

ВОЗМОЖНОСТЬ СНИЖЕНИЯ РОСТА ИНТЕРМЕТАЛЛИДНОЙ ПРОСЛОЙКИ ПРИ ПАЙКЕ СТАЛИ ПРИПОЯМИ СИСТЕМЫ МЕДЬ–ФОСФОР

А. Н. ПИСАРЕВ, В. Ф. ХОРУНОВ, С. В. МАКСИМОВА, В. Н. ТОВМАЧЕНКО

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Паяные соединения широко применяются при создании конструкций в разных отраслях промышленности. Их эксплуатационные свойства зависят от надежности работы паяных соединений. Одной из причин низких свойств паяных конструкций является образование сплошных непрерывных прослоек хрупких интерметаллидных соединений вдоль границы раздела паяный шов–паяемый металл. В данной работе рассмотрены некоторые закономерности формирования фосфидов железа при пайке стали припоями на основе системы медь–фосфор. На основании литературных данных и термодинамических расчетов предпринята попытка снизить скорость их образования и роста за счет легирования марганцем, титаном, никелем. При взаимодействии паяемого металла с жидким припоем на межфазной границе могут протекать два взаимно противоположных процесса: растворение твердого металла в жидком и диффузия атомов жидкого металла в твердый с образованием химических соединений. Исследование фазового и химического состава зоны взаимодействия показало, что она состоит из твердого раствора на основе меди и фосфидов Fe_2P и FeP , образующихся на границе раздела в виде непрерывной прослойки. Термодинамическая вероятность образования фосфидов подтверждена расчетом изобарно-изотермического потенциала соответствующих реакций. Изучение фазовых равновесий и взаимной растворимости компонентов и соединений разреза Fe_2P-Cu_3P-Ni четверной системы $Fe-Ni-Cu-P$ показало, что никель и его фосфиды, могут образовывать непрерывные твердые растворы как с железом, так и с медью. Подобие кристаллических решеток медного раствора и фосфида железа и их параметров указывают на то, что введение Ni в медно-фосфорный припой при пайке будет способствовать их растворению в паяном шве. Библиогр. 11, рис. 3.

Ключевые слова: пайка, припой медно-фосфорный, растворимость интерметаллидов, термодинамические расчеты, диффузия, фосфиды, рентгенограмма, фаза

Пайка большинства конструкционных материалов и, в частности, сталей медно-фосфорными припоями не обеспечивает достаточно прочного соединения. Однако, учитывая, что сплавы этой системы дешевы и выпускаются отечественной промышленностью в широком ассортименте, для производства представляет интерес проблема создания медно-фосфорного припоя, пригодного для пайки сталей [1, 2].

Основная сложность заключается в том, что эти припои в настоящее время неприменимы для пайки сплавов на основе железа, из которых изготавливается большая часть паяных изделий, ввиду образования на границе шов–паяемый металл сравнительно широких хрупких прослоек фосфида железа [1]. Учитывая, что наличие прослойки интерметаллидов в зоне паяного шва может стать причиной разрушения соединения, мы попытались установить некоторые закономерности формирования фосфидов и возможность снижения их роста при пайке стали припоями системы медь-фосфор.

Для экспериментов было выплавлено 30 сплавов. Исходным материалом для приготовления образцов были порошки с содержанием в масс. долях: Fe (0,9999), Ni (0,9998), Cu (0,9999) и красный фосфор (0,9999). Предварительно получа-

ли фосфиды Fe_2P и Cu_3P , спекая спрессованную шихту в кварцевых ампулах при 1170...1220 К в течение 24 ч. В дальнейшем полученные фосфиды (Fe_2P и Cu_3P) и Ni сплавляли в электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере аргона; состав образцов контролировали взвешиванием (отклонение массы образцов от массы шихты не превышало 2 %). Гомогенизирующий отжиг проводили при 870 К в вакуумированных кварцевых ампулах на протяжении 1000 ч и закаляли. Для изучения фазового состава образцов при комнатной температуре кварцевые ампулы постепенно охлаждали от 870 К до комнатной температуры на протяжении 200 ч.

Рентгеновский фазовый анализ производили путем сравнения с известными рентгенограммами чистых элементов и соединений. Рентгенограммы снимали в цилиндрической камере Дебая ($d = 57,3$ мм) в хромовом излучении с ассиметрической закладкой пленки.

На основе обзора литературы [3, 4] и прямых экспериментов, основанных на исследовании структуры паяных соединений стали, полученных с использованием медно-фосфорных припоев, установлено, что сплошная прослойка интерметаллида в паяном шве образуется в том случае,

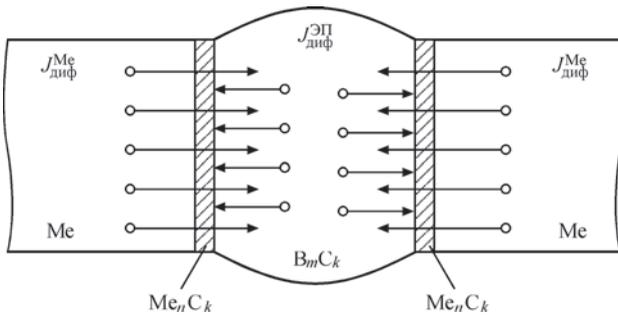


Рис. 1. Схема взаимной диффузии твердого паяемого металла и жидкого припоя при пайке: $J_{диф}^{Me}$ — диффузия твердого паяемого металла в жидкий припой; $J_{диф}^{ЭП}$ — диффузия жидкого припоя в твердый паяемый металл; $B_m C_k$ — паяный шов; $Me_n C_k$ — прослойка интерметаллида

когда растворимость элементов припоя и паяемого металла друг в друге незначительна или полностью отсутствует, а степень их химического сродства — высокая.

При взаимодействии паяемого металла с жидким припоем (после завершения смачивания) на межфазной границе могут протекать два взаимно противоположных процесса: растворение твердого металла в жидком и диффузия атомов жидкого металла в твердый (рис. 1).

Образование интерметаллидной прослойки на границе твердого паяемого металла и жидкого припоя возможно:

- в результате химических реакций между паяемым металлом и жидким припоем при условии, что скорость роста интерметаллида больше скорости его растворения в паяном шве — $V_{рост.} > V_{раст.}$;
- в результате обогащения жидкого припоя атомами паяемого металла по границе контакта.

Как показано в работе [5] рост интерметаллида при контакте твердого, более тугоплавкого металла и жидкого, более легкоплавкого, в первом приближении подчиняется закону:

$$\Delta^2 = C(t - t_0), \quad (1)$$

где C — концентрация; t , t_0 — время.

Из этого следует, что рост интерметаллида возможен или в сторону жидкой фазы, или в сторону твердого металла. Скорость протекания этого процесса определяется либо скоростью перехода атома твердого металла в пограничный слой жидкого, либо скоростью диффузии растворенных атомов из приграничного слоя в паяный шов. Эта зависимость имеет параболический характер, свойственный для термохимических процессов, впервые экспериментально была установлена Г. Тамманом, а затем теоретически получена К. Вагером [3]. Образовавшийся сплошной слой твердого продукта отделяет реагирующие вещества друг от друга, поэтому скорость их диффузионной доставки через толщину слоя интерметаллида ста-

новится основным фактором, определяющим общую скорость реакции [7].

При изучении процесса роста интерметаллида в системе жидкий припой–паяемый металл необходимо учитывать растворимость продуктов реакции. В жидкой фазе, если жидкость не насыщена компонентом твердого паяемого металла, то одновременно с ростом интерметаллида происходит его растворение. Поэтому общее изменение толщины слоя можно определить из разности скоростей растворения и роста.

Скорость растворения слоя интерметаллида описывается уравнением [8]:

$$\frac{dx}{dt_{раст.}} = b \exp(-at); \quad (2)$$

$$a = K(S/V); \quad b = C_s K / \rho_{инт.} \varphi;$$

где K — константа скорости растворения; C_s — концентрация насыщения элементов в интерметаллиде; $\rho_{инт.}$ — плотность; φ — содержание элементов в интерметаллиде; t — время растворения паяемого металла в припой.

В связи с тем, что процесс пайки характеризуется ограниченным объемом жидкого припоя в зазоре, константу скорости растворения можно найти из уравнения Бертоуда [6]:

$$\ln C_s^0 / (C_c^0 - C^0) = K(S/V)t.$$

Это уравнение описывает случай растворения полубесконечного тела, находящегося в контакте с площадью S и объемом V жидкого припоя в паяльном зазоре.

Скорость роста имеет вид:

$$\frac{dx}{dt_{раст.}} = \frac{K_0}{1 + \frac{K_0 x}{K_1}}$$

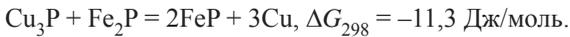
где K_0 — химическая константа диффузии; K_1 — физическая константа диффузии.

В связи с этим одной из задач настоящего исследования было изучение путей торможения роста прослойки интерметаллида за счет введения элементов, способствующих его растворению в паяном шве.

При взаимодействии железа с жидким медно-фосфорным припоем на границе раздела, как правило, образуются слои высших фосфидов, вызывающих охрупчивание паяных соединений.

Исследование фазового и химического состава зоны взаимодействия с помощью рентгеноструктурного анализа показало, что она состоит из фосфидов Fe_2P и FeP (рис. 2), термодинамическая вероятность образования которых подтверждена расчетом изобарно-изотермического потенциала соответствующих реакций [9], при пересчете ко-

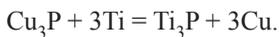
торого на константу равновесия оказалось, что во всех случаях она больше единицы.



Это значит, что при наличии в зоне реакции исходных веществ и при непрерывном отводе продуктов реакции из зоны, образование продуктов реакции в виде фосфидов железа неизбежно. Их микротвердость составляет $HV_{20} 820 \dots 960$ МПа, толщина хрупкой прослойки, в зависимости от режимов пайки и содержания фосфора в припое, может достигать 40 мкм.

Из диаграммы состояния системы Fe–Cu–P, построенной по результатам термических и микроструктурных исследований, следует, что при содержании 2,5 мас. % соединения Fe_2P образование смешанных кристаллов (растворов) не наблюдалось, т.к. даже два сплава с 1 мас. % Fe_2P и 1 мас. % Cu_3P остались двухфазными после двухчасового отжига ниже эвтектической температуры (рис. 3). Для обеспечения смачивания припоем на основе Cu–P и одновременного исключения возможности образования фосфидов железа на границе сплавления следует подобрать такой легирующий элемент, который способствовал бы взаимному растворению между Fe_2P и Cu_3P ; между Fe и Cu. В связи с этим рассмотрено влияние легирующих элементов Me (где Me–Zn, Mn, Cd, Bi, Pb, Al, Ni, Sn, Ti, In) на фазовый состав квазитройной системы Cu_3P – Fe_2P –Me.

Термодинамическая оценка показала возможность реакции фосфида меди с титаном при введении титана в сплав Cu–P:



Образовавшийся фосфид титана Ti_3P , обладающая гексагональной решеткой, подобной фосфиду

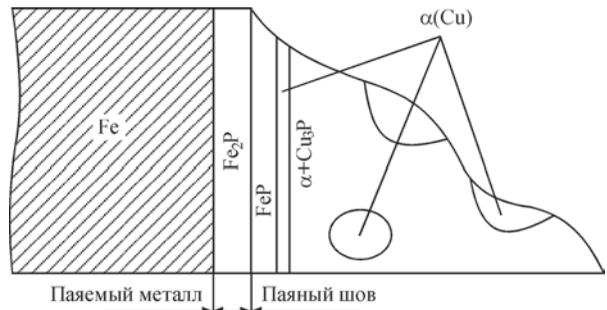
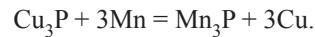


Рис. 2. Схема образования интерметаллидов при пайке железа медно-фосфорным припоем

меди Cu_3P , способен образовывать твердый раствор $(\text{Cu}, \text{Ti})_3\text{P}$. Данный твердый раствор при пайке препятствует взаимодействию железа с фосфором и исключает образование прослойки Fe_2P .

С увеличением содержания титана до 0,9 ат. долей на рентгенограмме наблюдались линии меди. Это свидетельствует о процессе восстановления Cu_3P до металлической меди с образованием фосфидов титана.

При введении марганца в сплав Cu–7 % P термодинамически вероятно образование фосфида марганца Mn_3P по реакции:



По литературным данным [8] при содержании 0,25 мол. % Mn сплав образует тройную фазу с гексагональной решеткой, подобной Fe_2P . Состав фазы не установлен, но, в то же время, фосфор в этих соединениях находится в связанном состоянии и исключает переход его при пайке в соединение с железом с образованием интерметаллида.

Образцы квазитройной системы Cu_3P – Fe_2P –Mn, содержат фазы, которые присутствуют на квазибинарных разрезах — Fe_2P –Mn и Cu_3P –Mn, ограничивающих эту систему.

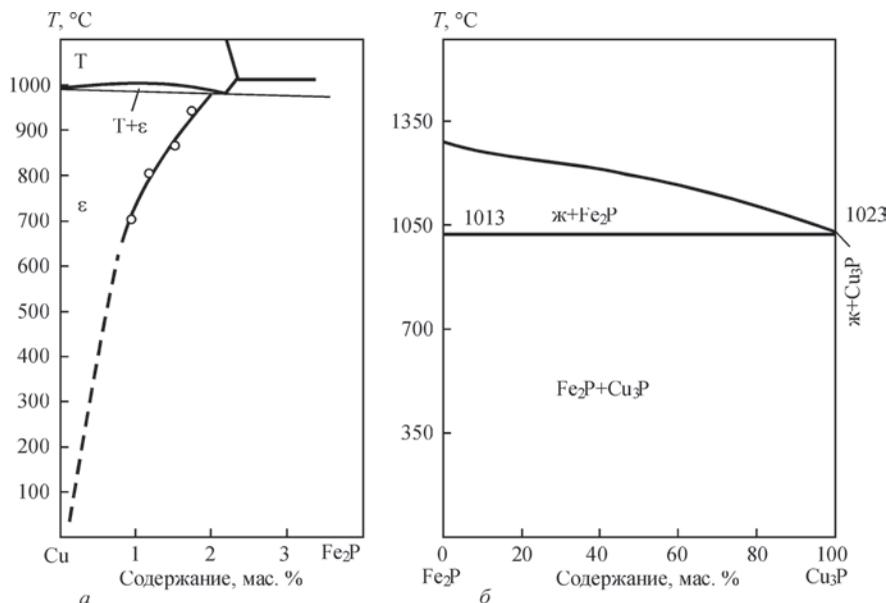


Рис. 3. Квазибинарный разрез Fe_2P –Cu (а) и Fe_2P – Cu_3P (б) системы Fe–Cu–P [8]

Никель и его фосфиды могут образовывать непрерывные твердые растворы как с железом, так и с медью [10]. Подобие кристаллических решеток медного раствора и фосфида железа и их параметров указывают на то, что введение Ni в медно-фосфорный припой при пайке будет способствовать их растворению в паяном шве.

Поэтому, согласно правилу Курнакова [11], твердый раствор между соединениями лучше по свойствам, чем свойства отдельных соединений.

В четверной системе Fe–Ni–Cu–P на разрезе Fe_2P – Cu_3P –Ni нами исследовано 30 сплавов в широком интервале концентраций.

Кроме ранее указанных фаз НРТР (непрерывный ряд твердых растворов) (Cu, Ni), (Fe, Ni)₃P, (Fe, Ni)₂P, FeP) нами обнаружена новая фаза (А), полученная в наиболее чистом виде при составе $(Fe_2P)_{0,6}(Cu_3P)_{0,2}Ni_{0,2}$, то есть — $Fe_{1,2}Ni_{0,2}Cu_{0,6}P_{0,8}$. Фаза А находится в равновесии с НРТР (Cu, Ni) и (Fe, Ni)₃P, ее рентгенограмма подобна рентгенограмме фосфида Co_2P , обладающего структурой типа анти-PbCl₂.

Так как в образце, содержащем фазу А, содержание фосфора меньше, чем в фосфидах со структурой анти-PbCl₂, мы изготовили дополнительно 15 образцов состава (Fe, Ni, Cu)₂P с разным соотношением атомов металлов и примыкающий к ним образец $Fe_4Cu_2P_3$. Изготовление последнего было необходимым для доказательства того, что А-фаза является четырехкомпонентным соединением, а не тройным фосфидом системы Fe–Cu–P. Фазовый анализ всех дополнительных образцов подтвердил, что фаза А является четверным фосфидом переменного состава $Fe_{1,3-1,6}Ni_{0,2}Cu_{0,5-0,2}P$, образующимся лишь после отжига при 870 К.

Образование четверного соединения (Fe, Ni, Cu)₂P со структурой типа анти-PbCl₂, свидетельствует о том, что морфотропный переход структурных типов анти-PbCl₂ связан с изменением электронной концентрации.

Проведенный анализ показывает, что введение в медно-фосфорный припой Mn, Ti или Ni улучшает качество паяного шва при пайке сплавов на основе железа. В квазитройной системе Cu_3P – Fe_2P –Ni обнаружен фосфид $Fe_{1,3-1,6}Ni_{0,2}Cu_{0,5-0,2}P$, образующийся после отжига и обладающий ромбической структурой типа анти-PbCl₂.

С термодинамической точки зрения процесс пайки следует вести при наименьшем перегреве и минимальном времени контакта с паемым металлом. Температура пайки должна быть более низкой, а скорость нагрева при выходе на рабочую температуру пайки наибольшей.

1. Mr. Owe Märs, Martin Strojczek, Ulrika Perrson. Erosion control of stainless steel brazing alloys // Proceedings from the 5th International Brazing and Soldering Conference, April 22–25, 2012, Las Vegas, Nevada, USA. – P. 169–173.
2. Лашко Н. Ф. Контактные и металлургические процессы при пайке / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко. – М.: Металлургия, 1977. 192 с.
3. Strength of brazed joints and metallurgical testing of Cu–4Sn–6P and Cu–40Zn–1Sn–0,3Si Silver-free filler metals / Matthew J. Duffey, Jacob T. Marchal, Matthew R. Loney et al. // International Brazing and Soldering Conference, Long Beach, USA, April 19–22, 2015, CD.
4. Microstructure and fracture morphology of Mo/CuCr18–Ni18 brazing joint with Ni–Cr–P filler metal / Li Yajiang, Wang Juan, Liu Kun, Zheng Deshuang // International Brazing and Soldering Conference, Long Beach, USA, April 19–22, 2015, CD.
5. Никитин В. И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые / В. И. Никитин. – М. Атомиздат, 1967. – 441 с.
6. Дыбков В. И. Твердофазная химическая кинетика и реактивная диффузия / В. И. Дыбков. – Киев: НАН Украины, 2002. – 135 с.
7. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов / В. Ф. Шатинский, О. М. Збожняя и др. – Киев: Наук. думка, 1976. – 203 с.
8. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник; под ред. О. А. Банных. – М.: Металлургия, 1986. – 439 с.
9. JANAF. Thermochemical Tables/ 3-th ed. / M. W. Chase [et. al.] Thermal Group. Dow Chemical U.S.A., Midland, Michigan., – 1980. – P. 1856.
10. Матюшенко Н. Н. Кристаллические структуры двойных соединений: справочник / Н. Н. Матюшенко. – М.: Металлургия, 1969. – 303 с.
11. Металлиды и взаимодействие между ними / И. И. Корнилов. – М.: Наука, 1964. – 179 с.

Поступила в редакцию 02.02.2016

Компания Ярдвэй Групп, КНР приглашает на работу трех инженеров-сварщиков

Требования к кандидатам:

- ◆ степень бакалавра или выше по специальностям: сварка, машиностроение, электротехника и родственные специальности;
 - ◆ мужчины, возраст 25–49 лет;
- ◆ базовое знание разговорного английского языка;
- ◆ интерес к китайской культуре, желание работать в КНР и других странах мира.

Сферы деятельности

Послепродажное обслуживание сварочного оборудования на предприятиях клиентов.
Модернизация существующего и разработка нового сварочного оборудования.

Приветствуется опыт работы в иностранных компаниях.

E-mail: masha@kiwayzh.com.

Tel: +8613809235810 (Kyiv time from 9:00-17:00). <http://www.yardwaygroup.com/>