

І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 620.18 : 621.791

Т. Ю. Николаева¹, В. К. Носенко², Г. П. Брехаря², Г. А. Назаренко², В. З. Балан²

¹ АО «Мотор Сич», г. Запорожье

² Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

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-ОО (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

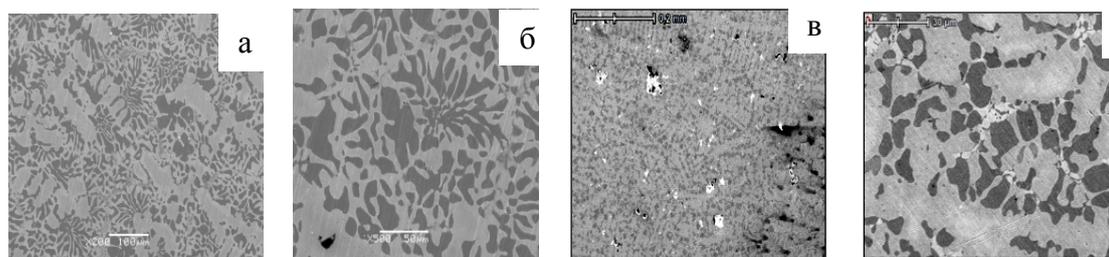


Рис. 1. Растровые микрофотографии исходных слитков сплавов:

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

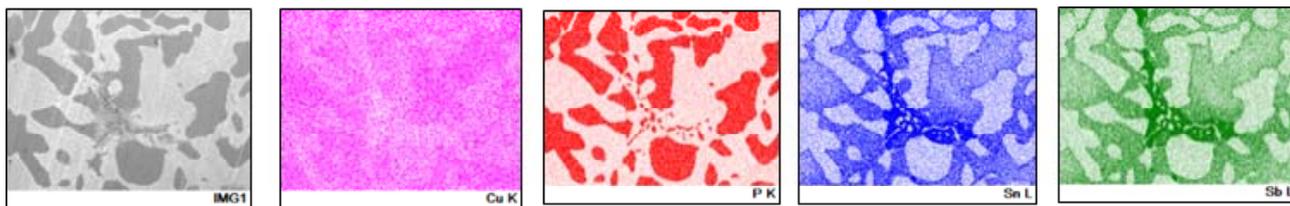


Рис. 2. Распределение элементов по поверхности исходного сплава № 1

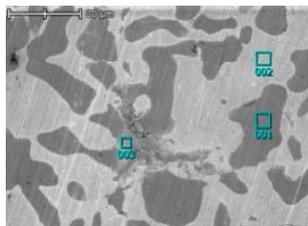


Таблица 2 – Химический анализ по точкам и фазовый состав исходного сплава № 1

№ точки	P	Cu	Sn	Sb	Всего, %	фаза
001	24,2	75,5	0,04	0,25	100	Cu ₃ P
002	2,02	95,8	1,98	0,22	100	Cu
003	0,57	79,8	13,8	5,8	100	Cu ₃₁ Sn ₈ +Sb

Рис. 3. Микроструктура поверхности исходного сплава № 1 (× 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 Cu₃P 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 Cu₃P и фазам на основе меди с никелем.

Результаты вышеуказанных исследований подтверждают многофазное строение исходных слитков фосфористых припоев.

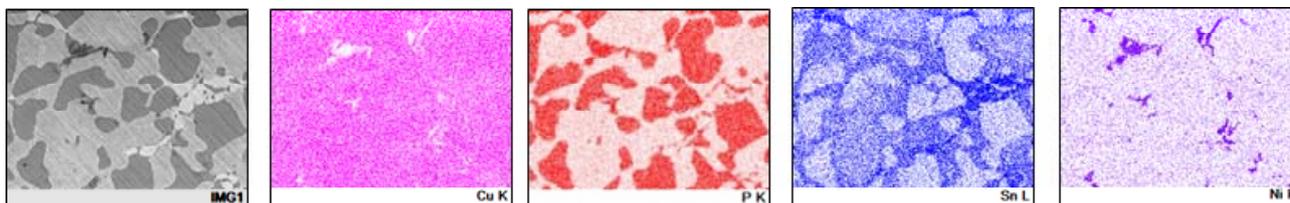


Рис. 4. Распределение элементов по поверхности исходного сплава № 3

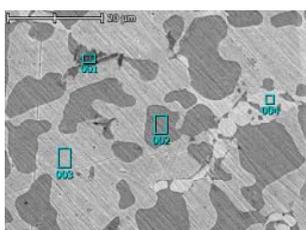


Таблица 3 – Химический анализ по точкам и фазовый состав исходного сплава № 3

№ точки	P	Cu	Sn	Ni	Всего, %	фаза
001	36,29	16,44	0,57	46,71	100	Ni ₇ P ₃ +Cu
002	24,18	74,53	0,20	1,08	100	Cu ₃ P
003	2,22	93,80	3,17	0,80	100	Cu
004	1,28	84,73	11,03	2,95	100	Cu ₃₁ Sn ₈ +Ni

Рис. 5. Микроструктура поверхности исходного сплава № 3 (× 2000)

Расчет дифрактограмм, снятых в K_{α} - излучение, подтверждает наличие фаз Cu₃P (111), Cu, Ni₇P₃, Ni₄Sn в исходных слитках.

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

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

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

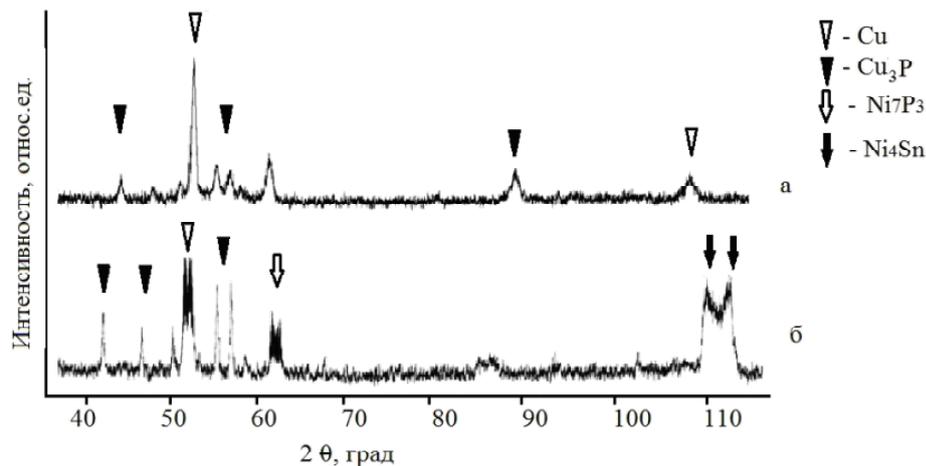


Рис. 6. Дифрактограмми слитков исходного сплава № 3 (а) и № 1 (б)

ставляет собой дезориентированные иголки или очень мелкие дендриты α - твердого раствора с очень мелкими выделениями фосфида меди в междендритном пространстве. Объемная часть фосфида в лентах (рис. 7) в 1,5...2 раза меньше, чем в слитках исходных сплавов. Как показали эксперименты, количество фосфида меди немного больше на свободной стороне ленты и в целом увеличивается с увеличением толщины ленты и/или уменьшением времени ее контакта с диском (уменьшением скорости охлаждения).

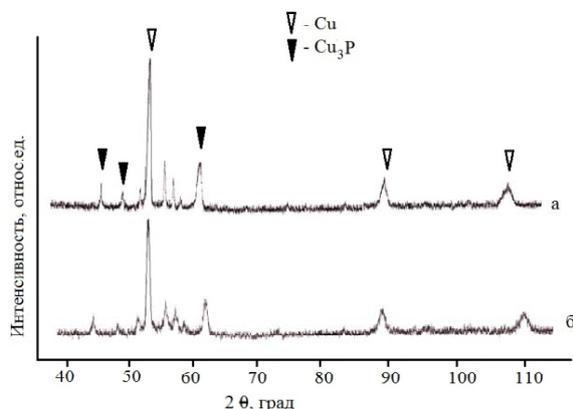


Рис. 7. Дифрактограмма с поверхности лент № 2 (а) и № 1 (б) (свободная и контактная стороны практически одинаковы)

По результатам рентгеноструктурного анализа также видно, что фазовый состав лент сплавов № 1 и № 2 практически одинаковый, присутствуют фазы: Cu_3P (112), (211), Cu (111), (220), (311). Фазовый состав лент сплава № 3 отличается наличием фаз с Ni . На свободной стороне пики имеют большую интенсивность и смещены приблизительно на $0,5^\circ$ в сторону увеличения угла относительно контактной стороны.

Характерная особенность фазового состава исходных микрокристаллических лент – очень незначительная ликвационная неоднородность твердого раствора вблизи контактной стороны (рентгенограммы контакт-

ной стороны лент характеризуются отсутствием двойного набора рефлексов ГЦК решетки твердого раствора). При этом параметр решетки α - твердого раствора (см. табл. 4) близок к минимальному, выявленному для соответствующих исходных сплавов ($3,640 \text{ \AA}$) и растет, как видно из таблицы, с увеличением содержания фосфида и, возможно, хрома в ленте (на контактной поверхности).

Приведенные здесь рассуждения подтверждаются результатами исследований отожженных в вакууме ($10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$) лент. Выбранная температура отжига (600°C), а также его продолжительность позволяют гарантировать протекание в ленте активных диффузионных процессов рекристаллизации, а также указанных выше твердофазных превращений.

Параметр решетки твердого раствора в отожженной ленте (сплава № 1) практически не отличается от меньшего параметра в исходной ленте (со свободной стороны) и составляет $3,676 \text{ \AA}$. Отжиг приводит к полному устранению ликвационной неоднородности раствора и микроискажений решетки, сопровождается минимальным расширением рентгеновских рефлексов на дифрактограммах и расщеплением дублетов α_1 и α_2 на больших углах ($2\theta \geq 72^\circ$).

Количество фосфида меди в ленте увеличивается после отжига в 1,5...2 раза, его объемная часть достигает 35%. При этом лента становится пластичной. Очевидно, это связано с распадом хрупкого пересыщенного твердого раствора, а также со специфическим распределением фазы $\text{Cu}_3(\text{P}, \text{Sb})$ в объеме ленты. Необходимо отметить, что фазовый состав ленты после отжига одинаковый с обеих поверхностей, также отсутствует текстура как твердого раствора, так и фосфида.

Возможно, для увеличения пластичности полученных медно-фосфористых лент целесообразным будет снятие их с поверхности охлаждающего диска непосредственно после завершения твердения, т. е. при высокой температуре, которая обеспечивает их отжиг и, соответственно, распад пересыщенного твердого раствора.

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 затверждении 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 ліквідаційну неоднорідність.

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

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

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.