

ІНФОРМАЦІЙНО-КОМП'ЮТЕРНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.791.3:669.018(045)

ББК 2 844-060.15 - К 663,230.541-18

В.П. Бабак, С.В. Ленков, Т.І. Лавренова,
Д.А. Огар, С.Ф. ФілоненкоДІАГНОСТИКА ВПЛИВУ ЛЕГУЮЧИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ДОМІШОК
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИПОЮ

Розглянуто процеси міжзернового руйнування, голкоутворення, корозії покриття на основі олова, сполук олово-свинець та олово-вісмут, сплаву 22, а також впливу на них домішок. Наведено результати досліджень гальванічних покриттів олово, олово-вісмут на латунні та залізні основи з дифузійним бар'єрним шаром міді або нікелю товщиною до 1 мкм, покриття, одержаних методом гарячого лудіння міді з підшаром свинцю або нікелю припоєм ПОС-61 і сплавом 22.

У виробництві радіоелектронної апаратури для одержання паяних з'єднань широкого застосування набули сплави легкоплавких металів, наприклад, сполука олово Sn – свинець Pb, а також захисні покриття виводів електрорадіоелементів (ЕРЕ) на їхній основі. Однак реальний стан технології низькотемпературної пайки дотепер не забезпечує їх необхідної якості та надійності. Брак через незадовільну спайність виводів елементної бази радіоелектронної апаратури і доріжок друкованих плат інколи досягає 25–40 %. Це призводить до того, що в реальних умовах виробництва радіоелектронної апаратури операцію автоматизованого або ручного паяння в деяких випадках проводять до п'яти разів. Аналогічна ситуація спостерігається при паянні друкованих плат радіоелектронної апаратури спецпризначення. Крім того, через незадовільну спайність виводів ЕРЕ у виробництві безпосередньо перед паянням друкованих плат у більшості випадків проводять операцію попереднього лудіння виводів. При цьому звичайно використовують високоактивні флюси, що призводить до відмов апаратури насамперед через корозійне руйнування паяних з'єднань (рис. 1) і зниження опору ізоляції друкованих плат на два – три порядки. У ваннах попереднього лудіння виводів припої звичайно цілком не відновлюються місяцями, а іноді і роками, і тільки накопичуються. Тому вони є джерелом додаткових дефектоутворюючих домішок – корозійних залишків флюсів, елементів розчинених покриттів і основ виводів тощо.

Основними недоліками сплавів і покриттів на основі олова є схильність до голкоутворення, алотропні перетворення олова, твердометалева крихкість, що виявляється у прискореному зародженні та у рості тріщин на границях зерен [1].

Причини виникнення твердометалевої крихкості ще остаточно не з'ясовані, а дані законних досліджень з цього питання також обмежені і вкрай суперечливі [2; 3]. Механізм процесу голкоутворення олова пов'язаний з виникненням внутрішніх напружень стиску, які з'являються при наявності в ньому різних домішок. Наприклад, у роботі [2] визначено характер впливу на створення ниткоподібних кристалів олова домішок кисню і різних блискоутворювачів, що використовуються в процесі гальванічного осадження покриттів.

У процесі досліджень було встановлено, що основними причинами незадовільної спайності виводів є голкоутворення і міжзернове руйнування покриттів як на етапі їх нанесення при гарячому лудінні та гальванічному осадженні, так і в процесі збереження ЕРЕ. Покриття виводів ЕРЕ з голкоподібною структурою не піддаються паянню і лудінню навіть при вико-

ристанні самих високоактивних флюсів і відновлювачів. Якісне паяння можливе лише у разі їх повного усунення, наприклад, при розчиненні в процесі багаторазового лудіння.

Структура і хімічний склад паяних з'єднань та захисних покриттів досліджувалися методами ОЖЕ-електронної спектроскопії, растрової електронної мікроскопії у сполученні з енергодисперсійним рентгенівським мікроаналізом. Пошаровий елементний склад захисних покриттів олово-вісмут визначався на шліфах, а також після хімічного та іонного травлення.

З метою запобігання процесів голкоутворення під час одержання гальванічних покриттів на основі олова вводять домішок вісмуту кількістю від 0,3 до 3,8 %. Дослідження гальванічних покриттів олово-вісмут показали, що в поверхневому шарі покриття товщиною 1,5 – 3 мкм склад вісмуту значно нижче за норми, що рекомендуються (тобто 0,04–0,4 %), а в деяких зразках вісмут практично відсутній. Такі покриття схильні до голкоутворення (рис. 2). Наявність у системі олово-вісмут від 0,4 до 4 % Ві призводить до міжзернового руйнування структури покриття внаслідок сегрегації вісмуту по границях зерен. Це підтверджується результатами ОЖЕ-спектрального і рентгенівського мікроаналізу міжкристалітних зон (рис.3).

Процес міжзернового руйнування покриттів відбувається вже при терміні зберігання виробів від двох місяців до року.

Пошаровий кількісний аналіз покриттів показав нерівномірний розподіл вісмуту по товщині покриття (рис. 4).

Склад вісмуту на границі розділу основа – покриття значно перевищує його склад на поверхні і норми. У результаті досліджень олов'яно-вісмуткових покриттів зі складом вісмуту від 4 до 10 % встановлено, що крім міжзернового руйнування відбувається ще і виділення надлишкової фази вісмуту у вигляді окремих частинок (рис.5), що кородують у вологому середовищі.

В процесі корозії утворюються гідроксид вісмуту і станіт-іони, які, вступаючи в реакцію між собою у вологому середовищі, перетворюються відповідно у станіт-іони та металевий вісмут у вигляді чорного осаду, що само по собі знижує спайність олов'яно-вісмуткових покриттів:

Крім того, встановлено, що склад вісмуту в межах норм не перешкоджає процесам голкоутворення. Наприклад, у зразках з терміном зберігання два–три місяці після хімічного видалення товщиною покриття приблизно 3–5 мкм виявлені окремі ділянки з товщиною приблизно 50 мкм, хоча концентрація вісмуту в них складає від 1,5 до 3 %. Негативний вплив вісмуту на міжзернове руйнування у всьому діапазоні концентрацій Ві (від 0,3 до 10 %) викликає сумнів у доцільності його застосування як легуючої домішки.

Дослідження покриттів на основі олова, що одержані методами гальванічного або хімічного осадження на латунну або мідну основу з підшаром міді, а також гарячого лудіння міді сплавом 22 (домішки Ni, Pb, Sb, Cu, P долею від 1 до 1,9 %, а інше Sn) з підшаром свинцю або нікелю, показали, що процеси голкоутворення і міжкристалітної корозії викликають саме домішки міді і цинку, які попадають у захисне покриття з основи чи з підшару в результаті дифузії. Кількісний рентгенівський мікроаналіз показав, що переважний вплив на процеси голкоутворення належить цинку (в зазначених покриттях цинк складає від 0,5 до 7 %), а мідь викликає міжзернове руйнування покриттів. На рис. 6 зображена голкоподібна структура покриття, а на рис. 7 – область руйнування поверхні.

Мінімальна концентрація цинку, що призводить до голкоутворення, складає 0,5 %, а склад цинку в гальванічному покритті при зберіганні виробу терміном один рік може досягати 7 %. Однак попадання домішок цинку в олов'яні покриття не обмежується лише його дифузиею з латунної основи. Велику частину олов'яних покриттів наносять методом гарячого лудіння міді з дифузійним бар'єрним шаром нікелю (1–5 мкм) сплавом 22 з використанням високоактивних цинкомістких флюсів (наприклад, такого складу: $ZnCl_2$ – 150 г/л, NH_4Cl – 5 г/л), вибір яких обумовлений низьким коефіцієнтом розтікання олова по нікелю. Крім небажаного забруднення покриттів

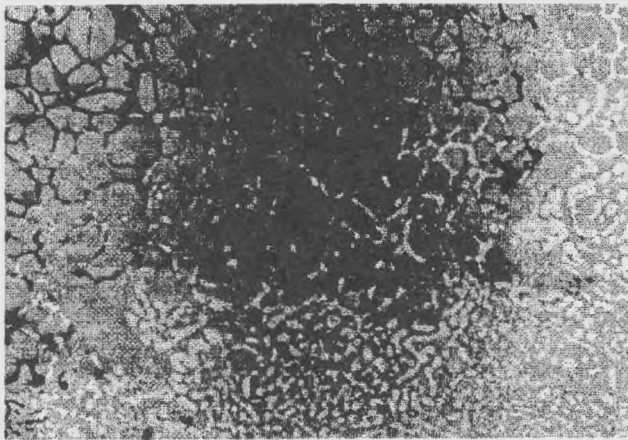


Рис. 1. Корозійне руйнування паяних з'єднань (збільшення 1000^x)

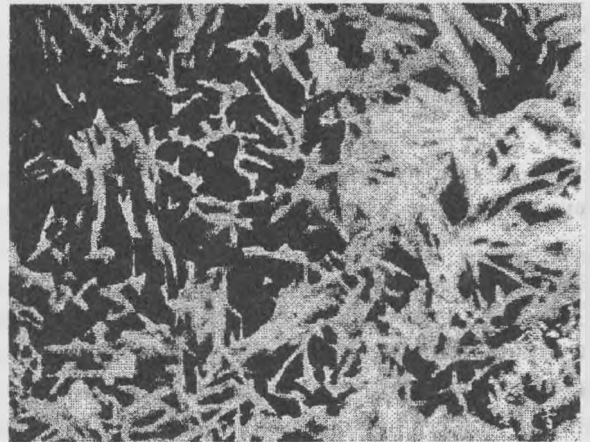
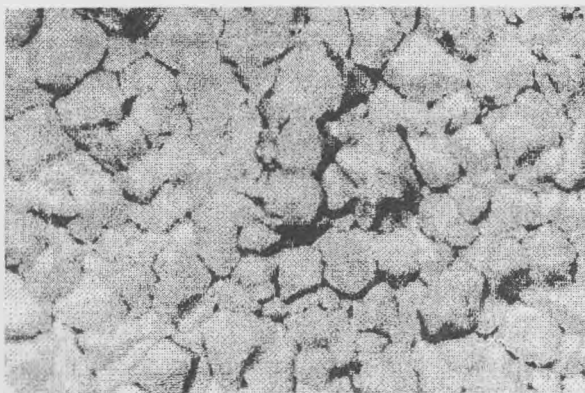
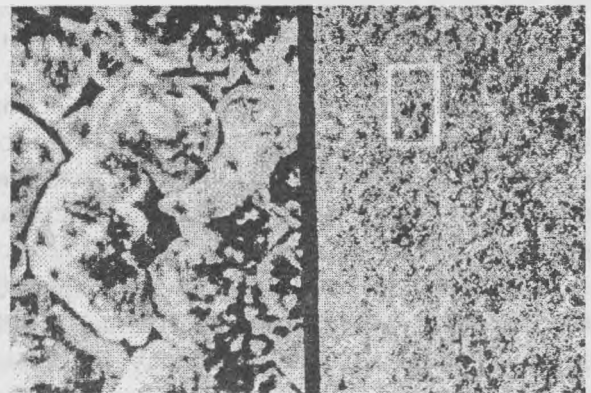


Рис. 2. Голкоподібна структура олов'яно-вісмутного покриття (збільшення 1000^x)



a



б

Рис. 3. Міжзернове руйнування структури олов'яно-вісмутного покриття: *a* – масова частка Ві 2,5% (збільшення 1500^x); *б* – масова частка Ві 3,5% (збільшення зліва 1500^x, справа 400^x)

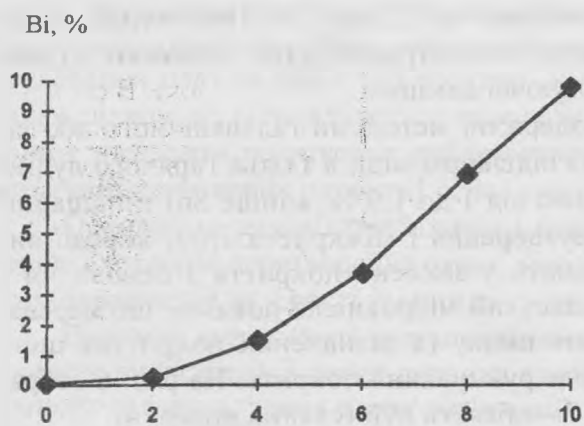


Рис. 4. Розподіл вісмуту по товщині *d* олов'яно-вісмутного покриття

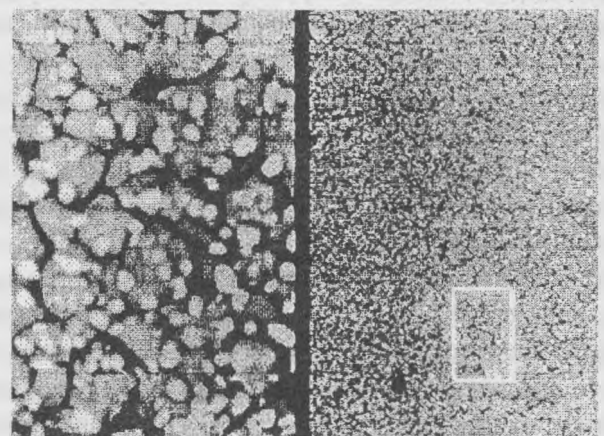


Рис. 5. Міжзернове руйнування структури покриття (білі плями) – виділення вісмуту на поверхні покриття, збільшення зліва 1000^x, справа 200^x)

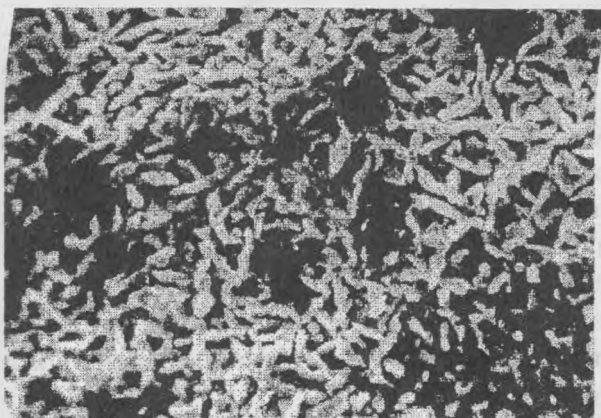


Рис. 6. Голкоподібна структура олов'яних покриттів, що містять домішку цинку (збільшення 1000^x)

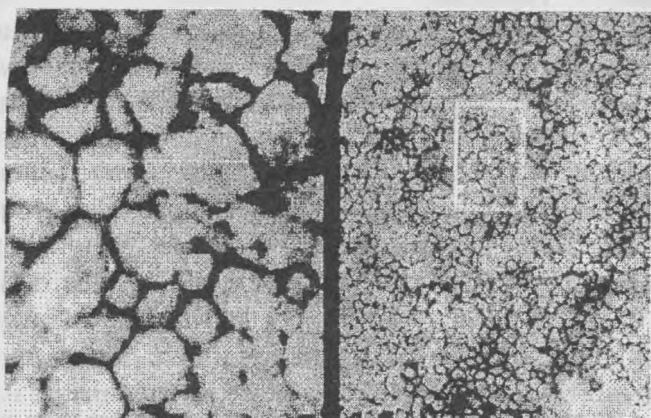


Рис. 7. Мікроструктура олов'яного покриття з підвищеним складом міді 2,5% (збільшення зліва 1000^x, справа 200^x)

цинком, що флюсують, сполуки на основі хлористого цинку при температурі лудіння (280 ± 5)°C викликають сильне роз'ятрування бар'єрного шару нікелю (рис. 8). Це підсилює його розчинення в розплав припою і послаблює захисні властивості зразка блокуванню дифузії міді.

Крім того, незадовільна спайність нікелю обумовлює малу товщину олов'яних покриттів (5–6 мкм), що зменшує терміни зберігання елементів і призводить до швидкого дифузійного насичення покриттів елементами основи. Встановлено, що для покриттів, які одержані методом гарячого лудіння сплавом 22, характерна наявність вогнищ міжзернового руйнування структури (рис. 9) безпосередньо після їх виготовлення.

ОЖЕ-спектральний і рентгенівський мікроаналіз у міжкристалітних зонах показав, що тенденція руйнування покриттів відбувається внаслідок сегрегації по границях зерен домішок хлористих з'єднань. До аналогічних результатів призводить наявність в олов'яних покриттях з'єднань вуглецю, джерелом яких є шар вуглецю, що захищає розплав припою від окиснювання (при гарячому лудінні), а також особливості технологічного процесу виготовлення ЕРЕ (маркування, лакування).

Міжзернове руйнування покриттів на основі олова відбувається при складі міді в покритті більш ніж 2 % незалежно від наявності в них цинку. Концентрація міді в гальванічних олов'яних покриттях товщиною 10–12 мкм з бар'єрним шаром міді і без нього досягає критичних значень вже при терміні зберігання виробів у нормальних кліматичних умовах до одного року. В олов'яних покриттях, що одержані методом гарячого лудіння, концентрація міді досягає 1,5 % безпосередньо



Рис. 8. Роз'ятрування дифузійного бар'єрного шару нікелю товщиною 1 мкм під впливом флюсу (збільшення 10 000^x)

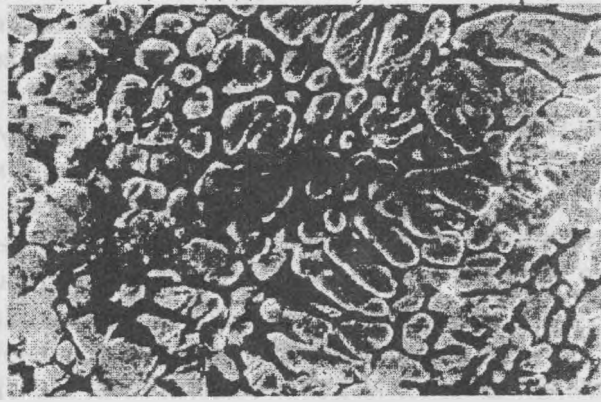


Рис. 9. Міжзернове руйнування структури покриття (сплав 22, збільшення 600^x)

після їх нанесення і 3,5 % – після виготовлення ЕРЕ. Процеси дифузії значно підсилюються на етапах технологічних процесів виготовлення елементів. Наприклад, при виготовленні МЛТ-резисторів покриття виводів піддаються різним температурним впливам: високочастотному оплавленню, приварці ковпачків, лакуванню і маркуванню з подальшим висушуванням емалей тощо. Підшар нікелю товщиною 1–5 мкм істотно впливає на дифузію міді в покритті, однак блокує дифузію цинку в зразках з латунною основою.

Слід зазначити відсутність процесів міжкристалітного руйнування покриття сплавом 22 з підшаром свинцю на мідній основі. При використанні бар'єрного шару свинцю концентрація міді в покритті не перевищує 0,3 % навіть після чотирьох років зберігання ЕРЕ. Крім того, застосування свинцю як дифузійного бар'єрного шару дозволяє проводити лудіння без використання високоактивних цинко- та хлористомістких флюсів, тому що коефіцієнт розтікання олова по свинцю набагато вище, ніж по нікелю.

Для олов'яно-свинцевих покриттів зі складом свинцю 20 – 40 % на латуні або міді міжкристалітне руйнування не відбувається при тривалому зберіганні ЕРЕ в умовах підвищеної вологості повітря (навіть при складі кисню в покритті до 12 %).

Одержані результати показують, що проблема забезпечення якості та надійності паяних з'єднань, зокрема радіоелектронної апаратури, стосується як оптимізації технологічних процесів пайки, так і контролю з'єднань після їх виготовлення, в процесі зберігання та експлуатації.

Відомо, що в основі формування структури паяних з'єднань лежать фізико-хімічні процеси взаємодії розплавленого припою з основним матеріалом [4]. При цьому необхідні механічні та фізико-хімічні властивості паяних з'єднань забезпечуються підбором складу припою, основних та допоміжних матеріалів (домішок), термічних режимів пайки, підготовки поверхні та інших параметрів. Неоптимальність даних параметрів суттєво впливає на неоднорідність та дефектність структури шва (зона кристалізації припою, дифузійна зона між припоєм та основним матеріалом), її видозмінення, виникнення низькотемпературних фазових перетворень, виділення вторинних фаз, утворення крихкості матеріалу, утворення тріщин [5].

Аналіз інформації про кінетику протікання процесу кристалізації може бути використаний не тільки для оптимізації технологічних процесів пайки, а й при розробці ефективних методів оперативного контролю якості паяних з'єднань. Одним з таких методів є метод акустичної емісії.

Акустична емісія – це випромінювання матеріалом пружних хвиль, які виникають при локальній динамічній перебудові його структури [6]. Більшість досліджень в галузі застосування акустичної емісії присвячено питанням руйнування матеріалів, що пов'язано з необхідністю розробки методів раннього виявлення зародження та розвитку напружень та тріщин в матеріалах. Можливість фіксації тріщин, які розвиваються, оцінка їх безпеки для виробу описані в роботах [7; 8]. У той же час акустична емісія спостерігається під час протікання різних фізико-хімічних процесів, зокрема процесів плавлення та кристалізації металів та сплавів [9; 10].

Дослідження процесів кристалізації чистих металів та їхніх сплавів (Sn, Pb, Sn – Pb, галію Ga, індію In, сплаву In – Bi та ін.) показує, що утворення кристалічної структури супроводжується випромінюванням акустичної емісії. При цьому акустична емісія реєструється на початкових стадіях формування зародків кристалізації з наступним збільшенням та поступовим зниженням інтенсивності випромінювання у міру переохолодження розплаву. На рис. 10 наведено залежності зміни параметрів акустичного випромінювання від температури та температурна крива охолодження сплаву In–Bi (66 – 34 %). Пік інтенсивності 9141 сигналу (рис. 10, а) не співпадає з піком усередненої амплітуди (енергії) випромінювання (рис. 10, б) та має зсув по діаграмі охолодження. Це відноситься і до інших досліджених матеріалів з відповідними характерними температурами. Так, для Pb пік інтенсивності сигналів спостерігається при температурі $T=327\text{ }^{\circ}\text{C}$, для Sn – при $T=208\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для сплаву Sn – Pb (50–50) % – при $T=185\text{ }^{\circ}\text{C}$. При існуванні низькотемпературних фазових переходів, які призводять до

Аналіз акустичної емісії показує, що при збільшенні швидкості охолодження спостерігається різке збільшення інтенсивності випромінювання на стадії кристалізації, а на стадії охолодження твердого тіла – збільшення сигналів від розвитку тріщин. На рис. 12, б наведено фрагмент реєстрації акустичної емісії при охолодженні Sn. Фрактографічний аналіз зразка Sn після охолодження показав, що в його перерезі та на поверхні спостерігаються мікро- та макротріщини.

Випробування зразка, який було зроблено з одержаного зливка Sn, на триточковий згин показує існування тріщин, що розвиваються при незначному навантаженні.

Отже, використання методу акустичної емісії дозволяє отримувати інформацію про кінетику розвитку процесів формування структури металів та сплавів з рідкого стану.

Список літератури

1. *Защитные высокотемпературные покрытия* /Под ред. М.А. Пиховского.– М.: Химия, 1972.– С. 122.
2. *Vace E.J.* Influence of metallic additions on the corrosion characteristics of soft tinlead solders // *Just. met.*–1984 – Vol.73 – P. 323–332.
3. *Balluffi R.W.* Causes and effects of tin contamination // *Acta met.*– 1985.– Vol. 29.– P. 493–513.
4. Долгов Ю.С., Сидохин Ю.Ф. Вопросы формирования паяного шва.–М.: Машиностроение, 1973.–136 с.
5. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов.–М.: Металлургия, 1977 – 328 с.
6. ГОСТ 27655–88. Акустическая эмиссия. Термины, определения и обозначения. – Введ.01.01.88.
7. Бабак В.П., Филоненко С.Ф. Вплив порогу обмеження на критеріальну оцінку виділення сигналів акустичної емісії від тріщин // *Вісн. ЖІПІ.*–1998.–№ 7.–С.31–39.
8. Бабак В.П., Филоненко С.Ф. Математические модели оценки и прогнозирования состояния изделий методом акустической эмиссии // *Радиоэлектроника и информатика* –2000 – № 2.–С.62–68.
9. Магницкая Л.Г., Несмашный Е.В. Использование метода АЭ для исследования процесса образования межкристаллитных трещин в отливках высокопрочных сталей // *Дефектоскопия.* – 1979 – №12.– С.42–45.
10. Бакулин А.В. Акустическая эмиссия при физико-химических процессах // *Акустическая эмиссия материалов и конструкций: 1-я Всесоюз. конф.*– Ростов н/Д, 1989.–Ч. 2.–С.36–41.

Стаття надійшла до редакції 10.04.01.

УДК 534.22.232

ББК 0565 - 082.905.1 в 739.8

Т.Ю. Шкварницька

ДІАГНОСТИКА ЕЛАСТИЧНИХ ТРУБОПРОВІДІВ ЗА ОСОБЛИВОСТЯМИ ЇХ ВНУТРІШНЬОГО ЗВУКОВОГО ПОЛЯ

Подано математичний апарат для визначення тиску звукового поля в середині гумового трубопроводу. Виконано розрахунок звукового тиску в середині трубопроводу для конкретних умов. Наведено порівняння розрахункових даних з експериментальними. Розглянуто результати дослідження впливу дефекту на характеристики внутрішнього звукового поля трубопроводу. Показано, що частотна залежність звукового тиску має резонансний характер, зміна звукового тиску на резонансних частотах може бути використана для діагностики технічного стану авіатрубопроводів.

Акустичні методи діагностики набувають все більшого застосування в авіаційній техніці. Для аналізу якості авіаційних трубопроводів цими методами можуть бути використані особливості їх внутрішнього звукового поля.