
ФИЗИКА

УДК 544.4 (075.8)

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЙКАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ Bi – (Sn + 3 ат % In)

¹Ахкубеков А.А.*, ²Ахкубекова С.Н., ¹Узденов Э.М.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*dis1@kbsu.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено влияние примесей и электропереноса на фазообразование и кинетику процесса контактного плавления в системе Bi – (Sn + 3 ат. % In). Не обнаружены химсоединения между Bi и In. Подтверждена стадийность образования жидкой фазы при контактном плавлении. Показано, что замедляющее направление тока «остановило» формирование и рост приконтактной области со стороны Bi. Обнаружено увеличение концентрации In (более чем в 2 раза) в приконтактной области чистого Bi по сравнению с концентрацией, содержащейся в контактируемом твердом растворе (Sn+3ат% In), что характерно для бестокового и замедляющего вариантов опытов.

Ключевые слова: контактное плавление, структурообразование, компоненты, зона диффузии, концентрационное распределение, коэффициент диффузии.

PHASE COMPOSITION, DISTRIBUTION OF COMPONENTS IN THE DIFFUSION ZONE OF CONTACT LAYERS IN THE PRESENCE OF ELECTRIC TRANSFER IN THE Bi – (Sn + 3 at % In) SYSTEM

¹Akhkubekov A.A., ²Akhkubekova S.N., ¹Uzdenov E.M.

¹Kabardino-Balkar State University

²Kabardino-Balkar State Agrarian University

The effect of impurities and electric transfer on phase formation and kinetics of the contact melting process in the Bi – (Sn + 3 at) system has been established by X-ray photoelectron spectroscopy. % In). No chemical compounds were found between Bi and In. The stages of the formation of the liquid phase during contact melting have been confirmed. It is shown that the decelerating direction of the current "stopped" the formation and growth of the contact area on the Bi side. An increase in the concentration of In (more than 2 times) in the near-contact region of pure Bi was found compared with the concentration contained in the contacted solid solution (Sn+3at% In), which is characteristic of the shockless and decelerating versions of the experiments.

Keywords: contact melting, structure formation, components, diffusion zone, concentration distribution, diffusion coefficient.

Введение

В настоящее время весьма актуальна проблема создания новых легкоплавких припоев, не содержащих свинец, ртуть и др. [1]. Часто их заменяют оловом, индием, висмутом, медью, серебром и т. д. В то же

время полученные сплавы должны сохранять механические и физико-химические характеристики: коррозионную стойкость, тепло и электропроводность и т. д. [2]. Поэтому при решении указанной проблемы весьма важную роль играет использование ресурсо- и энергосберегающие технологии и методы их осуществления.

Объектом исследования выбрана система $\text{Bi} - (\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In})$, как система, отвечающая многим требованиям, описанным выше: бессвинцовая, низкотемпературная, содержащая примесь и т. д. В связи с этим получение контактных прослоек указанной системы, исследование структурообразования, концентрационного распределения вдоль диффузионной зоны, образующееся в процессе контактного плавления (КП) при наличии тока, расчёт коэффициента диффузии, имеет научное и прикладное значение.

Целью данного исследования является более углубленное изучение структуры и диффузионных процессов на различных стадиях КП в системе $\text{Bi} - (\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In})$ при наличии или отсутствии электропереноса (ЭП) и установление роли примеси In в этих процессах.

Методика эксперимента

Методика проведения эксперимента описана, например, в [3, 4]. Чистота исходных элементов Bi , In и Sn составляла не менее 99,999 %. Твердый раствор ($\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In}$) приготавливался в жидком силиконовом масле при температуре не менее 250–300 °C, тщательно перемешивался и через определенное время втягивался в стеклянную трубку диаметром $d = 3\text{--}3,2 \text{ мм}$. Протяжённость образцов составляла 3 см. Таким же способом подготавливались и образцы для контактирования из чистого жидкого висмута. Контактирование твердых образцов проводили в термостате при $T = 145 \text{ °C}$. Время проведения опытов составляло от 20 мин до 1 часа. Одновременно контактировалось 3 пары образцов, по двум из которых пропусклся ток различных направлений. Плотность тока $j = 0,4 \text{ А/мм}^2$. Третья пара была бестоковой. Ток различных направлений по-разному влияет на кинетику процесса КП: при одном направлении тока скорость $v_{\text{КП}}$ ($v_{\text{КП}} = \delta/\tau$, где δ – протяжённость контактной прослойки, τ – время опыта) увеличивается, при другом замедляется. Авторы [5] сформулировали «интегральный критерий массопереноса», объясняющий наблюдаемый эффект при КП при наличии электропереноса, согласно которому, с одной стороны, обнаруженный эффект связан с различием эффективных зарядов ионов Z^* в различных жидких металлах потому и зависящий от полярности на образцах, с другой – со связью эффективных зарядов с параметрами диффузии (коэффициентами диффузии).

Результаты исследования

Структура и распределение компонентов в диффузионных зонах.

Как было отмечено в [6], исследования фазового и элементного состава контактных прослоек проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре «K-Alpha» в Центре коллективного пользования «Физика поверхности, наностистем и технологии наноструктур» КБГУ.

1. *Исследование структур контактных прослоек методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).*

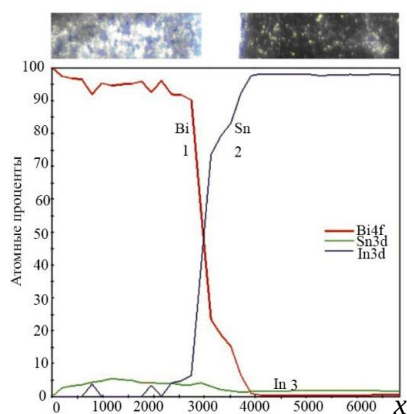
Результаты анализа химических состояний висмута, олова и индия показали, что энергии связи фотоэлектронных пиков и кинетические энергии оже-пиков не претерпевают заметных изменений на всем протяжении контактной прослойки. С другой стороны, интенсивность фотоэлектронных линий претерпевает значительные изменения в зависимости от координаты; фотоэмиссия изменяется по-разному на границах фаз: чистый Bi , приконтактная область, жидкость, исходный твердый раствор ($\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In}$), что закономерно, и вполне объективно описывает распределение концентраций металлов, участвующих в КП. Это означает, что величины оже-параметров, которые главным образом характеризуют химические состояния компонентов, сохраняются в любой точке контактной зоны и строго соответствуют металлическим состояниям: Bi (~261 эВ, [7]), Sn (922,2 эВ, [8]) и In (885,3 эВ, [9]), хотя диаграмма состояния системы $\text{In} - \text{Bi}$ предполагает наличие интерметаллидов.

С целью изучения концентрационного распределения $C(x)$ (C – концентрация, x – координата) олова, висмута и индия в контактной прослойке были сняты спектры фотоэлектронных линий $\text{Bi}4f$, $\text{Sn}3d$ и $\text{In}3d$ в 36 точках в режиме линейного сканирования и проанализированы для построения градиента распределения концентраций в области границ контакта висмута и олова. Полученные профили распределения компонентов были сопоставлены с увеличенными оптическими изображениями зоны контакта. Результаты представлены на *рис. 1, 2 и 3*.

2. *Распределение компонентов в зонах диффузии в исследуемой системе.*

Параметры эксперимента: $T = 145 \text{ °C}$, $t = 20 \text{ мин}$, $d = 2,75 \text{ мм}$, $j = 0,4 \text{ А/мм}^2$.

а) Бестоковый вариант, $j = 0$. На *рис. 1* представлены концентрационные распределения компонентов $C_i(x_i)$ (кривые 1, 2, 3) вдоль контактных прослоек, полученных при выше указанных условиях.

Рис. 1. Распределение C

Кривая 1 характеризует изменение содержания Bi вдоль контактной прослойки, т. е. $C_{\text{Bi}}(x)$ уменьшается от $C = 98$ ат. % Bi до $C = 0$, с соответствующими координатами: $x = 1$ мм и $x = 3.9$ мм. При этом общая протяженность контактной прослойки $\delta \approx 3.9$ мм., а жидкая часть $\delta_{\text{ж}} \approx 1.1$ мм.

Если принять за точку отсчета точку пересечения кривых 1 и 2, т. е. при $x = 3$ мм, видно, что висмут практически не внедряется в олово.

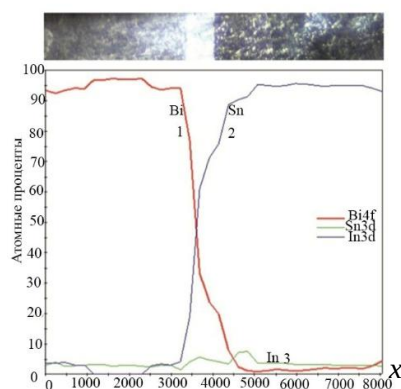
Особый интерес вызывают появление изломов на $C_{\text{Bi}}(x)$ между твердым Bi ($C = 100$ ат. % Bi , $x = 0$ мкм) и жидкой частью контактной прослойки ($C \approx 90$ ат. % Bi , $x \approx 2.7$ мм). Назовём эту часть предконтактной областью. На наш взгляд, наблюдаемый эффект связан со стадийностью процесса [3] образования переходной зоны, т. е. переходу Bi в жидкое состояние предшествует образование твердо-жидкой фазы вдоль границы Bi , связанной с зернограницной сегрегацией Sn и In , которая затем переходит в жидко-твердую фазу с последующим переходом в жидкую часть контактной прослойки.

Кривая 2 показывает изменение содержания олова в контактной прослойке. Видно, что C_{Sn} убывает при перемещении справа налево от $C_{\text{Sn}} = 97$ ат. % ($x = 3.9$ мм) до $C_{\text{Sn}} = 0$ ат. % Sn ($x = 0$ мм).

В области от $x = 0$ до $x \approx 2.3$ мм так же наблюдаются изломы на кривой $C_{\text{Sn}}(x)$, что может быть, как отмечено выше, связано со стадийностью процесса.

В области $x > 3.9$ мм концентрация Bi стремится к 0, а C_{Sn} и C_{In} изменяется равномерно.

Как видно из рис. 1, кривая 3 характеризует распределение $C_{\text{In}}(x)$ вдоль твердой области исследуемого твердого раствора ($x > 4$ мм), изменяется практически линейно и составляет примерно 3%. Несколько неожиданным является факт повышения концентрации In от 3 % до 6–7 % в интервале менее 4 мм, что, возможно, связано с необычными состояниями Bi : усадкой объёма при переходе в жидкое состояние.

Рис. 2. Распределение $C(x)$

б) При наличии тока $j = 0.4$ А/мм² (ускоряющий вариант), на $\text{Bi}(-)$.

Согласно рис. 2 протяженность всей контактной прослойки $\delta \approx 5$ мм, жидкой зоны $\delta_{\text{ж}} \approx 1.5$ мм, т. е. больше чем бестоковым. Также из рис. 2 видно, что ток влияет на характер диффузии компонентов в контактной прослойке.

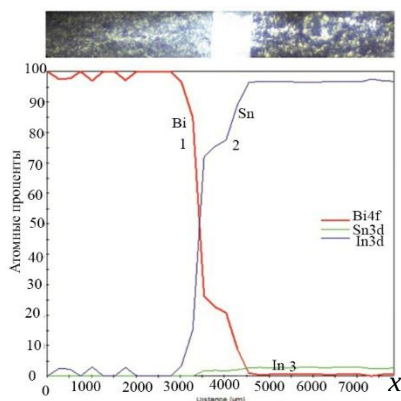
Согласно ходу кривой 1 среднее значение концентрации Bi и частота изломов уменьшилось. В то же время ток способствовал проникновению Bi в исходный твердый раствор, а Sn в Bi (кривая 2), что, видимо, связано со структурными изменениями приконтактной области.

Анализ кривой 3 (рис. 2) показывает уменьшение In в Bi в отличие от бестокового варианта опыта, хотя наблюдается некоторая неравномерность в $C_{\text{In}}(x)$. Также видим постепенное увеличение $C_{\text{In}}(x)$ вдоль исходного твердого раствора до границы с жидкой частью контактной прослойки, затем её постепенное уменьшение как вдоль жидкой части, так и вдоль приконтактной области, что связано с влиянием электрического тока в ускоряющем варианте.

в) При наличии тока $j = 0.4$ А/мм² (замедляющий вариант), на $\text{Bi}(+)$. В замедляющем варианте опыта, как видно из рис. 3, кривая 1, Sn и In практически не растворяются в Bi . Однако $C_{\text{Bi}}(x)$ в приконтактной области претерпевает значительное число изломов, что говорит о структурных изменениях. Это, видимо, отражает преобладание твердо-жидкого состояния над жидко-твердым, т. е. происходит зернограницная сегрегация Sn и In . Как оказалось замедляющее направление тока «остановило» образование приконтактной области со стороны Bi , что привело к смещению точки пересечения в область высоких концентраций Sn и In (рис. 3).

Растворение Sn в Bi незначительно (рис. 3, кривая 2, $x_n = 0-3$ мм). Однако, также как $C_{\text{Bi}}(x)$ в $C_{\text{Sn}}(x)$ претерпевает значительное количество изломов, что, видимо, также связано со структурными изменениями в висмуте.

Индий, кривая 3, в отличие от его поведения в бестоковом и ускоряющем вариантах опытов, практически не взаимодействует с чистым висмутом.

Рис. 3. Распределение $C(x)$

Таким образом, при $T_{\text{экс}} = 145^\circ\text{C}$ в исследуемой контактной прослойке наблюдается формирование следующих областей:

1. Область чистого висмута. При температурах до 145°C она остается в твердом состоянии.
2. Приконтактная область, возникающая за счёт внедрения атомы Sn и In в Bi, посредством межкристаллитной диффузии, способствующей понижению температуры плавления чистого висмута, что, скорее всего, связано с глубоким проникновением индия и олова в объем висмута, т. е. проявляется стадийность процесса [3, 10] (твердое, твердо-жидкое, жидко-твердое, жидкое).

3. Область жидкого состояния контактной прослойки, состав которой определяется 3х-компонентной диаграммой состояния системы Bi – Sn – In. При понижении температуры такая жидкость кристаллизуется с выделением 3х-компонентных кристаллов Bi, Sn и In. Составы этих кристаллов меняются с понижением температуры.

4. Область твердого раствора (Sn + 3 ат. % In), в котором практически не растворяется висмут в бесшовном и замедляющем вариантах опытов и растворяющемся в ускоренном варианте.

5. Область исходного твердого раствора (Sn + 3 ат. % In).

3. Оценка коэффициента диффузии D по данным РФЭС.

Для расчета коэффициента диффузии D воспользуемся рис. 4, на котором приведено возможное распределение концентрации компонента в диффузионной зоне.

Запишем 1-е уравнение Фика для рассматриваемой плоскости Mx :

$$dm = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) dS dt, \quad (1)$$

где dm – количество молей, продиффундировавших через площадку dS за время dt , (dn/dx) – градиент плотности компонента, n – плотность вещества [моль/м³], Ox – ось, направленная в сторону распространения висмута, $n(x)$ – профиль распределения висмута, в общем случае неизвестная функция.

Как видно из рис. 4, в области контакта распределение компонента меняется по закону:

$$n(x) = n_0 + \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) dx, \quad (2)$$

где n_0 – плотность чистого компонента. Плотность частиц компонента в области контакта меняется сложным образом. Однако приближенно ход кривой $n(x)$ в области контактной прослойки можно аппроксимировать прямой

$$n(x) = n_0 - nC, \quad (3)$$

где C – некоторая функция, описывающая распределение концентрации компонента в контактной прослойке.

Тогда из (2) и (3) следует, что

$$n(x) = n_0 \left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx \right). \quad (4)$$

При этом в области контактной прослойки величину (dC/dx) можно приближенно считать постоянной.

С учетом (3) перепишем (1) в виде

$$dm = -n_0 D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dS dt. \quad (5)$$

С другой стороны согласно рис. 4, количество компонента, прошедшего через рассматриваемую плоскость равно:

$$dm = n(x) dv = n_0 \left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx \right) dS dx_2. \quad (6)$$

Тогда из (6) и (7) будем иметь:

$$D = - \frac{\left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx_1 \right) dx_2}{\left(\frac{dC}{dx_1} \right) dt}. \quad (7)$$

В области контактной прослойки можно перейти в (7) к частным производным $(dC/dx) \approx (\partial C/\partial x)$, а затем к конечным приращениям $dC \approx \Delta C$, $dx \approx \Delta x$. При $\left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right) = \text{const}$ получим

$$D = - \frac{\left(1 + \left(\frac{\Delta C}{\Delta x_1}\right)_0 \Delta x_1\right) \Delta x_2}{\left(\frac{\Delta C}{\Delta x_1}\right)_0 t}, \quad (8)$$

где $\Delta x_1 = x_2 - x_1$ и $\Delta x_2 = x_2 - x_0$.

4. Примеры расчета D в исследуемой системе Bi- (Sn + 3 ат. % In).

а) Обработка концентрационных распределений компонентов $C(x)$.

На рис. 5 представлено распределение компонентов $C(x)$ в реальных контактных прослойках.

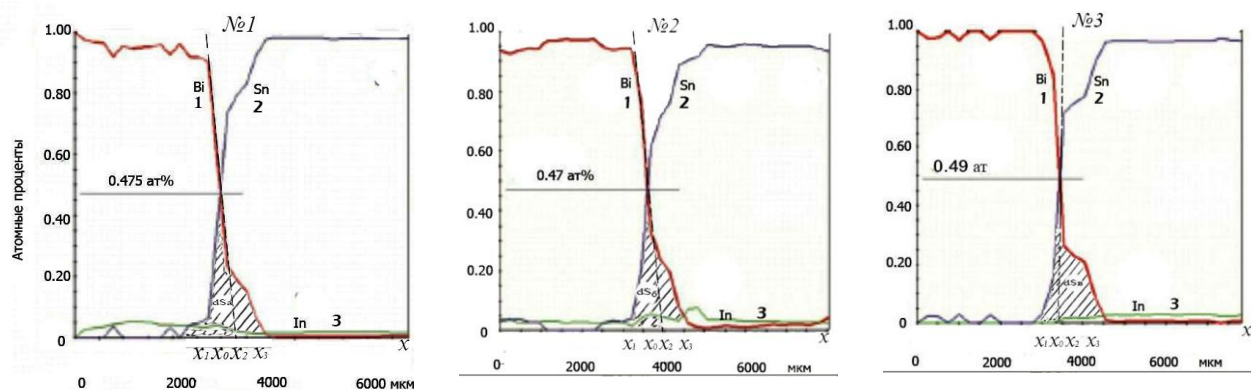


Рис. 5. Распределение компонентов в исследуемой системе

Как видно из рисунков, концентрация в точках пересечения $C_{Bi}(x)$ и $C_{Sn}(x)$ с определённым содержанием In, в зависимости от условия проведения эксперимента, незначительно отличаются друг от друга, причем при замедляющем направлении тока оно наибольшее (0.475, 0.47, 0.49, ат. %): соответственно отличаются и площадью dS_i (заштрихованные области), отражающие количество молей продиффундировавших через них.

Из рис. 5 получим следующие данные, которые используются для расчета D_i (табл. 1).

Таблица 1

Данные обмера x_i (мм)

Номер образца	x_1	x_0	x_2	x_3
№ 1	2.5	3	3.25	3.7
№ 2	3.25	3.65	3.75	4.5
№ 3	3.1	3.35	3.75	4.2

б) Пример расчета D_{Bi} (бестоковый вариант).

Для расчёта D_{Bi} по формуле (8) воспользуемся $C_{Bi}(x)$ приведённой на рис. 5, № 1, кривая 1.

Из рис. 6 следует что:

k – точка пересечения уровня n_0 с прямой kx_2 ;

Mx – плоскость, относительно которой вычисляется коэффициент диффузии D ;

xNx_2 – площадь криволинейного треугольника, которая пропорциональна количеству вещества, прошедшего через плоскость Mx ; NC_2 – прямая для приближенного расчета площади C_0NC_2 .

в) Результаты расчетов D_i

В табл. 2 приведены значения D_i по формуле (8) с учетом влияния тока.

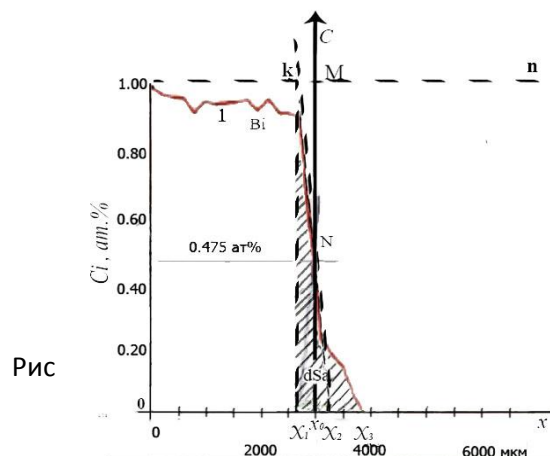


Рис.6. К расчёту D_{Bi}

Таблица 2

Значения параметров Δx_i (рис. 6) и D_i

Номер образца	$\Delta x_1 = x_2 - x_1$ мкм	$\Delta x = x_3 - x_0$ мкм	$\Delta C / \Delta x \times 10^{-3}$	$D, 10^{-5}$, см ² /сек	Полярность
№ 1	750	700	1.33	0.82	бесток.
№ 2	500	850	2.00	0.71	замедл.
№ 3	600	850	1.67	0.85	ускор.

Из табл. 2 видно, что значение коэффициента диффузии имеет наименьшее значение при замедляющем направлении тока потому, что электронный ветер «тормозит» подвижность ионов олова и индия [11].

Выводы

1. В области контактной прослойки химсоединений между взаимодействующими компонентами не обнаружено.

2. Методом РФЭС экспериментально подтверждена идея о стадийности ((твердо–жидкое) – (жидко–твердое) – жидкое) процесса образования и перехода твердых металлов в контакте в жидкое состояние, том числе при КП, осуществлённом в нестационарно-диффузионном режиме. Эта зона чётко просматривается при взаимодействии жидкой контактной прослойкой и твёрдым Вi.

3. Установлено, что замедляющее направление тока остановило образование и рост приконтактной области со стороны Вi, что отразилось на концентрации компонентов в жидкой части контактной прослойки. Подтверждением тому является увеличение концентраций Вi и Sn в точке пересечения их концентрационных распределений.

4. Установлен факт увеличения концентрации In (более чем в 2 раза) в приконтактной области чистого Вi по сравнению с концентрацией, содержащейся в твердом растворе (Sn + 3 ат. % In). Такое протекание процесса характерно для бестокового и замедляющего вариантов опытов. Возможно, это связано усадкой объёма Вi при переходе в жидкое состояние.

Авторы выражают благодарность за профессиональный анализ структуры и фазового состава исследуемых образцов профессору Х.Х. Калажокову и доценту З.Х. Калажокову.

Библиография

1. Kamal V., Goudo E.S. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloy // Materials and Manufacturing Process. 2006. V. 21. P. 736–740.
2. Sengupta S., Sodo H., Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin eutectic alloy // Journal of Materials Science. 2005. V. 40. P. 2607–2610.
3. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.В. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 152 с.
4. Рогов В.И., Савинцев П.А. Контактное плавление металлов. Нальчик: КБГУ, 1983. 97 с.
5. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, № 2. С. 60–66.
6. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Калажоков З.Х., Тамаев Т.Х. Влияние электронных взаимодействий на кинетику и формирование структуры контактных прослоек и влияние на них электропереноса. Рентгеноспектральный анализ // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы, 2018. С. 141–145.
7. Powell C.J. Recommended Auger parameters for 42 elemental solids // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2012. V. 185. Is. 1–2. P. 1–3.
8. Pessa M., Vuoristo A., Vulli M., Aksela S., Vayrynen J., Rantala T., Aksela H. Solid-state effects in $M_{4.5}N_{4.5}N_{4.5}$ Auger spectra of elements from $_{49}\text{In}$ to $_{52}\text{Te}$ // Phys. Rev. 1979. B. 20. P. 3115.
9. Ашхотов О.Г., Ашхотова И.Б. Исследование окисления поликристаллического индия кислородом методом электронной оже-спектроскопии // ЖФХ. 2019. Т. 93, № 4. С. 584–86.
10. Ким С.Л. Стадии взаимодействия жидкого металла с твердым // Вестник ТГАСУ. 2017. № 3. С. 149–154.
11. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкотемпературных металлических системах при контактном плавлении: дисс... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, КБГУ, 2001. 312 с.