

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

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

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

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

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

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

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

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной
университет, 2019

**ЛЕГКОПЛАВКИЕ НЕТОКСИЧНЫЕ СПЛАВЫ – МАТРИЦЫ
КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВОВ ДЛЯ НЕРАЗЪЕМНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко

ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения

Российской академии наук»

620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.654

Аннотация: Рассмотрен ряд диффузионно-твердеющих композиционных припоев для бесфлюсового соединения разнородных материалов. Проверены возможности изменения коэффициента термического расширения соединительных паяных швов. Показана технологичность использования паст припоев различного состава с рекомендациями по соединению разнородных материалов. Соединение разнородных материалов композиционными сплавами путем нанесения паст при комнатной температуре и последующей низкотемпературной обработке (<180 °С) с получением вакуумплотных и прочных соединений находит широкое применение в новой технике (гироскопы, оптические квантовые генераторы, солнечные батареи, электронные системы и др.). Введение в состав композита гетеродисмических соединений позволяет получить соединительный шов обладающий промежуточным значением коэффициента термического расширения между соединяемыми деталями. Механохимическая активация, обеспечивая генерацию неравновесных структур дефектов, позволяет резко повысить реакционную способность и синтезировать новые фазы с высокой химической активностью. Создан нетоксичный пломбировочный материал, имеющий удобное время технологичности и превышающий механические показатели токсичных амальгам, «металлодент»/серебряная амальгама: предел прочности на сжатие через 1 час 160/110 МПа; микротвердость через 24 часа 2000/1200 МПа. Затвердевание композиций на основе матрицы из галлиевых сплавов с порошками меди или меди с оловом, цинком, серебром, индием, висмутом и др. происходит в основном с образованием среднетемпературных (450–550 °С) соединений.

Ключевые слова: галлий, диффузионно-твердеющий припой, бесфлюсовая пайка, порошок, сплав.

1. Введение

Недостатком известных припоев для бесфлюсового соединения/пайки, содержащих сплавы серебра, цинка, кадмия, галлия, индия, олова, свинца, висмута, являются: распайка сочленения при температуре паяния; отсутствие возможности регулирования коэффициента термического расширения (КТР) паяного шва и для большинства составов припоев – значительная коррозия. Введение некоторых мелкодисперсных, особенно микро- и наноразмерных порошков металлов, сплавов, химических соединений сопровождается значительным повышением температур распая легкоплавких припоев, а добавки в такие сплавы специальных наполнителей позволяет регулировать КТР в широких пределах вплоть до

нулевых значений. Это обеспечивает большую надежность эксплуатации соединяемых частей изделия при меняющихся температурах. Легкоплавкие сплавы по своей классификации обычно подразделяются по основному компоненту (особенно это относится к припоям). Называют их соответственно: галлиевыми, индиевыми, галлий-индиевыми, оловянными, свинцовыми, оловянно-свинцовыми, висмутовыми, кадмиевыми и т.д. припоями, многокомпонентные сплавы с низкими температурами плавления используются для создания гидрозатворов в реакторах и электроконтактах [1, 2].

Висмутовые и галлиевые сплавы часто наследуют от основного компонента необычное изменение объема при затвердевании и термическом сжатии. Линейное расширение тройного эвтектического сплава висмут-олово-свинец составляет 0,8% и уменьшается при изменении составных частей сплава. Добавка индия позволяет получить четырех-компонентный сплав с температурой плавления 57,8°C с контролируемой усадкой затвердевания 1,35%. При сопоставлении висмутового сплава 58% *Bi* + 42% *Sn* (температура плавления $T_m = 138^\circ\text{C}$) с пятикомпонентным *Bi-Pb-In-Sn-Cd* ($T_m = 47^\circ\text{C}$) обнаружено, что они обладают низким давлением пара, близкими значениями электросопротивления, хорошей теплопроводностью и высокой жидкотекучестью. Изменение объема для них при кристаллизации слитка +0,77% и -1,4%, плотность при 20°C равна 8,7 и 8,9 г/см³, твердость НВ 22 и 12 кг/мм², соответственно. Такие составы используются в аттенюаторах для герметизации оптических волокон [3]. Точные размеры литья можно подобрать из двойных висмутовых сплавов: с оловом (состава 50:50) и свинцом (состава 70:30), в которых изменение объема не происходит.

Припой на основе олова, например, такие как *Sn-3,0Ag-0,5Cu-1,0Ga/1,5Ga* масс.% [4-10] достаточно прочны, коррозионностойкие, хорошо смачивают многие металлы и сплавы и нетоксичны, но чистое олово обладает свойством аллотропического превращения при низких температурах («оловянная чума»). Припой состава, масс. %: *Sn-53÷55; Pb-27÷25; In-20±2* плавится в интервале 135–146°C. Цинк снижает температуру плавления олова с 232°C до 199°C; при эвтектическом составе (9%); такой состав применим для пайки алюминия, но лучше использовать припой с содержанием, масс. %: *Pb-68,4÷70; Bi-17,2÷10,6; Sn-4,8÷9,8; In-4,8; Ag-2,9; Sb-1,9*. Коррозионная стойкость оловянного припоя возрастает при введении серебра, сурьмы, меди. Большое содержание сурьмы в припое ухудшает смачивание поверхности. Припой с содержанием олова 30–60% нашли наибольшее

применение, особенно в электронике [11]. Для пайки феррита рекомендуются припои на основе свинца, содержащие до 10% олова, 5% цинка, 1,5% германия и 0,5% меди. Трудно-паяемые материалы можно сочленять с использованием сплавов содержащих *Pb, Sn, Cd, Zn, Sb, Bi* и плавящихся при температурах от 70°C до 180°C. Для снижения температуры пайки и повышения смачивающей способности в состав вводят кадмий, свинец, индий, олово, цинк, галлий. Эвтектические сплавы существуют в бинарных сплавах висмута с кадмием (40%) 146°C, оловом (43%) 139°C, свинцом (43,5%) 125,5°C, индием (33,7%) 72,1°C, а с цинком и галлием висмут имеет широкие области расслаивания с эвтектическими температурами по диаграмме состояния со стороны висмута 254,5°C (при 2,7%) и 225°C (при 11%), соответственно [12, 13]. Низкая пластичность и прочность висмута, склонность к трещинообразованию при затвердевании не позволяют его использовать в качестве припоя. Для улучшения смачиваемости при пайке висмутовыми припоями изделия облуживают, оцинковывают или покрывают медью гальваническим методом.

Кадмиевые припои состоят из двух или многокомпонентных сплавов с оловом, свинцом, индием, цинком, серебром, а также с другими добавками. Эти припои используют для пайки алюминия. Например, состав, масс. %: *Zn* – 79,7; *Cd* – 16,7; *Sb* – 2,6; *Sn* – 1,0 и для лучшего смачивания вводят *Zn* ~ 0,2–1,0. Температура полного расплавления кадмиевого припоя состава 3,8% цинка и 38,5% свинца равна 150°C. Мягкий припой с повышенным содержанием кадмия с составом: *Pb* 25%, *Sn* 40%, *In* 20% плавится при 100–110°C. Кадмиевые припои имеют хорошие механические свойства при пониженных температурах, коррозионностойкие, но он высоко токсичен и применение ограничено. Галлий и ртуть из-за своей высокой токсичности в припоях практически не используются. Легкоплавкие сплавы на основе рассеянных металлов: галлия и индия с добавками других металлов, являются наиболее подходящими для композитных составов, затвердевающих при низкотемпературной обработке и обладающие повышенными температурами расплавления [14, 15]. Такие низкотемпературные соединения особенно важны для малых вакуумных камер, в которых объемная дегазация при температуре не выше 120°C не будет подвергать геттерную пленку неприемлемо большим газовым нагрузкам еще на стадии производства, т.е. задолго до начала эксплуатации [16].

2. Экспериментальная часть

Основные требования к матрице композита: температура плавления

сплава не выше $40-50^{\circ}\text{C}$, хорошая смачивающая способность поверхностей соединяемых материалов и материала порошка-наполнителя; компоненты сплава должны образовывать с порошком-наполнителем при затвердевании высокотемпературные интерметаллические соединения и твердые растворы. Наряду с составами на основе галлия, твердеющими при термообработке и имеющими ограничения для соединений с алюминиевыми сплавами, а так же в случаях образования низкотемпературной Θ -фазы с медью (плавится при 154°C) и др., нашли применение многокомпонентные легкоплавкие сплавы составов:

- 1) $\text{Bi}-38,4 \div 42,4; \text{Pb}-19 \div 21; \text{In}-18,9 \div 20,9; \text{Sn}-10,1 \div 12,1; \text{Cd}-5,3 \div 6,3; \text{Ga}-2,3 \div 3,3$ с температурой плавления $39,7-40,5^{\circ}\text{C}$;
- 2) $\text{Bi}-38 \div 46; \text{Sn}-13,5 \div 15; \text{In}-24 \div 27; \text{Pb}-15,5 \div 17,5; \text{Ga}-1,0 \div 2,5$ с температурой плавления $46,5-48,5^{\circ}\text{C}$;
- 3) $\text{In}-39,7 \div 47,5; \text{Bi}-22,8 \div 27,5; \text{Sn}-16,7 \div 20,2; \text{Cd}-2,6 \div 3,1$ с добавлением металла из группы Ln (например, Ce) с температурами плавления $48,0-50,0^{\circ}\text{C}$ [14].

Для приготовления композита/припоя предварительно получают сплав, в состав которого, например, входят $\text{In} + \text{Sn} + \text{Bi} + \text{Cd}$. Эти металлы сплавляют при температуре $200-300^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре в течение 4 часов. После охлаждения до $55 \pm 10^{\circ}\text{C}$ в него вводят порошок сплава двух металлов из подгрупп: меди, хрома, галлия, германия, железа Периодической системы элементов, и тщательно перемешивают до получения пастообразной смеси. Сплав с затвердеванием $\sim 40^{\circ}\text{C}$ использовался самостоятельно в медицине [17], а как компоненты композитов легкоплавкие сплавы обладают хорошей смачивающей способностью с трудно-смачиваемыми металлами (титан), стеклоподобными и керамическими материалами (кварц, рубин, алунд). Краевые углы смачивания (методом растекания капли) сплавами 1 и 3 при 280°C равны (сплав состава 1 - числитель; сплав 3 - знаменатель): Рубин 96/80; кварц 101/83; ситалл 103/79; титан 92/77; алюминий 91/75; медь 70/65. Поверхности материалов обезжиривали этиловым спиртом, а металлы перед этим подвергали механической обработке и шлифовки. Использование химических методов позволяет улучшить адгезию композита к паяемым металлическим и неметаллическим материалам. При напылении на керамическую поверхность лучшие результаты были получены с хромом. Электрохимический способ нанесения слоев галлия и меди на соединяемые пластины (см. рис. 1) из полупроводниковых (кремний, германий) материалов тоже дает удовлетворительные результаты. Оптимальными условиями осаждения меди из сернокислого раствора и галлия из щелочного или сернокислого раствора являются

плотности катодного тока 2–6 А/дм² с созданием массового соотношения на подложке – 50–65% меди и остальное галлий [18]. Прочность на отрыв образцов кремния (*Si/Si*) составляла 4,17 кгс/см² и кремния от стали (*Si/сталь*) – 8,0 кгс/см². Для образца германия (*Ge/сталь*) значения несколько ниже (3,9 кгс/см²).

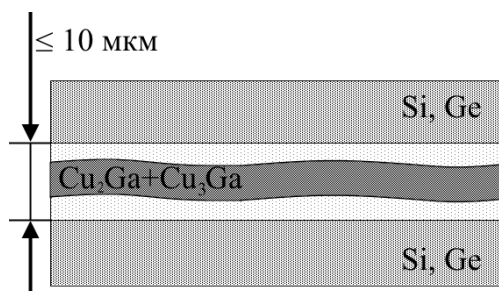


Рис. 1. Применение диффузионно-твердеющего припоя – соединение пластин (*Si, Ge* и др.) с использованием электрохимического покрытия *Ga* и *Cu*.

Диффузионно-твердеющие припои ПорГИОМ-70-22,5-7,5 (ТУ 1723-001-04683390-2013), где Пор – порошок; Г – галлий; И – индий; О – олово; М – медь. Этот состав предназначен для соединения разнородных материалов, таких как стекло, керамика, ферриты, а также металлы (кремний, тантал, цирконий, германий между собой и другими материалами) используемые для создания контактов на полупроводниках, пьезо-элементах; крепления стержней из рубина, кварца, стекла в обоймах, для создания герметичных соединений разнородных материалов в электронных компонентах и изделиях СВЧ.

Состав композита: ГИО (*Ga+In+Sn*)– 35–45 масс.%; порошок медный (ПМСФ-40; ТУ 48-1318-02-84) или медно-оловянный (ПМОСФ-40; ТУ 48-1318-03-89) – 55–65 масс.%; наполнители – диоксид кремния (до 10%), диванадат меди (*Cu₂V₂O₇*; до 52% от массы жидкого сплава) и др. Удельное сопротивление без добавок наполнителя не более 20 Ом·мм²/м. Температура эксплуатации соединения до 500°С, а с диванадатом меди не выше 400°С. Коэффициент объемного термического расширения $(0,5 \div 20) \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$. Прочность на разрыв не менее 50 МПа. Жизнеспособность пасты после приготовления от 0,5 до 1,0 часа при температуре 15–25°С.

Использование соединения частей с сильно отличающимися КТР требует подбора его величины. Для сплава состава, масс. %: *Ga*–39,6; *Sn*–14,8; *Cu*–45,6 значение КТР равно $18,8 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$. Введение 7% *SiO₂* в состав композита снижает его значение до $15,2 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$, а в сплаве (с масс. %) *Ga*–35,9; *Sn*–14,7; *Ag*–3,4; *In*–1,0; *Cu*–40; *SiO₂*–5,0 значение КТР

составляет $-11,3 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$, что характерно для твердых тканей зуба [19]. Введение порошков металлических наполнителей с низким коэффициентом термическим расширением (цирконий, гафний, титан, вольфрам, молибден) в матрицу композита приводит близко к аддитивному снижению КТР. Использование диоксида кремния и приведенных металлов в качестве наполнителя для снижения термического расширения композитного шва для некоторых устройств (гироскопы, оптические квантовые генераторы, электронные системы) иногда является недостаточным в виду их эксплуатации в широком диапазоне рабочих температур и контакта с материалами с низким значением КТР. Значительные различия в коэффициентах расширения способствует разгерметизации устройств, создают повышенные напряжения ухудшающие работу приборов, смещают угловую настройку, изменяют показания пьезодатчиков и т.п.

На основе анализа закономерностей температурного расширения гетеродесмических соединений нами выявлены кристаллохимические критерии для реализации близкого к нулевому и даже отрицательному КТР. В частности, такими свойствами обладают диванадаты меди и цинка и твердые растворы на их основе. Структурные трансформации этих соединений обусловлены сжатием и разворотом ванадиево-кислородных диортогрупп, сопровождающиеся распрямлением зигзагообразных металл-кислородных цепочек при неизменных расстояниях между слоями, что является причиной аномального объемного расширения структуры [20, 21].

Многокомпонентные композиции с малым содержанием галлия имеют температуру распая $740 \pm 10^\circ\text{C}$, низкое содержание галлия позволяет успешно проводить соединение изделий, в том числе из алюминиевых сплавов, а также проводить термообработку при температурах менее 100°C . Эти составы композита для соединений других материалов показали удовлетворительные значения прочности сцепления с подложкой на отрыв (σ_B , МПа): X18H9T-керамика – 15; X18H9T-пористый бериллий – $12 \div 17$; медь-медь – $25 \div 35$; X18H9T-X18H9T – $13 \div 20$; титан-титан – $10 \div 15$; ковар-ковар $10 \div 15$; ситалл-кварц $4 \div 5$. Введение в состав кобальта – 5–15% позволяет существенно повысить механическую прочность σ_B на отрыв материала, МПа: X18H9T-X18H9T – $20 \div 25$; титан-титан – $15 \div 20$; ковар-ковар – $20 \div 25$; ситалл-кварц – $5 \div 8$.

Оптимальная температура затвердевания состава композита существенно повышает прочность на срез образца (σ_c , МПа). Значения, полученные при термообработке состава (масс. %: $\text{Cu}45 + \text{Bi}18,2 + \text{Pb}9,0 + \text{In}8,9 + \text{Sn}4,9 + \text{Cd}2,6 + \text{Gal},3 + \text{Co}10$ при 70°C и 120°C

равные 40 МПа и 48 МПа соответственно. Добавки в состав матрицы композита на основе $Bi + In + Sn + Pb + Cd + Ga$ порошков таких металлов как титан, никель, молибден, алюминий в количествах (масс.%): $2,5 \div 5,6; 3,1 \div 14,5; 4,7 \div 15,0; 0,9 \div 2,6$ соответственно, кроме некоторого увеличения прочности, позволяет существенно улучшить вакуумную плотность швов при температурах до 450°C . Добавки этих порошков, согласно металлографическим исследованиям, приводят к измельчению зерна и уменьшению пористости.

Использование механохимического синтеза [22] бинарных и тройных сплавов приводит к получению метастабильных фаз твердых порошков, причем в микро- и наноразмерной форме с высокой химической активностью к матрице. В результате получают материалы с хорошими адгезионными свойствами, высокой прочностью, износостойкостью, КТР близкому к твердой ткани зуба, время первичного затвердевания материала в полости рта – ~ 3 мин, приобретение 50% прочности – через 1 час и полное затвердевание – через 18 час, с достижением прочности на сжатие 380 МПа [14].

3. Заключение

Использование композитов на основе многокомпонентных жидких сплавов и различных микро- и наноразмерных наполнителей, взаимодействующих с матрицей, для соединений различных материалов значительно расширяет возможности традиционной пайки. Наряду с получением при умеренных температурах (до 120°C) соединительных швов, выдерживающих достаточно высокие (до 700°C) температуры эксплуатации, такие соединения позволяют подбирать требующиеся коэффициенты термического расширения и значительно упрощают технологию соединения разнородных (стекло, керамика, тугоплавкие металлы) материалов между собой, избежать непропаи, характерные при напайке больших пластин, герметизировать различные оптоволоконные вводы, герметизировать камеры приборов вакуумной оптоэлектроники и др. Применение композитов, особенно имеющие в составе наноразмерные составляющие, позволяет использовать термомодули при более высоких температурах, чем при пайке традиционными припоями, что повышает КПД электрического генератора. Замена герметиков и органических клеев для герметизации узлов оптоволоконных линий на композиционные составы имеет значительные преимущества еще и в том, что эти составы не стареют, не боятся интенсивного облучения и могут работать при повышенных температурах.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН

Библиографический список:

1. Справочник по пайке: справочное издание / Л.Л. Гржимальский, А.И. Губин, Р.Е. Есенберлин и др.; под ред. И.Е. Петрунина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1984. – 400 с.
2. Пайка материалов. Обеспечение техники безопасности и охраны труда: в 3 ч. / Сост.: Маркова И.Ю.; Центральный Институт повышения квалификации руководителей и специалистов промышленного комплекса РСФСР. – М., 1991. Ч. 1. – 30 с. Ч. 2. – 29 с. Ч. 3. – 30 с.
3. **US Patent №4695125, G02B 6/36; G02B 7/26.** Hermetic optical attenuator / Sinclair W.J., Kovats T.F.I., Straus J.; Northern Telecom Limited, Montreal, Canada. 22.09.1987. – 4 p.
4. **Zhang, Q.K.** Effects of *Ga* addition on microstructure and properties of *Sn–Ag–Cu* / *Cu* solder joints / Q.K. Zhang, W.M. Long, X.Q. Yu, et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 622. – P. 973-978.
5. **Chen, H.M.** Influence of gallium addition in *Sn–Ag–Cu* lead-free solder / H.M. Chen, C.J. Guo, J.P. Huang, H. Wang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – V. 26. – I. 7. – P. 5459-5464.
6. **Gain, A.K.** Interfacial microstructure, wettability and material properties of nickel (*Ni*) nanoparticle doped tin-bismuth-silver (*Sn–Bi–Ag*) solder on copper (*Cu*) substrate / A.K. Gain, L.C. Zhang. // Journal of Materials Science Materials in Electronics. – 2016. – V. 27. – I. 4. – P. 3982-3994.
7. **Ma, Z.L.** Effects of cobalt on the nucleation and grain refinement of *Sn–3Ag–0,5Cu* solders / Z.L. Ma, S.A. Belyakov, C.M. Gourlay // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 682. – P. 326-337.
8. **Nan, X.** Effect of *Pr* addition on properties of *Sn–0,5Ag–0,7Cu–0,5Ga* lead-free solder / X. Nan, S.Xue, P. Zhai, D. Luo // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45. – I. 10. – P. 5443-5448.
9. **Chen, H.M.** Growth kinetics of intermetallic compounds during interfacial reactions between *SnAgCuGa* lead-free solder and *Cu* substrate / H.M. Chen, G. Shang, W.Y. Hu, H. Wang // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2017. – V. 55. – I. 1-2. – P. 108-112.
10. **Вэньдзин, Ван** Двусторонний рост *Cu₃Ga₄* – фазы в ходе реакций на границе между медной основой и *Sn–Ag–Cu–Ga* – припоями / Ван Вэньдзин, Г.М. Чень, Ц. Чень, Л. Гон, Х. Ван // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120. – № 5. – С. 492-497.
11. **Алексеев, С.** Как совместить бессвинцовые компоненты с оловянно-свинцовыми припоями? / С. Алексеев // Электроника: Наука, технология, бизнес. – 2016. – № 3 (153). – С. 139-147.
12. **Самсонов, Г.В.** Висмутиды / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусалимова, В.Б. Черногоренко. – Киев: Наукова думка, 1977. – 184 с.
13. **Яценко, С.П.** Галлий. Взаимодействие с металлами / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
14. **Яценко, С.П.** Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов / С.П. Яценко, В.Г. Хаяк. - Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.

15. **Яценко, С.П.** Легкоплавкие сплавы и их компоненты / С.П. Яценко // *Металлы Евразии*. – 2006. – № 2. – С. 63-65.
16. **Chuntonov, K.A.** Getter films for small vacuum chambers / K.A. Chuntonov, S.P. Yatsenko // *Recent Patents on Materials Science*. – 2013. – V. 6. – I. 1. – P. 29-39.
17. Новые материалы для медицины / отв. ред. М.Г. Зуев, Л.П. Ларионов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 155 с.
18. **Яценко, С.П.** Способ бесфлюсовой пайки разнородных материалов / С.П. Яценко, В.М. Скачков // *Журнал прикладной химии*. – 2011. – Т. 84. – Вып.11. – С. 1917-1919.
19. **Яценко, С.П.** Диффузионно-твердеющие металлические композиции на основе легкоплавких сплавов и порошков металлов / С.П. Яценко, А.Н. Сабирзянов // *Вестник Курганского государственного университета. Серия: Технические науки*. – 2006. – Вып. 2. – Ч. 1. – С. 173-174.
20. **Яценко, С.П.** Диффузионно твердеющие припои на основе галлия и меди: синтез, свойства, применение / С.П. Яценко, В.М. Скачков, Т.И. Красненко, Л.А. Пасечник // *Цветные металлы*. – 2014. – № 3. – С. 59-63.
21. **Ротермель, М.В.** Термоактивные преобразования стабильных и метастабильных модификаций пированадата меди(II) / М.В. Ротермель, Т.И. Красненко, С.А. Петрова, Р.Г. Захаров // *Журнал неорганической химии*. – 2009. – Т. 54. – № 1. – С. 24-28.
22. **Григорьева, Т.Ф.** Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барикова, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.

References:

1. Soldering Reference: Reference Edition / L.L. Grzhimal'skij, A.I. Gubin, R.E. Esenberlin et al.; pod red. I.E. Petrunina. – 2-e izd., pererab. i dop. – M.: Mashinostroenie, 1984. – 400 p. (In Russian).
2. Soldering materials. Ensuring safety and labor protection: in 3 parts / Sost.: Markova I.Yu.; Tsentral'nyj Institut povysheniya kvalifikatsii rukovoditelej i spetsialistov promyshlennogo kompleksa RSFSR. – M., 1991. Ch. 1. – 30 p. Ch. 2. – 29 p. Ch. 3. – 30 p. (In Russian).
3. **US Patent №4695125, G02B 6/36; G02B 7/26.** Hermetic optical attenuator / Sinclair W.J., Kovats T.F.I., Straus J.; Northern Telecom Limited, Montreal, Canada. 22.09.1987. – 4 p.
4. **Zhang, Q.K.** Effects of *Ga* addition on microstructure and properties of *Sn–Ag–Cu/Cu* solder joints / Q.K. Zhang, W.M. Long, X.Q. Yu, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 622. – P. 973-978.
5. **Chen, H.M.** Influence of gallium addition in *Sn–Ag–Cu* lead-free solder / H.M. Chen, C.J. Guo, J.P. Huang, H. Wang // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – V. 26. – I. 7. – P. 5459-5464.
6. **Gain, A.K.** Interfacial microstructure, wettability and material properties of nickel (*Ni*) nanoparticle doped tin-bismuth-silver (*Sn–Bi–Ag*) solder on copper (*Cu*) substrate / A.K. Gain, L.C. Zhang. // *Journal of Materials Science Materials in Electronics*. – 2016. – V. 27. – I. 4. – P. 3982-3994.
7. **Ma, Z.L.** Effects of cobalt on the nucleation and grain refinement of *Sn–3Ag–0,5Cu* solders / Z.L. Ma, S.A. Belyakov, C.M. Gourlay // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 682. – P. 326-337.
8. **Nan, X.** Effect of *Pr* addition on properties of *Sn–0,5Ag–0,7Cu–0,5Ga* lead-free solder / X. Nan, S.Xue, P. Zhai, D. Luo // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – V. 45. – I. 10. – P. 5443–5448.

9. **Chen, H.M.** Growth kinetics of intermetallic compounds during interfacial reactions between *SnAgCuGa* lead-free solder and *Cu* substrate / H.M. Chen, G. Shang, W.Y. Hu, H. Wang // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2017. – V. 55. – I. 1-2. – P. 108-112.
10. **Wang, W.** Two-side growth of the *Cu₉Ga₄*–phase during the interfacial reactions between *Sn–Ag–Cu–Ga*–solders and copper substrates / W. Wang, H.M. Chen, J. Chen, L. Gong, H. Wang // Physics of Metals and Metallography. – 2019. – V. 120. – I. 5. – P. 454-458.
11. **Alekseev, S.** How to combine lead-free components with tin-lead solders? / S. Alekseev // Elektronika: Nauka, tekhnologiya, biznes. – 2016. – № 3 (153). – P. 139-147. (In Russian).
12. **Samsonov, G.V.** Bismuthids / G.V. Samsonov, M.N. Abdusalyamova, V.B. Chernogorenko. – Kiev: Naukova dumka, 1977. – 184 p. (In Russian).
13. **Yatsenko, S.P.** Gallium. Interaction with metals / S.P. Yatsenko. – M.: Nauka, 1974. – 220 p. (In Russian).
14. **Yatsenko, S.P.** Composite solders based on fusible alloys / S.P. Yatsenko, V.G. Hayak. – Ekaterinburg: UrO RAN, 1997. – 186 p. (In Russian).
15. **Yatsenko, S.P.** Fusible alloys and their components / S.P. Yatsenko // Eurasian Metals. – 2006. – № 2. – P. 63-65. (In Russian).
16. **Chuntonov, K.A.** Getter films for small vacuum chambers / K.A. Chuntonov, S.P. Yatsenko // Recent Patents on Materials Science. – 2013. – V. 6. – I. 1. – P. 29-39.
17. New materials for medicine / otv. red. M.G. Zuev, L.P. Larionov. – Ekaterinburg: UrO RAN, 2006. – 155 p. (In Russian).
18. **Yatsenko, S.P.** Method of fluxless soldering of dissimilar materials / S.P. Yatsenko, V.M. Skachkov // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2011. - V. 84. - I. 11. - P. 2002-2004.
19. **Yatsenko, S.P.** Diffusion-hardening metal compositions based on fusible alloys and metal powders / S.P. Yatsenko, A.N. Sabirzyanov // Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki. – 2006. – Vyp. 2. – Ch. 1. – P. 173-174. (In Russian).
20. **Yatsenko, S.P.** Diffusion hardening solders based on gallium and copper: synthesis, properties, application / S.P. Yatsenko, V.M. Skachkov, T.I. Krasnenko, L.A. Pasechnik // Tsvetnye metally. – 2014. – № 3. – P. 59-63. (In Russian).
21. **Rotermel', M.V.** Thermally activated transformations in stable and metastable copper(II) pyrovanadate polymorphs / M.V. Rotermel', T.I. Krasnenko, S.A. Petrova, R.G. Zakharov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V. 54. – № 1. – P. 22-26.
22. **Grigor'eva, T.F.** Mechanochemical synthesis in metal systems / T.F. Grigor'eva, A.P. Barikova, N.Z. Lyakhov. – Novosibirsk: Parallel', 2008. – 311 p. (In Russian).

Original paper

**LOW-MELTING NON-TOXIC ALLOYS AS MATRICES OF COMPOSITE COMPOUNDS
FOR PERMANENT CONNECTION OF HETEROGENEOUS MATERIALS**

V.M. Skachkov, L.A. Pasechnik, S.P. Yatsenko

The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.654

Abstract: A number of diffusion-hardening composite solders for flux-free connection of heterogeneous materials are considered. The possibilities of changing the thermal expansion coefficient of connecting soldering joints are checked. The manufacturability of using solder pastes of different composition is shown and recommendations for connecting of heterogeneous materials are given. Joining of heterogeneous materials with the use of composite alloys by applying pastes at room

temperature and subsequent low-temperature treatment ($<180^{\circ}\text{C}$) with the production of vacuum-tight and durable joints finds wide application in new equipment (gyroscopes, optical quantum generators, solar panels, electronic systems, etc.). The introduction of heterodesmic compounds into the composition of composite materials allows one to obtain a connecting seam with a thermal expansion coefficient value, which is intermediate between the connected parts. Mechanochemical activation, ensuring the generation of non-equilibrium defect structures, makes it possible to dramatically improve the reactivity and synthesize new phases with a high chemical activity. A non-toxic tooth filling material has been created, which has a convenient manufacturability period and mechanical properties exceeding those of toxic amalgams, «metalloid»/silver amalgam: compression strength after 1 h 160/110 MPa; microhardness after 24 h 2000/1200 MPa. The compositions based on a matrix of gallium alloys with copper or copper with tin, zinc, silver, indium, bismuth etc. powders are hardened forming mainly medium-temperature ($450-550^{\circ}\text{C}$) compounds.

Keywords: gallium, diffusion-hardening solder, flux-free soldering, powder, alloy.

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Пасечник Лилия Александровна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»
Яценко Сергей Павлович – д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук»

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Liliya A. Pasechnik – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Sergey P. Yatsenko – Dr. Sc., Professor, Laboratory of Heterogeneous Processes, The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 29.08.2019; после рецензирования/ revised: 27.09.2019; принята/accepted 01.11.2019.