

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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственной  
университет, 2021

## **ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ДИФФУЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕГО ПРИПОЯ ОТ СОСТАВА ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ**

В.М. Скачков

*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения  
Российской академии наук»  
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
skachkov@ihim.uran.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.788

**Аннотация:** В статье обсуждается изменение свойств диффузионно-твердеющего припоя в зависимости от состава жидкометаллической компоненты на основе легкоплавких сплавов галлия: галлий-олово, галлий-индий-олово и галлий-олово-цинк при взаимодействии с порошком сплава медь-олово (ПМОСФ5) подвергнутых низкотемпературной (125 °С) и высокотемпературной (500 °С) термической обработке. Механические свойства оценены измерением микротвердости, а термические исследованы методом дифференциально-термического анализа. Термическая обработка при высоких температурах способствует переходу припоя в равновесное состояние, при этом происходит значительное увеличение твердости. По графикам дифференциально-термического анализа рассчитаны экзотермические эффекты. Методом рентгенофазового анализа определены образующиеся в результате диффузионного твердения фазы. Показано, что при различных температурах обработки образуются разные фазы – наноразмерные интерметаллические соединения. Экспериментально доказано улучшение механических свойств диффузионно-твердеющего припоя при наличии цинка растворенного в галлиевом жидком сплаве.

*Ключевые слова:* композиционные диффузионно-твердеющие припои, экзотермические эффекты, свойства, микротвердость, дифференциально-термический анализ, рентгенофазовый анализ.

### **1. Введение**

Одно из удобств работы с диффузионно-твердеющими припоями на основе легкоплавких галлиевых сплавов обусловлено их пастообразным состоянием не менее получаса после их приготовления, а также хорошей смачивающей способностью, особенно металлических поверхностей, которую обеспечивает галлий, например, изделия из тугоплавких металлов перед пайкой лудят жидким галлием в вакууме. Можно отметить высокую проникающую способность жидких галлиевых сплавов по границам зерен, через микро- и нанотрещины, что отмечается при пайке алюминия и его сплавов припоем с высоким содержанием галлия, когда происходит настолько глубокое проникновение по границам зерен, что паяное соединение становится чрезвычайно хрупким и во влажном воздухе подвергается повышенной коррозии. Известные галлиевые легкоплавкие сплавы содержат различные металлы: олово, индий, цинк, серебро и др., а температура их полного расплавления лежит в интервале 9,5–27 °С [1], наиболее известные легкоплавкие сплавы представлены в Таблице 1.

Диффузионно-твердеющий припой (ДТП) на основе жидкого галлия или его легкоплавких сплавов с индием, оловом, цинком, серебром и другими добавками в смеси с порошками меди, алюминия, никеля и пр. нашли широкое применение в технике для соединения разнородных материалов [2, 3]. Некоторые такие композиционные припои, иногда называемые галлиевыми твердеющими пастами, в отличие от обычных припоев они затвердевают при температуре тела или при несколько повышенной температуре (100–150 °С) и паяный шов в изделии может служить до температур 500–800 °С.

В качестве жидкой составляющей в исследовании были выбраны сплавы №№ 8, 12 и 13 подробно описанные в работах [4-6], которые находятся при комнатной температуре в виде жидкого эвтектического расплава. Целью данной работы было изучение характеристик композиционного диффузионно-твердеющего припоя, получаемого смешиванием при комнатной температуре этих жидких сплавов с порошком сплава *Cu – Sn* (ПМОСФ 5 – 40) [7].

Таблица 1. Составы и температуры плавления  $T_m$  некоторых легкоплавких сплавов [1].

№ п/п	Состав, мас. %	$T_m$ , °С	№ п/п	Состав, мас. %	$T_m$ , °С
1	75,4Cs – 21,6K – 3Na	–73,1	11	79,5Ga-20,5In	16
2	67,2Cs – 26,7K – 6,1Na	–63,8	12	82Ga – 12Sn – 6Zn	17
3	77Cs – 23K	–48	13	92Ga – 8Sn	20
4	95Cs – 5Na	–25	14	95Ga – 5Zn	25
5	77K – 23Na	–10	15	98,195Ga – 1,795Zn – 0,01Cu	26
6	61Cs – 39Rb	9	16	98,4Ga – 1,5Zn – 0,1Ag	27
7	64Ga – 21,5In – 13Sn – 1,5Ag	9,5	17	46Bi – 24In – 15,5Pb – 13,5Sn – 1Ga	47,5
8	66Ga – 21,5In – 12,5Sn	10,5	18	49,4Bi – 21In – 18Pb – 11,6Sn	57,8
9	68Ga – 28In – 4Zn	13	19	50Bi – 25Pb – 12,5Sn – 12,5Cd (Вуда)	60
10	74Ga – 24In – 2Ag	14,5	20	66,3In – 33,7Bi	72

## 2. Методы исследования

Жидкие эвтектические сплавы: 1) галлий-олово, 2) галлий-индий-олово и 3) галлий-олово-цинк готовили смешением навесок чистых компонентов, помещенных в тигель, с последующим нагреванием до температуры 250 °С при получении сплавов № 1 и 2, где наиболее тугоплавкий компонент – *Sn* (231,9 °С), а при получении сплава № 3 температура была 450 °С, что немного выше плавления *Zn* (419,6 °С), и выдержкой при этих температурах не менее двух часов. Затем сплавы охлаждали до температуры, при которой полученные эвтектические сплавы

находятся в жидком состоянии (25 °С) и фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм). Согласно масс-спектрологии полученные сплавы имели состав, мас. %: № 1 (*Ga – Sn*) – 91,5 *Ga* и 8,5 *Sn*; № 2 (*Ga – In – Sn*) - 66,3 *Ga*, 21,5 *In* и 12,2 *Sn*; № 3 (*Ga – Sn – Zn*) - 82,2 *Ga*, 12,5 *Sn* и 5,3 *Zn*.

Смешивание компонентов диффузионно-твердеющего припоя осуществлялось в амальгаматоре (Amalgamator Z-18, MFG. Englewood NY 07631) в течение 20–30 с до полной гомогенизации [8]. Получаемые пасты имели металлический блеск серебристого оттенка и сохраняли свою консистенцию не менее 30 мин. Далее формовались образцы в виде таблеток диаметром 1 см и подвергались термической обработке при температурах 125 и 500 °С в течение 4–6 часов. Дифференциально-термический анализ (ДТА) различных составов ДТП проведен на приборе Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение  $CuK_{\alpha}$ , интервал углов  $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$ , шаг съемки  $0,03^{\circ}$ , время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [9]. Микротвердость (в ед. тв.) полученных образцов измерялась на микротвердомере (ПМТ-3М, Россия) с нагрузкой 100 г (0,98 Н). Фотографии сделаны цифровой камерой Canon.

### 3. Результаты и обсуждение

Припой смешивались при комнатной температуре в следующем соотношении: 30 мас. % жидкий сплав и 70 мас. % *Cu – Sn* сплав. Диффузионное твердение проводилось при двух температурах: 125 и 500 °С. Значения микротвердости полученных образцов после термической обработки при этих температурах приведены в Таблице 2 (см. рис. 1).

Таблица 2. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов.

№ п/п	Исследуемый образец	Температура обработки, °С	
		125	500
		Микротвердость, ед.тв.	
1	$30Ga - Sn + 70Cu - Sn$	68	284
2	$30Ga - In - Sn + 70Cu - Sn$	52	321
3	$30Ga - Sn - Zn + 70Cu - Sn$	94	303

Микротвердость припоев затвердевающих при повышенной температуре значительно превосходит низкотемпературные, особенно упрочнение произошло у ДТП с жидкометаллической составляющей *Ga – In – Sn*. Как показывает данный эксперимент, снижающие температуру плавления галлиевых сплавов, цинк и индий, при высокотемпературном твердении способствуют увеличению твердости. Добавка цинка и при низкой температуре термообработки увеличила твердость на ~30 %. Одно из

объяснений этого эффекта, по нашему мнению в том, что при высоких температурах в ДТП образуются новые нанофазы из интерметаллических соединений (ИМС), которые были определены РФА. Так в ДТП № 1 при низкотемпературном твердении основным ИМС являлся  $CuGa_2$ , а при высокотемпературном твердении дополнительно образовалось ИМС  $Cu_6Sn_5$ . В ДТП № 2 при высокотемпературном твердении в дополнении обнаружена еще одна фаза, ИМС  $Cu_7In_3$ , а в ДТП № 3 основным ИМС стал  $Sn_{11}Cu_{39}$ , наряду с остальными. Возможно, наличие цинка в жидкометаллической составляющей сыграло роль катализатора, как показано в работе [10]  $Zn$  значительно влияет на поведение  $Sn$ . При наличии олова в жидком галлии скорость роста диффузионного слоя вглубь металлической меди возрастает примерно в пять раз [11].

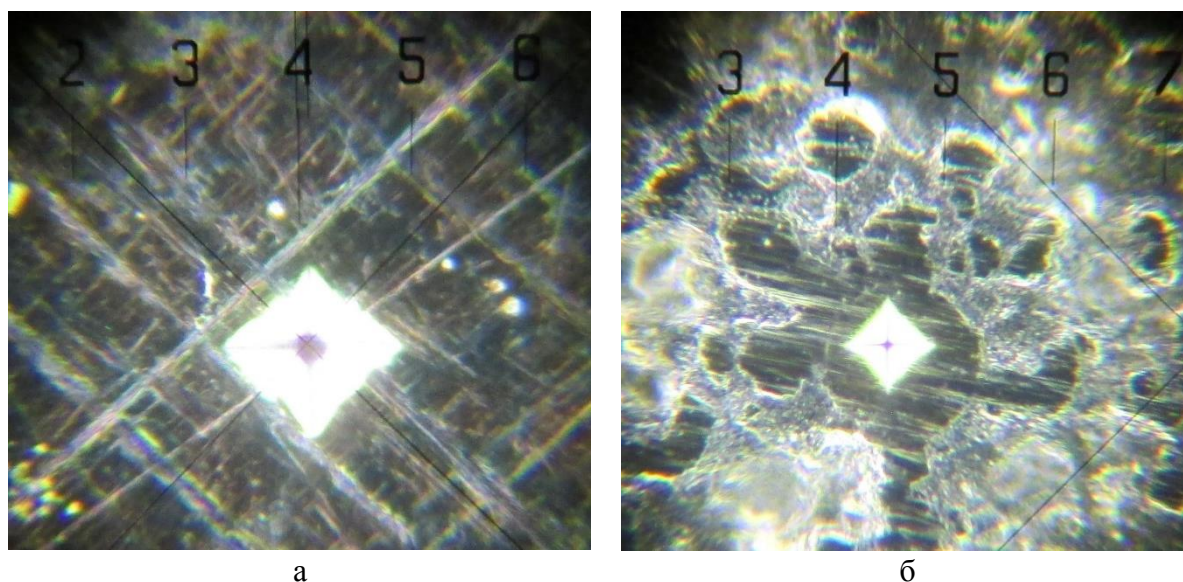


Рис. 1. Отпечаток пирамиды на поверхности ДТП №1 после термообработки: а – 125 °С, б – 500 °С. Увеличение  $\times 500$ .

Дифференциально-термический анализ свежеприготовленных паст композиционных припоев проводили при скорости нагрева 10°/мин до 500 °С, массы исследуемых образцов 2–5 г, в качестве эталона был оксид алюминия, прокаленный при 1000 °С в течение 24 часов [12], графики представлены на рис. 2-4. Результаты показали у всех образцов наличие трех экзотермических эффектов и первый начинается с 60 °С. Экзотермические эффекты и диапазоны температур представлены в Таблице 3. У образца с цинком № 3 первый эффект «ступенчатый» и численно меньше, чем у других. Наибольшие тепловые эффекты протекали у первого образца, это говорит о том, что слабо взаимодействующие  $In$  и  $Zn$  замедляют (гасят) взаимодействие  $Cu$  и  $Ga$ . Пик первого термоэффекта у всех образцов находится примерно на 150 °С, где идет взаимодействие  $Cu$  и  $Ga$  с

образованием ИМС  $CuGa_2$ . Второй пик в районе  $250^\circ C$ , где начинается взаимодействие уже  $Cu$  и  $Sn$  с образованием ИМС. У образца №2 третий экзотермический эффект связан с образованием ИМС  $Cu_7In_3$ .

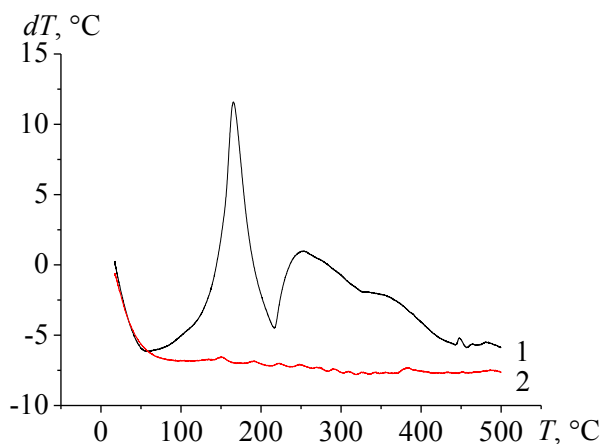


Рис. 2. ДТА до  $500^\circ C$  ДТП №1 ( $30Ga - Sn + 70Cu - Sn$ ): кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

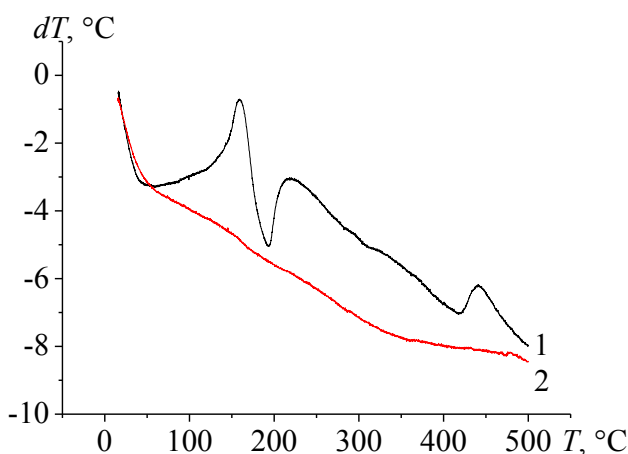


Рис. 3. ДТА до  $500^\circ C$  ДТП №2 ( $30Ga - In - Sn + 70Cu - Sn$ ): кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

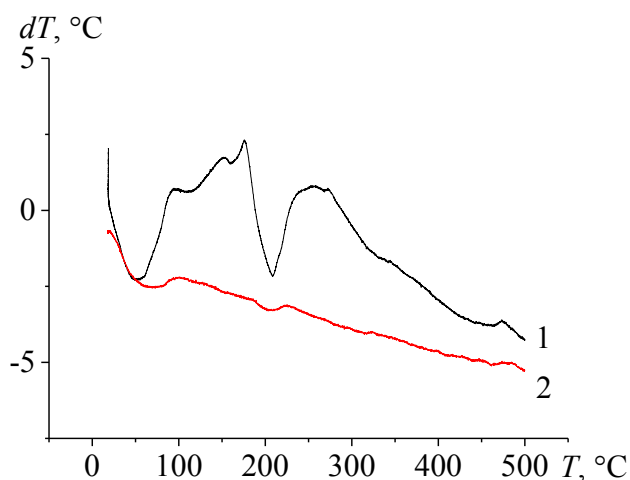


Рис. 4. ДТА до  $500^\circ C$  ДТП №3 ( $30Ga - Sn - Zn + 70Cu - Sn$ ): кривая 1 – первичный нагрев, кривая 2 – повторный нагрев.

Таблица 3. Результаты определения термических эффектов.

№ п/п	Исследуемый образец	Температурный диапазон, °С	Термический эффект, Дж/г
1	$30Ga - Sn + 70Cu - Sn$	60 – 215	18,0
		216 – 441	19,4
		442 – 457	0,1
2	$30Ga - In - Sn + 70Cu - Sn$	60 – 190	11,5
		195 – 416	15,8
		422 – 485	2,0
3	$30Ga - Sn - Zn + 70Cu - Sn$	60 – 207	9,8
		209 – 332	5,1
		462 – 494	0,1

#### 4. Заключение

Экспериментально установлено, что в результате химического взаимодействия во время термообработки диффузионно-твердеющих припоев происходит образование интерметаллических соединений, состав которых зависит от конечной температуры. Основным ИМС является  $CuGa_2$ . Выявлено влияние состава жидкой компоненты пасты на свойства твердого припоя, высокую твердость при низкотемпературной обработке показал припой содержащий цинк, а после высокотемпературной – припой содержащий индий, так как в этом случае дополнительно образуются нанодисперсные ИМС  $Cu_7In_3$ . Для соединения разнородных материалов, следовательно, имеет смысл выбирать составы в зависимости от предполагаемой температуры твердения, т.к. не всякий материал выдерживает высокие температуры.

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

#### Библиографический список:

1. **Яценко, С.П.** Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: Монография / С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, В.М. Скачков, Г.М. Рубинштейн. – М.: РАН, 2020. – 344 с.
2. **Яценко, С.П.** Твердеющая паста / С.П. Яценко // В кн.: Энциклопедия неорганических материалов. – Киев: Главная редакция Украинской Советской Энциклопедии, 1977. – Т. 2. – С. 499-500.
3. **Hong, S.-J.** Mechanism of low-temperature  $\theta-CuGa_2$  phase formation in  $Cu-Ga$  alloys by mechanical alloying / S.-J. Hong, C. Suryanarayana // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 96. – I. 11. – P. 6120-6126. DOI: 10.1063/1.1808243.
4. **Яценко, С.П.** Галлий. Взаимодействие с металлами / С.П. Яценко. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
5. **Jendrzeczyk-Handzlik, D.** Enthalpies of mixing of liquid  $Ga-In$  and  $Cu-Ga-In$  alloys / D. Jendrzeczyk-Handzlik, P. Handzlik // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 293. – Art. № 111543. – 12 p.
6. **Яценко, С.П.** Индий. Свойства и применение. – М.: Наука, 1987, – 256 с.
7. Порошок сплава медь-олово сферической формы. Технические условия: ТУ 48-1318-03-89. – Взамен ТУ 48-1318-03-84; введ. 25.05.1989.



8. Шубин, А.Б. Получение металлических композиций из смесей медь-содержащего порошка и галлиевого расплава: определение оптимальных параметров виброобработки / А.Б. Шубин, Е.В. Игнатьева, И.Э. Игнатьев // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – № 3. – С. 116-121.
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: [www.url:https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.url:https://www.icdd.com/pdf-2). – 15.06.2021.
- 10 Зерница, Д.А. Формирование структуры быстрозатвердевшей фольги эвтектического сплава Sn–8,8 мас.% Zn / Д.А. Зерница, В.Г. Шепелевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 601-608. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.601.
11. Казаков, В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.03.06: защищена 14.11.07 / Казаков Владимир Сергеевич. – Красноярск: СФУ, 2007. – 24 с.
12. Speyer, R.F. Thermal Analysis of Materials. – New York: Marcel Dekker, 1994. – 298 p.

#### References:

1. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtein G.V. *Gallii: Tehnologii polucheniya i primeneniya zhidkikh spлавov* [Technologies for the production and application of liquid alloys]. Moscow, RAS Publ., 2020, 344 p. (In Russian).
2. Yatsenko S.P. *Tverdeitschay pasta* [Hardening paste], Encyclopedia of inorganic materials. Kiev, Glavnaya redaktsiya Ukrainskoj Sovetskoj Entsiklopedii Publ., 1977, vol. 2, pp. 499-500. (In Russian).
3. Hong S.-J., Suryanarayana C. Mechanism of low-temperature  $\theta$ -CuGa<sub>2</sub> phase formation in Cu–Ga alloys by mechanical alloying, *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 96, issue 11, pp. 6120-6126. DOI: 10.1063/1.1808243.
4. Yatsenko S.P. Gallii. *Vzaimodeistvie s metallami* [Gallium. Interaction with metals]. Moscow, Nauka Publ., 1974, 220 p. (In Russian).
5. Jendzejczyk-Handzlik D., Handzlik P. Enthalpies of mixing of liquid Ga–In and Cu–Ga–In alloys, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 293, art. no. 111543, 12 p.
6. Yatsenko S.P. Indii. *Svoistva i primeneniya* [indium. Properties and application]. Moscow, Nauka Publ., 1987, 256 p. (In Russian).
7. *Poroshok splava med'-olovo sfericheskoi formy. Tekhnicheskie usloviya* [Spherical copper-tin alloy powder. Specifications]. Specifications RF, no. 48-1318-03-89, 1989. (In Russian).
8. Shubin A.B., Ignatieva E.V., Ignatiev I.E. Poluchenie metallicheskih kompozitsij iz smesey med'-soderzhashchego poroshka i gallievolgo raspлава: opredelenie optimal'nykh parametrov vibroobrabotki [Producing of the metallic compositions from the mixes of copper-containing powders and gallium melts: determination of optimum vibration treatment parameters], *Butlerovskie soobtscheniya [Butlerov Communications]*, 2016, vol. 45, no. 3, pp. 116-121. (In Russian).
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: [www.url:https://www.icdd.com/pdf-2](http://www.url:https://www.icdd.com/pdf-2) (accessed 15.06.2021).
- 10 Zernitsa D.A., Shepelevich V.G. Formirovanie struktury bystrozatverdevshej fol'gi evtekticheskogo сплава Sn–8,8 мас.% Zn [The structure formation of rapidly solidified foil of the eutectic alloy Sn–8,8 wt. % Zn ], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 601-608. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.601. (In Russian).
11. Kazakov V.S. *Razrabotka gallievykh past-pripoev dlya nizkotemperaturnoj pajki mednykh i titanovykh сплавov s keramikoj* [Development of gallium pastes-solders for low-temperature soldering of copper and titanium alloys with ceramics], Cand. tech. sci. diss. Abstr. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2007, 43 p. (In Russian).
12. Speyer R.F. Thermal Analysis of Materials. New York, Marcel Dekker Publ., 1994, 298 p.

*Original paper*

### CHANGE IN PROPERTIES OF DIFFUSION-HARDENING SOLDER IN DEPENDENCE ON THE COMPOSITION OF THE LIQUID METAL COMPONENT

V.M. Skachkov

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.788

**Abstract:** The article discusses the change in the properties of diffusion-hardening solder in dependence on the composition of the liquid metal component based on low-melting gallium alloys: gallium-tin,

gallium-indium-tin and gallium-tin-zinc when interacting with the Spherical copper-tin alloy powder (SCTAP5) subjected to low-temperature (125 °C) and high-temperature (500 °C) heat treatment. The mechanical properties were evaluated by measuring the microhardness, and the thermal properties were studied by differential thermal analysis. Heat treatment at high temperatures promotes the transition of the solder to an equilibrium state, with a significant increase in hardness. The thermal effects of heat treatment of diffusion-hardening solders are calculated and compared. The phases formed as a result of hardening are determined by X-ray phase analysis. It is shown that different phases and nanoscale intermetallic compounds are formed at different processing temperatures. The improvement of the mechanical properties of diffusion-hardening solder in the presence of zinc dissolved in a gallium liquid alloy has been experimentally proved.

*Keywords: composite diffusion-hardening solders, exothermic effects, properties, microhardness, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.*

*Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший 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*

Поступила в редакцию/received: 18.07.2021; после рецензирования/reviised: 20.08.2021; принята/accepted 24.08.2021.