

УДК 538.93

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЕК И ВЛИЯНИЕ НА НИХ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

© 2019 г. А. А. Ахкубеков¹, *, С. Н. Ахкубекова¹, А. М. Багов¹, Т. Х. Тамаев¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*E-mail: vegros@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Приведены результаты исследования влияния примесей индия, содержащегося в олове, и электропереноса на кинетику и структурообразование в контактных прослойках в системе (Sn + 3%In)–Bi. Анализ фазообразования в структуре переходных зон впервые осуществлен с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что химическое состояние компонентов сохраняется в любой точке контактной зоны и строго соответствует металлическому состоянию контактируемых металлов. Установлено, что примесь индия и ток, протекающий в процессе контактного плавления, влияют как на кинетику процесса, так и на структурообразование в жидкой контактной прослойке, что обнаруживается на концентрационном распределении.

DOI: 10.1134/S0367676519060036

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, примеси различной природы присутствуют в металлах и сплавах, и в той или иной степени влияют на механические и физико-химические свойства – улучшая или ухудшая коррозионную стойкость, тепло и электропроводность и т.д. Имеется большое количество работ, указывающих на влияние примесей на температуру фазовых переходов, например, при контактном плавлении (КП) [1, 2], на образование (формирование, распад) химических соединений в поверхностных слоях контактируемых материалов (металлов) [2–4].

В ряде работ установлено также влияние на указанные процессы внешних воздействия: электромагнитных полей, давления и т.д. [1, 2].

Говоря о роли примеси в описанных процессах следует отметить, что многое в их проявлении зависит от природы примесей (поверхностно-активная примесь), растворима или не растворима в исходном материале (металле). В том случае, когда примесь растворима в материале, образуется твердый раствор, что ограничивает образование самостоятельной структуры, что сказывается на свойствах материала.

Когда же примесь не растворима в материале, она может привести к образованию эвтектики, которая выпадает (образуется) по границам зерен ос-

новного металла. В этом случае влияние примеси, даже малых концентраций, на механические и технологические свойства значительно усиливается. В частности, в литературе отмечается, что нерастворимые легкоплавкие примеси приводят к красноломкости: при нагреве эвтектика плавится, образуя межкристаллитные прослойки жидкой фазы, что ведет к снижению температуры плавления (красноломкости). Тугоплавкие примеси образуют тугоплавкие эвтектики и к красноломкости не приводят.

Особый случай, когда примеси образуют с основным материалом химсоединения, которые могут входить в эвтектику, как самостоятельные структурные составляющие. Не исключен вариант взаимодействия примесей между собой, образуя самостоятельные соединения.

Таким образом, количество и природа примесей, введенных в исходный материал, могут значительно, но по-разному влиять на свойства металлов и сплавов.

В связи с изложенным, представляет большой научный и практический интерес исследованию влияния количества и природы примесей, а также внешних воздействий на структуру сплавов, формирующихся при КП, содержания которых, согласно диаграмме состояния, лежат между ликвидусами для данной температуры.

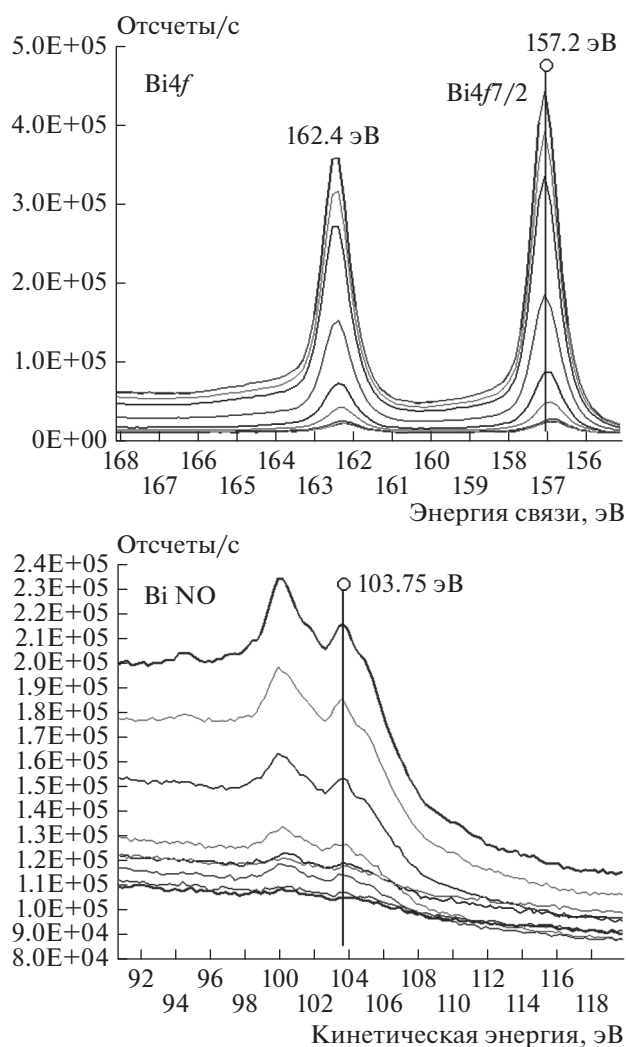


Рис. 1. Фотоэлектронные пики дублета $Bi4f$ и оже-пика $Bi N_6O_{45}$, измеренные в 11 точках контактной зоны $Bi-Sn$.

Данное исследование ставит своей целью установление закономерностей влияния природы примесей, вводимых в один из компонентов контактируемых металлов и электропереноса на основе анализа, роли электронных эффектов в их формировании.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

КП твердых растворов олова с висмутом проводили в нестационарно-диффузионном режиме

в термостате, наполненном силиконовым маслом ПФМС-2/5Л [1]. Температура эксперимента составляла $145^{\circ}C$. Эксперименты длились от 10 до 40 мин.

Также во время экспериментов исследовали влияние электропереноса [1, 2]. Для этого в одном случае через образцы электрический ток не проходил, а через два других пропускали постоянный электрический ток плотностью $0.4 A \cdot mm^{-2}$. При этом направление тока в них было противоположным. Данное условие связано с тем, что из-за различия эффективных зарядов различных металлов в зависимости от полярности электромагнитного поля контактное плавление ускоряется или замедляется. Результат определяется так называемым “интегральным критерием электропереноса”, приведенным в [1, 2].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре “K-Alpha” в ЦКП “ФПНиТН” КБГУ.

Для определения состава поверхности были сняты обзорные спектры в нескольких точках вдоль поверхности образца. Измерения показали различные уровни висмута, олова и индия, содержащегося в виде примеси, в зависимости от точки снятия спектра, а также углерода и кислорода, присутствующих на поверхности образца.

После очистки ионами аргона поверхности от загрязнений и восстановления от окиси, снимали спектры высокого разрешения линий дублетов $Bi4f$, $Sn3d$ и $In3d$. Для идентификации химических состояний компонентов, для каждого компонента контактной зоны, был проанализирован модифицированный параметр Вагнера (оже-параметр), который представляет собой сумму кинетической энергии оже-пика элемента и энергии связи фотоэлектронной линии [5]:

$$\alpha' = KE + BE. \quad (1)$$

Результаты анализа химических состояний для висмута и олова представлены на рис. 1, 2 и табл. 1.

Из рисунков видно, что энергии связи фотоэлектронных пиков и кинетические энергии оже-пиков не претерпевают заметных изменений на всем протяжении контактной области. С другой стороны, интенсивности фотоэлектронных линий претерпевают значительные изменения — для висмута фотоэмиссия резко падает на грани-

Таблица 1. Результаты анализа химических состояний висмута и олова в зоне контакта

Элемент	Энергия связи, эВ	Кин. энергия, эВ	Оже-параметр, эВ	Хим. состояние	Лит.
Bi	157.2	103.75	260.95	Bi^0	[6]
Sn	485.0	437.20	922.20	Sn^0	[7]

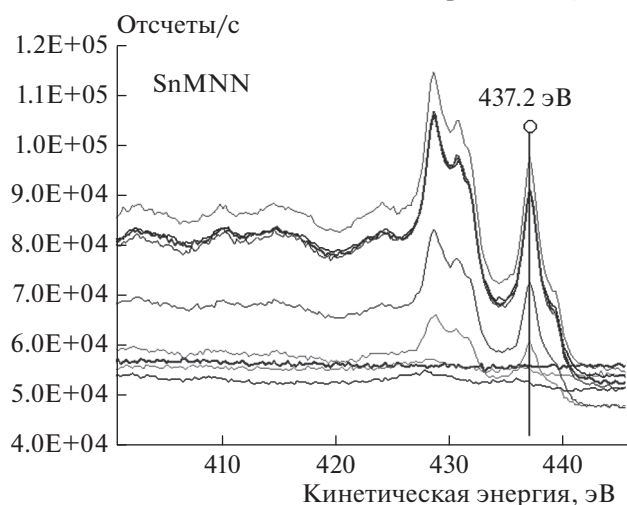
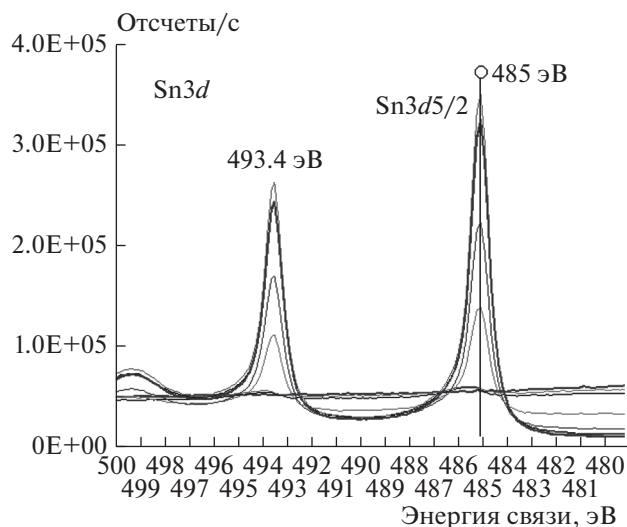


Рис. 2. Фотоэлектронные пики дублета Sn3d и оже-пика Sn M₄N₄₅N₄₅, снятые в 11 точках контактной зоны Bi–Sn.

це раздела, при переходе от висмута к олову, что закономерно, и вполне объективно описывает распределение концентраций обоих металлов, при переходе от висмута к олову. Это означает, что величины оже-параметров, которые главным образом характеризуют химические состояния компонентов, сохраняются в любой точке контактной зоны и строго соответствуют металлическим состояниям висмута (~261 эВ, [6]) и олова (922.2 эВ, [7]).

Для определения распределения концентраций олова, висмута и индия в контактной зоне, были сняты спектры линий Bi4f, Sn3d и In3d в 36 точках в режиме линейного сканирования и проанализированы, для построения градиента распределения концентраций на границе контакта висмута и олова. Полученные распределения были сопоставлены с увеличенными изображе-

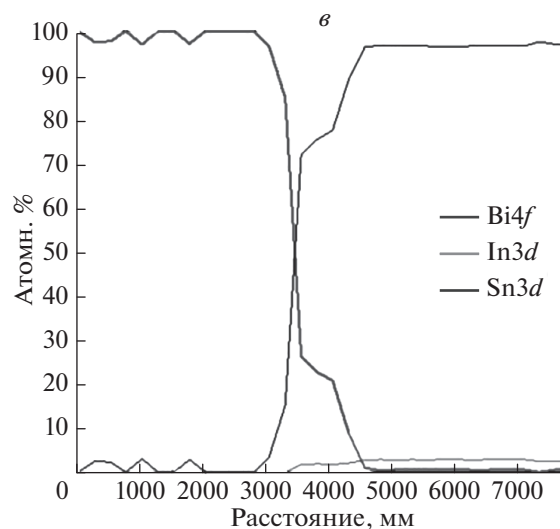
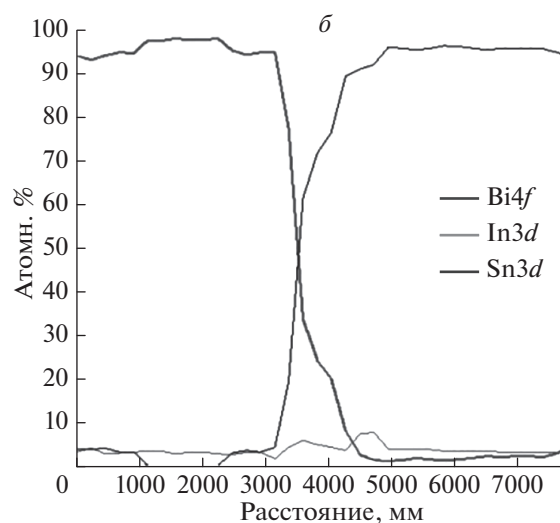
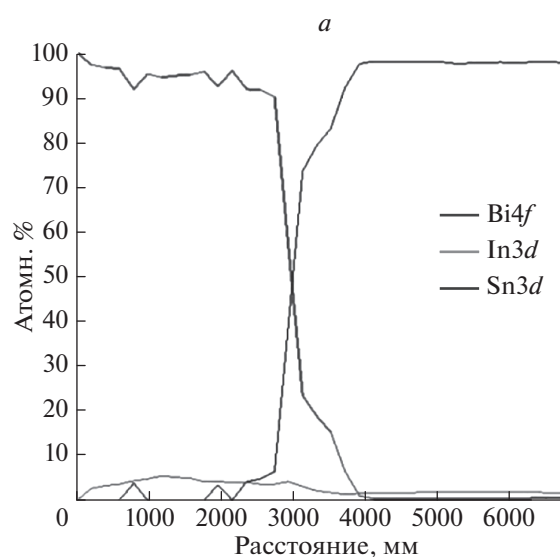


Рис. 3. Распределение компонентов на границе контакта образца: а – бестоковый, б – ускоряющий, в – замедляющий.

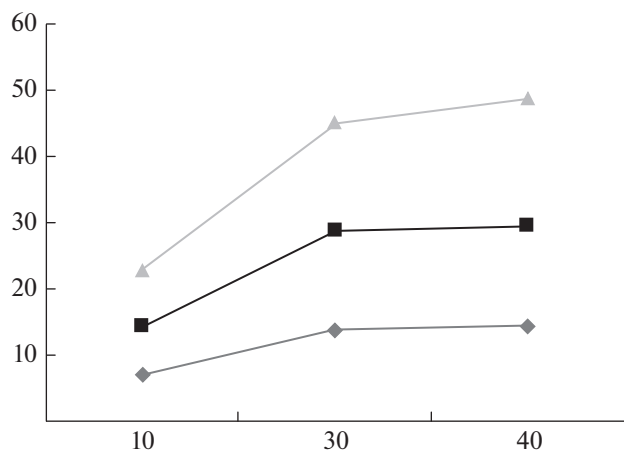


Рис. 4. Кинетика контактного плавления в системе (Sn + 3%In)–Bi.

ниями зоны контакта. Результаты представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что ток влияет на $c(x)$, это связано с влиянием тока на явления переноса в жидкой контактной прослойке: на $c(x)$ наблюдаются появления “ступенек”.

Этот эффект наиболее выражен при замедляющем направлении тока: накопление ионов Bi у границы твердого раствора βSn происходит медленнее, чем проникновение в βSn и отвод ионов In и Sn. В целом процесс определяется различием эффективных зарядов компонентов [8].

Ход концентрационного распределения индия в образцах также меняется от образца к образцу. На рис. 3а видно, что ее ход носит стабильный характер вплоть до границы с висмутом, это связано с наличием электронных взаимодействий между компонентами. На рис. 3б ход кривой колеблется до тех пор пока не обнаруживается спад кривой концентрации Bi в прослойке, видимо об этом говорит электроперенос пропускаемый через прослойку. На рис. 3в кривая распределения остается практически на нулевой границе, что связано с пропусканием электропереноса в обратном направлении в отличие от образца рис. 3б.

Как видно из рис. 3, протяженности контактных прослоек под действием электропереноса отличаются друг от друга. На рис. 4 представлена зависимость протяженности контактных прослоек от времени.

Как видно из рис. 4, протяженности контактных прослоек при замедляющем и бестоковом вариантах опыта примерно одинаковы и их значения меньше протяженности при ускоряющем направлении.

Сравнение полученных результатов с опытами без примесей в данной системе показывает, что примесь индия, введенная в олово уменьшает скорость КП, что видимо связано с взаимной растворимостью компонентов [9].

Таким образом, в данной работе впервые исследована кинетика и структурообразование в контактных прослойках при наличии электропереноса и примеси методом рентгеновского фотоэлектронного спектрометра.

Показано, что примесь индия в олове влияет на кинетику процесса КП в данной системе, замедляет по сравнению с бестоковым вариантом опыта [2], несмотря на то что химическое состояние компонентов сохраняется в любой точке контактной зоны и строго соответствует металлическому состоянию контактируемых металлов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00572 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. // Письма ЖТФ. 2002. Т. 28. № 2. С. 60.
2. Ахкубеков А.А. Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит. 2008. 152 с.
3. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1488; Akh-kubekov A.A., Akhkubekova S.N., Bagov A.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. P. 1322.
4. Худяков М.А. Материаловедение. Уфа: Монография, 2006. 162 с.
5. Wagner C.D., Moulder J.F., Stickle W.F. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin: Elmer Corporation, 1979. 200 p.
6. Powell C.J. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2012. V. 185. № 1. P. 498.
7. Pessa M., Vuoristo A., Vulli M. et al. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. P. 3115.
8. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 699; Akh-kubekov A.A., Akhkubekova S.N., Bagov A.M. et al. // Bull. Rus. Acad. Sci. Phys. V. 81. 2017. P. 637.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.