

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПРИПОЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Исследованы процессы фазообразования, влияние химического состава, условий получения на структуру, фазовый состав микрокристаллических быстрозакаленных лент из припойных сплавов системы Cu-P-Sn. Выявлено, что структура исходного сплава представляет собой совокупность α -твердого раствора меди и эвтектики Cu+Cu₃P. Добавление Ni ведет к измельчению структуры как α -твердого раствора, так и фосфидов. Отжиг исходных слитков и быстрозакаленных лент устраняет ликвационную неоднородность.

Ключевые слова: припойный сплав, фазообразование, быстрая закалка, диспергирование, ликвационная неоднородность, отжиг.

Введение

В современном производстве существуют различные системы процессов формирования изделий. Особенно большое значение имеет формирование изделий из твердых кристаллических тел путем их соединения, разъединения, сращивания, наращивания и разделения. Одним из способов, с помощью которого осуществляются эти процессы, является пайка. В связи с развитием отраслей машиностроения, авиа-, ракетостроения особое значение приобретает пайка нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов. При правильном выборе конструкции соединения обладают высокими пределами прочности и усталости, значительной длительной прочностью при высоких температурах и стойкостью против коррозии [1].

Усовершенствование процесса пайки идет по пути разработки новых припоев и флюсов, уменьшения содержания в них драгоценных металлов, таких как серебро, а также изыскания оптимальных сред и методов пайки; но и современные технологии позволяют получать прочные паяные соединения с высокой эксплуатационной надежностью [2].

Среди бессеребряных припоев наибольшего распространения в технологии получили сплавы на основе легкоплавкой эвтектики Cu-P. В результате высокой жидкотекучести, эти припои чаще всего используются при паянии меди, латуни и бронзы. Невысокая пластичность этих припоев не позволяет их использовать для получения соединений, которые подвергаются значительным сгибаниям, ударам или обработке давлением [3].

Изучение особенностей структурных преобразований в быстрозакаленных сплавах разного химического состава может дать интересные результаты и указать пути создания припоев для реальных конструкционных материалов (в т. ч. сталей).

Тонкая фольга или лента припоя очень удобна для пайки плоских поверхностей с разнообразными контурами. Кроме того, они могут быть отштампованы на заготовки для обеспечения точных размеров необходимого соединения. Не менее важным является и то, что такую быстрозакаленную ленту, полученную методом спиннингования расплава, можно использовать в том количестве, какое требуется для обеспечения оптимальной толщины шва и максимальной прочности. Высокая химическая однородность микрокристаллических лент гарантирует узкие интервалы температур пайки и позволяет получить однородные спаи без макроскопических сегрегаций и раковин, обеспечивая надежное сцепление паяных материалов даже при соединении деталей сложной формы. Соответственно, качество и однородность спаев, полученных с использованием аморфных припоев, непосредственно связано с их повышенными механическими свойствами и коррозионной стойкостью. Для хрупких сплавов и сплавов-припоев, которые в равновесном состоянии не деформируются, сверхбыстрое охлаждение расплава препятствует образованию равновесных интерметаллических соединений, а также дает возможность образования микрокристаллических лент.

Матеріали і методи дослідження

В качестве исходных материалов для приготовления базовых и модельных сплавов использовались: Cu – технической чистоты (99,0 %) Sn – ОВЧ-00 (99,99 %) и фосфор P (99,6 %). Легирующими добавками выбраны Sb, Sn, Si, Ca, Cr и Ni технической чистоты. Номинальный химический состав приведен в таблице 1. Исходные сплавы были приготовлены сплавлением в ВЧ-печи в тиглях из оксида алюминия в инертной атмосфере He разливанием в изложницы разной теплопроводности.

Быстрозакаленные микрокристаллические ленты базовых сплавов исследуемой системы были получены в интервале толщин от 20 до 50 мкм, шириной 15...30 мм. Ленты, полученные в инертной защитной атмосфере при закалке на медном диске, были достаточно технологичны, но их пластичность была низкой (не выдерживали сгиба на 180° по оправке радиусом ~1 мм).

Расплав эжектировался через кварцевое сопло прямоугольного сечения (0,35...0,6) × (10...20) мм под действием избыточного давления гелия 10...40 кПа. Линейная скорость поверхности диска изменялась в пределах 5...30 м/с. Получение лент проводилось в защитной атмосфере в интервале давлений 0,6...1 атм. Толщина лент варьировалась путем изменения скорости вращения диска и давления эжектирования и составляла 16...80 мкм.

Микроструктура образцов после их соответствующей обработки изучалась на оптическом микроскопе «Neophot-2», а также с использованием растрового электронного микроскопа JEOL-JSM-6360LA (включая и микроанализ). Микро- и макроструктура образцов выявлялась с помощью травления в 50%-ном спиртовом или водном растворе HNO₃ в течение 10...20 с.

Для качественного и количественного фазового анализа, определения периодов решетки и оценки текстурности фаз использовалась рентгеновская дифрак-

тометрия (установка ДРОН-3, отфильтрованное Co K_α -излучение, 25 кВ, 20 мА). Характер распределения компонентов сплава изучался также с помощью микрорентгеноспектрального анализа (JEOL-JSM-6360LA).

Анализ полученных результатов

Предварительно исследовали структуру и фазовый состав слитков системы Cu-P-Sn. В соответствии с равновесной диаграммой состояния Cu-P-Sn, в системе образуется тройная эвтектика (T) состава: 80,7 % Cu, 14,8 % Sn и 4,5 % P, плавящаяся при температуре 637°C; β- фаза, которая образуется в системе в результате эвтектоидного распада γ- фазы, характерна для сплавов с повышенным содержанием P и Sn. Для исследуемых сплавов следует ожидать появления небольшого количества β- эвтектоида. Фосфид меди Cu₂P имеет гексагональную решетку с соотношением параметров $c/a = 1,026$. Следует отметить, что решетка соединения Cu₃Sn изоструктурна решетке Cu₃P, параметры их отличаются незначительно, температура его образования близка температуре эвтектики Cu-Cu₃P [5].

Структура исходных слитков сплава системы Cu-P-Sn приведена на рис. 1. Микроструктура образцов представляет собой α- твердый раствор меди (светлые участки) и эвтектику Cu+Cu₃P (темные участки). Сплав № 3, который отличается наличием Ni, характеризуется более дисперсной структурой как α- твердого раствора, так и фосфидов. Количество эвтектики в этом сплаве значительно меньше.

Далее в работе проведен химический анализ слитков. С помощью электронного микроскопа (JEOL JSM-6360LA) было получено распределение элементов по поверхности (рис. 2). Области с высокой концентрацией элементов характеризуются наиболее плотной окраской.

Таблица 1 – Химический состав исходных сплавов системы Cu-P-Sn (в масс. %)

Сплав №	Cu	Ni	P	Sn	Sb	Cr	Si	Ca
1	84,58	–	1,06	6,64	1,06	0,107	0,03	0,013
2	86,22	–	6,91	5,57	1,15	0,164	0,03	0,01
3	84,48	1,37	6,72	5,92	1,4	0,01	0,12	0,01

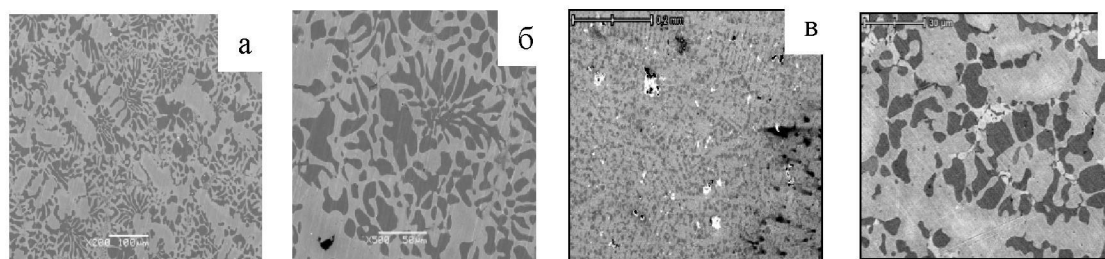


Рис. 1. Растровые микрофотографии исходных слитков сплавов:

а – № 1 (×200), б – № 1 (×500), в – № 3 (×200), з – № 3 (×1000)

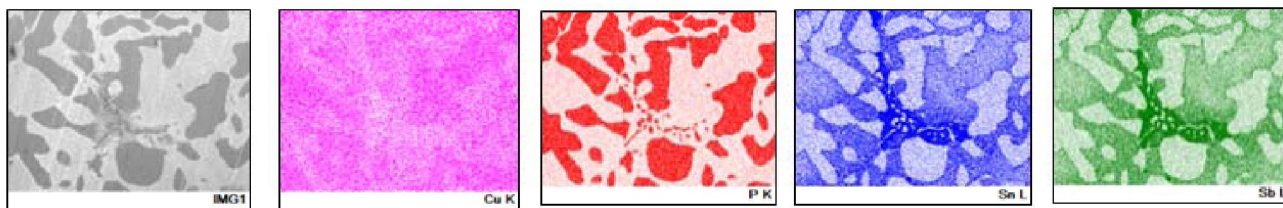


Рис. 2. Распределение элементов по поверхности исходного сплава № 1

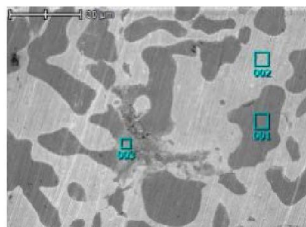


Рис. 3. Микроструктура поверхности исходного сплава № 1 ($\times 1000$)

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что светлые участки поверхности исходного сплава № 1 соответствуют медной фазе; также видно, что медь равномерно распределена по поверхности. Участки темного цвета соответствуют фазе Cu_3P и фазе на основе меди с легирующими элементами Sn и Sb.

Установлено также, что светлые участки поверхности исходного сплава № 3 соответствуют медной фазе. Участки темного цвета соответствуют фазе Cu_3P и фазам на основе меди с никелем.

Результаты вышеуказанных исследований подтверждают многофазное строение исходных слитков фосфористых припоев.

Таблица 2 – Химический анализ по точкам и фазовый состав исходного сплава № 1

№ точки	P	Cu	Sn	Sb	Всего, %	фаза
001	24,2	75,5	0,04	0,25	100	Cu_3P
002	2,02	95,8	1,98	0,22	100	Cu
003	0,57	79,8	13,8	5,8	100	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8+\text{Sb}$

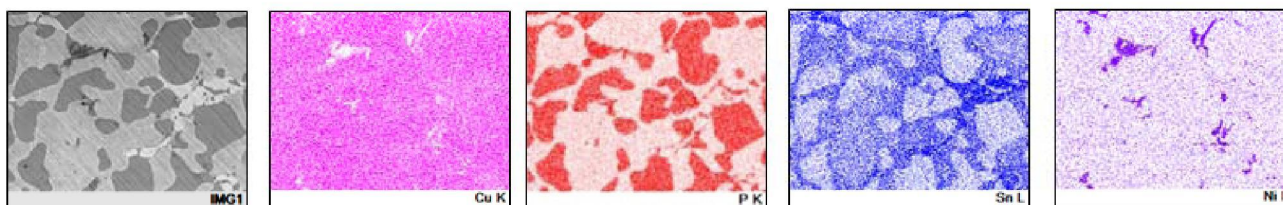


Рис. 4. Распределение элементов по поверхности исходного сплава № 3

Таблица 3 – Химический анализ по точкам и фазовый состав исходного сплава № 3

№ точки	P	Cu	Sn	Ni	Всего, %	фаза
001	36,29	16,44	0,57	46,71	100	$\text{Ni}_7\text{P}_3+\text{Cu}$
002	24,18	74,53	0,20	1,08	100	Cu_3P
003	2,22	93,80	3,17	0,80	100	Cu
004	1,28	84,73	11,03	2,95	100	$\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8+\text{Ni}$

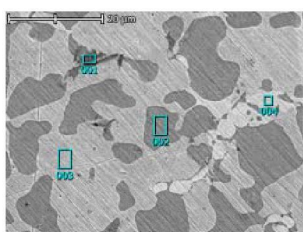


Рис. 5. Микроструктура поверхности исходного сплава № 3 ($\times 2000$)

Расчет дифрактограмм, снятых в K_α -излучение, подтверждает наличие фаз Cu_3P (111), Cu, Ni_7P_3 , Ni_4Sn в исходных слитках.

В дальнейшем три базовых сплава подвергались сверхбыстрой закалке из расплава по следующему режиму: температура эжектирования расплава ~ 900 °C; избыточное давление эжектирования – 0,2...0,25 атм, зазор между соплом и диском – 0,25...0,3 мм; ско-

рость вращения охлаждающего диска $\varnothing 200$ мм – 1600...1800 об/мин. Наиболее технологичным, т. е. наименее хрупким, оказался сплав № 3, который содержит $\sim 1,4$ % мас. Ni и минимальное количество фосфора.

Сверхбыстрая закалка расплавов медно-фосфористых припоев приводит к формированию лент с мелкой ($\sim 0,6$...0,8 мкм), тяжело обнаруживаемой при химическом травлении первичной структурой, которая пред-

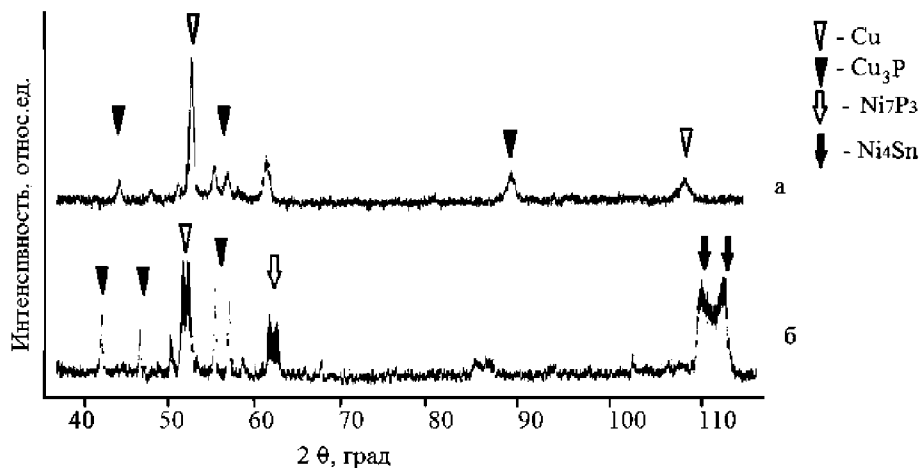


Рис. 6. Дифрактограмми слитков вихідного сплаву № 3 (а) і № 1 (б)

ставляє собою дезорієнтовані іголочки або дуже малі дендрити α -твердого розчину з дуже малими виділеннями фосфіда міді в міждендритному просторі. Об'ємна частина фосфіда міді в лентках (рис. 7) в 1,5...2 рази менше, ніж в слитках вихідних сплавів. Як показали експерименти, кількість фосфіда міді трохи більше на вільній стороні ленти і в цілому збільшується з збільшенням товщини ленти і/або зменшенням часу її контакту з диском (зменшенням швидкості охолодження).

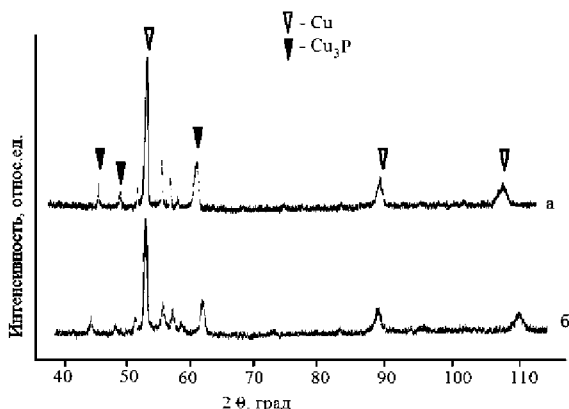


Рис. 7. Дифрактограма з поверхні лент № 2 (а) і № 1 (б) (вільна і контактна сторони практично однаково)

По результатам рентгеноструктурного аналізу також видно, що фазовий склад лент сплавів № 1 і № 2 практично однаковий, присутні фази: Cu_3P (112), (211), Cu (111), (220), (311). Фазовий склад лент сплаву № 3 відрізняється наявністю фаз з Ni . На вільній стороні піки мають більшу інтенсивність і зміщені приблизно на $0,5^\circ$ в сторону збільшення кута відносно контактної сторони.

Характерною особливістю фазового складу вихідних мікрокристалічних лент – дуже незначительна ликвационна неоднорідність твердого розчину поблизу контактної сторони (рентгенограми контакт-

ної сторони лент характеризуються відсутністю подвійного набору рефлексів ГЦК решітки твердого розчину. При цьому параметр решітки α -твердого розчину (см. табл. 4) близький до мінімального, виявленого для відповідних вихідних сплавів ($3,640 \text{ \AA}$) і росте, як видно з таблиці, з збільшенням вмісту фосфіда міді, можливо, хрому в ленті (на контактній поверхні).

Приведені тут роздуми підтверджуються результатами досліджень отожжених в вакуумі ($10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) лент. Вибрана температура отжига (600°C), а також його тривалість дозволяють гарантувати протікання в ленті активних дифузійних процесів рекристалізації, а також вказаних вище твердофазних перетворень.

Параметр решітки твердого розчину в отожженій ленті (сплаву № 1) практично не відрізняється від меншого параметра в вихідній ленті (з вільної сторони) і становить $3,676 \text{ \AA}$. Отжиг призводить до повного усунення ликвационної неоднорідності розчину і мікроскаженій решітки, супроводжується мінімальним розширенням рентгеновських рефлексів на дифрактограммах і розщепленням дублетів α_1 і α_2 на великих кутах ($2\theta \geq 72$ град).

Кількість фосфіда міді в ленті збільшується після отжига в 1,5...2 рази, його об'ємна частина досягає 35%. При цьому лента стає пластичною. Очевидно, це пов'язано з розпадом крихкого пересыщеного твердого розчину, а також з специфічним розподілом фази $\text{Cu}_3(\text{P}, \text{Sb})$ в об'ємі ленти. Необхідно відзначити, що фазовий склад ленти після отжига однаковий з обох поверхонь, також відсутня текстура як твердого розчину, так і фосфіда.

Возможно, для збільшення пластичності отриманих мідно-фосфористих лент цілком природним буде зняття їх з поверхні охолоджуючого диска невідповідно після завершення твердіння, т. е. при високій температурі, яка забезпечує їх отжиг і, відповідно, розпад пересыщеного твердого розчину.

Таблица 4 – Результаты РСМА быстрозакаленных лент сплава Cu-P-Sn

Сплав №	Состав, % масс.							
	Cu	Ni	P	Sb	Sn	Cr	Si	Ca
1 (своб. стор.)	83,36	–	8,40	1,30	6,80	0,11	0,05	0,005
1 (конт. стор.)	85,28	–	7,20	0,76	6,70	0,15	–	0,008
2 (конт. стор.)	84,28	–	7,02	1,79	6,82	0,09	0,05	0,005
3 (конт. стор.)	84,46	1,365	6,31	1,37	6,4	0,01	0,01	0,01

Выводы

1. Установлено, что добавка Ni в сплавы системы Cu-P-Sn-Sb приводит к существенному диспергированию структуры твердого раствора и фосфида меди, а его количество в исходном слитке уменьшается до 20 об.%. При этом параметры гексагональной решетки фосфида $Cu_3(P,Sb)$ и, соответственно, его состав не изменяются от сплава к сплаву и не зависят от его объемной части в них.

2. Значительная ликвационная неоднородность в пределах твердого раствора, которая проявляется при затвердении слитков, может быть устранена путем отжига при 600 °С в течение 1 часа.

3. Результаты электронно-микроскопических исследований подтверждают наличие в сплавах системы незначительного количества δ - фазы, которая образуется в результате эвтектоидного превращения в границах тройной эвтектики $\alpha + Cu_3(P,Sb) + \beta$.

4. Быстрая закалка из расплава приводит к частичному (в 1,5...2 раза) подавлению образования фосфида меди, но не приводит к гомогенизации состава твердого раствора, что и определяет низкую пластичность полученных лент. Наиболее высокую пластичность имели ленты сплава, легированные никелем. Этот сплав был наиболее технологичным в процессе ЗЖС, полученные ленты максимально долго удерживались на диске, т.е. имели самую высокую скорость охлаждения.

5. Пластичность припойных лент всех сплавов удается значительно повысить путем отжига при температуре 600 °С, который устраняет ликвационную неоднородность твердого раствора (распад пересыщенного твердого раствора сопровождается ростом объемной части фосфида).

Список литературы

1. Лашко Н. Ф. Вопросы теории и технологии пайки / Лашко Н. Ф., Лашко С. В. – Изд-во Саратовского ун-та, 1974. – 248 с.
2. Губин А. И. Пайка нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов / Губин А. И. – М. : Машиностроение, 1964. – 128 с.
3. Гржимальский Л. Л. Технология и оборудование пайки / Гржимальский Л. Л., Ильевский И. И. – М. : Машиностроение, 1979. – 240 с.
4. Маслов В. В. О формировании быстрозакаленных лент сплава Fe-6,5% Si в атмосфере углекислого газа / Маслов В. В., Носенко В. К. // Металлофизика и новейшие технологии. – 1997. – Т. 19, №10. – С. 7–9.
5. Смирягин А. П. Промышленные цветные металлы и сплавы / Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. – М. : Металлургия, 1974. – 488 с.
6. Лашко Н. Ф. Пайка металлов / Лашко Н. Ф., Лашко С. В. – М. : Машиностроение, 1977. – 328 с.
7. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Миркин Л.И. – М. : ФизматГИЗ, 1961. – 864 с.

Одержано 02.09.2013

Ніколаєва Т.Ю., Носенко В.К., Брехаря Г.П., Назаренко Г.О., Балан В.З. Структура та властивості швидкозагартованих багатоконпонентних припайних сплавів на основі міді

Досліджено процеси фазоутворення, вплив хімічного складу, умов отримання на структуру, фазовий склад мікрокристалічних швидкозагартованих стрічок з припайних сплавів системи Cu-P-Sn. Виявлено, що структура вихідного сплаву являє собою сукупність α -твердого розчину міді та евтектики Cu+Cu₃P. Додавання Ni приводить до здрібнювання структури як α -твердого розчину, так і фосфідів. Відпал вихідних злитків та швидкозагартованих стрічок усуває ліквіаційну неоднорідність.

Ключові слова: припайний сплав, фазоутворення, швидке загартування, диспергування, ліквіаційна неоднорідність, відпал.

Nikolayeva T., Nosenko V., Brekharya G., Nazarenko G., Balan V. Structure and properties of fast quenching multicomponent solder alloys on the copper basis

The results of the research of phase formation, influence of a chemical composition, conditions of structure formation and phase structure of microcrystalline fast quenching strips from solder alloys by Cu-P-Sn system are presented. It is revealed that the initial alloy structure represents aggregate of α - solid solution of copper and eutectic Cu+Cu₃P. Ni addition leads to crushing of structure both α - solid solution and phosphides. Annealing of initial ingots and fast quenching strips eliminates liquating heterogeneity.

Key words: solder alloy, phase formation, fast quenching, dispersion, liquating inhomogeneity, annealing.