

---

## Р а з д е л II

### КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

---

УДК 532.6: 69.046

**Н. В. Далакова, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев\***

#### **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СКОРОСТЬ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЙКАХ**

Изучено контактное плавление твердых растворов с металлами. Показано, что, если концентрация примесей ниже предела растворимости, скорость контактного плавления металлов слабо зависит от типа примеси. Увеличение концентрации примесей приводит к росту скорости для всех систем. Установлено также, что в исследованных системах между скоростью контактного плавления и предельной растворимостью существует корреляция.

#### *Введение*

Зная закономерности контактного плавления (КП) твердых растворов с металлами, можно управлять этим процессом, подбирая примеси и варьируя их концентрации, что важно для оптимизации технологий контактно-реактивной пайки, металлизации керамик и полупроводников, создания биметаллов и новых композиционных материалов методом жидкофазного спекания. Влияние примесей на температуру и скорость  $v_{\text{кп}}$  контактного плавления металлов наблюдалось в ряде работ [1—8]. В частности, показано, что скорость КП возрастает с увеличением концентрации примесей. В некоторых случаях  $v_{\text{кп}}$  зависела от типа примесей.

В работе [2] установлено, что при контактном плавлении образование жидкой фазы происходит в первую очередь по границам зерен контактируемых кристаллов, а область выхода межзеренной границы на фронте КП имеет форму клина и растворяется с большей скоростью, чем остальные участки зерна.

---

\* Н. В. Далакова — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, г. Харьков; Т. А. Орквасов — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Кабардино-Балкарский государственный университет, г. Нальчик, Россия; В. А. Созаев — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики наносистем Кабардино-Балкарского государственного университета, г. Нальчик, Россия.

© Н. В. Далакова, Т. А. Орквасов, В. А. Созаев, 2008

Интересные результаты по влиянию предварительного легирования олова на скорость КП с висмутом, кадмием, свинцом и индием получены в работе [3]. Примеси (Cd, Bi, Pb, Ag, Zn, Sb, Tl) вводились в количестве 0,1—12% (ат.). Этот интервал концентраций выходил за пределы растворимости указанных элементов в олове в твердом состоянии. Было установлено, что примеси свинца, кадмия и висмута повышали, а примесь сурьмы — понижала скорость КП во всех исследованных системах, в то время как примеси серебра, цинка и таллия оказывали неоднозначное влияние на  $v_{\text{кп}}$ . Так, примесь цинка в системе Sn—Bi повышала  $v_{\text{кп}}$  при температуре 149 °С и уменьшала при температурах 184 и 195 °С в стационарном режиме КП. Серебро увеличивало  $v_{\text{кп}}$  в системе Sn—Pb в стационарном и нестационарном режимах.

Ускорение КП в результате легирования авторы работы [4] объясняют образованием легкоплавкой тройной эвтектики на межзеренных границах вследствие диффузии третьего компонента (примеси). В этом случае плавление твердой фазы происходит не только по площади контакта образцов, но и в межзеренных областях.

Единой точки зрения на механизм влияния примесей на параметры КП пока не существует. Это объясняется сложностью процесса КП, которое зависит от многих факторов, а также недостаточным объемом данных по параметрам КП.

В настоящей работе приводятся результаты измерений скорости КП твердых разбавленных растворов с металлами.

### *Методика эксперимента*

Твердые растворы получали в Физико-техническом институте низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины (г. Харьков) на основе свинца марки СВЧ-000 (чистотой 99,9995%), индия (чистотой 99,999%) кадмия (чистотой 99,9999% (мас.)), олова (чистотой 99,9995%). В качестве примесей брали висмут чистотой 99,999%, очищенный методом зонной плавки, натрий чистотой 99,99%, литий (ЛЭ-1) чистотой 99,6% и цинк чистотой 99,999%.

Плавление проводили в стеклянных ампулах в атмосфере гелия. Концентрации твердых растворов выбирали ниже предела растворимости и контролировали по остаточному сопротивлению. Слитки твердых растворов и образцы из них до проведения опытов хранили в вакуумном масле ВМ-1. Для исследования контактного плавления из слитков твердых растворов готовили образцы диаметром 2,2 и длиной 15 мм, которые приводили в контакт с образцами чистых металлов в специальных трубочках того же диаметра, что и диаметр образцов, и высотой 10—12 мм. Затем их помещали в держатель, который погружали в термостат с силиконовым маслом марки ПФМС-2, где осуществлялось КП в нестационарно-диффузионном режиме в течение одного часа при температуре выше эвтектической на 10 °С.

Для изучения структуры прослоек сплавов, определения скорости контактного плавления готовили продольные шлифы. Структуру прослоек выявляли с помощью соответствующих травителей и исследовали

**Скорость контактного плавления твердых растворов с металлами**

**Contact melting speed of solutions with metals**

Контактируемые системы	$T_{\text{он}},$ °C	$\langle v \rangle,$ мкм/с	Контактируемые системы	$T_{\text{он}},$ °C	$\langle v \rangle,$ мкм/с
1	2	3	4	5	6
Pb—Sn	192	0,55	Pb—Bi	134	0,21
(Pb + 0,1% (ат.) Bi)—Sn	192	0,55	(Pb + 0,1% (ат.) Bi)—Bi	134	0,24
(Pb + 0,3% (ат.) Bi)—Sn	192	0,55	(Pb + 0,3% (ат.) Bi)—Bi	134	0,27
(Pb + 0,5% (ат.) Bi)—Sn	192	0,56	(Pb + 0,5% (ат.) Bi)—Bi	134	0,39
(Pb + 0,1% (ат.) In)—Sn	192	0,57	(Pb + 0,1% (ат.) In)—Bi	134	0,26
(Pb + 0,5% (ат.) In)—Sn	192	0,61	(Pb + 0,5% (ат.) In)—Bi	134	0,28
(Pb + 1,0% (ат.) In)—Sn	192	0,65	(Pb + 1,0% (ат.) In)—Bi	134	0,31
(Pb + 0,1% (ат.) Sn)—Sn	192	0,55	(Pb + 0,1% (ат.) Sn)—Bi	134	0,27
(Pb + 0,3% (ат.) Sn)—Sn	192	0,57	(Pb + 0,3% (ат.) Sn)—Bi	134	0,31
(Pb + 0,5% (ат.) Sn)—Sn	192	0,61	(Pb + 0,5% (ат.) Sn)—Bi	134	0,36
(Pb + 0,1% (ат.) Li)—Sn	192	0,53	(Pb + 0,1% (ат.) Li)—Bi	134	0,22
(Pb + 0,5% (ат.) Li)—Sn	192	0,56	(Pb + 0,5% (ат.) Li)—Bi	134	0,26
(Pb + 0,01% (мас.) Ag)—Sn	192	0,56	(Pb + 0,01% (мас.) Ag)—Bi	192	0,22
(Pb + 0,05% (мас.) Ag)—Sn	192	0,57	(Pb + 0,05% (мас.) Ag)—Bi	192	0,23
(Pb + 0,10% (мас.) Ag)—Sn	192	0,58	(Pb + 0,10% (мас.) Ag)—Bi	192	0,26
Sn—In	120	0,35	Sn—Pb	193	0,73
(Sn + 0,1% (ат.) Pb)—In	120	0,36	(Sn + 0,1% (ат.) In)—Pb	193	0,73
(Sn + 0,3% (ат.) Pb)—In	120	0,41	(Sn + 0,5% (ат.) In)—Pb	193	0,78
(Sn + 0,5% (ат.) Pb)—In	120	0,45	(Sn + 1,0% (ат.) In)—Pb	193	0,83
(Sn + 0,1% (ат.) Zn)—In	120	0,36	(Sn - 0,1% (ат.) Zn)—Pb	193	0,74
(Sn + 0,4% (ат.) Zn)—In	120	0,38	(Sn - 0,4% (ат.) Zn)—Pb	193	0,78
(Sn + 0,1% (ат.) In)—In	120	0,36	(Sn + 0,1% (ат.) Pb)—Pb	193	0,74
(Sn + 0,5% (ат.) In)—In	120	0,41	(Sn + 0,3% (ат.) Pb)—Pb	193	0,76
(Sn + 1,0% (ат.) In)—In	120	0,47	(Sn + 0,5% (ат.) Pb)—Pb	193	0,79
(Sn + 0,1% (ат.) Bi)—In	120	0,37	(Sn - 0,1% (ат.) Bi)—Pb	193	0,74
(Sn + 0,5% (ат.) Bi)—In	120	0,45	(Sn - 0,5% (ат.) Bi)—Pb	193	0,79
Sn—Bi	149	0,42	-	-	-
(Sn + 0,1% (ат.) In)—Bi	149	0,43	(Sn + 0,1% (ат.) Zn)—Bi	149	0,47
(Sn + 1,0% (ат.) In)—Bi	149	0,44	(Sn + 0,4% (ат.) Zn)—Bi	149	0,49
(Sn + 0,1% (ат.) Bi)—Bi	149	0,42	(Sn + 0,3% (ат.) Pb)—Bi	149	0,38
(Sn + 0,5% (ат.) Bi)—Bi	149	0,45	(Sn + 0,5% (ат.) Pb)—Bi	149	0,44
Cd—Bi	154	0,56	Cd—Sn	187	0,71
(Cd + 0,1% (ат.) Na)—Bi	154	0,49	(Cd + 0,1% (ат.) Na)—Sn	187	0,84
(Cd + 0,1% (ат.) Li)—Bi	154	0,53	(Cd + 0,1% (ат.) Li)—Sn	187	0,89

1	2	3	4	5	6
In—Sn	127	0,39	In—Bi	82	0,43
(In + 0,1% (ат.) Pb)—Sn	127	0,40	(In + 0,1% (ат.) Pb)—Bi	82	0,43
(In + 0,5% (ат.) Pb)—Sn	127	0,41	(In + 0,5% (ат.) Pb)—Bi	82	0,45
(In + 1,0% (ат.) Pb)—Sn	127	0,45	(In + 1,0% (ат.) Pb)—Bi	82	0,47
(In + 0,1% (ат.) Bi)—Sn	127	0,39	(In + 0,1% (ат.) Bi)—Bi	82	0,43
(In + 0,5% (ат.) Bi)—Sn	127	0,41	(In + 0,5% (ат.) Bi)—Bi	82	0,45
(In + 1,0% (ат.) Bi)—Sn	127	0,43	(In + 1,0% (ат.) Bi)—Bi	82	0,46
(In + 0,1% (ат.) Sn)—Sn	127	0,39	(In + 0,1% (ат.) Sn)—Bi	82	0,44
(In + 0,5% (ат.) Sn)—Sn	127	0,40	(In + 0,5% (ат.) Sn)—Bi	82	0,46
(In + 1,0% (ат.) Sn)—Sn	127	0,41	(In + 1,0% (ат.) Sn)—Bi	82	0,49
(In + 0,1% (ат.) Na)—Sn	127	0,70	(In + 0,1% (ат.) Na)—Bi	82	0,46
(In + 0,3% (ат.) Na)—Sn	127	0,72	(In + 0,1% (ат.) Na)—Bi	82	0,47
(In + 0,5% (ат.) Na)—Sn	127	0,74	(In + 0,1% (ат.) Na)—Bi	82	0,49

металлографически. Точность измерения размеров контактных прослоек составляла  $\pm 0,01$  мм. Среднюю скорость КП  $\langle v \rangle$  оценивали по формуле  $\langle v \rangle = \delta/\Delta\tau$  (где  $\delta$  — средняя толщина контактной прослойки,  $\Delta\tau = 1$  ч).

### Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений приведены в таблице, а фотографии микрошлифов контактных прослоек представлены на рис. 1, 2. Из таблицы следует, что в системе (A + Me)—B (Me — примесь) скорость слабо зависит от типа примеси. Например, в системе (Sn + Me)—In (Me — 0,1% (ат.) Pb, Zn, In, Bi) замена одной примеси на другую той же концентрации незначительно

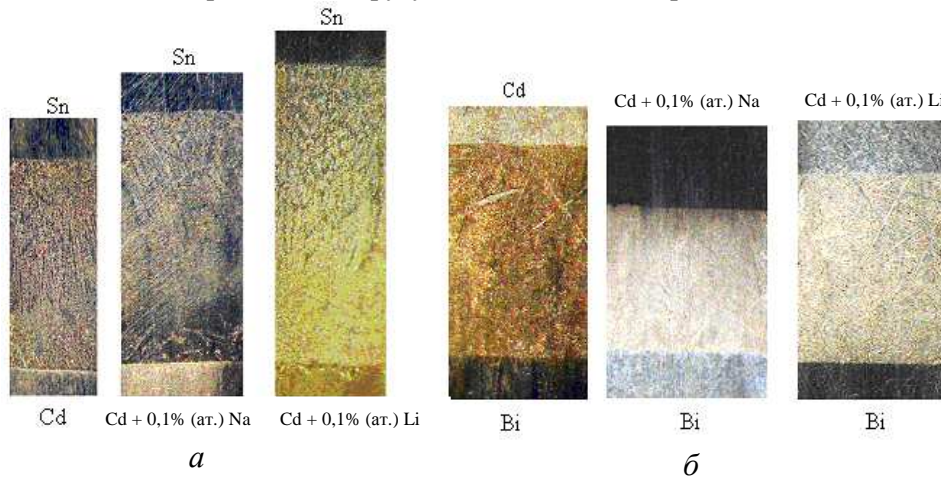


Рис. 1. Фотографии микрошлифов контактных прослоек системы ТР: *a* — Sn—(Cd + Me (Na, Li)); *б* — (Cd + Me (Na, Li))—Bi,  $\tau = 1$  ч,  $\times 20$

Fig. 1. Micro section of contact layers of solution system: *a* — Sn—(Cd + Me (Na, Li)); *б* — (Cd + Me (Na, Li))—Bi,  $\tau = 1$  h,  $\times 20$

влияет на  $v_{\text{кп}}$ . Исключение составляют примеси щелочных металлов (рис. 1, а, б). Как видно из рис. 1, замена добавки Na на Li той же концентрации в Cd приводит к существенному росту скорости КП.

Однако увеличение концентрации примесных атомов обуславливает повышение скорости КП  $\langle v_{\text{кп}} \rangle$  и изменение структуры контактной прослойки для всех систем. На рис. 2 приведены фотографии микрошлифов контактных прослоек в системе (Sn + In)—Bi. Видно, что при увеличении концентрации In меняется форма дендритов и наблюдается некоторое их упорядочение. Рентгенофазовый анализ контактных прослоек, проведенный на установке ДРОН-6, показал, что эти дендриты состоят из соединений  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  и  $\text{BiIn}$  (рис. 3).

На рис. 4 представлена зависимость скорости КП поликристаллических твердых растворов с металлами  $\langle v_{\text{кп}} \rangle$  от предельной раство-

Рис. 2. Фотографии микрошлифов контактных прослоек ТР (Sn + In)—Bi,  $\tau = 1$  ч,  $\times 20$

Fig. 2. Micro section of contact layers of solid solution system (Sn + In)—Bi,  $\tau = 1$  h,  $\times 20$

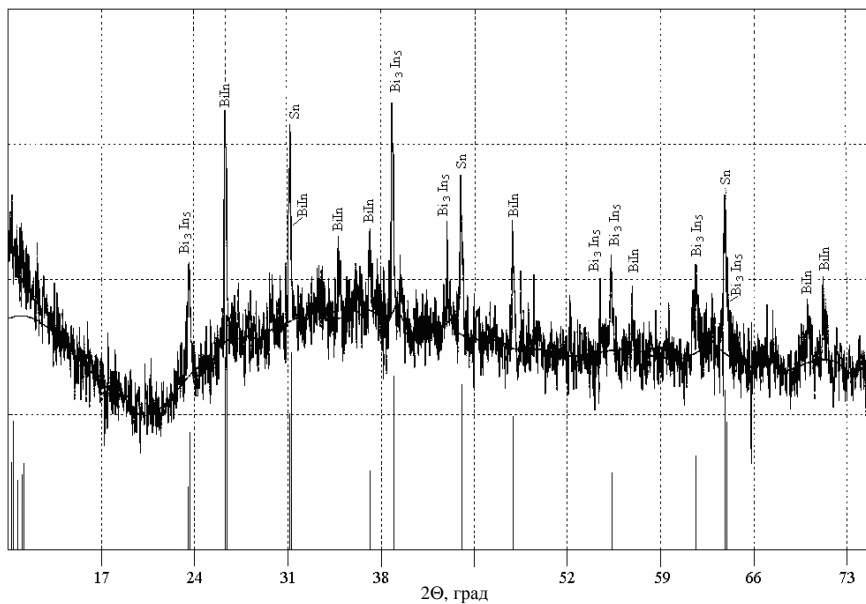
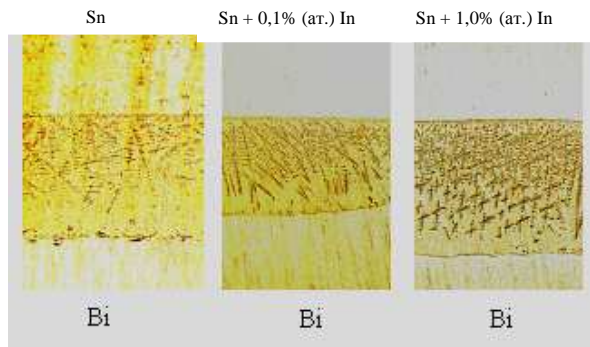


Рис. 3. Рентгенограмма контактной прослойки системы (Sn + In)—Bi

Fig. 3. The X-ray crystal analysis of contact layer of solid solution system (Sn + In)—Bi

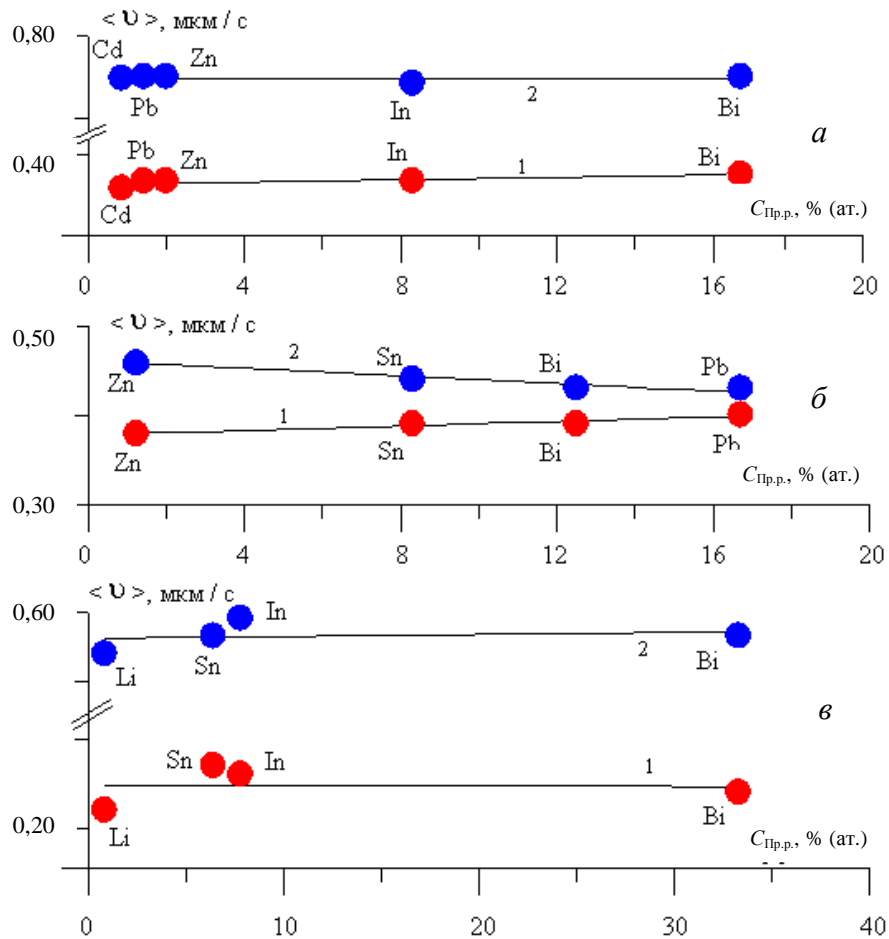


Рис. 4. Зависимость средней скорости КП  $v_{\text{кп}}$  растворимости от концентрации  $C_{\text{пр.р.}}$ : а — 1 — (Sn + Me (Cd, Pb, Zn, In, Bi))—In; 2 — (Sn + Me (Cd, Pb, Zn, In, Bi))—Pb; б — 1 — (In + Me (Zn, Sn, Sn, Pb))—Sn; 2 — (In + Me (Zn, Sn, Sn, Pb))—Bi; в — 1 — (Pb + Me (Li, Sn, In, Bi))—Bi; 2 — (Pb + Me (Li, Sn, In, Bi))—Sn

Fig. 4. Dependence of average speed contact melting  $v_{\text{кп}}$  from dissolution  $C_{\text{пр.р.}}$ : а — 1 — (Sn + Me (Cd, Pb, Zn, In, Bi))—In; 2 — (Sn + Me (Cd, Pb, Zn, In, Bi))—Pb; б — 1 — (In + Me (Zn, Sn, Sn, Pb))—Sn; 2 — (In + Me (Zn, Sn, Sn, Pb))—Bi; в — 1 — (Pb + Me (Li, Sn, In, Bi))—Bi; 2 — (Pb + Me (Li, Sn, In, Bi))—Sn

римости  $C_{\text{пр.р.}}$ . Видно, что между  $v_{\text{кп}}$  и  $C_{\text{пр.р.}}$  существует корреляция. Следует отметить, что в работе [9] Е. Д. Хондрос на основе анализа большого числа экспериментальных данных получил зависимость степени заполнения  $X_{\Gamma_3}$  примесными атомами адсорбционных центров по границам зерен от их предельной растворимости

$$X_{\Gamma_3} = C_0 / C_{\text{пр.р.}}, \quad (1)$$

где  $C_0$  — концентрация твердого раствора в объеме зерна. Соотношение (1) и зависимости  $v_{\text{кп}}$  от  $C_{\text{пр.р.}}$  (рис. 4) указывают на важную роль

зернограничної сегрегації в процесах контактної плавлення полікристалічних твердих розчинів з металами.

### **Выводы**

Показано, що швидкість контактної плавлення твердих розчинів з металами в нестационарно-дифузійному режимі слабо залежить від типу домішки, за винятком домішок щелочних металів.

Концентрація домішочних атомів має суттєвий вплив не тільки на швидкість контактної плавлення, але й на структуру контактних прошарків.

Між швидкістю контактної плавлення твердих розчинів з металами та межею розчинності домішок в твердому розчині існують кореляції.

РЕЗЮМЕ. Вивчено контактне плавлення твердих розчинів з металами. Показано, що, якщо концентрація домішок нижче межі розчинності, швидкість контактної плавлення металів слабо залежить від типу домішки. Збільшення концентрації домішок приводить до росту швидкості для всіх систем. Встановлено також, що в досліджених системах між швидкістю контактної плавлення і граничною розчинністю існує кореляція.

1. *Савицкая Л. К., Савинцев П. А.* К вопросу о природе контактного плавления // Изв. вузов. Физика. — 1961. — Вып. 6. — С. 126—134.
2. *Савицкая Л. К., Савинцев П. А.* Исследование поверхностных явлений при контактном плавлении металлов // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. — К.: Наук. думка, 1963. — С. 273—280.
3. *Жданов В. В., Савицкий Л. П.* Влияние легирования на скорость контактного плавления в стационарном режиме // Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. — К.: Наук. думка, 1976. — С. 184—187.
4. *Байсултанов М. М., Ахкубеков А. А., Савинцев П. А.* О влиянии примесей на контактное плавление в металлических системах // Физика межфазных явлений. — Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1985. — С. 125—136.
5. *Ахкубеков А. А., Орквасов Т. А., Созаев В. А.* Контактное плавление металлов и наноструктур на основе. — М.: Физмат, 2008. — 152 с.
6. *Ахкубеков А. А., Еналдиева О. Л., Жилоков Х. П. и др.* Поверхностные свойства и контактное плавление твердых металлических растворов с металлами // Поверхность. — 2006. — № 1. — С. 92—96.
7. *Ахкубеков А. А., Еналдиева О. Л., Орквасов Т. А., Созаев В. А.* Влияние электропереноса на контактное плавление твердого раствора Pb — 0,5% (ат.) Li с висмутом и оловом // Расплавы. — 2006. — № 4. — С. 73—76.
8. *Ахкубеков А. А., Далакова Н. В., Еналдиева О. Л. и др.* Влияние малых добавок щелочных металлов и электрического тока на контактное плавление кадмия с оловом и свинцом // Изв. РАН. Сер. физ. — 2006. — 70, № 7. — С. 932—935.
9. *Hondros E. D.* Grain boundary segregation. The current situation and future requirements // J. Phys. (France). — 1975. — 36, No. 10. — P. 117—134.

Поступила 11.11.08

**Dalakova N. V., Orkvasov T. A., Sozaev V. A.**

### **The influence of impurity on the speed of contact melting in metals and phaseformation in contact layers**

The contact melting of solid solutions with metals is studied. The speed of contact melting of metals poorly depends on the type of impurity if their concentration is below the solubility limit. The increasing content of impurities results in the increasing speed in all cases. The speed of contact melting and limiting solubility are shown to be correlated.