

ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ДИФФУЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩЕГО ПРИПОЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

В.М. Скачков

*ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук»
620108, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
skachkov@ihim.uran.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.699

Аннотация: Проведено исследование по изменению твердости диффузионно-твердеющего припоя на основе легкоплавкого сплава галлия: галлий-олово-цинк при взаимодействии с порошком сплава медь-олово (ПМОСФ5) в нормальных условиях (температура 25°C) и подвергнутого низкотемпературной (125°C) термической обработке. Механические свойства оценены измерением микротвердости через различные промежутки времени. Проведен дифференциально-термический анализ, с расчетами термические эффекты. Методом рентгенофазового анализа определены образующиеся в результате диффузионного твердения фазы, проведено сравнение параметров кристаллических решеток фаз при различных условиях диффузионного твердения. Показано, что при различных температурах обработки образуются разные фазы – наноразмерные интерметаллические соединения, а с помощью сканирующего электронного микроскопа показана фаза выделяющегося в результате физико-химических превращений олова. Экспериментально доказано, что диффузионно-твердеющий припой без термической обработки медленно набирает твердость, и через 60 суток по твердости приближается к образцу подвергнутому нагреву, который тоже продолжает очень медленно набирать твердость. Показано, что диффузионно-твердеющие припои после шестичасовой низкотемпературной обработки еще не достигают физико-химического равновесия.

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

1. Введение

Диффузионно-твердеющие припои (ДТП) на основе легкоплавких сплавов, в том числе и на основе галлия, обладают рядом преимуществ как перед традиционными низкотемпературными *Sn–Pb* припоями [1], так и бессвинцовыми, например, ПОЦ *Zn–Sn* [2], это такие, как возможность работать при комнатной температуре, пастообразное состояние исходного припоя не менее получаса после его приготовления, хорошая смачивающая способность, нетоксичность, высокая температура распая и пр. ДТП, имеющие в составе жидкие галлиевые сплавы, обладают «наследственным» свойством галлия – расширятся при кристаллизации и затвердевании, заполняя микро- и нанотрешины [3], нанесение припоя с помощью ультразвука также способствует заполнению трещин и неровностей поверхности [4]. В технике, для соединения разнородных

материалов ДТП на основе жидких галлиевых легкоплавких сплавов в смеси с порошками металлов нашли свое применение [5, 6]. Некоторое ограниченное применение таких припоев определяют как субъективные, так и объективные причины, которые мы не рассматриваем в этой статье. В данном исследовании в качестве жидкой составляющей был выбран сплав $Ga-Sn-Zn$ неплохо зарекомендовавший себя в нашей предыдущей работе [7], взаимодействуя с порошком сплава $Cu-Sn$ (ПМОСФ5-40) [8].

2. Методы исследования

Жидкий эвтектический сплав $Ga-Sn-Zn$ готовили смешением навесок чистых компонентов, помещенных в тигель, с последующим нагреванием до температуры 450°C , что немного выше плавления Zn ($419,6^{\circ}\text{C}$), и выдержкой при этой температуре не менее трех часов. Затем сплав охлаждали до комнатной температуры, при этом полученный эвтектический сплав находился в жидком состоянии, его фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм). Согласно масс-спектрологии полученный сплав имел состав, мас. %: $Ga-82,1$; $Sn-12,3$ и $Zn-5,6$.

Смешивание компонентов диффузионно-твердеющего припоя осуществлялось в амальгаматоре (Amalgamator Z-18, MFG. Englewood NY 07631) в течение 30 с до полной гомогенизации [9]. Получаемые пасты имели металлический блеск серебристого оттенка и сохраняли свою консистенцию не менее 30 мин. Далее формовались образцы в виде таблеток диаметром 1 см, один из образцов подвергался термической обработке при температуре 125°C в течение 6 часов, второй образец был оставлен при комнатной температуре и периодически проверялся на твердость. Микротвердость по Виккерсу (H_v , МПа) полученных образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3М (Россия) с нагрузкой 100 г (0,98 Н). Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен на приборе Thermoscan-2 (ООО «Аналитприбор»). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение CuK_{α} , интервал углов $10^{\circ} \leq 2\Theta \leq 70^{\circ}$, шаг съемки $0,03^{\circ}$, время 2 с), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [10]. Микрофотографии поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ) с встроенным анализатором EX-23010BU, для подтверждения составов образцов энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА).

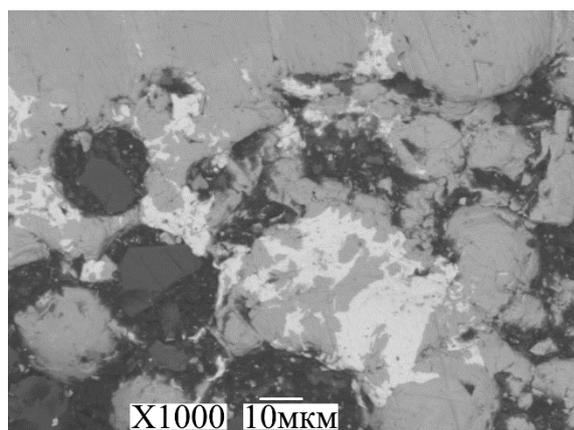
3. Результаты и обсуждение

Припой смешивались при комнатной температуре в следующем

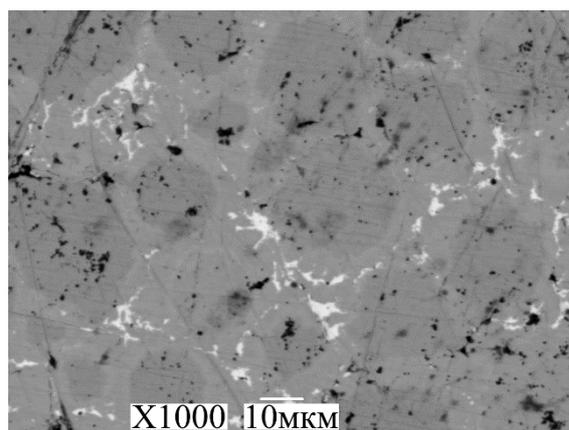
соотношении: 30 мас.% *Ga–Sn–Zn* сплав и 70 мас.% *Cu–Sn* сплав. Диффузионное твердение проводилось при двух температурах: 25°C (образец №1) и 125°C (образец №2). Значения микротвердости полученных образцов после твердения при этих температурах приведены в Таблице 1 (см. рис. 1), образец №2 после шестичасовой термообработки более нагреву не подвергался и далее находился с образцом №1 в однотипных условиях.

Таблица 1. Результаты измерения микротвердости исследуемых образцов.

Время выдержки образцов, сутки	Температура обработки, °C	
	25	125
	Образец №1	Образец №2
	Микротвердость (H_v), МПа	
0,4	–	510
3	–	510
10	80	590
30	480	840
60	560	850



а



б

Рис. 1. Микрофотографии ДТП после полного твердения при различных температурах: а – 25°C, б – 125°C.

При комнатной температуре только на 10-е сутки образец №1 набрал некоторую твердость, до этого измерения произвести не было никакой возможности из-за рыхлой, нестабильной поверхности. Образец припой затвердевающего при небольшом нагреве уже через 6 часов набрал твердость, которую первый образец достиг лишь через два месяца. При этом образец №2 продолжал набирать твердость и практически достиг максимума только через месяц.

На микрофотографиях видно, как отличаются друг от друга образцы. Подвергнутый термообработке образец имеет более упорядоченную

структуру, нежели образец, затвердевавший при комнатной температуре, хотя из-за быстрой кристаллизации образец №2 обладает некоторой пористостью. Светлые участки, согласно ЭДРА, это выделившееся в результате физико-химических превращений олово. Как показал РФА, при использовании термообработки выделившееся олово отличается от такого же при комнатной температуре (см. Таблицу 2), и склонно к образованию наноразмерных включений, располагаясь в межзеренном пространстве.

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток основных фаз исследуемых образцов через 60 суток выдержки при комнатной температуре.

Фаза	Параметры решеток	
	Образец №1	Образец №2
$CuGa_2$	Пространственная группа $P4/mmm(123)$ тетрагональная сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 2,830 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 5,839 \cdot 10^{-10}$ м, отношение $c/a = 2,0633$; объем элементарной ячейки: $V = 46,8 \cdot 10^{-10}$ м ³ .	
Sn	Пространственная группа $Im-3m(229)$ кубическая сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 3,287 \cdot 10^{-10}$ м; объем элементарной ячейки: $V = 35,5 \cdot 10^{-10}$ м ³ .	Пространственная группа $I4/mmm(139)$ тетрагональная сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 3,519 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 3,271 \cdot 10^{-10}$ м, отношение $c/a = 0,9295$; объем элементарной ячейки: $V = 40,5 \cdot 10^{-10}$ м ³ .
$Cu_{0,7}Zn_{0,3}$	Пространственная группа $Fm-3m(225)$ кубическая сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 3,684 \cdot 10^{-10}$ м; объем элементарной ячейки: $V = 50,0 \cdot 10^{-10}$ м ³ .	–
Cu_4Zn	–	Пространственная группа $P63/mmc(194)$ гексагональная сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 2,7418 \cdot 10^{-10}$ м, $c = 4,2939 \cdot 10^{-10}$ м, отношение $c/a = 1,5661$; объем элементарной ячейки: $V = 28,0 \cdot 10^{-10}$ м ³ .
Cu	Пространственная группа $Fm-3m(225)$ кубическая сингония, параметры кристаллической решетки: $a = 3,613 \cdot 10^{-10}$ м; объем элементарной ячейки: $V = 47,2 \cdot 10^{-10}$ м ³ .	

Согласно РФА и СЭМ, в диффузионном слое цинк вытесняет олово из медно-оловянного сплава, образуя с медью интерметаллические соединения, также отличающиеся структурой, как и выделяющееся в межзеренное пространство олово. Присутствие олова в ДТП примерно в пять раз увеличивает скорость роста диффузионного слоя вглубь металлической меди [11], а наличие цинка в жидкометаллической составляющей играет роль катализатора [12] и уже в свою очередь влияет на поведение олова.

Дифференциально-термический анализ ДТП проводили при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ до 800°C , масса исследуемого образца составила 4,84 г, в качестве эталона был оксид алюминия, прокаленный при 1000°C в течение 24 часов [13], график представлен на рис. 2.

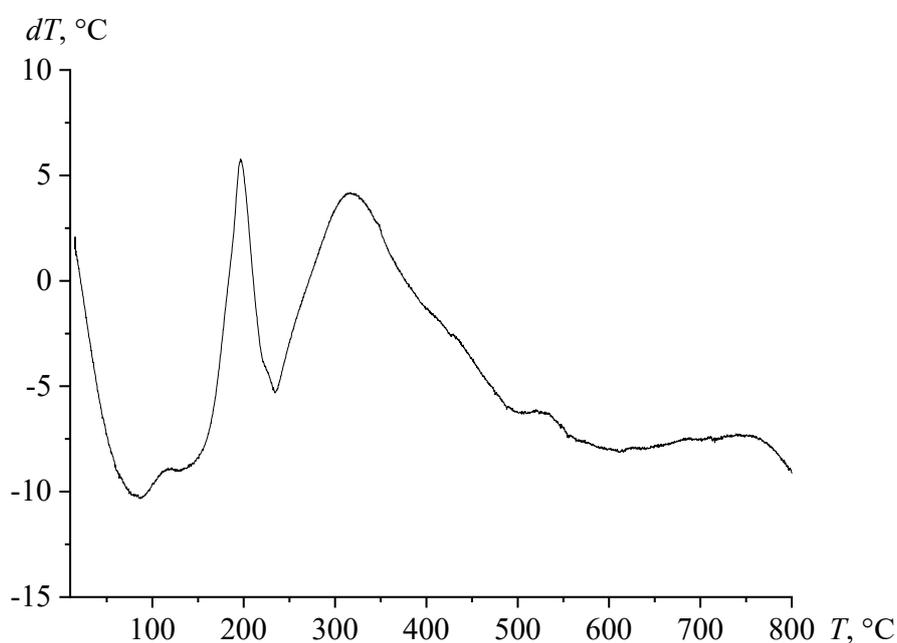


Рис. 2. ДТА до 800°C ДТП – $30(\text{Ga} - \text{Sn} - \text{Zn}) + 70(\text{Cu} - \text{Sn})$.

На графике наличествует пять явных экзотермических эффекта, которые совместно с диапазонами температур представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты определения термических эффектов.

№ п/п	Температурный диапазон, $^\circ\text{C}$	Термический эффект, Дж/г
1	90 – 135	0,3
2	150 – 235	11,2
3	235 – 495	35,7
4	500 – 570	0,6
5	655 – 800	3,3

При температуре 150°C начинается интенсивное взаимодействие *Cu*

и *Ga* с образованием ИМС $CuGa_2$ и выделением *Sn* из жидкого *Ga – Sn – Zn* сплава в межзеренное пространство, последующий экзотермический эффект (см. Таблицу 3, строка 3) от взаимодействия *Zn* со сплавом *Cu – Sn*, где происходит образование ИМС Cu_4Zn опять же с выделением *Sn* из сплава в межзеренное пространство.

4. Заключение

Физико-химические превращения во время термообработки диффузионно-твердеющих припоев при невысоких температурах происходят не полностью, для перевода в равновесное состояние необходимо либо длительная выдержка, либо повышенные температуры [7], при этом создавая (нано)пористую структуру. Образование интерметаллических соединений в пасте ДТП при комнатной температуре протекает в течение двух месяцев, начало затвердевания происходит в первый час после смешения жидкой и твердой составляющих, но твердость, достаточную для измерения на приборах, набирается лишь через 10 суток. Образующийся ИМС $CuGa_2$ определяет выделение в межзеренное пространство металлического *Sn*, а наличие *Zn* приводит к выделению *Sn* дополнительно из *Cu – Sn* сплава, в поверхностном диффузионном нанослое при небольшом нагреве (125°C) образуются ИМС Cu_4Zn , при комнатной температуре энергии недостаточно и идет образование ИМС $Cu_{0,7}Zn_{0,3}$.

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

Библиографический список:

1. **Петрунин, И.Е.** Краткий справочник паяльщика / И.Е. Петрунин, И.Ю. Маркова, Л.Л. Гржимальский и др.; под ред. Е.И. Петрунина. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
2. **Зерница, Д.А.** Исследование структуры и свойств бессвинцовых быстрозатвердевших сплавов на основе цинка при термической обработке / Д.А. Зерница, В.Г. Шепелевич // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 672-681. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.672.
3. **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.
4. **Ланин, В.Л.** Повышение качества микросварных соединений в интегральных схемах с использованием ультразвуковых систем повышенной частоты / В.Л. Ланин, И.Н. Петухов // Технологии в электронной промышленности. – 2010. – № 1. – С. 48-50.
5. **Hong, S.-J.** Mechanism of low-temperature θ - $CuGa_2$ 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.
6. **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.
7. **Скачков, В.М.** Изменение свойств диффузионно-твердеющего припоя от состава жидкометаллической компоненты / В.М. Скачков // Физико-химические аспекты изучения кластеров,

- наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 788-794. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.788.
8. Порошок сплава медь-олово сферической формы. Технические условия: ТУ 48-1318-03-89. – Взамен ТУ 48-1318-03-84; введ. 25.05.1989. – М., 1989. – 9 с.
9. Шубин, А.Б. Получение металлических композиций из смесей медь-содержащего порошка и галлиевого расплава: определение оптимальных параметров виброобработки / А.Б. Шубин, Е.В. Игнатъева, И.Э. Игнатъев // *Бутлеровские сообщения*. – 2016. – Т. 45. – № 3. – С. 116-121.
10. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2. – 15.05.2022.
11. Казаков, В.С. Разработка галлиевых паст-припоев для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.03.06: защищена 14.11.07 / Казаков Владимир Сергеевич. – Красноярск: СФУ, 2007. – 24 с.
12. 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.
13. Speyer, R.F. *Thermal Analysis of Materials*. – New York: Marcel Dekker, 1994. – 298 p.

References:

1. Petrunin I.E., Markova I.Y., Grzhimalskiy L.L. et al. *Kratkij spravochnik payal'shchika* [Brief guide of the soldering iron], ed. by I.E. Petrunin. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1991, 224 p. (In Russian).
2. Zernitsa D.A., Shepelevich V.G. Issledovanie struktury i svoystv bessvintzovykh bistrozatverdivaiuschih splavov na osnove zinka pri termoobrabotke [Study of the structure and properties of lead-free rapidly solidified zinc-based alloys during a heat treatment], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 672-681. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.672. (In Russian).
3. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtein G.V. *Gallii: Tehnologii polucheniya i primeneniya zidkih splavov* [Technologies for the production and application of liquid alloys]. Moscow, RAS Publ., 2020, 344 p. (In Russian).
4. Lanin V.L., Petuhov I.N. Povyshenie kachestva mikrosvarnykh soedineniy v integralnykh shemah s ispolzovaniem ultrazvukovykh sistem povyshennoy chastoty [Improving the quality of micro-welded joints in integrated circuits using ultrasonic systems of increased frequency]. *Tehnologii v elektronnoy promyshlennosti* [Technologies in the electronic industry], 2010, no. 1, pp. 48-50.
5. Hong S.-J., Suryanarayana C. Mechanism of low-temperature θ -CuGa₂ 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.
6. Yatsenko S.P. *Tverdeitschay pasta* [Hardening paste], Encyclopedia of inorganic materials. Kiev, Glavnaya redaktsiya Ukrainkoj Sovetskoj Entsiklopedii Publ., 1977, vol. 2, pp. 499-500. (In Russian).
7. Skachkov V.M. Izmenenie svoystv diffuzionno-tverdeuschego pripoya ot sostava gidkometallicheskoj komponenty [Change in properties of diffusion-hardening solder in dependence on the composition of the liquid metal component]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, issue 13, pp. 788-794. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.788. (In Russian).
8. Poroshok splava med'-olovo sfericheskoi formy. Tekhnicheskie usloviya [Spherical copper-tin alloy powder. Specifications]. Specifications RF, no. 48-1318-03-89. Moscow, 1989. 9 p. (In Russian).
9. Shubin A.B., Ignatieva E.V., Ignatiev I.E. Poluchenie metallicheskih kompozitsij iz smesey med'-soderzhashchego poroshka i gallieвого расплава: 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).
10. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2 (accessed 15.05.2022).
11. Kazakov V.S. *Razrabotka gallievyykh past-pripoev dlya nizkotemperaturnoj pajki mednykh i titanovykh splavov s keramikoj* [Development of gallium pastes-solders for low-temperature soldering of copper and titanium alloys with ceramics], Cand. tech. sci. diss. abstr.: 05.03.06. Krasnoyarsk, SFU Publ., 2007, 43 p. (In Russian).
12. Zernitsa D.A., Shepelevich V.G. Formirovanie struktury bystrozatverdevshej fol'gi evtekticheskogo splava Sn-8,8 mas.% 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).

13. Speyer R.F. *Thermal Analysis of Materials*. New York, Marcel Dekker Publ., 1994, 298 p.

Original paper

**FEATURES OF DYNAMICS CHANGE OF PROPERTIES OF DIFFUSION-HARDENING
SOLDER AT VARIOUS CONDITIONS**

V.M. Skachkov

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.699

Abstract: A study was conducted of the change in the hardness of diffusion-hardening solder based on a low-melting gallium alloy: gallium-tin-zinc when interacting with the Spherical copper-tin alloy powder (SCTAP5) under normal conditions (temperature 25°C) and subjected to low-temperature (125°C) heat treatment. Mechanical properties are estimated by measuring microhardness at various time intervals. A differential thermal analysis was carried out, with calculations of thermal effects. The phases formed as a result of diffusion hardening were determined by X-ray phase analysis, and the parameters of the crystal lattices of the phases were compared under different conditions of diffusion hardening. It is shown that at different processing temperatures, different phases are formed – nanoscale intermetallic compounds, and with the help of a scanning electron microscope, the phase of tin released as a result of physicochemical transformations is found. It has been experimentally proved that diffusion-hardening solder without heat treatment gains hardness slowly, and after 60 days the hardness approaches to that of the sample subjected to heating, which also continues to gain hardness very slowly. Thus, it is shown that diffusion-hardening solders after six hours of low-temperature treatment have not yet reached physico-chemical equilibrium.

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: 13.07.2022; после рецензирования/revision: 14.08.2022; принята/accepted 20.08.2022.