

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СОСТАВОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИПОЙНЫХ СПЛАВОВ ТИПА ПСр40, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КАДМИЙ

**Аникин А. И., Усков Д. И.,
научный руководитель д-р техн. наук Беляев С. В.
Сибирский федеральный университет**

Серебряные припои, выпускаемые промышленностью в соответствии с ГОСТ 19738–74, включают 32 марки, различающиеся по химическому составу, температуре плавления и физико-механическим свойствам. Припой ПСр40 является среднетемпературным с очень узким интервалом кристаллизации (590–610°C), и который обеспечивает высокие электрофизические характеристики (удельное электросопротивление $7,0 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Однако, в своем составе припой содержит 23,49–28,55 Cd, который является токсичным элементом, что делает актуальным разработку новых составов припоев на основе серебра.

Стандартом ГОСТ 19738–74 предусмотрены близкие по химическому составу к ПСр40 сплавы, не содержащие кадмия, такие как ПСр45 и ПСр37,5, однако оба эти сплава имеют значительно более высокую температуру плавления (ПСр45 665–730°C, ПСр37,5 725–810°C), а также большие значения удельного электросопротивления, соответственно $10 \cdot 10^{-8}$ Ом·м и $37,2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Это обстоятельство накладывает ограничения на использование таких стандартных сплавов в качестве порошковых припоев взамен припоя ПСр40.

Для решения поставленной в работе задачи требуется провести анализ фазового и структурного состояния сплавов на основе серебра, легированного медью, цинком и кадмием, составляющих известный припойный сплав ПСр40, а также исследовать роль индия и других возможных добавок в случае введения их в состав сплава на основе известных двойных диаграмм состояния [1–4].

Основу припойных сплавов на основе серебра, получаемых различными технологическими процессами, составляет эвтектическая система Ag–Cu.

Использование этой системы и дополнительное легирование другими компонентами позволяет получить достаточно большое число припойных сплавов, обладающих различными характеристиками по температуре плавления и свойствам, но имеющими один и тот же тип эвтектической структуры. Малый температурный интервал кристаллизации таких сплавов позволяет рекомендовать их для получения тонкодифференцированных металлических систем, что очень важно для создания высокопроизводительных технологий промышленного получения припоев.

Диаграмма состояния Ag–Cu [1] имеет типично эвтектический характер. При легировании сплава небольшими количествами растворимых компонентов, они входят в состав твердых растворов, образующих эвтектику, без заметного изменения структурного состояния сплава.

Такую роль играют в припоях на основе серебра цинк, кадмий и индий. Между собой они также попарно образуют простые эвтектические системы, эвтектика в которой представляет собой физико-химическую смесь твердых растворов на основе взаимодействующих компонентов [1]. Температура эвтектики в системе цинк-кадмий (265°C) значительно ниже, чем в системе Ag–Cu, а значит одновременное легирование цинком и кадмием существенно понижает температуру плавления сплавов. Примерами таких припоев являются сплавы ПСр40, ПСрМЦКд45-15-16-24, ПСр50Кд.

Взаимодействие цинка и кадмия с основными компонентами - серебром и медью, характеризуется фазовыми равновесиями в системах Ag–Zn, Ag–Cd, Cu–Zn и Cu–Cd, которые являются однотипными.

Во всех этих системах образуются типичные интерметаллические соединения электронного типа. Наряду с этим в них на основе основного компонента образуются достаточно широкие области твердых растворов.

Исключение составляет система Cu–Cd, в которой β -фаза может образоваться в сплаве уже при единицах процентов кадмия[1]. Образование β -фазы в сплавах, одновременно содержащих медь и кадмий, вызывает повышение их твердости и понижение пластичности. Таким образом, использование кадмия в качестве легирующего компонента в припоях не всегда оказывает положительное влияние.

Поиск возможных заменителей кадмия в припое типа ПСр40 следует вести в области таких элементов, которые с основными компонентами (серебром и медью) образуют достаточно широкие области твердых растворов, и не взаимодействуют химически с цинком, являющимся третьим обязательным компонентом припоя ПСр40.

Таковыми компонентами, являются олово, алюминий, кремний, индий.

Как следует из соответствующих двойных диаграмм состояния [1], все альтернативные легирующие элементы образуют с цинком простые эвтектические системы, что отвечает требованию по отсутствию химического взаимодействия между цинком и рассматриваемыми компонентами. При этом, так же, как и в сплавах с кадмием, цинк со всеми перечисленными компонентами образует низкоплавкие эвтектики, что способствует снижению температуры плавления сплава.

На диаграммах Al–Sn, Al–Si и Sn– Si, видно что между этими компонентами также образуются простые эвтектические системы.

Таким образом, легирование сплавов Ag–Cu–Zn такими элементами, как олово, алюминий и кремний, а также индий, не приводит к принципиальному изменению структурного состояния сплавов и не вызывает образование каких-либо новых фазовых или структурных составляющих в припоях.

Если химического взаимодействия рассматриваемых легирующих элементов с цинком не происходит во всем интервале концентраций, то с основными компонентами системы твердорастворного состояния дополнительных элементов можно добиться лишь путем ограничения их содержания в сплавах, поскольку практически во всех случаях взаимодействия серебра и меди с оловом, алюминием диаграммы состояния (Ag – Sn, Ag – Al, Cu - Sn, Cu - Al), также как и с кадмием, и цинком (диаграммы состояния Cu - Cd, Ag - Cd, Zn - Cd), в системах образуются интерметаллидные соединения. Таким образом, использование для дополнительного легирования олова и алюминия обеспечивает эффект, аналогичный кадмию в припоях, и их можно рассматривать как его заменители.

Таким же образом влияет легирование индием. Количество вводимых добавок этих элементов должны уточняться на основе экспериментальных исследований, однако интервалы возможных концентраций можно определить на основе анализа диаграмм состояния систем.

Ограничение содержания олова в сплавах обусловлено превращениями в системе Cu – Sn, которой определяется существенное изменение растворимости олова в меди при охлаждении в твердом состоянии. При комнатной температуре равновесное содержание олова в твердом растворе на основе меди не превышает нескольких десятых долей процента. Двухфазность, обусловленная переменной растворимостью, вызывает упрочнение сплава и уменьшение электропроводности. Поэтому для обеспечения высокой технологичности сплавов при обработке давлением и высокой электропроводности припоев содержание олова в сплаве должно быть не выше 1 – 2 %.

Ограничение содержания алюминия в сплаве обусловлено аналогичным явлением в системе Ag–Al. В этой системе при понижении температуры от 450°С до 200°С уменьшается растворимость алюминия примерно в 2 раза. Дальнейшее охлаждение также уменьшает равновесную концентрацию алюминия в твердом растворе до 1 – 1,5%.

Особым образом ведет себя кремний. Он образует простые эвтектики со всеми компонентами сплава, включая серебро. Причем, он очень мало растворим в твердом растворе на основе серебра. Ограничения по содержанию кремния, уменьшающего поверхностную энергию расплава и улучшающего условия растекания припоя при пайке, целесообразно ограничить соотношением между алюминием и кремнием, соответствующим образованию между ними эвтектической системы. При максимальном содержании алюминия в сплаве 2%, содержание кремния целесообразно ограничить.

Проведенный анализ влияния различных компонентов на эвтектическую систему Ag-Cu позволяет, определить возможность использования таких добавок на получение порошковых припоев, не содержащих кадмия. Кроме того следует проанализировать роль еще одного фактора, который может сказываться на работоспособности припоев, изготавливаемых в виде порошков. Таким фактором может явиться способность к образованию устойчивых оксидных пленок на поверхности припоя, в том числе, на поверхности каждой отдельной частицы, получаемой, например, методом распыления жидкой струи газовыми или жидкостными струями.

Поэтому из рассмотренных возможных добавок следует исключить такие компоненты, как алюминий и кремний, которые могут образовывать на поверхности частиц плотные, хотя и тонкие, не электропроводные пленки Al_2O_3 и SiO_2 . Однако, как было показано, олово очень сильно изменяет свою растворимость в меди, что может понижать пластичность припойного сплава, в связи с чем его добавки желательны ограничить.

На основе выполненного анализа фазового и структурного состояния сплавов серебра, легированного в соответствующих количествах медью, цинком, оловом, алюминием, кремнием, индием авторы статьи исследовали структурное состояние определенных припоев, оценили способности полученных припоев к смачиванию и растеканию.

Было исследовано структурное состояние экспериментальных припоев, посчитан температурный интервал кристаллизации.

Для оценки смачивающей способности и способности полученных припоев к растеканию был проведен следующий тест: навески припоев помещались на отфлюсованные монеты из медно-никелевого сплава и подвергались нагреву пламенем газовой горелки до температуры плавления припоев.

На основе проведенных исследований были получены патенты припойных сплавов на основе серебра.

Список источников

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 1. / Под общ. Ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 2. / Под общ. Ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.: ил.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. Ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 872 с.: ил.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. Ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 448 с.: ил.