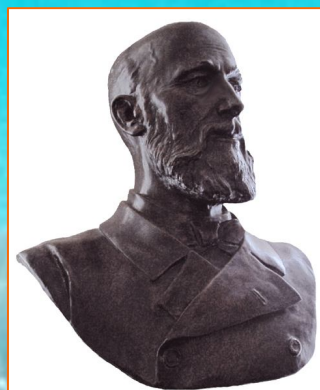
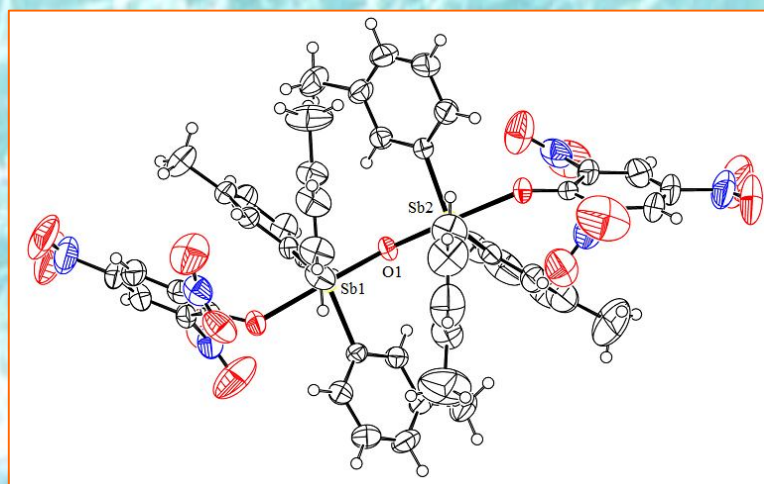


# Бутлеровские сообщения

№7, том 47. 2016



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

*International Edition in English:*  
***Butlerov Communications***



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является  
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

**В 2016 году соучредителями журнала являются:**

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главный редактор: Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

**Адрес редакции:**

*Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.*

**Контактная информация:**

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.ru](mailto:journal.bc@gmail.ru)

Интернет: <http://butlerov.com/>

*Свободная цена.*

*Тираж – менее 1100 шт.*

*Тираж отпечатан 30 сентября 2016 г.*

## Диффузионно-твердеющие сплавы на основе меди и галлия: калориметрия и структурные исследования

© Шубин\*<sup>+</sup> Алексей Борисович и Быков Виктор Анатольевич

Лаборатория физической химии металлургических расплавов. Институт металлургии УрО РАН.

Ул. Амундсена, 101. г. Екатеринбург, 620016. Россия. Тел.: (343) 232-91-38.

E-mail: [abshubin@gmail.com](mailto:abshubin@gmail.com)

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** галлий, медь, индий, висмут, сплав, диффузионно-твердеющий материал.

### Аннотация

Диффузионно-твердеющие сплавы (ДТС) на основе меди и галлия, содержащие дополнительные металлические компоненты (такие как индий, висмут и др.) могут быть использованы в качестве бессвинцовых припоев, которые легко изготавливаются, затвердевают при комнатной температуре и обладают достаточной механической прочностью после отверждения. Одной из важных проблем является обеспечение высоких механических характеристик ДТС. При этом припой должен обладать также определенными оптимальными структурными и теплофизическими свойствами. В данном сообщении изучены термические (дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК) и микроструктурные (сканирующая электронная микроскопия, СЭМ) характеристики для ряда составов ДТС, обладающих высокой прочностью при сжатии. Фазовый состав припоев, идентифицированный методом ДСК, хорошо согласуется с данными электронной микроскопии рентгеноспектрального микроанализа.

### Введение

Галлий и его легкоплавкие эвтектические сплавы (Ga-Sn, Ga-In) имеют температуру плавления, близкую к комнатной. Это позволяет применять их для изготовления металлических паст (цементов), включающих также порошок-наполнитель (например, медь, ее сплавы и другие металлы). Такие пасты при определенной крупности частиц наполнителя и оптимальных реологических свойствах довольно быстро затвердевают при обычной (20-30 °C) температуре и приобретают достаточно высокую механическую прочность (при сжатии) [1]. Ранее авторами методами были изучены [2, 3] механические, реологические и структурные характеристики галлиевых паст и отвержденных образцов. При этом было обнаружено, что добавки порошков определенных металлов (например, висмута), могут существенно улучшать механические свойства диффузионно-твердеющих сплавов (ДТС).

В данной работе нами были исследованы диффузионно-твердеющие составы на основе галлия, включающие также медь, индий (олово) и заданное количество висмута. Получен обширный массив данных по кривым дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК-кривым), а также микроструктуре для ряда составов, близких к оптимальным по механическим свойствам.

### Экспериментальная часть

Сплавы готовили путем интенсивного механического смешивания эвтектик Ga-In или Ga-Sn и порошков-наполнителей – меди и висмута в заданных соотношениях. Далее полученные пасты закладывали в специальные формы и отверждали при комнатной температуре в течение 3-7 суток. Полученные образцы, извлеченные из форм, использовали для изготовления металлографических шлифов, а также отбора проб для ДСК.

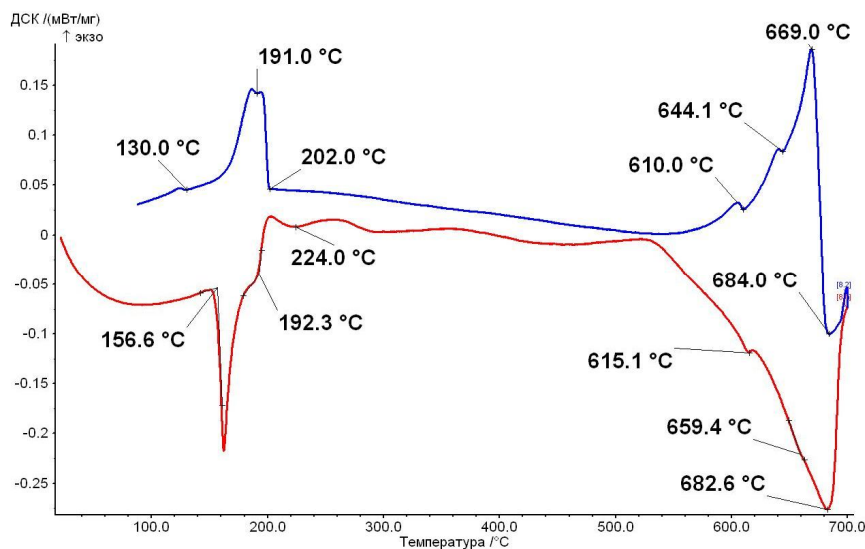
Всего было изучены характеристики 8 образцов ДТС с различным содержанием компонентов.

Структуру сплавов изучали методами СЭМ (электронный микроскоп *Carl Zeiss EVO 40*), рентгеноспектрального микроанализа (PCMA, приставка *Oxford Instruments INCA X-Act*) и рентгеновской дифракции (дифрактометр *Shimadzu XRD 7000C*). ДСК-кривые получали с помощью калориметра *Netzsch STA 409 Luxx*.



Результаты и их обсуждение

Типичные ДСК-кривые для образцов Cu-Ga-Sn, не содержащих висмута (нагрев со скоростью 5 град/мин) приведены на рис. 1.



**Рис. 1.** Типичные ДСК-кривые для образцов ДТС Cu-Ga-Sn, не содержащих висмута. Нижняя кривая – нагрев (5 град/мин), верхняя – охлаждение.

Типичные ДСК-кривые нагрев-охлаждение для образцов, содержащих 12 % масс. висмута (остальное – сплав, % масс.: Cu – 41; Ga – 31; Sn – 28) показаны на рис. 2. Можно видеть, что линии нагрева и охлаждения имеют различный характер. Это обусловлено тем, что при первом нагреве в ДТС протекают иные процессы (в том числе диффузионного взаимодействия), чем при дальнейшем охлаждении массы припоя, перегретой до 700 °C и выше.

Первый пик на кривой нагрева для безвисмутового сплава начинается при ~157 °C и имеет экстремум приблизительно при 162 °C. Он отвечает плавлению твердых растворов галлия в олове. Для сплава, содержащего существенные количества висмута, первый эндотермический пик при нагреве смещается в сторону снижения температуры и начинается при ~127 °C с экстремумом при 138 °C. Данная температура соответствует точке плавления эвтектического сплава Bi-Sn.

Зависимость температуры  $t_1$  минимума первого пика от содержания висмута (в % от всей массы припоя) приведена в таблице.

На рис. 3 показаны результаты ДСК-исследования образцов, содержащих индий и висмут, имеющих следующий состав (ат. %): Cu – 56.7; Ga – 33.5; In – 5.5; Bi – 4.3.

**Таблица.** Изменение температуры минимума первого ДСК-пика при росте содержания висмута

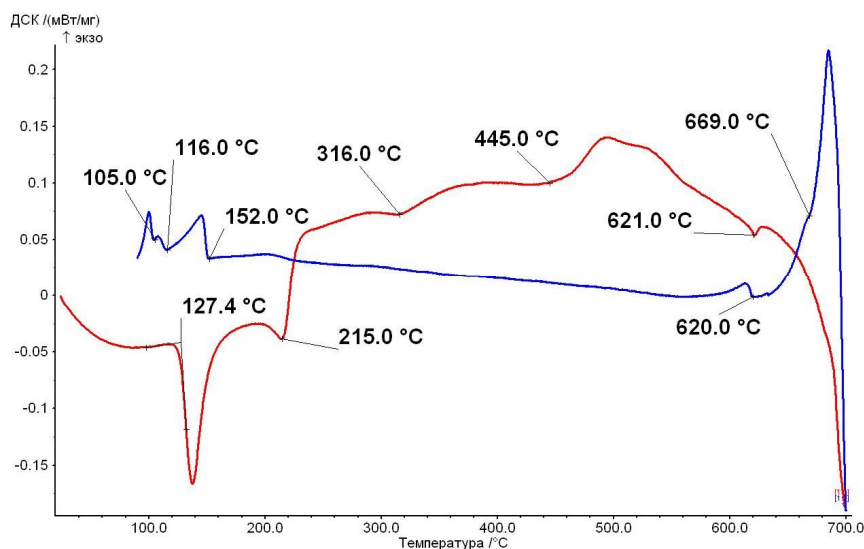
Bi, % масс.	0	2	4	6	8	10	12
$t_1$ , °C	162	152	154	143	143	143	138

В отсутствие олова первые два выраженных эндотермических пика демонстрируют температуры экстремумов ~110 и ~244 °C. Данные температуры достаточно близко отвечают,

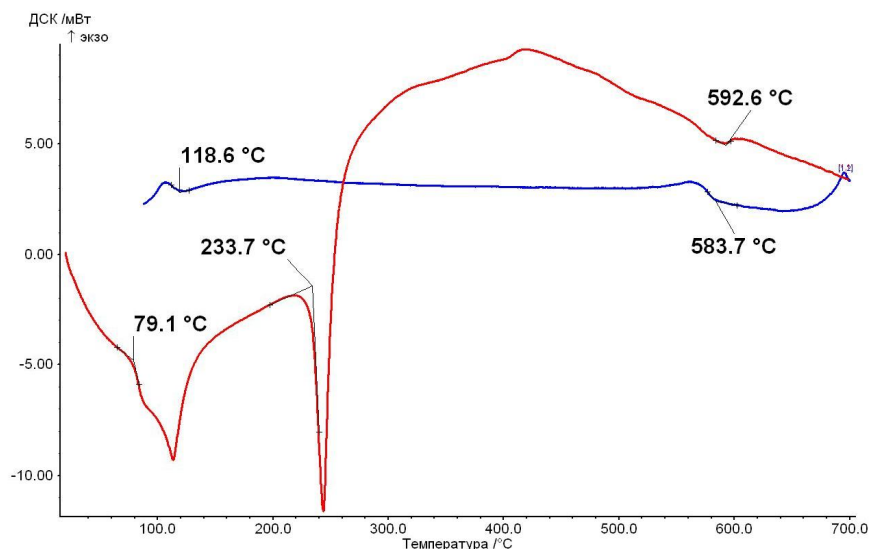
согласно фазовым диаграммам, соответственно интерметаллидам InBi и CuGa<sub>2</sub>.

Последний всегда присутствует в ДТС на основе меди [4]; его образование является основным механизмом отверждения припоя при комнатной температуре. В данном случае он, безусловно, содержит некоторое количество индия и висмута, что несколько смещает его температуру плавления в сторону уменьшения.

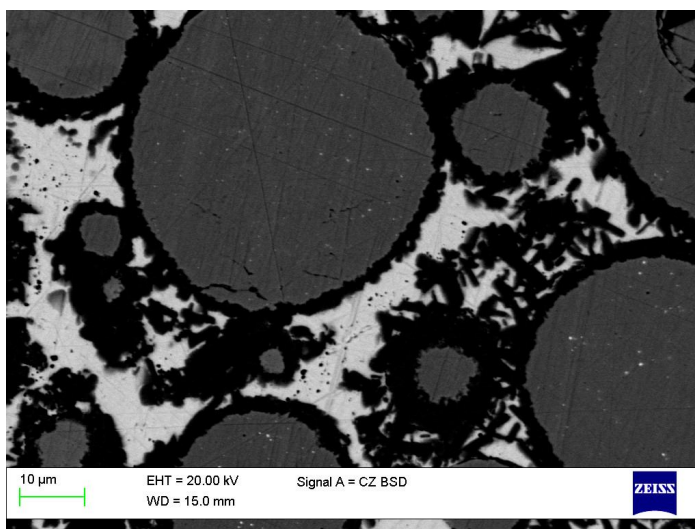
Весьма интересным является тот факт, что в отсутствие олова (при замене его в порошке-наполнителе (медь) и в жидкой составляющей (эвтектика Ga-In)) в системе образуется в целом больше интерметаллидных фаз, чем в оловосодержащих сплавах. Если далее увеличивать количество висмута в системе, то, возможно, удастся добиться образования практически только интерметаллидов (например, BiIn + CuGa<sub>2</sub>). Это приведет к росту прочности материала при сжатии и растяжении, так как разупрочняющие фазы (такие, как твердый раствор галлия в олове) будут отсутствовать в структуре материала.



**Рис. 2.** Типичные ДСК-кривые для образцов ДТС Cu-Ga-Sn, содержащих висмут. Нижняя кривая – нагрев (5 град/мин), верхняя – охлаждение.



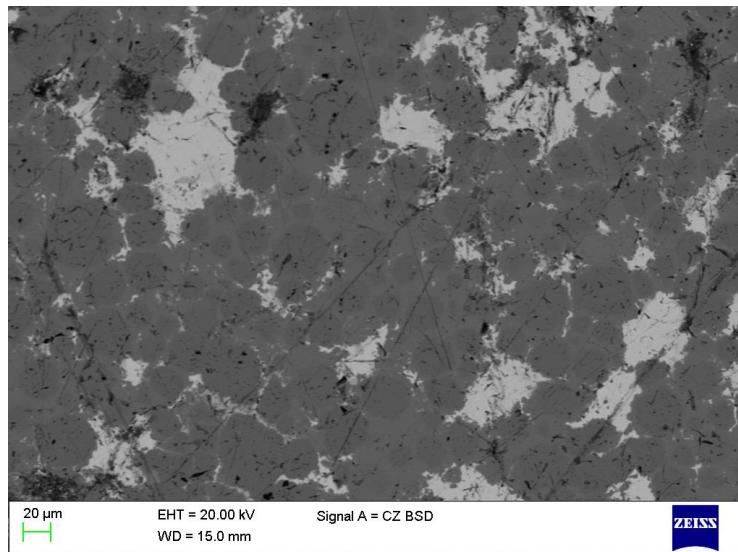
**Рис. 3.** ДСК-кривые для образцов ДТС Cu-Ga-In-Bi. Нижняя кривая – нагрев (5 град/мин), верхняя – охлаждение.



**Рис. 4.** Электронное изображение образца «обычного» припоя Cu-Ga-Sn. Серое поле – сплав Cu-Sn; черное поле – соединение  $\text{CuGa}_2$ ; белое поле – твердый раствор галлия в олове (разупрочняющая фаза). Снимок получен в обратно-рассеянных электронах.

Микроструктура «обычных» ДТС Cu-Ga-Sn показана на рис. 4. Микроструктура «безоловянного» висмутсодержащего затвердевшего припоя продемонстрирована на рис. 5. Данная структура сплавов хорошо согласуется с результатами ДСК, описанными выше. Действительно, на снимках хорошо видны фазы, с которыми связаны тепловые эффекты. В первом случае (рис. 4) это твердый раствор галлия в олове (~5 ат. % Ga), светлое поле в обратно-рассеянных электронах (BSE-детектор). Во втором случае – это, прежде всего, интерметаллид BiIn, также показанный светлым полем при использовании BSE-детектора.

Исследованный состав припоя Cu-Ga-In-Bi по-видимому, не является полностью оптимальным с точки зрения формирования интерметаллидной структуры. Об этом говорит ширина первого ДСК-пика при нагреве (рис. 3). Хотя на шлифе не была обнаружена фаза BiIn<sub>2</sub>, температура начала пика (79.1 °C) лежит между точкой плавления данного соединения (89.5 °C) и эвтектики (BiIn<sub>2</sub> + (In)) – 72.7 °C.



**Рис. 5.** Электронное изображение образца висмут-содержащего припоя Cu-Ga-In-Bi. Серое поле – остаточная медь, а также соединение CuGa<sub>2</sub>; белое поле – интерметаллид BiIn. Снимок получен в обратно-рассеянных электронах.

Эти результаты согласуются с выводами авторов работы [5] о повышении механической прочности медь-галлиевых металлических цементов, содержащих висмут.

## Выводы

1. Сочетание дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и микроструктурных исследований позволило выяснить особенности строения висмут-содержащих диффузионно-твердеющих сплавов (ДТС) в системах Cu-Ga-Sn-Bi, а также Cu-Ga-In-Bi. В обоих случаях висмут вводили в порошок-наполнитель в виде дисперсной фазы. В первом случае рост содержания Bi (до 12 % масс.) приводит к понижению температуры первого эндотермического пика на ДСК-кривой от 162 °C до 138 °C (за счет образования эвтектики Bi-Sn). Во втором случае (безоловянная система) присутствие висмута в заданных количествах приводит к образованию, наряду с дигаллидом меди, главным образом, интерметаллидной фазы BiIn. Это «улучшает» структуру ДТС благодаря отсутствию твердого раствора галлия в олове.
2. Данные дифференциально сканирующей калориметрии в целом согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Интерметаллид BiIn хорошо виден на металлографических шлифах. Таким образом, висмут-содержащие металлические композиты на основе меди и галлия демонстрируют структуры с пониженным содержанием разупрочняющих фаз.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект 15-6-3-3).

## Литература

- [1] Яценко С.П., Хаяк В.Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. *Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 1997.* 187с.
- [2] A.B. Shubin, K.Yu. Shunyaev, L.F. Yamshchikov. The diffusion of gallium into copper-tin alloy particles. *Defect and Diffusion Forum. 2009.* Vol.283-286. P.238-242.
- [3] A.B. Shubin, K.Yu. Shunyaev. Diffusive hardening gallium solders – chemical composition and mechanical properties. *Abstracts of 5th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids. Rome, Italy. 2009.* P.368.
- [4] Soon-Jik Hong, C. Suryanarayana. Mechanism of low-temperature CuGa<sub>2</sub> phase formation in Cu-Ga alloys by mechanical alloying. *J. of Applied Physics. 2004.* Vol.96. No.11. P. 6120-6126.
- [5] Григорьева Т.Ф., Ковалёва С.А., Баринова А.П., V. Sepelak, Витязь П.А., Ляхов Н.З. Особенности строения металлических цементов, образующихся при взаимодействии механохимически синтезированных медных сплавов с жидким галлием и его эвтектиками. Изучение взаимодействия композитов Cu/Bi с жидким галлием. *Физика металлов и металловедение. 2011.* Т.111. №3. С.266-271.

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/16-47-7-57

## Diffusive-hardening alloys based on copper and gallium: calorimetry and structure investigation

© **Aleksey B. Shubin,\*<sup>+</sup>** and **Viktor A. Bykov**

*Laboratory for Physical Chemistry of Metallurgical Melts. Institute of Metallurgy  
of Ural Branch of Russian Academy of Sciences. Amundsen St., 101. Ekaterinburg, 620016.  
Russia. Phone: +7 (343) 232-91-38. E-mail: abshubin@gmail.com*

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** gallium, indium, bismuth, copper, alloy, diffusive-hardening material.

### Abstract

Diffusive-hardening alloys (DHA) based on copper and gallium and containing additional metallic components (like indium, bismuth etc.) are used as lead-free solders which can be easily prepared, are hardening at room temperature and demonstrate high strength after hardening. One of the important problems is the affording of high mechanical characteristics of DHA. At the same time the solders must show optimal structure and thermo-physical properties. Here, thermal properties have been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and microstructure characteristics were investigated by scanning electron microscopy (SEM). These properties were considered for the DHA compositions which demonstrated high tensile strength. Phase composition of the solders determined by DSC is in good agreement with those found by SEM-EDX method.