АНЧАРОВ Алексей Игоревич

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙНОСТИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ С ЖИДКИМИ МЕТАЛЛАМИ И СПЛАВАМИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Специальность 02.00.21 - Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск.

НАУЧНЫЙ РУКОВОЛИТЕЛЬ:

Толочко Борис Петрович кандидат химических наук.

старший научный сотрудник, Институт химии твердого тела и

механохимии СО РАН, г. Новосибирск.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

доктор химических наук, профессор Болдырева Елена

Институте химии твердого тела и Владимировна

механохимии СО РАН, г. Новосибирск.

доктор физико-математических наук, Елсуков Евгений Петрович

> профессор. Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск.

ВЕДУЩАЯ Институт катализа им. Г.К. Борескова

ОРГАНИЗАЦИЯ СО РАН, г. Новосибирск.

Защита диссертации состоится « 25 » апреля 2007 г. в « 10 » часов на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Адрес: 630128, Новосибирск-128, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

2007 г. Автореферат разослан: « »

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат хим. наук.

Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Взаимодействие твердых металлов с жидкими имеет место в различных областях промышленности: при спекании с участием жидкой фазы, в процессах СВС, при пайке, в металлургических процессах и при механохимическом синтезе. Несмотря на важность проблемы и широкий спектр применения, строгой теории взаимодействия твердого металла с жидким металлом не существует. Исследование процессов взаимодействия проводилось в основном косвенными методами, не дающими прямой информации о происходящих химических реакциях, а металлографические методы исследования позволяют проводить исследования только после того, как процесс взаимодействия завершится.

Взаимодействие порошковых металлов и сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками является основой образования диффузионнно-твердеющих сплавов. В таких многокомпонентных системах одновременно или последовательно могут образовываться несколько фаз: интерметаллических и (или) металлических, которые будут влиять и на кинетику процесса, и на условия формирования друг друга, и, следовательно, на свойства конечного материала.

Большая часть составов диффузионно-твердеющих сплавов была получена эмпирическим путем, без понимания закономерностей взаимодействия металлов, находящихся в твердом и жидком состоянии.

При взаимодействии твердого и жидкого металлов, если в качестве компонентов используются не чистые металлы, а их сплавы, то по мере взаимодействия одного из компонентов этого сплава другой компонент освобождается. В результате в системе появляются свободные элементы из эвтектики и из сплава, которые также могут взаимодействовать между собой с образованием интерметаллических соединений. Анализ литературных проблеме ланных показывает. что такого вила формирования интерметаллических фаз не уделялось достаточно внимания. Неизвестно, какое из интерметаллических соединений будет образовываться первым, согласно равновесной диаграмме состояния, системе если, освобождающихся элементов существовать может несколько происходить интерметаллидов. Неясно, будет кристаллизация ЛИ освобождающихся из эвтектики и сплава металлов в виде отдельных фаз или будут образованием интерметаллических взаимодействовать они соединений.

Возникает целый ряд вопросов, которые трудно изучать косвенными методами, поэтому разработка новых методов исследования химического взаимодействия и изучение "in situ" такого типа реакций в настоящее время является актуальной задачей.

В последние десятилетия активно развивались ускорители и накопители электронов, которые дали новый инструмент для исследования структуры веществ - синхротронное излучение. Обладая высокой интенсивностью, широким сплошным спектром и естественной коллимацией, синхротронное излучение стало основой многих новых методик рентгеноструктурного анализа. Наряду с развитием источников синхротронного излучения шло развитие и детектирующей техники. Появились новые детектирующие системы позволяющие регистрировать двухмерную дифракционную картину с высоким пространственным разрешением и высоким динамическим диапазоном, что позволяет применять этот подход для изучения химических процессов в динамике.

Цель работы

Целью работы являлось исследование методами рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения (СИ) стадийности процессов химического взаимодействия твердых металлических сплавов с жидкими металлами и сплавами.

Задачи исследования

- Создание экспериментальной станции для проведения «in situ» дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения с энергией квантов 33.7 кэВ.
- Разработка методики дифрактометрии «in situ» с использованием «жесткого» синхротронного излучения и двухкоординатного детектора, который позволил бы проводить изучение химического взаимодействия твердых и жидких металлов на новом экспериментальном уровне.
- Проведение исследования процессов взаимодействия твердых и жидких металлов и их сплавов в различных системах на основе системы медьгаллий с индием, оловом, висмутом.

Научная новизна

С помощью рентгеновской дифракции на синхротронном излучении in situ проведено исследование взаимодействия двухкомпонентных твердых растворов на основе меди с галлиевыми эвтектиками.

Установлена стадийность фазообразования при химическом взаимодействии сплавов, находящихся в твердом и жидком состояниях.

На примере сравнения химического взаимодействия твердого раствора олова в меди с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава и твердого раствора индия в меди с галлий-оловянным расплавом эвтектического состава, а также механокомпозита медь-висмут с этими расплавами, показано, что фазообразование зависит от того, какой из элементов при взаимодействии находился в твердом, а какой в жидком состоянии.

Практическая значимость работы

Показана возможность управления фазовым составом продукта, получающегося в результате химического взаимодействия металлических сплавов, находящихся в твердом состоянии с металлическими сплавами, находящимися в жидком состоянии, что является актуальным при разработке новых составов диффузионно-твердеющих припоев.

На защиту выносятся:

- 1. Разработанная методика дифрактометрии с использованием двухкоординатного детектора и коротковолнового синхротронного излучения
- 2. Алгоритм автоматизированного определения размеров кристаллитов каждой из образующихся фаз в многокомпонентной системе по анализу азимутального распределения интенсивности дифракционных рефлексов.
- 3. Результаты, демонстрирующие влияние присутствия третьего элемента (кроме меди и галлия) на размер кристаллитов первого формирующегося интерметаллида CuGa₂.
- 4. Экспериментальные результаты, показывающие, что формирование следующей после интерметаллида CuGa₂ фазы идет из расплава.
- 5. Стадийность фазообразования в многокомпонентной системе при взаимодействии твердых медных сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками.
- 6. Влияние растворимости второго компонента механокомпозита на основе меди в жидком галлии на динамику фазообразования интерметаллида CuGa₂.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на конференциях и симпозиумах:

XIII Российская конференция по использованию синхротронного излучения. — Новосибирск, 2000г; III Национальная конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, г. Москва, 2001г.; 6-й Международный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-2003) г. Сочи, 2003г.; Международный семинар по использованию синхротронного излучения СИ-2004, г. Новосибирск, 2004г.; 7-й Международный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-2004) г. Сочи, 2004г.; 8-й Международный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-2005) г. Сочи, 2005г.; V Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (РСНЭ НАНО-2005), г. Москва, 2005г.; VII

Всероссийская конференция " Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем", Ершово, Моск. обл., 2005г.; XIV международная конференция по использованию синхротронного излучения (СИ-2006), Новосибирск, 2006г.; V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME-2006), Novosibirsk, Russia, 2006г.; 9-ый Международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах» ОМА-2006, Ростов-на-Дону, Лоо, 2006г.; Четвертая международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях». Жуковка, АР Крым, Украина, 2006г.; 13th International Symposium on Metastable and Nano Materials (ISMANAM 2006), Warsaw, Poland, 2006г.

Публикации

Материалы диссертационной работы были опубликованы в 8 научных статьях и 17 тезисах докладов.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, включает 109 страниц текста и 63 рисунка. Библиографический список содержит 109 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы работы, поставленные цели и задачи, научную новизну, научную и практическую значимость, защищаемые положения.

Первая глава содержит анализ литературных данных по теме исследования, включающий характеристику существующих представлений о взаимодействии твердых и жидких металлов и описание различных методик «in situ» дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения.

Проведенный анализ свидетельствует об отсутствии доказательной базы предлагаемых к настоящему времени моделей взаимодействия металлов и сплавов, находящихся в твердом и жидком состоянии. В литературе мало представлены данные о стадийности взаимодействия в многокомпонентных системах, при взаимодействии твердых металлических сплавов с жидкими металлами и сплавами, в которых возможны конкурирующие реакции при формировании нескольких интерметаллических фаз. Практически отсутствуют данные по кинетике и морфологии образующихся фаз при взаимодействии металлов и сплавов, находящихся в твердом и жидком состоянии.

Анализ литературных данных по рентгеновским дифракционным методам исследований показывает, что к настоящему времени использование высокоэнергетического, «жесткого» синхротронного излучения и двухкоординатных детекторов может позволить решить эти проблемы.

Вторая глава содержит описание экспериментальной техники и методик, использовавшихся для изучения взаимодействия твердого и жидкого металлов. Большая часть исследований проводилась на экспериментальных станциях 2-го и 4-го каналов СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра Синхротронного Излучения при Институте Ядерной Физики СО РАН.

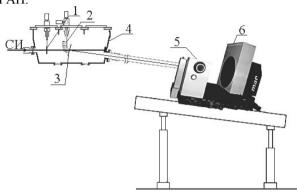


Рис. 1. Схема экспериментальной станции на 4-ом канале СИ ВЭПП-3: 1 - коллиматор и аттенюатор; 2 - актуатор; 3 - кристалл Si (111), 4 - блок монохроматора; 5 - узел коллимации; 6 - запоминающий экран. Длина волны излучения - $0.3686 \, \text{Å}$, энергетическое разрешение - $3 \cdot 10^{-3}$, поток излучения - $1.8 \cdot 10^{8} \, \text{фотон/сек/мм}$, размер пучка - $0.4 \cdot 0.4 \, \text{мм}^2$

Станция на 2-ом канале СИ предназначена для проведения прецизионных дифракционных исследований. Используется способ съемки на параллельном пучке. Высокую степень монохроматизации обеспечивает двойной кремниевый монохроматор. Монохроматор на дифрагированном пучке позволяет отсечь флуоресцентное излучение и выполняет функции узкой щели, с угловым разрешением равным ширине кривой качания используемого кристалла (~0.001°). Исследования, проводимые на станции 2-го канала СИ, позволяли получать данные о параметрах ячейки исследуемых фаз с высокой точностью.

«Іп situ» дифракционные исследования проводились на станции 4-го канала СИ. Применяется метод, при котором тонкий пучок $(0.4\times0.4\ \text{мм})$ монохроматического излучения $(\lambda=0.3686\ \text{Å})$ проходит сквозь тонкий слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двухмерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения используется детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 фирмы Marresearch. Рентгеновского излучение, попавшее на экран, запоминается веществом экрана и может быть считано путем сканирования экрана специальным устройством. Таким образом, данный детектор, как бы состоит из 9 миллионов детекторов размером $100\times100\ \text{мкм}$, расположенных на круге диаметром $345\ \text{мм}$. Такая детектирующая система обладает

~65000 градаций большим динамическим диапазоном (от 1 до значений высокой линейностью получаемых интенсивности) И интенсивности. По координатам пиксела вычисляется угол дифракции для всех элементов изображения. Интегрируя полученные данные по всем направлениям, получаем функцию зависимости интенсивности от угла лифракции с высокой статистической точностью. лаже если интенсивность на отдельном элементе мала.

Применение рентгеновского излучения со столь малой длиной волны приводит к тому, что дифракционные пики смещаются в область малых углов дифракции, и детектором регистрируются полные дифракционные кольца от соответствующих отражений. Поэтому, применяя данный метод, можно регистрировать полные дифракционные картины в диапазоне межплоскостных расстояний от 10 Å до 0.8 Å. Так как, вся доступная дифракционная картина регистрируется одновременно, то данный метод можно с успехом использовать для изучения динамики процессов.

При неподвижном образце, если размер кристаллитов превышает 0.1 – 1 мкм, дифракционные кольца разбиваются на отдельные рефлексы. С помощью разработанной процедуры можно наблюдать за появлением и ростом интенсивности рефлексов от отдельных кристаллитов, оценивать их размер и степень упорядочения. Для определения размеров кристаллитов образующихся фаз был разработан следующих алгоритм. Для выбранного дифракционного кольца вычисляется среднее значение интенсивности и среднеквадратичное отклонение. На следующем этапе выделяются участки дифракционного кольна со всех сторон окруженные **участками** с интенсивностью интенсивность меньшей, чем средняя дифракционного кольца. На заключительном этапе определяется размер и интегральная интенсивность таких участков.

При вращении образца дифракционная картина от поликристаллической фазы усредняется, а рефлексы от отдельных кристаллитов сливаются в равномерные кольца. В то же время фаза, имеющая монокристаллы соизмеримые с размером пучка, даст дифракционную картину, состоящую из сильных, упорядоченно расположенных рефлексов. Таким образом, от одного образца в любой момент можно получить и дебаеграмму, и дифрактограмму вращения монокристалла. Время экспозиции, в основном, составляло 7.5 минут, а время сканирования экрана детектора 2.5 минуты, таким образом в ход процесса взаимодействия регистрировался с интервалом 10 минут до полного расходования жидкой фазы.

Для исследования использовались метастабильные твердые растворы индия Cu(In) и олова Cu(Sn) в меди, полученные методом механохимической активации. Количество растворенного элемента составляло 20 мас.%. Для их приготовления использовались: порошок меди ПМС-1, порошок олова ПОЭ, галлий по ГОСТ 12797-77, индий по ГОСТ 10297-94, висмут по ТУ 6-09-3616-82. Использованные в работе твердые растворы были получены в

высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением в атмосфере аргона. Объём барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об./мин.

Также использовались эвтектические сплавы: галлия с оловом – 12 мас.% Sn и галлия с инлием – 24.5 мас.% In.

Изучение как механохимически синтезированных твердых растворов, так и продуктов взаимодействия твердой металлической составляющей с жидкой, проводилось методом электронной микроскопии (JSM-T20, JEM-2010 и JEM-400).

Термическая устойчивость механохимически синтезированных твердых растворов изучалась методами дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC-III (Seteram) и

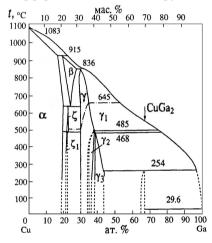


Рис. 2. Равновесная диаграмма состояния системы Cu-Ga.

Перкин-Элмер ДТА 1700 в режиме DSC в среде аргона). Для измерения удельной поверхности методом БЭТ (четырехточечный, по адсорбции азота) использовали прибор Sorbi N.4.1 и станцию подготовки образцов Sorbi Prep. фирмы МЕТА.

EXAFS-спектры получали на 8-ом канале накопителя ВЭПП-3.

Третья глава. В данной главе рассматривается стадийности образования металлических и интерметаллических фаз при химическом взаимодействии в двух- и трехкомпонентных системах на основе меди и галлия.

На рис.2 представлена равновесная диаграмма состояния системы Cu-Ga. Как видно из диаграммы состояния, в

системе при комнатной температуре могут существовать: твердый раствор галлия в меди и несколько интер-металлидов.

Изучалось фазообразование в трех двухкомпонентных системах. В качестве твердофазных реагентов использовались порошки меди, твердого раствора галлия в меди и интерметаллида Си₉Gа₄. В качестве жидкого реагента использовался жидкий галлий. Во всех случаях, сразу после смешения компонентов регистрируется только образование интерметаллида СиGа₂, даже когда галлия бралось в недостатке. Исследование распределения интенсивности вдоль дифракционного кольца показало, что наибольший размер имеют кристаллиты СиGa₂ получающиеся в результате взаимодействия порошка меди и жидкого галлия (рис.3), а наименьший размер имеют кристаллиты, получающиеся в результате взаимодействия порошка

интерметаллида Cu_9Ga_4 и жидкого галлия. Данные дифракционных исследований подтверждаются данными электронно-микроскопических исследований.

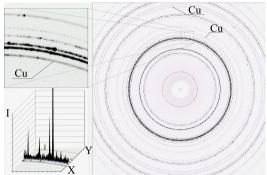


Рис.3 Дифракционная картина, зарегистрированная от продукта реакции меди с жидким галлием, через 2 суток после смешения. Все необозначенные рефлексы принадлежат $CuGa_2$. $X,\ Y$ - координаты пиксела на экране, I - зарегистрированная интенсивность.

Прецизионные измерения параметра решетки меди в исходном порошке и меди, оставшейся в системе после взаимодействия с жидким галлием (размер частиц меди был около 120~Å), показали, что параметр ячейки не меняется ($3.6152\pm0.0004~\text{Å}$ и $3.6148\pm0.0004~\text{Å}$, соответственно). Этот факт может свидетельствовать о том, что в системе твердая медь – жидкий галлий в пограничном слое не наблюдается образования твердых растворов.

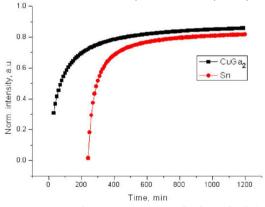


Рис. 4. Динамика образования фаз в ходе реакции Cu(Sn)+(Ga-Sn) эвт = $CuGa_2+Sn$.

Было проведено изучение влияния на фазообразование третьих элементов. Третий элемент может находиться либо в твердой фазе в виде твердого раствора или интерметаллида, либо в жидкой фазе в виде

эвтектического сплава с галлием, либо в жидкой и твердой фазах одновременно. В качестве третьего элемента использовались индий и олово.

Для исследования особенностей формирования и кристаллизации второй фазы в присутствии интерметаллида $CuGa_2$, использовались следующие композиции между твердыми и жидкими металлами: твёрдый раствор Cu(Sn) + Ga; твердый раствор Cu(In) + Ga; $Cu+(Ga-Sn)_{3вт}$; Си $+ (Ga-In)_{3вт}$, твердый раствор $Cu(Sn) + (Ga-Sn)_{3в\tau}$; твёрдый раствор $Cu(In) + (Ga-In)_{3вт}$. Во всех случаях образование интерметаллида $CuGa_2$ наблюдается сразу же после смешения компонентов. В том случае, когда третий компонент находится в одной из фаз, рефлексы от олова или индия появляются на дифрактограммах не ранее, чем через 8 часов после начала процесса, когда большая часть меди и галлия связана в интерметаллид. Интенсивность этих рефлексов растет очень быстро. Через 24 часа дифракционная картина от продукта взаимодействия представляет собой кольца, образованные рефлексами от интерметаллида $CuGa_2$, и крупные рефлексы от выделившегося в виде отдельной фазы олова или индия.

случае. когда третий компонент находится ДВVX одновременно, рефлексы или индия появляются ОТ олова дифрактограммах не ранее, чем через 4 часа после начала процесса (рис.4). На дифракционных картинах видны интенсивные рефлексы от олова или индия в существенно большем количестве. Диаграммы состояния систем Ga-Sn и Ga-In показывают наличие областей твердых растворов галлия в олове и галлия в индии. Поэтому, индий и олово кристаллизуются не в виде моноэлементных фаз, а виде твердых растворов. Это было подтверждено дифракционными исследованиями системы Cu-Ga-Sn при нагреве. При температуре выше 150°C дифракционные пики от олова исчезли, и появилось гало от жидкой фазы.

Проведенные исследования показали, что на формирование первой интерметаллической фазы оказывает влияние наличие второго (освобождающегося) компонента. Во всех случаях размер рефлексов от интерметаллида $CuGa_2$ превышает размер рефлексов от интерметаллида, получающегося в двухкомпонентной системе.

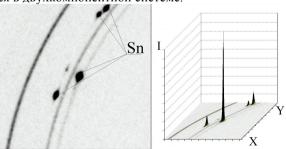


Рис. 5 Фрагмент дифракционной картины от продукта взаимодействия порошка интерметаллида Cu_3Sn с галлий-оловянным расплавом эвтектического состава.

Таким образом, для шести различных систем получены одинаковые результаты: сначала формируется фаза интерметаллида CuGa₂, затем после некоторого индукционного периода — вторая металлическая фаза, освобождающаяся при взаимодействии меди и галлия. Вторая фаза характеризуется значительно большим размером зерна, по сравнению с исходным порошком и с первой фазой.

Можно предположить, что при контакте твердого металла с галлием или его сплавами происходит растворение меди или твердого раствора в фазе. В жилкой фазе начинается процесс кристаллизации интерметаллида CuGa₂. Индий и олово из твердого раствора аккумулируются в жидкой фазе. По мере расходования галлия на образование интерметаллида CuGa₂ концентрация олова или индия в жидкой фазе растет, а концентрация галлия падает. Поэтому процесс образования интерметаллида СиGa замедляется И. следовательно, увеличивается размер образующихся кристаллитов. Жидкая фаза начинает представлять собой метастабильный пересыщенный раствор. При достижении определенной концентрации начинается кристаллизация олова или индия в виде отдельной фазы. Так как, в это время система состоит из достаточно крупных зерен интерметаллида, смоченных жидкой фазой, то кристаллиты освобождающегося элемента растут в пространстве между зернами CuGa₂. Этим и объясняется вид дифракционной картины.

При использовании в качестве твердофазного реагента интерметаллического соединения Cu_3Sn ход процесса взаимодействия меняется. На первых, полученных после смешения интерметаллида и галлий оловянного расплава эвтектического состава, дифракционных картинах наблюдается образование интерметаллида $CuGa_2$ и выделение олова в виде отдельной фазы. Рефлексы от фазы интерметаллида $CuGa_2$ сливаются в сплошные кольца, что свидетельствует о размере кристаллитов меньше 1 мкм. В тоже время рефлексы от фазы олова представляют собой крупные, высокоинтенсивные пятна (рис.5). При взаимодействии интерметаллида

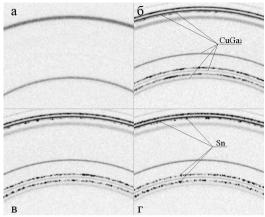


Рис. 6. Фрагменты дифракционных картин продуктов, полученных в результате взаимодействия интерметаллида Cu_6Sn_5 с жидкой галлий-оловянным расплавом эвтектического состава: (а) - интерметаллид; (б) - через 10 минут; (в) - через 1 час; (г) - через 2 часа после смешения.

 Cu_6Sn_5 и галлий оловянного расплава эвтектического состава сразу после смешения регистрируется выделение интерметаллида $CuGa_2$ и выделение олова в виде отдельной фазы. Олово регистрируется в виде протяженных рефлексов, которые с течением времени уменьшаются в размерах и увеличиваются по интенсивности.

Взаимодействие в таких системах протекает по следующей схеме. В первые минуты после смешения реагентов, когда скорость растворения твердой фазы в жидкой максимальна, происходит пересыщение жидкой фазы оловом. И вслед за образованием интер-металлида $CuGa_2$ начинает кристаллизоваться фаза олова. Образующаяся фаза олова располагается в промежутках между зернами интерметаллида $CuGa_2$ и препятствует их укрупнению.

Четвертая глава. В данной главе рассматривается стадийность образования фаз в четырехкомпонентных системах на основе меди и галлия. Изучалось взаимодействие в четырехкомпонентных системах, в которых освобождающиеся элементы находятся в разных фазах: один в твердом растворе, другой — в расплаве эвтектического состава. Были исследованы две системы: твердый раствор олова в меди с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава и твердый раствор индия в меди с галлий-оловянным расплавом эвтектического состава. Как в первом, так и во втором случае, освобождающиеся элементы одни и те же: индий и олово.

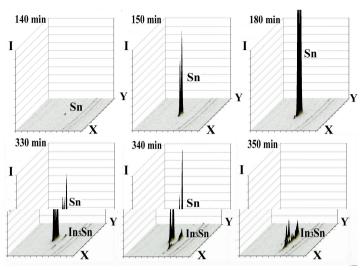


Рис. 7. Фрагменты дифракционных картин образца, полученного в результате соединения порошка твердого раствора олова в меди (20 вес.%) с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава через разное время после смешения реагентов.

Согласно равновесной диаграмме состояния, в системе олово - индий имеются две промежуточные фазы $\beta - In_3Sn$ и $\gamma - InSn_4$. Таким образом, во время освобождения олова и индия в четырехкомпонентной системе. фаз, образование одной или обеих возможна и кристаллизация каждого из элементов в своей структуре. Если применить образуется интерметаллид с гипотезу, что первым максимальным содержанием более легкоплавкого элемента, то должна образоваться β-фаза (In₃Sn). При исследовании взаимодействия твердого раствора олова в меди с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава в течение первых 140 минут наблюдается рост зерен интерметаллида CuGa₂, а через 140 минут появляются отдельные рефлексы от олова (рис.6). Интенсивность одного из рефлексов стремительно растет. Однако через 330 минут рост интенсивности рефлекса прекращается, и начинается её падение. В это же время появляется, и начинает расти рефлекс от β-фазы (In₃Sn). В дальнейшем рефлекс от олова исчезает совсем. Исчезновение рефлексов от олова можно бы было объяснить разворотом и выходом из отражающего положения кристаллита. Для исключения такой ситуации, после окончания основного эксперимента была проведена съёмка с покачиванием образца на 15°. На дифракционной картине, полученной в результате этой съемки, присутствуют отражения от интерметаллида CuGa₂ и от β-фазы (In₃Sn), отражений от олова не обнаруживается.

Из результатов эксперимента можно предположить, что после смешения реагентов происходит растворение меди в галлий-индиевом

расплаве эвтектического состава и образование интерметаллида СиGa. Олово, входящее в виде твердого раствора в меди, также растворяется в расплаве. Известно, что у галлия, индия и олова имеется тройная эвтектика (галлия – 63 мас. %, индия – 22.5 мас. %, олова – 14.5 мас. %), с температурой плавления 10.5°C. Таким образом, олово может уходить на образование тройного расплава. Через некоторое время (140 минут), после того как значительная часть галлия ушла на образование интерметаллического соединения СиGa₂, происходит перенасыщение тройного расплава оловом. В результате начинается спонтанная кристаллизация олова из тройного расплава. Очевидно, что олово, находящееся на поверхности растворяющейся частицы метастабильного пересыщенного твердого раствора, полученного методом мехактивации, имеет более высокий химический потенциал, чем олово, находящееся на поверхности растущего кристаллита. Таким образом, происходит перенос олова из твердого раствора на растущую поверхность кристаллитов олова. В течение 3 часов происходит рост кристаллитов олова. Трехкомпонентный расплав выступает химического транспорта. С течением времени концентрация галлия в расплаве уменьшается. Создаются трехкомпонентном кристаллизации фазы In₃Sn. На образование фазы In₃Sn расходуется в три раза больше индия, чем олова, поэтому концентрация индия в жидкой фазе начинает снижаться. Создаются условия для растворения кристаллитов концентрации олова. По роста фазы интерметаллида концентрация фазы олова уменьшается, и через 9 часов после смешения компонентов фаза олова исчезает из системы.

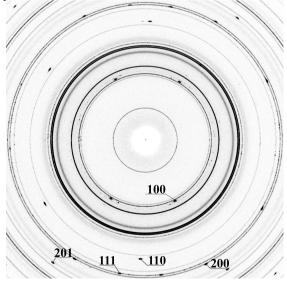


Рис. 8 Фрагмент дифракционной картины от образца, полученного после 24 часов взаимодействия твердого раствора Cu - 20 мас.% In расплавом состава Ga - 12 мас.% Sn (Поворот образца на угол 60° во время экспозиции).

Рентгенографическое исследование фазообразования при взаимодействии твердого раствора индия в меди с галлий-оловянной эвтектикой показало, что сразу же после смешения начинает образовываться интерметаллид $CuGa_2$, интенсивность рефлексов которого очень быстро растет. К концу 8-го часа выдержки было зафиксировано появление γ -фазы $(InSn_4)$. За все время эксперимента фазы металлического индия зафиксировано не было. Надо заметить, что на дифракционных картинах, полученных от вращающегося образца, рефлексы от фазы $InSn_4$ расположены симметрично. Этот факт свидетельствует о том, что γ фаза закристаллизовалась в виде монокристалла (рис.8). Размеры получившегося монокристалла соизмеримы с размером пучка излучения.

По результатам данного исследования можно сделать вывод, что при химическом взаимодействии в четырехкомпонентной системе Cu-Ga-In-Sn в первую очередь образуется интерметаллид CuGa₂. Освобождающиеся при этом индий и олово образуют собственную фазу, которая будет содержать наибольшее количество того элемента, который находился в жидкой фазе.

R пятой рассматриваются главе вопросы взаимолействия механокомпозитов на основе меди с жидким галлием и его жидкими сплавами. Для исследования были выбраны механокомпозиты меди, как с хорошо взаимодействующим с ней оловом, так и с невзаимодействующими с нею и имеющими различную коррозионную стойкость по отношению к жидкому галлию элементами – висмутом и вольфрамом. Механокомпозиты в таких системах обеспечивают, с одной стороны, большую поверхность меди, способной взаимодействовать с жидким галлием, а с другой стороны, поверхность от соприкосновения с предохраняют ЭТУ окружающей атмосферой. В механокомпозитах этот стабилизирующий поверхность тонкий слой второго элемента может служить каналом проникновения жидкого галлия к наноразмерному металлу, если он легко растворяется в жидком галлии, или повышать его коррозионную устойчивость, если эта растворимость мала.

Из данных электронной микроскопии и рентгеновской дифракции можно заключить, что механокомпозит меди с 10 мас.% висмута состоит из частиц меди, на поверхности которых находится висмут, состоящий большей частью из частиц размером менее 5 нм и небольшого количества частиц размером около 100 нм. Известно, что при температуре 29.48°С и концентрации 0.22 ат.% висмута в системе висмут-галлий кристаллизуется эвтектика.

При смешении порошка механокомпозита меди и висмута с жидким галлием на дифракционной картине, с первых минут, фиксируется образование интерметаллида $CuGa_2$ и появление на фоне гладких

низкоинтенсивных колец от фазы висмута отдельных высокоинтенсивных пиков. При этом процесс образования интерметаллида СиGa2 идет в полтора раза быстрее, чем в системе медь - галлий. При сравнении графиков распределения интенсивности по одному и тому же дифракционному кольцу висмута, полученных в начале процесса взаимодействия и по окончании процесса взаимодействия, то можно заметить, что фоновая интенсивность не изменилась, а увеличилось количество и интенсивность рефлексов от крупной фазы. Таким образом, онжом слелать вывол. при взаимодействии механокомпозита меди и висмута с жидким галлием происходит растворение фракции 5 нм висмута.

Жидкая фаза быстро пересыщается висмутом, И начинается кристаллизация висмута из расплава. Зерна висмута кристаллизуются из расплава до тех пор, пока не израсходуется фракция 5 нм. Через два часа после смешения компонентов увеличение интенсивности рефлексов от фазы висмута практически прекращается, но продолжается интенсивности рефлексов ОТ интерметаллида Наблюдается укрупнение И увеличение количества рефлексов интерметаллида CuGa₂.

При взаимодействии механокомпозита меди и висмута с галлийиндиевым расплавом с первых минут фиксируется образование интерметаллидов $CuGa_2$ и $BiIn_2$. Через 2.5 часа, после того как весь висмут фракции 5 нм израсходовался на образование $BiIn_2$, освобождающийся из расплава индий кристаллизуется в виде отдельной фазы (рис.9).

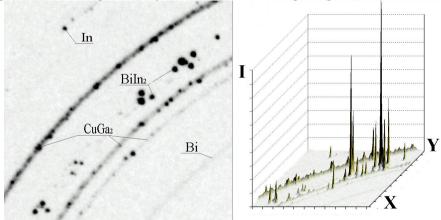


Рис. 9. Фрагмент дифракционной картины от продуктов взаимодействия механокомпозита меди и висмута (10 мас.% Ві) с галлий-индиевым расплавом эвтектического состава через 25 часов после смешения реагентов.

Взаимодействие механокомпозита меди и висмута с галлий-оловянным расплавом протекает аналогичным образом. Так как в системе

освобождающихся компонентов отсутствуют интерметаллические соединения, то висмут и олово кристаллизуются в собственных фазах.

стадийность рассматривалась фазообразования при взаимодействии твердого раствора олова в меди и интерметаллических соединений меди и олова с расплавами на основе галлия. Было показано, что с увеличением содержания олова в твердофазном компоненте увеличивается скорость образования интерметаллида CuGa2 и выделения олова в виде отдельной фазы. Твердый раствор и интерметаллические соединения были приготовлены путем механохимического сплавления. Время механохимической обработки превышало 20 минут, поэтому степень гомогенности была высокой.

Механокомпозит меди и олова (60 мас.% Sn) готовился путем обработки в мехактиваторе порошков меди и олова в течение 1 минуты. Изза малого времени мехактивации образец представлял, в основном, частицы меди, покрытые слоем олова. На границе между медью и оловом образовался слой интерметаллического соединения Cu_6Sn_5 .

Взаимодействие в этой системе протекает следующим образом. После смешения компонентов, в течение первых пяти минут, происходит большой поверхности растворение олова жидком галлии. Из-за В контактирующих фаз этот процесс протекает быстро, поэтому на первой, полученной после смешения реагентов, дифракционной картине отсутствуют даже следы олова. После перехода олова в жидкую фазу в твердой фазе остаются частицы меди со слоем интерметаллического соединения на поверхности. Вследствие малого времени мехактивации частицы меди не накапливают того количества дефектов, которое получается при более длительной активации. Поэтому процесс растворения меди в галлии и образования интерметаллида CuGa₂ идет медленнее.

Известно, что медь и вольфрам не взаимодействуют ни в твердом, ни в жидком состоянии. Для системы галлий-вольфрам установлено, что при обычном давлении реагенты не взаимодействуют ни в жидком, ни в твердом состоянии по крайней мере до 800° С. Спектральным анализом показано, что при температуре $815~^{\circ}$ С растворимость вольфрама в галлии составляет 0.001-0.008 мас. %, при температуре 30° С $-3\cdot10^{-6}$ мас.%. Механокомпозиты меди с вольфрамом содержали 5 мас.% вольфрама, время мехактивации составляло 20 минут. На дифрактограммах от данного механокомпозита не зарегистрировано других отражений, кроме отражений от меди и вольфрама, области когерентного рассеяния обоих компонентов ~ 20 нм. В отличие от всех ранее исследованных в рамках данной работы систем, только через два часа после смешения регистрируется появление отдельных рефлексов, принадлежащих интерметаллиду $CuGa_2$. Полностью процесс взаимодействия завершается через несколько суток.

Можно предположить, что микрочастицы вольфрама блокируют каналы проникновения жидкого галлия в медную матрицу и этим замедляют процесс образования интерметаллического соединения.

Таким образом, использование механокомпозитов различного состава и приготовленных по разным технологическим схемам позволяет влиять на скорость образования интерметаллида $CuGa_2$ и на размер образующихся кристаллитов.

выводы

- 1. Спроектирована и создана экспериментальная станция для проведения дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения с энергией квантов 33.7 кэВ.
- 2. Разработана методика дифрактометрии «in situ» с использованием «жесткого» синхротронного излучения и двухкоординатного детектора, дающая возможность следить за изменением фазового состава образца, оценивать размер кристаллитов различных фаз и проводить изучение фаз кристаллизующихся в виде монокристаллов, на одной установке.
- 3. Разработан алгоритм метода автоматизированной оценки размеров кристаллитов по анализу азимутального распределения интенсивности рефлексов исследуемых объектов, получаемых с помощью двухкоординатного детектора.
- 4 В двухкомпонентных системах Cu-Ga при любых соотношениях компонентов взаимодействие начинается сразу же после их смешения с образованием только фазы CuGa₂. Показано, что в трёхкомпонентных системах Cu-Ga (In, Sn) кристаллизуется вторая, кроме CuGa2, фаза в виде твердого раствора галлия в индии (или олове). Образование второй фазы имеет индукционный период, величина которого обратно пропорциональна концентрации третьего элемента. Характер кинетических кривых образования второй фазы свидетельствует о том, что процесс начинается с растворения третьего элемента в жидком галлии (или его эвтектическом расплаве) c последующей кристаллизацией твердого раствора галлия в третьем элементе.
- 5. Для четырёхкомпонентной системы установлено, что стадийность процесса фазообразования и состав второй фазы, которая формируется из освобождающихся после образования CuGa₂ элементов, зависит от того, какой из элементов был в твердом, а какой в жидком состоянии. Образующаяся вторая интерметаллическая фаза будет содержать больше того элемента, который был в жидком состоянии:
 - при взаимодействии твердого раствора олова в меди с галлийиндиевым расплавом эвтектического состава через 2,5 часа после смешения зарегистрировано появление промежуточной фазы –

- твердого раствора галлия в олове, который через 5,5 часов исчезает с последующим образованием конечного продукта –In₃Sn.
- при взаимодействии твердого раствора индия в меди с галлийоловянным расплавом через 6 часов зарегистрировано появление второй фазы –InSn₄.
- обнаружено, что фаза InSn₄ кристаллизуется в виде монокристалла.
- 6. По данным анализа азимутального распределения интенсивности рефлексов показано, что на размер кристаллитов интерметаллида CuGa₂ оказывает влияние наличие второй выделяющейся фазы. Размер кристаллитов обратно пропорционален концентрации третьего элемента в системе.
- 7. Продемонстрировано влияние растворимости второго компонента механокомпозита на основе меди в галлии на кинетику фазообразования.

Основные публикации по теме диссертации:

- 1. Новая станция на 4-ом канале накопителя ВЭПП-3 / Анчаров А.И., Манаков А.Ю., Мезенцев Н.А. и др. // XIII Российская конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2000»: материалы конф. Новосибирск, 2000. С.72-73.
- New station at 4th beam line of the VEPP-3 storage ring / A.I. Ancharov, A.Yu. Manakov, N.A. Mezentsev et. al. // Nuclear instruments and methods in physics research. 2001. V. A470. P.80-83.
- Рентгенографическое и EXAFS-спектроскопическое изучение реакций в диффузионно-твердеющих сплавах на основе системы Cu-Ga / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, С.Г. Никитенко и др. // III национальная конференция «РСНЭ-2001»: тез. локл. - Москва. 2001. - С.39.
- Станция для проведения дифракционных исследований в области энергий квантов 30-34 кэВ / А.И. А.И. Анчаров, Б.П. Толочко, В.И. Кондратьев и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2001. - № 3. - С.6-9.
- 5. Анчаров А.И. Дифракционное изучение диффузионно-твердеющих сплавов с использованием синхротронного излучения/ А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, М.Р. Шарафутдинов // XIV Российская конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2002»: тез. докл. Новосибирск, 2002. С.158.
- 6. Рентгенографическое и EXAFS-спектроскопическое изучение изучение реакций в диффузионно-твердеющих сплавах на основе системы Cu-Ga/ A.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, С.Г. Никитенко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. №7. С.25-28.
- 7. Анчаров А.И. Изучение реакций образования диффузионно-твердеющих сплавов с использованием синхротронного излучения / А.И.Анчаров, Т.Ф.

- Григорьева. // Международный симпозиум по фазовым превращениям в твердых растворах и сплавах «ОМА 2003»: материалы симп. Лоо, 2003. С.6-7.
- 8. Анчаров А.И. Исследование особенностей реакций образования диффузионнотвердеющих сплавов с использованием дифракции синхротронного излучения / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева. // XV международная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2004»: материалы конф. - Новосибирск, 2004. - С.31.
- 9. Анчаров А.И. Исследование кинетики реакций образования диффузионнотвердеющих сплавов на основе системы Cu-Ga / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева. // 7-ой Международный симпозиум «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах ОМА-2004»: труды симп. - Сочи, 2004. - С.8.
- Ancharov A.I. Investigation of the mechanism of interaction between reagents in alloys based on Cu-Ga system./ A.I. Ancharov, T.F. Grigorieva // Nuclear instruments and methods in physics research. - 2005. - V. A543. - P.139-142.
- Анчаров А.И. Изучение особенностей химического взаимодействия твердого и жидкого металлов с использованием дифракции синхротронного излучения/ Анчаров, Т.Ф. Григорьева, В.В. Болдырев. // 8-ой Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов ОDPO-2005»: труды симп. - Сочи, 2005. - часть 1. - С.165-168.
- 12. Исследование размерных и морфологических особенностей продуктов взаимодействия твердых металлических сплавов с жидкими, используя дифракцию синхротронного излучения/ А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова и др. // V национальная конференция «РСНЭ НАНО-2005»: тезисы док. Москва. 2005. С.79.
- In situ исследование процессов фазообразования при взаимодействии твердых и жидких сплавов / Т.Ф. Григорьева, А.И. Анчаров, А.П.Баринова и др. // V национальная конференция «РСНЭ НАНО-2005»: тезисы док. Москва, 2005. -С.201.
- 14. Дифракционное изучение размерных и морфологических характеристик продуктов взаимодействия твердых металлических сплавов с жидкими с помощью синхротронного излучения / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова и др. // VII Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»: тезисы док. Звенигород, 2005. С.160.
- 15. Іп situ исследование процессов фазообразования при взаимодействии твердых и жидких сплавов / Т.Ф. Григорьева, А.И. Анчаров, А.П.Баринова и др. // VII Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем.»: тезисы док. Звенигород, 2005. С.165.
- 16. Анчаров А.И. Особенности формирования второй фазы при взаимодействии твердых растворов с жидкими двухкомпонентными эвтектиками / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, В.В. Болдырев. // Доклады Академии Наук. 2006. т. 408.- №1. С.67-70.
- 17. Анчаров А.И. Изучение особенностей химического взаимодействия твердого и жидкого металлов с использованием дифракции синхротронного излучения /

- А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, В.В. Болдырев. // Известия РАН. Серия физическая. 2006. т.70.-№4. С. 558-560.
- 18. Исследование взаимного влияния фаз формирующихся при взаимодействии твердых медных сплавов с жидкими галлиевыми эвтектиками / Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В. и др. // Неорганические материалы. 2006. т. 42, № 10, С.1164-1170.
- 19. Взаимодействие твердых растворов на основе меди с жидкими галлиевыми эвтектиками / Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Цыбуля С.В. и др. // Металлы. 2006. № 2. С.55-59.
- Особенности взаимодействия механокомпозитов на основе меди с жидким галлием / А.И. Анчаров, Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова и др. // 9-ый Международный симпозиум «Упорядочение в металлах и сплавах ОМА-2006»: труды симп. Ростов-на-Дону, Лоо, 2006. т.1. С.28-31.
- 21. Анчаров А.И. Исследование структурных особенностей при химическом взаимодействии твердых и жидких металлов с использованием синхротронного излучения / Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Болдырев В.В. // Четвертая международная конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях»: труды конф. Жуковка, АР Крым, Украина, 2006. С.34.
- In situ investigation of the interaction in mechanochemically synthesized solid solutions with liquid eutectics by synchrotron radiation diffraction / A.I. Ancharov, T.F. Grigorieva, A.P. Barinova et.al. // V International conference on mechanochemistry and mechanical alloying «INCOME-2006»: Novosibirsk, 2006. -P.166.
- 23. X-ray study of interaction of mechanocomposites with liquid gallium and gallium eutectics / N.Z. Lyakhov, T.F. Grigoryeva, A.P. Barinova et.al.// V International conference on mechanochemistry and mechanical alloying «INCOME-2006»: Novosibirsk, 2006. P.196.
- 24. Анчаров А.И. Исследование процессов взаимодействия механо-химически синтезированных нанокомпозитов с жидкими металлами и сплавами методами дифракции синхротронного излучения Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Ляхов Н.З. // XVI международная конференция по использованию синхротронного излучения «СИ-2006»: тезисы док. Новосибирск, 2006.- С.48.
- 25. Phase transformation sequence during interaction mechanochemically synthesized solid solution with liquid eutectics / Grigoryeva T.F., Ancharov A.I., Pindyurin V.F., et.al. // 13th International Symposium on Metastable and Nano Materials «ISMANAM-2006»: Warsaw, Poland, 2006- P.261.