

УДК 54.143:54.162:548.6

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖЕСТКОГО СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ ДИФРАКЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕЖДУ
ЖИДКИМИ И ТВЕРДЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

А.И. Анчаров^{1,3}, К.В. Золотарёв²

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: ancharov@mail.ru

²*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия*

Статья поступила 10 декабря 2015 г.

В статье рассмотрены изменения структуры и фазового состава, происходящие при взаимодействии меди и ее сплавов, находящихся в твердом состоянии, с расплавами индия, галлия и олова. Показано, что фазовый и морфологический состав продуктов взаимодействия зависит от соотношения скоростей диффузии и скоростей растворения реагентов. Также рассматриваются структурные превращения, происходящие при контактном плавлении и эвтектической кристаллизации в зонах контакта индий—олово и индий—висмут. Предложена гипотеза о природе и микроструктуре эвтектик. Все эксперименты выполнены на ускорительном комплексе ВЭПП-3/ВЭПП-4.

DOI: 10.15372/JSC20160709

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгеновская дифракция, жесткое рентгеновское излучение, интерметаллиды меди, CuGa₂, Cu₃Sn, Cu₆Sn₅, Cu₁₁In₉, InSn₄, In₃Sn, InBi₂.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы взаимодействия между жидким и твердым металлами имеют первостепенное значение в различных технологических процессах, таких как пайка, сварка, спекание, нанесение покрытий.

В настоящее время отсутствует единая теория, описывающая твердое и жидкое состояние вещества, процессы плавления и кристаллизации. Имеется достаточное количество теорий кристаллизации, значительно меньшее количество теорий плавления, которые не коррелируют между собой и не дают понимания того, что происходит на границе раздела между твердым телом и жидкостью.

Существует два основных механизма образования интерметаллических соединений. Первый — это диффузия атомов, находящихся в жидкой фазе, в твердую матрицу и образование в твердой фазе интерметаллических соединений. Второй механизм — это растворение атомов твердой фазы в жидкой фазе, образование растворов и после достижения определенной концентрации кристаллизация из расплава [1, 2]. Эти два процесса могут идти одновременно и с разной скоростью.

Развитие современной экспериментальной техники позволяет выйти на новый уровень исследования процессов, происходящих при взаимодействии металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии. В этой работе сделана попытка по-другому взглянуть на то, что происхо-

дит на границе раздела между твердым металлом, а также на процессы контактного плавления и эвтектической кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТ

In situ рентгендифракционные исследования процессов взаимодействия меди с галлием, оловом и индием проводились на станции четвертого канала синхротронного излучения накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [3]. Использовалось жесткое рентгеновское излучение (длина волны $\lambda = 0,03685$ нм) и двухкоординатный детектор mar345. Жесткое рентгеновское излучение позволяет проводить исследования на "просвет", при этом регистрируется излучение, дифрагированное не только из тонкого поверхностного слоя, а из всего объема образца, через который проходит пучок излучения. С уменьшением длины волны излучения происходит уменьшение угла дифракционных конусов и появляется возможность использовать для регистрации дифракционной картины двухкоординатный детектор. Дифракционной картиной в данной статье будет называться двумерное отображение дифрагированного излучения, зарегистрированное при пересечении дифракционных конусов плоскостью детектора. Дифрактограммой будет называться проинтегрированная по углу φ дифракционная картина. Применение двухкоординатного детектора дает возможность регистрировать полную дифракционную картину в диапазоне межплоскостных расстояний 1—0,1 нм и таким образом сократить время получения дифракционной картины до 7,5 мин, а по виду дифракционной картины можно судить о морфологии образца.

Исследовалась стадийность образования интерметаллических соединений в системах с твердофазным компонентом на основе меди, в качестве жидкофазного компонента использовались расплавы галлия, индия, олова.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химическое взаимодействие веществ, находящихся в твердом и жидком состоянии, может развиваться по двум направлениям. Если скорость диффузии растворителя в твердофазном компоненте больше, чем скорость растворения твердофазного компонента в растворителе, то реакция идет путем диффузии жидкого компонента в твердую матрицу. При этом на границе раздела образуется продукт реакции, через который и диффундируют во встречных направлениях атомы компонентов. Считается, что поток атомов легкоплавкого компонента больше, чем поток атомов тугоплавкого компонента. Избыток атомов приводит к разрушению кристаллитов продукта, к уменьшению их размеров или областей когерентного рассеяния. На рентгендифракционной картине дифракционные кольца от продуктов реакции должны выглядеть ровными, состоящими из большого количества маленьких рефлексов. За счет диффузии жидкофазного компонента в твердой фазе возникает градиент концентраций. Если в системе взаимодействующих веществ имеются различные соединения, то по мере продвижения от границы контакта в глубь твердофазного компонента, с уменьшением концентрации жидкофазного компонента будут образовываться соединения, наиболее отвечающие этой концентрации.

Если процессы растворения протекают быстрее, чем процессы диффузии, то образование соединений будет происходить в жидкой фазе после достижения определенной концентрации, при которой размер зародышей превысит критический размер, либо в зоне контакта, либо в некотором отдалении от нее. При этом атомы твердофазного компонента будут преимущественно окружены атомами жидкофазного компонента. И если в системе взаимодействующих веществ имеется несколько соединений, существующих при данной температуре, то будет образовываться соединение с максимальной концентрацией жидкофазного компонента. Так как рост кристаллитов продуктов реакции будет происходить в жидкой фазе, то размер кристаллитов продукта реакции может во много раз превышать размер кристаллитов исходной твердой фазы, что должно найти отражение в получаемой дифракционной картине. В случае, если в системе взаимодействующих металлов, твердофазный компонент взят с избытком по отношению к стехиометрическому, то после расходования жидкофазного компонента на образование интер-

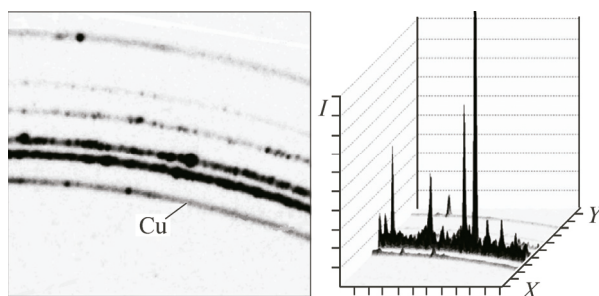


Рис. 1. Дифракционная картина, полученная от продукта реакции порошка меди с жидким галлием, через 2 суток после смешения компонентов. Справа показан фрагмент в увеличенном двухмерном, а слева в трехмерном представлении. Не отмеченные рефлексы принадлежат интерметаллиду CuGa_2

приводят к образованию интерметаллида с более высоким содержанием твердофазного компонента.

Система Cu—Ga. Если смешать порошок меди с жидким галлием, то начинается химическое взаимодействие, в результате которого образуется интерметаллид CuGa_2 , и при температурах ниже 254°C он является единственным продуктом этой реакции, даже при существенном избытке меди и длительной выдержке [4]. По виду дифракционной картины (рис. 1) видно, что рефлексы от меди значительно меньше по размерам, чем рефлексы от интерметаллида CuGa_2 [5, 6]. Было высказано предположение, что происходит переход атомов меди из твердой фазы в жидкую и последующую кристаллизацию интерметаллида CuGa_2 из жидкой фазы. Для проверки этого предположения были проведены прецизионные измерения [7] дифракционного рефлекса 400 меди у исходного порошка меди и у меди, оставшейся в системе после взаимодействия с жидким галлием (рис. 2). Параметры элементарной ячейки, полученные в результате обработки дифракционных данных от исходного порошка меди и от меди, оставшейся после взаимодействия с жидким галлием, равняются $0,36152 \pm 0,00004$ нм и $0,36148 \pm 0,00004$ нм соответственно. Анализ ширины дифракционной линии позволил оценить размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. В данном случае можно считать, что каждая частица представлена одной областью когерентного рассеяния. Измерения показывают, что размер частиц меди был около 12 нм. Если предположить, что приграничный слой, в котором должны образовываться твердые растворы, имеет толщину в три параметра элементарной решетки, то тогда в этом слое должны находиться около половины атомов, составляющих частицу (45%). При образовании твердого раствора галлия в меди параметр элементарной ячейки должен увеличиваться. Таким образом, можно утверждать, что образования приграничного слоя, состоящего из твердого раствора при взаимодействии твердой меди с жидким галлием, не обнаружено.

Также исследовалось взаимодействие твердых растворов индия в меди и олова в меди с расплавом галлия. В результате в продукте взаимодействия были обнаружены фазы интерметаллида CuGa_2 и фазы индия (рис. 3) или олова соответственно. Эти данные подтверждают

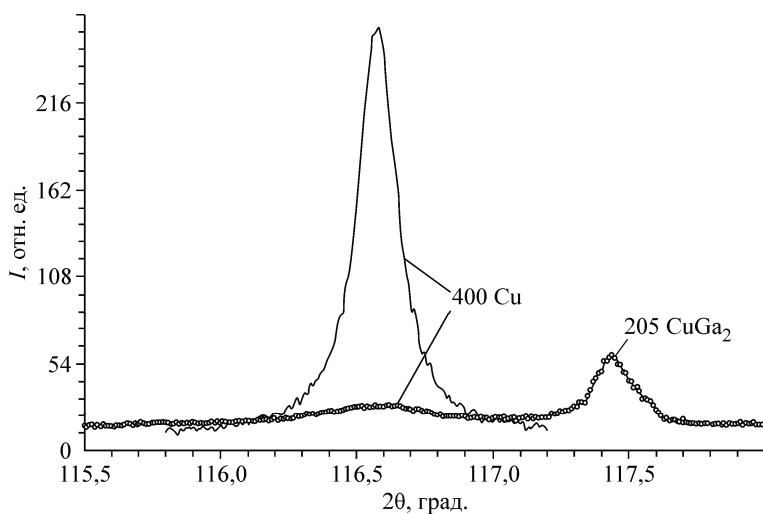
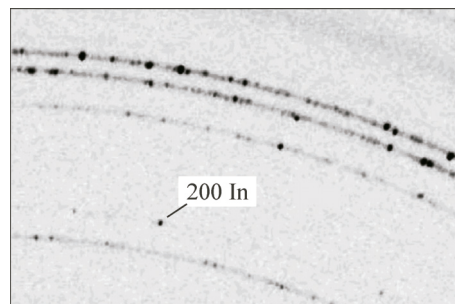


Рис. 2. Дифрактограммы, полученные от порошка меди (сплошная линия) и от продукта взаимодействия меди с жидким галлием (кружочками)

Рис. 3. Фрагмент дифракционной картины от продуктов реакции твердого раствора Cu(In) и жидкого галлия



предположение, что атомы меди переходят в жидкую фазу, также в жидкую фазу переходят и атомы, растворенные в меди, и после достижения критической концентрации кристаллизуются в виде отдельных фаз.

Система Cu—Sn. В системе Cu—Sn, согласно равновесной диаграмме состояния, при температуре не превышающей 350 °С, могут существовать четыре фазы: твердый раствор на основе меди, ϵ -фаза (интерметаллид Cu_3Sn), η -фаза (интерметаллид Cu_6Sn_5) и олово. Авторами [8—11] по результатам электронно-микроскопических исследований было установлено, что на образцах меди, покрытых слоем жидкого олова и выдержанных при температуре вблизи температуры плавления олова в течение длительного времени, граница контакта представляет собой следующее чередование фаз: медь, ϵ -фаза, η -фаза и олово. При нагреве образца, состоящего из порошка меди, в оловянной матрице образование η -фазы и затем ϵ -фазы фиксируется после нагрева до 120 °С. Дальнейший нагрев и выдержка в течение 6 ч при температуре 220 °С приводит к полному исчезновению пиков от фазы олова.

Дифракционные исследования [12] смеси олова и твердого раствора олова в меди, полученного механохимическим сплавлением, показали, что диффузионный процесс образования η -фазы и ϵ -фазы в данном образце замедляется по сравнению с предыдущим образцом в 2—3 раза. Появление η -фазы и ϵ -фазы регистрируется только при достижении образцом температуры 150 °С. При повышении температуры до 220 °С и выдержке при этой температуре в течение 8 ч исчезновения дифракционных пиков олова не происходит. Отмечается рекристаллизация фазы олова. Повышение температуры до 230 °С приводит к исчезновению рефлексов от фазы олова (плавление эвтектической смеси в системе Cu—Sn происходит при 226 °С). Дальнейшее нагревание приводит к практически полному исчезновению рефлексов от фазы меди и росту рефлексов от ϵ -фазы. При 400 °С образец практически состоит из ϵ -фазы с небольшой примесью η -фазы.

Система Cu—In. Как показали дифракционные исследования [13], при совместной прокатке меди и индия (порошок/фольга соответственно) если деформация превышает 30 %, в исходной фольге меди образуется фаза CuIn . При нагреве такого образца до температуры 140 °С данная метастабильная фаза исчезает и начинается рост фазы $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Выдержка в течение 11 ч при температуре 150 °С приводит к увеличению интенсивности дифракционных рефлексов от фазы $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, в то же время фазы индия и меди в образце также присутствуют.

При быстром нагреве образца до температуры 160 °С и последующей выдержке при этой температуре сначала происходит быстрый рост интерметаллида $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Затем процесс затормаживается и 5-часовая выдержка при указанной температуре не приводит к исчезновению исходных фаз индия и меди после охлаждения образца. У образца, нагретого до 300 °С и охлажденного до 22 °С, наблюдаются фазы индия, меди и интерметаллида $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Морфология образцов, полученных при различных термовременных режимах, также различается. У образца, полученного первым способом, дифракционные кольца от фазы интерметаллида $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ ровные и гладкие, что говорит о мелкокристаллическом строении. У образца, полученного вторым способом, дифракционные кольца в большей степени состоят из отдельных рефлексов.

При нагреве смеси из индия и твердого раствора индия в меди до температуры 150 °С (несколько ниже температуры плавления индия) и выдержке при ней в течение 6 ч наблюдались рефлексы от фаз твердого раствора индия в меди и индия, т.е. химическое взаимодействие между медью и индием отсутствует. Дальнейший нагрев выше температуры плавления индия приводит к образованию интерметаллида $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. На фрагментах дифрактограмм, полученных через различные интервалы времени после плавления индия, отчетливо видно, что образование фазы $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ происходит только после появления жидкой фазы (рис. 4).

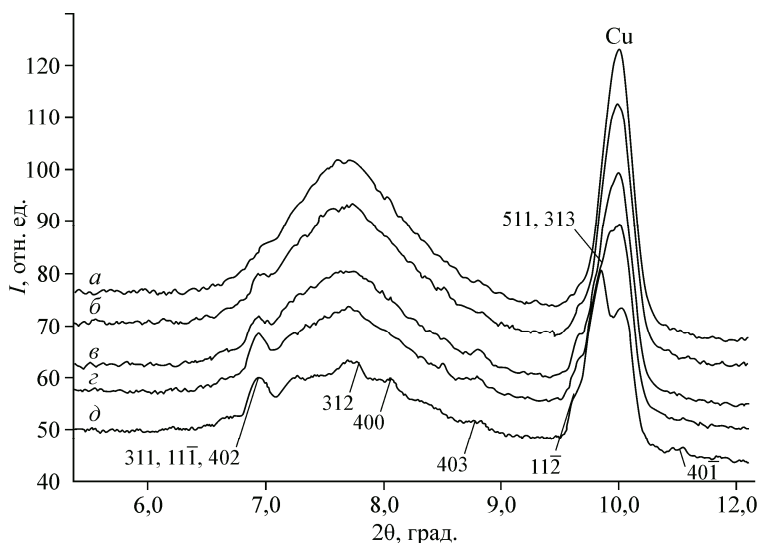


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм от смеси механокомпозита меди и индия с жидким индием через разные промежутки времени после плавления индия, мин: 10 (а); 20 (б); 40 (в); 50 (г); 70 (д). Индексы указывают на соответствующие пики от фазы $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$

Так как образование интерметаллида $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ происходит в присутствии жидкой фазы, то и морфология образцов, полученных при различных температурных режимах, является одинаковой. Фаза $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ состоит из крупных кристаллитов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ И ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Известно, что если некоторые вещества, находящиеся в твердом состоянии, привести в контакт и нагреть до определенной температуры, ниже температуры плавления исходных веществ, то в зоне контакта образуется жидкая фаза. Точка на фазовой диаграмме системы этих веществ называется эвтектической. Иногда температура эвтектической точки на сотни градусов ниже температуры плавления исходных веществ. Например, в системе Au—Si температура эвтектической точки 369°C , а температуры плавления золота и кремния 1064°C и 1414°C соответственно. Что заставляет атомы золота и кремния образовывать жидкую фазу и какие структуры образуются при этом?

В основном исследование структуры эвтектических сплавов проводили на охлажденных образцах металлографическими методами [14—17]. Некоторое количество работ посвящено исследованию расплавов эвтектического состава рентгенодифракционными методами. Наиболее полное описание процессов, происходящих на межфазной границе двух веществ, дается в работе [17]. Но вопрос, почему два вещества, приведенные в контакт, плавятся при температуре ниже их температур плавления, остается открытым.

Использование жесткого синхротронного излучения и двухкоординатного детектора позволило провести *in situ* исследования процессов контактного плавления и эвтектической кристаллизации [18]. Проводилось исследование контактного плавления в системах In—Sn и In—Bi . В системе In—Sn эвтектика образуется в областях фазовой диаграммы между химическими соединениями In_3Sn и InSn_4 . В системе In—Bi существует три интерметаллических соединения и три эвтектические точки. Самой низкоплавкой является эвтектика между фазами индия и InBi_2 .

Полоски фольги из олова и индия толщиной $70\ \mu\text{m}$ накладываются друг на друга с перекрытием $0,2\ \text{mm}$; их зажимали между покровными стеклами и помещали в держатель образца высокотемпературной камеры. Образец, установленный в камере, нагревали до температуры 122°C и выдерживали при этой температуре в течение 4 ч. За это время происходит расширение

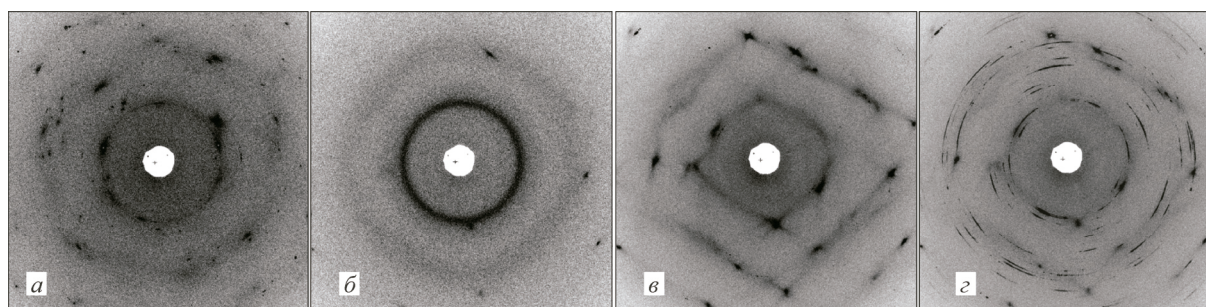


Рис. 5. Фрагменты дифракционных картин, полученных в ходе контактного плавления и последующей кристаллизации в системе In—Sn: через 50 мин после начала плавления (а); в начале процесса кристаллизации (б); при медленном охлаждении до 110 °С (в); при 55 °С (з)

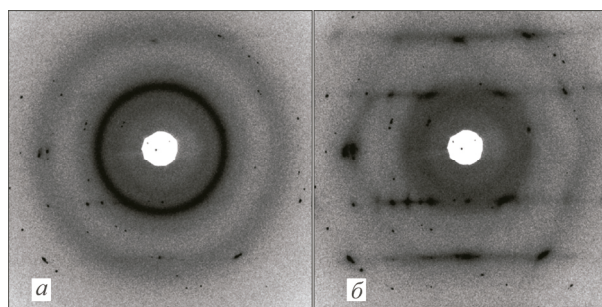
ние диаметра зоны плавления до 5 мм. В дальнейшем происходило охлаждение образца со скоростью 2 град./ч. В процессе плавления и кристаллизации производили регистрацию дифракционных картин с помощью плоского двухкоординатного детектора mar345.

Через 50 мин после появления жидкой фазы на дифракционной картине остаются рефлексы от фазы индия и отдельные рефлексы от фазы InSn_4 . Также на дифракционной картине фиксируется диффузное рассеяние от крупного кристаллита, находящегося в неотражающем положении, — вероятно, InSn_4 . При расширении зоны плавления до размеров пучка фиксируется дифракционная картина от расплава (гало). При снижении температуры образца ниже эвтектической точки наблюдается появление отдельных рефлексов. Через 15 мин дифракционная картина состоит из отдельных рефлексов от мелкокристаллической фазы InSn_4 и двух наложенных друг на друга картин диффузного рассеяния от кристаллитов соизмеримых с размером пучка. Охлаждение до 110 °С на вид дифракционной картины влияния практически не оказывает. При отключении нагревателя и охлаждении образца с печью при промежуточной съемке в районе 55 °С наблюдается распад крупных кристаллитов на более мелкие кристаллиты и появление малоугловых границ (рис. 5, з). Положение дифракционных максимумов соответствуют фазе InSn_4 и фазе In_3Sn с незначительной деформированной решеткой.

В системе In—Bi при появлении жидкой фазы (72 °С) регистрируется появление интерметаллида InBi_2 . Дальнейшая выдержка при температуре 74 °С приводит к исчезновению всех рефлексов и регистрируется только гало от эвтектического расплава. При снижении температуры ниже эвтектической на дифракционной картине наблюдаются отдельные, брэгговские рефлексы от фазы InBi_2 и картина диффузного рассеяния от бикристаллической колонии In— InBi_2 (рис. 6).

Рассмотрим, что происходит в эвтектической системе с контактирующими материалами при эвтектической температуре и выше нее. Пусть у нас будут атомы сорта А и атомы сорта В. При их сближении их электронные оболочки перекрываются, что приводит к образованию между ними связи. При повышении температуры до эвтектической энергия связи А—В должна стать больше, чем энергия связи атомов, находящихся на твердой поверхности (связи А—А и В—В), только при этом условии возможно образование жидкой фазы. На основе этой сильной связи образуются наноразмерные кластеры, совокупность которых и является жидкой фазой. Но в этом случае должно образовываться соединение A_mB_n с температурой плавления выше

Рис. 6. Фрагменты дифракционных картин, полученных от зоны контактного плавления в системе Bi—In: начало кристаллизации, температура 72 °С (а); температура 71 °С (б)



температур плавления А и В. Разрешить это противоречие поможет рассмотрение нанокластеров образующих расплав.

В работе [19] предложена гипотеза, которая может объяснить эффект контактного плавления и структуру эвтектических расплавов.

Обычно кластеры, составляющие расплав, увеличиваются в размерах при снижении температуры, и при превышении некоторой критической величины становятся зародышами кристаллитов. Для устранения противоречия необходимо допустить существование наноразмерных кластеров, которые при достижении критического размера разрушаются.

Одной из причин такого разрушения может служить образование наноразмерных кластеров с поворотной осью запрещенных порядков (пятого, седьмого и др. порядков).

Тетраэдр является одним из часто встречающихся фрагментов кристаллических структур (структуры типа алмаза, сфалерита, вюрцита, шпинели). Из двадцати слегка искаженных тетраэдров можно построить икосаэдр. Вокруг икосаэдра можно описать додекаэдр, вокруг додекаэдра — икосаэдр и т.д. С увеличением размеров многогранников будет увеличиваться и расстояние между атомами, что приведет к разрушению внешних слоев.

Правильными многогранниками, например икосаэдрами, имеющими поворотную ось пятого порядка, невозможно заполнить пространство без разрывов (несогласований). Из-за этого кластеры, основой которых являются икосаэдры, становятся неустойчивыми при достижении размеров порядка 5 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование "жесткого" синхротронного излучения и двухкоординатного детектора позволяет проводить *in situ* исследования структурных изменений, происходящих в системах жидкий—твердый реагент. Новые экспериментальные данные позволяют разрабатывать гипотезы о механизме взаимодействия и структуре эвтектических расплавов.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП Сибирский центр синхротронного и терагерцевого излучения и финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. – М.: Атомиздат, 1967.
2. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991.
3. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M. // Nucl. Inst. Meth. A. – 2001. – **470**. – P. 80.
4. Ivanov E.Y., Grigorieva T.F. // Solid State Ionics. – 1997. – **101-103**. – P. 235.
5. Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Никитенко С.Г. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 7. – С. 25.
6. Ancharov A.I., Grigorieva T.F. // Nucl. Inst. Meth. A. – 2005. – **543**. – P. 139.
7. Анчаров А.И. Изучение стадийности фазообразования и структурных особенностей продуктов при химическом взаимодействии металлов методами дифракции синхротронного излучения. Дис. ... канд. хим. наук. – Новосибирск: Ин-т химии твердого тела и механохимии СО РАН, 2007.
8. Ma D., Wang W.D., Lahir S.K. // J. Appl. Phys. – 2003. – **91**. – P. 3312.
9. Zou H.F., Yang H.J., Zhang Z.F. // Acta Materialia. – 2008. – **56**. – P. 2649.
10. Li J.F., Agyakwa P.A., Johnson C.M. // Acta Materialia. – 2011. – **59**. – P. 1198.
11. Liao C.N., Wei C.T. // Thin Solid Films. – 2006. – **515**. – P. 2781.
12. Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2013. – **77**, № 2. – С. 144.
13. Анчаров А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2015. – **79**, № 1. – С. 36.
14. Курц В., Зам П.Р. Направленная кристаллизация эвтектических материалов. – М.: Металлургия, 1980.
15. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. – М.: Металлургия, 1987.
16. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. – М.: Физматлит, 2008.
17. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. – М.: Металлургия, 1987.
18. Анчаров А.И., Болдырев В.В., Солдатов А.Ю. <http://ptosnm.ru/ru/issue/2010/4/49/publication/526>
19. Анчаров А.И. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2016. – **80**, № 6. – С. 694.