

УДК 621.791.3:669.04

ПРИПОИ НА ОСНОВЕ СВИНЦА, ПОЛУЧЕННЫЕ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКОЙ ИЗ РАСПЛАВА

*О.Н. БЕЛАЯ, д-р физ.-мат. наук, проф. В.Г. ШЕПЕЛЕВИЧ
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Представлены результаты исследования структуры и свойств припоев на основе свинца, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава. Показано, что быстрозатвердевшие фольги свинца имеют мелкодисперсную структуру и характеризуются текстурой (111); микротвердость фольг свинцовых припоев меньше микротвердости образцов, полученных традиционными методами. Исследована термическая стабильность припоев на основе свинца.

Введение. При изготовлении приборов электронной техники широко применяется пайка легкоплавкими припоями. Качество и долговечность паяных соединений в значительной мере зависят от физико-механических характеристик припоя и характера физико-химического взаимодействия припоя с конструкционным материалом. В связи с этим перспективной является пайка свинцовыми припоями. Высокая пластичность свинца в широком интервале температур (от минус 200 до плюс 250 °С), малая химическая активность к полупроводникам и металлам, относительно высокая температура плавления (327,4 °С), низкая стоимость и некоторые другие характеристики делают его перспективным материалом для создания на его основе припоев. В отечественной и зарубежной литературе появлялись отдельные работы, свидетельствующие о возможности использования припоев на основе свинца [1 – 3], в которых предлагаются различные технологические приемы, а также легирующие свинец добавки.

Наиболее распространенные способы получения припоев в настоящее время – горячая экструзия и горячая прокатка сплавов, при которых материал нагревается до температуры 450...500 °С, при этом поверхность материала интенсивно окисляется, что впоследствии может неблагоприятно влиять на растекание припоя.

Традиционные технологии не в состоянии обеспечить потребность промышленности в припоях малого размера, что вызвало необходимость применения новых способов обработки материалов. Одним из путей решения данной проблемы является использование метода сверхбыстрой закалки из расплава. Быстрозакаленные материалы, получаемые в виде фольги и используемые в качестве припоев, обладают более высокой химической и микроструктурной однородностью по сравнению со стандартными припоями. Эта однородность в свою очередь проявляется более равномерным плавлением, растекаемостью по площади соединения и затвердением в процессе пайки. Более того, такие фольги припоев достаточно пластичны и складываются «на себя» с нулевым радиусом без излома [4, 5]. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований быстрозатвердевших фольг припоев на основе свинца.

Нами представлены результаты исследований структуры и свойств фольг припоев двух составов:

- № 1 (Pb – 50 ат. %; Bi – 37,5 ат. %; Sn – 12,5 ат. %);
- № 2 (Pb – 81 ат. %; Sn – 17 ат. %; Sb – 2 ат. %).

Методика эксперимента. Фольги используемых материалов получены при затвердении капли расплава (примерно 0,2 г), инжестрированной на внутреннюю поверхность вращающегося медного цилиндра. Линейная скорость поверхности цилиндра – 15 м/с. Толщина используемых фольг составляла 30...80 мкм. Скорость охлаждения расплава, как показал расчет [6], была не менее 10⁶ град/с. Наблюдение топографии фольг проводилось на растровом электронном микроскопе LEO 1445 VP, исследования проводились как при нормальном падении луча на поверхность фольги, так и при наклоне фольги на 45°. Для анализа распределения анализируемых элементов осуществлялось сканирование по заданной линии. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре ДРОН-3М в медном излучении. При этом рентгеновское излучение падало либо на поверхность фольги, которая имела контакт с кристаллизатором (тип А), либо на противоположную сторону, контактирующую с атмосферой (тип Б). Микротвердость измерялась с помощью прибора ПМТ-3. Исследования проводились при нагрузке 10 г для всех образцов, время выдержки нагрузки – 15 с. Изохронный отжиг быстрозатвердевших фольг припоев на основе свинца проводился от комнатной температуры до 180 °С, изотермический отжиг осуществлялся в течение нескольких часов.

Результаты и их обсуждение. Сторона фольги, прилегающая к кристаллизатору (тип А), имеет блестящий вид, а на стороне, контактирующей с атмосферой (тип Б), наблюдаются впадины и бугорки с четко выраженной ячеистой структурой.

В фольгах припоя № 1 наблюдаются темные выделения на светлом фоне (рис. 1, а, б). Рентгеноспектральный микроанализ показал, что темные включения соответствуют олову, а светлый фон – свинцу. Существование β -Sn-фазы подтверждено рентгеноструктурным анализом, средний размер частиц β -Sn составляет 0,8 мкм. Основной фазой в данном сплаве является ϵ -фаза, стехиометрический состав которой соответствует формуле Pb_2Bi [7].

Фольги припоя № 2 также характеризуются наличием темных выделений (рис. 1, в, г), соответствующих, по данным рентгеноспектрального микроанализа, β -Sn-фазе. При этом рентгеноструктурный анализ подтвердил наличие данной фазы. Сурьма распределена в основном в частицах β -Sn, что целесообразно объяснить практически равными по значению атомными радиусами сурьмы и олова. Средний размер частиц β -Sn составляет 0,7 мкм. Также следует заметить, что выделения β -Sn в исследуемых припоях имеют равноосную форму.

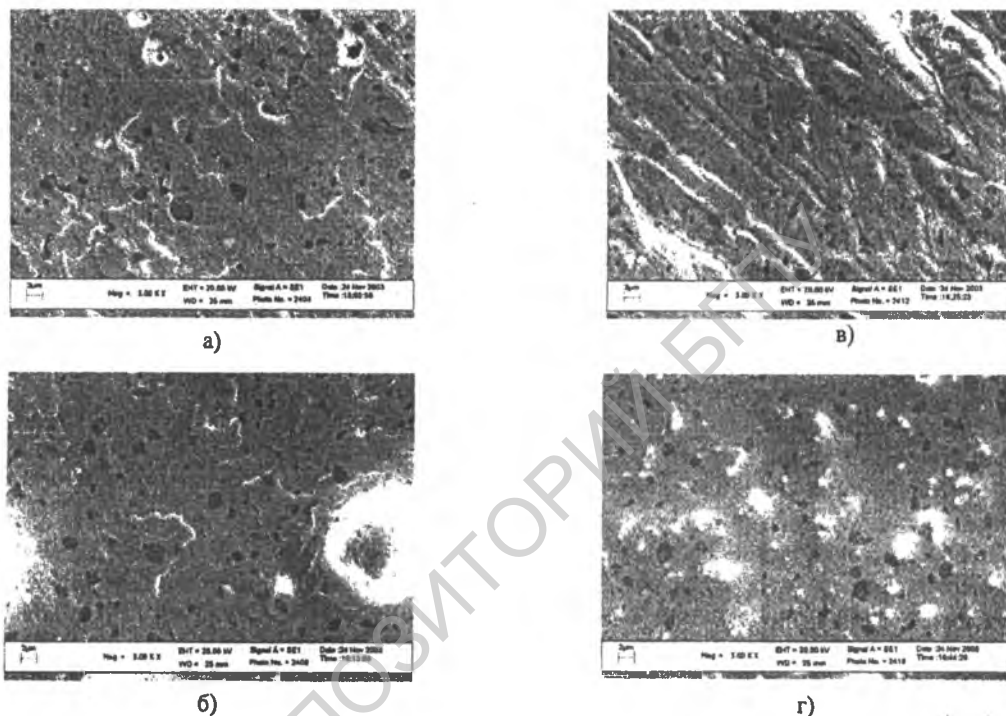


Рис. 1. Микроструктура быстрозатвердевших фольг припоев № 1 (а, б) и № 2 (в, г): а, в – сторона фольги, прилегающая к кристаллизатору; б, г – сторона фольги, контактирующая с атмосферой

Все исследуемые фольги характеризуются наличием одного максимума на распределении частиц твердого раствора β -Sn по размерным группам. Максимальной долей в исследуемых фольгах припоев обладают частицы размером 0,5...1,0 мкм (рис. 2, а, б).

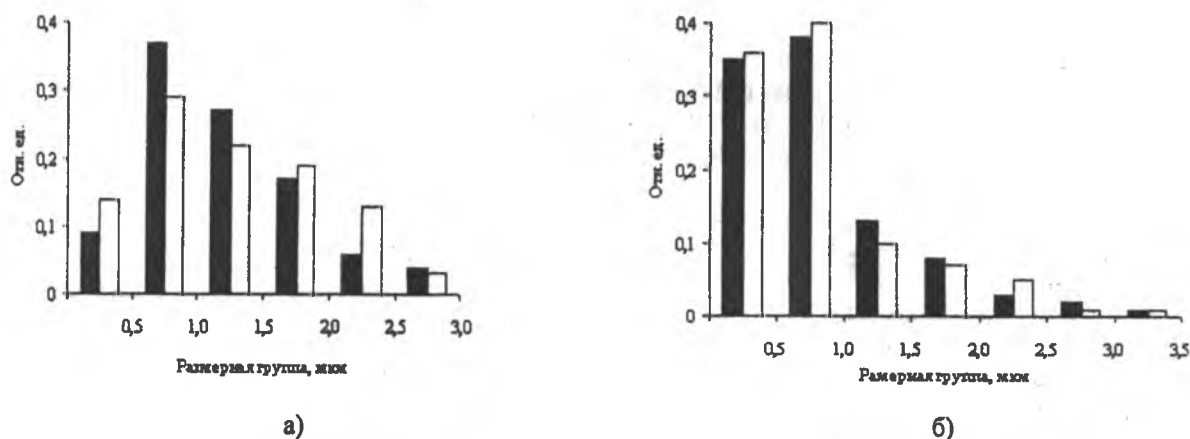


Рис. 2. Распределение частиц твердого раствора на основе β -Sn фольг припоев № 1 (а) и № 2 (б) в исходном состоянии по размерным группам

Исследуемые фольги характеризуются четко выраженной текстурой. Так, распределение полюсных плотностей дифракционных отражений, принадлежащих твердому раствору на основе свинца, указывает на формирование текстуры (111) для исследуемых припоев. Установлено, что текстура (111) выражена более четко со стороны фольги типа А, на долю данной ориентировки приходится до 70 % объема фольги. Следует отметить, что аналогичная текстура характерна и для других сплавов на основе свинца, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава [8].

Известно [9], что в массивных слитках свинца и его сплавах, получаемых традиционными технологиями, формируется текстура (100). Из плоскостей {100} и {111} наиболее плотно упакованными являются плоскости {111}, а наименьшей поверхностной энергией характеризуются плоскости {100}. Поэтому при условиях кристаллизации, близких к равновесным, энергетически выгодным является формирование текстуры (100). При затвердевании в сильно неравновесных условиях текстура определяется теми зернами, у которых при плоском фронте кристаллизации межфазная граница кристалл – жидкость совпадает с плоскостью, перемещающейся с наибольшей скоростью. В работе [10] определены энергетические барьеры перемещения межфазной границы кристалл – жидкость для различных плоскостей. Согласно выполненным расчетам, энергетический барьер для перемещения межфазной границы, совпадающей с плоскостями {111}, меньше, чем для межфазной границы, совпадающей с плоскостями {100}. Вследствие этого при быстром затвердевании предпочтительнее растут те зерна, у которых плоскости {111} перпендикулярны направлению теплового потока, формируя тем самым текстуру (111) в быстрозатвердевших фольгах припоев на основе свинца.

Результаты измерений микротвердости быстрозатвердевших фольг припоев на основе свинца представлены в таблице.

Микротвердость быстрозатвердевших фольг припоев на основе свинца

Состав сплава	Микротвердость, H_n , МПа	
	фольги	массивные образцы
Pb	52	69
Pb – 50 ат. %, Bi – 37,5 ат. %, Sn – 12,5 ат. %	160	166
Pb – 80 ат. %, Sn – 17 ат. %, Sb – 2 ат. %	191	211

Величина параметра элементарной ячейки исследуемых фольг припоев на основе свинца меньше, чем для фольг чистого свинца. Данное уменьшение связано с тем, что атомы легирующих элементов, имеющие меньший атомный радиус, чем атомы свинца, при легировании образуют твердые растворы замещения.

Микротвердость фольг меньше микротвердости массивных сплавов того же состава, что связано с измельчением зеренной структуры при сверхбыстрой закалке. Известно [11], что в металлах границы зерен при температуре $T \approx 0,5 T_m$ и выше (T_m – температура плавления по шкале Кельвина) являются разупрочненными зонами, и возможно зернограничное проскальзывание. Благодаря этому фольги более пластичны, чем массивные образцы.

Микротвердость исследуемых припоев значительно превышает микротвердость фольг чистого свинца (52 МПа), что целесообразно связать с действующими механизмами упрочнения. Один из механизмов упрочнения заключается в выделении частиц второй фазы, имеющих более высокие значения твердости, чем свинец. Межфазные границы, как известно [11], препятствуют скольжению дислокаций. Кроме того, даже незначительная растворимость олова, висмута и сурьмы в свинце приводят к действию твердорастворного механизма упрочнения.

Одним из важнейших свойств припоев, определяющих надежность и долговечность спаев, является термическая стабильность припоя. В связи с этим были проведены изохронный и изотермический отжиги исследуемых припоев (рис. 3).

Микротвердость фольг припоя № 1 уменьшается в интервале температур от 120 до 140 °С, последующий отжиг при температуре 140 °С и выше не изменяет ее величины. Падение микротвердости при изохронном отжиге наблюдалось и в бинарных фольгах на основе свинца при легировании 10...15 ат. % Sn [12]. Причина данного падения, вероятно, состоит в укрупнении выделений β -Sn. Изотермический отжиг подтверждает данное изменение микротвердости и показывает, что падения микротвердости при температуре отжига 130 °С при выдержке более 30 мин не наблюдается.

Микротвердость быстрозатвердевших фольг припоя № 2 после отжига при температуре 80 °С начинает снижаться, но при достижении температуры 120 °С остается постоянной. Данное падение микротвердости H_n целесообразно связать с коагуляцией выделившихся из твердого раствора частиц сурьмы.

В работе [13] обнаружено, что легирование фольг свинца сурьмой (до 30 ат. %) уменьшает микротвердость при отжиге. Уменьшение микротвердости подтверждается результатами проведения изотермического отжига, который выявил уменьшение H_{μ} при температуре отжига 90 °С в течение 60 мин; последующий отжиг при данной температуре микротвердость H_{μ} не изменяет.

Технология получения припоев методом сверхбыстрой закалки позволяет улучшить их пластичность и добиться более мелкодисперсной структуры по сравнению с традиционными методами изготовления.

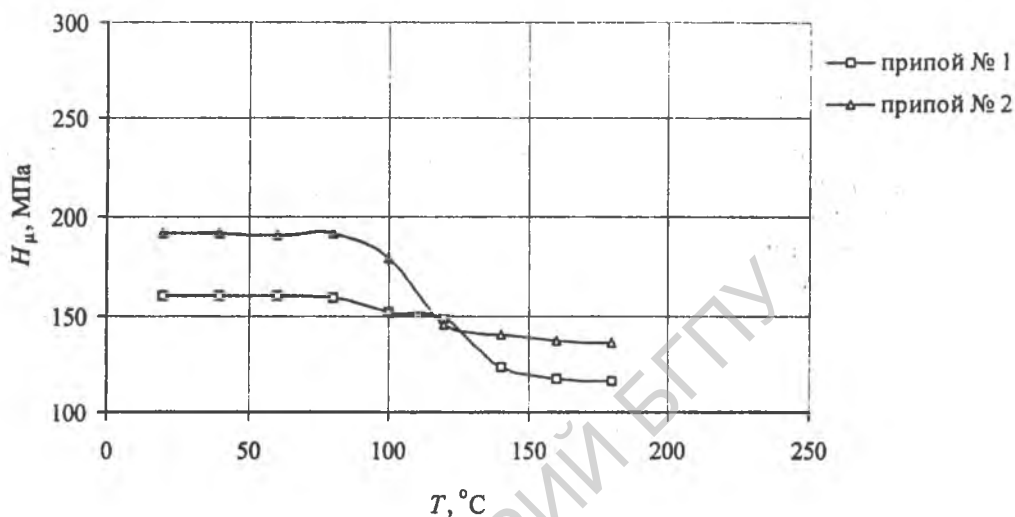


Рис. 3. Изменение микротвердости быстрозатвердевших фольг припоев № 1 и 2 при изохронном отжиге

ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлев Г.А. Пайка материалов припоями на основе свинца // *Обзоры по электронной технике. Сер. Технология, организация производства и оборудование.* — М: ЦНИИ «Электроника», 1978. — Вып. 9. — 73 с.
2. Яковлев Г.А. Исследование взаимодействия сплавов на основе свинца с пористым никелем в процессе композиционной пайки // *Обзоры по электронной технике. Сер. Материалы.* — М: ЦНИИ «Электроника», 1977. — Вып. 11 — С. 10 — 18.
3. Yasuyuki M., Tadashi A. Influence of aging treatment on microstructure and hardness of Sn-(Ag, Bi, Zn) eutectic solder alloys // *Mater. Trans.* — 2001. — V. 42, № 5. — P. 776 — 782.
4. Лашко С.В., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1988. — 376 с.
5. Свойства и применение микрокристаллического припойного сплава ЦАГ на основе цинка / В.С. Чернов, А.С. Евтеев, В.А. Татаринев и др. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* — 1992. — № 9. — С. 28 — 30.
6. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. — М.: Металлургия, 1982. — 168 с.
7. Структура и свойства быстрозакаленных сплавов Pb — Bi / Е.М. Савицкий, Ю.В. Ефимов, Г. Йенн, И. Штапф // *Металлы.* — 1982. — № 3. — С. 93 — 98.
8. Шахрай О.Н., Шепелевич В.Г. Текстура быстрозатвердевших фольг свинца и его сплавов // *Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук.* — 2004. — № 3. — С. 32 — 34.
9. Вассерман Г., Гревен И. Текстуры металлических материалов. — М.: Металлургия, 1969. — 654 с.
10. Li D.Y., Szpunar J.A. A possible role for surface packing density information of (111) texture in solidified metals // *J. of Mater. Sci. Lett.* — 1994. — V. 13. — P. 1521 — 1523.
11. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. — М.: Металлургия, 1972. — 408 с.
12. Шахрай О.Н., Шепелевич В.Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы свинец — олово // *Машиностроение: Сб. науч. тр.* — Мн.: Технопринт, 2003. — Вып. 19. — С. 729 — 733.
13. Шахрай О.Н., Шепелевич В.Г. Структура и свойства быстрозатвердевших фольг сплавов системы свинец — сурьма // *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин: Темат. сб.* — Мн.: Технопринт, 2003. — С. 51 — 53.