

УДК 620.18 : 621.791

Фазові перетворення в екструдованих припайних сплавах на основі міді

В. К. Носенко, доктор фізико-математичних наук

Г. П. Брехаря, доктор фізико-математичних наук

В. З. Балан, Т. Ю. Ніколаєва*

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

*АТ «Мотор Січ», Запоріжжя

Встановлено, що фазовий склад і мікроструктура екструдованого дроту всіх сплавів системи Cu – P – Sn помітно відрізняється від складу і структури вихідних зливків. Збільшення вмісту фосфіду, його форма і розподіл в об'ємі дроту обумовлені одночасною дією температури і тиску в процесі екструдування. Досить висока пластичність дроту мідно-фосфористих припоїв обумовлена формуванням структури без значної хімічної неоднорідності твердого розчину, який виконує функцію пластичної арматури.

Для успішного розвитку процесу паяння необхідно постійно удосконалювати матеріали як у напрямі зниження вмісту в них дорогоцінних металів, так і у напрямі поліпшення технології паяння: зменшення зазорів між з'єднаними деталями, виключення операцій по видаленню флюсу, зниження температури пайки, точне дозування припайних матеріалів. Відомо [1], що цим вимогам серед безсрібних сплавів відповідають мідно-фосфористі припої, які мають порівняно низьку температуру плавлення, високу рідкоплинність та самофлюсовальні властивості. Однак широке впровадження безсрібних мідно-фосфористих припоїв у виробництво стримується низькою пластичністю та, відповідно, складностями отримання з них традиційними методами обробки металів тиском закладених елементів різних розмірів та конфігурацій, за допомогою яких забезпечується найбільш точне дозування та зручна подача припою в зону пайки. Представлена у роботі [2] технологія одержання дроту, прутків і стрічок методом високошвидкісного твердіння з розплаву дозволила значно розширити номенклатуру і сортамент форм припоїв. В даний час ця технологія дозволяє отримувати з припайних мідно-фосфористих сплавів, що трудно деформуються, наприклад, системи Cu – P – Sn, досить пластичні дроти малого діаметра 0,3 – 3,0 мм і стрічки, що в значній мірі вирішує питання механізації і автоматизації процесів паяння з використанням безсрібних припоїв. В роботі [3] розглянуто метод лиття дроту для мідно-фосфористих припоїв. В роботах [4, 5] розглядається спосіб отримання дроту для припою за допомогою гарячого пресування та вивчення закономірностей фазових перетворень в системі Cu – P.

Фазові перетворення

Метою даної роботи є дослідження мідно-фосфористих припоїв у вигляді дротів, отриманих методом гарячої гідроекструзії в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України.

В якості вихідних матеріалів для приготування модельних сплавів використовували мідь технічної чистоти 99,0 %, олово ОВЧ-ОО 99,99 % і фосфор Р 99,6 %. Легуючими добавками вибрані нікель, олово, сурма, кремній, кальцій, хром технічної чистоти. Вихідні сплави (таблиця) виготовлені топленням у високочастотній печі в тиглях з оксиду алюмінію в атмосфері гелію розливанням у виливниці різної теплопровідності. Дріт отримували екструзуванням при температурі між ліквідусом і солідусом для кожного складу сплаву (1 – 3). Залежно від діаметра філь'єр, через які протягували дріт, отримували прутки діаметрами від 1 до 3 мм.

Хімічний склад вихідних сплавів системи Cu – P – Sn – Ni

Сплав	Вміст елементів, % (по масі)							
	Cu	Ni	P	Sn	Sb	Cr	Si	Ca
1	84,48	1,37	6,72	5,92	1,40	0,010	0,12	0,010
2	86,22	-	6,91	5,57	1,15	0,164	0,03	0,010
3	84,58	-	1,06	6,64	1,06	0,107	0,03	0,013

Дослідження структури, фазового складу та температури фазових перетворень вихідних зливок після їх відповідної обробки проводили на мікроскопі “NEOPHOT-2”, а також з використанням растрового електронного мікроскопу JEOL JSM – 6360LA. Структуру зразків виявляли травленням в 50 % спиртовому або водному розчині HNO_3 (10 – 20 с). Мікроструктурний аналіз досліджуваних зразків (рис. 1 а, б) виявив, що структура сплаву представлена α -твердим розчином міді (світлі ділянки) та фосфідом міді Cu_3P (темні ділянки). Структура сплаву, до складу якого входить нікель (рис. 1 в, г), характеризується більш дисперсною структурою як α -твердого розчину, так і фосфідів. Кількість евтектики в цьому сплаві значно менша в порівнянні з іншими сплавами.

За результатами рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що вихідні зливки мідно-фосфористих припоїв мають двофазну структуру (рис. 2).

Для визначення температурних інтервалів утворення структурно-фазових складових досліджених сплавів застосовували автоматизований комплекс для прецизійного термічного аналізу NETZSCH DSC 404 F1. Зразки сплавів масою 1 – 2 г нагрівалися в середовищі гелію зі швидкістю 30 град/хв. Для гомогенізації сплаву для кожного зразка проводили три цикли нагріву до температури плавлення та охолодження разом з піччю. Приведені вище особливості структури та фазового складу (рис. 1, 2) литих припайних сплавів є результатом фазових перетворень, що протікають у процесі тверднення. За даними диференціально-термічного аналізу встановлено, що температура максимального тепловиділення всіх сплавів знаходиться в інтервалі 650 – 750 °С. Перший максимум на термограмах

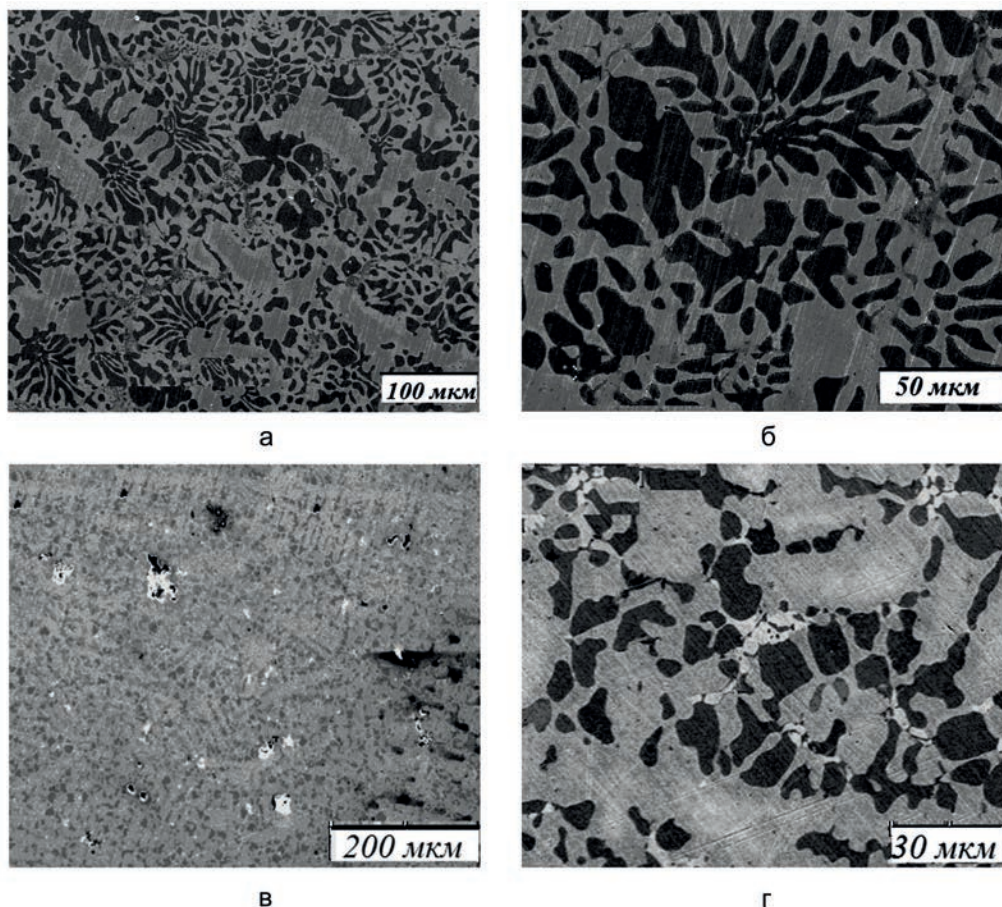


Рис. 1. Мікроструктури вихідних зливоків. а, б – сплав 3, в, г – сплав 1.

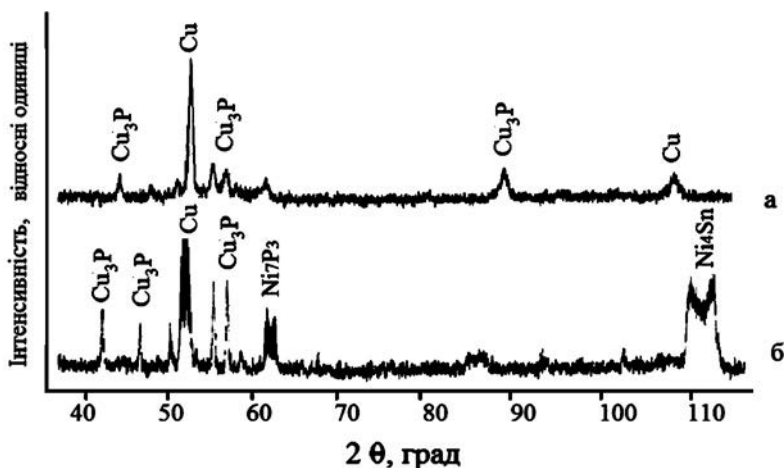


Рис. 2. Дифрактограми від поверхні вихідних зливоків. а – сплав 3, б – сплав 1.

всіх трьох сплавів знаходиться в інтервалі температур 525 – 545 °С і відповідає утворенню δ -фази ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) при евтектоїдному розпаді γ -фази [6]. Другий максимум тепловиділення в інтервалі температур 605 – 615 °С

характеризує розпад β -фази, яка входить до складу потрійної евтектики. Сплав 1 характеризується мінімальною температурою солідус, ліквідус та максимальним тепловиділенням (590 °С, 700 °С та 655 °С відповідно) порівняно зі сплавами 2, 3. Необхідно відмітити, що значення температури ліквідус (790 – 840 °С), виявлені для досліджуваних сплавів, не потребують проведення паяння при високих температурах, оскільки при витримці в декілька хвилин в інтервалі температур 700 – 750 °С відбувається «розчинення» кристалів твердого розчину. При цих температурах значно збільшується розчинність фосфору і кремнію в міді, відповідно, знижується температура плавлення твердого розчину. Таким чином, сплав 1 можна використовувати при температурі паяння близько 700 °С, що позитивно вплине на щільність і однорідність шва. Результати ДТА необхідно враховувати при екструдованні досліджуваних сплавів.

Мікроструктура отриманого в роботі екструдованого дроту з мідно-фосфористих припоїв значно відрізняється від мікроструктури литих сплавів. З наведених на рис. 3 мікроструктур видно, що вони є практично двофазною сумішшю твердого розчину (α -Cu) та фосфіду Cu_3P , причому останній в усіх сплавах присутній у вигляді коагульованих світлих виділень неправильної форми, витягнутих уподовж дроту. Перед екструдованням в процесі розігріву сплаву до температури близької до рівноважного солідусу

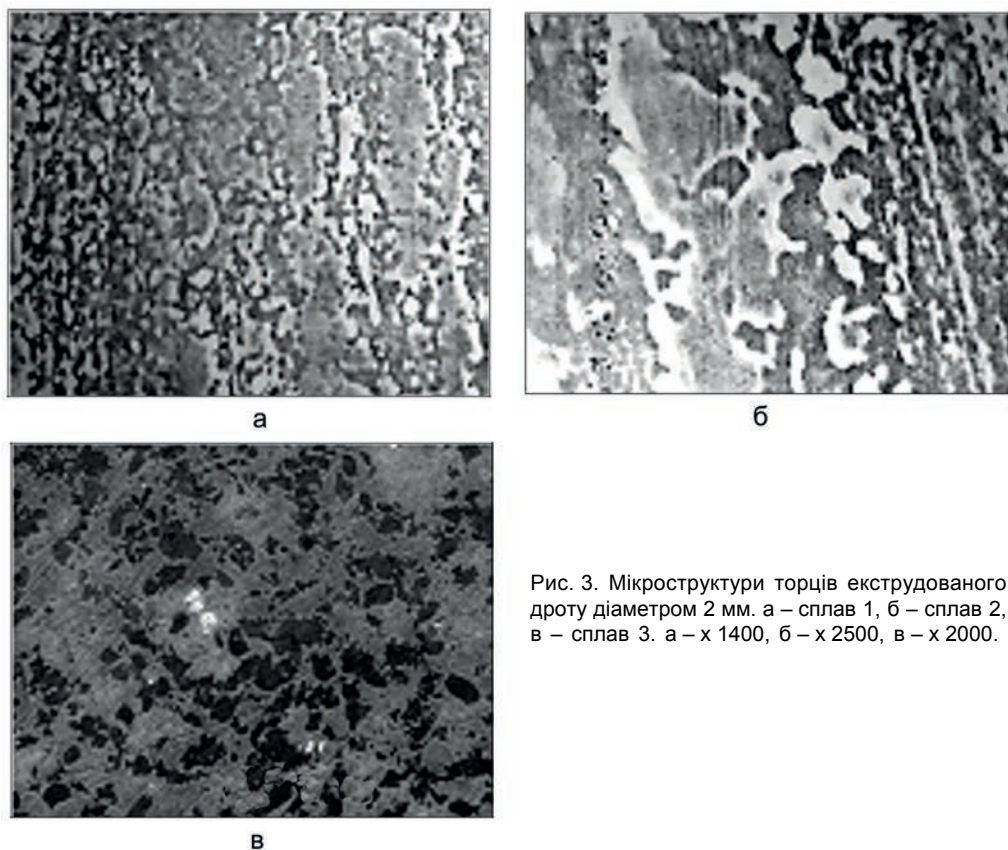


Рис. 3. Мікроструктури торців екструдованого дроту діаметром 2 мм. а – сплав 1, б – сплав 2, в – сплав 3. а – х 1400, б – х 2500, в – х 2000.

відбувається розплавлення фосфідної евтектики. Під дією тиску в процесі формування дроту рідина, збагачена фосфором, заповнює проміжки сильно деформованої матриці α -твердого розчину. Висока густина дефектів вакансійного типу і дислокаційних петель, а також ізотермічний відпал матриці α -твердого розчину під дією теплоти, яка виділяється при кристалізації Cu_3P , сприяють дифузії фосфору та олова, що призводить до збільшення об'ємної частини фосфіду в припої. Кількість фосфіду практично не відрізняється в дроті різних сплавів. Результати рентгеноструктурного аналізу підтверджують отримані металографічні дані щодо присутності мікрокристалічної структури. На рентгенограмах спостерігається максимальна кількість дифракційних максимумів фосфіду, параметри ґратки якого практично не змінилися. Також результатом одночасної дії температури і тиску є відсутність ліквідаційної неоднорідності в межах твердого розчину. Дифракційні максимуми на рентгенограмах не роздвоюються, їх розширення свідчить про наявність в дроті напружень 1 та 2 роду.

Хімічний склад дроту відрізняється від складу вихідних зливків: менший вміст фосфору і сурми, більший нікелю і олова. Ці зміни обумовлені випаровуванням фосфору і сурми в процесі екструдювання. До складу фосфіду міді входять ще нікель та олово. Такий несподіваний результат, а саме виявлення значної кількості олова у фосфіді, свідчить про ліквідаційну неоднорідність або наявність дрібних включень δ -фази на поверхні фосфіду.

Висновки Встановлено, що легування нікелем сплаву системи $\text{Cu}-\text{P}-\text{Sn}$ призводить до диспергування структури твердого розчину і фосфіду міді і можливості зниження температури паяння до 700 °С. Значна ліквідаційна неоднорідність твердого розчину, яка проявляється при твердненні зливків, може бути усунена шляхом відпалу при 600 °С протягом 1 години. Оптимальний температурний діапазон для екструдювання дроту з досліджуваних сплавів від 590 °С до 840 °С.

Література

1. Гришанович К. В. Исследование процесса изотермического прессования и разработка технологии получения проволоки из бессеребряных медно-фосфористых припоев. Автореферат дис. ... кандидата технических наук. Специальность 05.16.05 «Обработка металлов давлением». – Минск, 1984. – С. 20.
2. Пашков И. Н., Ильина И. И., Шокин С. В. Опыт тенденции производства и использования присадочных материалов для высокотемпературной пайки изделий в России. // «Пайка. Современные технологии, материалы, конструкции» Сб. 2. – М.: ЦРДЗ., 2001. – С. 37 – 40.
3. Таволжанский С.А., Пашков И.Н., Колетвинов К.Ф. Исследование процесса непрерывного вертикального литья прутков малого сечения из медно-фосфорных сплавов припоев // Литейщик России. – 2013. – 4. – С. 10.
4. Карпачев В. М., Пластовец Д. В., Беленький А. В. Исследование процесса прямого горячего прессования припоев на базе системы медь – фосфор // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2002. – 3. – С. 67 – 69.

5. Карпачев В. М., Беленький А. В., Пластолец Д. В. Исследование свойств и характеристик сплавов припоев системы медь – фосфор // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2005. – 3. – С. 69 – 71.
6. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. *Промышленные цветные металлы и сплавы*. – М.: *Металлургия*, 1974. – 488 с.

Одержано 30.03.15

В. К. Носенко, Г. П. Брехаря, В. З. Балан, Т. Ю. Николаева

Фазовые превращения в экструдированных припойных сплавах на основе меди

Резюме

Установлено, что фазовый состав и микроструктура экструдированной проволоки всех сплавов системы Cu – P – Sn заметно отличается от состава и структуры исходных слитков. Увеличение содержания фосфида, его форма и распределение в объеме провода обусловлены одновременным действием температуры и давления в процессе экструдирования. Достаточно высокая пластичность провода медно-фосфористых припоев обусловлена формированием структуры без значительной химической неоднородности твердого раствора, который выполняет функцию пластичной арматуры.

V. K. Nosenko, G. P. Brekharya, V. Z. Balan, T. Yu. Nikolayeva

Phase transformations in the extruded brazing copper based alloys

Summary

It is determined that the phase composition and microstructure of the extruded wire all of the alloys of the Cu – P – Sn differs markedly from the composition and structure of the initial ingots. The increase of phosphide content, its shape and its volume distribution in the wire occur due to the simultaneous action of temperature and pressure during extrusion. Sufficiently high plasticity of the copper-phosphorous solders is caused by the formation of the structure without significant chemical heterogeneity of the solid solution, which performs the function of plastic armature.