

УДК 544.034

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ И ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ ОЛОВА В СПЛАВАХ МЕДЬ–ОЛОВО

© 2020 г. В. П. Никулкина¹, *, Б. С. Бокштейн¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия

*E-mail: nikulkinavp@gmail.com

Поступила в редакцию 18.02.2020 г.

После доработки 16.03.2020 г.

Принята к публикации 27.03.2020 г.

Методом микрорентгеноспектрального анализа получены концентрационные кривые и рассчитаны коэффициенты объемной и зернограничной диффузии в твердых растворах системы медь–олово при концентрации олова менее 13.9 мас. % в интервале температур от 500 до 650°C. Предложено качественное объяснение полученных результатов.

DOI: 10.31857/S0367676520070224

ВВЕДЕНИЕ

Система медь–олово широко используется в электротехнике, поскольку она обладает высокой теплопроводностью, имеет удовлетворительные механические (антифрикционные) свойства, хорошее сопротивление коррозии [1] и является одним из основных элементов припоев [2]. Имеется ряд исследований, посвященных диффузионным процессам в системе медь–олово [3–15]. Следует отметить, что все они ограничиваются случаем объемной диффузией при сравнительно высоких (выше 700°C) температурах и сопутствующими ей процессами, такими как рост промежуточных фаз. Нет данных о зернограничной диффузии олова в меди и сплавах на основе меди, хотя важная роль зернограничной диффузии очевидна, особенно благодаря миниатюризации электронных устройств и широкому использованию металлической фольги в таких системах.

Цель настоящей работы – измерение параметров объемной и зернограничной диффузии в широком интервале концентраций олова, при умеренно высоких температурах (от 500 до 650°C).

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Диффузию олова исследовали в α -твердом растворе на основе Cu, существующем в широком интервале концентраций (до 9.1 ат. %) Sn при 586°C. Растворимость олова в этих растворах практически постоянна в диапазоне температур от 350 до 798°C.

Диффузионные пары были изготовлены из чистой меди и двухкомпонентного сплава с концентрацией, соответствующей растворимости олова

в меди при температуре перитектической реакции (798°C). Поэтому были изготовлены сплавы с содержанием олова 8 ат. % в твердом растворе. В этом случае в диффузию не вмешивались процессы фазообразования.

Сплав готовили прямым сплавлением меди с оловом при температуре 1100°C в атмосфере аргона с добавлением водорода. Состав сплава контролировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Анализ показал, что содержание олова в различных слитках колебалось в пределах 8–8.3 ат. %.

Из сплава и чистой меди вырезали пластины толщиной около 1 мм, поверхность нарезанных пластин шлифовали и полировали с использованием алмазной суспензии до зеркального блеска, после чего пластину Cu–Sn зажимали между двумя пластинами чистой меди в графитовой струбцине. Полученный трехслойный образец предварительно отжигали в инертной атмосфере при температуре 800°C в течение одного часа и проверяли надежность соединения.

Диффузионный отжиг образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Па в интервале температур от 500 до 650°C в течение длительного времени. В табл. 1 представлены условия диффузионных исследований и количество проанализированных профилей с каждого образца. Для исследования образцы разрезали вдоль направления диффузионного потока. После отжига и резки образцы подготавливали к исследованию структуры с помощью низковакуумного растрового электронного микроскопа.

Рабочее напряжение для элементного анализа составляло 15 кВ. Для определения коэффициентов диффузии исследовали элементный состав в точках, расположенных перпендикулярно исходной поверхности раздела медь/сплав по границам зерен и вдали от них.

ОБЪЕМНАЯ ДИФФУЗИЯ

На рис. 1 показан концентрационный профиль. Обращает на себя внимание асимметричный вид концентрационной кривой. Такая асимметрия, как правило, связана с зависимостью коэффициента диффузии от концентрации. Из асимметрии профиля (сравните область D_1 с концентрацией олова от 6 до 8 ат. % с областью D_2 , в которой концентрация олова меняется от 2 до 0 ат. %) следует, что коэффициент диффузии повышается с увеличением концентрации олова и в сплаве, и вблизи линии растворимости, где его значение больше, чем вблизи чистой меди.

Для определения коэффициентов диффузии был использован метод Грубе [16], в котором концентрационный профиль разбивается на малые отрезки, для которых принимается $D = \text{const}$, и используется решение второго уравнения Фика для двух полубесконечных пластин [17]:

$$C = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{y - y_0}{2(Dt)^{0.5}} \right), \quad (1)$$

со следующими начальными и граничными условиями

$$\begin{aligned} c(-\infty, t) = c_0; \quad c(\infty, t) = 0; \quad c(y, 0) = C_0 y < 0; \\ c(y, 0) = 0; \quad y > 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Это уравнение использовали отдельно для левой и правой частей профиля, задавая y_0 как условную поверхность раздела между высокооловянной частью, которая хорошо описывается коэффициентом диффузии D_1 , и низкооловянной частью, описываемой коэффициентом D_2 . Таким образом, определяли коэффициенты диффузии для областей, богатой оловом (6–8 ат. %) D_1 и бедной оловом (менее 2 ат. %) D_2 .

Результаты приведены в табл. 2 в сравнении с литературными данными о диффузии олова в чистой меди. Во всех случаях значение D_2 близко к литературным данным, а отношение D_1/D_2 составляет несколько единиц.

На рис. 2 представлена аррениусовская зависимость коэффициентов объемной диффузии в виде:

$$D_1 = 5.6 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-194 \text{ кДж/моль}}{RT} \right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (3)$$

$$D_2 = 0.92 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-188 \text{ кДж/моль}}{RT} \right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4)$$

Таблица 1. Условия диффузионных исследований

№ п/п	Количество профилей	Диффузионные режимы	
		температура, °С	время отжига, часы
1	7	500	100
2	14	560	200
3	20	580	200
4	6	600	200
5	4	650	50

Таблица 2. Значения коэффициентов объемной диффузии ($D \cdot 10^{16}$, $\text{м}^2/\text{с}$) Sn в α -твердом растворе системы Cu–Sn

$T, ^\circ\text{C}$	$D, 10^{16} \text{ м}^2/\text{с}$			
	Согласно [8]	\bar{D}_1	\bar{D}_2	\bar{D}_1/\bar{D}_2
500	0.17	0.35	0.16	2.2
580	2.7	7.8	3.5	2.2
650	20	44	18	2.4

\bar{D}_1, \bar{D}_2 – средние значения коэффициентов объемной диффузии для всех исследованных образцов.

И первое, и, тем более, второе значение энергии активации практически полностью совпадают с результатами изотопных измерений диффузии олова в чистой меди (187 кДж/моль).

Отметим, что коэффициент D_1 соответствует диффузии в твердом растворе при температуре значительно ниже, чем температура плавления чистой меди, поэтому следовало бы ожидать уменьшения

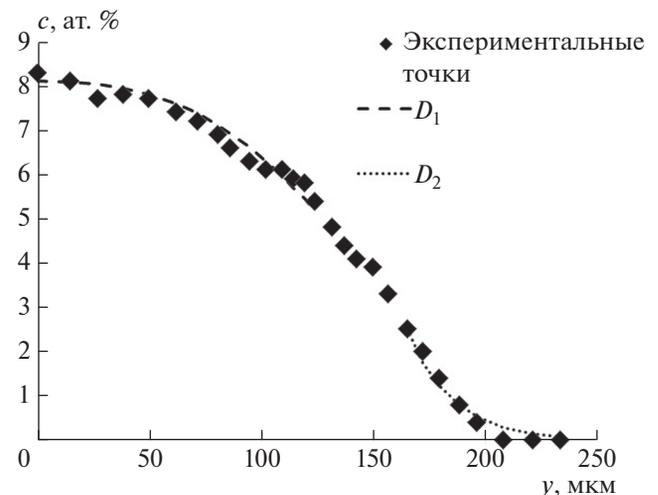


Рис. 1. Концентрационный профиль после отжига при 580°C (200 ч).

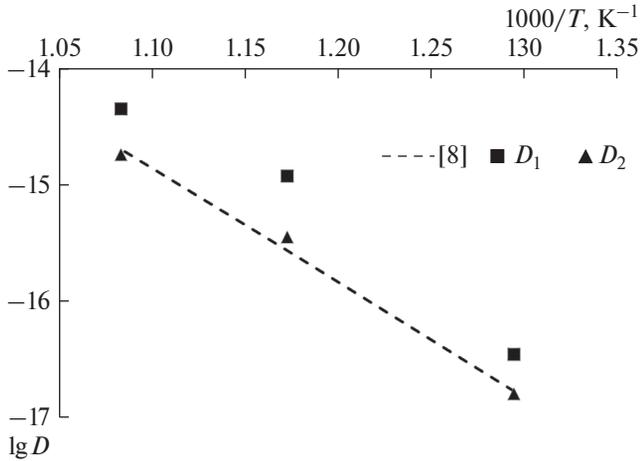


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии олова в меди (D_2) и в сплаве (D_1).

энергии активации по сравнению с энергией активации диффузии олова в чистой меди, однако наши результаты показывают, что этого не происходит. Полученный результат может быть объяснен следующим образом.

В соответствии с теорией Даркена [18] коэффициент диффузии в концентрированном (неидеальном) растворе (D) связан с коэффициентом диффузии в разбавленном растворе (D^*) соотношением

$$D = D^* (1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln c), \quad (5)$$

где γ – коэффициент активности.

Значения коэффициента активности как функции концентрации при температуре 1000 К были взяты из работы [19]. Соответственно, можно рассчитать термодинамическую поправку.

В α -твердом растворе Cu–Sn коэффициент активности Sn растет с ростом концентрации и, таким образом, $D > D^*$. Оценка показывает, что второй член в уравнении Даркена около 1, что и дает удвоение коэффициента диффузии.

Из сравнения данных, полученных в работах [19] для 1000 и 723 К, видно, что коэффициент активности зависит от температуры, однако термодинамическая поправка остается практически постоянной. Поэтому коэффициент диффузии меняется, а энергия активации – нет.

ЗЕРНОГРАНИЧНАЯ ДИФФУЗИЯ

Зернограничную диффузию (ЗГД) изучали в тех же температурных и временных интервалах. Для этого шлифы предварительно травили в 40% водном растворе аммиака и 1–2% водном растворе 10% пероксида водорода [13] для выявления границ зерен, выходящих на поверхность раздела

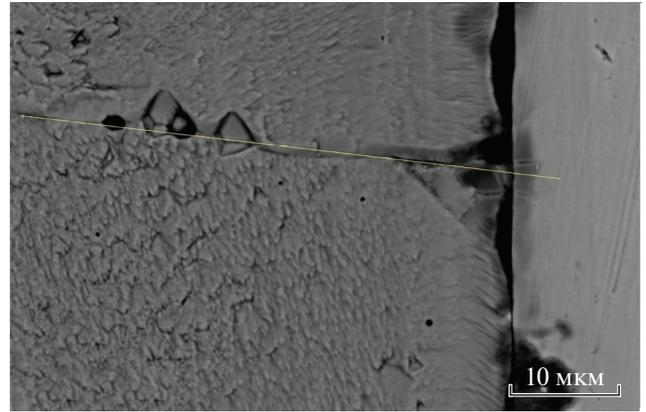


Рис. 3. Микрофотография границы зерна.

медь/сплав. На рис. 3 представлена микрофотография границы зерна.

Далее сравнивали концентрационные профили вдоль границ зерен: в непосредственной близости от границы и вдали от нее. Таким образом, можно выявить опережающую зернограничную диффузию. Важно отметить, что ускоренная ЗГД была обнаружена только у части исследованных границ. Дальнейшие результаты представлены для тех границ, в которых она была обнаружена.

Диффузионный отжиг проводили при 3 температурах: 560 (200 ч), 600 (200 ч) и 650°C (100 ч). Эти режимы дают объемную диффузию около 10 мкм, так что диффузионные потоки из соседних зерен не пересекаются, и было возможно исследовать диффузию вдоль каждой отдельной границы зерна.

Обработку результатов вели в рамках решения Фишера–Гиббса [20, 21] (модель опережающей диффузии с оттоком вещества с границы в объем), в котором учитывается сегрегация – обогащение границ зерен примесью по сравнению с объемом

$$C_b = c_s \exp\left(\frac{-y}{L}\right), \quad (6)$$

где L – характерная длина фишеровской модели, s – коэффициент обогащения границы, δ – ширина границы, D_b – коэффициент зернограничной диффузии, D – объемной диффузии и t – время.

$$L = \sqrt{\frac{s\delta D_b \sqrt{\pi t}}{2\sqrt{D}}}. \quad (7)$$

Расчет проводили для области с малой концентрацией олова. Такой выбор позволяет исключить осложнения, связанные с неидеальностью растворов.

Типичный концентрационный профиль приведен на рис. 4, а значения тройного произведения зернограничной диффузии $P = s\delta D_b$ – в табл. 3. Для перехода от P к D_b принимали $\delta = 0.5$ нм и $s = 20$

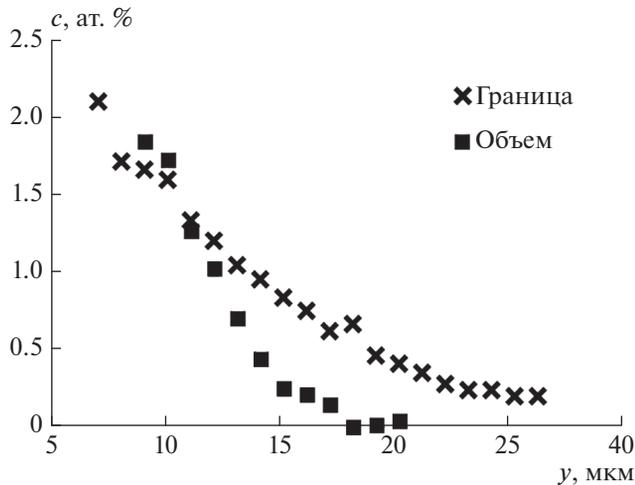


Рис. 4. Концентрационный профиль зернограничной диффузии олова в меди при 560°C (200 ч).

[22], а при расчете L значение D — из ранее полученных экспериментальных измерений. В соответствии с уравнением (7) зависимость L от температуры определяется как $P/D^{0.5}$ или как разница между E_b^{eff} и $E/2$. Обычно оба значения близки (в наших экспериментах соотношение составляет 0.96), следовательно, L слабо зависит от температуры.

Согласно уравнению Аррениуса:

$$P = P_0 \exp(-E_b^{eff}/RT). \quad (8)$$

Оценка эффективной энергии активации зернограничной диффузии, включающей в себя энергию сегрегации, дала $E_b^{eff} = 87.4$ кДж/моль, что равно 0.48 от энергии активации объемной диффузии Sn в меди (187.6 кДж/моль). Предэкспоненциальный коэффициент P_0 в уравнении Аррениуса составляет величину порядка $10^{-13} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Для объяснения эффекта отсутствия опережающей диффузии для некоторых границ была рассчитана адсорбция на этих границах. Она оказалась близка к насыщению. Таким образом, градиент концентрации в указанных границах очень мал, что и приводит к отсутствию опережающей диффузии.

Таблица 3. Средние значения L и P для разных температур

$T, ^\circ\text{C}$	$L, \text{ мкм}$	$P, 10^{-21} \text{ м}^3/\text{с}$	$D, 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$
560	23	3.9	0.79
600	29.7	9.5	1.9
650	19.5	18.1	3.6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом микрорентгеноспектрального анализа получены концентрационные профили и рассчитаны коэффициенты диффузии олова в твердом растворе системы Cu—Sn с концентрацией олова до 8% ат. в интервале температур от 500 до 650°C. Показано, что коэффициент диффузии олова в твердом растворе увеличивается по сравнению с диффузией олова в чистой меди. Получены экспериментальные значения тройного произведения $P = s\delta D_b$ для зернограничной диффузии олова в системе Cu—Sn в интервале температур 560—650°C. Эффективная энергия активации диффузии Sn в границах зерен в разбавленном твердом растворе на основе меди, рассчитанная по температурной зависимости тройного произведения, равна 874 кДж/моль. Отношение эффективной энергии активации к объемному значению равно 0.48.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костржицкий А.И., Гусарева О.Ф. // Изв. АН СССР. Металлы. 1987. № 1. С. 169.
2. Wang J., Leinbach C., Liu H.S. et al. // CALPHAD. 2009. V. 33. P. 704.
3. Minho O., Vakanas G., Moelans N. et al. // Microelect. Engin. 2014. V. 120. P. 133.
4. Baheti V.A., Kashuap S., Kumar P. et al. // Alloys Compounds. 2017. V. 727. P. 832.
5. Labie R., Ruythooren W., VanHumbeeck J. // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 396.
6. Chao B., Chae S.-H., Zhang X. et al. // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 2805.
7. Gorbachev V.A., Klotsman S.M., Rabovskiy Y.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 1973. V. 35. P. 226.
8. Фогельсон Р.Л., Угай Я.А., Акимова И.А. // Физ. мет. и металловед. 1974. Т. 37. № 5. С. 201; Fogelson R.L., Ugay Y.A., Akimova I.A. // Phys. Met. Metallogr. 1974. № 37. № 5. P. 1107.
9. Oikawa H., Hosoi A. // Scr. Met. 1975. V. 9. P. 82.
10. Hoshino K., Iijima A.Y., Hirano K.I. // Tr. Jap. Inst. Metals. 1980. V. 21. № 10. P. 674.
11. Mossi A. // Scr. Met. 1975. V. 9. P. 823.
12. Santra S., Paul A. // Phil. Mag. Lett. 2012. V. 92. № 8. P. 1.
13. Onishi M., Fujibuchi M. // Tr. Jap. Inst. Metals. 1975. V. 16. P. 539.
14. Paul A., Ghoshi C., Boettinger W.J. // Met. Mat. Trans. A. 2011. V. 42. P. 952.
15. Kumar S., Handwerker C., Dayamanda M., Phase J. // Equilib. Diffus. 2011. V. 32. № 4. P. 309.
16. Grube G., Jedele A. // Zt. Elektrochem. 1932. V. 38. P. 799.
17. Crank J. Mathematics of diffusion. Oxford, 1956.
18. Darken L. // Trans. AIME. 1948. V. 175. P. 184.
19. Predel B., Schallner U. // Mater. Sci. Engin. 1972. V. 10. P. 24.
20. Fisher J. C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. P. 74.
21. Gibbs G.B. // Phys. Stat. Sol. 1966. V. 16. P. 27.
22. Nikulkina V.P., Rodin A.O., Bokstein B.S. // Mater. Lett. 2019. V. 257. Art. № 126525.