

На правах рукописи

КАЗАКОВ

Владимир Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ГАЛЛИЕВЫХ ПАСТ-ПРИПОЕВ
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ
МЕДНЫХ И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С КЕРАМИКОЙ**

05.03.06 – технологии и машины сварочного производства

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2007

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук,
доцент **Темных Владимир Иванович**

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор **Михеев Анатолий Анатольевич**

доктор технических наук,
доцент **Козловский Сергей Никифорович**

Ведущая организация: **ФГУП «НПО прикладной механики им. акад. М. Ф. Решетнева» (г. Железногорск Красноярского края)**

Защита диссертации состоится 14 ноября 2007 г. в 12 часов в аудитории Г-270 на заседании диссертационного совета К 212.099.04 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» по адресу: 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26.

Тел. 8 (3912) 91-2195

Факс 8 (3912) 43-06-92

E-mail: srk@fivt.krasn.ru

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Политехнического института ФГОУ ВПО СФУ.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя и заверенный печатью организации просим высылать в адрес диссертационного совета на имя ученого секретаря.

Автореферат разослан 12 октября 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

Е. А. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Низкая температура плавления ($29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$), уникальная способность смачивать различные материалы и низкая упругость пара позволяют использовать галлий в качестве основного компонента диффузионно-твердеющих припоев для низкотемпературной бесфлюсовой пайки разнородных материалов в различных сочетаниях при производстве радиоэлектронной, авиационной, космической и вакуумной техники.

В ряде случаев необходимо получать соединения при температуре, не превышающей $25\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это особенно актуально в процессе монтажа электронных схем, пайки тонких пленок, получения неразъемных вакуумноплотных соединений, так как нагрев может вызвать необратимые структурные изменения, ведущие к снижению (потере) свойств соединяемых материалов и компонентов (в том числе активных), потере вакуумной плотности, распаю ранее запаянных швов.

Применение композиционных паст-припоев на основе галлия позволяет соединять материалы даже при комнатной температуре, может обеспечить электропроводность, вакуумную плотность, требуемый комплекс механических свойств и эксплуатацию полученных соединений при температуре до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при соответствующей термической обработке).

Наряду с несомненными достоинствами галлиевые пасты-припои имеют и существенные недостатки, ограничивающие их применение. Прежде всего, это длительное время затвердевания, образующаяся диффузионная пористость и значительная стоимость.

Свойства соединения определяются главным образом характером и кинетикой взаимодействия галлия с наполнителями и соединяемыми материалами.

В общем случае кинетику процессов, протекающих при контакте твердых и жидких металлов, можно представить состоящей из двух основных стадий.

Первая стадия заключается в установлении физико-химического контакта (смачивания) между компонентами и последующего насыщения жидкой фазы при растворении в ней твердой фазы.

Вторая стадия характеризуется протеканием контактно-реактивных процессов (применительно к технологии пайки строго регламентируется скорость и глубина реакции), которые являются определяющими для структурообразования, что и формирует комплекс конструктивных, технологических и функциональных свойств припоя и соединения (изделия).

Анализируя современные достижения в области исследования кинетики и механизмов межфазных реакций, приходится признать, что несмотря на впечатляющие экспериментальные исследования и теоретическое описание многих процессов, данное научное направление настолько многообразно, что научных и научно-технологических проблем в этой области еще очень много. В настоящее время недостаточно исследована кинетика взаимодействия многокомпонентных дисперсных гетерогенных систем (частиц) с жидкометаллическими расплавами, научные результаты в этой области будут полезны при разработке новых технологий пайки.

Применительно к процессам низкотемпературной пайки различных материалов определение кинетических параметров контактно-реактивного взаимодействия, установление взаимосвязи между химическим, фракционным составом, дисперсностью, структурой и свойствами паст-припоев позволит разработать новые составы и технологические режимы для обеспечения требуемого комплекса функциональных свойств соединения на протяжении всего срока службы изделия.

Работа проводилась согласно тематическому плану НИР по заданию Рособразования и при поддержке гранта МО РФ Т02–05.8–3065 «Влияние структуры частиц на скорость контактно-реактивного массообмена и фазообразования в жидкометаллических средах».

Объект исследования. Композиционные диффузионно-твердеющие припои на основе галлия с дисперсным гетерогенным наполнителем.

Идея исследования. Определение влияния химического, фазового и гранулометрического состава материала наполнителя на технологические и эксплуатационные свойства галлиевых паст-припоев.

Цель диссертационной работы состоит в разработке составов ускоренно твердеющих галлиевых паст-припоев и технологии бесфлюсовой низкотемпературной пайки для соединения разнородных материалов (медь – керамика, титан – керамика и др.).

Для достижения поставленной цели **определены следующие задачи:**

1. Исследовать влияние химического состава и структуры наполнителя припоя (Cu, Ag, Mn, Cu–Ag, Cu–Sn, Ag–Sn) на кинетику роста промежуточных фаз при взаимодействии с легкоплавкими расплавами на основе галлия.

2. Исследовать влияние химического состава легкоплавкой матрицы припоя на кинетику роста промежуточных фаз при диффузионном затвердевании паст-припоев на основе галлия.

3. Исследовать влияние гранулометрического состава (дисперсности и формы) наполнителя припоя на кинетику роста промежуточных фаз и прочностные свойства диффузионно-твердеющих припоев.

4. Определить влияние соотношения компонентов твердой и жидкой фазы в жидкометаллической суспензии на технологические и прочностные свойства диффузионно-твердеющих паст-припоев.

5. Разработать составы и технологические режимы для низкотемпературной пайки композиционными диффузионно-твердеющими припоями на основе галлия с улучшенными характеристиками.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту

1. Разработан состав композиционного припоя на основе галлия с двухфракционным гетерогенным наполнителем системы (Cu–Ag) + (Cu–Sn) для низкотемпературной бесфлюсовой пайки, обеспечивающий ускоренное твердение и требуемый комплекс физико-механических свойств.

2. Впервые определены скорости роста образующихся промежуточных фаз и параметры взаимной диффузии в температурном интервале 50–250 °С при взаимодействии дисперсных гетерогенных наполнителей припоев (Cu, Ag, Cu–Ag и Cu–Sn) с жидким галлием.

3. Установлено, что дисперсные наполнители системы (Cu–Ag) с жидким галлием в температурном интервале 50–250 °С образуют промежуточные фазы CuGa_2 и Ag_5Ga_2 .

4. Разработаны и апробированы технологические режимы пайки для соединения деталей (керамика ВК94–1 – титановый сплав ОТ4) керамического гермоввода волноводно-распределительного тракта космического аппарата связи, а также для соединения деталей (керамика СК–1 – медь М1, медные сплавы БрБ2 и Л96) радиотехнических устройств разработанным припоем.

Практическая значимость состоит в том, что разработан охраноспособный состав композиционного диффузионно-твердеющего припоя на основе галлия и технологические режимы низкотемпературной бесфлюсовой пайки для соединения разнородных материалов.

Теоретическая значимость заключается в определении кинетических параметров контактно-реактивных диффузионных процессов при взаимодействии дисперсных гетерогенных наполнителей с жидким галлием и установлении зависимостей комплекса механических, технологических и эксплуатационных свойств от химического состава, структуры, дисперсности и формы частиц наполнителя.

Достоверность результатов обеспечивается: необходимым объемом экспериментальных исследований; удовлетворительной сходимостью теоретических и экспериментально полученных зависимостей; непротиворечивостью исследованиям других авторов; использованием регистрирующего и испытательного оборудования, позволяющего с достаточной точностью осуществлять измерения требуемых параметров, а также использованием обработки полученных результатов с применением современных средств вычислительной техники, программного обеспечения и методов математической статистики.

Апробация. Основные положения работы были представлены на международных и российских конференциях: «Качество продукции машиностроения» (Красноярск, 1998 г.), «Новые материалы и технологии на рубеже веков» (Пенза, 2000 г.), «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов» (Красноярск, 2003 г.), «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» (Красноярск, 2003 г.), «Проблемы машиностроения и новые материалы (Борисовские чтения)» (Красноярск, 2006 г.), «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ)», (Москва, 2001, 2003, 2005, 2007 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 19 научных работах.

Реализация результатов исследований. Разработанный новый состав пасты-припоя, технологические режимы и рекомендации были применены при проектировании, разработке технологий изготовления волноводных трактов космических аппаратов связи в ФГУП «НПО прикладной механики им. акад. М. Ф. Решетнева», а также для получения неразъемных соединений

разнородных материалов (медный сплав – керамика) в ФГУП НПП «Радиосвязь».

Личный вклад автора. Автору принадлежит идея работы (частично), определение цели и постановка задачи данного исследования, обоснование, формулировка и разработка всех положений, определяющих научную новизну, теоретическую и практическую значимость, получение экспериментальных и обработка статистических данных, анализ и обобщение результатов, формулировка выводов и заключения для принятия решений. Около 50 % результатов исследований в совместных публикациях принадлежит автору.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, заключения, приложений, списка литературы, включающего 120 наименований. Материалы диссертационной работы изложены на 145 страницах текста, включающих 97 рисунков и 21 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность, поставлена цель и определены задачи исследования. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Приведено краткое изложение основного содержания диссертационной работы.

Первая глава посвящена анализу современных научных аспектов механизмов формирования композиционных структур и технологии пайки диффузионно-твердеющими припоями на основе галлия.

Исследования в этой области вели: В. С. Новосадов, В. С. Боголюбов, Р. А. Андриевский, А. П. Савицкий, Л. Л. Гржимальский, Л. Л. Лашко, О. И. Тихомирова, Л. И. Глушков и др. Особое внимание в их работах было уделено принципам получения технологичных паст-припоев на основе галлия. Известные экспериментальные зависимости и представленные варианты математической обработки не в полной мере учитывают влияние формы, дисперсности, доли наполнителя на кинетику роста промежуточных фаз и свойства паст-припоев. Кроме того, малоизученным остается применение наполнителей с гетерофазной структурой, стружковых дисперсных материалов и многофракционных порошковых смесей. Недостаточно данных о методах и технологических режимах, позволяющих формировать композиционную структуру соединения при диспергировании наполнителя в низкотемпературном припое.

Проведенный анализ известных диаграмм состояния в двойных системах с галлием на основе работ С. П. Яценко, А. Е. Вола, И. К. Когана, Н. В. Агеева, А. М. Дымова, А. П. Савостина и др. позволил выбрать системы для исследования кинетики роста промежуточных фаз с целью разработки составов ускоренно твердеющих галлиевых паст-припоев.

Выполненный обзор современного состояния исследований физико-химических процессов взаимодействия на границе раздела твердый металл – жидкий расплав посвящен:

- механизмам и кинетике процессов смачивания твердого металла жидким при последующем растекании с учетом формы и рельефа поверхности твердого металла на основе работ П. А. Ребиндера, Я. И. Френкеля, В. К. Семенченко, Н. И. Москвитина, В. В. Фролова и других ученых;

- кинетике процессов растворения твердых веществ в расплавах, влиянию на процессы растворения пассивирующих пленок, примесей, интерметаллических соединений, кинетики растворения многофазных материалов на основе исследований А. Н. Щукарева, Д. А. Франк-Каменецкого, В. И. Никитина, П. М. Шурыгина, А. И. Корчагина, В. Г. Бабкина, А. П. Савицкого и др;

- кинетике образования новых фаз на границе твердого и жидкого металла при атомной и реакционной диффузии. Влиянию на кинетику процесса реакционной диффузии концентрации на границе раздела, структуры, примесей, формы реагента. Роли диффузии и химических процессов на поверхности раздела применительно к технологии пайки, вариантам математической обработки процессов на границе раздела твердый металл – жидкий. Исследованием этих процессов занимались: В. З. Бугаков, Я. Е. Гегузин, В. И. Архаров, Б. Дельмон, М. Фольмер, С. З. Бокштейн, В. Е. Панин, В. Н. Пименов, А. Я. Шиняев, И. Е. Петрунин, Н. Ф. Лашко и др.

Анализ литературных источников показал, что в соответствии с представлениями химической кинетики гетерогенных реакций и кинетики структурообразования реальных сплавов следует неравноценность процессов фазообразования у однофазных и многофазных веществ. Гранулометрический и фазовый состав наполнителя будет существенно влиять на кинетику контактно-реактивного массообмена на межфазной границе в жидкометаллических суспензиях.

Имеющиеся в настоящее время теоретические и экспериментальные данные о кинетике роста новых фаз на границе раздела металл – расплав недостаточны и требуют проведения дополнительных исследований для разработки ускоренно твердеющих галлиевых паст-припоев, используемых для низкотемпературной бесфлюсовой пайки разнородных материалов.

На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи исследования данной диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены методики определения параметров диффузии в системах, содержащих фазы с малой концентрационной областью существования – интерметаллические соединения. Все предлагаемые методики математической обработки требуют наличия концентрационных кривых диффузионных слоев. Кроме того, в работах не в полной мере учитывается влияние формы и структуры твердого реагента.

Предложена модель кинетики массопереноса на границе многофазный твердый сплав – жидкость, где твердое тело имеет структуру пластинчатой эвтектики. В этом случае достаточно представлений о периодическом изменении концентраций компонентов вдоль границы раздела, так как ориентация структурных составляющих эвтектики практически не влияет на значения массопереноса. Это обстоятельство позволяет использовать для теоретического анализа наиболее удобные ориентации, например, когда

периодичность концентраций у границы раздела наблюдается в направлении только одной оси пространственных координат. Для удобства рассмотрения здесь можно выделить две зоны: первая зона толщиной Δy , в которой происходят релаксационные процессы (выравнивание концентраций вдоль границы раздела); вторая – толщиной $(x - \Delta y)$, в которой подвод (отвод) диффундирующих атомов происходит только в направлении к границе (от границы) раздела.

Объем материала, в котором функционируют релаксационные процессы у данной пластины, в первом приближении может быть заменен некоторой фигурой с сечением $abcd$ и длиной (пластины) L (рисунок 1) с изоконцентрационными поверхностями, параллельными принимаемой плоской границе раздела.

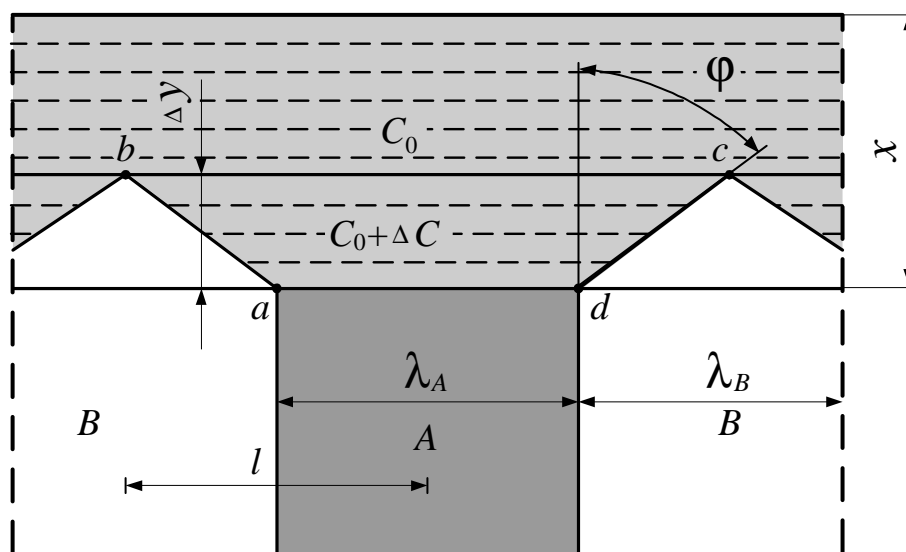


Рисунок 1 – Модель к расчету скорости роста новой фазы на двухфазном сплаве

В этом случае из первого закона Фика имеем:

$$Q = -D \cdot \frac{dC}{dy} \cdot S, \quad (1)$$

где Q – количество вещества, продиффундировавшего в единицу времени через любое горизонтальное сечение S данной фигуры при градиенте концентраций в данном сечении dC/dy и коэффициенте диффузии D (анализ выполняется для фазы A).

С другой стороны можно написать:

$$-\int_0^{\Delta y} \frac{dy}{S(y)} \cdot dy = (C^0 + \Delta C) - C^0 = \Delta C \quad (2)$$

Объединяя уравнения (1) и (2) и решив интеграл, получим, что эффективная скорость роста новой фазы на фазе A эвтектического сплава:

$$V_{\text{эвт}}^A = D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta y} \cdot \frac{F_B}{F_A \cdot \ln\left(\frac{1}{F_A}\right)} = D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta y} \cdot T_A, \quad (3)$$

где F_A и F_B – объемные доли фаз в сплаве.

Сомножитель правой части (3) T , равный, например, для фазы A $F_B/F_A \cdot \ln(1/F_A)$, отражает особенности роста новых фаз на дисперсных фазах эвтектического сплава, обусловленные геометрическими факторами (появлением дополнительных путей диффузии по сравнению с ростом новых фаз на гомогенном веществе).

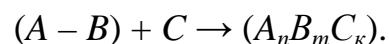
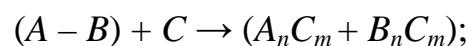
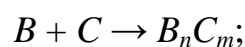
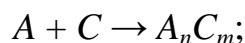
Формула суммарной эффективной скорости роста новых фаз на эвтектическом сплаве по правилу аддитивности может быть записана в виде:

$$V_{\text{эвт}}^{A-B} = V_{\text{эвт}}^A \cdot \frac{F_B}{\ln\left(\frac{1}{F_A}\right)} + V_{\text{эвт}}^B \cdot \frac{F_A}{\ln\left(\frac{1}{F_B}\right)}. \quad (4)$$

Полученное выражение (4) позволяет проводить приблизительный количественный анализ диффузии компонентов через слой интерметаллидов. Стремление получить более универсальные расчетные модели ограничивается тем, что процесс диффузии для многофазных (гетерогенных) систем отличается исключительной сложностью. На этот процесс накладывает свое влияние целый комплекс таких факторов, как природа материалов матрицы и наполнителя, их относительная доля, дисперсность наполнителя и другие факторы. Поэтому на данном этапе наиболее рациональным представляется подход к решению поставленных задач через проведение комплексных экспериментальных исследований с выводом по их результатам расчетных эмпирических зависимостей.

В третьей главе описана методика исследования кинетики фазообразования при взаимодействии дисперсных материалов (A и B) с легкоплавкими расплавами на основе галлия (C).

Приводится схема эксперимента:



Для оценки влияния состава и структуры твердой исходной фазы на кинетику роста новых фаз использовали чистые металлы и двухкомпонентные многофазные сплавы ($A - B$), которые составлялись из Cu, Ag и Sn. В основу жидкости C брали Ga и сплавы Ga с Sn, In и Pb.

В качестве наполнителей применяли промышленно производимые порошки и самостоятельно изготовленные стружковые дисперсные материалы (ГОСТ 18978–73) дисперсностью 10–315 мкм.

Представлены технологии получения экспериментальных образцов, модернизированное лабораторное оборудование и аппаратура для экспериментальных исследований, методы исследования структуры и свойств, методы испытаний для определения механических и эксплуатационных свойств полученных паяных соединений. Приведена методика оценки достоверности и обработки полученных результатов математической статистикой.

Четвертая глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики роста промежуточных фаз при взаимодействии жидкого галлия (сплавов галлия) с Cu, Ag и сплавами системы Cu–Ag и Cu–Ag–Sn.

Экспериментальными исследованиями подтвержден параболический закон роста промежуточных фаз. В результате взаимодействия (в температурном интервале 50–250 °C) в системе Cu–Ga образуется интерметаллическое соединение $CuGa_2$, в системе Ag–Ga образуется интерметаллическое соединение Ag_5Ga_2 . В системе (Cu–Ag)–Ga образующийся продукт состоит из мелкокристаллической смеси химических соединений $CuGa_2$ и Ag_5Ga_2 . Наличие тройных соединений не установлено.

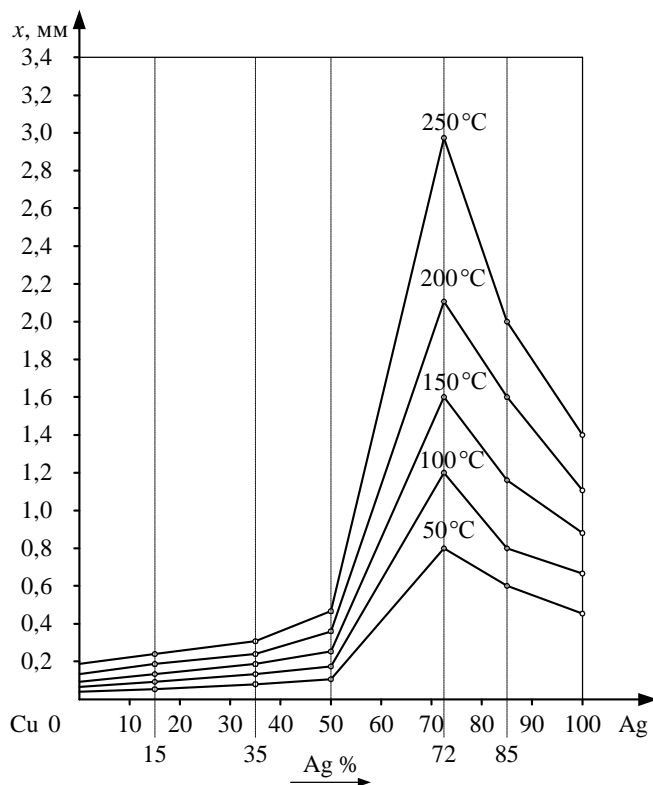
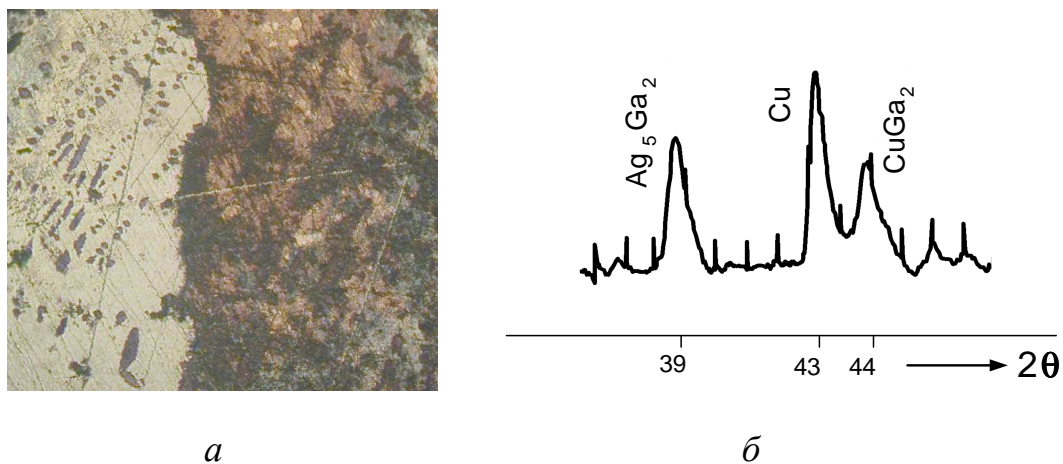


Рисунок 2 – Рост толщины (x) диффузионного слоя в зависимости от изменения состава сплава Cu–Ag при взаимодействии с жидким Ga ($T=100\text{ °C}$, $\tau=10\text{ ч}$)

Наибольшая скорость фазообразования в системе (Cu–Ag)–Ga соответствует случаю взаимодействия эвтектического состава сплава Cu–Ag с жидким галлием (рисунок 2).

Для образцов эвтектического состава экспериментально установлено, что дисперсность структуры естественных эвтектик сплава Cu–Ag ($l < 10^{-3}$ мм) заметно не влияет на скорость роста диффузионного слоя, снижение скорости роста наблюдалось лишь в случае «искусственных» эвтектик ($l > 10^{-2}$ мм).



a – микроструктура диффузионного слоя $\times 600$,
б – рентгенограмма диффузионного слоя

Рисунок 3 – Граница раздела: сплав Cu–Ag – диффузионный слой

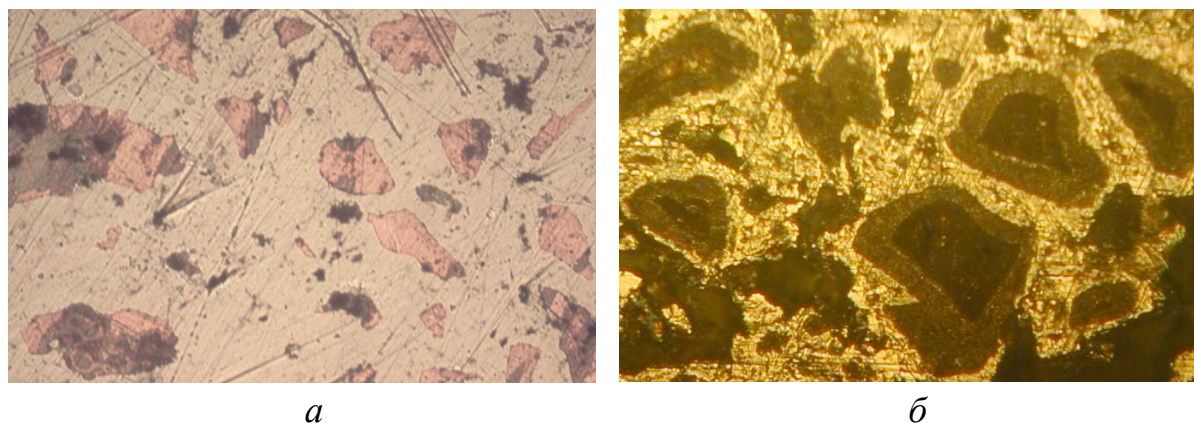
Проведенные металлографические и рентгенофазовые исследования границы раздела: сплав Cu–Ag – диффузионный слой показали наличие эффекта диспергирования кристаллов меди в результате более высоких скоростей взаимодействия серебра с галлием (рисунок 3), что будет являться фактором, ускоряющим процессы массообмена и одним из механизмов формирования композиционной структуры в соединении.

Исследовано влияние примеси олова (до 20% по массе) в твердой фазе на кинетику роста диффузионного слоя и его свойства в системах (Cu–Sn)–Ga, (Ag–Sn)–Ga и (Cu–Ag–Sn)–Ga. Примесь олова в меди повышает скорость роста диффузионного слоя более чем в пять раз в сравнении с системой Cu–Ga. Примесь олова в серебре незначительно снижает скорость роста диффузионного слоя в сравнении с системой Ag–Ga. Примесь олова в эвтектическом медно-серебряном сплаве приводит к снижению скорости роста диффузионного слоя примерно в два раза по сравнению с системой (Cu–Ag)–Ga.

Исследование влияния химического состава расплавов Ga–Sn, Ga–Sn–In и Ga–Sn–In–Pb на кинетику фазообразования при взаимодействии с эвтектическим сплавом Cu–Ag показало, что для всех случаев характерно снижение скорости фазообразования при увеличении доли взятых примесей в жидком галлии.

Процесс формирования структуры паяного соединения происходит за счет образования и роста промежуточных фаз. Толщину образующейся фазы определяли путем прямого последовательного измерения промышленным анализатором изображений в программной среде SIAMS 600demo.

Характерные микроструктуры исследованных композиций галлий – порошковый наполнитель представлены на рисунке 4.



a – система Cu–Ga $\times 250$, *б* – система (Cu–Ag)–Ga $\times 250$

Рисунок 4 – Микроструктуры галлиевых сплавов с порошковым наполнителем

Усредненная величина коэффициента диффузии в образующихся интерметаллических соединениях может быть выражена из уравнения:

$$x^2 = 2D \cdot \tau = 2R \cdot \tau, \quad (5)$$

где, R – параметр параболы, характеризующий скорость роста и являющийся величиной, пропорциональной коэффициенту диффузии с которым он совпадает и по размерности.

Для тройных систем: (Cu–Ag)–Ga, (Cu–Sn)–Ga более корректно записать:

$$x^2 = 2T \cdot R \cdot \tau, \quad (6)$$

где, $R \cdot T = K$ – усредненный коэффициент массоотдачи, совпадающий по размерности с коэффициентом диффузии.

Выражение (5) в большей мере оправдано для фаз с узкой областью гомогенности рассматриваемого соединения. При параболическом законе роста между величинами x и $\sqrt{\tau}$ должна существовать линейная зависимость. Наличие линейной зависимости между переменными проверяли с помощью корреляционного анализа.

Определены значения статистических расчетных параметров (вычисленных методом наименьших квадратов) для установления зависимости толщины слоя интерметаллических фаз (при взаимодействии порошков Cu, Ag, (Cu₂₈ % – Ag₇₂ %), (Cu₈₀ % – Sn₂₀ %) с жидким галлием) от времени выдержки и температуры (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры взаимной диффузии

Температура $T, ^\circ\text{C}$	Коэффициенты взаимной диффузии $D, \text{мм}^2/\text{мин}$		Коэффициенты массоотдачи $K, \text{мм}^2/\text{мин}$	
	Cu–Ga	Ag–Ga	(Cu–Ag)–Ga	(Cu–Sn)–Ga
50	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$
100	$3,69 \cdot 10^{-9}$	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$7,86 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
150	$8,97 \cdot 10^{-9}$	$3,83 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
200	$1,98 \cdot 10^{-8}$	$8,61 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-7}$
250	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$6,03 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$

Определена температурная зависимость усредненного коэффициента взаимной диффузии в системах: Cu–Ga, Ag–Ga и температурная зависимость усредненного коэффициента массоотдачи в системах: (Cu–Ag)–Ga, (Cu–Sn)–Ga (рисунок 5).

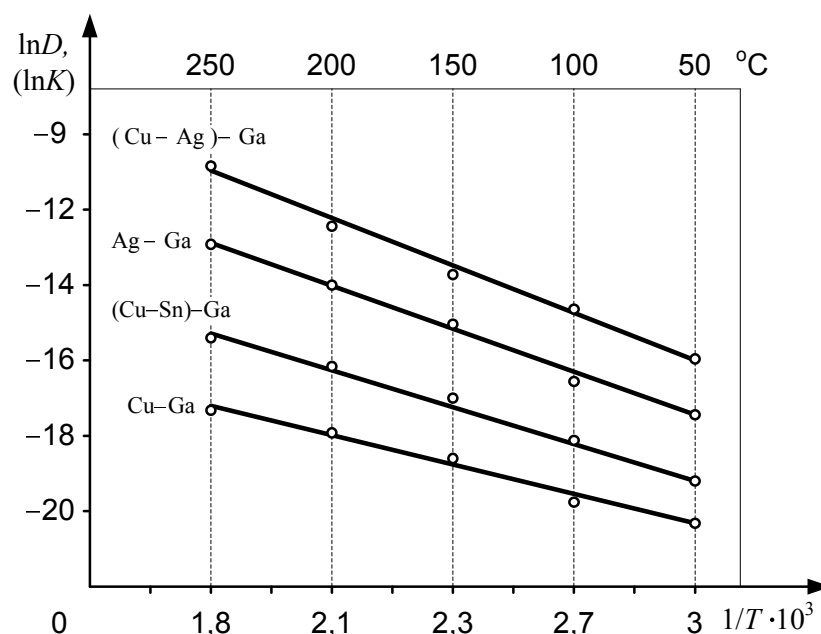


Рисунок 5 – Температурная зависимость параметров взаимной диффузии

Полученные результаты были использованы для проведения технологических расчетов режимов (времени затвердевания, времени и степени гомогенизации и т. д.) пайки диффузионно-твердеющими припоями на основе галлия.

Пятая глава посвящена разработке новых составов композиционных диффузионно-твердеющих паст-припоев на основе галлия и технологии пайки.

На первом этапе исследовано влияние химического и фракционного состава на свойства паст-припоев. Технологичной считается паста, сохраняющая пастообразное состояние (обеспечивающее удовлетворительное смачивание и нанесение на паяемые поверхности) в течение не менее часа после ее приготовления.

Экспериментально установлены зависимости сохранения технологичности (пастообразного состояния) пасты от доли порошка наполнителя (дисперсностью 40–60 мкм) для меди и эвтектического медно-серебряного сплава (рисунок 6).

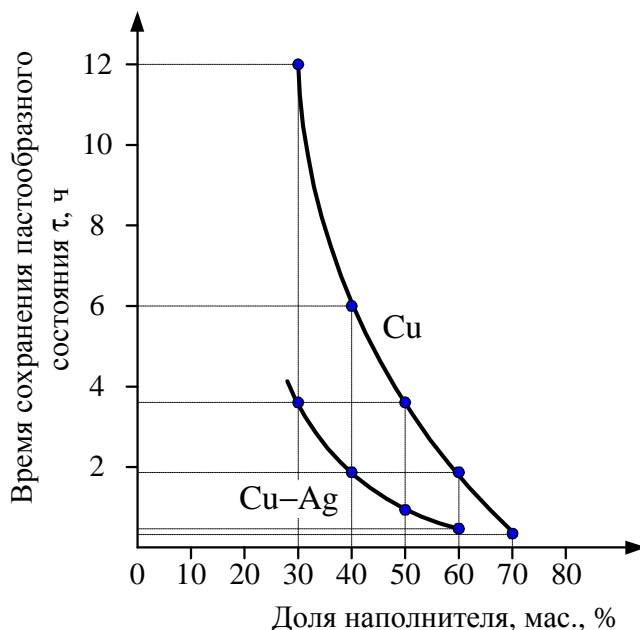


Рисунок 6 – Изменение времени сохранения пастообразного состояния от доли наполнителя

Для сохранения пастообразного состояния в течение часа максимальная доля наполнителя не должна превышать 50 % для эвтектического медно-серебряных сплавов и 65 % для меди.

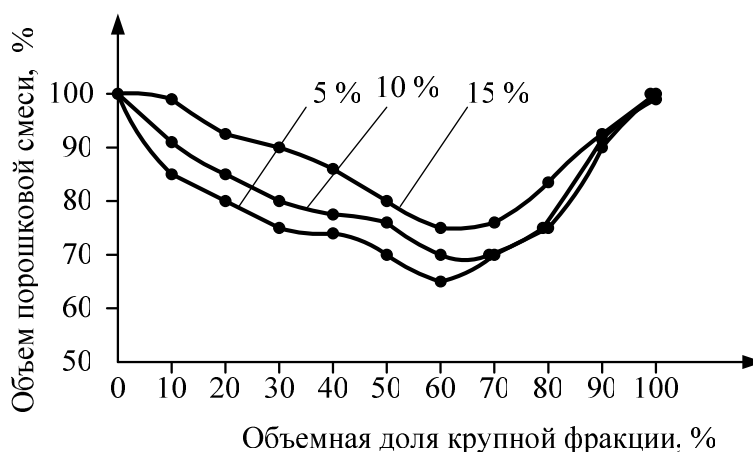


Рисунок 7 – Зависимость совокупного объема смеси порошков двух фракций от соотношения их объемных долей

Для уменьшения пористости в исходной смеси и в полученном соединении, а также для снижения времени затвердевания рационально применение двухфракционных смесей наполнителя. Определены оптимальные

соотношения объемных долей наполнителя крупной и мелкой фракции, в том числе от соотношения размера мелкой фракции. Отношение размера наполнителя мелкой фракции принималось равным 5, 10, 15 % от размера наполнителя крупной фракции (рисунок 7). Минимумы на кривых соответствуют оптимальным соотношениям порошковых смесей с наименьшим количеством пор.

Результаты исследований позволяют предложить модель оптимального состава пасты. Массовая доля легкоплавкой основы составляет 45–55 %. Наполнитель – двухфракционная смесь, состоящая из порошков крупной фракции дисперсностью 40–60 мкм и порошка мелкой фракции. Доля мелкой фракции не должна превышать 26 % от объемной доли крупной фракции и размер частиц мелкой фракции не должен превышать 15 % от размера порошка крупной фракции. Химический состав и гетерогенная структура порошка мелкой фракции должны обеспечить более высокую скорость фазообразования при взаимодействии с жидким галлием по сравнению с порошком крупной фракции. Это позволяет уменьшить диффузионную пористость и время диффузионного твердения, оптимизировав экономические показатели.

Влияние размера и содержания наполнителя в пасте на механические свойства припоев исследовалось в зависимости прочности на срез от указанных факторов.

Данные испытаний (пайка медь – медь) представлены на рисунках 8 и 9.

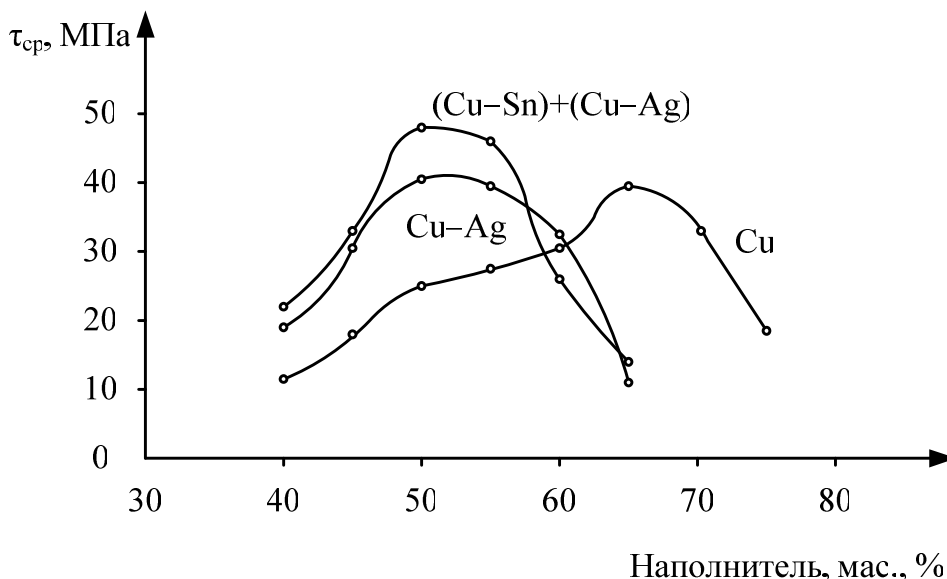


Рисунок 8 – Изменение прочности на срез в зависимости от доли наполнителя

При определенном содержании наполнителя наблюдается максимум прочности, а при дальнейшем увеличении доли наполнителя в сплаве неизбежно будет расти пористость, вызванная недостатком галлия (рисунок 8). Для всех испытанных составов припоев характерно следующее: при уменьшении размера частиц прочность припоев увеличивается (рисунок 9).

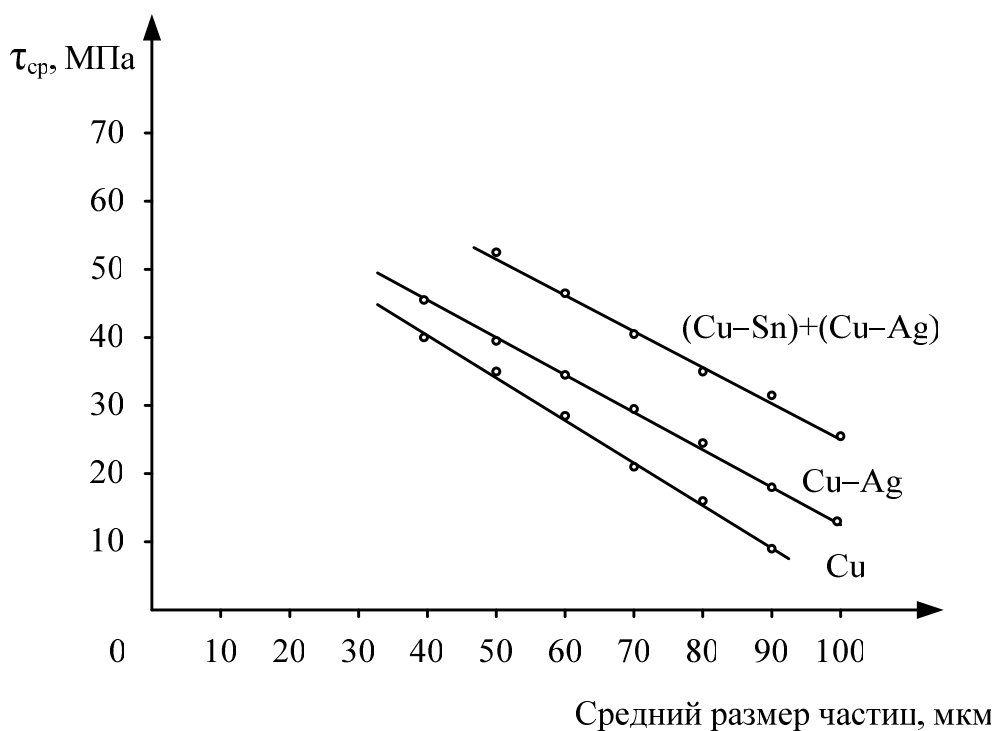


Рисунок 9 – Изменение прочности на срез в зависимости от дисперсности наполнителя

Влияние технологических режимов пайки на механические свойства припоев исследовалось в зависимости прочности на растяжение от удельного давления при термообработке (рисунок 10).

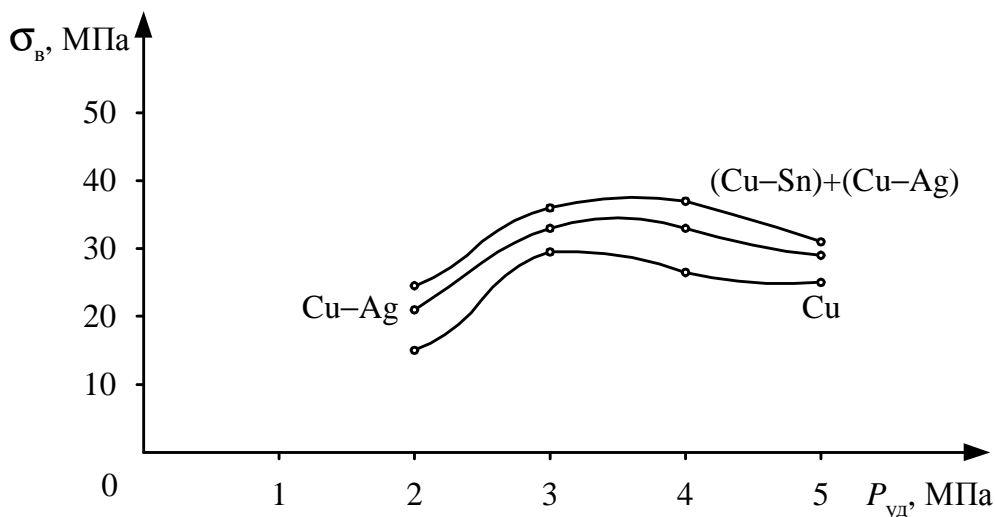


Рисунок 10 – Изменение прочности на растяжение в зависимости от удельного давления при пайке (медь – медь)

Максимальные значения прочности соответствуют удельному давлению 3–4 МПа, характер кривых не меняется от температуры обработки (исследуемый температурный интервал 50–250 °С).

Результаты исследования влияние состава припоя и технологических режимов термической обработки на температуру распая представлены на рисунке 11. Для паст-припоев с наполнителем Cu время изотермической выдержки изменялось в зависимости от температуры в интервале 2–60 ч, с наполнителем (Cu–Ag) и (Cu–Ag) + (Cu–Sn) – в интервале 0,2–5 ч.

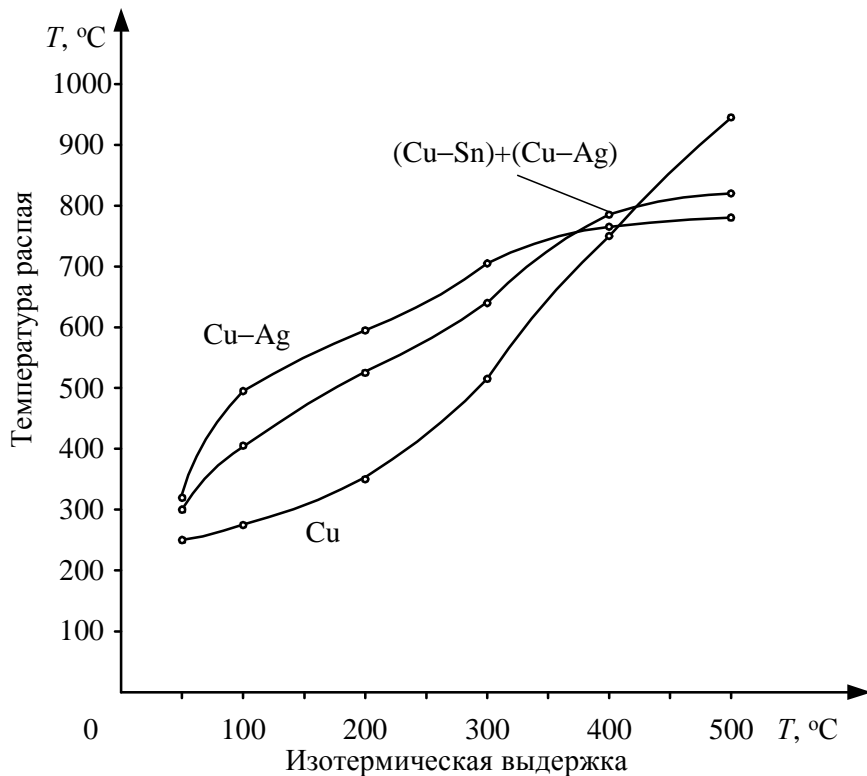


Рисунок 11 – Зависимость температуры распая от температуры изотермической выдержки (пайка медь – медь)

Влияние формы наполнителя на свойства паст-припоев на основе галлия исследовалось в сравнении промышленных порошков сферической формы и стружковых материалов при равной дисперсности (характерном размере).

В результате проведенных экспериментов установлено, что применение наполнителей в виде дисперсных опилок из чистых металлов (Cu, Ag) приводит к снижению прочностных свойств соединений на 30 % в сравнении с порошками сферической формы. Для наполнителей в виде дисперсных опилок из сплавов (Cu–Ag, Cu–Sn) изменения значений прочностных свойств не происходит (в сравнении с порошками сферической формы) при дисперсности наполнителя менее 60 мкм.

На основании проведенных исследований разработан новый состав галлиевой пасты-припоя.

Разработанный припой (заявка № 2006145689/02(049922)) помимо химического состава отличается тем, что в качестве наполнителя используется двухфракционная смесь порошков: сплав медь – олово (Cu 80 % – Sn 20 %) 40 % (по массе) дисперсностью 60 мкм; 10 % (по массе) эвтектического медно-серебряного сплава дисперсностью 10 мкм.

На рисунке 12 представлена микроструктура композиционного припоя с двухфракционным наполнителем.

В таблицах 2 и 3 представлен состав и свойства разработанной композиционной галлиевой пасты-припоя и проведено сравнение с имеющимися аналогами.



Рисунок 12 – Микроструктура композиционного припоя с двухфракционным наполнителем $\times 1000$

Структура припоя состоит из мелкокристаллической смеси интерметаллидов CuGa_2 , Ag_5Ga_2 , дисперсных частиц меди и зерен порошка бронзы, окруженных диффузионным слоем.

Таблица 2 – Химические составы галлиевых паст-припоев

№ п/п	Номер патента, а. с. или заявки	Хим. состав припоя, мас., %				
		Ga	Cu	Ag	Cu–Ag	Cu–Sn
1	241949	40–35	60–65	–	–	–
2	213548	50	–	50	–	–
3	607685	45–50	–	–	50–55	–
4	2006145689/02(049922)	50	–	–	10–15	35–40

Таблица 3 – Свойства галлиевых паст-припоев (при пайке медь – медь)

№ п/п	Время затвердевания при 100 °С, ч	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\tau_{\text{ср}}$, МПа	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Температура распая, °С (после термообработки)
1	16	30	40	26	910
2	2	28	37	22	820
3	0,2	32	42	23	800
4	0,3	40	50	28	800

В таблице 4 представлены значения прочностных свойств паяных металлокерамических соединений (температура пайки 200 °С, время выдержки 2 ч., удельное давление 3–4 МПа).

Таблица 4 Прочность паяных соединений

Паста-припой	Паяемые материалы	$\sigma_{в}$, МПа	$\tau_{ср}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
2006145689/02(049922)	ОТ4 – ВК94–1	28	36	20
	М1 – СК–1	32	37	22
	БрБ2 – СК–1	30	37	22
	Л96 – СК–1	28	34	21

Разработанный припой был апробирован при пайке элементов гермоввода волноводных трактов космических аппаратов. Гермоввод – элемент волноводного тракта, обеспечивающий герметичность системы и передачу сигнала.

Конструкция гермоввода (рисунок 13) состоит из двух элементов: корпуса – титановый сплав ОТ4 ОСТ190266–86 и изолятора – керамика вакуумноплотная ВК94–1 ТУ11–78аЯ 0.027.002.

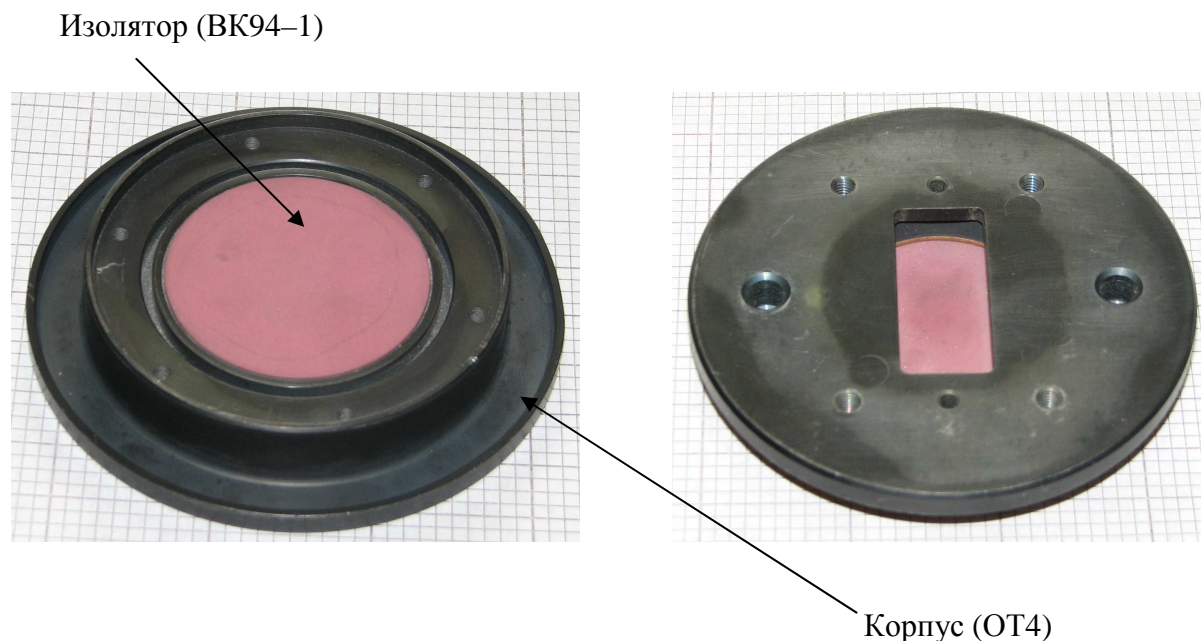


Рисунок 13 – Гермоввод

Были проанализированы требования, предъявляемые к конструкции гермоввода, после чего разработана технология пайки диффузионно-твердеющим композиционными припоями на основе галлия.

Основные операции пайки:

1. Удалить окисные пленки с паяемых поверхностей и обезжирить спиртом.
2. Облудить паяемые поверхности жидким галлием.
3. Нанести на паяемые поверхности равномерный слой пасты-припоя толщиной не более 0,3 мм и соединить корпус с изолятором.
4. Закрепить детали в приспособлении с давлением на изолятор 3–4 МПа.
5. Произвести термообработку при температуре 200 °С в течение 2 часов.

Полученное паяное соединение успешно прошло испытание на суммарную герметичность методом вакуумирования по ОСТ 92-1527–89, испытание на прочность методом опрессовки согласно ОСТ 92-4291–71 и соответствует техническим характеристикам ТУ154.5321–000.

Основные результаты и выводы

1. Исследована кинетика фазообразования при взаимодействии наполнителей галлиевых паст-припоев из Cu, Ag и сплавов Cu–Ag. Установлено, что рост образующихся промежуточных фаз подчиняется параболическому закону. В результате взаимодействия (в температурном интервале 50–250 °С) в системе Cu–Ga образуется интерметаллическое соединение $CuGa_2$, в системе Ag–Ga образуется интерметаллическое соединение Ag_5Ga_2 и в системе (Cu–Ag)–Ga образующийся материал (композиция) состоит из мелкокристаллической смеси химических соединений $CuGa_2$ и Ag_5Ga_2 , наличие тройных соединений не установлено.

2. Определена температурная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в системах: Cu–Ga и Ag–Ga; температурная зависимость коэффициентов массоотдачи в системах: (Cu–Ag)–Ga и (Cu–Sn)–Ga.

3. Наибольшая скорость фазообразования в системе (Cu–Ag)–Ga соответствует случаю взаимодействия эвтектического состава сплава Cu–Ag с жидким галлием. Ориентация пластин эвтектического сплава Cu–Ag относительно границы раздела не влияет на скорость фазообразования при контактировании с жидким галлием. Дисперсность структуры эвтектик сплава Cu–Ag не влияет на скорость роста диффузионного слоя, снижение скорости роста наблюдалось лишь в случае «искусственных» эвтектик (межпластинчатое расстояние более 10^{-2} мм).

4. Металлографические и рентгенофазовые исследования границы раздела сплав Cu–Ag – диффузионный слой, показали наличие эффекта диспергирования кристаллов меди в результате более высоких скоростей взаимодействия серебра с галлием.

5. Исследовано влияние примеси олова в твердой фазе (до 20% по массе) на кинетику роста диффузионного слоя и его свойства в системах (Cu–Sn)–Ga, (Ag–Sn)–Ga и (Cu–Ag–Sn)–Ga. Примесь олова в меди повышает скорость реакционной диффузии более чем в пять раз в сравнении с системой Cu–Ga.

Примесь олова в серебре незначительно снижает скорость роста диффузионного слоя в сравнении с системой Ag–Ga. Введение олова в эвтектический медно-серебряный сплав приводит к снижению скорости роста диффузионного слоя в два раза по сравнению с системой (Cu–Ag)–Ga.

6. Исследовано влияние химического состава расплава (галлий с добавками олова, индия и свинца) на кинетику фазообразования при взаимодействии с эвтектическим сплавом Cu–Ag. Показано, что для всех случаев характерно снижение скорости фазообразования при увеличении доли примеси в жидком галлии.

7. Установлены оптимальные составы (химический, гранулометрический и фракционный) наполнителей и технологические режимы пайки для получения соединений типа металл – керамика.

8. Разработан состав композиционного ускоренно твердеющего припоя на основе галлия с двухфракционным дисперсным наполнителем. Получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение № 2006145689/02(049922) «Припой для бесфлюсовой пайки».

9. Разработанная технология пайки передана ФГУП «НПП «Радиосвязь» для соединения элементов радиотехнических устройств (керамика СК–1 – медь М1, медные сплавы БрБ2 и Л96) и ФГУП «НПО прикладной механики им. акад. М. Ф. Решетнева» для соединения деталей гермоввода (керамика ВК94–1 – титановый сплав ОТ4). Полученные рекомендации приняты к внедрению.

Основные положения и результаты изложены в следующих работах:

1. **Казаков, В. С.** Композиционные пасты-припои на основе галлия / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Качество продукции машиностроения: Сб. тезисов докладов науч.-практ. конф., посвященной 40-летию МТФ / науч. ред. В. Ф. Терентьев. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 1998. – С. 23–24.

2. **Казаков, В. С.** Проблемы и предпосылки применения галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Вестник Ассоциации выпускников КГТУ. – Красноярск: КГТУ, 1999. – Вып. 3. – С. 100–102.

3. **Казаков, В. С.** Особенности кинетики взаимодействия жидкого галлия с медно-серебряными сплавами / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Новые материалы и технологии на рубеже веков: материалы Междунар. науч.-техн. конф. / науч. ред. Э. С. Атрощенко. – Пенза: Приволжский Дом знаний, 2000. – Ч. 2. – С. 114–115.

4. **Казаков, В. С.** Взаимодействие жидкого галлия с медно-серебряными сплавами / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов – 21 век: труды Междунар. конф. / науч. ред. К. В. Фролов, И. Ф. Образцов, О. С. Сироткин, В. С. Боголюбов. – М.: МГУ, 2001. – С. 536–541.

5. **Казаков, В. С.** Экспериментальное исследование контактного фазообразования в системах (Cu–Ag)–Ga, (Cu–Ag–Sn)–Ga / В. И. Темных, **В. С. Каза-**

ков // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов: материалы Всерос. науч.-практ. конф. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. – Ч. 3. – С. 149–150.

6. **Казаков, В. С.** Влияние компонентов на механизм образования соединений и свойства галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, **В. С. Казаков**, О. Ю. Фоменко // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение: материалы Всерос. науч.-техн. конф. / науч. ред. В. Ф. Редькин. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. – С. 157–158.

7. **Казаков, В. С.** Исследование влияния состава и структуры медно-серебряных сплавов на фазообразование при взаимодействии с жидким галлием / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): тр. Междунар. конф. / науч. ред. К. В. Фролов, И. Ф. Образцов, О. С. Сироткин, В. С. Боголюбов. – М.: Знание, 2004. – С. 363–367.

8. **Казаков, В. С.** О химическом составе галлиевых паст-припоев / **В. С. Казаков** // Вестник Ассоциации выпускников КГТУ. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004.– Вып. 10. – С. 213–215.

9. **Казаков, В. С.** Экспериментальное исследование математической модели упаковки двухфракционных смесей порошков / Ф. М. Носков, **В. С. Казаков** // Краснояр. гос. техн. ун-т. – Красноярск, 2005. – 7 с. – Деп. В ВИНТИ 25.04.05, №595–В2005.

10. **Казаков, В. С.** Композиционные диффузионно-твердеющие припои на основе галлия / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): тр. Междунар. конф. / науч. ред. К. В. Фролов, И. Ф. Образцов, О. С. Сироткин, В. С. Боголюбов. – М.: Знание, 2006. – С. 203–208.

11. **Казаков, В. С.** Галлиевые пасты-припои с двухфракционным наполнителем / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Вестник КГТУ. Вып. 41. Машиностроение / отв. ред. Е. Г. Синенко. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 3–6.

12. **Казаков, В. С.** Оптимизация составов, структуры и свойств галлиевых паст-припоев / В. И. Темных, **В. С. Казаков** // Проблемы машиностроения и новые материалы (Борисовские чтения: материалы Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием / науч. ред. Е. Г. Синенко. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 28–33.

13. **Казаков, В. С.** Формирование композиционных структур припоев на основе галлия / В. И. Темных, **В. С. Казаков**, А. Е. Митяев // Технология машиностроения. – 2006.– № 9. – С. 46–50.

14. Влияние структуры частиц на скорость контактно-реактивного массообмена и фазообразования в жидкометаллических средах: отчет о НИР: 193/КГТУ; рук. В. И. Темных; отв. исполн.: **В. С. Казаков**. – Красноярск, 2004. – 7 с. – № ГР 01.2.00304462.

15. Разработка теоретических основ и экспериментальные исследования взаимодействия многофазных дисперсных систем с жидкометаллическими средами: отчет о НИР: 236/КГТУ; рук. В. И. Темных; отв. исполн.: **В. С. Казаков**. – Красноярск, 2006. – 5 с. – № ГР 01.2.00606536.

16. Создание рабочего места с разработкой, изготовлением и поставкой нагревательной установки, приспособлений и технологии для пайки волноводных трактов изделия 17Ф15М: отчет о НИР: 123/КГТУ; рук. П. Н. Сильченко; отв. исполн.: А. И. Корчагин, М. М. Михнев, **В. С. Казаков** [и др.]. – Красноярск, 2003. – 212 с. – № ГР 01.2.00304354.

17. Разработка, изготовление и внедрение системы автоматизированного управления технологическими режимами (САУ) для повышения качества паяных соединений волноводных трактов изделия 17Ф15М: отчет о НИР: 123–1/КГТУ; рук. П. Н. Сильченко; отв. исполн.: А. И. Корчагин, М. М. Михнев, **В. С. Казаков** [и др.]. – Красноярск, 2004. – 96 с. – № ГР 0120.0406652.

18. **Казаков, В. С.** Механизмы формирования композиционных структур диффузионно-твердеющих припоев на основе галлия / В. И. Темных, **В. С. Казаков**, Е. В. Сидоренко // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): тр. Междунар. конф. / науч. ред. К. В. Фролов, О. С. Сироткин, В. С. Боголюбов. – М.: Знание, 2007.

19. Решение о выдачи патента на изобретение РФ. Припой для бесфлюсовой пайки / В. И. Темных, **В. С. Казаков**, Е. Г. Зеленкова; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Красноярский государственный технический университет». – Заявка № 2006145689/02(049922); заявл. 21.12.2006.

Соискатель

Казаков Владимир Сергеевич
Разработка галлиевых паст-припоев
для низкотемпературной пайки медных и титановых сплавов с керамикой
Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук.
Подписано в печать 08.10.2007. Заказ № _____
Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.
Политехнический институт Сибирского федерального университета
660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26