

Лайпанов Мурат Занарустумович

**КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ МАКРО-,
МИКРОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ МЕДЬ-АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-
АЛЮМИНИЙ, НИКЕЛЬ-ОЛОВО**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре физики ФГБОУ ВО «Карачаево-Черкесского государственного университета им. У.Д. Алиева» и на кафедре физико-математических дисциплин ФГБОУ ВО «Северо-Кавказского горно-металлургического института (государственного технологического университета)».

Научный руководитель: **Созаев Виктор Адыгеевич**

доктор физико-математических наук, профессор, ФБГОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственного технологического университета)», профессор кафедры физико-математических дисциплин (г. Владикавказ)

Официальные оппоненты: **Борлаков Хиса Шамилович**

доктор физико-математических наук, профессор, ФБГОУ ВО «Северо-Кавказская государственная академия», профессор кафедры общепрофессиональных и естественнонаучных дисциплин (г. Черкесск)

Хасанов Асламбек Идрисович

кандидат физико-математических наук, доцент, ФБГОУ ВО «Чеченский государственный университет», доцент кафедры физическая электроника (г. Грозный)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Донской государственный технологический университет» (г. Ростов-на-Дону)

Защита состоится «27» ноября 2019 года в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова (362004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова по адресу: 362004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, корпус 1.

Автореферат разослан « _____ » _____ 2019 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

А.А. Ахкубеков

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Изучение закономерностей контактного плавления (КП) [1] важно с практической точки зрения, так как позволяет оптимизировать технологии контактно-реактивной пайки, металлизации керамик, полупроводников, создания биметаллических пленок и новых композиционных материалов методом контактного плавления.

Важную практическую значимость изучения диффузионного взаимодействия меди с разнородными высокотемпературными металлами, приводящими к контактному плавлению трудно переоценить. Исследование в этом направлении дало бы возможность управлять свойствами образующихся переходных слоев, что весьма важно при использовании контактного плавления в технологии соединения разнородных материалов и изделий из них.

Важными физическими параметрами металлических пленок напыленных на различные подложки являются поверхностная энергия и структурные особенности поверхности пленок.

Несмотря на значительное количество работ посвященных физике контактного плавления между различными веществами, в частности металлами, а так же фазовым переходам в твердом и жидком состоянии, данных о кинетике и структурообразовании между тугоплавкими металлами с использованием современных методов исследования (растровой электронной, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и др.) практически отсутствуют.

Теоретические и экспериментальные исследования, посвященные контактному плавлению и его практическому использованию проводились в 90% случаях в системах (двойных, тройных и т.д.) для низкотемпературной области, в интервале как ниже нуля градусов (льдо-соляные системы) [8] так и до 300-350⁰С. К настоящему времени работ, посвященных указанной тематике в области контактного плавления высокотемпературных объектов, тугоплавких металлов, например на основе меди, алюминия, никеля и др. практически нет, хотя потребность в соединениях между ними широко используются во многих областях современной техники и лежат в основе технологий изготовления отдельных узлов летательных аппаратов, станкостроении и т.д.

Применение современных электронных и атомно-силовых микроскопов позволяет выявлять на наноуровне связь между различными поверхностными свойствами и структурой поверхности пленок.

На данном этапе развития нанотехнологий есть перспективы получения совершенно новых высокодисперсных, наноструктурированных и наноконпозиционных припоев, а так же систем металлизации полупроводников и изделий из керамик.

Степень разработанности темы:

Исследование контактного плавления в системах *Al-Cu*, *Ni-Al*, *Ni-Sn* проводилось в ряде работ. Особо следует отметить работу [2] в которой описаны результаты исследования кинетики и структурообразование в системе медь-алюминий при $T_{\text{кп}} = 545^{\circ}\text{C}$, а температура эвтектики соответствует 548°C . Однако проявление ΔT эффекта не обнаруживается, т.е. жидкость в контакте не образуется, хотя образцы прочно соединились, т.е. произошло твердофазное диффузионное взаимодействие в результате которого образовались химсоединения. Автор высказывает предположение, что в контактной прослойке присутствуют фазы η_2 и θ на основе соединений *CuAl* и *CuAl₂*.

Необходимо заметить, что исследование контактных прослоек в работе [2] проводилось на оптическом микроскопе с малой разрешающей способностью. Поэтому некоторые особенности морфологии поверхности зоны взаимодействия могли быть не выявлены.

Целью диссертационной работы является теоретическое и экспериментальное исследование процессов, протекающих в контакте систем разнородных металлов медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово приводящих к их контактному плавлению и процессов фазообразования в контактных прослойках.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение контактного плавления в системах *Cu-Al*, *Cu-AMГ-2* и *Cu-(Al-Li)*.
2. Определение взаимосвязи между скоростью КП металлов с твердыми растворами от радиуса ячейки Вигнера-Зейтца примеси.
3. Изучение влияния формы и размеров образцов на кинетику и структуру контактных прослоек.
4. Изучение фазообразования при взаимодействии пленок меди с алюминием, никеля с алюминием и никеля с оловом.

Научная новизна результатов исследования:

1. Впервые с использованием растровой электронной микроскопии изучены сколы контактной прослойки, полученной при контактном плавлении меди с алюминием при температуре 570°C в нестационарно-диффузионном режиме. Выявлены фрагменты на основе интерметаллида *CuAl₂* размером 10-15 мкм и пластинчатые фазы длиной 70-200 мкм и шириной 10 мкм.
2. Контактное плавление меди с алюминием осуществлялось при температуре 556°C в течении 26 мин (образцы располагались следующим образом: снизу медь, сверху алюминий с заостренным концом). Скорость КП $\langle v_{\text{КП}} \rangle \sim 1.42 \cdot 10^{-8}$ м/с выше, чем у образцов с плоскими торцами, что объясняется более интенсивным взаимодействием в начальный момент времени, когда может проявляться размерный эффект КП.

3. Впервые осуществлено КП меди с алюминием марки АМГ-2, содержащей от 1.8 до 2.8 масс% Mg-(щелочноземельной добавки) и меди с литий содержащим сплавом Al-0.4 атм.% Li. Показано, что добавки щелочных и щелочноземельных элементов повышают скорость КП. На шлифах контактных прослоек наблюдаются эвтектические структуры и интерметаллиды, которые являются причиной охрупчивания спая меди с алюминием.
4. Впервые получена зависимость между величиной радиуса ячеек Вигнера-Зейтца r_s атомов примеси и средней скоростью $\langle v \rangle$ контактного плавления металлов с твердыми растворами. Показано, что эта зависимость близка к линейной и по ней можно предсказывать скорости КП в том числе и при КП нанокластеров.
5. Методом растровой электронной и атомно-силовой микроскопии выявлены эвтектические и интерметаллические кубические структуры $AlCu_4$ на поверхности бинарных пленок $Cu-Al$, которые подтверждаются рентгенофазовым анализом.
6. Изучена морфология поверхности двухслойной пленки Ni/Al обнаружено, что после отжига при $650^\circ C$ появляются эвтектические структуры.
7. Изучена морфология поверхности пленки олова, напыленной на никелевую фольгу марки НП-2. Обнаружено, что при напылении на пленках образуются сферические фазы. Дополнительный отжиг биметаллических композиций Ni/Sn приводил к образованию эвтектических фаз Ni_mSn_n , что указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля.
8. Показано, что с увеличением толщины пленки фактор разрыхленности пленок ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что должно приводить к росту $T_{КП}$. Давление приводит к увеличению температуры КП разрыхленных пленок.

Теоретическая и практическая значимость работы

Новые экспериментальные данные о КП меди с алюминием и фазообразовании в контактных прослойках могут быть использованы для развития теории высокотемпературного КП и оптимизации технологии контактно-реактивной пайки меди и алюминия.

Материалы диссертации используются при чтении спецкурса «Фазовые переходы в наноматериалах».

Методология и методы исследования

При выполнении НИР по теме диссертации применялись современные методы изучения поверхности твердых тел: растровая электронная микроскопия с использованием микроскопа «PHENOM» и атомно-силовая микроскопия с использованием АСМ «SOLVER NEXT», рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-6. Контактное плавление осуществлялось в высокотемпературной, вакуумной камере.

Тонкие пленки алюминия и меди получали методом термического испарения, конденсированные на стеклянные подложки. Напыление производили на электровакуумной установке УВН-3М.

В качестве подложек нами были использованы оптические стекла марки С-8 диаметром 26 мм и толщиной 1 мм высокой степени полировки.

Полученные двухслойные пленки *Cu-Al* далее отжигались в вакууме 10^{-2} Па при температуре 560°C .

Образовавшиеся, в ходе эксперимента, фазы исследовали с помощью растровой электронной (РЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии.

Данные исследования проводились на воздухе в полуконтактном режиме на установке SOLVER NEXT. Использовались кантилеверы NSG-10 с резонансной частотой 250 кГц, радиусом кривизны острия ≤ 10 нм и высотой от 14 до 16 мкм.

Пленки никеля и алюминия напыляли методом термического испарения на установке УВН-3М на стеклянные подложки изготовленные из оптического стекла марки С-8 диаметрах 26 мм и толщиной 1 мм. Подложки предварительно нагревали до 200°C . Затем двухслойные пленки отжигались в вакууме 10^{-2} Па при температуре 650°C в течение 1 часа.

Исследование морфологии плёнок из *Ni/Al* проводили с помощью микроскопа Phenom.

Пленки олова напыляли на никелевые фольги методом термического испарения на установке УВН-3М. Подложки предварительно нагревали до 200°C . Затем двухслойные пленки отжигались в вакууме 10^{-2} Па при температуре 200°C в течение 1 часа. В процессе отжига между никелем и алюминием происходило диффузионное взаимодействие с образованием эвтектических структур. Далее морфология поверхности пленок изучалась на микроскопе Phenom. На установке D2-PHASER с использованием техники малоуглового рассеяния проведен рентгенофазовый анализ пленок.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные с использованием растровой электронной микроскопии структурные особенности сколов контактной прослойки полученной при КП меди с алюминием при температуре 570°C .
2. Установленные особенности КП меди с заостренным алюминием.
3. Установленное повышение скорости КП меди с алюминием при добавлении щелочноземельных и щелочных элементов.
4. Выявленную причину охрупчивания контактной прослойкой медь-алюминий за счет образования интерметаллидов на межфазной границе.
5. Установленную линейную зависимость между величиной радиуса ячеек Вигнера-Зейтца атомов примеси и средней скоростью КП твердых растворов с металлами.

6. Установлено, что при диффузионном взаимодействии тонких пленок медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово образуются, после отжига, эвтектические структуры, что указывает на появление контактного плавления в этих системах.

Соответствия диссертации Паспорту научной специальности

Основные положения диссертационной работы соответствуют области исследований по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния. Научные результаты данной работы соответствуют пунктам 1 и 3 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Степень достоверности результатов

Результаты диссертации физически обоснованы и согласуются с современными представлениями в области физики контактного плавления.

Применение современных методов анализа поверхности растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа позволяют повысить надежность исследований фазообразования в контактных прослойках по сравнению с ранее известными методами.

Апробация результатов

Результаты, отраженные в диссертационной работе, докладывались на различных международных симпозиумах и конференциях: 15 международном междисциплинарном симпозиуме «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-15) (Лео, 2012), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива -2013» (Нальчик 2013), 17 международном, междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO) (Туапсе, 2014), 16 международном, междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP PT) (Нальчик-Туапсе, 2015), на международной конференции «Высокотемпературная капиллярность» (НТС-2015) (Карлсруэ, Германия, 2015), на международном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT) (Нальчик – Туапсе, 2017), «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА) (Нальчик – Туапсе, 2017), 21 международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO) (г. Москва – г. Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 2018).

Личный вклад автора

Основной объем диссертации автор выполнил самостоятельно. Тема, цель и задачи диссертации были поставлены научным руководителем Созаевым В.А..

Эксперименты проводились с участием сотрудников лаборатории физики межфазных границ и наноматериалов.

Публикации: диссертация отражена в 16 работах: из которых 7 входят в список журналов индексируемых ВАК, а 2 работы в систему цитирования Web of Science и Scopus.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из 103 страниц, куда входят 60 рисунков, 5 таблиц и содержит список литературы из 153 наименований.

Основное содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи диссертации, описана научная и практическая ценность результатов, научные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу современного состояния изучения контактного плавления в системе медь-алюминий, которая имеет ряд промежуточных фаз на диаграммах состояния. В работе [1] показано, что зависимость квадрата толщины прослойки от времени линейна, что указывает на диффузионный характер КП в системе Cu/Al. Однако в [1] не указывается, как расположены образцы, что сверху Cu или Al.

Во второй главе описывается методика изучения КП и фазообразования в системе Cu/Al. Приводится описание работы на атомно-силовом (SOLVER NEXT) и растровом электронном PHENOM микроскопах, а также методика работы на рентгеновском аппарате ДРОН-6. Рассматривается методика напыления пленок на подложки и методика измерения толщины полученных пленок. Контактное плавление осуществлялось в высокотемпературной вакуумной камере.

В третьей главе представлены результаты собственных исследований.

Образцы для опыта брали в виде цилиндров диаметром 5 мм из меди и алюминия технической чистоты. Контактное плавление системы медь-алюминий проводили в вакууме 10^{-2} Па при температуре 570°C в течение 30 минут. Полученная контактная прослойка получилась весьма хрупкой, а ширина ее составила 0.3 мм.

На рисунке 1 изображена схема образования контактной прослойки, которая условно поделена на следующие зоны: алюминий, контактная прослойка, прилегающая к алюминию, контактная прослойка, прилегающая к меди и чистая медь. Для изучения структуры поверхности контактной прослойки, вдоль пунктирной линии, осуществлялся скол образца. На растрово-электронном микроскопе «PHENOMG2 Pure» при увеличении в диапазоне от 500 до $15 \cdot 10^3$ раз

рассматривалась область контактной прослойки. Исследование контактной прослойки проводилось сначала для чистого алюминия, затем рассматривалась непосредственно контактная прослойка и далее медь

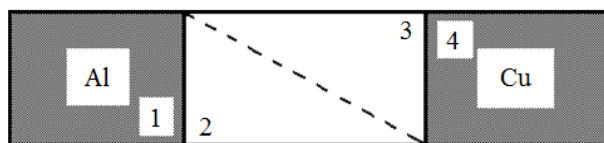


Рисунок 1. Схема получения контактной прослойки системы Cu–Al. Пунктиром обозначена линия скола контактной прослойки.

На рисунке 2 изображена область контактной прослойки системы медь-алюминий (переходная зона 2–3). На данной микрофотографии отчетливо видна граница раздела образованная двумя различными структурами твердого раствора (ТР) медь-алюминий.

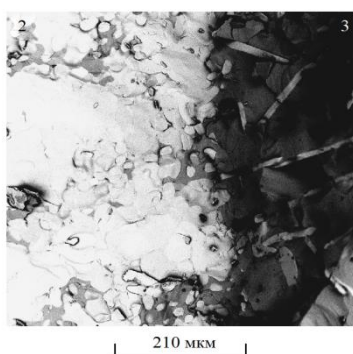


Рисунок 2. Микрофотография границы раздела двух разнородных фаз в контактной прослойке Al–Cu. Увеличение $\times 560$ раз.

На рисунке 3 а, б, в можно видеть микрофотографии контактной области ближе к чистому алюминию, которая расположена слева от границы раздела (на рисунках 2 и 3 – область 2).

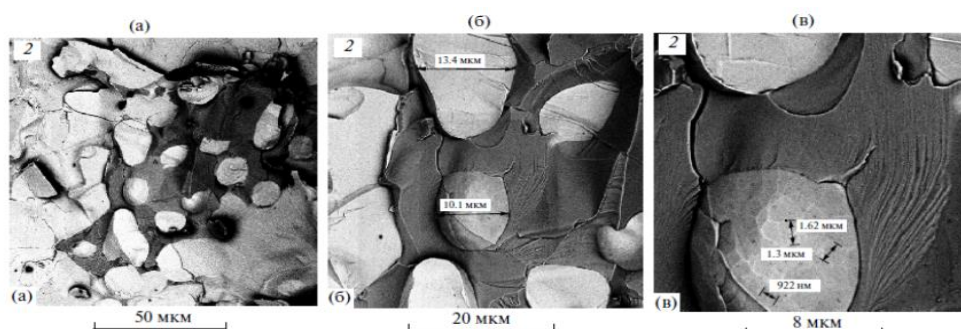


Рисунок 3. Микрофотографии области с зернами при разном увеличении: $\times 13000$ (а), $\times 900$ (б); $\times 7600$ (в).

На рисунке 3 б, в показаны микроскопические фазы сферической формы, рентгенофазовый анализ которых показал что это фазы $CuAl_2$. Размер фазовых

выделений оказался приблизительно равным 10–14 мкм, а диаметр зерен порядка 1–2 мкм. На рисунке 3*в* четко прослеживается поликристаллическая структура образовавшейся фазы.

На рисунке 4 *а, б* показаны микрофотографии контактной прослойки прилегающей к чистой меди, которая расположена справа от границы раздела (область 3 на рисунке 1 и 2). На данных микрофотографиях можно наблюдать стержнеобразные включения чистого алюминия с четкими границами. Длина наблюдаемых включений алюминия варьируется от 50 до 200 мкм, а ширина примерно равна 10 мкм

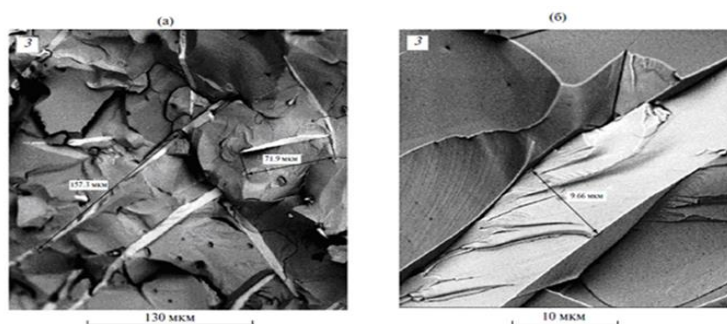


Рисунок 4. Микрофотография зоны на контактной прослойке Al–Cu.

Изучение механизма контактного плавления в системе медь-алюминий для массивных образцов осуществляли посредством взаимодействия меди и алюминия, взятых в виде цилиндров диаметром 5 мм. Температура контакта повышалась до эвтектической равной 548°C, при которой образец находился в течение двадцати минут. Далее образец исследовался на растрово-электронном микроскопе PHENOMG2 Pure.

На рисунке 5 приводится микрофотография контактной прослойки, протяженность которой получилась равной 12.8 мкм. Зная ширину контактной прослойки и время, вычислили скорость контактного плавления по формуле: $\langle v \rangle = \langle \delta \rangle / t$, которая оказалась равной $1,42 \cdot 10^{-8}$ м/с.

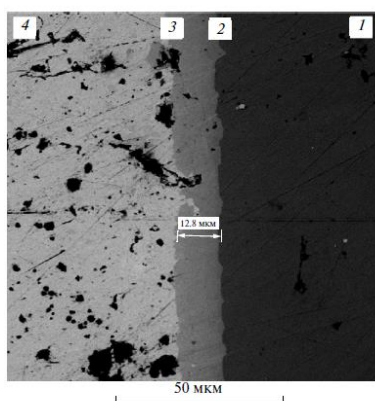


Рисунок 5. Микрофотография контактной прослойки системы Al–Cu, полученная с помощью микроскопа Phenom при увеличении $\times 2150$.

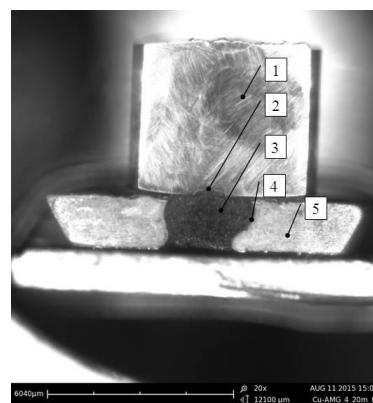


Рисунок 6. — Фотография продольного шлифа КП меди с АМГ-2 (20 мин.). $\times 20$.

Далее изучалась кинетика КП и фазообразования в контактных прослойках в системе медь-алюминий (CuAl) марки АМГ-2. Результаты исследований показаны на рисунках. На рисунке 6 приводится изображение зоны КП (после травления) *Cu* с АМГ-2 образовавшейся при КП в течение 20 мин. Из рисунка 6 видно, что за 20 минут пластина (толщиной – 2 мм) из АМГ-2 полностью проплавляется (зона 3) в результате КП.



Рисунок 7. – Фотография зоны 3. $\times 17000$.

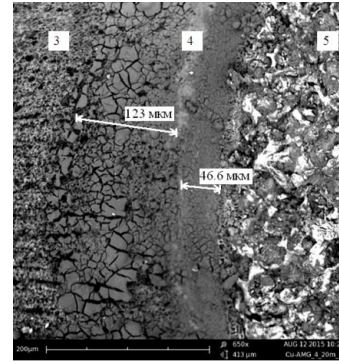


Рисунок 8. – Микрофотография переходной зоны. $\times 650$.

На рисунке 7 можно увидеть микрофотографию зоны 3 в увеличенном масштабе. На ней четко просматривается пластинчатая структура.

Переходную зону между пластиной АМГ-2 (зона 5) и зоной 3 можно рассмотреть на микрофотографии (рисунок 8). Между зоной 3 и 4 наблюдается дополнительная разрыхленная переходная зона. Толщина переходной зоны ~ 98 мкм.

В переходной зоне 2 идет непосредственно образование интерметаллических соединений Al_nCu_m в виде микрокристаллов пирамидальной формы. Данные микропирамиды в основании имеют размер порядка ~ 2 мкм. Скорее всего, интерметаллические соединения Al_nCu_m являются причиной охрупчивания контактной прослойки, формирующиеся на межфазной границе *Cu*/АМГ-2.

Исследование скорости протекания КП в системе *Cu*/АМГ-2 проводилось на специальных образцах. Нами была получена зависимость толщины δ контактной прослойки от времени контактного плавления. Расположение образцов было вертикальным, сначала сверху медь снизу АМГ-2, потом образцы меняли местами. На рисунке 9 показана зависимость δ^2 от времени t .

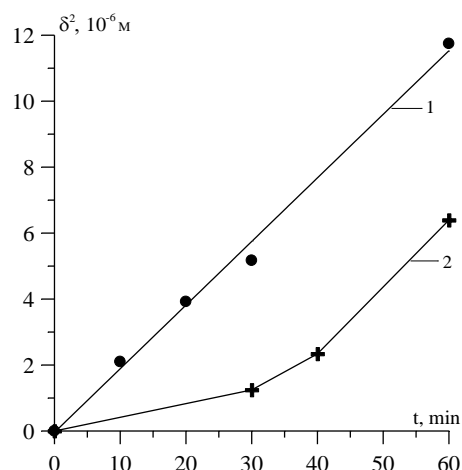


Рисунок 9. – Зависимость квадрата толщины контактной прослойки δ^2 в системе Cu/АМГ-2 в зависимости от времени t: 1 – медь в системе сверху, 2 – медь снизу.

Из рисунка 9 видно, что это линейная зависимость, которая указывает на диффузионный характер КП. Если поменять местами образцы: сверху АМГ-2, снизу Cu, то линейная зависимость $\delta^2(t)$ нарушается (см. рисунок 3.11). Сопоставляя полученные нами данные с данными по кинетике контактного плавления меди с чистым алюминием, можно сделать вывод о том, что легирование Al может ускорять процесс контактного плавления.

В работе изучено так же фазообразование в контактных прослойках при контактном плавлении меди со сплавом Al-0,4 ат % Li.

Соединение медь/Al-Li образовавшееся при КП в течение 20 минут является хрупким. При получении разлома в системе медь/Al-Li в зоне более близкой к Al-Li сплаву наблюдаются эвтектики (см. рисунки 10, 11) с различной структурой. Морфология разлома со стороны Cu характеризуется наличием интерметаллических фаз Al_nCu_m (рисунок 11). Данные интерметаллиды образуются на межфазной границе соединения медь-алюминий. И именно эти интерметаллические фазы является причиной охрупчивания соединений полученных в процессе контактного плавления.

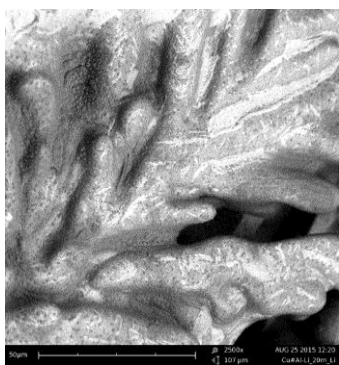


Рисунок 10. – Микрофотография эвтектики образованной на границе медь/Al-Li со стороны Al-Li сплава. $\times 2500$.

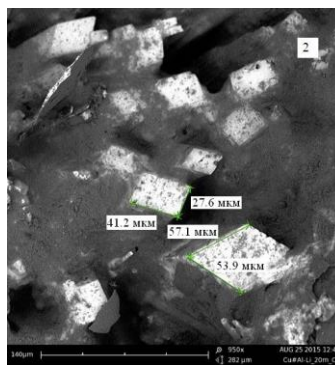


Рисунок 11. – Микрофотография кристаллических структур образованных на границе медь/Al-Li со стороны меди. $\times 950$.

В приближении диффузионного механизма было показано, что температура контактного плавления уменьшается с уменьшением размеров микрочастицы. Равенство химических потенциалов имеет вид:

$$\mu^{(S)} + \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} - P^* \right) \Omega = \mu^{(L)}, \quad (1)$$

Используя (1) для температуры КП наночастиц можно получить:

$$T_{КП}(r)/T(\infty) = \exp\left\{ -\frac{2\sigma_{12}(\infty)\Omega}{\lambda r} \left(1 - \frac{\delta_T}{r} \right) \right\} \exp\left\{ \frac{\Omega P^*}{\lambda} \right\}, \quad (2)$$

а для на нанополенок:

$$T_{КП}(h)/T(\infty) = \exp\left\{ \frac{\Omega}{\lambda} \left[P^* - \frac{2\sigma_{12}(\infty)}{h} \left(1 - \frac{\delta_T}{h} \right) \right] \right\}, \quad (3)$$

где σ – межфазная энергия; Ω – атомный объем, λ – теплота контактного плавления.

Индексы характеризуют фазы (S – твердое, L – жидкое), δ_T – аналог постоянной Толмена для разрыхленных наночастиц.

Степень разрыхленности δ , зависит как от способа приготовления пленки так и от типа металла.

При увеличении толщины пленки фактор разрыхления пленки ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что, как следует из (3.3), должно приводить к росту температуры контактного плавления $T_{КП}$.

Имеется связь поверхностной энергии и работы выхода электрона металлов с радиусом r_s ячеек Вигнера-Зейтца, например, для РВЭ Φ установлено, что $\Phi = 7,3 \cdot r_s^{3/4}$ (eV), поэтому следует ожидать корреляции между скоростью КП и радиусом ячеек Вигнера-Зейтца r_s .

Так как с радиусом ВЗ связаны многие физические свойства, например, поверхностное натяжение, РВЭ, статистические обобщенные моменты, растворимость и т.д., то должны наблюдаться корреляции между скоростью КП и разностью поверхностных свойств компонентов твердых растворов, вступающих в КП с металлами.

Изучено влияние начальной формы и размеров поверхности контактируемых образцов на кинетику и структурообразование контактных прослоек в системе Al/Cu . Эксперимент проводили в нестационарно-диффузионном режиме, т.е. с учетом их плотностей – менее плотный сверху. Исследования проводили в системе Al/Cu . В экспериментах использовали металлы Al и Cu технической чистоты. Рассмотрим полученные результаты исследований контактного плавления в системе медь-алюминий с заостренным торцом алюминия. На рисунке 12 показана контактная прослойка, которую

можно поделить на пять зон (справа чистая медь, слева чистый алюминий). Структуру полученных контактных прослоек исследовали методами РЭМ.

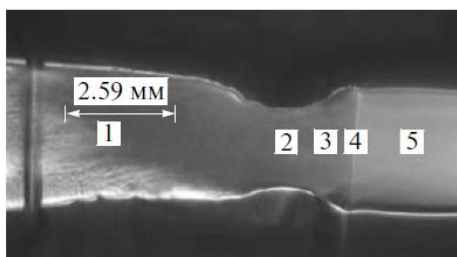


Рисунок 12. Фото шлифа контактной прослойки Al–Cu, x 20.

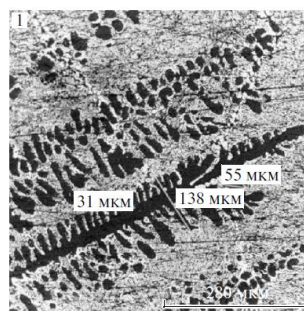


Рисунок 13. Микрофотография зоны 1. x 460.

На рисунке 13 показана зона 1, где отчётливо видны дендриты, размерами 2.6 мм × 140 мкм. Ветви дендритов расположены под некоторым углом относительно приданого направления контактной прослойки

На рисунке 14 показана зона 3, где видна игольчатая структура размерами в длину порядка ~250–270 мкм. Данные образования согласно диаграмме состояния, представляют собой интерметаллическое соединение θ . Игольчатые структуры располагаются под различными углами относительно меди. Рентгенофазовый анализ указывает на образование фаз Al_4Cu_9 и $Al_{0,0565}Cu_{0,9434}$.

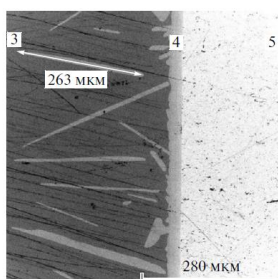


Рисунок 14. Микрофотография зон 3–5. С образованием игольчатых структур в зоне 3. x 480.

Из анализа полученных экспериментальных исследований, наблюдаемые изменения структурных единиц контактных прослоек рассматриваемых систем связано с изменением формы и размеров поверхности контактируемых образцов и могут быть обусловлены: различием в смачивании жидкостью контактируемых поверхностей; изменением концентрационной зависимости элементов в контактных прослойках; появлением движений жидкости с различными скоростями и давлениями.

Далее в работе оценивается фазообразование вследствие диффузионного взаимодействия тонких пленок медь-алюминий.

После напыления металлов на подложки, изучалась микроструктура

полученных пленок. На рисунке 15 изображена микрофотография пленки $Cu-Al$, полученная с помощью РЭМ. За счет поверхностной диффузии происходило образование эвтектик (см. рисунок 15).



Рисунок 15. Эвтектические фазы на пленке $Cu-Al$ (микроскоп Phenom). Увеличение $\times 7400$.

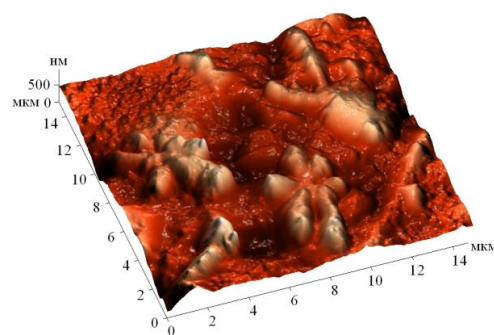


Рисунок 16. Трехмерная фотография эвтектической фазы Cu/Al образовавшейся на поверхности.

Данные эвтектические структуры преимущественно наблюдались вдоль краев пленки. В основном же поверхность пленок была однородной. Температура стеклянных подложек, на которые напылялись пленки была недостаточна для контактного плавления ($\sim 100^\circ C$). Предположительно причиной образования эвтектик являются диффузионные процессы на поверхности пленок. На рисунке 16 изображена трехмерная микрофотография эвтектической фазы образовавшейся при взаимодействии пленок Cu/Al . Высота эвтектики порядка 500 нм.

Размеры интерметаллидов $AlCu_4$ оказались порядка 9.82×7.40 мкм. Снизу интерметаллической фазы прослеживаются эвтектические структуры. На рисунке 17 наблюдается более крупная фаза размером 10.2×8.54 мкм.

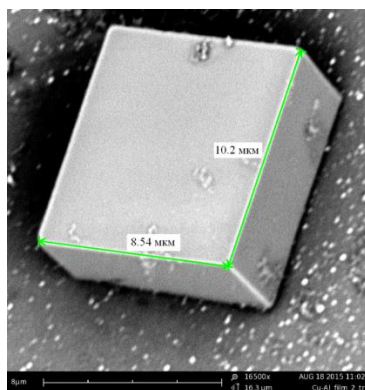


Рисунок 17. Фотография более крупного интерметаллида $AlCu_4$. Увеличение $\times 16500$

Как показывает рентгенофазовый анализ это интерметаллиды $AlCu_4$ ($a = b = c = 6.26\text{\AA}$) (см. рис. 18).

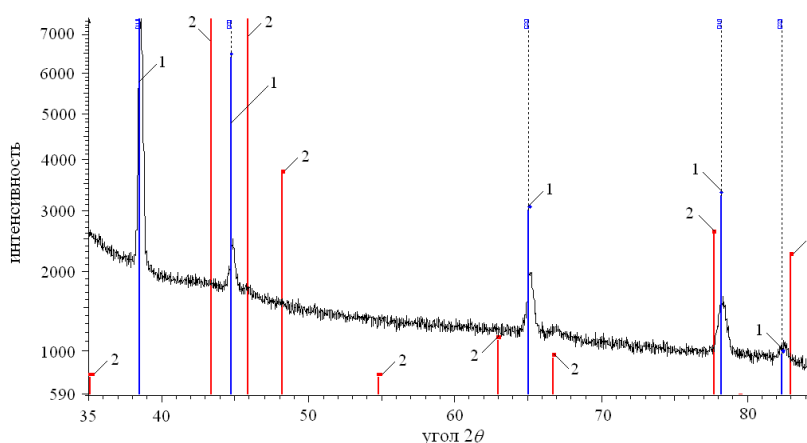


Рисунок 18. Дифрактограмма измеренного образца и результаты фазового анализа: 1 – чистый алюминий; 2 – кубическая фаза $AlCu_4$

Необходимо отметить, что в отличие от эвтектических структур макроскопических объектов, данные фазы появляются на границе двухслойная пленка Cu/Al -вакуум. Рост кристаллических фаз на поверхности пленка Cu/Al -вакуум обусловлен диффузией атомов по поверхности подложки

На некоторых областях пленки Cu/Al наблюдается зёрненная структура. Эвтектические образования можно проследить вдоль границ зерен. На рисунке 19 изображен увеличенный фрагмент зёрненной структуры. Размер зерен оказался равен 41.3 мкм

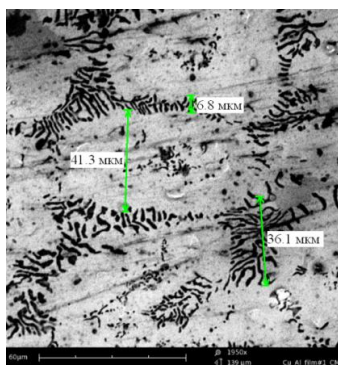


Рисунок 19. Фотография зернистой структуры на пленке Cu/Al . Увеличение $\times 1950$

Итак, нами обнаружены эвтектические и интерметаллиды кубической формы $AlCu_4$ на поверхности бинарных пленок $Cu-Al$, которые подтверждаются рентгенофазовым анализом.

Так же пленка алюминия напылялась на подложку из никелевой фольги. Кроме этого, спекание проводилось при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, чтобы исключить эффекты

предплавления. Результаты исследований морфологий пленок Ni/Al проводили с помощью микроскопа Phenom.

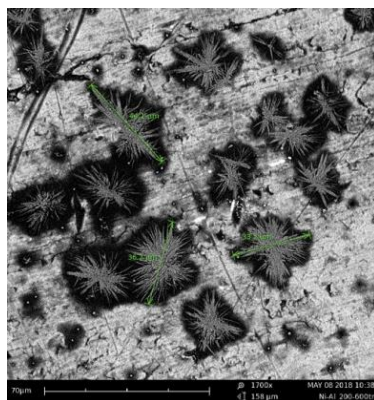


Рисунок 20. Разветвленные эвтектические структуры игольчатого типа на алюминиевых пленках. Увеличение $\times 1700$ раз.

На алюминиевых пленках (см. рисунок 20) образуются более разветвленные эвтектические структуры, которые затем могут образовывать кустообразные структуры. Все структуры, показанные на рисунке 20 проявляются одновременно на разных участках одного и того же образца, вследствие поверхностной диффузии при взаимодействии пленки алюминия и никелевой подложки. В отличие от работы [5] исключаются эффекты предплавления, т.к. спекание проводилось при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (на $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры контактного плавления в системе Ni/Al). Диаметр разветвленных эвтектических структур (рисунок 21) порядка $30\text{--}45\text{ }\mu\text{m}$.

Рентгенофазовый анализ образца указывает на то, что образуются эвтектические фазы Ni_mAl_n . Игольчатость структур видимо обеспечивает никелевая составляющая. Управляя временем и температурой спекания можно создавать композиции с заранее заданными свойствами.

В настоящей работе изучается также пленка олова напыленная на подложку из никелевой фольги марки НП-2. Результаты исследований морфологии пленок Ni/Sn проводились с помощью микроскопа Phenom.

На рис. 20 показана фотография двухслойной композиции Ni/Sn до отжига. На отдельных участках пленок олова (см. рис. 22) образуются сферические фазы. Далее проводился отжиг биметаллических композиций Ni/Sn при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в вакууме. На поверхности пленок образуются эвтектические структуры.

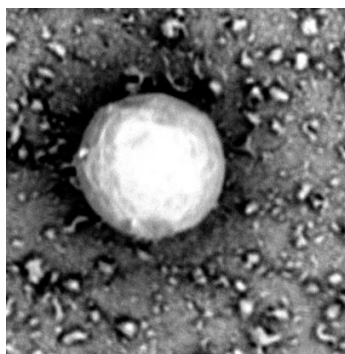


Рисунок 21. Фотография сферической фазы Ni/Sn после отжига. Увеличение $\times 14000$.

Рентгенофазовый анализ образца также указывает на то, что образуются эвтектические фазы Ni_m/Sn_n , появление которых указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля (см. рис. 22).

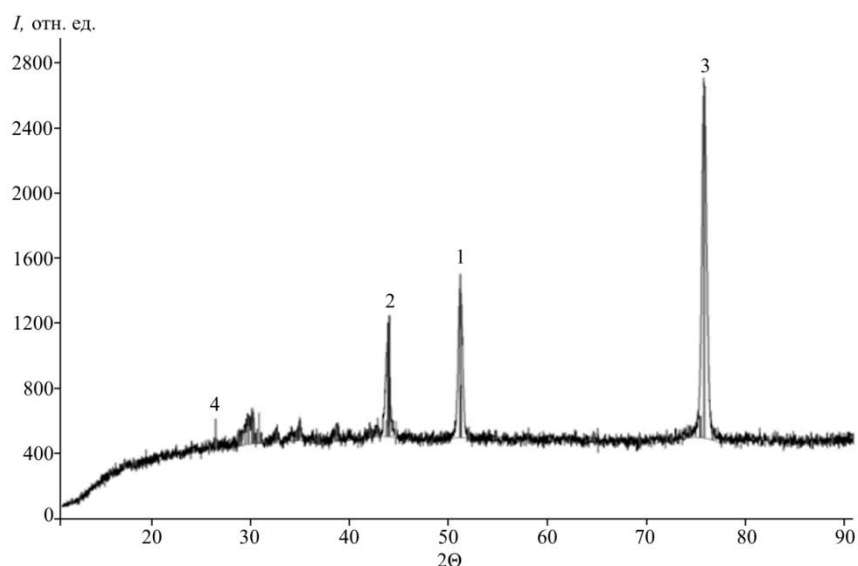


Рисунок 22. Диаграмма рентгенофазового анализа системы Ni/Sn : 1 – Ni , 2 – Ni , 3 – Ni/Sn , 4 – Sn . Пленка олова напылена при комнатной температуре. Длина волны $1,54060 \text{ \AA}$.

В работе изучена морфология поверхности пленки олова, напыленной на никелевую фольгу марки НП-2. Также на установке D2-PHASER с использованием техники малоуглового рассеяния проведен их рентгенофазовый анализ. Обнаружено, что при напылении пленок на подложки НП-2, нагретые до 200°C , на пленках образуются сферические фазы. Дополнительный отжиг биметаллических композиций Ni/Sn при 200°C в вакууме в течение одного часа приводил к образованию эвтектических фаз Ni_m/Sn_n , что указывает на контактное плавление при диффузионном взаимодействии олова и никеля.

В работах [6-7] нами в рамках метода функционала электронной плотности [6-8] рассматривается межфазная энергия на границе металлическая микрочастица (А)-металлическая матрица (В). В контакте между ними образуется прослойка сплава A_xB_{1-x} с концентрацией x и толщиной D , вследствие взаимодиффузии контактируемых фаз. Начальный радиус микрочастицы R_0 . Вследствие образования межфазной прослойки радиус микрочастицы становится равным R .

Межфазную энергию в приближении однородного фона определим по формуле:

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{1}{R_0^2} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^\infty \varphi(r) [n_-(r) - n_+(r)] r^2 dr + 0,3(3\pi^2)^{2/3} \int_0^\infty [n_-^{5/3}(r) - n_+^{5/3}(r)] r^2 dr + \right. \\ & + \frac{1}{72} \int_0^\infty [|\nabla n_-(r)|^2 / n_-(r)] r^2 dr - 0,75(3/\pi)^{1/3} \int_0^\infty [n_-^{4/3}(r) - n_+^{4/3}(r)] r^2 dr - \\ & \left. - 0,056 \int_0^\infty \left[\frac{n_-^{4/3}(r)}{0,079 + n_-^{1/3}(r)} - \frac{n_+^{4/3}(r)}{0,079 + n_+^{1/3}(r)} \right] r^2 dr + C_{xc}(r_s) \int_0^\infty [|\nabla n_-(r)|^2 / n^{4/3}(r)] \cdot r^2 dr \right\}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $C_{xc}(r_s) = (2,702 - 0,174 r_s) 10^{-3}$, $r_s = \left(\frac{4}{3} \pi n_- \right)^{-1/3}$.

n_1, n_2 – плотности положительного заряда металлов А и В соответственно, n_3 – плотность заряда межфазной прослойки толщиной $D = R_0 - R$.

Необходимый для расчетов радиус микрочастицы R находится из уравнения $R = r_s N^{1/3}$, где N - число атомов в микрочастице А.

Формула (4) учитывает вклады в σ : собственной электростатической энергии взаимодействия электронного газа, взаимодействия электронного газа с зарядом «желе», кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа с учетом поправки на неоднородность поля, взятой в приближении Вейцеккера-Киржница, обменно-корреляционного вклада в приближении локальной плотности с учетом поправки на нелокальность к обменно-корреляционному взаимодействию, взятой в приближении Гелдарта-Резолта. Так же учитывается вклад кинетической энергии невзаимодействующего электронного газа с учетом поправки на неоднородность поля, взятой в приближении Вейцеккера-Киржница и собственной электростатической энергии взаимодействия электронного газа.

Из рисунка 23 видно, что с увеличением числа атомов N в наночастице межфазная энергия увеличивается. Такая зависимость характерна для межфазной энергии на границе наночастица свинца в матрице олова (рисунок 23)

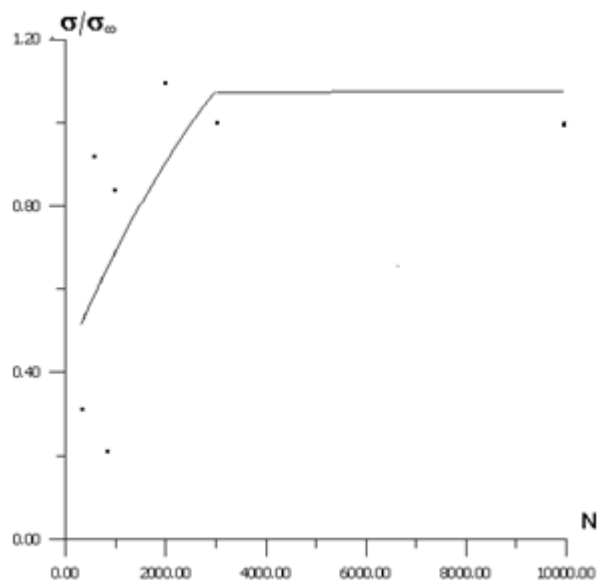


Рисунок 23. Межфазная энергия наночастицы свинца в матрице олова в зависимости от числа атомов Pb.

Оценка межфазной энергии на границе свинцовой микрочастицы, окруженной матрицей олова при наличии вакуумного нанозора между ними показывают, что при $R \geq 20$ нм и толщине зазора $D \approx 1$ нм значения межфазной энергии $\sigma_j \approx 25$ мДж/м², что согласуется с данными для плоской границы раздела[67].

Выводы по работе

1. Показано что в системе медь-алюминий при контактном плавлении в контактных прослойках, прилегающих к Al, обнаруживаются фрагменты на основе интерметаллида $CuAl_2$ размером 10-15 мкм, а на участках прилегающих Cu, образуются пластинчатые включения длиной 70-200 мкм и шириной 10 мкм. Выявлено, что добавки щелочных и щелочноземельных элементов увеличивают скорость КП меди с алюминием марки АМГ-2, содержащей от 1.8 до 2.8 масс% Mg-(щелочноземельной добавки) и меди с литий содержащим сплавом Al-0.4 атм.% Li. Показано, что кинетика контактного плавления меди с алюминием марки АМГ-2 подчиняется закономерности $\delta^2 \sim t$ т.е. протекает по диффузионному механизму. На шлифах контактных прослоек наблюдаются эвтектические структуры и интерметаллиды, которые охрупчивают межфазную границу медь-алюминий.
2. Показано, что скорость КП сплавов с металлами зависит от радиуса ячеек Вигнера-Зейтца атомов примеси. По уравнениям линейных зависимостей $\langle v \rangle$ от r_s , можно предсказывать скорости КП.

3. Методом растровой электронной, атомно-силовой микроскопии и рентгенофазового анализа выявлены эвтектика и интерметаллиды фазы $AlCu_4$ на поверхности бинарных пленок $Cu-Al$. Установлено, что в двухслойной пленке Ni/Al после отжига при $650^\circ C$ появляются эвтектические структуры. При напылении олова на никелевые подложки марки НП-2 на пленках образуются сферические фазы.
4. Изучено влияние давления на температуру контактного плавления разрыхленных нанопленок и наночастиц. Показано, что с увеличением толщины пленки фактор разрыхленности пленок ($\delta \sim 1/h$) уменьшается, что должно приводить к росту $T_{КП}$. Давление приводит к увеличению температуры КП разрыхленных пленок. Также показано, что с уменьшением размеров наночастиц уменьшается зависимость температуры КП от давления.

В рамках МФЭП исследована межфазная энергия на границе наночастица свинца, погруженного в металлическую матрицу олова. Показано, что при увеличении размера наночастицы свинца от 20 до 200 нм (и более) межфазная энергия возрастает и приближается к межфазной энергии на границе массивных металлов.

Список цитированной литературы

1. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит-2008-152 с.
2. Темукуев И.М. Контактное плавление в системах медь-алюминий и медь-титан // Вестник КБГУ. Серия физическая. Нальчик, КБГУ 2000, № , с.21-23.
3. Shi Z., Wynblatt P. // Abstr 4 Int. Conf. High Temperature Capillarity (HTC-2004), Sanremo, 2004, p.6.
4. Лахно В.Д. Кластеры в физике, химии, биологии // М.: Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001-256с.
5. Кумыков В.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Контактное плавление в системе никель-алюминий// Труды Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-20)», 2017, Вып.20, Т.1. – С.213-216.
6. Ахкубеков А. А., Акубекова С. Н., Созаев В. А., Таранов Д. А. Межфазная энергия металлических систем с пониженной размерностью на границе с металлической матрицей // Поверхность – 2004 – №8 – С. 111-112
7. Ахкубеков А. А., Ахкубекова С. Н., Созаев В. А., Таранов Д. А..

- Межфазная энергия металлических систем с пониженной размерностью на границе с металлической матрицей / Тезисы докладов X национальной конференции по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2002 – С. 572
8. Аталиков А. Ч., Дигилов Р. М., Созаев В. А. Межфазная энергия на границе двух разнородных металлов // Физика и технология поверхности – Нальчик: КБГУ – 1990 – С. 52-58
 9. Gudieva O.V., Korotkov P.K., Sozaev V.A., Khokonov Kh.B., “Surface energy and the melting temperature of loosened metal films”, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. 10, No. 5, pp. 977–980, 2016.
 10. Савинцев П.А., Малкандуев И.К., Рогов В.И., Темукуев И.М. Влияние высокого всестороннего давления на кинетику контактного плавления в системе висмут-олово // ФММ. 1974. Т. 37. В.2. С. 438-440.
 11. Савинцев П.А., Малкандуев И.К. О влиянии высокого давления на диффузию в расплаве Bi- Sn // Изв. АН СССР. Металлы. 1975. № 4. С. 72-75.
 12. A.P Chernyshev, “Effect of pressure on melting and solidification of metal nanoparticles”, *Phys. Lett*, vol.373, p. 1070-1073, 2009.
 13. H. Rosner, G.Wilde, “The impact of altered interface structures on the melting behavior of embedded nanoparticles”, *Scripta mater*, vol. 55, p. 119-122, 2006.

Основные положения диссертации опубликованы в изданиях:

1. Коротков П. К., Лайпанов М.З., Манукянц А. Р., Понежев М. Х., Созаев В. А., Мусуков Р.А. Микроструктура межфазных границ в контакте меди с алюминием // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы, 2013, с. 154-157.
2. Ахкубеков А.А., Елекоева К.М., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Созаев В.А. Зависимость скорости контактного плавления металлов с твердыми растворами от радиуса ячейки Вигнера-Зейтца примеси // Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2013», Нальчик, КБГУ 2013 Т.4, с. 126-129.
3. Korotkov P.K., Manukyants A.R., Sozaev V.A., Ponezhev M.K., Laypanov M.Z. Microstructure of contact layers formed by the contact melting of copper and aluminum. // *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2014. Т. 8. № 4. С. 722-725
4. Коротков П. К., Лайпанов М. З., Манукянц А. Р., Понежев М. Х., Созаев В. А. Микроструктура контактных прослоек, образовавшихся при контактном плавлении меди с алюминием // Поверхность. Рентгеновские,

- синхротронные и нейтронные исследования, 2014, № 7, с. 109–112 (из списка ВАК).
5. Ахкубеков А.А., Коротков П. К., Лайпанов М. З., Манукянц А. Р., Понежев М. Х., Созаев В.А. Структура контактной прослойки в системе медь-алюминий // Труды 17 международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 5-10 сентября 2014, г. Ростов –на-Дону- п. Южный, с. 376-379.
 6. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Зубхаджиев М.-А.В., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Влияние геометрии образцов на кинетику и структуру контактных прослоек // Известия РАН. Серия физическая, 2015, том 79, №11, с. 1548-1552.
 7. Ahkubekov A.A., Korotkov P.K., Laipanov M.Z., Manukyants A.R., Ponezhev M.Kh., Sozaev V.A. Contact melting of copper with aluminium (тезис) // Abstract of International Conference High Temperature Capillarity НТС-2015, 2015.p.32.
 8. Ахкубеков А.А., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Скорость контактного плавления и фазообразование в системе медь/алюминий амг-2 // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2016. № 8. С. 32-35.
 9. Ахкубеков А.А., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Контактное плавление и фазообразование в системе медь/алюминий марки амг-2. // В сборнике: Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы Труды Международного междисциплинарного симпозиума. 2016. С. 85-88.
 10. Ahkubekov A.A., Korotkov P.K., Laipanov M.Z., Manukyants A.R., Ponegev M.Kh., Sozaev V.A., Khubolov B.M. The phase transformation in process of contact melting in copper-aluminum system // XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials (iib-2016) book of abstracts. 2016. с. 137.
 11. Ахкубекова С.Н., Кумыков В.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Диффузионное взаимодействие и фазообразование в пленках никель-алюминий // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. № 9. С. 45-48.
 12. Елекоева К.М., Коротков П.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Фазообразование на границе двухслойной пленки медь-алюминий // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2017. № 9. С. 182-188.
 13. Кумыков В.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Контактное плавление в системе никель-алюминий// Труды

- Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-20)», 2017, Вып.20, Т.1. – С.213-216.
14. Ахкубеков А.А., Далакова Н.В., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Диффузионное взаимодействие двухслойных пленок медь-алюминий // В трудах Международного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (PSP & PT) (Нальчик – Туапсе, 2017.)
15. Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Диффузионное взаимодействие в системе пленка олова-никель // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2018. № 10. С. 427-433.
16. Далакова Н.В., Кумыков В.К., Лайпанов М.З., Манукянц А.Р., Созаев В.А., Хуболов Б.М. Диффузионное взаимодействие в системы никель-алюминий // В сборнике: Порядок, беспорядок и свойства оксидов. Материалы 21-й Международного междисциплинарного симпозиума. 2018. С. 132-135.