

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 оловянистой бронзы
с жидким галлием**

Научный руководитель

(подпись, дата)

В. И. Темных

Выпускница

(подпись, дата)

А. В. Смирнова

Нормоконтролер

(подпись, дата)

Л. А. Свечникова

Красноярск 2021

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.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студент: Смирнова Арина Вячеславовна.

Группа МТ17-01Б. Направление (специальность):

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Тема выпускной квалификационной работы:

Исследование взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием.

Утверждена приказом по университету № 307/с от 15.01.2021 г.

Руководитель ВКР: В. И. Темных, канд. техн. наук, заведующий кафедрой
МиТОМ.

Исходные данные: порошки оловянистой бронзы разной дисперсности, галлий полупроводниковой чистоты, температурный интервал взаимодействия 140–270 °С, определить технологические параметры затвердевания паст-припоев оловянистой бронзы–галлий в заданном интервале температур.

Перечень разделов ВКР: Анализ литературных данных. Методика исследований. Экспериментальные исследования кинетики фазообразования и их анализ. Расчет параметров реактивной диффузии. Заключение, основные выводы по результатам исследований.

Руководитель ВКР

В. И. Темных

Задание принял к исполнению

А. В. Смирнова

«_____» _____ 2021 г.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Исследование взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием» содержит 70 страницы, 30 рисунка, 32 используемых источников.

Цель работы: определение параметров взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием. Поиск новых наполнителей галлиевых паст припоев, которые при затвердевании в интервале температур 140–270 °С дают температуру распая свыше 650 °С.

Задачи:

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

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Анализ литературных данных	8
1.1 Пайка металлов.....	8
1.2 Галлиевые припои.....	10
1.3 Взаимодействие галлия и меди.....	11
1.4 Взаимодействие галлия с фосфором	13
1.5 Основы теории диффузии	14
1.6 Реакционная диффузия в металлах и сплавах, кинетика образования промежуточных фаз.....	18
1.7 Низкотемпературная пайка разнородных материалов.....	22
1.8 Применение галлия и припоев на его основе.....	23
1.9 Двусторонний рост фазы Cu_9Ga_4 в ходе реакций на границе между медной основой и припоями [17]	25
2 Методика исследования.....	29
2.1 Диаграммы состояния исследуемых систем	29
2.2 Схема эксперимента.....	32
2.3 Исходные материалы и образцы.....	33
2.4 Термическое оборудование.....	34
2.5 Металлографические исследования.....	36
2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон	38
2.7 Определение микротвердости.....	40
3 Экспериментальные исследования кинетики фазообразования	42
3.1 Экспериментальные данные	42
3.2 Исследование кинетики фазообразования в системе оловянистая бронза–Ga. Анализ результатов исследования	44
3.3 Элементный и фазовый состав продуктов взаимодействия	49
3.4 Влияние дисперсности частиц оловянистой бронзы на скорость химической реакции	58

3.5 Сравнение скорости роста новых фаз между системами медь-галлий и оловянистая бронза-галлий	59
3.6 Микротвердость фазовых и структурных составляющих	60
3.7 Технологические рекомендации параметров диффузионно-твердеющих паст-припоев оловянистая бронза–Ga.....	62
4 Расчет параметров реакционной диффузии	64
Заключение	67
Список использованных источников	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Взаимодействия твердых и жидких 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, становится все более актуальными.

Использовать галлий как основной компонент для диффузионно-твердеющих паст-припоев (металлических клеев) 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.

Цели работы. Определить параметры взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием. Поиск новых составов наполнителей галлиевых паст припоев, которые при диффузионном затвердевании в интервале температур 140–270 °С дают температуру распая свыше 650 °С.

Задачи. Выполнить комплекс исследований для определения характеристик взаимодействия порошков оловянистой бронзы с жидким галлием, а также определить параметры и продукты взаимодействия.

Объекты исследований. Композиционные составляющие диффузионно-твердеющих галлиевых паст-припоев в системе оловянистая бронза–Ga.

1 Анализ литературных данных

В данном разделе рассмотрены основы теории диффузии, основы пайки металлов, особенности галлиевых припоев, кинетике образования промежуточных фаз в композиционных пастах-припоях на основе галлия, изложены современные представления о реактивной диффузии в металлических системах, применение галлия и припоев на его основе.

1.1 Пайка металлов

Пайка – это процесс соединения металлов посредством введенного между ними расплавленного связующего материала – припоя. Последний заполняет зазор между соединяемыми деталями и, застывая, прочно соединяется с ними, образуя неразъемное соединение.

При пайке припой нагревают до температуры, превышающей температуру его плавления, но не достигающей точки плавления металла соединяемых деталей. Становясь жидким, припой смачивает поверхности и заполняет все зазоры за счет действия капиллярных сил. Происходит растворение основного материала в припое и их взаимная диффузия. Застывая, припой прочно сцепляется с паяемыми деталями [1].

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 [2].

Пайка имеет много общего с процессом сварки плавлением. Однако пайка отличается от сварки следующими характерными особенностями:

- пайка производится при температуре ниже температуры плавления обоих или хотя бы одного из соединяемых металлов;
- в процессе пайки между соединяемыми деталями в определенный момент находится жидкая металлическая прослойка припоя;
- в отличие от сварки плавлением паяное соединение образуется не в результате непосредственного взаимодействия металлов соединяемых деталей, а вследствие взаимодействия припоя и основного металла;
- обязательным условием пайки являются смачивание паяемых поверхностей припоем, диффузия компонентов припоя в сторону основного металла и компонентов основного металла в сторону припоя и последующая кристаллизация жидкой прослойки. Пайкой можно изготавливать сложные по конфигурации узлы и целые конструкции, состоящие из нескольких деталей, за один производственный цикл (нагрев), что позволяет рассматривать пайку как групповой метод соединения материалов и превращает ее в высокопроизводительный технологический процесс [2].

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.

Припой прочно соединяется с поверхностью изделия только, когда хорошо смачивает ее. 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, способствуют лучшему затеканию припоя в зазор между деталями и растеканию по их поверхности [3].

1.2 Галлиевые припои

Галлий имеет низкую температуру плавления (29,8 °С), хорошо смачивает металлы, обладает необычайно большой способностью проникать по границе зерен металлов (Sn, In, Cd, Zn, Pb, Al), образуя эвтектику.

При пайке, например, алюминия припоями с большим содержанием галлия, последний проникает по границам зерен, что значительно охрупчивает паяное соединение при комнатной и более высоких температурах.

Подобное действие оказывают галлиевые припои также и при пайке материалов, значительно растворяющих их и не образующих с ними легкоплавкой эвтектики [4].

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

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) [5].

1.3 Взаимодействие галлия и меди

Согласно равновесной диаграмме состояния (рисунок 1) в системе Cu–Ga существует несколько интерметаллических соединений и достаточно широкая концентрационная область твердых растворов. При взаимодействии возможны химические реакции с образованием любых из имеющихся интерметаллических фаз [6].

Сразу же после смешивания компонентов в системе Cu–Ga при температуре 37 °С образуется интерметаллид CuGa_2 и остается непрореагировавшая часть меди. Экспериментально наблюдается протекание реакций до полного расходования галлия. Скорость роста интерметаллида CuGa_2 наибольшая в течение первых 10 минут. Затем она уменьшается. Полностью процесс заканчивается через 48 часов. К этому времени в результате взаимодействия с медью весь исходный галлий исчезает. Продуктом этого синтеза является интерметаллид CuGa_2 . Часть меди, не прореагировавшая с галлием, остается в чистом виде. Последующая выдержка при той же температуре в течение месяца не изменяет фазовый состав смеси несмотря на то, что ее равновесному состоянию отвечает только область твердых растворов. То есть при химическом взаимодействии между порошком меди и жидким галлием в смеси, рассчитанной на концентрацию твердого раствора, образуется только интерметаллид с наибольшим содержанием галлия, несмотря на избыток меди [6].

В условиях механической активации взаимодействие порошка меди с жидким галлием при той же температуре приводит к образованию интерметаллида CuGa_2 уже через 10 секунд. При этом его содержание в смеси соответствует тому количеству, которое образуется без механической активации только после нескольких часов выдержки [6].

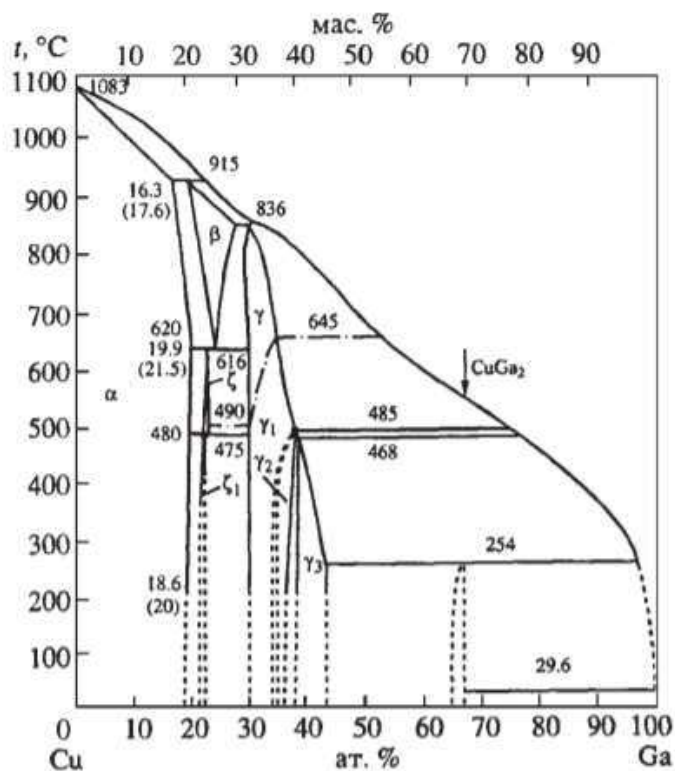


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Cu–Ga

Последующая механическая активация к концу первой минуты сопровождается появлением фазы Cu_9Ga_4 и началом снижения доли фаз CuGa_2 , так и меди. Скорость образования интерметаллида Cu_9Ga_4 существенно ниже скорости формирования фазы CuGa_2 . Дальнейшая активация приводит к снижению интенсивности дифракционных отражений от соединения Cu_9Ga_4 и появлению отражений, указывающих на образование твердых растворов на основе меди. Количество твердого раствора постепенно растет, и через 20 минут продукт механического легирования представляет собой твердый раствор с г. ц. к. решеткой и следами фазы Cu_9Ga_4 .

Таким образом, при смешении медного порошка с жидким галлием в соотношении, рассчитанном на образование твердого раствора (Cu + 20 ат. % Ga), образуется интерметаллид CuGa_2 и сохраняется непрореагировавшая медь. При механической активации аналогичной смеси наблюдается ряд

последовательных реакций: $\text{Cu} + 20 \text{ ат. \% Ga} \rightarrow \text{CuGa}_2 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{Ga})$ – твердый раствор [6].

1.4 Взаимодействие галлия с фосфором

Фосфид галлия GaP (рисунок 2), оранжевые или зеленовато-желтые кристаллы с алмазным блеском; решетка кубическая.

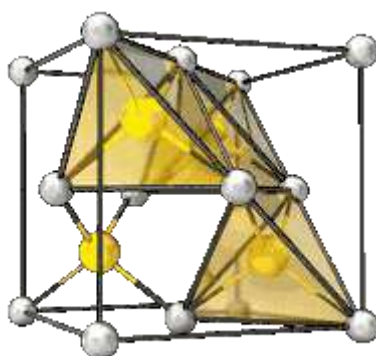


Рисунок 2 – Атомно-кристаллическая решетка фосфида галлия GaP

Галлия фосфид устойчив к действию кислорода воздуха до 700 °С, не взаимодействует с водой, практически не реагирует с серной и соляной кислотой, медленно взаимодействует при нагревании с азотной и фтористоводородной кислотами, царской водкой, разлагается растворами щелочей при нагревании с выделением PH_3 [7].

В виде плотного слитка GaP получают сплавлением Ga с P под давлением паров P, в виде пористого слитка – действием PH_3 на расплав Ga. Монокристаллы выращивают методами зонной плавки или вытягиванием по Чохральскому из-под флюса B_2O_3 под давлением, небольшие монокристаллы-из растворов GaP в расплаве Ga. Порошкообразный GaP получают восстановлением GaPO_4 водородом или CO при 800–1 000 °С. Эпитаксиальные пленки GaP наносят аналогично пленкам галлия арсенида. Для легирования монокристаллов и пленок GaP используют добавки Te, Se, S, Sn, Zn, Cd, Ge.

GaP – полупроводниковый материал для светодиодов, солнечных батарей, датчиков Холла, оптических фильтров и др. [7].

Такая решетка нами не была найдена.

1.5 Основы теории диффузии

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

Под диффузией понимают процесс направленного переноса вещества в металлах и других материалах. Она относится к одному из наиболее общих процессов, происходящих в твердых телах, и играет огромную роль во многих превращениях, определяющих структуру и свойства материалов. Знание закономерностей диффузионных процессов позволяет повысить эффективность поиска новых материалов и оптимальных методов их обработки.

Процесс диффузии может быть описан с помощью уравнений Фика. Они справедливы для систем с малым перепадом концентрации диффундирующего вещества – градиентом концентрации $\partial C/\partial x$ [8].

Первый закон Фика. В соответствии с классическими наблюдениями Фика, поток частиц, возникающий под действием перепада концентрации, направлен таким образом, что приводит к его уменьшению и, в конечном итоге, исчезновению. Считая, что диффузия происходит только в направлении оси x за счет перепада (градиента) концентрации [8].

Для количества растворенного вещества dq , которое проходит за время dt через поверхность S можно записать:

$$dq = -D \frac{\partial C}{\partial x} dS dt, \quad (1.1)$$

где dq – количество диффундирующего вещества при постоянной температуре в единицу времени $d\tau$ через единицу поверхности dS , который пропорционален градиенту концентрации $\partial C/\partial x$ и коэффициенту диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$).

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

Уравнение (1.1) является первым законом Фика. Знак «минус» означает, что поток направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Коэффициент диффузии измеряется в $[L^2/\tau]$, соответственно в системе СИ $[\text{м}^2/\text{с}]$.

Диффузия очень медленный процесс, поэтому D мал. Наиболее высокие

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

$$\partial C/\partial \tau = D (\partial^2 C/\partial x^2), \quad (1.2)$$

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 [8]:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT), \quad (1.3)$$

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 (1.3) получаем

$$\ln D = \ln D_0 - Q/RT. \quad (1.4)$$

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 диффундирующим 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 [8]:

$$D = \frac{x^2}{2t}, \quad (1.5)$$

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

t – время диффузионного процесса (с).

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

Первый закон Фика в дифференциальной форме:

$$j = -DS \frac{\partial C(x)}{\partial x}, \quad (1.6)$$

где j – поток диффундирующего элемента через единицу поверхности S .

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

Уравнение (1.8) 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]:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.7) 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]:

$$D^* = \frac{C_1(x, \tau)D^* + C_2(x, \tau)D^*}{C} = N_1D^* + N_2D^*, \quad (1.8)$$

где 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:

$$V = (D_1 - D_2) \cdot \frac{dN_1(x, \tau)}{dx}. \quad (1.9)$$

Уравнения (1.8) и (1.9), известные как уравнения Даркена, отражают взаимосвязь между коэффициентами макроскопической и атомной взаимной диффузии. Иначе говоря, если D и V определены экспериментально, то D_1 и D_2 могут быть вычислены [9].

Дополнительное замечание. Наблюдаемый эффект Киркендалла является подтверждением гипотезы вакансионного 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].

1.6 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:

- мощность источника существенно превышает возможности диффузионного отвода; в этом случае происходит накопление диффундирующего элемента в слое, а распределение его концентрации по глубине слоя описывается кривой с перегибом;

- имеет место равновесие внешнего и внутреннего диффузионных потоков; распределение концентрации описывается прямой линией;

- возможности диффузионного 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 диффузионному рассасыванию фазы с более высокой концентрацией.

Установлен параболический характер зависимости глубины диффузионного слоя от продолжительности процесса.

Не возникает сомнений в том, что из трех возможных механизмов диффузии – обменного, по междоузлиям и вакансионного – практически

реализуется при образовании в диффузионных слоях растворов замещения и соединений лишь последний – вакансионный механизм.

В настоящее время изучено влияние на скорость диффузии значительного числа различных факторов. В четкой форме основные из этих зависимостей сформулированы В.З. Бугаковым [12]. 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 $1/T$ 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 [13].

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 [12]:

$$y^2 = 2p\tau, \quad (1.12)$$

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, сохраняется экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$2p \cong D = D_0^{-Q/RT}, \quad (1.13)$$

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.

1.7 Низкотемпературная пайка разнородных материалов

Пайка – сложный физико-химический процесс получения неразъёмного соединения материалов, в результате взаимодействия твердого паяемого металла (деталь) и жидкого припоя, путём их расплавления при смачивании, растекании и заполнении зазора между ними с последующей его кристаллизацией [14].

Образование паяного соединения сопровождается спаем между припоем 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 [14].

Достоинства пайки:

- позволяет соединять металлы в любом сочетании;
- соединение имеет место при любой начальной температуре паяемого металла, сплава или изделия;
- возможно соединение металлов с неметаллами;
- большинство паяных соединения можно распаять;
- более точно выдерживается форма и размеры изделия, так как основной металл не расплавляется;
- позволяет получать соединения без значительных внутренних напряжений и без коробления;
- большая прочность и высокая производительность при пайке.

Получение паяного соединения состоит из нескольких этапов:

- предварительная подготовка паяемых соединений;

- удаление загрязнений и окисной плёнки с поверхностей паяемых металлов с помощью флюса;
- нагрев соединяемых деталей до температуры ниже температуры плавления паяемых деталей;
- введение в зазор между паяемыми деталями жидкой полоски припоя;
- взаимодействие между паяемыми деталями и припоем;
- кристаллизация жидкой формы припоя, находящейся между соединяемыми деталями.

В зависимости от применяемого припоя температура нагрева будет различна. К низкотемпературным (до 450 °С) припоям относятся сравнительно легкоплавкие и обладающие низкой прочностью. Для улучшения качества пайки и повышения коэффициента адгезии поверхности под пайку предварительно зачищаются [15].

1.8 Применение галлия и припоев на его основе

Галлий имеет низкую температуру плавления (29,8 °С), 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 [16].

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 °С и могут быть использованы в качестве припоев.

Пасты-припои на основе галлия при температуре 20–30 °С 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 температуре 20 °С, они сохраняют свои свойства и при более высоких температурах [16].

Время затвердевания припоев зависит от состава сплава и составляет от нескольких минут до нескольких 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.

Смеси 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 1 000 °С без нарушения вакуумной плотности. Наполнителем паст-припоев служат тонкодисперсные порошки меди, никеля с добавками индия и олова [16].

Диффузионно-твердеющие сплавы (ДТС) на основе меди и галлия, содержащие дополнительные металлические компоненты (такие как индий, висмут и др.) могут быть использованы в качестве бессвинцовых припоев, которые легко изготавливаются, затвердевают при комнатной температуре и обладают достаточной механической прочностью после отверждения. Одной из важных проблем является обеспечение высоких механических характеристик ДТС. При этом припои должны обладать также определенными оптимальными структурными и теплофизическими свойствами [16].

Сплавы на основе меди и галлия находят все более широкое применение в технике. Эти составы (в виде пасты) являются неравновесными и твердеют при слабом нагревании. В ходе химического взаимодействия происходит образование интерметаллических соединений и твердых растворов, имеющих

более высокие температуры плавления, чем эти параметры у составляющих их легкоплавких металлов. Посредством низкой температуры, хорошей смачивающей способности, пастообразной консистенции состава исключают растрескивание, деформацию, окисление изделия, а за счет отказа от применения флюсов при пайке устраняют дополнительное загрязнение поверхности [15].

1.9 «Двусторонний рост Cu_9Ga_4 -фазы в ходе реакций на границе между медной основой и припоями» [17]

Подобная работа нашей проводилась китайскими студентами: Вэньдзин Вана, Гуй Мин Чень, Цзиньшуй Чень, Льюкуй Гон, Хан Ван, Инженерно-технический научно-исследовательский институт, Цзянсийский университет науки и технологии, в работе [17].

В своей работе студенты исследовали химические реакции на границе между медной основой и припоями состава Sn–Ag–Cu–Ga. В припое серебро выступает так же, как и в этой работе фосфор, то есть никакого существенного влияния не оказывает на образование слоев различных интерметаллических соединений, таких, как например Cu_9Ga_4 .

На рисунке 3 представлены изображения в ОРЭ структуры поперечных сечений образцов с 1.5 вес. % Ga, отожженных при 180 °С в течение 6, 12, 18 и 24 дней. Для образца, прошедшего отжиг в течение 6 дней (рис. 3а), можно отчетливо видеть два непрерывных слоя: серого цвета – фазы Cu_6Sn_5 и более темного цвета – фазы Cu_9Ga_4 . Между фазой Cu_6Sn_5 и основой Cu наблюдаются области с зубчатыми краями, представляющими собой Cu_3Sn -фазу. Светлые, пятнистые области, являющиеся Sn фазой, располагаются вблизи границы припой/основа между слоями Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 -фазы. Также видно формирование несколько более темных, испещренных пятнами областей, являющихся Cu_9Ga_4 -фазой в теле матрицы припоя.

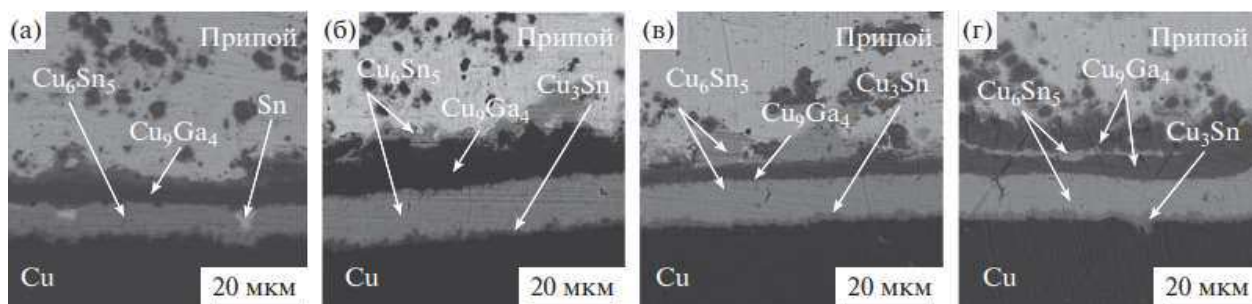


Рисунок 3 – Поперечные сечения областей контакта Cu–основы и Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga-припоя в образцах, отожженных при 180°C в течение: 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней, изображение в ОПЭ

Как видно из рис. 3 б, три слоя (Cu_9Ga_4 , Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn) по-прежнему стабильны после 12 дней отжига. Но, фаза Sn отсутствует между слоями Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 , и отмечается наличие фазы Cu_6Sn_5 , формирующейся на границе раздела слоя фазы Cu_9Ga_4 и припоя Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga. На рисунке 3 в представлено изображение в ОПЭ структуры образца, отожженного в течение 18 дней; в нем еще наблюдаются слои Cu_3Sn , Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 -фаз вместе с некоторым количеством объемной фазы Cu_6Sn_5 . После отжига продолжительностью в 24 дня, как видно из рисунка 3 г, вдоль границы раздела идет чередование подросших слоев Cu_6Sn_5 и Cu_9Ga_4 , без каких-либо изменений выделения Cu_3Sn фазы.

В зоне припоя, почти все атомы Cu и Ga связаны в фазу Cu_9Ga_4 , тогда как атомы Sn находятся в матрице припоя, а также в фазе Cu_6Sn_5 и Cu_3Sn . На рисунке 5 представлены изображения в ОПЭ поперечных сечений образцов с 1.0 вес. % Ga, отожженных при 180 °C. Межфазные слои, начиная от Cu-основы в сторону Sn-припоя, представляют собой слои Cu_3Sn , Cu_9Ga_4 и Cu_6Sn_5 фаз (см. рис. 4, а–г для ТО продолжительностью 6, 12, 18 и 24 дня соответственно). Следует отметить, что непрерывность слоя Cu_9Ga_4 нарушается после 24 дней отжига, и этот слой неким образом перемешивается с фазой Cu_6Sn_5 .

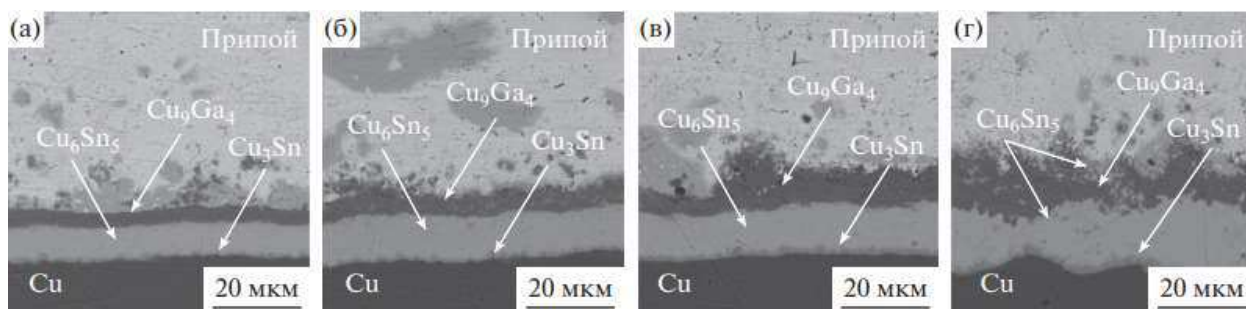


Рисунок 4 – Поперечные сечения областей контакта Cu–основа и Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.0Ga-припой в образцах, отожженных при 180 °С в течение: 6 (а), 12 (б), 18 (в) и 24 (г) дней, изображение в ОРЭ

Сначала фаза Cu_6Sn_5 формировалась в образцах обоих составов вдоль границы раздела Cu-основа/припой. Этот слой фазы Cu_6Sn_5 начинал реагировать с атомами Ga в некоторой пространственной точке. Образец с 1.5 вес. % Ga обеспечил большее количество атомов Ga, вступивших в указанную реакцию, так что плотный слой фазы Cu_9Ga_4 смог образоваться за более короткое время на фоне заторможенного роста фазы Cu_6Sn_5 . В свою очередь, в образце с 1.0 вес. % Ga фаза Cu_6Sn_5 продолжала расти, поскольку сформировался меньший объем фазы Cu_9Ga_4 , величина которого пропорциональна возникающему диффузионному барьеру. Формирование фазы Cu_9Ga_4 обеспечило больший приток атомов Ga к границе раздела припой/основа. В конечном итоге, почти вся фаза Cu_6Sn_5 была израсходована в образце с 1.5 вес. % Ga, и остаточная фаза Ga послужила материалом для формирования глобулярной фазы Cu_9Ga_4 в объеме матрицы припоя, прилежащем к границе раздела. При этом, в образце с 1.0 вес. % Ga помимо прослойки Cu_9Ga_4 фазы аналогичной толщины сохранился и слой фазы Cu_6Sn_5 толщиной ~ 2.5 мкм, одновременно сформировалась фаза Cu_9Ga_4 менее сферически симметричной морфологии.

На изображении микроструктуры образца припой Sn–3.0Ag–0.5Cu–1.5Ga – Cu-основа (рис. 4 а), прошедшего отжиг при 180 °С продолжительностью 6 дней, видны две светлые области, отвечающие фазе Sn. Присутствие фазы Sn в пределах слоя фазы Cu_6Sn_5 может быть объяснено результатом

реакции $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Sn}$. Но эта фаза Sn не могла увеличиваться в объеме по мере увеличения продолжительности отжига, поскольку она была подвержена превращению в фазу Cu_6Sn_5 в результате интенсивного притока атомов Cu со стороны Cu-основы. Глобулярная фаза Cu_6Sn_5 формируется на границе раздела между слоем фазы Cu_9Ga_4 и припоем, поскольку область, вплотную прилегающая к указанной границе раздела, показанная на рисунке 4 в, не в состоянии обеспечить количества атомов галлия, достаточного для формирования фазы Ga. И, таким образом, атомы Cu реагируют с Sn с образованием фазы Cu_6Sn_5 . При большем количестве атомов Ga, диффундирующих из матрицы припоя к указанной границе раздела, становится возможным формирование фазы Cu_9Ga_4 , и на это одновременно расходуется объем фазы Cu_6Sn_5 (см. рис. 4 з).

Исследованы реакции на границе между Cu-основой и припоями Sn–Ag–Cu–Ga. Предложено и верифицировано два механизма роста фазы:

- Cu_9Ga_4 : $\text{Cu} + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4$ – со стороны припоя
- $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \text{Ga} \rightarrow \text{Cu}_9\text{Ga}_4 + \text{Sn}$ – со стороны фазы Cu_6Sn_5 .

Рост объема фазы Cu_9Ga_4 зависит как от наличия фазы Cu_6Sn_5 , так и от диффузии Ga из матрицы припоя к границе раздела основа/припой. Сделан однозначный вывод, что присутствие фазы Cu_9Ga_4 препятствует развитию диффузионных процессов [17].

2 Методика исследования

В данном разделе были описаны и изъяснены методы экспериментальных исследований взаимодействия жидкого галлия и оловянистой бронзы. Описано оборудование, применяемое для проводимых экспериментов.

2.1 Диаграммы состояния исследуемых систем

Диаграмма состояния системы Cu–Ga приведена на рисунке 1. Согласно фазовой диаграмме [18–19], в системе Cu–Ga образуются фазы β , ξ , γ_0 , γ_1 , γ_2 , γ_3 , ξ' ($\text{Cu}_{0.778}\text{Ga}_{0.222}$) и фаза CuGa_2 (θ). Четыре фазы γ_0 , γ_1 , γ_2 , γ_3 имеют кубическую сингонию и незначительно различаются по структуре. Фазы γ_1 , γ_2 , γ_3 – это три модификации фазы γ_0 состава Cu_9Ga_4 . Фаза ξ' является упорядоченной модификацией фазы β . Также ξ' – прототип соединения Mg_3Cd . Фаза ξ образуется по перитектоидной реакции $(\text{Cu}) + \beta \leftrightarrow \xi$ при температуре 620°C с небольшой областью гомогенности. Все три фазы β , ξ' , ξ были представлены стехиометрическим составом Cu_3Ga .

Фаза θ имеет тетрагональную сингонию состава CuGa_2 . Из представленного анализа видно, что фазовый состав системы Cu–Ga сложный, большинство фаз имеют область гомогенности и полиморфны, нет четко выраженных по стехиометрии соединений (за исключением CuGa_2) [20].

В связи с этим в данной работе были наиболее интересны твердые фазы Cu_3Ga , CuGa_2 , Cu_9Ga_4 системы медь–галлий.

Фаза ξ' – прототип соединения Mg_3Cd имеет гексагональную структуру с периодами $a = 6,26 \text{ \AA}$, $c = 5,07 \text{ \AA}$, $c/a = 0,81$. Период c здесь приблизительно такой же, как и в неупорядоченном сплаве, а размеры элементарной ячейки в плоскости основания в два раза больше, чем в неупорядоченном сплаве [21].

На рисунке 5 представлена диаграмма состояния системы Cu–Sn, построенная на основе большого количества работ. В системе установлено существование ряда фаз, образующихся как при первичной кристаллизации, так

и при превращении в твердом состоянии. Фазы α , β , γ , ϵ , η образуются при первичной кристаллизации, фазы ζ и δ – в твердом состоянии. Фазы β , γ и η образуются по перитектическим реакциям при температурах 798, 755 и 415 °С. Период решетки α -фазы увеличивается от 0,3672 до 0,3707 нм. Фазы β и γ кристаллографически подобны и имеет ОЦК решетку.

Фаза ϵ существует на основе соединения Cu_3Sn и имеет ромбическую решетку. η -фаза соответствует соединению Cu_6Sn_5 [45,45 % (ат.) или 60,89 % (по массе) Sn]. Она упорядочивается при 189–186 °С. Фаза ζ имеет гексагональную решетку предполагаемого состава $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ [23,08 % (ат.) или 35,92 % (по массе) Sn]. δ -фаза имеет структуру γ -латуни, она является электронным соединением и соответствует формуле $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ при 20,6 % (ат.) Sn.

Растворимость олова в меди, по данным рентгеноспектрального анализа, составляет, % (ат.) Sn [% (по массе) – в круглых скобках]: 6,7 (11,9); 6,5 (11,4); 5,7 (10,10) при температурах 350; 250; 150 °С соответственно. Растворимость меди в олове в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 0,01% (ат.) [0,006% (по массе)] (по данным Токсеитова и др.) [22].

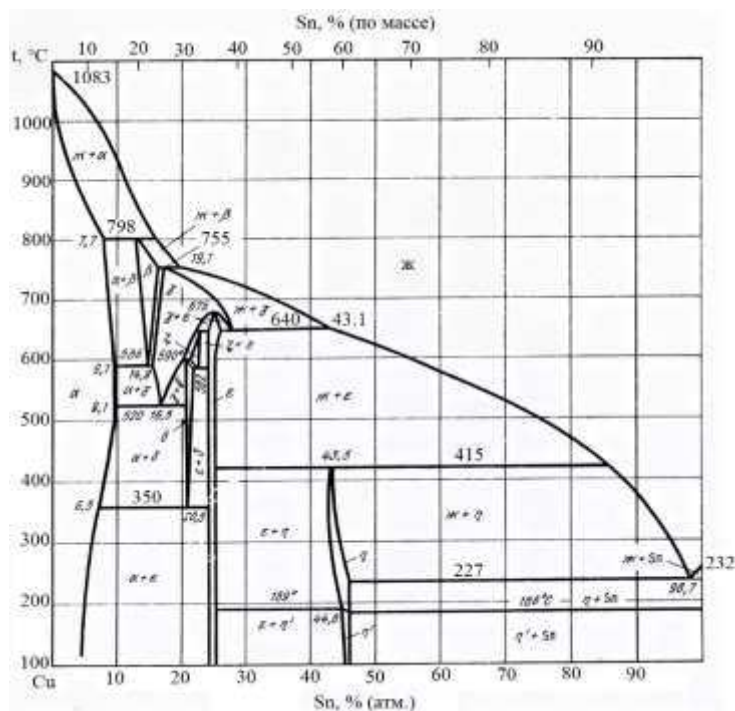


Рисунок 5 – Диаграмма состояния Cu–Sn

Диаграмма представляет собой комбинацию нескольких перитектических диаграмм. Возможно образование следующих фаз: α – твердый раствор Sn в Cu; Sn – почти чистое олово (растворимость Cu в Sn меньше 0,01 %); β – твердый раствор электронного типа на базе соединения Cu_5Sn , а пунктирная линия показывает процесс его упорядочения; δ – электронное соединение $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$; γ – твердый раствор на базе химического соединения Cu и Sn; ϵ – электронное соединение Cu_3Sn ; η – химическое соединение Cu_6Sn_5 [23].

Наибольший интерес в данной работе представляет собой фаза – ϵ , в исследуемой системе Cu–Sn.

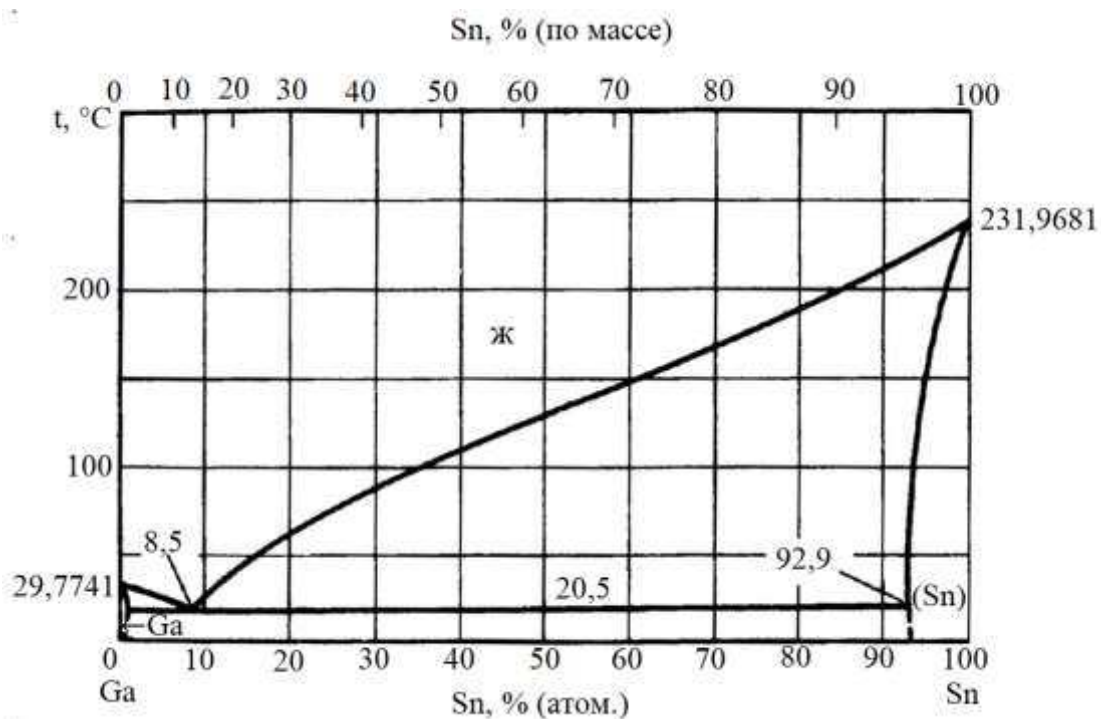


Рисунок 6 – Диаграмма состояния Ga–Sn

Диаграмма состояния Ga–Sn, изображенная на рисунке 6, эвтектического типа с температурой плавления эвтектики: $20,5 ^\circ\text{C}$. Эвтектической точке отвечает состав 8,5 % (ат.) Sn.

Растворимость Sn в Ga составляет 0,017 % (ат.) при температурах $20,5 ^\circ\text{C}$, растворимость Ga в (Sn) – 7,1 % (ат.) (параметры решетки (Sn) при этом уменьшаются: а от 0,5830 до 0,5780 нм, с от 0,3182 до 0,3168 нм) [19].

Диаграмма состояния – это графическое изображение равновесных фазовых состояний систем при разных значениях параметров (концентрации и температуры). Диаграмма состояния показывает фазовый состав и состав фаз.

Превыше всего основное назначение диаграммы состояний объяснить всевозможные превращения, в зависимости от концентрации и температуры.

Указанные диаграммы необходимы для анализа образующихся фаз при контакте жидкого галлия с исследуемыми объектами.

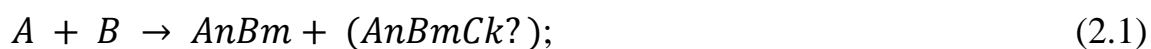
При анализе результатов исследований выбранная бронза является однофазной. Чистой оловянистой бронзы найти не удалось, поэтому в нашей работе использовалась однофазная оловянистая бронза.

2.2 Схема эксперимента

Для выяснения природы и механизма образования новых фаз при взаимодействии композиционных составляющих паст-припоев на основе оловянистой бронзы и галлия необходимо выявить параметры, определяющие процесс, размер диффузионного слоя, скорость образования и роста новых фаз

В данной работе рассматривается взаимодействие композиционных составляющих галлиевых паст-припоев на границе раздела твердый сплав – расплав при изотермической выдержке от 10 до 140 часов при температурах 140, 200 и 270 °С, состав и структура новых фаз, рассчитывались коэффициенты реактивной диффузии в образующихся новых фазах.

Для определения влияния состава твердой исходной фазы на кинетику фазообразования применяли оловянистую бронзу (БрОФ6,5-0,15). За основу жидкой фазы брали чистый Ga. Взаимодействие идет по схеме:



где А – однофазная оловянистая бронза; В – Ga.

2.3 Исходные материалы и образцы

Для приготовления экспериментальных образцов применялись следующие компоненты, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные материалы

Металл	Марка
Галлий	ГЛ-0 ГОСТ 12797-77
Медь	М1 ГОСТ 859-2014
БрОФ6,5-0,15	ГОСТ 5017-2006 и 613-79

Для проведения исследований кинетики затвердевания приготовленных паст-припоев (БрОФ6,5-0,15)–Ga одинакового состава использовались цилиндрические заготовки из оловянистой бронзы БрОФ6,5-0,15 диаметром 10 мм., высотой 15 мм., с центральным углублением 14 мм. и диаметром 5 мм.

Пасты приготавливались смешиванием жидкого галлия с порошками оловянистой бронзы разной дисперсности в тефлоновом тигле. Все смешивания порошков разной дисперсности проводились вручную.

Обоймы из оловянистой бронзы, используемые для получения образцов, заполнялись смешанными пастами-припоями и утрамбовывались. Уже утрамбованные пастами образцы подвергались изотермическому воздействию от 10 до 140 часов, при температурах 140, 200, 270 °С.

После термообработки цилиндрические образцы подвергались механической обработкой, а именно доньшко цилиндра отрезалось пилой. Отрезанное доньшко использовалось для фазового анализа на дифрактометре. Цилиндрик с отрезанным доньшком подвергался элементному анализу и гранулометрическому исследованию.

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

Шлифование металла – обработка металла и сплавов с помощью абразивных материалов, позволяющая исправить неровности металлической поверхности, сгладить шероховатости. Для этого используют специальное промышленное и ручное оборудование.

В данной работе шлифование производилось вручную и на полировальной машинке на наждачной бумаге различной дисперсности, с постепенным уменьшением зернистости, то есть абразивных зёрен от 800 до 2500 зернистости. После шлифования образцы промывались водой и спиртом, затем высушивались и подвергались дальнейшей механообработке.

Полирование проводилось так же вручную и механически при помощи косметических средств, а также при дополнительном применении пасты производителя ЗТОН, полировка осуществлялась на косметологических пилочках различной зернистости.

Методика проведения шлифования и полирования: отшлифованный образец на различных шлифовальных бумагах, промывался водой и спиртом, затем осуществлялась полировка косметологической машинкой для ногтей с применением пасты ЗТОН и дальнейшее полирование косметологическими пилочками от 3000 до 5000 зернистости, полированную поверхность протирали смоченной спиртом ватой и подвергали сушке.

2.4 Термическое оборудование

На рисунке 7 изображена муфельная печь МИМП-17П.

Универсальная лабораторная муфельная печь МИМП-17П – это устройство, оснащённое программным управлением и имеющее высокий уровень автоматизации. Так, работа МИМП-17П может задаваться различными настройками оборудования, что позволяет широко использовать лабораторную муфельную печь МИМП-17П в том или ином производстве. Данное оборудование предоставляет пользователю полный комплекс решений по обжигу и плавке в таких сферах как металлургия, химическая и пищевая

промышленность, стоматология, ортопедия и другие области, где необходима высококачественная термообработка изделий. МИМП-17П способна выдерживать температуру до 1150 °С и имеет уровень потребляемой мощности, не превышающей 5 000 Вт. Печь МИМП-17П изготовлена с применением качественных материалов, а высокое качество исполнения данного устройства гарантирует его надёжность и безопасность в ходе эксплуатации, что подтверждено ТУ 3443.008.24662585-04 [24].



Рисунок 7 – Муфельная печь МИМП-17П

Изотермическая выдержка образцов производилась в муфельной печи МИМП-17П. Это универсальные лабораторные муфельные печи с электронным цифровым терморегулятором. Муфельная печь предназначена для проведения исследований, а также для термообработки при постоянной выдержке температур. Печь предназначена для проведения аналитических работ с различными материалами, а также для термообработки в постоянных условиях. Максимальная температура нагрева печи до 1150 °С

2.5 Металлографические исследования

На рисунке 8 представлен микроскоп AXIO – Observer Zlm, а на рисунке 9 изображен электронный сканирующий микроскоп HITACHI TM – 1 000.



Рисунок 8 – Микроскоп AXIO – Observer Zlm



Рисунок 9 – Микроскоп HITACHI TM –1 000

После выдержки в печи и последующим приготовлением шлифов проводилось металлографические исследования на микроскопах AXIO – Observer Zlm и электронном сканирующем микроскопе HITACHI TM – 1 000. Металлографическое исследование было проведено для выявления количества и формы не прореагировавших частичек оловянистой бронзы, а также ширины диффузионных слоев.



Рисунок 10 – Оптический микроскоп *Carl Zeiss Jena*

Для предварительного анализа микрошлифы изучались на оптическом микроскопе Carl Zeiss Jena, представленном на рисунке 10, при увеличениях от $\times 70$ и выше. Этот микроскоп помог в предварительном анализе образовавшихся интерметаллидных слоев.

2.6 Изучение элементного и фазового состава диффузионных зон

Детальные исследования проводились в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) *JEOL JSM 7001F*, изображенном на рисунке 11, при ускоряющем напряжении 10 и 15 кВ, на разных увеличениях.

JSM-7001F – это растровый электронный микроскоп термополевым катодом Шоттки, который сочетает в себе простоту управления, большой срок службы катода, аналитические возможности, а также экономичность в энергопотреблении.



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

Растровый электронный микроскоп *JSM-7001F* фирмы JEOL является высокоразрешающим электронным микроскопом с катодом Шоттки. Конструкция микроскопа позволяет получать высокое разрешение даже при низких ускоряющих напряжениях. Отличительной особенностью данного прибора является специальная геометрия объективной линзы, позволяющая проводить исследования магнитных образцов различного размера. РЭМ снабжен

системой “Gentle Beam”, которая позволяет уменьшить заряд на непроводящих образцах и изучать их с высоким разрешением [25].

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 Bruker 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. Предназначен для количественного и качественного рентгеноструктурного анализа. Для качественного анализа используется банк данных порошковых рентгенограмм органических и неорганических соединений [26].



Рисунок 12 – Рентгеновский дифрактометр *BRUKER D8 ADVANCE*

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.

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 позволяют проводить комплексные исследования структуры жидкофазных систем [26].

2.7 Определение микротвердости

Определение твердости производилось на твердомере ПМТ–3, представленном на рисунке 13.



Рисунок 13 – Микротвердомер ПМТ–3

Стационарные твердомеры ПМТ–3 предназначены для измерения твердости поверхности образцов металлов по методу Микро-Виккерса в соответствии с ГОСТ 2999-75.

Лабораторные твердомеры ПМТ-3 оснащены системой вывода изображения отпечатка на микрометр МОВ-1-16х с микрометрической шкалой с наименьшей ценой деления 0,001 мм, общее увеличение 130х и 500х, подсветкой места приложения нагружения, фильтрами темного и светлого поля, коаксиальным поворотным столиком, ручным механизмом нагружения [27].

В данной работе измерения производились 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 обоймы (край) к зоне взаимодействия (диффузионному слою).

3 Экспериментальные исследования кинетики фазообразования

В данной главе изучены кинетика фазообразования и параметры взаимодействия твердых и жидких составляющих диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе галлия и оловянистой бронзы.

3.1 Экспериментальные данные

В ходе работы были приготовлены 14 образцов с разнообразными составами для термической обработки и разной изотермической выдержкой. Все данные, полученные в ходе экспериментов по режимам термообработки и составам композиций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Состав паст-припоев и режим выдержки

Номер образца	Обойма образца	Состав пасты-припоя, %				Температура выдержки, °C	Время выдержки, час	Общая масса пасты-припоя, грамм
		Cu	БрОФ6.5-0.15, мелкая фракция	БрОФ6.5-0.15, крупная фракция	Ga			
1	БрОФ6.5-0.15	40	15	15	30	200	10	1,5
2	БрОФ6.5-0.15	40	15	15	30	140	11	2
3	БрОФ6.5-0.15	40	15	15	30	270	8	2
4	БрОФ6.5-0.15	–	25	25	50	140	10	2
5	БрОФ6.5-0.15	–	25	25	50	270	60	2
6	БрОФ6.5-0.15	–	25	25	50	140	130	2

Окончание таблицы 2

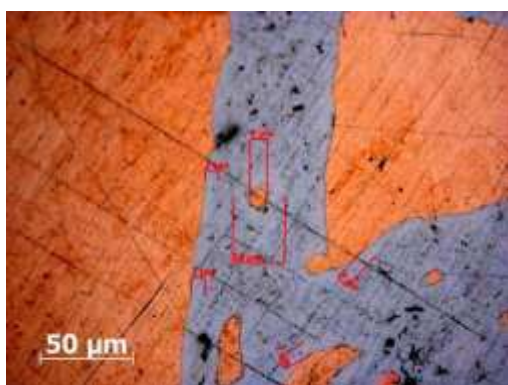
Номер образца	Обойма образца	Состав пасты-припоя, %				Температура выдержки, °C	Время выдержки, час	Общая масса пасты-припоя, грамм
		Cu	BrOФ6.5-0.15, мелкая фракция	BrOФ6.5-0.15, крупная фракция	Ga			
7	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	270	10	2
8	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	270	30	2
9	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	140	40	2
10	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	200	40	2
11	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	200	20	2
12	BrOФ6.5-0.15	–	25	25	50	200	80	2
13	BrOФ6.5-0.15	–	–	–	50	200	80	0,5
14	M1	–	–	–	50	200	80	0,5

В ходе экспериментов было выявлено, что наибольшую важность для данного исследования представляют образцы с 4 номера включительно. Первые три эксперимента можно считать предварительными, они необходимы для сравнения скорости роста новых фаз между системами медь-галлий и оловянистая бронза-галлий.

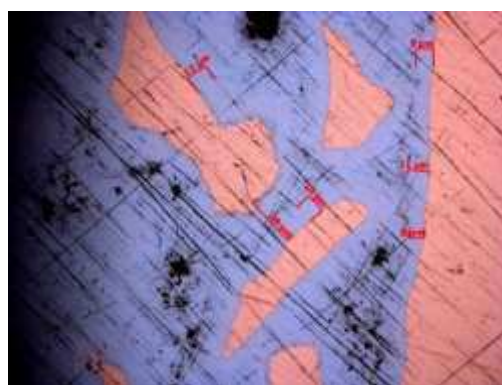
3.2 Исследование кинетики фазообразования в системе оловянистая бронза–Ga

Для упрощения обработки полученных данных, микроструктуры по своей природе были объединены в группы с одинаковым составом и температурой выдержки, различия будут составлять лишь во времени выдержки. Сравнены скорости роста интерметаллидного слоя.

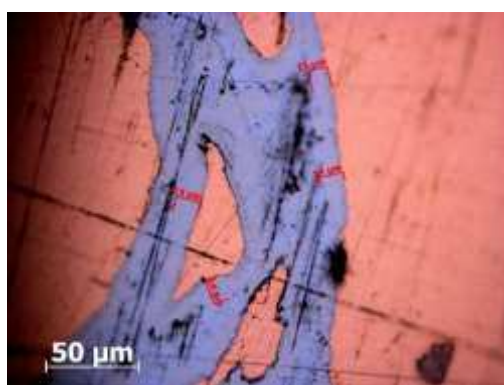
Микроструктуры, приведенные на рисунке 14 имеют состав 50% галлия и по 25% порошков оловянистой бронзы крупной и мелкой фракции. Температура выдержки составляет 140 °С. Образец №4 был выдержан в течении 10 часов, образец №6 – 130 часов и образец №9 – 40 часов.



a



б



в

Рисунок 14 – Микроструктуры образцов состава 50% Ga, по 25% порошков БрОФ6,5-0,15, температура термообработки 140 °С, время выдержки: *a*) 10 часов; *б*) 40 часов; *в*) 130 часов

Как видно из эксперимента при температуре 140 °С наблюдается незначительный рост интерметаллидного слоя на обойме, а также на частичках. С увеличением времени выдержки растет и интерметаллидный слой. Максимальная толщина образованного слоя составляет 14 мкм.

На рисунке 15 показаны микроструктуры образцов состава 50% галлия и по 25% порошков оловянистой бронзы крупной и мелкой фракции. Температура выдержки составляет 200 °С. Образец №10 имеет время выдержки 40 часов, образец №11 – 20 часов и образец №12 – 80 часов.

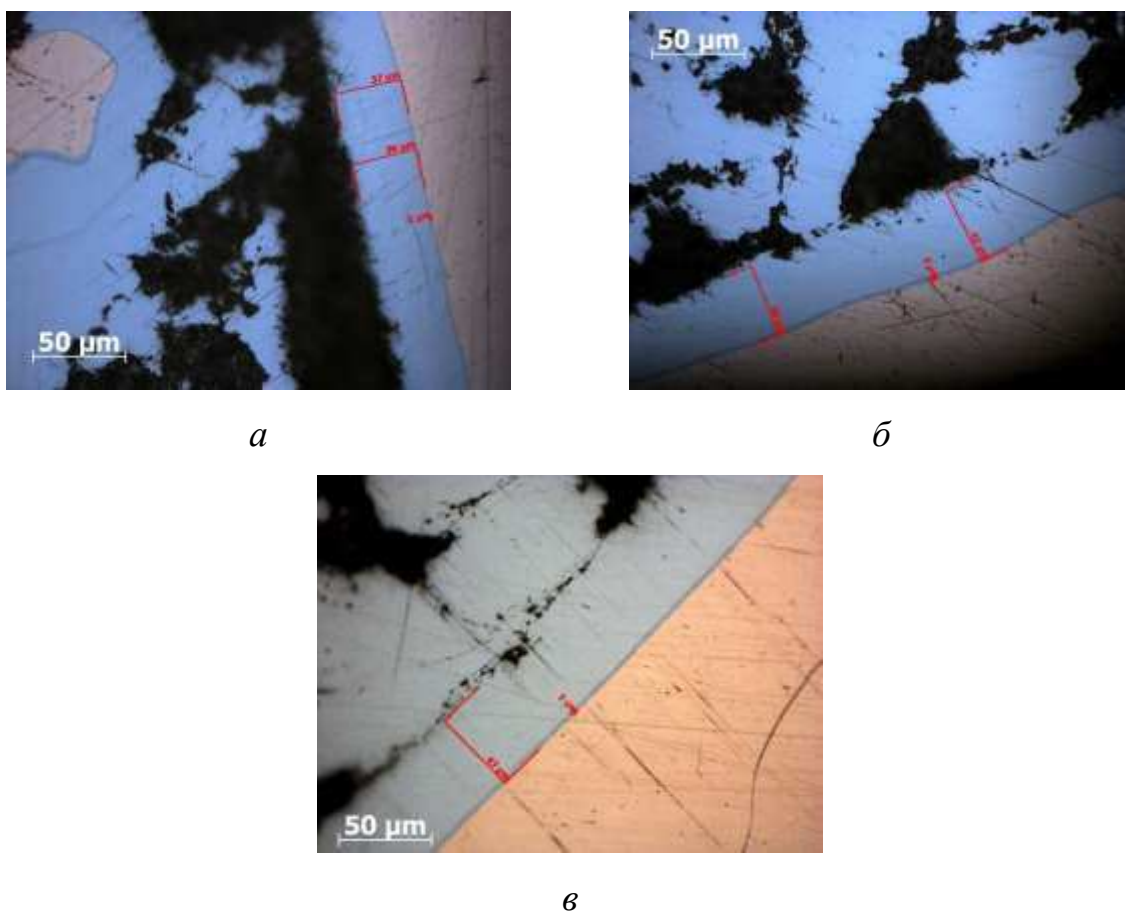


Рисунок 15 – Микроструктуры образцов состава 50% Ga, по 25% порошков БрОФ6.5-0,15, температура термообработки 200 °С, время выдержки: а) 20 часов; б) 40 часов; в) 80 часов

По полученным данным эксперимента видно, что по обойме образуется два интерметаллидного слоя, при чем рост осуществляется быстрее, чем при

140 °С. Так же видно, что рост с увеличением времени выдержки слой растет, но очень медленно. Это может говорить, о том, что жидкий галлий весь про-реагировал и произошел его дефицит.

На рисунке 16 показаны микроструктуры образцов состава 50% галлия и по 25% порошков оловянистой бронзы крупной и мелкой фракции. Температура выдержки составляет 270 °С. Образец №5 имеет время выдержки 60 часов, образец №7 – 10 часов и образец №8 – 30 часов.

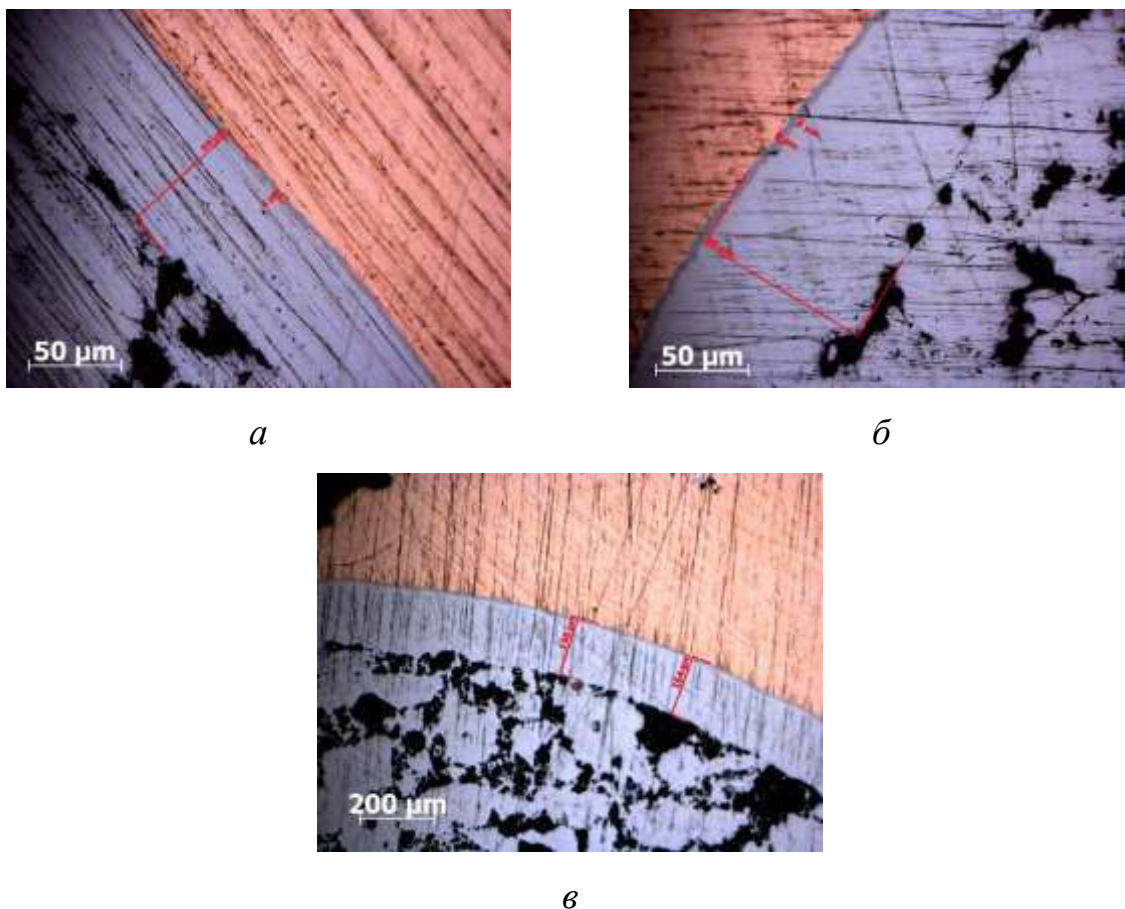


Рисунок 16 – Микроструктуры образцов состава 50% Ga, по 25% порошков БрОФ6.5-0,15, температура термообработки 270 °С, время выдержки: а) 10 часов; б) 30 часов; в) 60 часов

Благодаря полученным микроструктурам видно, что растет три интерметаллидного слоя (рисунок 16). Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что содержание галлия – важный фактор для роста интерметаллидного слоя. Так же не малую важность имеет время выдержки, так как с

увеличением времени растет и интерметаллидный слой. При данной температуре прореагировали все частички оловянистой бронзы.

По данным рисунка 17 видно, что образовалось три слоя, различной толщины и различного фазового состава.

Во всех случаях микроструктура образцов состоит из облоймы (основного металла), частиц порошка оловянистой бронзы и новообразованных слоев интерметаллических фаз. Увеличение времени выдержки и температуры приводит к росту толщины диффузионного слоя.

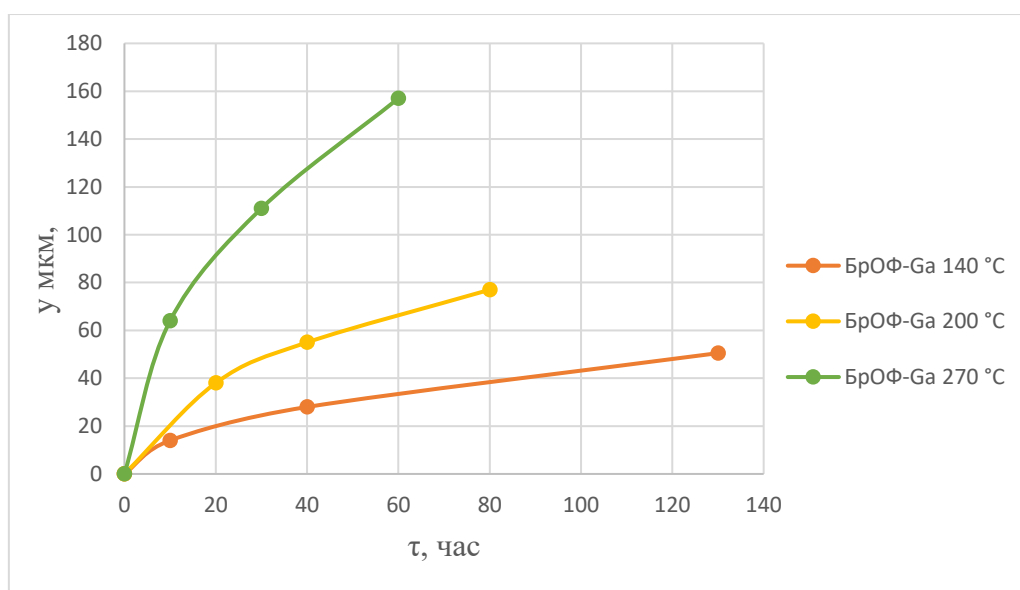


Рисунок 17 – Кривые роста промежуточных фаз в системах оловянистая бронза – Ga при температурах 140 °C, 200 °C и 270 °C

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.

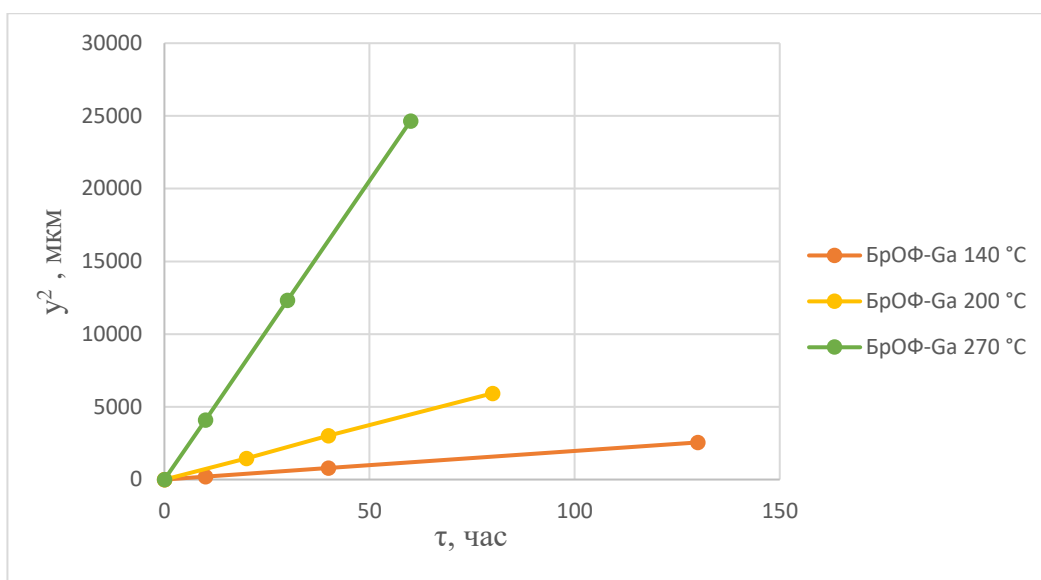


Рисунок 18– Графики роста новых фаз на границе раздела при контакте оловянистой бронзы с жидким галлием, $t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$

Построенные прямые в системе координат $y^2 - \tau$, подтверждают параболический закон роста новых фаз (рис. 18).

Как видно на рисунках 17 и 18, рост новых фаз на границе раздела оловянистая бронза–Ga при температуре $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ подчиняется параболическому закону. Металлографические исследования показали, что толщина интерметаллидного слоя зависит от многих факторов, если изменить один из них, меняется скорость реакции взаимодействия, а, следовательно, меняется и скорость роста интерметаллидного слоя.

Все данные по величине и росту образовавшихся интерметаллидных фаз были получены с помощью микроскопа AXIO – Observer Zlm. Благодаря этому микроскопу мы смогли измерить толщины интерметаллидных слоев при равных температурах взаимодействия.

В таблице 3 приведены толщины интерметаллидного слоя и средние значения $2r$ для всех образцов.

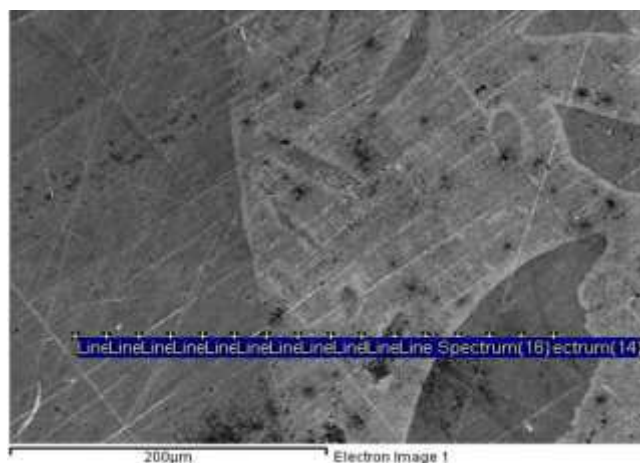
Таблица 3 – Толщины образовавшихся фаз и их условный коэффициент реактивной диффузии

№ образца	Температура, °С	Время выдержки, час	Среднее значение толщины, мкм	Среднее значение $2p$, м ² /с
4	140	10	14	$5.4 \cdot 10^{-15}$
9		40	28	
6		130	50	
11	200	20	37	$3,8 \cdot 10^{-14}$
10		40	53	
12		80	74	
7	270	10	64	$1.13 \cdot 10^{-13}$
8		30	111	
5		70	157	

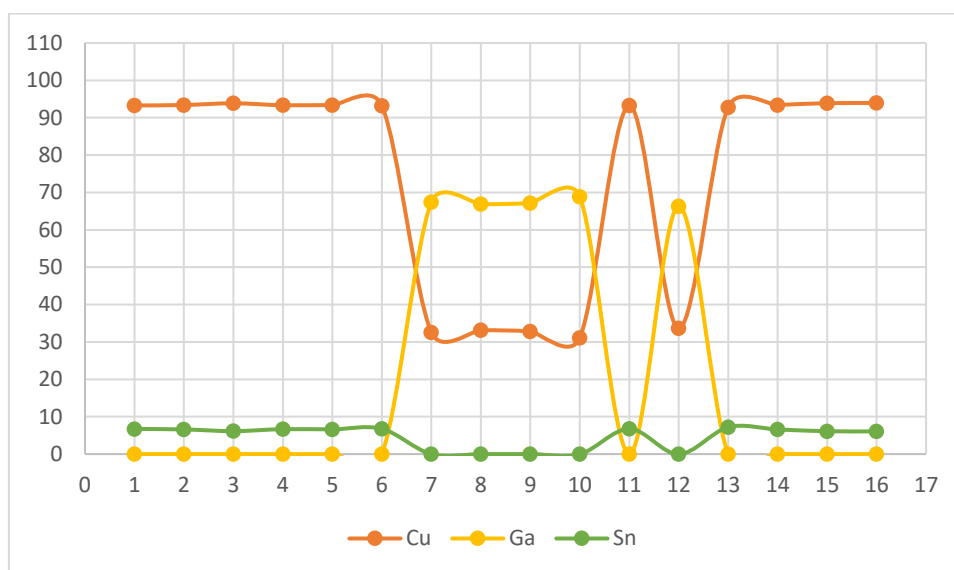
В данном разделе проведен металлографический анализ, построены кривые роста новых фаз, вычислены условные коэффициенты реакционной диффузии в зависимости от температуры.

3.3 Элементный состав продуктов взаимодействия

При помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 7001F был проведен элементный анализ состава образовавшихся фаз. 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.



a

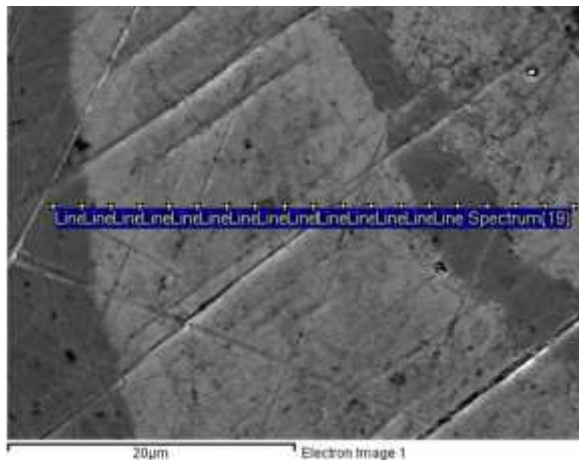


б

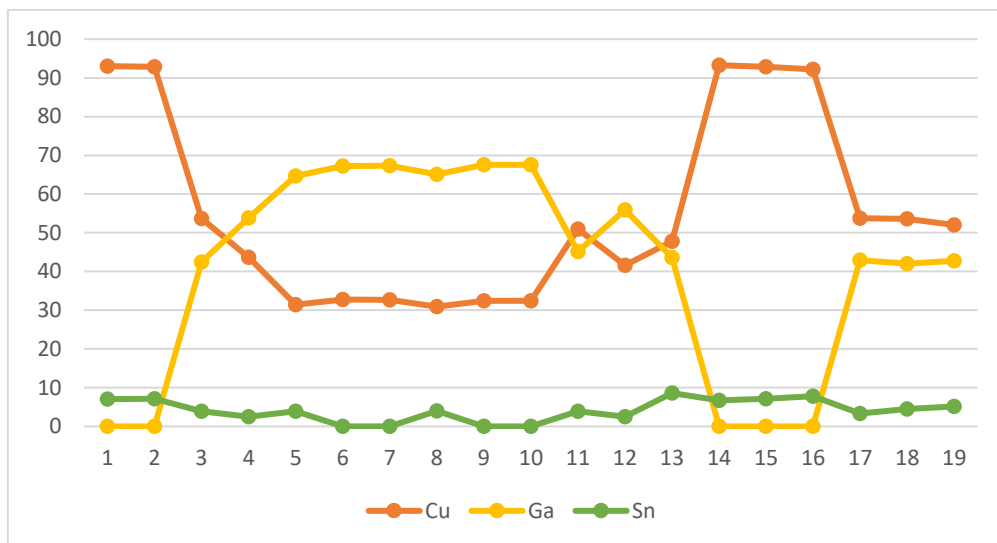
Рисунок 19 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 20 мкм, температура контактирования 140 °С

Первые 6 точек на рисунке 19(*б*) представляют собой облойму, 11 и точки с 13 по 16 включительно – это не прореагировавшие частички однофазной оловянистой бронзы.

Как видно на рисунке 19 содержание галлия 67 %, а меди 33 % (по массе), это означает, что образовался интерметаллид CuGa_2 , что соответствует фазе θ , по диаграмме Cu–Ga.



a

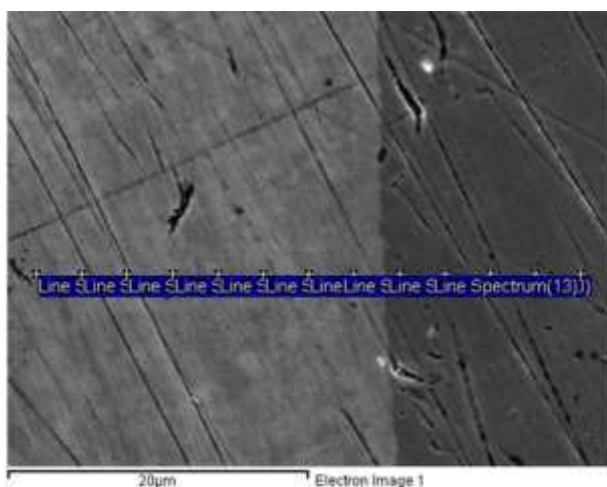


б

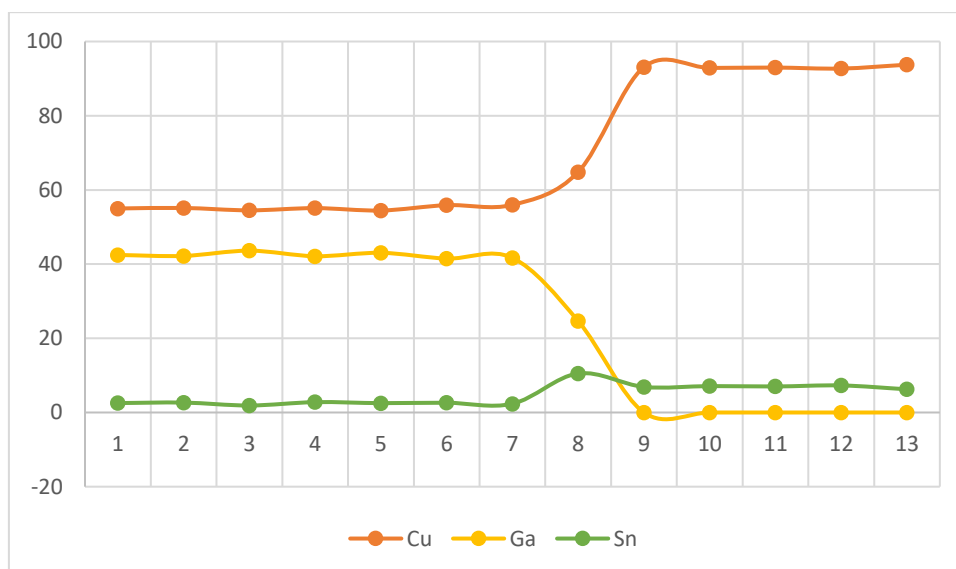
Рисунок 20 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 2 мкм, температура контактирования 140 °С

На рисунке 20 показано более детальное рассмотрение. Видно, что на бронзовой обойме образуется слой состава 54% Cu, 43% Ga и 3% Sn (по массе). Такой состав говорит об образовании фазы γ_3 . По диаграмме Cu–Ga – γ_3 это фаза Cu_9Ga_4 . На не прореагировавших частичках образуется слой состава 51 % Cu, 45% Ga и 4% Sn (по массе). Что практически соответствует составу слоя, образованного на обойме и обращаясь к диаграмме состояния Cu–Ga это фаза γ_3 (Cu_9Ga_4). Так как в полученных данных помимо основных элементов меди и галлия, присутствует небольшое содержание олова, то говорить, что это

чистая γ_3 фаза некорректно. Нами было выяснено, что это твердый раствор на базе химического соединения Cu_9Ga_4 .



a

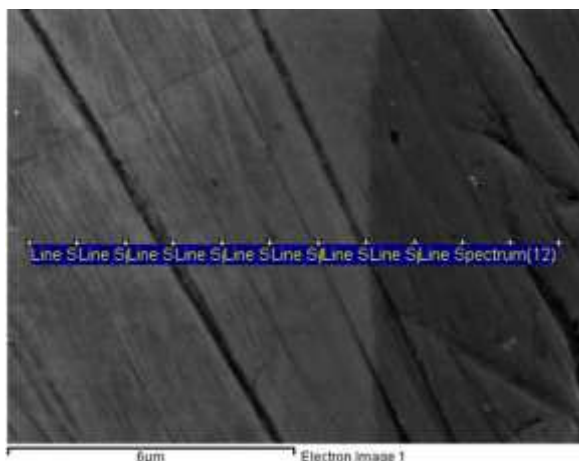


б

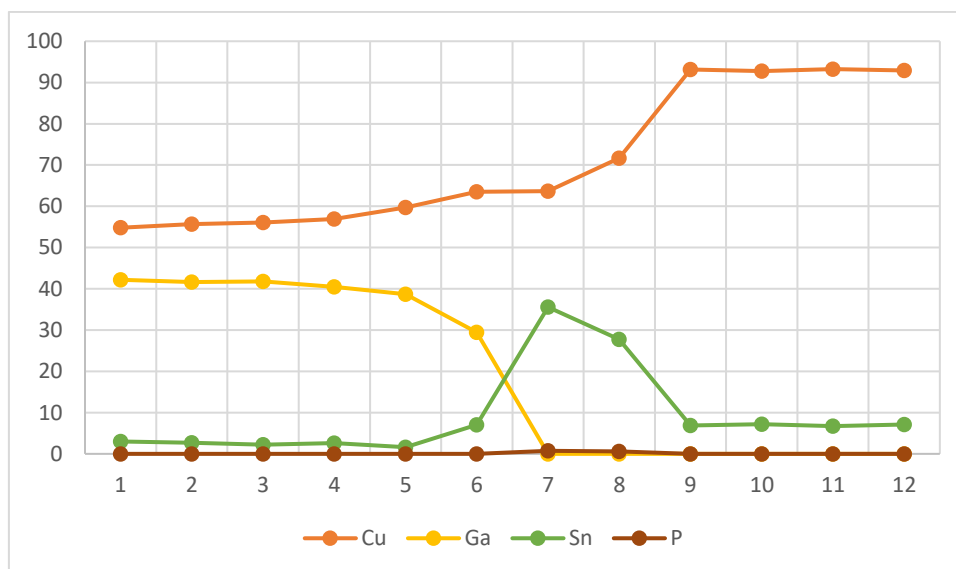
Рисунок 21 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 1 мкм, температура контактирования 200 °С

На рисунке 21(*б*) точки с 9 по 13 включительно представляют собой состав облоймы.

Исходя из полученных данных по рисунку 21 можно сделать выводы, что образовавшийся слой имеет состав 42% Ga, 55% Cu и 3% Sn (по массе). То есть при 200 °С мы получаем фазу более точного состава в соответствии с диаграммой состояния Cu–Ga это фаза γ_3 (Cu_9Ga_4).



a

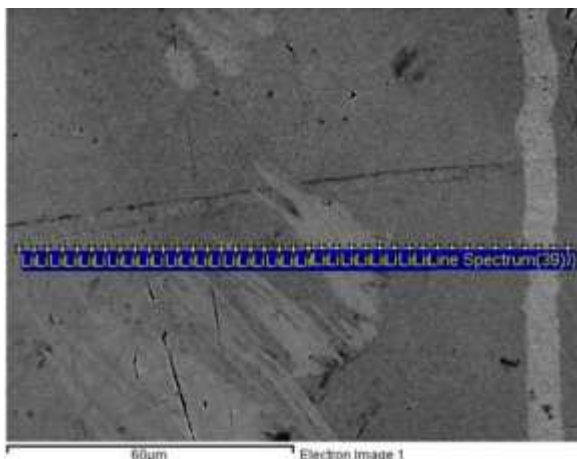


б

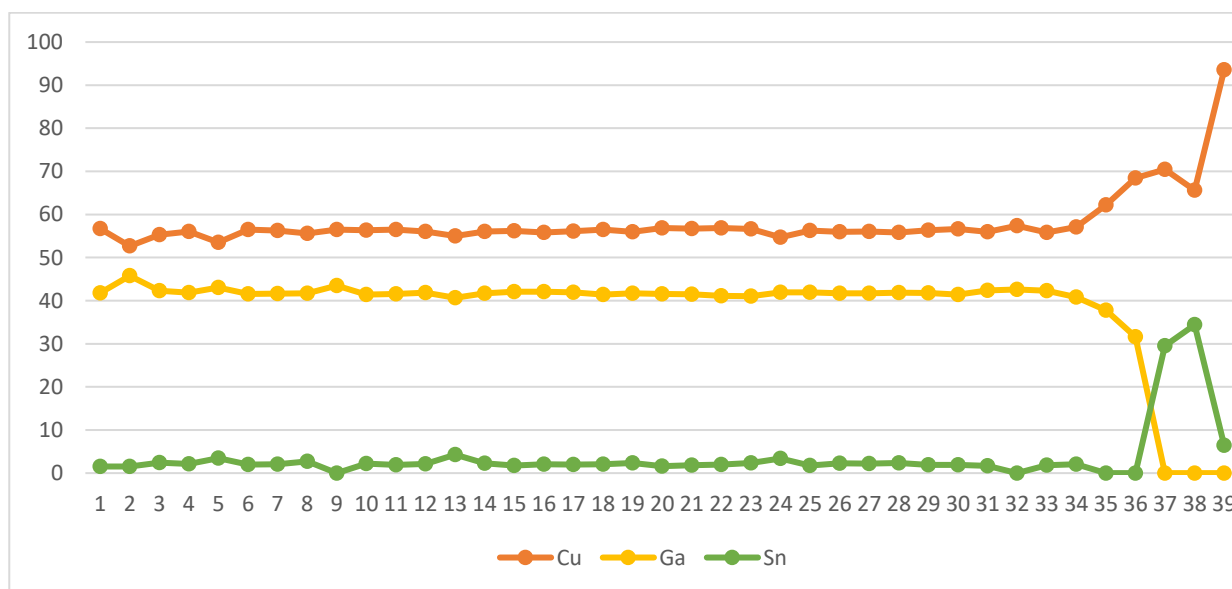
Рисунок 22 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 1 мкм, температура контактирования 200 °С

Так как на рисунке 21 слишком малое увеличение и фаза по обойме не попала в спектры, было решено провести элементный анализ при большем увеличении, рисунок 22.

Точка 7 на рисунке 22(б) имеет состав 64% Cu и 36% Sn (по массе). Обращаясь к диаграмме состояния Cu–Sn, такой состав соответствует фазе ϵ (Cu_3Sn). Данный слой имеет размерность 2 мкм.



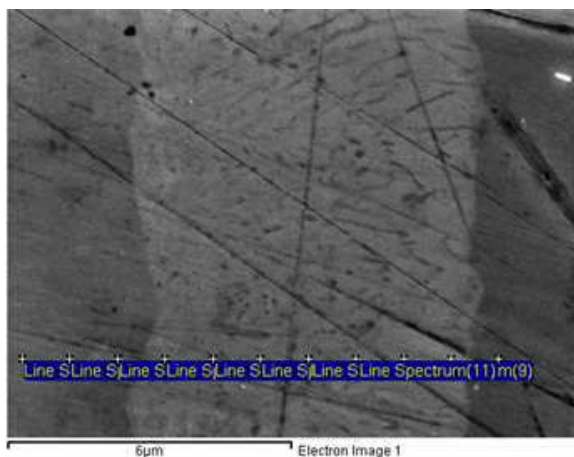
a



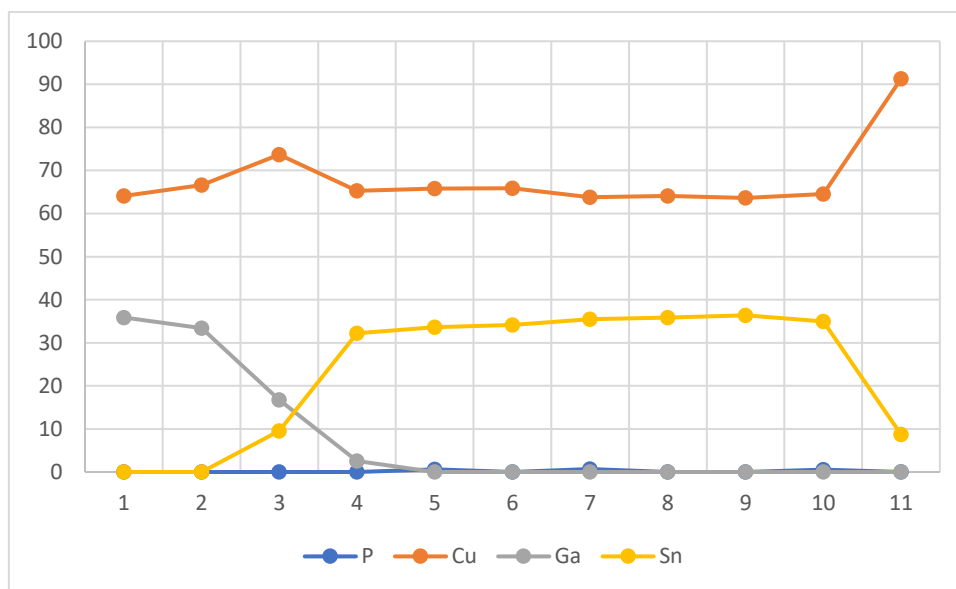
б

Рисунок 23 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 3 мкм, температура контактирования 270 °С

На рисунке 23 видно, что крупная фаза имеет практически одинаковый состав на всей своей протяженности – 42% Ga, 56% Cu и 2% Sn (по массе, среднее значение для всех точек). По диаграмме Cu–Ga этот слой соответствует фазе γ_3 – Cu_9Ga_4 . Слой образовался до 160 мкм.



a



б

Рисунок 24 – Электронно-микроскопическое изображение переходной зоны в системе БрОФ–Ga (*a*) и концентрационные кривые распределения элементов (*б*), линейные спектры, шаг 2 мкм, температура контактирования 270 °С

Рисунок 24 свидетельствует о наличии на обойме слоя состава 65% Cu и 35% Sn, сослаться на диаграмму Cu–Sn, то это ϵ -фаза, такая же, как и образовалась при 200 °C, но имеет больший размер слоя, а именно около 8 мкм.

Так же нами было проведено сканирование по пасте и было выяснено, что там основная фаза имеет состав 42% Ga, 56% Cu и 2% Sn (по массе). Это соответствует фазе γ_3 (Cu_9Ga_4).

Делая выводы по образовавшимся интерметаллическим слоям и ссылаясь на статью [17], можно сказать, что образование ϵ -фазы возможно только выше температуры 180 °C, это доказывается отсутствием такой фазы в наших работах при 140 °C, но наличием фазы как на 200 °C, так и на 270 °C.

Из полученных данных делаем выводы о том, что температура выдержки играет важную роль как на образование фаз, так и на их рост. Не менее важную роль играет время выдержки, так при большей выдержке фазы больше.

При помощи дифрактометра Bruker D8 ADVANCE был проведен рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов взаимодействия порошков оловянистой бронзы с жидким галлием. На фазовый анализ были отправлены образцы №5 и №9, с температурой термообработки 270 °C и 140 °C. Образец №5 был выдержан в печи в течении 70 часов, образец №9 в течении 40 часов.

Рентгенограмма на рисунке 25, образца №5, подтверждает наличие промежуточной фазы Cu_9Ga_4 . Найденная на дифрактометре фаза Cu_3Ga не подтверждается элементным анализом.

Рентгеноструктурный фазовый анализ продуктов взаимодействия порошков оловянистой бронзы с жидким галлием (рис. 26), полученный при 140 °C, подтверждает наличие промежуточной фазы CuGa_2 , Cu_9Ga_4 .

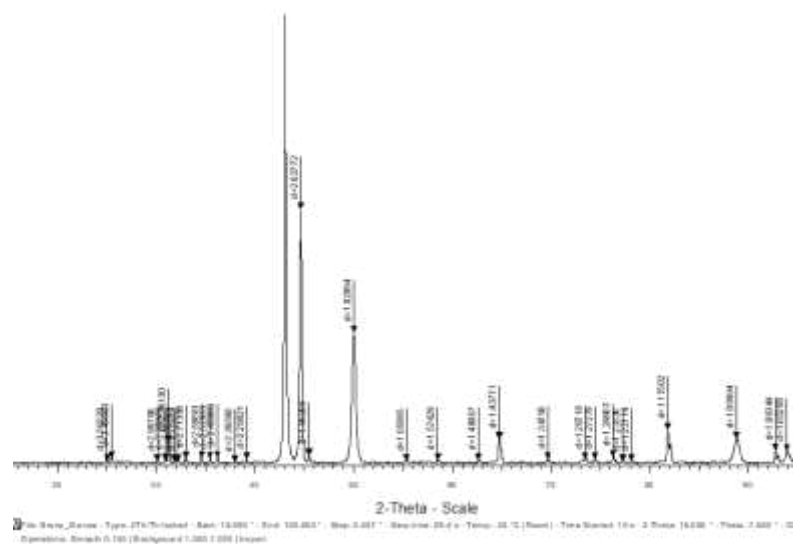


Рисунок 25 – РФА на образце, полученном при $t = 270 \text{ }^\circ\text{C}$)

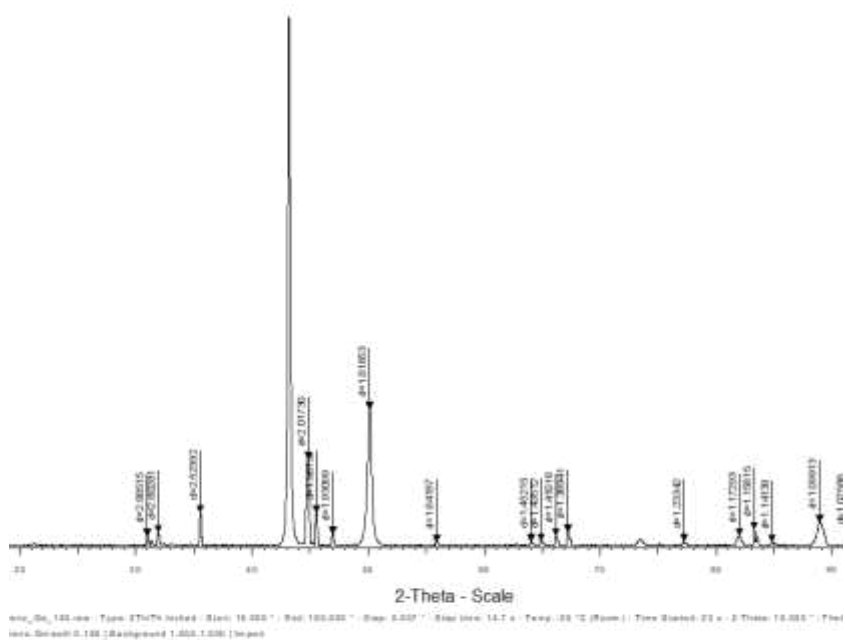


Рисунок 26 – РФА на образце, полученном при $t = 140 \text{ }^\circ\text{C}$

На основе общего анализа элементного и фазового состава можно сделать основные предположения, что атомы олова и атомы меди в этих фазах

взаимозаменяемы, в результате чего получается твердый раствор олова на базе химического соединения в найденных интерметаллидах.

Для определения температуры распая, был проведен следующий эксперимент. Образец № 5 (термообработка 270 °С, время выдержки 70 ч.), в который заранее была помещена медная проволока по центру, закреплялся на металлической штанге, и вся конструкция помещалась в печь. Повышая постепенно температуру на 20–30 °С каждые 5 минут, печь была разогрета до температуры 650 °С, было решено остановить эксперимент т. к. не было обнаружено признаков жидкой фазы. Температура разложения данной пасты-припоя, получилась свыше 650 °С.

3.4 Влияние дисперсности частиц оловянистой бронзы на скорость химической реакции

На скорость химических реакций при прочих равных условиях оказывают влияние химические свойства, т.е. природа реагирующих веществ.

Менее активные вещества будут иметь более высокий активационный барьер, и вступают в реакции медленнее, чем более активные вещества.

Более активные вещества имеют более низкую энергию активации, и значительно легче и чаще вступают в химические реакции.

При небольших значениях энергии активации (менее 40 кДж/моль) реакция проходит очень быстро и легко. Значительная часть столкновений между частицами заканчивается химическим превращением. Например, реакции ионного обмена происходят при обычных условиях очень быстро.

При высоких значениях энергии активации (более 120 кДж/моль) лишь незначительное число столкновений заканчивается химическим превращением. Скорость таких реакций пренебрежимо мала.

При средних значениях энергии активации (от 40 до 120 кДж/моль) скорость реакции будет средней. Такие реакции также идут при обычных условиях, но не очень быстро, так, что их можно наблюдать невооруженным

глазом. К таким реакциям относятся взаимодействие натрия с водой, взаимодействие железа с соляной кислотой и др.

Для гетерогенных реакций одним из способов увеличить число эффективных соударений является увеличение площади реакционной поверхности. Чем больше площадь поверхности контакта реагирующих фаз, тем больше скорость гетерогенной химической реакции. Порошковый цинк гораздо быстрее растворяется в кислоте, чем гранулированный цинк такой же массы [29].

Сравнения наблюдаемых нами скоростей образования фаз на частичках разной дисперсности, размерами 5–10 мкм и 400–500 мкм, показали одинаковые результаты, по толщине образовавшихся фаз, то есть их равенство.

3.5 Сравнение скорости роста новых фаз между системами медь-галлий и оловянистая бронза-галлий

Экспериментальным путем были сопоставлены рост интерметаллидного слоя на бронзовой частичке и рост слоя на медной частичке.

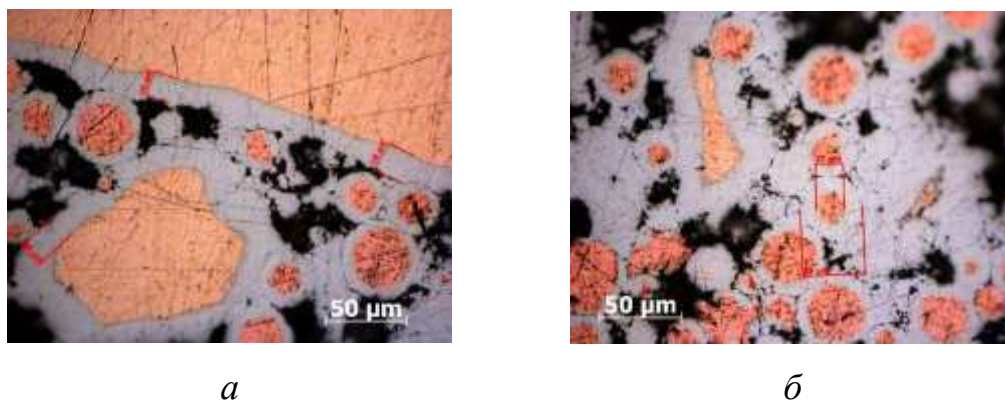


Рисунок 27 – Микроструктуры образцов, температура термообработки 270 °С, время выдержки 10 часов, состав: 40 %Cu, 30 %Ga, по 15% оловянистой бронзы крупной и мелкой дисперсности;

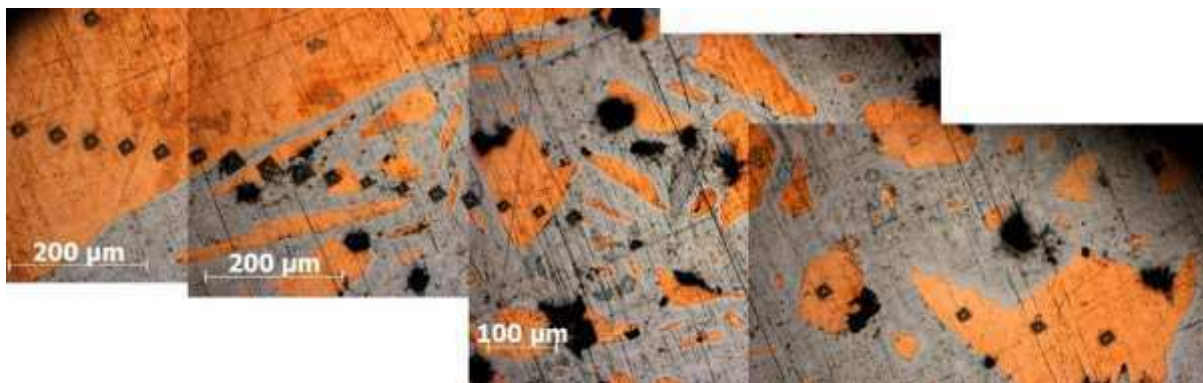
Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что реакция на оловянистой бронзе заметно больше, чем на меди. На рисунке 27(a) видно, что образовался слой по обойме размером 18 мкм.

Так же видно, что в образце с медным порошком реакция на бронзовых частичках протекает быстрее, чем на медных. На медных частичках образованный слой составляет до 10 мкм, в том же образце на бронзовых частичках образуется слой от 16 до 19 мкм.

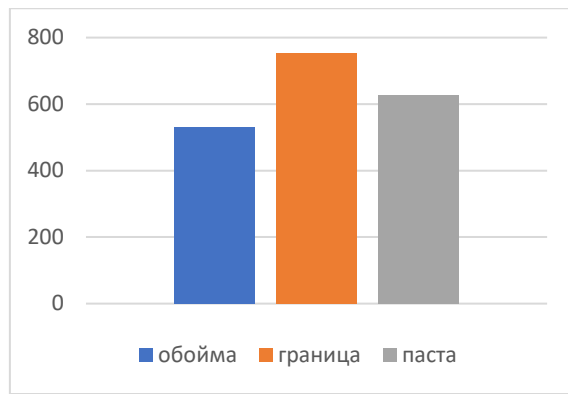
Из полученных данных можно сделать заключение, что реакция в системе оловянистая бронза–Ga протекает быстрее почти в 2 раза, чем в системе медь–Ga.

3.6 Микротвердость фазовых и структурных составляющих

На рисунках 28, 29 и 30 изображены диаграммы распределения данных по микротвердости на границах раздела от материала обоймы к пасте-припою, полученных при температурах 140, 200 и 270 °С.



a

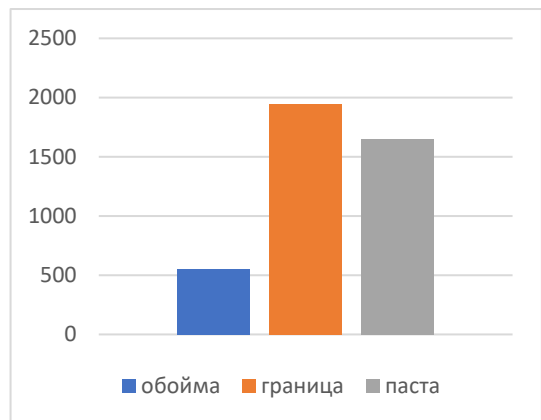


б

Рисунок 28 – Изображение отпечатков индентора на образце полученном при 140 °С и выдержке 10 часов (*а*) и распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (*б*)

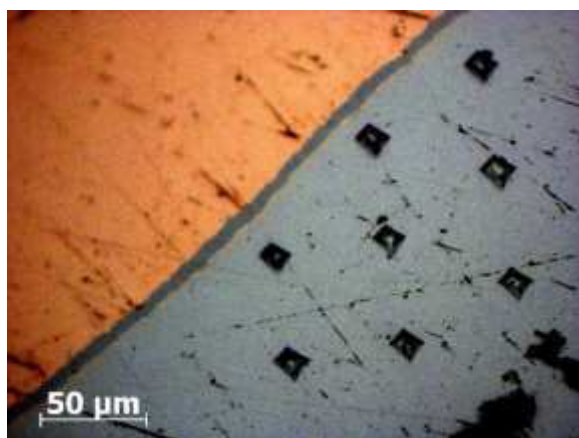


а

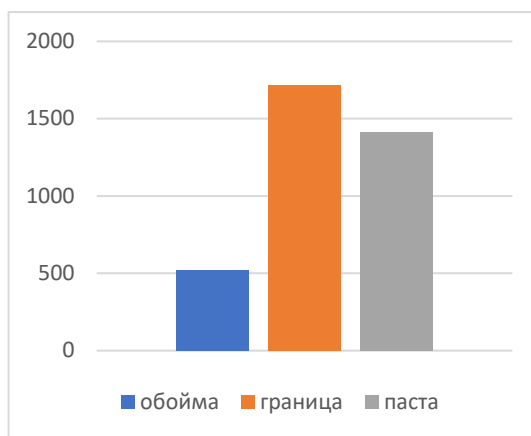


б

Рисунок 29 – Изображение отпечатков индентора на образце полученном при 200 °С и выдержке 80 часов (*а*) и распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (*б*)



a



б

Рисунок 30 – Изображение отпечатков индентора на образце полученном при 270 °С и выдержке 80 часов (*a*) и распределение значений микротвердости на границе раздела фаз (*б*)

Для всех образцов значения микротвердости образовавшихся интерметаллических фаз выше значений, чем на исходном материале. Микротвердость меняется скачкообразно. Данные по микротвердости структурных составляющих косвенно подтверждают правильность определения образовавшихся фаз.

3.7 Технологические рекомендации параметров диффузионно-твердеющих паст-припоев оловянистая бронза–Ga

Технологичной является паста, которая обеспечивает удовлетворительное смачивание и нанесение на паяемые поверхности. Свойства диффузионно-твердеющих паст-припоев зависят от температурного режима, времени выдержки, дисперсности частиц и состава взаимодействующих компонентов.

Экспериментальным путем было установлено, что для технологичности (сметанообразного состояния) пасты оптимальная доля наполнителя (частиц оловянистой бронзы) составляет около 50 % (по массе) при размере частичек бронзы до 25–30 мкм. При увеличении процентного содержания оловянистой бронзы, паста не технологична, возникают трудности смешивания в связи с

недостатком галлия, а также велика доля пор после затвердевания. При увеличении содержания легкоплавкой составляющей увеличивается толщина и объем интерметаллидных фаз, твердость и время затвердевания пасты.

Так же, исходя из результатов исследования, можно сделать вывод, что для обеспечения сокращения времени затвердевания предлагаемых нами паст-припоев с наполнителем из однофазной бронзы при одинаковой доле жидкой фазы целесообразно уменьшать размер частичек наполнителя до 10–30 мкм. При увеличении размера частиц наполнителя неизбежно растет пористость и время затвердевания паст.

4 Расчет параметров реакционной диффузии в системе однофазная бронза–галлий

Кинетика роста новых фаз при реакционной диффузии была подробно изучена В. З. Бугаковым [12]. 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:

$$2p_{140^\circ\text{C}} = \frac{y^2}{\tau} = \frac{(196 \cdot 10^{-6})^2}{36000} = 5.4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$2p_{270^\circ\text{C}} = \frac{y^2}{\tau} = \frac{(4096 \cdot 10^{-6})^2}{36000} = 1.13 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$$

Также для всех исследованных автором систем [14], 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 [12].

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

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

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

Получается система двух уравнений с двумя неизвестными.

Из таблицы 3 берем условный коэффициент реакционной диффузии для двух температур $140 \text{ }^\circ\text{C}$ и $270 \text{ }^\circ\text{C}$. Тогда:

$$D_{140 \text{ }^\circ\text{C}} = 5,4 \cdot 10^{-15};$$

$$\lg D_{140 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,73 - 15 = -14,27. \quad (4.4)$$

$$D_{270 \text{ }^\circ\text{C}} = 1,13 \cdot 10^{-13};$$

$$\lg D_{270 \text{ }^\circ\text{C}} = 0,05 - 13 = -12,95. \quad (4.5)$$

Подставляем полученные данные в уравнение 4.3 а:

$$a) -14,27 = \lg D_0 - \frac{Q}{2,3 \cdot 2 \cdot 413} = \lg D_0 - \frac{Q}{1899,8}; \quad (4,6)$$

$$б) -12,95 = \lg D_0 - \frac{Q}{2,3 \cdot 2 \cdot 543} = \lg D_0 - \frac{Q}{2497}.$$

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

$$-14,27 = -12,95 + \frac{Q}{1899,8} - \frac{Q}{2497,8};$$

$$1,32 = Q(0,00053 - 0,0004);$$

$$Q = 10154 \left(\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right).$$

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

$$-14,27 = \ln D_0 - \frac{10154}{1899,8};$$

$$\ln D_0 = -14,27 + 5,34 = -8,93;$$

$$D_0 = 10^{-8,93} = 1,2 \cdot 10^{-9} \left(\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right).$$

Таблица 7 – Результаты расчетов параметров реактивной диффузии в системе оловянистая бронза–Ga (100–270 °С)

Исследуемая система	Значение коэффициента реактивной диффузии D , [м ² /с]	Энергия активации Q , [кал/моль]	D_0 , [м ² /с]
(Cu–Sn–P)–Ga (140 °С)	$5,4 \cdot 10^{-14}$	18230	$1,2 \cdot 10^{-9}$
(Cu–Sn–P)–Ga (270 °С)	$1,3 \cdot 10^{-11}$		

Таким образом, экспериментальные исследования показали относительно высокие скорости образования промежуточных фаз при взаимодействии оловянистой бронзы с жидким галлием. При этом образуются новые фазы с температурой плавления свыше 650 °С.

Заключение

Проведены исследования взаимодействия однофазной оловянистой бронзы 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 650 °С.

Определены кинетические параметры взаимодействия однофазной оловянистой бронзы и жидкого галлия при температурах до 270 °С.

В ходе исследований было установлено, что рост интерметаллидов подчиняется параболическому закону, где y – толщина слоя новых фаз, τ – время контакта, $2p$ – параметр параболы (характеризует скорость роста, условный коэффициент реакционной диффузии).

В зависимости от температуры взаимодействия определены продукты реакционной диффузии. При взаимодействии оловянистой бронзы с жидким галлием при температуре 140 °С основными фазами Cu_9Ga_4 и CuGa_2 , 200 °С и 270 °С образуется промежуточная фаза Cu_9Ga_4 , кроме того, присутствует фаза CuGa_2 и Cu_3Sn .

Рассчитаны параметры реактивной диффузии (D_0 , Q) при контакте однофазной оловянистой бронзы и галлия в интервале температур 30–430 °С.

Наши расчеты для реальных композитов оловянистая бронза–галлий, доказывают, что для затвердевания пасты требуется около 10–12 часов при соотношении галлия и бронзы 50 %. Для композиции медь–галлий в 2 раза больше, по скорости протекания реакций система оловянистая бронза–галлий соответственно в 2 раза быстрее. Рекомендуемое нами время в полтора–два раза выше расчетного.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Tool-Lend.ru. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://tool-land.ru/payka-metallov.php>.
- 2 StudRef. [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://studref.com/653338/tehnika/payka_metallov.
- 3 ЭлектроТехИнфо. [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://eti.su/articles/over/over_1658.html.
- 4 Про сварку [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.prosvarky.ru/brazing/solders/80.html>.
- 5 Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой. [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://research.sfu-kras.ru/sites/research.sfu-kras.ru/files/kazakov_vs.pdf
- 6 Изучение продуктов механохимического синтеза во взаимодействующих и несмешиваемых металлах/Т. Ф. Григорьева, д-р хим. наук; Т. А. Удалова; С. В. Восмериков; Н. З. Ляхов – Новосибирск: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2012 – 104 с.
- 7 Справочник химика. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://www.chem21.info/info/218898/>.
- 8 Взаимная диффузия в двойных системах: учебнометодическое пособие / А. А. Попов, С. В. Гриб; – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. – 23 с.
- 9 Диффузия.: учебно-методическое пособие по курсу Общая физика / П. В. Попов. – М.: МФТИ, 2016. – 94 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 Лобанов, М. Л. Методы определения коэффициентов диффузии: учебное пособие / М. Л. Лобанов, М. А. Зорина; – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2017. – 100 с.

12 Бугаков, В. З. Диффузия в металлах и сплавах / В. З. Бугаков. –М.: Гостехиздат, 1949. – 206 с.

13 Френкель Я. И., Сергеев М. И. О взаимной диффузии металлов через интерметаллические соединения. ЗЯЭТФ, 1939, т.9, вып.2, с.189-198.

14 Фор-Вент. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.forvent.ru/AuxView.aspx?ID=1290>.

15 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.

16 Студопедия. [Электронный ресурс] // Режим доступа: https://studopedia.ru/3_177639_gallievie-pripoi-s-temperaturoy-plavleniya--s-ispolzuyut-dlya-pauki-magniya-i-splavov.html.

17 Двусторонний рост Cu_9Ga_4 -фазы в ходе реакций на границе между медной основой и Sn–Ag–Cu–Ga-припоями / Вэньдзин Вана, Гуй Мин Чень, Цзиньшуй Чень, Льюкуй Гон, Хан Ван / Инженерно-технический научно-исследовательский институт, Цзянсийский университет науки и технологии, Ганьчжоу, пров. – Цзянси, Китай, 2019. – С. 492–496.

18 Диаграмм состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х т. / Под общ.ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997, т. 2. – 1024с

19 Subramanian P. R., Laughlin D. E. Binary Alloy Phase Diagrams 2nd edition. – ASM International, Materials Park, 1992, 2, p. 1410–1412.

20 Состав и равновесные характеристики расплавов Cu–Ga. / Т. В. Куликова, А. В. Майорова, В. А. Быков, Н. И. Ильиных, А. Б. Шубин, К. Ю. Шуняев. / Институт металлургии УрО РАН. – Екатеринбург, 2010. – С. 62–63.

21 Упорядоченная структура Mg_3Cd . [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://fccland.ru/metallovedenie-magniya/7690-uporyadochennaya-struktura-mg3cd.html>.

22 Двойные диаграммы состояния сплавов на основе меди. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://www.iznedr.ru/books/item/f00/s00/z0000033/st004.shtml>.

23 Диаграмма состояния медь–олово. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://delta-grup.ru/bibliot/31/163.htm>.

24 Муфельные печи лабораторные. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://miroborudovaniya.ru/>.

25 Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7001F. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://mipt.ru/about/departments/ckpn/rem-jsm-7001f.php>.

26 Рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <http://ccu.kirensky.ru/info/6/>.

27 Микротвердомер ПМТ–3. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://asma.com.ua/files/208/1511702478pmt-3-to.pdf>.

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

29 Химическая кинетика. Скорость химических реакций. [Электронный ресурс] // Режим доступа: <https://chemege.ru/kinetika/>.

30 Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр // Государственное Издательство физико-математической литературы; – Москва, 1960. – 536 с.

31 Бекман, И. Н. Математика диффузии: Учебное пособие / И. Н. Бекман – Москва : Издательство «ОнтоПринт», 2016. – 400 с

32 Арзамасов, Б. Н. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

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


УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В. И. Темных
« 29 » июня 2021 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление: 22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Исследование взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием

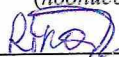
Научный руководитель



(подпись, дата)

В. И. Темных


Выпускница



(подпись, дата)

А. В. Смирнова

Нормоконтролер


25.06.21 

(подпись, дата)

Л. А. Свечникова

Красноярск 2021

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

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

В. И. Темных
« 21. » июня 2021 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студент: Смирнова Арина Вячеславовна.

Группа МТ17-01Б. Направление (специальность):

22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Тема выпускной квалификационной работы:

Исследование взаимодействия оловянистой бронзы с жидким галлием.

Утверждена приказом по университету № 307/с от 15.01.2021 г.

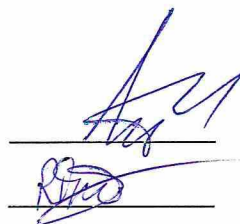
Руководитель ВКР: В. И. Темных, канд. техн. наук, заведующий кафедрой МиТОМ.

Исходные данные: порошки оловянистой бронзы разной дисперсности, галлий полупроводниковой чистоты, температурный интервал взаимодействия 140–270 °С, определить технологические параметры затвердевания паст-припоев оловянистой бронзы–галлий в заданном интервале температур.

Перечень разделов ВКР: Анализ литературных данных. Методика исследований. Экспериментальные исследования кинетики фазообразования и их анализ. Расчет параметров реактивной диффузии. Заключение, основные выводы по результатам исследований.

Руководитель ВКР

Задание принял к исполнению



В. И. Темных

А. В. Смирнова

«25» января 2021 г.