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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 532.61.08:621.91.3; 669.71/669.719

Оригинальная статья

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФфуЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПРИПОЯ GaSn - CuSn - Mo

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/2020.12.722

Аннотация: В статье обсуждается возможность регулирования свойств диффузионно-твердеющего припоя (ДТП) на основе легкоплавкого сплава галлий-олово и твердой компоненты состоящей из порошка сплава медь-олово посредством введения инертного порошка металлического молибдена и термической обработки. Оценена микротвердость и термическая устойчивость композиционных диффузионно-твердеющих припоев. Показано, что повторная термическая обработка при высоких температурах способствует переходу припоя в равновесное состояние, при этом происходит резкое увеличение твердости, почти на порядок. Подтверждено, что инертные наполнители снижают механическую прочность относительно начального диффузионно-твердеющего припоя, даже те, которые хорошо смачиваются галлием, однако существует некий диапазон, содержащий определенное количество инертного компонента, у порошка молибдена это 15%, при котором микротвердость композиционного припоя выходит на максимум.

Ключевые слова: композиционные диффузионно-твердеющие припои, структура, свойства, микротвердость, дифференциально-термический анализ.

1. Введение

Традиционные $Sn-Pb$ припои, несомненно, обладают многими эксплуатационными достоинствами, и широко используются, особенно в электронной промышленности. Однако в современном мире с каждым годом возрастает борьба за экологию, за охрану окружающей среды и токсичность свинца в припоях вызывает озабоченность. Во многих развитых странах и регионах уже приняли законы, запрещающие использование свинца. Это дает направление для расширения использования известных и разработке новых бессвинцовых припоев, например припои на основе олова ($Sn-Ag$, $Sn-Bi$, $15 Sn-Cu$, $Sn-In$, $Sn-Sb$ и $Sn-Zn$), которые теперь потенциальные кандидаты на замену припоя $Sn-Pb$, особенно припои $Sn-Cu$ [1]. Но, по сравнению с традиционными $Sn-Pb$ припоями припои на основе $Sn-Cu$ имеют более высокую температуру плавления [2]. Проблема высоких температур можно снять, используя пастообразные при комнатной температуре в исходном состоянии диффузионно-твердеющие припои (ДТП) [3]. Очень важную роль в пайке такими припоями играют интерметаллические соединения (ИМС). У сплава $Sn-Cu$ имеется ИМС Cu_6Sn_5 , обладающее сложным структурным поведением, зависящим от температуры, состава и др., это

ИМС давно является предметом научных исследований [4]. Система $Ga-Sn$ не имеет ИМС, зато наличествует эвтектика при 8,4 % Sn обладающая низкой температурой плавления — 20,5 °C [5]. ИМС $CuGa_2$ образуется по перитектической реакции при температуре 254 °C, согласно диаграмме состояния [6]. Молибден с галлием начинает значительно взаимодействовать только с 600 °C, на поверхности металла возникают реакционные зоны, хорошо наблюдаемые под микроскопом после нескольких десятков часов выдержки в расплаве при этой температуре [7]. Скорость коррозии в жидком галлии сильно зависит от структуры металлов. Размер и морфология твердых растворов и ИМС, образующихся между компонентами припоя и паяемыми поверхностями, оказывают значительное влияние на механическую прочность паяного соединения. Применение наноразмерных порошков металлов значительно ускоряет взаимодействие между компонентами припоя. Однако даже на наноуровне у некоторых компонентов диффузия может являться длительным процессом, который вызывает соответствующие морфологические изменения свободных поверхностей и границ раздела [8].

Снижение стоимости галлия на мировом рынке, обусловленная наращиванием производственных мощностей в КНР [9] может способствовать серьезному расширению применения диффузионно-твердеющих припоев в замен $Sn-Pb$ припоям. Целью данной работы было изучение характеристик композиционного диффузионно-твердеющего припоя, получаемого смешиванием при комнатной температуре жидкого эвтектического сплава $Ga-Sn$ с порошком сплава $Cu-Sn$ (ПМОСФ 5–40) [10] с добавками порошка металлического Mo [11], содержащий не менее 92 % зерен размером менее 5 мкм.

2. Методы исследования

Жидкий галлий-оловянный сплав готовили смешением навесок чистых компонентов, помещенных в тигель, с последующим нагреванием до температуры 250 °C, которая немного выше плавления наиболее тугоплавкого компонента — Sn (231,9 °C) и выдержкой при этой температуре не менее двух часов. Затем сплав охлаждали до температуры, при которой эвтектика находится в жидком состоянии (25 °C) и фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм). Сплав $Ga-Sn$ согласно масс-спектрокопии имел состава, мас. %: 91,5 Ga и 8,5 Sn .

Смешивание компонентов диффузионно-твердеющего припоя осуществлялось следующим образом: взвешивание на аналитических весах компонентов жидкого сплава и порошков, помещение навесок во

фторопластовую ампулу, которая вставляется в амальгаматор (Amalgamator Z-18, MFG. Englewood NY 07631), и производили встряхивание в течение 20–30 сек до полной гомогенизации. Получаемая паста сохраняла свою консистенцию не менее 30 мин, имела металлический блеск от серебристого до темно-серого оттенка, в зависимости от содержания порошка молибдена. Далее проводилась термическая обработка для ускорения диффузионного твердения при температуре 150°C в течение 4–6 часов. Дифференциально-термический анализ (ДТА) различных составов ДТП проведен на приборе Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»). Микротвердость (в ед. тв.) полученных образцов измерялась на микротвердомере (ПМТ-3М, Россия) с нагрузкой 50 г (0,49 Н). Фотографии сделаны цифровой камерой Canon.

3. Результаты и обсуждение

Исходный припой имел состав, мас.‰: 30Ga – Sn, 70Cu – Sn; композиционные припои получали путем замены части порошка Cu – Sn порошком Mo – 5, 10, 15 и 20 мас.‰. Значения микротвердости полученных образцов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Микротвердость, ед.тв.
30Ga – Sn + 70Cu – Sn	73
30Ga – Sn + 65Cu – Sn + 5Mo	52
30Ga – Sn + 60Cu – Sn + 10Mo	49
30Ga – Sn + 55Cu – Sn + 15Mo	71
30Ga – Sn + 50Cu – Sn + 20Mo	34

Сравнивая микротвердость с нашими предыдущими исследованиями, можно сделать вывод, что отсутствие индия в галлиевом сплаве несколько способствует увеличению твердости начального диффузионно-твердеющего припоя – на 10 ед.тв., т.е. 73 ед.тв. и 63 ед.тв. [12] соответственно. Добавки порошка Mo, как и в случае с другими мало взаимодействующими металлами, например титана, снижают твердость, при этом наблюдается при определенном содержании наполнителя пик микротвердости, при введении титана это 10% [12], а как видно из таблицы для молибдена это 15%. Дифференциально-термический анализ свежеприготовленной пасты композиционного припоя содержащего 20% порошка Mo, при скорости нагрева 1°/мин до 200°C представлен на рис. 1. Экзотермический эффект в диапазоне температур 130–160°C составил около –1 Дж/г, а общий экзоэффект в температурном диапазоне 130–170°C показал –5,5 Дж/г, что говорит о протекании химических реакций взаимодействия галлия с медью.

Рис. 1. ДТА ДТП–Мо (20 %).

Диффузионно-твердеющие припои не разрушаются при высоких температурах, вплоть до 600°C , и даже резко упрочняются после такого экстремального воздействия. На рисунке 2 представлена термограмма первого (черная линия) и повторного (красная линия) нагрева композиционного ДТП содержащего 20 % Мо, скорость нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Рис. 2. ДТА до 500°C ДТП–Мо (20 %): кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

Из термограммы (см. рис. 2) видно, что после обработки при высокой температурах состав композиции приходит в равновесное состояние и все химические процессы завершены. Общий тепловой эффект ($50-500^{\circ}\text{C}$) составил $33,3 \text{ Дж/г}$, присутствует три основных эндотермических эффекта, связанные с реструктуризацией припоя, Дж/г :

0,9 (80–120 °С); 4,7 (147–246 °С); 1,4 (390–466 °С), а также два экзотермических эффекта, Дж/г: 3,3 (90–205 °С); 9,1 (205–350 °С).

После термической обработки при 500 °С микротвердость композиционного ДТП содержащего 10% *Mo* возросла до 318 ед. тв. (начальная 49, см. данные Таблицы 1). Микроструктуры ДТП содержащего 10% *Mo* представлены на рис. 3.

Рис. 3. Микроструктура ДТП–*Mo* (10%) после термообработки: а – 150 °С, б – 500 °С. Увеличение $\times 500$.

На микрофототорграфиях видно, как сферические частички *Cu–Sn* сплава полностью исчезают, образуя сплавы с галлием, а частички порошка молибдена располагаются в межзеренном пространстве, образуя своеобразные глобулы. Снижая начальный размер порошка, можно значительно измельчить зеренную структуру припоя, правда возникнет при этом технологическая сложность — время до начала диффузионного твердения резко снижается, а при субмикронных и наноразмерах протекает почти мгновенно, еще на стадии смешения.

Термограмма процесса взаимодействия между сплавами *Ga–Sn* и *Cu–Sn* с наполнителем 10% *Mo* представлена на рис. 4, и в отличие от предыдущего ДТА (см. рис. 2) нагреву подвергался затвердевший после термообработки при 150 °С в течение 4 часов образец.

На термограмме наблюдаются два эндотермических эффекта: 1,9 Дж/г (82–123 °С) и 8,8 Дж/г (367–472 °С), и один экзотермический эффект – 19,1 Дж/г в температурном диапазоне 209–335 °С, где происходит взаимодействие галлия с медью с образованием ИМС *CuGa₂*. Общий тепловой эффект 80–477 °С составил 34,3 Дж/г.

Таким образом, подтверждено, что в результате термообработки до 500 °С завершаются диффузионные процессы твердения. Возможно с длительным временным интервалом эти процессы взаимодействия между

компонентами смогли бы произойти, но нами это пока не наблюдалось ни на одном из изучаемых составов. Как бы долго затвердевший припой не находился при комнатной температуре, в результате высокотемпературной обработки протекают взаимодействия показанные на термограммах (см. рис. 2, 4).

Рис. 4. ДТА до 500°C ДТП–*Mo* (10%); кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев, скорость нагрева 5 °C/мин.

4. Заключение

Таким образом, экспериментально проверена перспективность использования композиционных диффузионно-твердеющих припоев на основе сплавов галлия с оловом и медью. Разработаны и продолжают изучаться условия получения композитов, подготовки поверхностей соединяемых образцов и т.д. Разработанный состав композитного ДТП с порошком *Mo*, за счет изменения количества этой добавки позволяет регулировать коэффициентом объемного термического расширения, что часто необходимо для соединения разнородных материалов, используемых в экстремальных термических условиях, при этом прочность остается приемлемой. Получаемые припои имеют температуру разрушения не менее 600 °C. Медно-оловянно-галлиевые сплавы не токсичны и не взрывоопасны. В результате химического взаимодействия происходит образование интерметаллических соединений и твердых растворов, имеющих более высокие температуры плавления, чем исходный жидкий сплав, образование ИМС значительно снижает пластичность сплавов, но появляются другие свойства, благоприятствующие их техническому использованию. Низкая температура, хорошая смачивающая способность, пастообразная консистенция начального состава исключают

растрескивание, деформацию, окисление изделия, а отказ от применения флюсов при пайке устраняет дополнительное загрязнение поверхности.

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

Библиографический список:

1. **Zhao, M.** Structure and properties of *Sn–Cu* lead-free solders in electronics packaging / M. Zhao, L. Zhang, Z.-Q. Liu, M.-Y. Xiong, L. Sun // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2019. – V. 20. – I. 1. – P. 421-444. DOI: 10.1080/14686996.2019.1591168.
2. **Liashenko, O.Y.** Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid *Sn–Cu* solder or solid *Sn–Cu* solder at 222 °C: experimental results versus theoretical model calculations / O.Y. Liashenko, F. Hodaj // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 99. – P. 106-118. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.066.
3. **Скачков, В.М.** Легкоплавкие нетоксичные сплавы – матрицы композиционных составов для неразъемных соединений разнородных материалов / В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 654-664. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.654.
4. **Nagy, E.** Investigation of intermetallic compounds in *Sn–Cu–Ni* lead-free solders / E. Nagy, F. Kristály, A. Gyenes, Z. Gaácsi // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2015. – V. 60. – I. 2b. – P. 1511-1515. DOI: 10.1515/amm-2015-0163.
5. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение. – 1996. – Т. 1. – 992 с.
6. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение. – 1997. – Т. 2. – 1024 с.
7. **Яценко, С.П.** Галлий. Взаимодействие с металлами / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
8. **Мясниченко, В.С.** Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах *Co–M* (*M = Au, Cu, Pt*) / В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 500-510. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.500.
9. Mineral commodity summaries 2020. In series: Mineral Commodity Summaries. – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2020. – 200 p. DOI: 10.3133/mcs2020.
- 10 Порошок сплава медь-олово сферической формы. Технические условия: ТУ 48-1318-03-89. – Взамен ТУ 48-1318-03-84; введ. 25.05.1989.
11. Молибден металлический высокой чистоты: ТУ 48-19-69-80. – Взамен ТУ 48-19-69-73; введ. 01.07.1980.
12. **Скачков, В.М.** Композиционный припой на основе порошков металлов и галлиевого сплава / В.М. Скачков, Н.А. Шевырев, Л.А. Пасечник, С.П. Яценко // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 455-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.455.

References:

1. **Zhao, M.** Structure and properties of *Sn–Cu* lead-free solders in electronics packaging /

- M. Zhao, L. Zhang, Z.-Q. Liu, M.-Y. Xiong, L. Sun // Science and Technology of Advanced Materials. – 2019. – V. 20. – I. 1. – P. 421-444. DOI: 10.1080/14686996.2019.1591168.
2. **Liashenko, O.Y.** Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid *Sn–Cu* solder or solid *Sn–Cu* solder at 222 °C: experimental results versus theoretical model calculations / O.Y. Liashenko, F. Hodaj // Acta Materialia. – 2015. – V. 99. – P. 106-118. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.07.066.
3. **Skachkov, V.M.** Legkoplavkie netoksichnye splavy – matritsy kompozitsionnykh sostavov dlya neraz"emnykh soedinenii raznorodnykh materialov [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 // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2019. – V. 11. – P. 654-664. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.654. (In Russian).
4. **Nagy, E.** Investigation of intermetallic compounds in *Sn–Cu–Ni* lead-free solders / E. Nagy, F. Kristály, A. Gyenes, Z. Gaácsi // Archives of Metallurgy and Materials. – 2015. – V. 60. – I. 2b. – P. 1511-1515. DOI: 10.1515/amm-2015-0163.
5. **Lyakishev, N.P.** Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik v 3 t. [State diagrams of binary metal systems: Handbook in 3 volumes] / N.P. Lyakishev. – M.: Mashinostroyeniye. – 1996. – V. 1. – 992 p. (In Russian).
6. **Lyakishev, N.P.** Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik v 3 t. [State diagrams of binary metal systems: Handbook in 3 volumes] / N.P. Lyakishev. – M.: Mashinostroyeniye. – 1997. – V. 2. – 1024 p. (In Russian).
7. **Yatsenko, S.P.** Gallii. Vzaimodeystvie s metallami [Gallium. Interaction with metals] / S.P. Yatsenko. – M.: Nauka. – 1974. – 220 p. (In Russian).
8. **Myasnichenko, V.S.** Modelirovaniye diffuzii vblizi razdela metallov v nanosplavakh *Co–M* (*M = Au, Cu, Pt*) [Simulation of diffusion near the interface of metals in nanoalloys *Co–M* (*M = Au, Cu, Pt*)] / V.S. Myasnichenko, A.Yu. Kolosov, K.R. Shcherbatykh, N.Yu. Sdobnyakov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – V. 11. – P. 500-510. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.500. (In Russian).
9. Mineral commodity summaries 2020. In series: Mineral Commodity Summaries. – Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2020. – 200 p. DOI: 10.3133/mcs2020.
- 10 Poroshok splava med'-olovo sfericheskoi formy. Tekhnicheskie usloviya [Spherical copper-tin alloy powder. Specifications]: TU 48-1318-03-89. – Vzamen TY 48-1318-03-84; vved. 25.05.1989. (In Russian).
11. Molibden metallicheskiy vysokoi chistoty [High Purity Molybdenum Powder]: TU 48-19-69-80. – Vzamen TY 48-19-69-73; vved. 01.07.1980. (In Russian).
12. **Skachkov, V.M.** Kompozitsionnyi pripoi na osnove poroshkov metallov i gallievogo splava [Composite solders on the basis of metal powders and gallium alloy] / V.M. Skachkov, N.A. Shevyrev, L.A. Pasechnik, S.P. Yatsenko // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2017. – I. 9. – P. 455-464. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.455. (In Russian).

Original paper

**STUDY OF PROPERTIES OF DIFFUSION-HARDENING COMPOSITE SOLDER
GaSn - CuSn - Mo**

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/2020.12.722

Abstract: The article discusses the possibility of regulating the properties of a diffusion-hardening

solder based on a low-melting gallium-tin alloy and a solid component consisting of a copper-tin alloy powder by introducing an inert metal molybdenum powder and heat treatment. The microhardness and thermal stability of composite diffusion-hardening solders were evaluated. It is shown that repeated heat treatment at high temperatures contributes to the transition of the solder to an equilibrium state, with a sharp increase in hardness, almost by an order of magnitude. It is confirmed that inert fillers reduce the mechanical strength relative to the initial diffusion-hardening solder, even those that are well wetted with gallium, but there is a certain range containing a certain amount of the inert component, for molybdenum powder it is 15 %, at which the microhardness of the composite solder reaches the maximum.

Keywords: composite diffusion-hardening solders, structure, properties, microhardness, differential thermal analysis.

*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., ведущий 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., Leading 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: 10.07.2020; после рецензирования/revised: 30.07.2020; принята/accepted 08.08.2020.