки, эксплуатации паяного изделия и других факторов [3].

Эти требования следующие:

- 1 Компоненты припоя должны обладать взаимной растворимостью с основным металлом, и хорошо смачивать паяемое изделие.
- 2 Должна обеспечиваться высокая прочность, пластичность и коррозионная стойкость соединения.

Механические свойства шва зависят как от припоя, так и от основного металла. Поэтому пластичность самого припоя может быть относительно низкой, но в то же время достаточной для того, чтобы из него можно было получить проволоку или ленту для введения припоя в место пайки.

3 Температура плавления должна удовлетворять условиям, в которых осуществляется пайка и последующая эксплуатация паяного изделия.

Если температура плавления припоя близка к температуре плавления основного металла, то процесс пайки затрудняется. В этом случае при малейшем повышении температуры пайки происходит прожог изделия. Поэтому интервал между температурой плавления основного металла и температурой пайки должен быть по крайней мере не менее 50–60 градусов.

Если требуется сохранить свойства материала в исходном состоянии, то температура плавления припоя должна быть выбрана так, чтобы не происходило заметного изменения структуры основного металла (например, при пайке закаленных стальных изделий) [3].

4 Выполнение специальных требований, предъявляемых к конструкции (жаропрочность, кислотоупорность, электропроводность, теплопроводность, соответствие цвета паяного шва цвету основного металла и т. д.).

5 Отсутствие красноломкости или хладноломкости, т. к. это может привести к растрескиванию паяного шва в процессе нагревания или охлаждения.

6 Низкая стоимость и простота в изготовлении.

7 Близкое значение коэффициентов теплового расширения основного материала и припоя, особенно если паяное изделие работает в условиях высокой температуры. В этом случае разница в коэффициентах теплового расширения изделия и шва может привести к появлению трещин при охлаждении изделия после пайки.

1.3 Галлиевые припой

Низкая температура плавления и хорошая смачивающая способность галлия дают основание использовать его в качестве компонента для припоев.

Галлий обладает необычно высокой способностью проникать по границам зерен некоторых металлов, особенно легкоплавких – олова, кадмия, свинца, а при комнатных температурах и по границам алюминия с образованием легкоплавкой эвтектики, что связано с его малой растворимостью в этих металлах при температуре 20 °С. Алюминий после лужения галлием ниже температуры 120 °С становится хрупким и непрочным вследствие образования по границам его зерен особолегкоплавкой эвтектики, богатой галлием с температурой плавления ниже 29,7 °С [1]. Выше температуры 120 °С галлий образует с алюминием сравнительно широкую область твердых растворов и при достаточной выдержке способен диффундировать с границей зерен, что приводит к полному или частичному восстановлению пластичности и прочности паяемого металла.

Галлий чаще всего используют как легкоплавкую составляющую металлокерамических припоев-паст, применяемых главным образом для пайки чувствительных к нагреву микроэлементов в электронике, для крепления деталей внутри вакуумных приборов, соединения которых работают до температур 450 °С, т. е. в условиях, когда клеи загрязняют вакуумную систему, а также при соединении разнородных материалов, таких как кварц-ковар, и в ювелирном деле для соединения драгоценных камней при ненадежности клеев.

Металлокерамические пасты-припой с галлием позволяют собирать изделия под пайку с большим зазором, что важно для соединений с замкнутыми паянными швами, когда затруднен прижим соединяемых деталей, а сборка с капиллярными зазорами существенно удорожает процесс [1].

Наполнителем галлиевых паст-припоев служат тонкодисперсные порошки, главным образом меди, серебра, никеля. Для улучшения свойств легкоплавкой составляющей паст в галлий добавляют индий, олово. Дисперсность наполнителя галлиевых паст обычно составляет 35–71 мкм.

Некоторые двойные сплавы галлия с медью, серебром, золотом, магнием, титаном, никелем, кобальтом могут быть пригодны в качестве припоев для диффузионной пайки ряда металлов и сплавов.

Галлий и галлиевые пасты интенсивно окисляются при нагреве на воздухе выше температуры 400 °С и превращаются при этом в темную порошковую массу. Поэтому пайку галлиевыми пастами при температурах выше 400 °С необходимо вести в вакууме, примерно 10^{-4} мм рт. ст.

Для предотвращения его коробления и растекания кристаллов в силовых полупроводниковых приборах и для повышения циклической прочности приборов в режимах «выключено-включено» нашел применение припой, состоящий из галлия и олова (до 60 % Ga) [1].

Однако наряду с достоинствами галлиевые пасты-припои имеют и существенные недостатки, ограничивающие их применение. Главные – это длительное время затвердевания, образующаяся диффузионная пористость и значительная стоимость.

Свойства соединения определяются характером и кинетикой взаимодействия галлия с наполнителями, и соединяемыми материалами.

Кинетика процессов, протекающих при контакте твердых и жидких металлов, представляется состоящей из двух стадий [4].

На первой стадии устанавливается физико-химический контакт (смачивание) между компонентами и последующее насыщение жидкой фазы при растворении в ней твердой фазы.

Вторая стадия характеризуется протеканием контактно-реактивных процессов (применительно к технологии пайки строго регламентируется скорость

и глубина реакции), которые являются определяющими для структурообразования, что и формирует комплекс конструкционных, технологических и функциональных свойств соединения и припоя (изделия).

1.4 Основы теории диффузии

Диффузия – это процесс переноса вещества за счет теплового движения атомов и молекул. Диффузия играет ключевую роль в огромном количестве процессов, протекающих в различных системах от сильно неидеальной плазмы до клеточных мембран, поскольку именно она зачастую является единственным механизмом транспорта, доступным на атомных масштабах.

Процессы диффузии описывают уравнения Фика, они справедливы для систем с малым перепадом концентрации диффундирующего вещества – градиентом концентрации dC/dx [5].

Первый закон Фика:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} dS d\tau, \quad (1.1)$$

где dm – количество диффундирующего вещества при постоянной температуре;

$d\tau$ – единица времени;

dS – единица поверхности;

dC/dx – градиент концентрации;

D – коэффициенту диффузии (m^2/c).

Знак «минус» говорит о том, что поток направлен из области с большей в область с меньшей концентрацией диффундирующего элемента [5].

В условиях, когда градиент концентрации зависит от времени, а коэффициент диффузии не зависит от концентрации, процесс диффузии можно описать вторым законом Фика, который выводится из первого [5]:

$$\frac{dC}{d\tau} = D d^2 C / dx^2, \quad (1.2)$$

Коэффициент диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) характеризует скорость диффузии, в условиях перепада концентрации, равном единице, зависит от химического состава сплава, размером зерна и температуры процесса [5].

Так же существует экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры, впервые установленная С. Аррениусом [5]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1.3)$$

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

Q – энергия активации диффузии (кал/моль);

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

T – абсолютная температура (К).

Диффузия жидкого металла в твердый с образованием твердого раствора приводит к появлению поверхностного слоя с повышенной концентрацией диффундирующего элемента. От поверхности и в глубь твердого металла концентрация непрерывно уменьшается. Глубина диффузионной зоны – x (расстояние от поверхности до слоя с постоянным отношением концентрации в этом слое к предельной концентрации C/C_0) определяется уравнением [5]:

$$x = K \sqrt{D_{\text{тр}} \cdot \tau}, \quad (1.4)$$

где $D_{\text{тр}}$ – коэффициент диффузии жидкого металла в твердом;

K – константа, зависящая от C/C_0 ;

τ – время.

Рассмотрим диффузионные уравнения более подробно. Для простейших случаев дифференциальные законы Фика имеют следующий вид [6].

Первый закон Фика в дифференциальной форме:

$$j = -DS \frac{dC(x)}{dx}, \quad (1.5)$$

где j – поток диффундирующего элемента через единицу поверхности S ;
 x – глубина диффузионной зоны.

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

Уравнение (1.5) 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 [6]:

$$\frac{dC(x,t)}{dt} = D \frac{d^2C(x,t)}{dx^2}. \quad (1.6)$$

Уравнение (1.6) выражает накопление диффундирующего элемента в определенной точке, как функцию времени. Данное уравнение характеризует нестационарное состояние потока.

Повышение плотности несовершенств кристаллического строения (вакансий, дислокация, границ зерен, упругих искажений решётки) заметно влияют на процессы диффузии в металлах, а именно, происходит увеличение коэффициентов диффузии [6, 7].

Можно заметить, что все теоретические выкладки по диффузионным процессам базируются на двух законах, установленных Фиком.

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

Реакционная диффузия – это 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 (промежуточные фазы).

Механизмы фазообразования на границе твердого и жидкого металлов при реакционной диффузии делятся на три вида [8–10]:

- результатом взаимодействия A и B является химическая реакция с образованием интерметаллида A_mB_n . скорость реакции не связана с растворением.

- осуществляется диффузией компонентов жидкого сплава в твердый, кристаллическая решетка твердого раствора перестраивается в решетку, соответствующую интерметаллидному соединению. по достижению предельной растворимости (C_x).

- погружением в жидкий металл (B) тугоплавкий (A). Интерметаллическое соединение образуется в результате химической реакции (A) и (B) в насыщенном расплаве компонентом A . Первой образуется фаза, находящаяся в равновесном состоянии с жидким раствором при данной температуре (самая легкоплавкая фаза при данной температуре). Появление фазы интерметаллида может быть не по порядку их чередования, в соответствии с диаграммой, в условиях неравномерного взаимодействия твердой и жидкой фазы [8, 9].

Кинетика роста новых фаз при реакционной диффузии была подробно изучена В. З. Бугаковым [8]. Было выяснено, что скорость роста новых фаз (увеличение толщины диффузионных слоев со временем), как правило, подчиняется параболическому закону:

$$y^2 = 2P\tau, \quad (1.7)$$

где y – толщина слоя (мкм);

τ – продолжительность диффузии (с);

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

Также для всех исследованных автором систем [6], сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$2P \cong D = D_0^{-Q/RT}, \quad (1.8)$$

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

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

D_0 – предэкспоненциальный множитель;

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·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 [8].

Экспериментальные исследования отжигов диффузионных пар обычно позволяют находить зависимости толщины новой фазы от времени и имеют определенные ограничения для изучения показателя скорости роста как функции толщины. Такие исследования почти всегда показывают наличие стадии параболического роста. Закон параболического роста подтверждается и теоретическими описаниями, начиная с работ Вагнера и Френкеля [12, 13].

Скорость роста промежуточной фазы определяется средним по фазе эффективным коэффициентом взаимной диффузии D' атомов [14]. Соответствующее уравнение роста является уравнением баланса вещества на подвижной границе новой фазы и может быть представлено в виде [15]:

$$\frac{1}{2} \frac{d\Delta x^2}{dt} = \frac{1-\Delta C}{(1-C_R)C_L} D^* \Delta C, \quad (1.9)$$

где C_R и C_L – равновесные концентрации на левой и правой границах новой фазы;

Δx – толщина новой фазы (мкм);

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

Процессы и закономерности образования новых интерметаллических соединений на границе раздела твердой и жидкой фаз имеют практическую значимость при разработке новых диффузионно-твердеющих паст-припоев, так как они формируют комплекс свойств паяных соединений [14].

Взаимодействие жидкого галлия с более тугоплавкими металлами (Cu, Ag, Fe, Ni, Al, Co и др.) и их сплавами происходит с образованием промежуточных фаз (интерметаллидов), что дает возможность использовать галлий как основу для большого ряда диффузионно-твердеющих паст-припоев.

1.6 Кинетика образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия

С развитием технологий, в современном мире, появляется потребность в новых материалах и различных технологиях их получения. Изготовление новых диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе галлия внесли несомненный вклад в данную тему. В зависимости от того, какой материал будет вступать с галлием в реакцию будет зависеть механические свойства будущего изделия. Благодаря обширным знаниям в области кинетики фазообразования композиционных структур, есть возможность предположить будущие характеристики пасты-припоя и подобрать оптимальный состав.

Галлиевые пасты-припои активно смачивают различные материалы без необходимости использования флюсов. Однако, механические свойства паяного соединения зависят от способа приготовления, состояния поверхности соединяемых деталей, величина зазора и т. д. [16–17].

В работе [18] авторами из Тайваньского национального университета проводились исследования о механизме образования твердых растворов и соединений в системе Cu/Ni/Ga/Ni/Cu, опубликованная в 2018 году. В данной работе было выявлено, что Cu значительно ускоряет рост слоя интерметаллида за счет усиления диффузии Ga. Так же было отмечено, что присутствие меди в соединении Ni₂Ga₃ способствует образованию конечной ГЦК-фазы.

Исследование взаимодействия жидкого галлия с однофазной латунью уже были описаны в статье [19]. В ходе проведения экспериментов оказалось, что присутствие атомов цинка в исходных латунях и в жидком галлии смещает химическую реакцию галлия с медью в область образования интерметаллида с большим содержанием меди: образуется интерметаллид Cu₉Ga₄ при температуре меньше 200 °С; согласно диаграмме Cu–Ga интерметаллид CuGa₂ существует при температурах до 254 °С. Важно то, что наличие атомов цинка в исходной твердой фазе (латуни) и в исходной жидкой фазе (сплаве галлия с цинком) в результате контактного взаимодействия этих разнородных фаз дает смесь хрупких кристаллов интерметаллидов.

В работе [20] изложены результаты исследований кинетики взаимодействия порошковых композитов системы Fe–Ga при механическом сплавлении. На начальных этапах происходит измельчение крупных частиц. Затем, образуется фаза интерметаллида с наибольшим содержанием легкоплавкой составляющей. В результате исследований выяснилось, что в процессе запуска механической реакции необходимо затратить гораздо больше времени, по сравнению с системами твердый-жидкий металл. После 60 минут механической активации фаза интерметаллида FeGa₃ полностью исчезает. А после 150 минут образуется композит неупорядоченного твердого раствора, с упорядоченными областями системы Fe₃Ga.

Авторами работы [2] выявлено, что механическая активация повышает реакционную способность, обеспечивает образование новых фаз с высокой химической активностью и прочностью. Электрохимическое и химическое жид-

кометаллическое нанесение исходного состава с введением необходимого состава пасты-припоя позволяет облегчить технические задачи при соединении разнородных материалов: ликвидацию пятен непропая пластин солнечных батарей, заделки внешних дефектов (пор и трещин) изделий, создание прочного крепления деталей изделий и другие [2].

Вывод:

Литературный анализ источников по теме «Исследование взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием» показал, что как правило изучались контактные явления в парах металл–галлий. А взаимодействие сплавов практически не исследовалось.

2 Методика исследований

В данном разделе будут рассмотрены методы подготовки цилиндрических заготовок из латуни и непосредственно самой пасты Л63–Ga, их взаимодействие между собой и последующая подготовка образцов к исследованию на специальном оборудовании, благодаря которому мы смогли получить и обработать результаты проведенных экспериментов.

2.1 Диаграммы состояния исследуемой системы

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.

На рисунке 2 представлена диаграмма состояния Cu–Ga. Система в целом характеризуется наличием нескольких промежуточных фаз, образующихся по перитектическим и перитектоидным реакциям. В процессе охлаждения из расплава кристаллизуются фазы α , β , γ , γ_1 , γ_2 , γ_3 и θ . Для наших исследований наибольший интерес представляют три промежуточные фазы – Cu_9Ga_4 , CuGa_2 и Cu_3Ga :



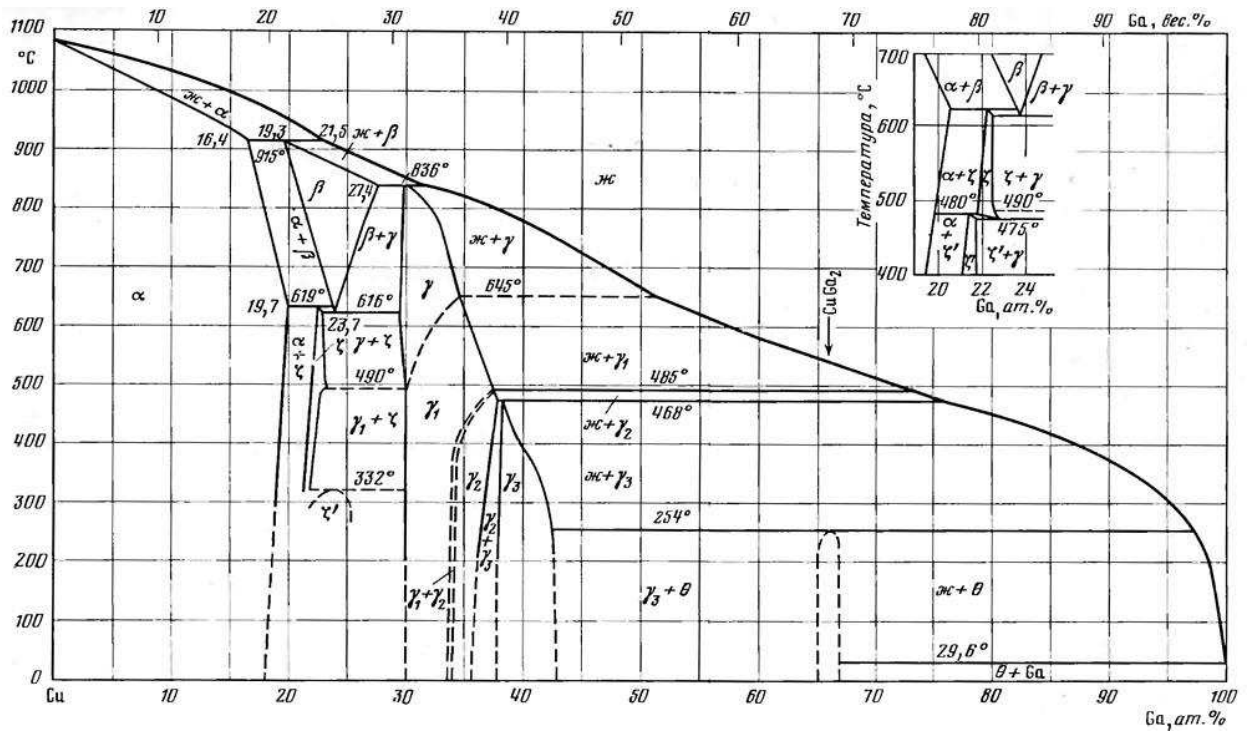


Рисунок 2 – Диаграмма состояния Cu–Ga

На рисунке 3 представлена диаграмма Cu–Zn.

Медь с цинком образуют кроме основного α -раствора ряд фаз электронного типа β , γ , ϵ . Наиболее часто структура латуней состоит из α - или $\alpha+\beta'$ фаз: α -фаза – твёрдый раствор цинка в меди с кристаллической решёткой меди ГЦК, а β' -фаза – упорядоченный твёрдый раствор на базе химического соединения CuZn с электронной концентрацией $3/2$ и элементарной кубической ячейкой [22].

При высоких температурах β -фаза имеет неупорядоченное расположение (ОЦК) атомов и широкую область гомогенности. В этом состоянии β -фаза пластична. Однофазные латуни характеризуются высокой пластичностью; β' -фаза очень хрупкая и твёрдая, поэтому двухфазные латуни имеют более высокую прочность и меньшую пластичность, чем однофазные.

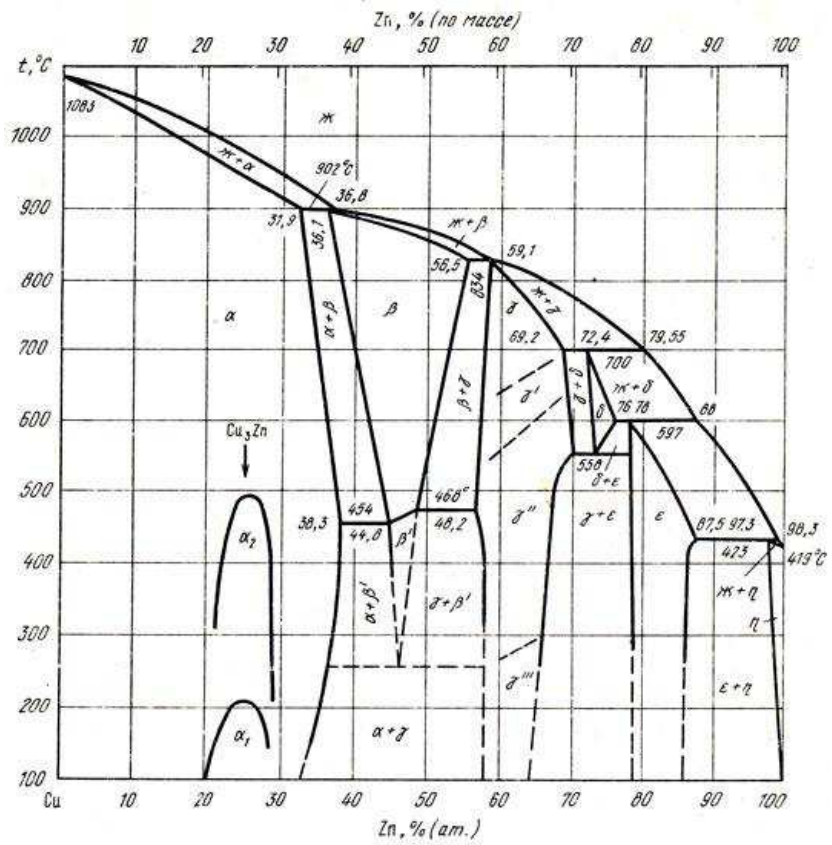


Рисунок 3 – Диаграмма состояния Cu–Zn

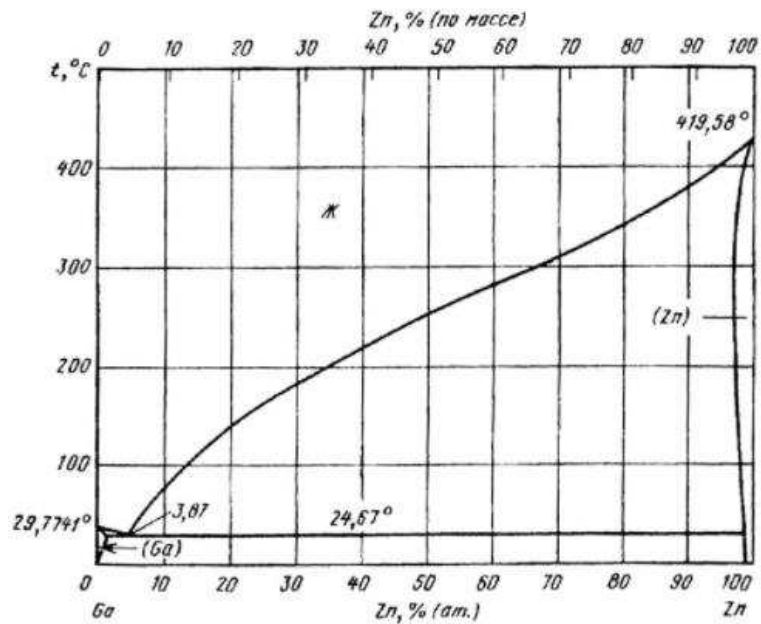


Рисунок 4 – Диаграмма состояния Ga–Zn

Диаграмма состояния Ga–Zn (рис. 4) – эвтектического типа, координаты эвтектической точки, по данным различных исследований составляют: 3,7 % (ат.) Zn, 25,4 °С.

2.2 Схема эксперимента

Скорость образования и роста новых фаз, размер переходного слоя, а также коэффициенты взаимной и парциальной диффузии все это необходимо для определения сущности и механизма образования интерметаллидов при взаимодействии компонентов паст-припоев на основе латуни и галлия.

В конкретно этой работе разбирается взаимодействие композиционных составляющих на границе раздела твердого сплава и галлиевой пасты-припоя. Эксперименты проводились с изотермической выдержкой от 8 до 100 часов при температурах 140, 200 и 270 °С. Каждый образец имеет свой индивидуальный состав и режим нагрева. После механической обработки была изучена структура новых фаз, а также рассчитывались коэффициенты диффузии.

В качестве жидкой фазы был выбран чистый галлий. Для определения влияния состава твердой исходной фазы на кинетику фазообразования применяли однофазную латунь. Взаимодействие компонентов протекало по схеме:



где A – однофазная латунь Л63; B – Ga.

2.3 Исходные материалы и образцы

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

Таблица 1 – Исходные материалы

Металл	Марка
Галлий	ГЛ-0 ГОСТ 12797-77
Латунь (обойма, стружка)	Л63ГОСТ15527-2004
Медь (порошок)	М1 ГОСТ 859-2014

В качестве исходного материала для образца были использованы обоймы из латуни в виде цилиндров с несквозным отверстием. Их высота составляет 10 мм, основной диаметр 7 мм, а диаметр отверстия равен 5 мм. Углубление в обойме не доходит до конца чуть больше 1 миллиметра. Это сделано для того, чтобы после изотермического нагрева отпилить дно у образца и исследовать более точную картину превращений.

В один из образцов, по центру, была помещена медная проволока. Что бы в будущем провести эксперимент по распаю ранее полученной пасты-припоя. Проволока была залужена с помощью ультразвукового паяльника (рис. 5) жидким галлием при температуре 150 °С.



Рисунок 5 – Ультразвуковая паяльная система USS-9500

Обойма зачищалась от окислов надфилями (напильниками небольшого размера). Позднее в углубление на обойме помещались экспериментальные пасты-припои. Пасты различного состава изготавливалась вручную путем смешивания жидкого галлия с порошками разной дисперсности в тефлоновом тигле.

Готовые образцы помещались в муфельную печь для изотермического нагрева от 8 до 100 часов при температурах 140, 200 и 270 °С.

По ходу завершения термической обработки и полного охлаждения образца он закреплялся в тесках и ручной пилой отпиливали 1–2 миллиметра с нижней части. Это было необходимо выполнить для того, чтобы в последующем изучить полученную структуру на микроскопах необходимо провести шлифование и полирование исследуемой поверхности.

Шлифование образцов происходило на специальном станке (рис. 6) с наждачной бумагой, с постепенным уменьшением размера абразивных зерен наждачной бумаги (400, 800, 1 000, 1 500, 2 000, 2 500). После данной операции образцы тщательно протирались спиртом для удаления продуктов обработки.

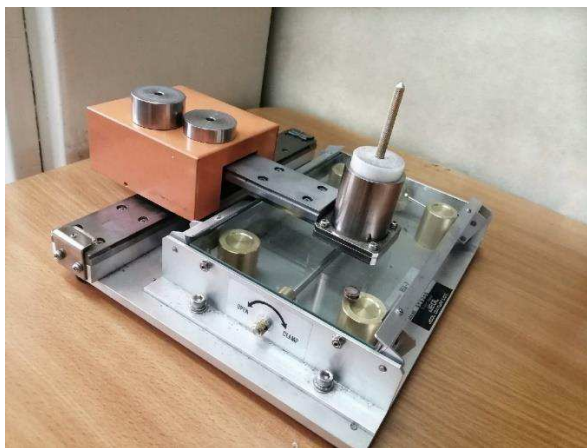


Рисунок 6 – Станок для ручной шлифовки образцов

Полирование поверхности проводилось как механически, так и вручную с помощью мягкой насадки на аппарате для маникюра и педикюра, а также бафов (величина абразивного покрытия до 4 000) соответственно.

Это позволило максимально убрать царапины и неровности, чтобы в дальнейшем более точно дать оценку всем протекающим реакциям в образцах.

2.4 Термическое оборудование

Нагревание образцов и их последующая изотермическая выдержка производилась в муфельной печи МИПМ-17П (рис. 7). Универсальная лабораторная печь с электронным цифровым терморегулятором применяется в металлургии, в ювелирном и керамическом производстве. Максимальная температура нагрева у данной печи до 1 250 °С.



Рисунок 7 – Муфельная печь МИПМ-17П

2.5 Металлографические исследования

Металлографические исследования проводились, как правило, после изотермической выдержки образцов при заданной температуре и последующей подготовки поверхности, а именно шлифование и полирование. Структуру изучали с помощью микроскопа *AXIO – Observer Zlm* (рис. 8) и электронного сканирующего микроскопа *НИТАСНИ ТМ – 1000* (рис. 9). Главная задача на этом этапе – это выявление количества, ширины и форм образующихся диффузионных слоев.



Рисунок 8 – Микроскоп *Axio Observer Zlm*



Рисунок 9 – Микроскоп *HITACHI TM – 1000*

2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон

В ходе подготовки микрошлифов, они предварительно изучались на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Jena* (рис. 10) при увеличениях от $\times 70$ и выше. Это помогало более точно понять степень готовности поверхности для более детального исследования. Так же образцы изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (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 используются следующие режимы:

– *SEI* – для создания изображения во вторичных электронах, которые обладают низкой энергией (менее 50 эВ), изображение отражает особенности морфологии поверхности;

– *COMPO* – для создания изображения в обратно рассеянных или отраженных электронах (энергия более 50 эВ), т. к. коэффициент обратного рассеяния электронов зависит от атомного номера элемента, то детектирование этого сигнала позволяет получать изображение с высоким фазовым контрастом;

Благодаря энергодисперсионному спектрометру, который является составной частью аналитического комплекса на базе *JEOL JSM 7001F* было исследовано распределение химических элементов в переходной зоне. 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.

Так же нам необходимо было идентифицировать фазы кристаллитов, провести их количественный анализ и определить атомную структуру кристаллитов с минимальной пробоподготовкой. Проводилось это с помощью дифрактометра *BRUKER D8 ADVANCE* (рис. 12), методом рентгеновской дифракции. Благодаря этому исследованию нам удалось предотвратить риск повреждения фаз и изменения параметров пробы.

Порошковый рентгеновский дифрактометр *D8 ADVANCE* измеряет зависимость интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных порошкообразными образцами, плёнками, стёклами, ориентированными монокристаллами и т. д., от угла дифракции 2θ при температурах от 130 до 720 К.

Дифрактограмма представляет собой распределение пиков определенной формы и интенсивности в зависимости от энергии характеристического излучения конкретной фазы. При наличии этих данных можно сделать заключение о параметрах пробы и получить следующую информацию:

- плотность распределения фазы;
- количество фаз;

- текстура;
- остаточные напряжения;
- структура кристаллита;
- микроструктура.



Рисунок 12 – Рентгеновский дифрактометр *BRUKER D8 ADVANCE*

Неизвестные соединения, порошковые рентгенограммы которых отсутствуют в базах данных, могут быть проиндексированы и параметры ячеек определены в программах *ITO*, *WTREOR*, *TOPAS 4.2*, *DASH 3.3*. Рентгенограмма однофазного соединения после успешного индексирования позволяет определить симметрию и структуру соединения (типы ионов/атомов и их взаимное расположение), а также провести её уточнение методом Ритвельда, построить модель электронной плотности кристалла с целью выявления беспорядка в структуре.

Специальный модуль, вставляемый в гониометр, дает возможность проводить дифракционные измерения образцов, загруженных в капилляры.

Разрабатываемые в настоящее время кюветы позволят проводить комплексные исследования структуры жидкофазных систем.

2.7 Определение микротвердости

Процесс измерения микротвердости образцов производился с помощью прибора ПМТ–3 (рис. 13).



Рисунок 13 – Микротвердомер ПМТ–3

Измерение твердости на данном приборе осуществляется за счёт вдавливания в поверхность образца четырехгранной алмазной пирамидки при нагрузке 20 г. Для более точного результата необходимо сделать около 20 отпечатков в различных местах одного образца. Исследовалась микротвердость по сечению образца от края (исходный материал) к зоне взаимодействия (диффузионному слою).

3 Результаты исследований; особенности кинетики реакционной диффузии при контакте однофазной латуни с жидким галлием

Главное внимание в данной главе уделяется кинетике фазообразования и параметрам взаимодействия выбранных твердых составляющих диффузионно-твердеющих паст-припоев с жидким галлием.

3.1 Экспериментальные данные

В ходе работы были приготовлены 13 образцов с разнообразными составами для термической обработки. Табл. 2 отражает все экспериментальные данные различных режимов термообработки, времени выдержки и составов паст-припоев.

Таблица 2 – Режимы взаимодействия и составы моделей припоев

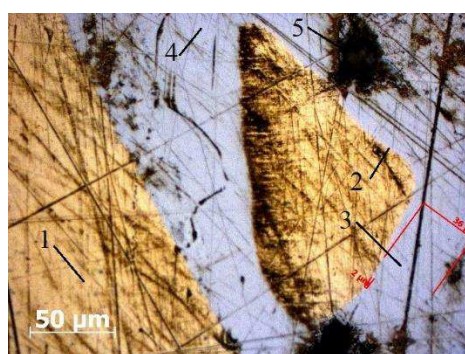
п/н	Обойма (материал)	Состав припоя				Температура, °С	Время выдержки, час
		Ga, %	Cu, %	Л63 крупная, %	Л63 мелкая, %		
1	Л63	30	40	15	15	200	10
2	Л63	30	40	15	15	140	10
3	Л63	30	40	15	15	270	8
4	Л63	50	–	25	25	140	20
5	Л63	50	–	25	25	270	50
6	Л63	50	–	25	25	140	100
7	Л63	50	–	25	25	270	10
8	Л63	50	–	25	25	270	30
9	Л63	50	–	25	25	140	40
10	Л63	50	–	25	25	200	40
11	Л63	50	–	25	25	200	20
12	Л63	50	–	25	25	200	70
13	Л63	100	–	–	–	200	70

Образцы 1–3 были исследованы с целью сравнения кинетики роста новых фаз на чистой меди и латуни при контакте с жидким галлием.

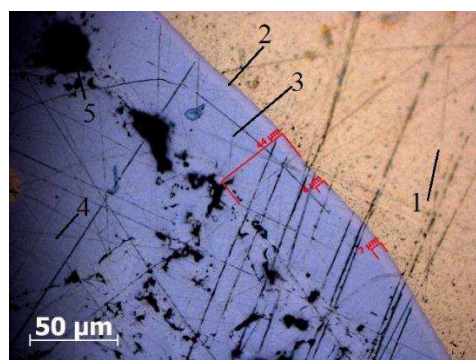
3.2 Исследование кинетики роста фаз в системе (Cu, Zn)–Ga

Для исследования кинетики фазообразования при контакте однофазной латуни с жидким галлием нами были объединены образцы с одинаковой температурой взаимодействия и сравнены скорости роста интерметаллидных слоев (промежуточных фаз).

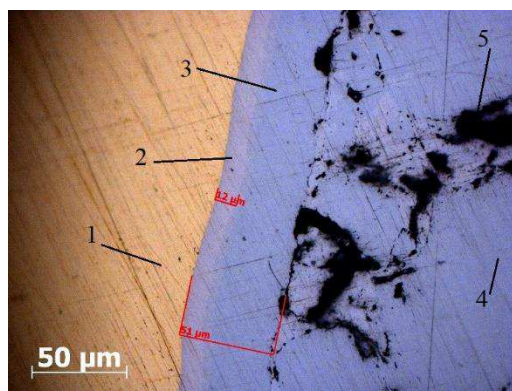
Микроструктуры, полученных на образцах: № 4 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ ч.}$; № 9 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ ч.}$; № 6 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 100\text{ ч.}$ На рисунке 14 представлены структуры образцов после контактирования жидкого галлия и обоймы однофазной латуни.



a



б



6

Рисунок 14 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$a - \tau = 20\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);

$b - \tau = 40\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);

$c - \tau = 100\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры)

Микроструктура образцов состоит из обойм Л63, смеси мелкодисперсных частиц однофазной латуни и слоев интерметаллических фаз.

На рисунке 14 отчетливо видно наличие двух интерметаллидных фаз. С помощью микроскопа *AXIO – Observer Zlm* мы смогли измерить толщины интерметаллидных слоев при равных температурах взаимодействия. Как выяснилось они зависят от количества времени выдержки образцов в печи. Из-за того, что температура проведения эксперимента была относительно невысокой, данные образцы имеют самую малую толщину интерметаллидного слоя.

Микроструктуры, полученных на образцах: № 11 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ ч.}$; № 10 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 40\text{ ч.}$ и № 12 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия

50 % по массе пасты-припой) в обойме Л63 при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 70\text{ ч}$. На рисунке 15 представлены структуры образцов после контактирования жидкого галлия с однофазной латунью.

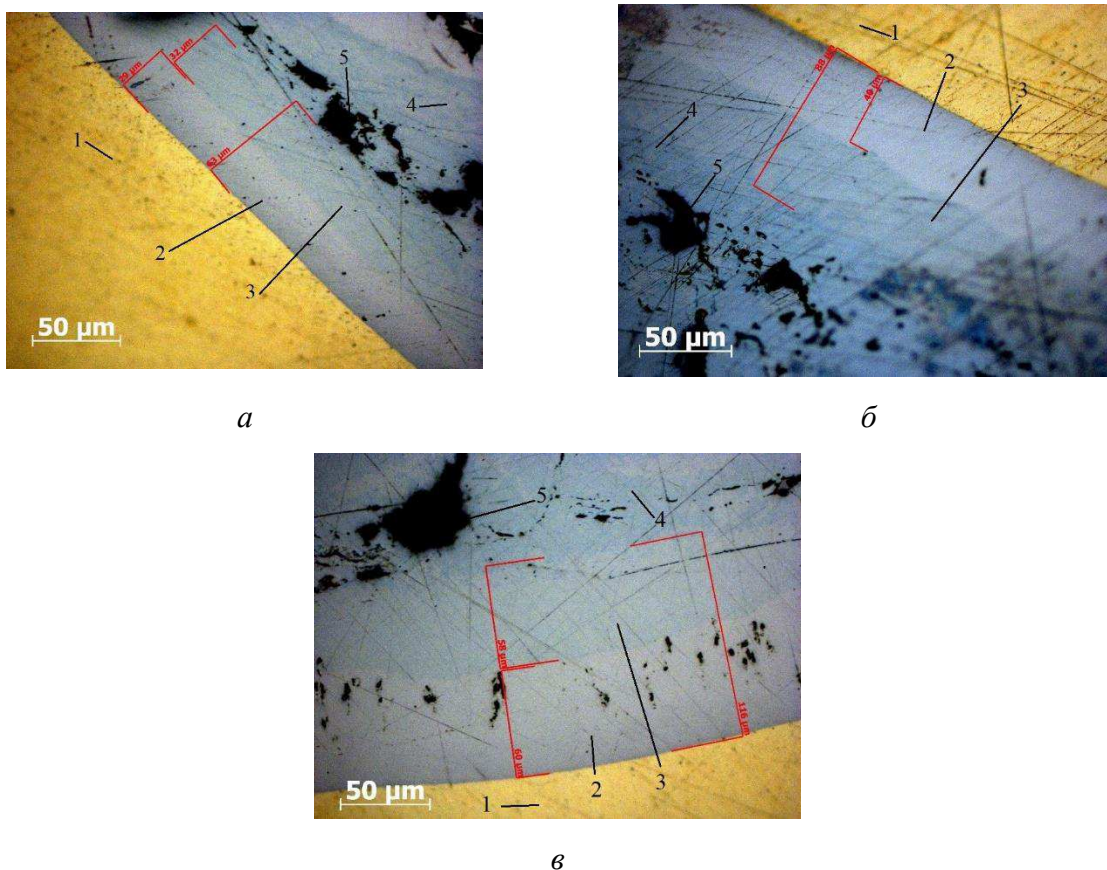
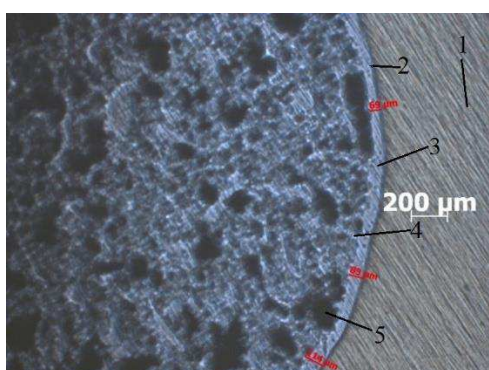


Рисунок 15 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$:
а – $\tau = 20\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);
б – $\tau = 40\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);
в – $\tau = 70\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры)

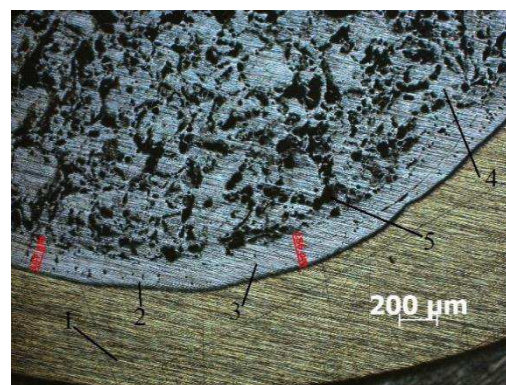
Микроструктура образцов состоит из основного металла, частиц порошка латуни и примыкающего к ним слоев интерметаллических фаз. Увеличение времени выдержки и температуры приводит к росту толщины диффузионного слоя, при этом структура интерметаллида не изменяется.

Микроструктуры при температуре $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ получены на образцах: № 7 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по

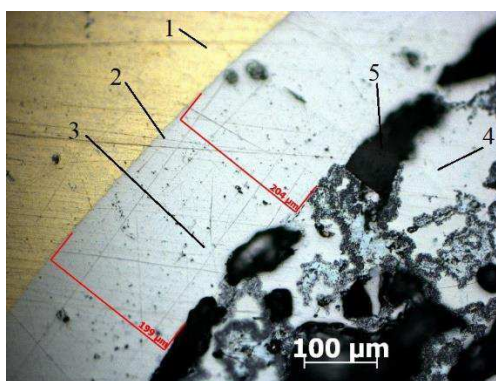
массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ч.}$; № 8 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30\text{ ч.}$ и № 5 крупные и мелкие частицы однофазной латуни, содержание каждой – 25 % по массе пасты-припоя, после взаимодействия с жидким галлием (содержание галлия 50 % по массе пасты-припоя) в обойме Л63 при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч.}$ На рисунке 16 представлены структуры образцов после контактирования жидкого галлия и обоймы однофазной латуни.



a



б



в

Рисунок 16 – Продукты взаимодействия, полученные на образцах при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$:

a – $\tau = 10\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);

б – $\tau = 30\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);

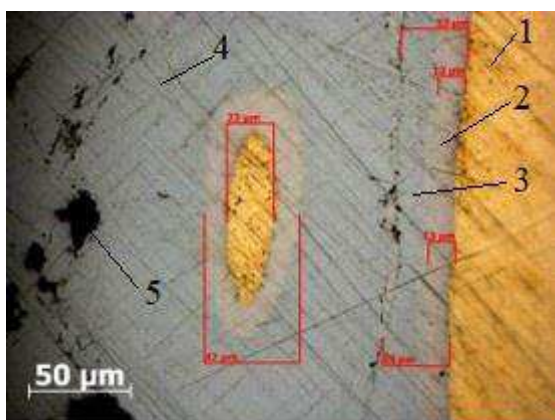
в – $\tau = 50\text{ ч.}$ (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры)

Отчетливо видно, то в образцах с температурой выдержки 270 °С реакция проходит быстрее, т. к. толщина интерметаллидного слоя гораздо больше предыдущих образцов при даже большем времени выдержки.

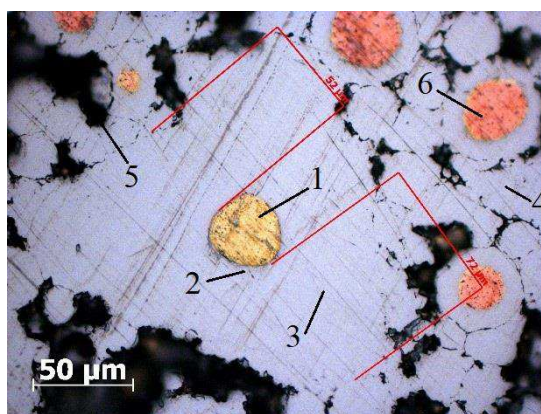
Экспериментальным путем было установлено что на диффузионный процесс кинетики роста фаз размер (дисперсность) частиц не влияет. Величина интерметаллидного слоя зависит от времени изотермической выдержки, температуры и состава диффузионно-твердеющей пасты-припоя.

В качестве эксперимента в составы припоев были добавлены порошки однофазной латуни и Cu в соответствующих пропорциях, при разных термических режимах.

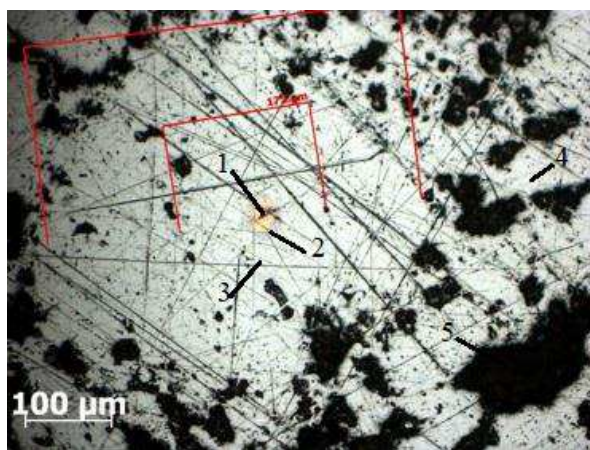
Как видно из рисунка 17 практически весь галлий прореагировал с латунью и медью. Скорость образования промежуточных фаз в системе Л63–Ga больше в 5–6 раз чем в системе Cu–Ga (рис. 18, б). Это позволяет сократить технологическое время диффузионного твердения исследованной пасты-припоя в 3–4 раза.



a



б



6

Рисунок 17 – Пасты-припой с добавлением разномодальных порошков однофазной латуни:
a – образец № 4 при $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 20\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры);
б – образец № 1 при $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры; 6 – медь);
в – образец № 5 при $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч}$. (1 – сплав Л63; 2 – Cu_3Ga ; 3 – Cu_9Ga_4 ; 4 – паста-припой; 5 – поры)

На рисунке 18 представлены средние экспериментальные значения толщины диффузионного слоя на границе раздела при контакте частиц латуни и обоймы с жидким галлием при температуре $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, результаты отображены графически: y – толщина слоя в микрометрах и τ – время выдержки в часах.

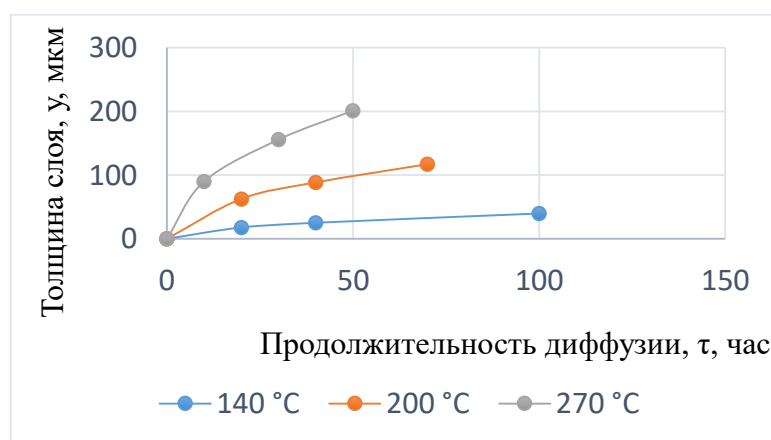


Рисунок 18 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте однофазной латуни с жидким галлием, $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$

Построенные прямые, в системе координат y^2 – τ , подтверждают параболический закон (рис. 19).

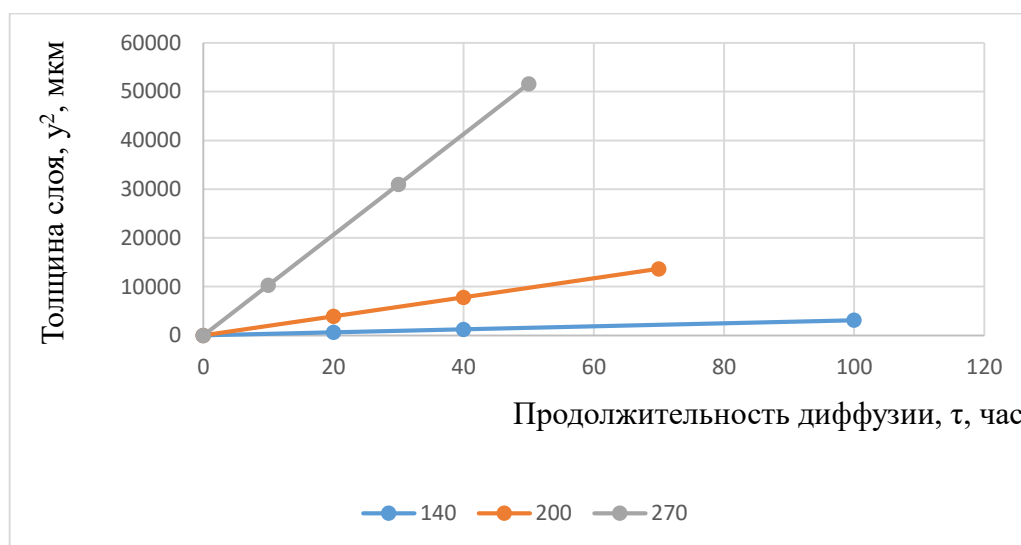


Рисунок 19 – Кривые роста новых фаз на границе раздела при контакте латуни с жидким галлием, $T = 140\text{ °C}$, 200 °C и 270 °C

Наибольшее число экспериментальных точек приходится на интервал от 10 до 30 часов, т. к. в этот промежуток времени происходит полное затвердевание пасты.

Как видно на рисунке 18, рост новых фаз на границе раздела Л63–Ga при температуре 140 °C , 200 °C и 270 °C подчиняется параболическому закону:

$$y^2 = 2P\tau, \quad (3.1)$$

где y – толщина слоя (мкм);

τ – продолжительность диффузии (ч), а расчетная величина;

P – имеет размерность $\text{м}^2/\text{сек}$ в системе СИ, интерпретирована как условный коэффициент реакционной диффузии.

В табл. 3 приведены толщины интерметаллидного слоя и средние значения $2P$ для всех образцов.

Таблица 3 – Толщины образовавшихся фаз и их условный коэффициент реактивной диффузии

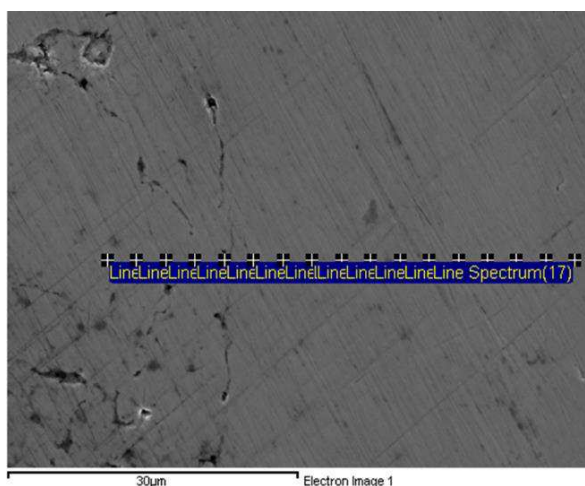
№ образца	Температура, °С	Время выдержки, час	Среднее значение толщины, мкм	Среднее значение $2P$, м ² /с
4	140	20	18	$0,86 \cdot 10^{-14}$
9		40	44	
6		100	54	
11	200	20	63	$5,31 \cdot 10^{-14}$
10		40	86	
12		70	116	
7	270	10	114	$35,76 \cdot 10^{-14}$
8		30	170	
5		50	204	

В данном разделе проведен металлографический анализ, построены кривые роста новых фаз, вычислены условные коэффициенты реакционной диффузии в зависимости от температуры.

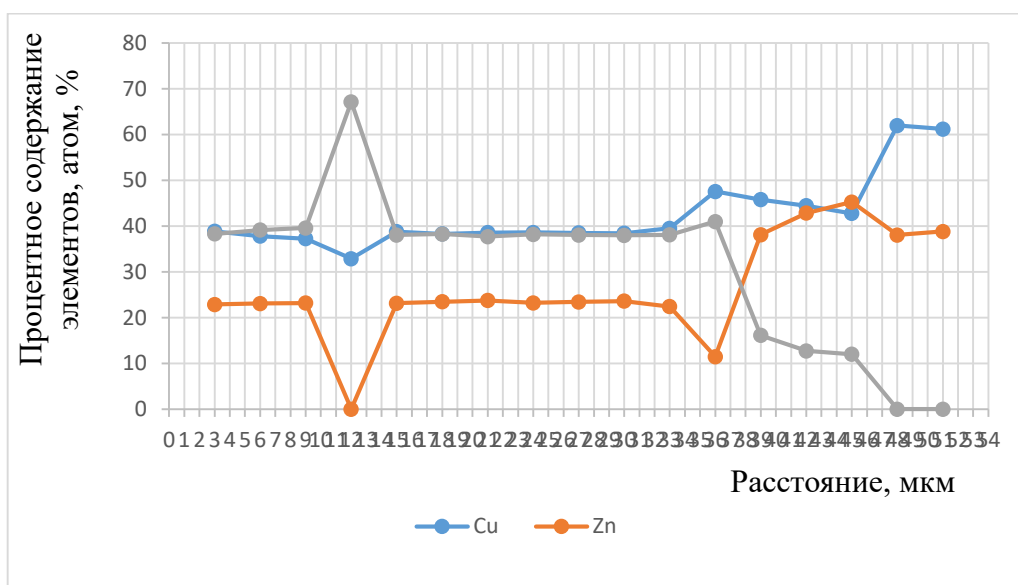
3.3 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) *JEOL JSM 7001* был определен элементный состав исходных материалов и диффузионных зон. По полученным данным построены в программе *Excel* концентрационные кривые распределения химических элементов по линии сканирования.

На рисунке 20 представлено электронно-микроскопическое изображение переходной зоны *Л63–Ga*. Содержание галлия, в исследуемом образце (№ 6: $T = 140$ °С, $\tau = 100$ ч.), 50 %, а стружки латуни разной дисперсности по 25 % (по массе).



a



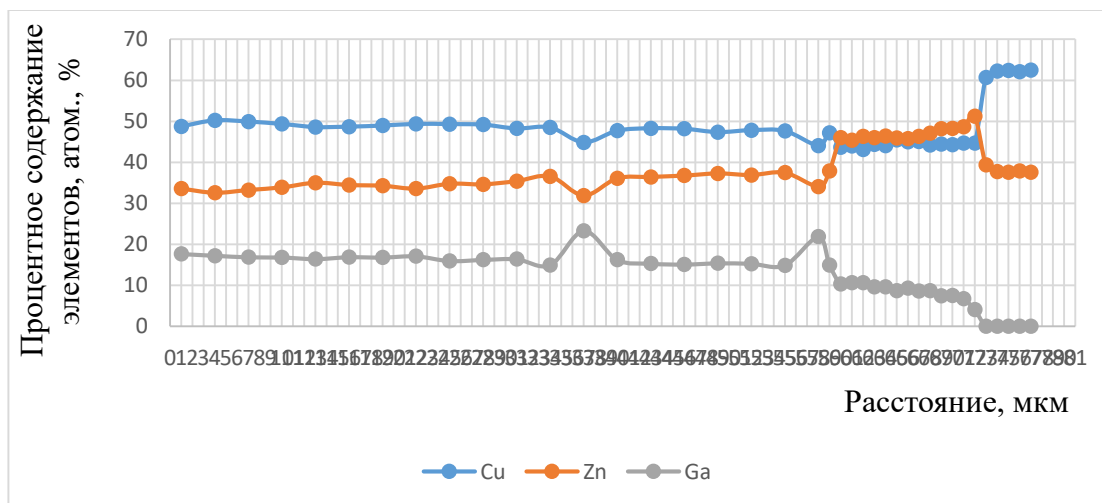
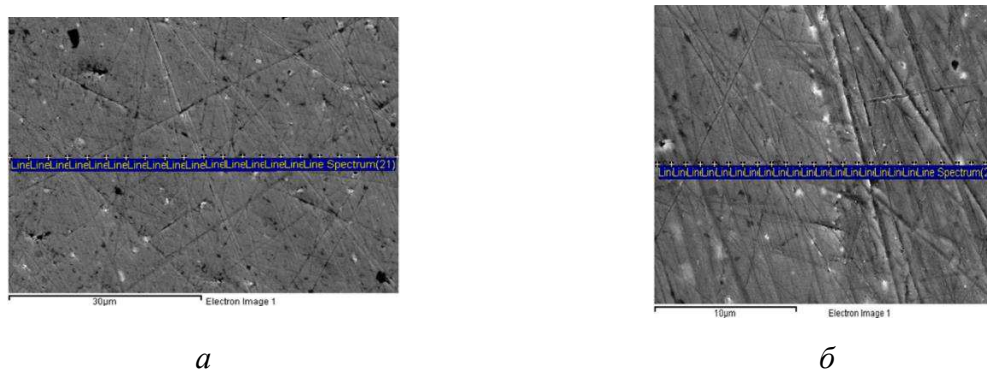
б

Рисунок 20 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны Л63–Ga:
a – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны Л63–Ga;
б – концентрационные кривые распределения элементов, линейные спектры, шаг 3 мкм,
 температура контактирования 140 °С

Анализируя концентрационные кривые распределения элементов можно сказать, что с 17 по 16 точку обнаружен исходный сплав – Л63. Затем следует увеличение процентного содержания цинка в образце. Между 15 и 14 спектром, опираясь на диаграмму Cu–Zn, допускаем наличие β' фазы (CuZn).

В диапазоне с 14 и по 11 спектр наблюдается наличие Cu_3Ga . С 5 по 3 спектр происходит резкое увеличение Ga, что говорит о наличии CuGa_2 . Составляя оставшиеся полученные данные, а именно 11–5 и 3–1 спектры, с известной диаграммой Cu–Ga, можно убедиться, что в нашем случае образовавшийся интерметаллид Cu_9Ga_4 является фазой γ . В данном случае кристаллическая структура интерметаллида Cu_9Ga_4 соответствует фазе γ_1 (32 % галлия по массе, а остальное медь).

При температуре контактного взаимодействия 270 °С была обнаружена ярко выраженная интерметаллидная фаза (рис 21).



б

Рисунок 21 – Электронно-микроскопические изображение переходной зоны Л63–Ga:
а – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны Л63–Ga, шаг 3 мкм;
б – электронно-микроскопическое изображение переходной зоны Л63–Ga, шаг 1 мкм;
в – концентрационные кривые распределения элементов, линейные спектры, шаг 1 мкм,
 температура контактирования 140 °С

Рисунок 21 (б) содержит в себе данные с разных участков одного и того же образца (№5: $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч.}$). Концентрационные кривые распределения элементов были совмещены с учетом разных значений шагов.

Анализируя данные рисунка 21 (б) можно сказать, что с 77 по 73 точку обнаружен исходный сплав – Л63. Затем следует увеличение процентного содержания цинка, также, как и в образце №6 ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 100\text{ ч.}$). Между 72 и 67 спектром, опираясь на диаграмму Cu–Zn, допускаем наличие β' фазы (CuZn).

В диапазоне с 65 и по 60 спектр наблюдается наличие Cu_3Ga . Сопоставляя оставшиеся полученные данные с известной диаграммой Cu–Ga, можно убедиться, что образовавшийся интерметаллид Cu_9Ga_4 является фазой γ . В данном случае кристаллическая структура интерметаллида Cu_9Ga_4 соответствует фазе γ_1 (32 % галлия по массе, а остальное медь).

Важно то, что наличие атомов цинка в исходной твердой фазе (латуни) и исходной жидкой фазе (порошки латуни) в результате контактного взаимодействия этих разнородных фаз дает смесь хрупких кристаллов интерметаллида Cu_9Ga_4 и относительно пластичного, прочного и достаточно «тугоплавкого» латуни с температурой плавления более $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, причем кристаллы латуни окружают кристаллы хрупких интерметаллидов. Это означает разрушение хрупкого интерметаллического каркаса, который присутствует при затвердевании известных паст-припоев при использовании в них в качестве исходной твердой составляющей порошка меди или бронзы.

Таким образом, при сопоставлении кривых концентрации элементов с диаграммой Cu–Ga, можно предположить, что в реакциях Cu–Ga при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, образовались фазы, которые сведены в табл. 4.

Данные по фазам для образца, который был выдержан при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 70 часов, были взяты из работы [23].

Таблица 4 – Образовавшиеся промежуточные фазы

Исследуемая система	Образовавшиеся промежуточные фазы и структуры
Cu–Ga при 140 °С	CuZn, Cu ₃ Ga, [Cu ₉ Ga ₄ (γ_1 . γ_2 . γ_3)], (Cu ₉ Ga ₄ + CuGa ₂), CuGa ₂
Cu–Ga при 200 °С	[Cu ₉ Ga ₄ (γ_1 . γ_2 . γ_3)], CuGa ₂
Cu–Ga при 270 °С	CuZn, Cu ₃ Ga, [Cu ₉ Ga ₄ (γ_1 . γ_2 . γ_3)]

Полученные данные были подтверждены расчетами, где с помощью графика распределения элементов, определяли предполагаемую зону образовавшейся фазы (рис. 22). Совместив с диаграммой состояния определяем процентное содержание выбранной фазы, полученную разницу пересчитываем с оставшимся третьим элементом, и получаем процентное содержание второй фазы. На каждой диаграмме было проведено по 3 расчета в разных плоскостях по линии сканирования.

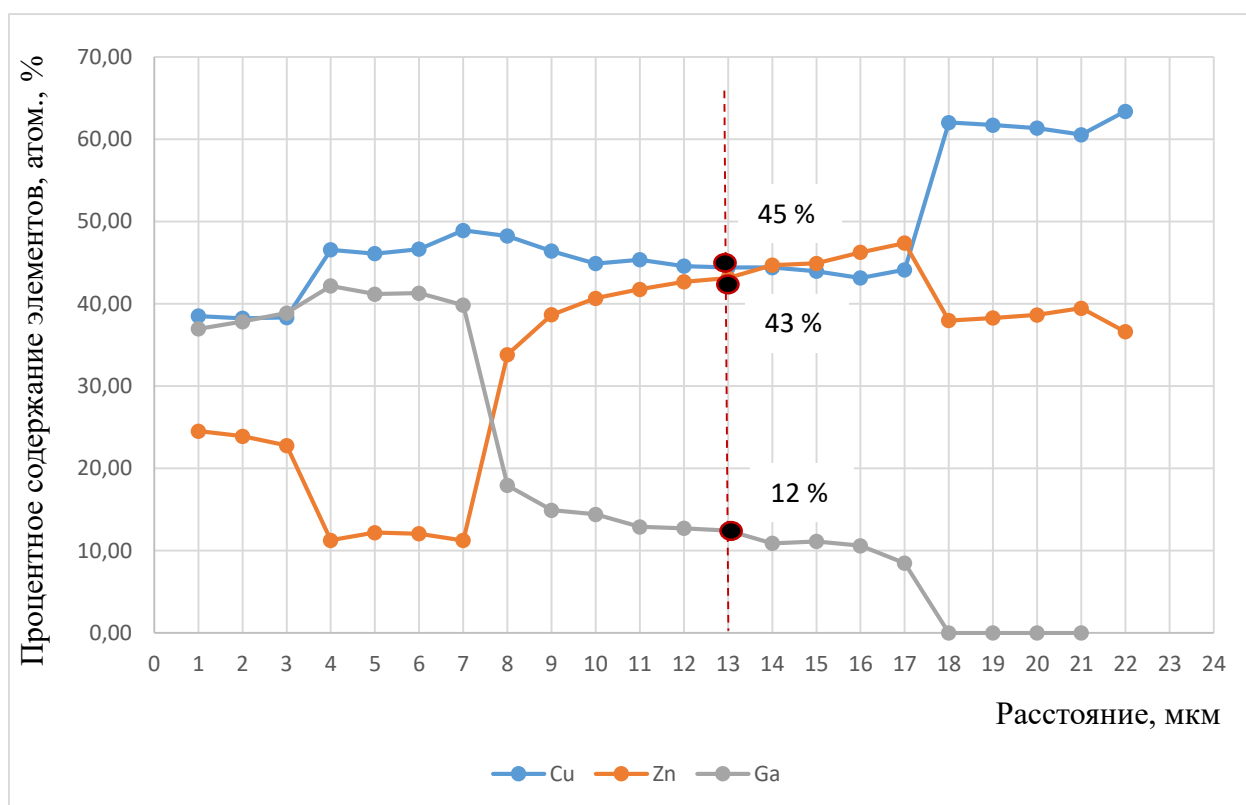


Рисунок 22 – Модель для определения фазового состава при температуре 140 °С и времени выдержки 100 часов

Ниже приведен пример расчета, использован атомный %:

Cu_3Ga – предполагаемая фаза ($\text{Cu} = 75\%$; $\text{Ga} = 25\%$)

Возьмем промежуток в зоне концентрации данной фазы и посчитаем коэффициенты для крайних точек.

$$53/13 = 4,01$$

$$51/20 = 2,55$$

$\text{Ga} = 12\%$; $\text{Zn} = 43\%$; $\text{Cu} = 45\%$ (см. рис. 22)

$$\text{Cu} / \text{Ga} = 45/12 = 3,75$$

Т. к. этот коэффициент входит в зону действия α фазы, можно считать наше предположение верным. Таким же образом были определены все полученные фазовые составляющие при различных условиях экспериментов.

Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов взаимодействия порошков латуни с жидким галлием (рис. 23), полученный при 270°C , подтверждает наличие промежуточной фазы Cu_9Ga_4 .

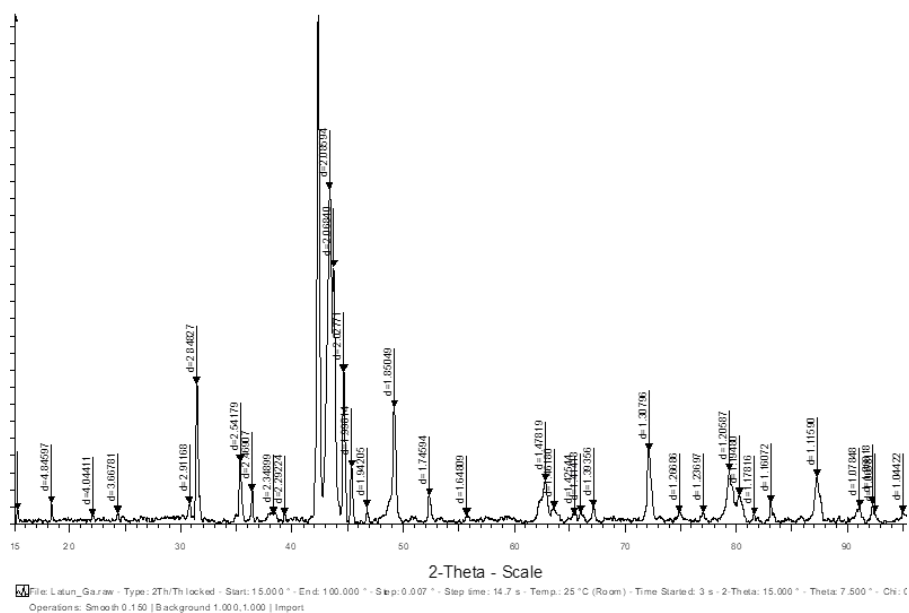


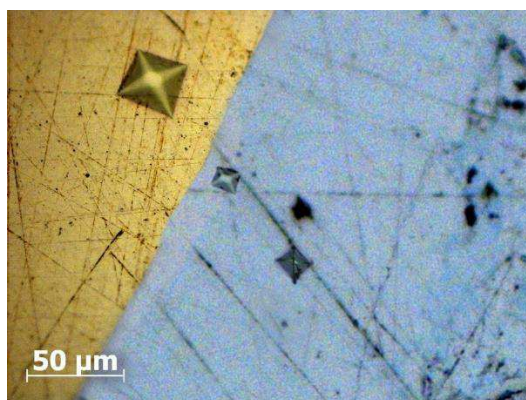
Рисунок 23 – РФА на образце, полученном при $t = 270^\circ\text{C}$, КДТП (D8 Advance (Bruker)), излучение $\text{CuK}\alpha$, интервал углов $20^\circ \leq 2\text{Th}/\text{Th} \leq 40^\circ$, шаг съемки $0,007^\circ$, время на точку $0,3$ с. Идентификацию фаз по картотеке [21])

На основе общего анализа элементного и фазового состава можно делать основные предположения: атомы цинка и атомы меди в этих фазах взаимозаменяемы получается твердый раствор цинка в найденных интерметаллидах.

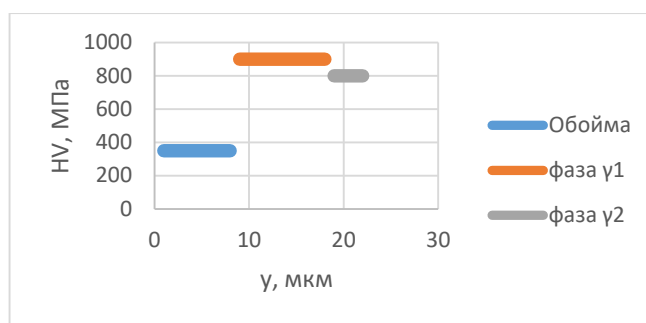
Для определения термостойкости, был проведен эксперимент по распаю. Образец № 5 ($T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч.}$), в который заранее была помещена модная проволока, закреплялся на металлической штанге, и вся конструкция помещалась в печь. Повышая постепенно температуру на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ печь, нагрелась до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Было решено остановить эксперимент т. к. не было обнаружено признаков жидкой фазы. Температура распая данного образца получилась выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Микротвердость фазовых и структурных составляющих

На рисунках 24, 25 и 26 изображены диаграммы распределения значений микротвердости при переходе из основного металла в интерметаллическую фазу, полученных при температурах $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также микроструктуры с отпечатками индентора на данных образцах.



a

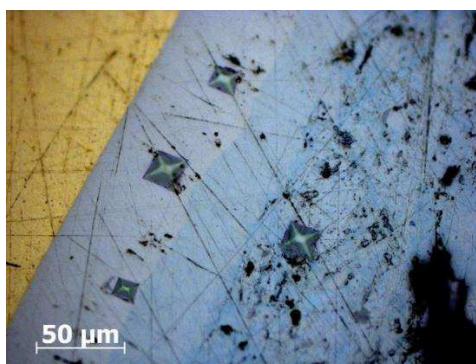


б

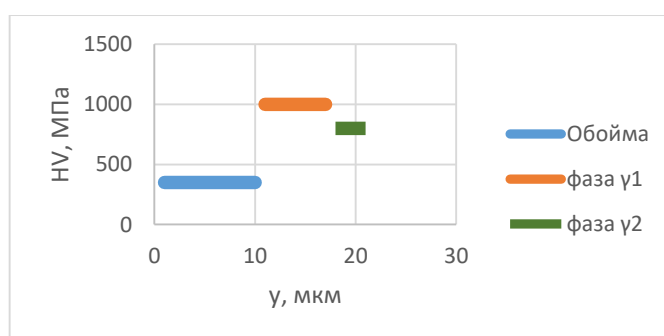
Рисунок 24 – Микроструктура образца:

а – Микроструктура образца № 6 с отпечатками;

б – распределение значений микротвердости на границе раздела фаз Cu–Ga



а

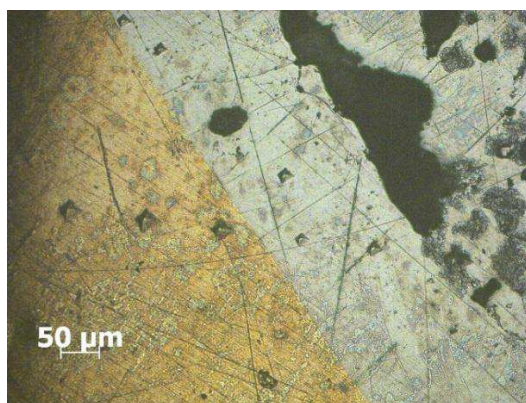


б

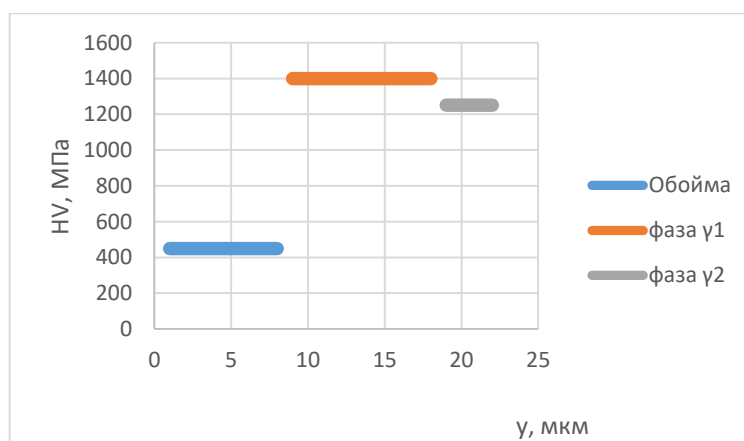
Рисунок 25 – Микроструктура образца:

а – Микроструктура образца № 12 с отпечатками;

б – распределение значений микротвердости на границе раздела фаз Cu–Ga



a



б

Рисунок 26 – Микроструктура образца:

a – Микроструктура образца № 5 с отпечатками;

б – распределение значений микротвердости на границе раздела фаз Cu–Ga

Для всех образцов значения микротвердости образовавшихся интерметаллических фаз выше значений основного материала. Микротвердость на границах раздела фаз меняется скачкообразно. Особенно наглядно это видно при термообработке пасты-припоя при 270 °С. На границе раздела между латуной и жидким галлием, образуется фазы Cu_3Ga наибольшей твердостью 1400 МПа. Затем фаза γ_1 диаграммы Cu–Ga, т. к. твердость примерно соответствует этим значениям. Данные по микротвердости структурных составляющих обозначены нами как предполагаемые. И подтверждают правильность определения образовавшихся фаз.

3.5 Ожидаемые технологические параметры диффузионно-твердеющих паст-припоев (Cu, Zn)–Ga

Технологичной является паста, компоненты которой обладают взаимной растворимостью с основным металлом, и хорошо смачивают паяемое изделие. Свойства соединения определяются главным образом характером и кинетикой взаимодействия галлия с наполнителями, и соединяемыми материалами.

После проведения экспериментов стало ясно, что для технологичности пасты оптимальная доля наполнителя составил около 50 % (по массе). Если увеличить содержание латуни, возникнут трудности смешивания в связи с недостатком жидкой фазы – галлия. В случае увеличения содержания легкоплавкой составляющей увеличивается толщина и объем интерметаллидных фаз, время затвердевания пасты и ее твердость.

Изучив структуры образцов № 1, № 2, № 3 и опираясь на рисунок 17, б можно сказать, что скорость образования промежуточных фаз в системе Л63–Ga больше в 5–6 раз чем в системе Cu–Ga. Это позволяет сократить технологическое время диффузионного твердения исследованной пасты-припоя в 3–4 раза.

4 Расчет параметров реакционной диффузии

Кинетика роста новых фаз при реакционной диффузии была подробно изучена В. З. Бугаковым [8]. Было выяснено, что скорость роста новых фаз (увеличение толщины диффузионных слоев со временем), как правило, подчиняется параболическому закону:

$$y^2 = 2P\tau, \quad (4.1)$$

где y – толщина слоя (мкм);

τ – продолжительность диффузии (сек);

$2P$ – параметр параболы (характеризует скорость роста, условный коэффициент реакционной диффузии) ($\text{м}^2/\text{с}$).

Пользуясь данными таблицы 3 можно вычислить значение условный коэффициент реакционной диффузии:

$$2P_{140^\circ\text{C}, \text{среднее}} = \frac{(0,45+1,34+0,81) \cdot 10^{-14}}{3} = 0,86 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} .$$

$$2P_{270^\circ\text{C}, \text{среднее}} = \frac{(57,5+26,7+23,1) \cdot 10^{-14}}{3} = 35,76 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с} .$$

Также для всех исследованных автором систем [6], сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$2P \cong D = D_0^{-Q/RT}, \quad (4.2)$$

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

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

D_0 – предэкспоненциальный множитель;

R – универсальная газовая постоянная (Дж/моль·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 [8].

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

$$a) \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3RT} \text{ (при } 140 \text{ }^\circ\text{C)}; \quad (4.3)$$

$$б) \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3RT} \text{ (при } 270 \text{ }^\circ\text{C)}.$$

Получается система двух уравнений с двумя неизвестными.

По таблице 3 определяем условный коэффициент реакционной диффузии для двух температур 140 °С и 270 °С. Тогда:

$$D_{140 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,86 \cdot 10^{-14};$$
$$\ln D_{140 \text{ }^\circ\text{C}} = -0,06 - 14 = -14,06. \quad (4.4)$$

$$D_{270 \text{ }^\circ\text{C}} = 35,76 \cdot 10^{-14};$$
$$\ln D_{270 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,55 - 14 = -12,45. \quad (4.5)$$

Подставляем известные данные в уравнение 4.3:

$$a) -14,06 = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3 \cdot 2 \cdot 413} = \ln D_0 - \frac{Q}{1899,8}; \quad (4.6)$$

$$б) -12,45 = \ln D_0 - \frac{Q}{2,3 \cdot 2 \cdot 543} = \ln D_0 - \frac{Q}{2497,8}.$$

Выражаем $\ln D_0$ из уравнения 4.6 (а) и подставляем в 4.6 (б):

$$\begin{aligned} -12,45 &= -14,06 + \frac{Q}{1899,8} - \frac{Q}{2497,8}; \\ 1,61 &= Q(0,00052 - 0,0004); \\ Q &= 13\,416 \left(\frac{\text{кал}}{\text{моль}}\right). \end{aligned} \tag{4.7}$$

Полученное значение энергии активации диффузии подставляем в уравнение 4.6 (а):

$$\begin{aligned} -14,06 &= \ln D_0 - \frac{13\,416,6}{1899,8}; \\ \ln D_0 &= -14,06 + 7,06 = -6,99; \\ D_0 &= 10^{-6,99} = 1,029 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{с}}\right). \end{aligned}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием на предмет использования этого диффузионно-твердеющего сплава в качестве пасты-припоя (металлического клея), который при затвердении в интервале температур 140–270 °С даёт температуру распая свыше 600 °С.

В ходе исследований было установлено, что рост интерметаллидов подчиняется параболическому закону, где y – толщина слоя новых фаз, τ – время контакта, P – параметр параболы (характеризует скорость роста, условный коэффициент реакционной диффузии).

В зависимости от температуры взаимодействия определены продукты реакционной диффузии. При взаимодействии латуни с жидким галлием при температурах 140 °С, 200 °С и 270 °С образуются промежуточные фазы типа Cu_9Ga_4 , CuGa_2 и Cu_3Ga .

Рассчитаны параметры реактивной диффузии (D_0 , Q) при контакте однофазной латуни и галлия в интервале температур от 50 °С до 300 °С.

Выяснили, что скорость образования промежуточных фаз в системе Л63–Ga больше в 5–6 раз чем в системе Cu–Ga в исследованном интервале температур.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования порошков однофазных латуней в качестве основного наполнителя низкотемпературных галлиевых паст-припоев для ускорения их диффузионного затвердевания в обычной атмосфере без дополнительных флюсов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Лашко, Н. Ф. Пайка металлов I изд.: книга / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко; – М.: Металлургия, 1956. – 441 с.
- 2 Лашко, Н. Ф. Вопросы теории и технологии пайки: книга / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко; – Саратов. Саратовский университет. 1974 – 248 с.
- 3 Пайка металлов. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://paika-metallov.ru/metall/5>
- 4 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. – 134 с.
- 5 Арзамасов, Б. Н. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
- 6 Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина; – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 100 с.
- 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 Бугаков, В. З. Диффузия в металлах и сплавах: книга / В. З. Бугаков. – М.: Гостехиздат, 1949. – 206 с.
- 9 Бокштейн, С. З. Диффузия в металлах: учебное пособие / С. З. Бокштейн. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
- 10 Лашко, Н.Ф. Контактные металлургические процессы при пайке: книга / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко; – М.: Металлургия, 1977. – 192 с.
- 11 Любов, Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах: книга / Б.Я. Любов. – М.: Наука, 1981. – 296 с.
- 12 Wagner, C. Phys. Chem / C. Wagner, Wagner. Z. – 1933. – С 21, 25.
- 13 Френкель, Я. Н. Письма в журнал технической физики / Я. Н. Френкель, М. И. Сергеев // Физика твердого тела. – ЖЭТФ, 1939. – С. 9, 189

14 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.

15 Любов, Б. Я. Кинетическая теория фазовых превращений: книга / Б. Я. Любов. – М.: Металлургия, 1969. – 263 с.

16 Драновский, М. Г. Научные проблемы соединения материалов галлиевыми пастами / М. Г. Драновский // Тезисы докладов / Научно-техническое общество машиностроительной промышленности. – Москва, 1972. – 35 с.

17 Тихомирова, О. И. Теоретические проблемы разработки галлиевых паст / О. И. Тихомирова // Тезисы докладов / Научно-техническое общество машиностроительной промышленности. – Москва, 1972. – С. 6–10.

18 Shihkang Linab Cheyu Yeha Meijun Wanga / Механизмы образования твердых растворов Cu–Cu в системе Cu/Ni/Ga/Ni/Cu.// Отдел материаловедения и инженерии, Национальный университет ЧэнКунг, Тайвань 70101, Тайвань. 2018

19 Темных, В. И. Взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, В. С. Казаков, Е. В. Темных, Г. М. Зеер, А. К. Абкарян, П. А. Растовцев // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева – Красноярск, 2012. – Т. 5, № 3. – С. 285–293.

20 Витязь, П. А. Кинетика фазообразования порошковых композитов системы Fe–Ga при механохимическом сплавлении / П. А. Витязь, С. А. Ковалева, Т. Ю. Киселева, Т. Ф. Григорьева // Металловедение, Металлургия / Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси. Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. – 2012. – №1. С. 5–11

21 Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1–47).

22 Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 992 с.

23 Казаков, В. С. Composite Multicomponent of Gallium Pastes-Solders /
Журнал Сибирского федерального университета: Техника и технологии –
Красноярск, 2012 г. т. 5, г. 3. 285 – 293.

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

Политехнический институт

Кафедра «Материаловедение и технологии обработки материалов»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В. И. Темных

«25» 06 2021 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление: 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов


Исследование взаимодействия однофазной латуни с жидким галлием

Руководитель


(подпись, дата)

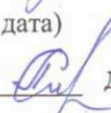
доц., канд.техн.наук В. И. Темных

Выпускник

23.06.21 
(подпись, дата)

А. А. Антипенко

Нормоконтролер

23.06.21 
(подпись, дата)

доц., канд.техн.наук

Л. А. Свечникова

Красноярск 2021 г.