



РАСЧЕТНАЯ МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПАЯНЫХ ШВОВ

Е. А. ДЕНИСЕВИЧ, канд. техн. наук (НТУУ «Киевский политехнический институт»)

Приведена расчетная методика определения условия стойкости плоского фронта кристаллизации паяных швов на меди М1 самофлюсующим припоем на основе легкоплавкого сплава системы Sn–Pb–Bi и поверхностно-активных веществ в качестве флюсующих компонентов паяльной композиции. Кристаллизация является конечным этапом образования паяного шва и от условий ее протекания зависят эксплуатационные характеристики паяного соединения. Изучение процесса кристаллизации паяных швов расчетными методами открывает возможности для прогнозирования технологических параметров пайки изделий. Характеристики, получаемые в результате расчета, позволяют регулировать технологические условия пайки для повышения эксплуатационных характеристик паяных соединений.

Ключевые слова: пайка, медь, кристаллизация, плоский фронт, расчетная методика

Специфика процесса пайки такова, что кристаллизация паяных швов протекает с большой скоростью от поверхности паяемого металла, контактирующей с расплавом припоя, и является неравновесной. Неравновесные условия кристаллизации связаны с малым объемом расплава припоя в зазоре и особой геометрией прослойки расплава затвердевающего припоя, которая имеет небольшую толщину и заключена между твердыми поверхностями. В процессе кристаллизации паяных соединений происходит направленный отвод тепла в направлении паяемого металла, незначительный перегрев расплава припоя в зоне соединения, так как температура пайки близка к температуре начала затвердевания припоя.

Приведенные в работе расчеты условия стойкости плоского фронта кристаллизации низкотемпературного припоя системы Pb–Sn–Bi для электромонтажной пайки электротехнических изделий основаны на фундаментальных работах [1, 2], в которых качественно и количественно описаны процессы затвердевания жидкой фазы в зависимости от ее состава и условий затвердевания.

Постановка задачи и теоретические обобщения. Расчет параметров кристаллизации тройного сплава состава 22 % Pb–25 % Sn–53 % Bi начинают с анализа диаграммы состояния системы Pb–Sn–Bi, необходимые для расчетов характеристики определяют из справочных материалов (таблица, рис. 1).

Многокомпонентные сплавы, как и двухкомпонентные, могут образовывать плоский фронт кристаллизации, если градиент температуры на фронте кристаллизации достаточно большой, а скорость роста кристаллов мала. Для этих сплавов могут быть применены как критерии концентрационного переохлаждения, так и теория стойкости

Исходные данные для расчета параметров кристаллизации сплава системы Pb–Sn–Bi

| Параметр | Значения |
|---|----------|
| Концентрация компонента в припое $C_{пр}$, мас. %/ат. %: | |
| свинец | 22/27 |
| олово | 35/35 |
| висмут | 53/38 |
| Концентрация компонента в тройной эвтектике C_3 , мас. %/ат. %: | |
| олово | 32/32 |
| свинец | 16/22 |
| висмут | 52/46 |
| Концентрация компонента в двойной эвтектике, мас. %/ат. %: | |
| свинец в эвтектике Sn–Bi | 42/57 |
| олово в эвтектике Pb–Bi | 56/56 |
| Температура плавления $T_{пл}$, °C: | |
| свинца | 327,3 |
| олова | 231,9 |
| висмута | 271,0 |
| Температура ликвидуса припоя $T_{л}^{Pb-Sn-Bi}$ | 120,0 |
| Температура плавления эвтектики T_3 , °C | |
| Pb–Sn–Bi | 96,0 |
| Pb–Bi | 123,0 |
| Sn–Bi | 137,0 |
| Pb–Sn | 183,3 |
| Теплота кристаллизации ΔH , кДж/моль | |
| свинца | -4,772 |
| олова | -7,07 |
| висмута | -10,9 |

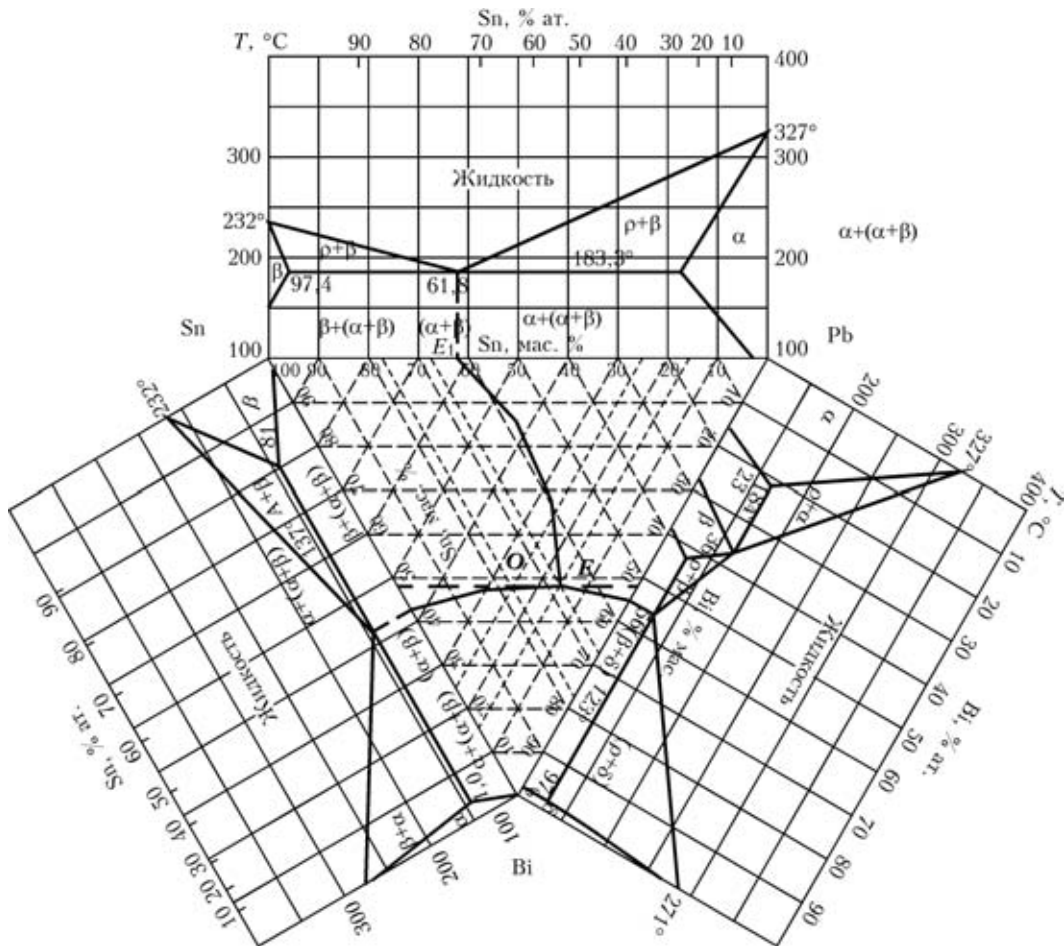


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы Pb–Sn–Bi: точка *O* соответствует составу припоя: Pb = 22 мас. % (27 ат. %); Sn = 25 мас. % (35 ат. %); Bi = 53 мас. % (38 ат. %); $T_{пл} = 120\text{ }^\circ\text{C}$; точка *E* — состав тройной эвтектики в системе Pb–Sn–Bi: $C_3^\Delta = 16\text{ \% Sn}$ (22 ат. % Sn); $C_3^\Delta = 32\text{ \% Pb}$ (32 ат. % Pb); $C_3^\Delta = 52\text{ \% Bi}$ (46 ат. % Bi); $T_{пл} = 96\text{ }^\circ\text{C}$

фронта кристаллизации, как это сделано в работе [3] для трехкомпонентных сплавов.

При описании кристаллизации припоя состава 22 % Pb–25 % Sn–53 % Bi условие стойкости плоского фронта кристаллизации состоит в том, что градиент фактической температуры на поверхности раздела твердой и жидкой фаз, определяемый технологическими факторами, может быть равным или большим, чем градиент температуры ликвидуса в трехкомпонентной системе. Тройной сплав состава 22 % Pb–25 % Sn–53 % Bi в процессе кристаллизации может иметь одно-, двух- и трехфазную структуру.

Изотермическое сечение диаграммы состояния системы Pb–Sn–Bi при $T_{пл} = 96\text{ }^\circ\text{C}$ приведено на рис. 2.

Сплав состава 22 % Pb – 25 % Sn – 53 % Bi (точка *O*) начинает затвердевать с образованием α -фазы — твердого раствора на основе олова. Обогащенная висмутом межкристаллитная жидкость перемещается по мере затвердевания приблизительно радиально соответственно «оловянному» углу диаграммы, направляясь по линии кристаллизации. Когда она пересекает линию двойной эвтектики, при достижении точки O_1 , на линии

E_2E начинается кристаллизация и рост двойной эвтектики Sn–Bi ($\alpha + \beta$); состав жидкой фазы изменяется по кривой E_2E вдоль линии двухфазного равновесия к точке *E* — точке образования тройной эвтектики при температуре 96 °C. При этой температуре оставшаяся жидкая фаза затвердевает с образованием тройной эвтектики.

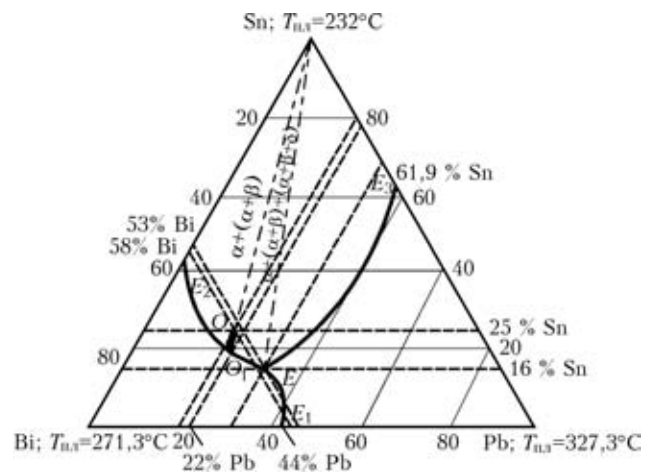


Рис. 2. Изотермическое сечение ($T_{пл} = 96\text{ }^\circ\text{C}$) диаграммы состояния системы Pb–Sn–Bi



Состав жидкой фазы в точке E , точке образования тройной эвтектики, такой, мас. %: $Pb = 32, Sn = 16, Bi = 52$. В этой точке при постоянной температуре заканчивается кристаллизация. Сплав, который отвечает эвтектическому составу, наиболее легкоплавкий, температура начала и конца кристаллизации этого сплава $T_3 = 96$ °С. Тройная эвтектика $\alpha + \beta + \delta$ состоит из трех твердых растворов; двойная эвтектика состоит из двух твердых растворов $\alpha + \beta$. В процессе кристаллизации межкристаллитная жидкость чаще всего обогащается растворенным веществом до тех пор, пока ее состав не достигнет минимума на поверхности ликвидуса, например состава тройной эвтектики. В общем случае сначала образуется одна фаза и по мере ее роста состав расплава и температура изменяются, определяя тем самым путь кристаллизации на поверхности ликвидуса, т. е. линию изменения химического состава жидкой фазы на диаграмме состояния. Когда эта линия достигнет линии двойной эвтектики, начнется образование второй фазы. Путь кристаллизации совпадает с линией двойной эвтектики до точки тройной эвтектики.

Результаты расчетов. Как и для двухкомпонентных сплавов, условие стойкости плоского фронта кристаллизации в системе $Pb-Sn-Bi$ состоит в том, что градиент фактической температуры на поверхности распределения твердой и жидкой фаз может быть равным или большим градиента температуры ликвидуса в тройной системе.

Критерий концентрационного переохлаждения, который определяет стойкость плоского фронта кристаллизации, рассчитывается для начала процесса кристаллизации и для условий эвтектической кристаллизации.

В начале кристаллизации критерий концентрационного переохлаждения $G_{ж}/V$ определяется при допущении равновесных условий на фронте кристаллизации:

$$\frac{G_{ж}}{V} \geq \frac{m_{л}^{Pb} C_{0 Pb} (1 - K_{Pb})}{K_{Pb} D^{Pb-Bi}} - \frac{m_{л}^{Sn} C_{0 Sn} (1 - K_{Sn})}{K_{Sn} D^{Sn-Bi}},$$

где $G_{ж}$ — градиент температуры в расплаве на фронте кристаллизации; V — скорость роста кристаллов; D^{Pb-Bi} , D^{Sn-Bi} — коэффициенты диффузии растворенных в расплаве элементов; K_{Pb} , K_{Sn} — равновесные коэффициенты распределения растворенных элементов свинца и олова, определяемые как для двухкомпонентных сплавов; $C_{0 Pb}$, $C_{0 Sn}$ — исходная концентрация растворенных компонентов свинца и олова в расплаве припоя; $m_{л}^{Pb}$, $m_{л}^{Sn}$ — наклон линии ликвидуса, определяемый из двойной диаграммы состояния.

При кристаллизации трехфазных сплавов состав жидкости на фронте приблизительно равен

эвтектическому (C_3^{Pb} и C_3^{Sn}). Поэтому условия стойкости плоского фронта кристаллизации можно получить из предыдущего уравнения, если заменить состав жидкости на фронте кристаллизации эвтектическим составом:

$$\frac{G_{ж}}{V} \geq \frac{m_{л}^{Pb} (C_3^{Pb} - C_3^{Pb})}{D^{Pb-Bi}} - \frac{m_{л}^{Sn} (C_3^{Sn} - C_3^{Sn})}{D^{Sn-Bi}},$$

где C_3^{Pb} , C_3^{Sn} — содержание компонентов в тройной эвтектике.

Некоторые трудности при расчетах связаны с наличием на диаграмме состояния поверхности ликвидуса, а не линии ликвидуса и возможностью диффузионного взаимодействия растворенных компонентов. Использование критерия концентрационного переохлаждения в этом случае более сложно, так как для определения коэффициентов распределения по диаграмме состояния необходимо использовать коноды, а они определены только для небольшого числа систем. Однако, если поверхности ликвидуса и солидуса — плоскости, связанные конодами, коэффициенты распределения K_{Pb} и K_{Sn} , а также наклоны поверхности ликвидуса $m_{л}^{Pb}$ и $m_{л}^{Sn}$ постоянны и могут быть определены из соответствующих двойных диаграмм состояния.

Расчет параметров кристаллизации следует начинать с определения коэффициентов диффузии растворенных компонентов для систем $Pb-Bi$, $Pb-Sn$ и $Sn-Bi$ по формуле [3, 4] :

$$D_{ж} = D_0 \exp(-Q/RT).$$

Определим коэффициенты диффузии в системах $Pb-Bi$, $Pb-Sn$ и $Sn-Bi$:

$$D^{Pb-Bi} = 1,83 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-18,4}{8,314 \cdot 373}\right) = 1,829 \cdot 10^{-5} \text{ (см}^2/\text{с)},$$

$$D^{Pb-Sn} = 2,79 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-8}{8,314 \cdot 373}\right) = 2,962 \cdot 10^{-5} \text{ (см}^2/\text{с)},$$

$$D^{Sn-Bi} = 2,61 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-10,3}{8,314 \cdot 373}\right) = 2,601 \cdot 10^{-5} \text{ (см}^2/\text{с)}.$$

Экспериментальные данные, приведенные в работе [3], свидетельствуют о некотором взаимодействии компонентов: важными могут оказаться перекрестные коэффициенты диффузии D^{Pb-Sn} и D^{Sn-Pb} ; возможно также, что коэффициенты распределения, обусловленные направлением конод, зависят от состава расплава.

Наклон поверхности ликвидуса определяется по формуле



$$m_{л} = \Delta T / C_{ж \max}$$

$$m_{л}^{Pb} = \frac{T_{э}^{Pb-Bi} - T_{пл}^{Pb}}{C_{э}^{Pb}} = \frac{123 - 327}{44} = -4,63 \text{ } ^\circ\text{C/ат. \%},$$

$$m_{л}^{Sn} = \frac{T_{э}^{Bi-Sn} - T_{пл}^{Sn}}{C_{э}^{Sn}} = \frac{137 - 231,9}{57} = -1,66 \text{ } ^\circ\text{C/ат. \%},$$

$$m_{л}^{Bi} = \frac{T_{э}^{Pb-Bi} - T_{пл}^{Bi}}{C_{э}^{Vi}} = \frac{123 - 271}{44} = -3,36 \text{ } ^\circ\text{C/ат. \%}.$$

Скорость роста кристаллов твердеющей фазы при равновесной кристаллизации можно определить по формуле из работы [3]:

$$-V = \frac{\Delta H^{Bi}}{4T_{пл}^{Bi}} \text{ (см/с)}, \quad -V = \frac{10,9}{4 \cdot 271,3} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}.$$

Равновесный коэффициент распределения растворенного компонента на фронте кристаллизации:

$$K_{Pb} = 1 - \frac{m_{л} \Delta H^{Pb}}{VT_{пл}^{Pb^2}} = 1 - \frac{(-4,53)(-4,772)}{(327^2)1 \cdot 10^{-2}} = 1 - 0,02 = 0,98,$$

$$K_{Sn} = 1 - \frac{m_{л}^{Sn} \Delta H^{Sn}}{VT_{пл}^{Sn^2}} = 1 - \frac{(-1,66)(-7,07)}{(232^2)1 \cdot 10^{-2}} = 1 - 0,02 = 0,98.$$

Критерий концентрационного переохлаждения на начальной стадии кристаллизации

$$\frac{C_{ж}}{V} \geq \frac{m_{л}^{Pb} C_{0Pb} (1 - K_{Pb})}{K_{Pb} D^{Pb-Bi}} - \frac{m_{л}^{Sn} C_{0Sn} (1 - K_{Sn})}{K_{Sn} D^{Sn-Bi}} = \frac{-4,63 \cdot 27 \cdot (1 - 0,98)}{0,98 \cdot 1,83 \cdot 10^{-5}} - \frac{-1,66 \cdot 35 \cdot (1 - 0,98)}{0,98 \cdot 2,6^5} = 1,84 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/см}^2.$$

Сплавы, составы которых близки к тройной эвтектике, легко могут образовывать плоский фронт кристаллизации, если ограничения, которые создаются кинетикой фронта, малы

$$\frac{G_{ж}}{V} \geq \frac{m_{э}^{Pb} (C_{э}^{Pb} - C_{э}^{Pb})}{D^{Pb-Bi}} - \frac{m_{л}^{Sn} (C_{э}^{Sn} - C_{0Sn})}{D^{Sn-Bi}} = \frac{(-4,63)(32 - 27)}{1,829 \cdot 10^{-5}} - \frac{(1,66)(22 - 35)}{2,601 \cdot 10^{-5}} = 4,39 \cdot 10^5 \text{ } ^\circ\text{C/см}^2.$$

Состав жидкой фазы при условии равновесия на границе раздела твердой и жидкой фаз определяется положением поверхности ликвидуса на ди-

аграмме состояния. Концентрация компонента-растворителя в расплаве определяется в начале кристаллизации, т. е. при охлаждении от $T = 120 \text{ } ^\circ\text{C}$:

$$C_{ж}^{120} = \frac{1}{m_{л}^{Bi}} (T_{пл}^{120} - T_{пл}^{Bi}) = \frac{1}{-3,36} (120 - 271) = 44,94 \text{ ат. \% Bi}.$$

Концентрация компонента-растворителя при эвтектической реакции увеличивается:

$$C_{ж}^{96} = \frac{1}{m_{л}^{Bi}} (T_{э}^{96} - T_{пл}^{Bi}) = \frac{1}{-3,36} (96 - 271) = 52,08 \text{ ат. \% Bi}.$$

Средний состав твердой фазы зависит от отношения $G_{ж}/V$, соответственно концентрация компонентов в твердой фазе:

$$C_m^{Sn} = C_{э} + \frac{D^{Sn-Bi} C_{ж}}{m_{л}^{Sn} V} = 22 + \frac{2,6 \cdot 10^{-5} \cdot 1,84 \cdot 10^5}{(-1,66)} = 22 - 2,88 = 19,12 \text{ ат. \% Sn},$$

$$C_m^{Sn} = C_{э} + \frac{D^{Sn-Bi} C_{ж}}{m_{л}^{Sn} V} = 22 + \frac{2,6 \cdot 10^{-5} \cdot 4,35 \cdot 10^5}{(-1,66)} = 22 - 6,80 = 15,2 \text{ ат. \% Sn},$$

$$C_m^{Pb} = C_{э} + \frac{D^{Pb-Bi} C_{ж}}{m_{л}^{Pb} V} = 32 + \frac{1,83 \cdot 10^{-5} \cdot 4,35 \cdot 10^5}{(-4,36)} = 32 - 1,72 = 30,28 \text{ ат. \% Pb}.$$

По мере протекания процесса кристаллизации содержание растворенного компонента в твердой фазе постепенно повышается до значения $(C_{т}/C_0) = 1$, что отвечает равновесному распределению растворенного компонента.

Рассмотренный тип кристаллизации приводит к образованию кристаллов почти однородного состава по всей ширине соединения (по экспериментальным данным автора), кроме начальных и конечных переходных участков. Начальный переходный участок образуется в тот период, когда содержание растворенного компонента в пограничном слое еще не достигло максимального значения, которое отвечает постоянному (стационарному) режиму (рис. 3, а).

Конечный участок кристаллизации паяного шва, т. е. середина шва (рис. 3, б) значительно меньше начального, поскольку она возникает в результате быстрого затвердевания последней порции расплава, сильно обогащенной растворенным компонентом. Таким образом, ширина этого участка определяется характеристическим расстоянием (размером) пограничного слоя или отношением коэффициента диффузии к скорости роста

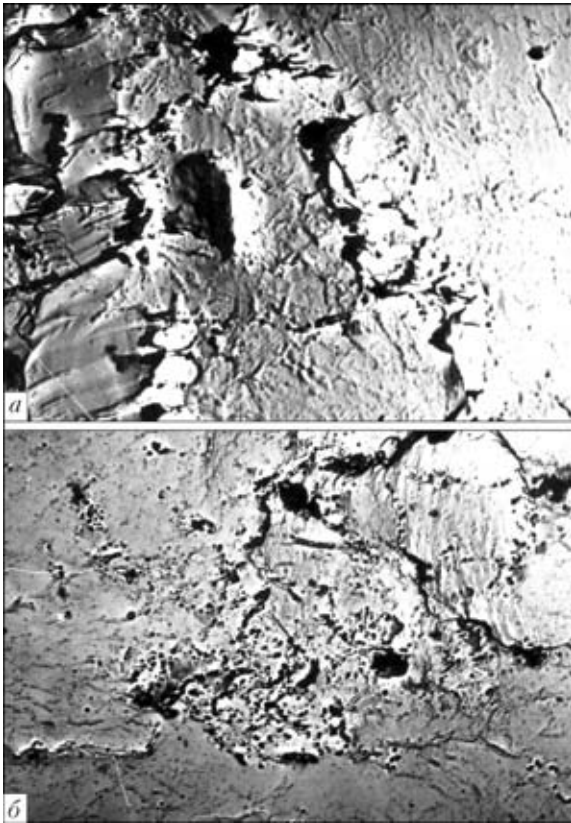


Рис. 3. Микроструктура (×8400) паяного шва, угольная реплика: *a* — начальный участок; *b* — середина

кристалла $D_{ж}/V$. Содержание растворенного компонента на конечном участке постепенно увеличивается от C к C_3 при затвердении, причем при концентрациях, больших C_{max} , паяный шов является двухфазным.

Окончательная микроструктура сплава состоит из трех фаз: α , β , δ . α -Фаза составляет основную массу в микроструктуре, причем около 20 % этой фазы представляют собой первичные кристаллы, другая часть затвердевает в составе эвтектик (рис. 4).

При отношении $G_{ж}/V$, которое недостаточно большое для сохранения стойкости плоского фронта, ячейки или дендриты одной или двух фаз прорастают от фронта в жидкость.

Solidification is the final stage of formation of a braze weld and the conditions of its running determine the brazed joint performance. The paper gives the calculation procedure for determination of the conditions of producing a flat front of braze weld solidification on M1 copper, using a self-fluxing brazing filler metal based on a low-melting alloy of SnPbBi system and surfactants as fluxing components of the brazing composition.

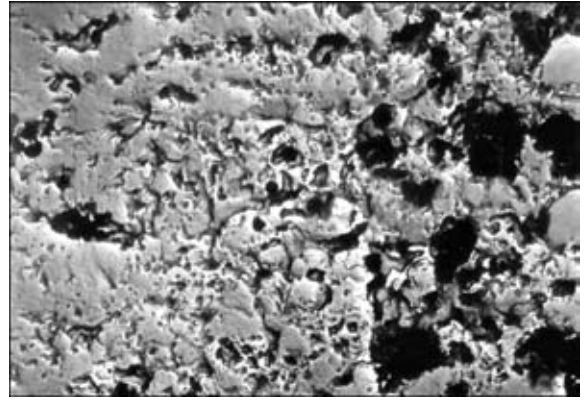


Рис. 4. Микроструктура паяного шва (×6400), угольная реплика

Металлографические исследования микроструктуры сплава системы Pb–Sn–Bi, выполненные автором, показали, что при довольно больших значениях $G_{ж}/V$ также для сплавов, которые существенным образом отличаются от эвтектических, были получены структуры, подобные эвтектическим. Такое явление выявлено для всех сплавов, за исключением близких к эвтектическим; для таких сплавов уже малые значения $G_{ж}/V$ обеспечивают стойкость плоского фронта кристаллизации.

Выводы

1. Определение условия устойчивости плоского фронта кристаллизации паяных швов расчетными методами. Характеристики, получаемые в результате расчета, позволяют регулировать технологические условия пайки для повышения эксплуатационных характеристик паяных соединений.

2. Металлографический анализ паяных швов подтверждает соответствие результатов расчета характеру распределения образующихся в паяных швах структур.

1. Гуляев А. П. *Металловедение*. — 4-е изд. — М.: Оборонгиз, 1963. — 460 с.
2. Флемингс М. *Процессы затвердевания* / Пер. с англ. — М.: Мир, 1977. — 424 с.
3. Хансен М., Андерко К. *Структуры бинарных сплавов*. — М.: Металлургиздат, 1962. — 1488 с.
4. Ларииков Л. Н., Исайчев В. И. *Диффузия в металлах и сплавах: Справ.* — Киев: Наук. думка, 1987. — 509 с.

Поступила в редакцию 25.05.2006