

УДК 544.72.05:546.82-661.635.41:617.3

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ КОМПОНЕНТЫ ДИФФУЗИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ ПРИПОЕВ НА СВОЙСТВА СОЕДИНИТЕЛЬНОГО СЛОЯ

В.М. Скачков, С.П. Яценко, Л.А. Пасечник, Н.А. Сабирзянов
ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»
620990, Россия, Екатеринбург, ГСП, ул. Первомайская, 91
pasechnik@ihim.uran.ru

Аннотация: В статье предложены новые составы композиционных сплавов на основе галлия. Исследовано влияние состава порошкового наполнителя на структуру и свойства припоя с целью получения уникальных свойств и расширения областей их использования.

Ключевые слова: композиционные диффузионно-твердеющие сплавы, припой, наполнитель, структура, свойства.

1. Введение

Композиционные сплавы на основе галлия, индия, висмута применяют для диффузионно-твердеющей пайки разнородных материалов, в том числе и холодного бесфлюсового соединения металлов, полупроводниковых и пьезо-материалов, стекла, керамики, а также для устранения трещин и дефектов (каверн) на поверхности изделий. В исходном состоянии диффузионно-твердеющий композит состоит из многокомпонентного легкоплавкого сплава и твердых порошкообразных наполнителей (чистых металлов, сплавов, химических соединений – оксидов, карбидов и др. или инертных наполнителей, включая волокна). Наполнители влияют на механические, термические, коррозионные и др. свойства припоя. Составы на основе жидкого сплава и порошка наполнителя являются неравновесными и твердеют за счет диффузионных процессов при обычных комнатных температурах или слабом нагревании. Интерметаллические соединения (ИМС), образующиеся в результате химического взаимодействия исходных компонентов смесей, снижают пластические показатели получаемых сплавов, но появляются другие свойства, благоприятствующие их техническому использованию. Как правило, при изменении состава припоя наблюдается экстремальное изменение свойств спая с необходимым эффектом при определенном проценте наполнителя.

Важной составляющей композиционного сплава является жидкая или легкоплавкая компонента, обладающая температурой плавления удобной для смешивания с порошками (<50°C) и не являющаяся токсичной или химически активной, т.е. не содержащая ртуть, таллий, свинец, щелочные и щелочноземельные металлы [1]. Перечень таких сплавов ограничен галлиевыми с температурой плавления от 9°C

($64Ga-21,5In-12,7Sn-1,8Zn$) и $9,5^{\circ}C$ ($64Ga-21,5In-13,0Sn-1,5Ag$) до $20^{\circ}C$ ($92Ga-8Sn$) и $25^{\circ}C$ ($95Ga-5Zn$), а также сплавами на основе висмута $\sim 41^{\circ}C$ ($40,4Bi-20,0Pb-19,9In-11,7Sn-5,8Cd-2,8Ga$) и $47^{\circ}C$ ($44,7Bi-22,6Pb-19,1In-8,3Sn-5,3Cd$) или $47,5^{\circ}C$ ($46Bi-24In-15,5Pb-13,5Sn-1Ga$) [1].

В работе исследованы новые составы композиционных диффузионно-твердеющих припоев (ДТП) на основе галлия с использованием разных порошковых наполнителей с целью создания материалов с уникальными свойствами и расширения областей их использования.

2. Экспериментальная часть

Композиции ДТП готовились смешением определенных количеств отдельных компонентов и порошковых наполнителей: сплавы $Ga-In-Sn$ или $Cu-Sn$ с наполнителями Zr , Hf , Al_2O_3 , SiO_2 , $Cu_2V_2O_7$, C в амальгаматоре (Amalgamator Z-1B) в течение 20 сек. Из получаемых паст формовались образцы цилиндрической формы диаметром 3 мм и высотой 5 мм и подвергались термической обработке в сушильном шкафу при температурах $150^{\circ}C$ на воздухе в течение 6 часов.

Микротвердость полученных образцов измерялась на микротвердомере (ПМТ-3М, Россия) с нагрузкой 100 гр. Коэффициенты объемного термического расширения (КОТР) композиций припоев определялись на dilatометре (Linseis L75/1250, США) с погрешностью измерений не более 2%.

Пастообразный припой наносился с помощью ультразвуковой установки с частотой 25 кГц («Ультрастом» или УЗП-2, мощность, Россия) на соединяемые поверхности, которые приводились в соприкосновение и выдерживались под нагрузкой при температурах $100-150^{\circ}C$. Прочностные свойства получаемого соединительного шва исследовались на разрывной машине (FM-250, ГДР).

3. Обсуждение результатов

Прочность контакта припоя с подложкой определяется, как известно, характером взаимодействия между ними и зависит от смачиваемости поверхности данным припоем. Схематическое изображение соединяемых поверхностей с помощью композиционных сплавов приведено на рис. 1. При температурах до $500^{\circ}C$ с выдержкой не более 1 часа смачиваемость оксидной керамики (Al_2O_3), кварца (SiO_2) и графита (C) галлием и его эвтектическими сплавами ($Ga-In$, $Ga-Sn$, $Ga-In-Sn$) мало меняется. Краевой угол смачивания изменяется всего от 130° до 120° . Введение в галлиевые сплавы и галлий переходного металла ($\sim 1\%$ Sc , Ti),

обладающего высоким сродством к кислороду и углероду, приводит к улучшению смачиваемости подложки из кварцевого стекла при повышенных температурах. Для состава $Ga-1\%Sc$ спеченного при $800^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$ значения краевого угла составили 90° и 30° , а для $Ga-1\%Ti$ при $1000^{\circ}C$ – 60° . Для графитовой подложки при $1000^{\circ}C$ установлена еще большая смачиваемость при введении добавок Sc и Ti – 25° и 30° , соответственно для добавок Sc и Ti .

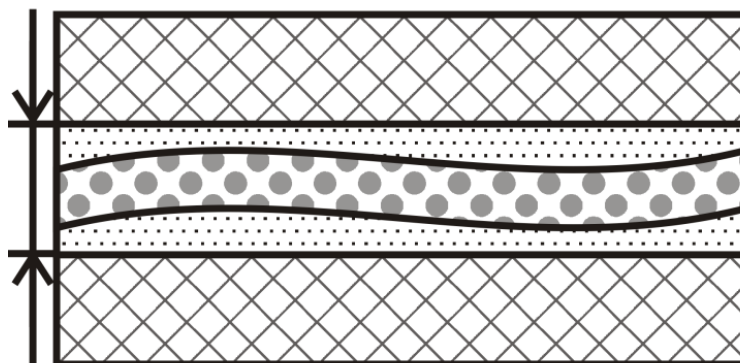


Рис. 1. Схематическое изображение соединения поверхностей.

Подтверждением химического взаимодействия расплава с подложкой является образование переходных (диффузионных) слоев на межфазной границе и наблюдаемое изменение рельефа поверхности подложки под каплей. С целью повышения прочности пайки при соединении таких материалов, как бериллиевая керамика или рубин с нержавеющей сталью или никелем, перед нанесением ДТП необходимо проводить термообработку при повышенной температуре $600-800^{\circ}C$ в течение $60-120$ минут. В этом случае, например, последующее лужение с помощью ультразвука припоем состава $35\%(Ga-In-Sn)+65\%Cu$ и выдержкой в термостате при $70^{\circ}C$ до полного затвердевания позволяет получить значения прочности на отрыв $10-15$ МПа. Энергия связи складывается из химического и ван-дер-ваальсового взаимодействия. Второе слагаемое энергии связи может быть оценено из числа атомов вещества на 1 см^2 площади поверхности и потенциала дисперсного взаимодействия между двумя атомами, определяемого из поляризуемости (по первому потенциалу ионизации и расстоянием между атомами в соединении). Оценка значений ван-дер-ваальсового взаимодействия дает величину около $0,9 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² (~ 90 эрг/см²). Эта величина в $3-4$ раза ниже получаемой экспериментально для кварца ($Ga-In/SiO_2$ ~ 15 МПа) и на порядок меньше, чем энергия связи галлиевого припоя с медью.

В качестве твердой составляющей могут выступать различные металлические, неметаллические, простые и сложные вещества, как

чистые металлы, например, медь, так и в виде сплавов, например, медь-оловянный и медь-серебряный или химические соединения. Но свойства образовавшегося в результате всех операций материала не складываются аддитивно из свойств жидкого и твердого ингредиентов. На реактивную способность наполнителя сильно влияют дисперсность, форма и состояние поверхности порошка, стабильность или метастабильность взятых сплавов и соединений, концентрация и тип дефектов кристаллической решетки.

Набор параметров для выбора состава композиционного припоя обусловлен конкретной целью и очень велик. В значительных пределах можно изменять:

– коэффициент объемного термического расширения (КОТР): варьируется от $1,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для составов *Ga*, *Sn*, *Ag*, *In*, *Cu*, *SiO₂* и до $24,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ для *Bi*, *Pb*, *In*, *Sn*, *Cd*, *Ga*, *Cu*, *Ag*;

– механические свойства, на примере предела прочности соединения на срез: для *In*, *Bi*, *Sn*, *Cd*, *Sb*, *Cu* составляет $\sigma_{\text{срез}} = 60$ МПа и сопротивление к износу 0,001 г/мин; для порошка *Ni*+40%*Mo* с использованием жидкого *In*, *Bi*, *Sn*, *Cd* сплава – $\sigma_{\text{срез}} = 50,2$ МПа;

– предел прочности на отрыв: для материалов, соединенных сплавом на основе шестикомпонентной жидкой фазы и медного порошка (60,0*Cu*; 16,1*Bi*; 8,0*Pb*; 8,0*In*; 4,4*Sn*; 2,5*Cd*; 1,1*Ga*), определены следующие величины $\sigma_{\text{отрыв}}$, МПа: 20–25 для нержавсталь-нержавсталь (*X18H9T*); 15–20 для *Ti*–*Ti*; 5–8 ситалл-кварц; 8–9 стекло-стекло; 5–8 кварц-кварц; 6–8 керамика-керамика (*Al₂O₃*); 20–25 ковар-ковар; 20–25 *X18H9T* – керамика (*BeO*). Прочность на срез составляет 30 МПа. Для получения высоких значений предела прочности на отрыв материалов очень большое значение имеет подготовка поверхности соединяемых материалов [1-3].

Герметичность швов соединений материалов существенно зависит от температуры термообработки. Лучшие результаты получены при температурах не выше 150°C. Например, герметичность соединения стекла и кварца с коваром и между собой при обработке при 150°C составляет 0,14 Па (10^{-5} торр). В то же время покрытие поверхности композиционными сплавами (например, при пайке) может явиться интенсивным источником активных газовых компонентов, торр/см²: 0,064 *H₂O*; 0,025 *H₂*; 0,031 *CO*; 0,023 *CO₂*. Газовыделение с открытой поверхности покрытия почти полностью прекращается после прогрева при 200°C (исследования проводили в вакууме с помощью масс-спектрометра путем сравнения газовыделения двух идентичных образцов с покрытием и без) [3]. Соединение изделий из стекла (К-8) с деталями из титана (ВТ-5) и коvara (29НК) с помощью припоя сохраняет механическую прочность после выдержки при 500°C и может быть использовано в

радиоэлектронной аппаратуре в диапазоне рабочих температур от -60°C до 500°C .

Фазообразование при взаимодействии в композиционных сплавах зависит от исходного агрегатного состояния компонентов. Образующаяся фаза содержит наибольшее количество элемента находящегося в жидком состоянии. Например, в системе $\text{Cu}-10\%\text{Bi}$ при взаимодействии с галлий-оловянным ($\text{Ga}-12\%\text{Sn}$) жидким сплавом продуктами химического взаимодействия являются CuGa_2 , Bi и Sn . Таким образом, в системе накапливаются висмут и олово, на диаграммах состояния которых нет интерметаллических соединений.

Изменение микротвердости композиций ДТП, полученных смешением жидкого расплава $\text{Ga}-\text{In}-\text{Sn}$ и порошка $\text{Cu}-\text{Sn}$, прослежено при разных соотношениях на рис. 2. Максимальное значение микротвердости 410 ед.тв. установлено при содержании расплава $\text{Ga}-\text{In}-\text{Sn}$ около 30% с образованием диффузного слоя смеси интерметаллических соединений вокруг частиц медного порошка. Уменьшение количества твердой составляющей значительно снижает механическую прочность сплава. Микроструктура полученной композиции ДТП представлена на рис. 3 з. Видно наличие границ порошка $\text{Cu}-\text{Sn}$, оставшихся от твердой составляющей, и размытый диффузный слой ИМС, а также выделившийся избыток олова (в виде светлых разводов).

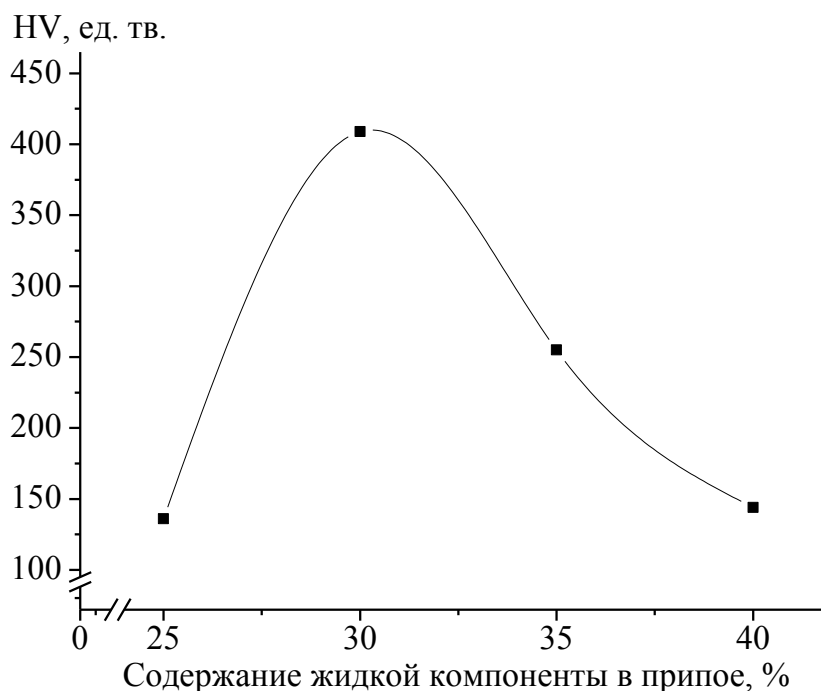


Рис. 2. Изменение микротвердости припоя от содержания жидкого компонента в сплаве $\text{Ga}-\text{In}-\text{Sn}$.

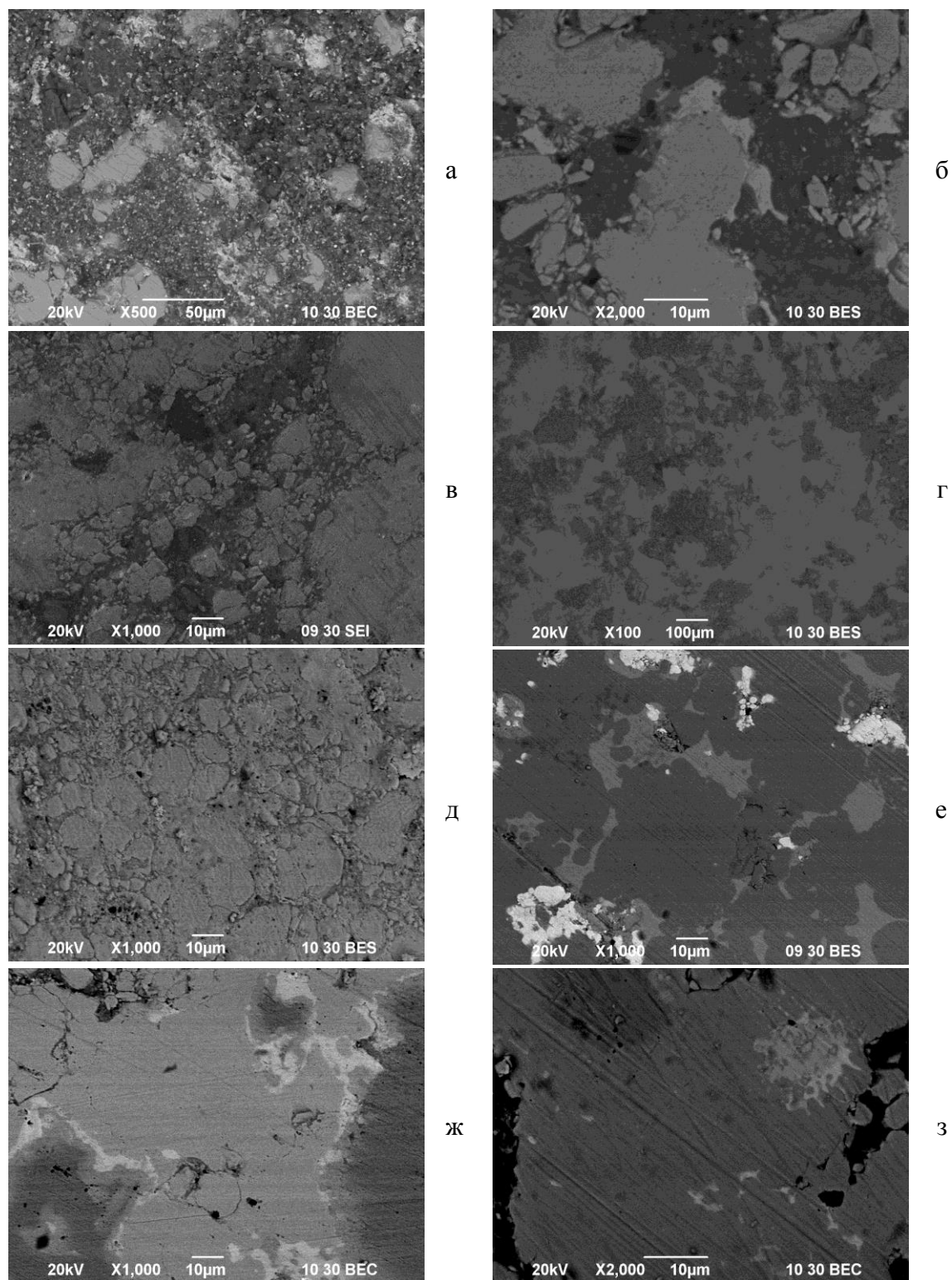


Рис. 3. Микрофотографии паст составов на основе $Ga-In-Sn$ с добавками: а – 10% SiO_2 ($\times 500$); б – 10% $Cu_2V_2O_7$ ($\times 2000$); в – 10% MoO_2 ($\times 1000$); г – 10% Zr , размер частиц < 125 мкм ($\times 100$); д – 10% Zr , размер частиц < 20 мкм ($\times 1000$); е – 10% Hf , размер частиц < 20 мкм ($\times 1000$); ж – 10% Ni , размер частиц < 20 мкм ($\times 1000$); з – без наполнителя ($\times 2000$).

На рис. 3 представлены микрофотографии композиционных материалов, полученных при введении разных наполнителей. Неметаллические наполнители (рис. 3 а-в) склонны к образованию глобул, что объясняется их плохой смачиваемостью жидким галлиевым сплавом. Для разрушения таких агломератов и более равномерного распределения наполнителя необходимо проведение дополнительно механической активации или ультразвуковой обработки, способствующих интенсификации взаимодействия во всем объеме смеси.

Крупность частиц также оказывает заметное влияние на свойства паст (рис. 3 г и д), чем мельче зерно наполнителя, тем равномернее его распределение, а, следовательно, механические свойства. Металлические наполнители (рис. 3 г-ж) по характеру фазообразования во многом схожи с основой – медным или медно-оловянным порошком. Их влияние в большей степени зависит от скорости и условий взаимодействия с жидкой составляющей пасты, т.е. предсказать их поведение во многом можно основываясь на диаграммах состояния *Me – Ga*.

Метод механической активации обеспечивает генерацию неравновесных структур дефектов пластической деформации. Такая обработка позволяет существенно повысить реакционную способность и синтезировать новые фазы с высокой химической активностью, хорошими адгезионными свойствами и высокой прочностью [5, 6]. Применение механохимического активирования медных порошков при создании пломбирочного материала для стоматологии на основе сплава галлий *Ga – In – Sn – Ag* с добавкой 3–5% SiO_2 позволило снизить значение КОТР до $11,3 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, приближая его к КОТР твердой ткани зуба, и достигнуть предела прочности через 1 час 160 МПа и 400 МПа через 24 часа [1].

Для технических целей иногда важным является минимальное значение КОТР. Это может быть достигнуто введением в пасту химических соединений, например, диванадата меди – $Cu_2V_2O_7$ или цинка – $Zn_2V_2O_7$, имеющих близкий к нулевому объем термического расширения в интервале температур до 400°C. Добавка ~17 мас.% $Cu_2V_2O_7$ не только снижает КОТР до значения $\sim 4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, но и уменьшает микротвердость припоя (HV) до 140 ед.тв. При смешении 52% $Cu_2V_2O_7$ и 48% мас.) *Ga – In – Sn* был получен состав припоя со значением КОТР $1,68 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [6].

4. Заключение

Использование электрохимического или химического (деструкцией соединений) жидкометаллического нанесения исходного состава с последующим введением нужного состава пасты позволяет в практике соединения разнородных материалов относительно легко решать многие

технические задачи, включая: компенсацию разности высот столбиков в батареях термоэлементов, ликвидацию пятен непропая пластин солнечных батарей, заделки внешних дефектов (пор и трещин) изделий, создание прочного крепления деталей изделий и другие. Выявлен оптимальный режим термообработки: $120 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержка не менее 10 часов. Экспериментально показано достижение нужных показателей прочности слоя и адгезии сплава, изменения коэффициентов объемного термического расширения, газовой выделенности и газопроницаемости соединяемых швов. Пайка диффузионно-твердеющими припоями позволяет исключить использование органических клеев для герметизации разъемов различных узлов, исключить повреждение поверхностей деталей твердыми частицами герметиков и во многих случаях позволяет достигнуть нужных результатов. В отличие от органических составов пастообразные припои после затвердевания не стареют, не боятся радиационного облучения и служат до температур 500°C .

Библиографический список:

1. **Яценко, С.П.** Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов / С.П. Яценко, В.Г. Хаяк. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 186 с.
2. **Яценко, С.П.** Диффузионно-твердеющие металлические композиции на основе легкоплавких сплавов и порошков металлов / С.П. Яценко, А.Н. Сабирзянов // Вестник Курганского государственного университета. Серия Технические науки. – 2006. – Вып. 2. – Ч. 1. – С. 173-174.
3. **Болдырев, В.В.** Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В.В. Болдырев, Е. Г.Аввакумов, Е.В. Болдырева и др.; отв. ред. Е.Г.Аввакумов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 342 с.
4. **Григорьева, Т.Ф.** Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф. Григорьева, А.П. Барикова, Н.З. Ляхов. – Новосибирск: Параллель, 2008. – 311 с.
5. **Григорьева, Т.Ф.** Механохимический синтез порошковых сплавов и их использование в диффузионно-твердеющих припоях / Т.Ф. Григорьева, С.П. Яценко, В.Г. Хаяк и др. // Физико-химические и технологические характеристики высокодисперсных материалов: сборник научных трудов. – Киев: ИПМ АН УССР, 1989. – С. 38-42.
6. **Пат. 2438844 Российская Федерация, МПК⁷ В23К 35/24 (2006.01).** Диффузно-твердеющий припой / Красненко Т.И., Яценко С.П., Андрианова Л.В., Леонидова О.Н., Скрыбнева Л.М., Пасечник Л.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2010118798/02; заявл. 10.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1. – 7 с.