

УДК 546.56-121+546.6.018.4+669.68

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ^{1,2}, А. М. РАБЕНОК², М. Д. ЛИМОРОВА³,
Е. Р. КОРОСТЕЛОВА³, С. Г. МЕЛЬНИКОВА³

СИНТЕЗ ПОРОШКОВОГО ЛЕГКОПЛАВКОГО СПЛАВА ОЛОВО–СЕРЕБРО–МЕДЬ В ВОДНОМ И СПИРТОВОМ ПИРОФОСФАТНЫХ РАСТВОРАХ

¹НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь³УО «Минский государственный областной лицей», Минск, Беларусь

Разработан метод получения тройного сплава (ат. %) Sn (92,2–95,4) – Ag (4,8–7,3) – Cu (0,3–1,2), близкого по составу к эвтектике, с использованием совместного контактного восстановления Ag(I) и Cu(II) в водном (с pH 9) и спиртовом пирофосфатных растворах порошком олова. Выявлено, что состав сплава мало зависит от условий проведения синтеза из-за наличия SnO₂ на поверхности олова. Предложен способ улучшения эксплуатационных характеристик (способности к пайке) порошкового сплава Sn–Ag–Cu путем использования активного флюса – ацетилсалициловой кислоты, обеспечивающей удаление оксидов олова. Переплавленный с флюсом сплав характеризуется близкой к олову смачиваемостью поверхности меди и меди с покрытием Ni–P, что свидетельствует о возможности его применения в пайке изделий различного назначения.

Method of obtaining Sn (92.2–95.4, at. %) – Ag (4.8–7.3) – Cu (0.3–1.2) ternary alloy, close in composition to the eutectic, using simultaneous contact displacement of Ag(I) and Cu(II) with tin powder in aqueous (pH 9) and alcohol pyrophosphate solutions is proposed. It is revealed that the composition of the alloy depends little on the synthesis conditions due to the presence of SnO₂ on the tin surface. A method to improve the soldering ability of Sn–Ag–Cu alloy powder by using the active flux such as acetylsalicylic acid was proposed for tin oxides removal. After the remelting Sn–Ag–Cu alloy with the flux this powdery solder can wet copper and copper coating with Ni–P underlayer not worse than tin. This indicates the perspective to use the powdery alloy obtained for soldering.

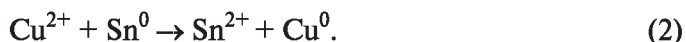
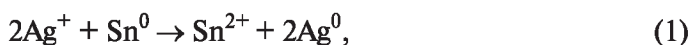
Ключевые слова: тройной сплав; олово; медь; серебро; контактное вытеснение; водный и спиртовой растворы.

Keywords: ternary alloy; tin; copper; silver; contact displacement; aqueous and alcohol solutions.

Сплавы олова с содержанием меди <1 ат. % применяют в микросборке изделий электронной техники в качестве припоев [1, 2]. Сплавы олова с медью и/или серебром эвтектического состава (ат. %) Sn (95,2) – Ag (3,6) – Cu (1,2) имеют температуру плавления от 217 до 221 °С, устойчивы к термоциклированию в широком диапазоне температур от –175 до +160 °С и, благодаря своим свойствам, с успехом заменяют свинецсодержащие припои, полный отказ от использования которых реализован в странах ЕС и Японии [1–3].

Легкоплавкие сплавы олова с медью и/или серебром получают либо в виде покрытий, электрохимически осажденных на изделия с барьерным слоем из никеля, Ni–P или Ni–B, либо в форме «заготовок» (проволоки, фольги и др.), расплавляя в требуемых количествах высокочистые олово, серебро и медь, либо в виде порошков, которые получают диспергированием, или расплава требуемого состава, или трех металлов отдельно при соблюдении нужного соотношения.

Известны способы получения порошков бинарных сплавов олово–медь, олово–серебро в водных и неводных растворах путем восстановления Sn(II), Cu(II), Ag(I) борогидридом натрия, а также методом контактного вытеснения [4–6]. Сведения о получении тройных сплавов методом контактного вытеснения в литературе отсутствуют. Вместе с тем имеется принципиальная возможность совместного восстановления ионов меди и серебра более электроотрицательным металлом – порошком олова при одновременном протекании двух реакций:



Осуществление такого процесса весьма привлекательно, поскольку это простой, дешевый способ получения тройного порошкового сплава, позволяющий регулировать соотношение олова, меди и серебра варьированием длительности процесса контактного вытеснения и концентрацией ионов металлов в растворе [4]. Тем не менее имеется ряд проблем. Так, известно, что процессы контактного вытеснения, как в водных, так и в неводных растворах, вне зависимости от природы восстанавливаемого металла сопровождаются рядом побочных реакций. В частности, это может быть окисление Sn⁰ до Sn(II, IV) растворенным кислородом, гидролиз соединений олова, растворение металла подложки с образованием комплексных соединений и выделением водорода [4].

Наличие оксидов в порошке, применяемом для пайки, приводит к повышению температуры плавления порошка, некачественной пайке: припой плохо растекается, в паяном шве появляются трещины и его прочность уменьшается. Улучшить качество соединения можно, применяя активные флюсы, которые обеспечивают удаление оксидов с поверхности металла при его подготовке к пайке [9]. Один из вариантов использования активного флюса – рас-

плавление порошка припоя в присутствии веществ, активно взаимодействующих с оксидами на поверхности металла (салициловой, лимонной, фосфорной кислот и т. д.) [10].

Для предотвращения или замедления гидролиза выбирают либо сильно-кислые водные растворы, либо вводят в растворы лиганды для связывания ионов олова в прочные комплексные соединения, либо используют неводные растворители [4].

Цель данной работы – определение условий получения тройного легкоплавкого порошкового сплава олово–серебро–медь, близкого по составу к эвтектике, с использованием совместного контактного вытеснения меди(II) и серебра(I) порошком олова, выяснение факторов, влияющих на соотношение металлов в сплаве, морфологию получаемого порошка и его способность к пайке.

Для достижения цели сравнивали процессы получения порошков Sn–Ag–Cu в водном и спиртовом пирофосфатных растворах, сопоставляли состав порошков в зависимости от условий синтеза, определяли факторы, влияющие на способность к использованию порошков в качестве припоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сплава олово–серебро–медь использовали пирофосфатный водный раствор, близкий по составу к описанному в справочнике [8], содержащий соли меди(II) и серебра(I) в концентрациях на два порядка меньших, чем это необходимо для электрохимического осаждения покрытий из медь-серебряного сплава. Состав раствора включал, моль/дм³: AgNO₃ – 0,0055, CuSO₄ · 5H₂O – 0,0016, K₄P₂O₇ – 0,125, NH₃ · H₂O (30 %) – 0,2 см³, pH 9. Низкие концентрации Ag(I) и Cu(II) (0,0016–0,0055 моль/дм³) необходимы для контроля состава трехкомпонентного сплава при небольшой длительности обработки в растворе оловянного порошка (марка ПОЭ, содержание олова – 99,9 масс. %). Для приготовления неводного раствора в качестве растворителя использовали этиловый спирт (спирт этиловый ректифицированный марки «Экстра», первый сорт, 96,0 масс. %). Состав спиртового раствора включал, моль/дм³: AgNO₃ – 0,0006, CuSO₄ · 5H₂O – 0,0002, K₄P₂O₇ – 0,125, NH₃ · H₂O (30 %) – 0,2 см³.

Контактное вытеснение Cu(II) и Ag(I) оловом (реакции 2, 3) в водном и неводном растворах проводили добавлением навески порошка олова к аликвоте раствора (25 см³) при соотношении мольных долей Sn : Ag : Cu = 105 : 3,4 : 1. Эксперимент с водным раствором проводили как на воздухе, так и в условиях деаэрирования аргоном: до внесения оловянного порошка раствор деаэрировали в течение 20 мин и продолжали его деаэрирование при проведении эксперимента. Длительность обработки порошков во всех указанных растворах составляла от 2 до 15 мин. Порошок после обработки в растворе отфильтровывали, промывали спиртом и сушили на воздухе.

Размеры частиц порошка и морфологию поверхности частиц изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO-1420, элементный анализ проводили с помощью приставки Rontec Edwin к LEO-1420. Термическое поведение сплава Cu–Sn–Ag изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используя синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449 C (скорость нагрева 10 К/мин).

Полученные разными способами порошки запрессовывали в виде таблеток диаметром 1,0 см и высотой 0,3–1,0 см с помощью гидравлического преса ТУ12001. Запрессовывание было необходимо для уплотнения порошка.

Для испытания способности порошков к пайке применяли метод растекания капли припоя по поверхности, подлежащей сборке. Для этого таблетки делили на гранулы [9]. В качестве поверхности под пайку использовали: а) медную фольгу, б) медную фольгу с покрытием никель–фосфор толщиной не менее 4 мкм, полученным химическим осаждением из гипофосфитно-ацетатного раствора с рН 5. Выбор меди и Ni–P под пайку обусловлен тем, что именно такие покрытия используют в изделиях электронной техники. Перед проведением эксперимента подложки выдерживали в течение минуты в 5 % растворе HCl для удаления оксидов, высушивали фильтровальной бумагой и размещали на поверхность электрической плитки, разогретой до температуры 240 °С. Температуру нагрева плитки определяли с помощью инфракрасного термометра UNI-T UT300S. Разогрев плитки до температуры, превышающей температуру плавления сплава на 10–15 °С, рекомендован в [9]. На поверхность подложки, разогретой на плитке, размещали заранее взвешенную гранулу синтезированного сплава или чистого олова (для сравнения). Расплавление гранулы и растекание расплава по поверхности подложки происходило в течение одной–двух секунд. Подложку с расплавом припоя охлаждали и образовавшееся на ее поверхности после растекания припоя «пятно» вырезали с помощью ножниц. Затем размещали на поверхности печатной бумаги и использовали как трафарет для получения «пятна» на бумаге. Бумажное «пятно» взвешивали на аналитических весах с точностью до 10^{-4} г. Сопоставляли вес полученных бумажных «пятен» для оценки площади растекания припоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке оловянного порошка во всех изученных растворах (водном и спиртовом, деаэрированном и недеаэрированном) его цвет не меняется независимо от длительности пребывания порошка в растворе. По результатам элементного анализа порошков (табл. 1) содержание металлов в них практически не зависит от того, в каком растворе, водном или спиртовом, аэрированном или деаэрированном, проводится процесс контактного вытеснения ионов серебра(I) и меди(II). Порошки содержат 92,2–95,4 ат. % олова, 4,4–7,3 ат. % серебра и 0,3–1,2 ат. % меди. Элементный состав порошков не ме-

няется (в пределах ошибки эксперимента) с увеличением длительности процесса от 2 до 15 мин. Данный факт свидетельствует, что осаждение серебра и меди на частицах олова прекращается уже после двух минут обработки порошка в растворе.

Таблица 1

Элементный состав порошков олово–серебро–медь (ат. %)

Длительность выдерживания порошка в растворе, мин	Состав порошка		
	Sn	Ag	Cu
Порошки, полученные в водном растворе			
2	94,2 ± 0,9	5,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1
5	94,2 ± 0,9	5,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1
7	94,1 ± 0,9	5,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1
10	94,2 ± 0,8	5,0 ± 0,1	0,8 ± 0,1
15	94,0 ± 0,9	4,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Порошки, полученные в водном деаэрированном растворе			
8	92,2 ± 1,0	7,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1
15	95,4 ± 1,0	4,2 ± 0,2	0,4 ± 0,1
19	93,6 ± 0,9	5,5 ± 0,1	0,9 ± 0,2
Порошки, полученные в спиртовом растворе			
15	93,8 ± 0,9	5,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1

Прекращение процесса контактного вытеснения с учетом его электрохимического механизма, по всей видимости, обусловлено резким сокращением площади микроанодов. Как показывают результаты СЭМ-исследования (рис. 1), продукт реакции представляет собой разрозненные частицы на поверхности зерен олова, а не сплошную пленку. Следовательно, имеются проблемы с зародышеобразованием и изначально значительная часть поверхности исходных зерен порошка олова пассивна.

Причина пассивного состояния может заключаться в том, что поверхность частиц олова покрыта слоем оксидов SnO, SnO₂, причем оксид олова(IV) доминирует [6]. В процессе обработки оловянного порошка в пирофосфатных водном или спиртовом растворах, вероятно, оксид олова(II) растворяется с образованием комплексного иона Sn(P₂O₇)₂⁶⁻ [11], освобождая доступ к неокисленной поверхности олова, в результате чего протекают реакции (1) и (2).

Остающийся на поверхности частиц олова слой SnO₂ препятствует процессу контактного вытеснения. Этот процесс прекращается на начальной стадии, длящейся около 2 мин, поэтому состав сплава не зависит от состава раствора и длительности обработки порошка в растворе.

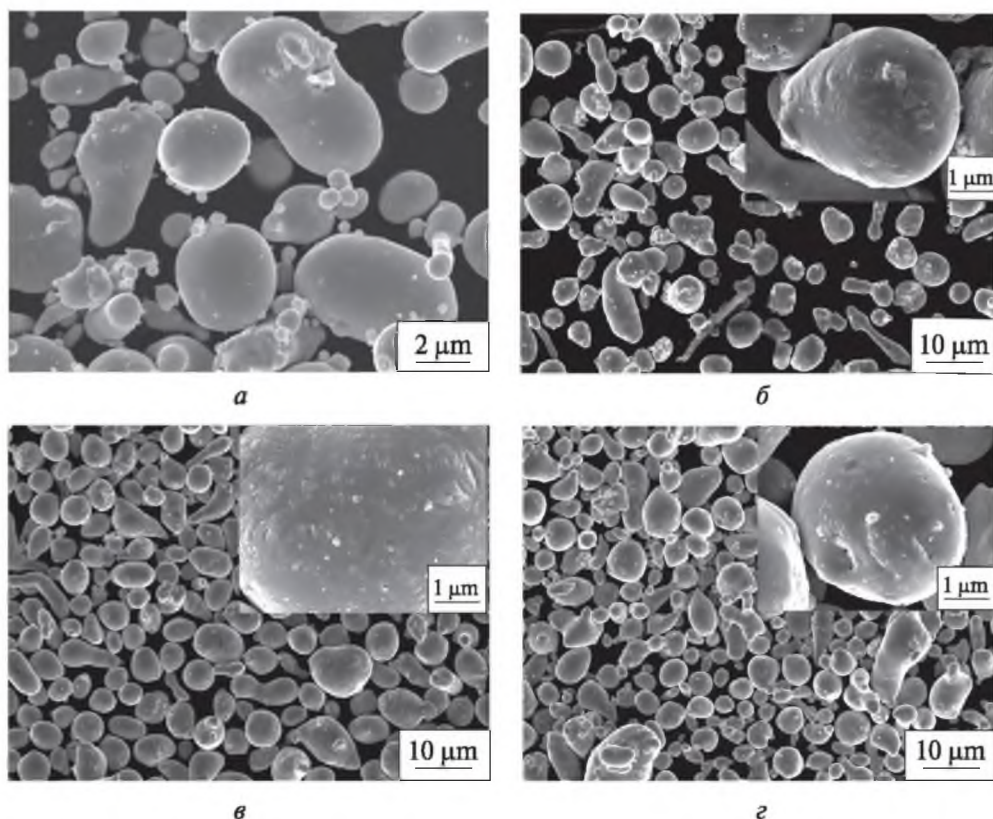


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии:

- а* – исходного порошка олова;
- б* – порошка олова, обработанного 2 мин в водном растворе;
- в* – порошка олова, обработанного 15 мин в водном деаэрированном растворе;
- г* – порошка олова, обработанного 15 мин в спиртовом растворе

Судя по данным СЭМ, зерна порошка олова имеют округлую или овальную форму, гладкую поверхность, размеры в пределах 1–15 мкм (см. рис. 1). После пребывания в растворах контактного вытеснения форма и размеры зерен остаются прежними, но изменяется морфология их поверхности.

Поверхность становится микрошероховатой, пористой. На ней появляются не соприкасающиеся друг с другом контрастные частицы продуктов контактного восстановления размером от 0,05 до 0,25 мкм. При большей длительности пребывания в растворе концентрация этих частиц и степень шероховатости поверхности становится выше. Однако изменения морфологии поверхности зерен олова происходят лишь в тонком приповерхностном слое, что объясняет малое содержание серебра и меди в порошке и отсутствие влияния на содержание состава раствора и длительности процесса контактного вытеснения.

Данные СЭМ-исследования подтверждают предположение о причинах заторможенности процесса формирования и роста зародышей восстанавливаемых серебра и меди, обусловленных пассивным состоянием поверхности олова, по-видимому, из-за наличия слоя диоксида олова.

Термический анализ полученных порошков методом ДСК проводили в среде аргона для исключения окисления металлов. Представленные на рис. 2 ДСК-кривые для двух порошков состава (ат. %) Sn (94,2) – Ag (5,5) – Cu (0,3) и Sn (95,4) – Ag (4,2) – Cu (0,4), полученных в недеаэрированном и деаэрированном пирофосфатных водных растворах имеют эндотермический пик, появляющийся в результате плавления порошка. Его начало соответствует температурам 225,6 и 227,0 °С, что ниже температуры плавления олова (231 °С), а максимумы пиков приходятся на 235,0 и 231,2 °С соответственно.

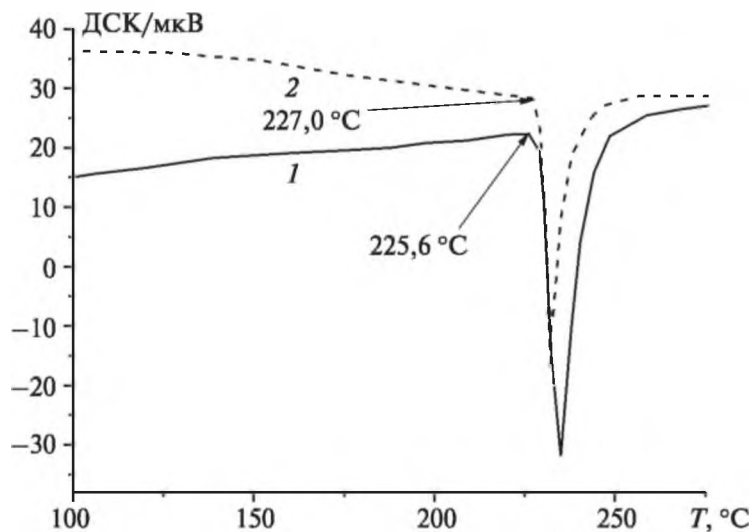


Рис. 2. Термограммы сплавов Sn–Ag–Cu, полученных при обработке оловянного порошка:

- 1 – в пирофосфатном растворе без деаэрирования в течение 2 мин;
2 – в пирофосфатном деаэрированном растворе в течение 15 мин

Сдвиг начала температуры плавления в область меньших, чем у олова, значений свидетельствует об образовании сплава (по крайней мере, на поверхности зерен олова), близкого по составу к эвтектике, имеющей температуру плавления 217–221 °С.

Полностью расплавить порошки в гранулах, подготовленных для пайки, не удалось, что можно объяснить наличием оксидов олова и, возможно, меди, которые могли появиться в процессе прессования порошков в таблетки. Для выравнивания распределения металлов в порошках, а также избавления от оксидов порошки прогревали в присутствии активного флюса. В качестве такого

флюса была подобрана ацетилсалициловая кислота. Ее добавляли к порошковому сплаву в количестве не менее 10 % от массы навески порошка, смесь гомогенизировали растиранием в ступке, пересыпали в термостойкий керамический тигель и расплавляли при температуре 240 °С. В тигле появлялся расплав и шлак – темно-серый порошок, не смачиваемый расплавом. Расплав быстро выливали на керамическую поверхность (20 °С), формируя фольгу из сплава (толщиной ~20–30 мкм).

Для изучения способности полученного сплава к пайке фольгу разрезали на равные части, которые и использовали в эксперименте по определению растекания капли припоя. Аналогичным способом получали и фольгу из оловянного исходного порошка. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные, характеризующие растекаемость капли припоя
 на поверхности меди или Ni–P

Подложка	Масса припоя, г	Площадь растекания, см ²	Площадь растекания, см ² , рассчитанная на 1 г припоя
Сплав Sn–Ag–Cu			
Медная фольга	0,0139	0,06	4,3
Медная фольга с покрытием Ni–P	0,0159	0,06	3,8
Олово			
Медная фольга	0,0121	0,07	5,8
Медная фольга с покрытием Ni–P	0,0136	0,06	4,2

Полученные результаты показывают, что, судя по растекаемости расплава, синтезированный порошок тройного сплава Sn–Ag–Cu пригоден для использования в качестве припоя.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод получения порошкового тройного сплава (ат. %) олово (92,2–95,4) – серебро (4,8–7,3) – медь (0,3–1,2), близкого по составу к эвтектике, путем совместного восстановления ионов Ag(I) и Cu(II) оловом в водном и спиртовом пирофосфатных растворах с pH 9.

2. Выявлено, что состав тройного порошкового сплава не зависит от длительности обработки порошка олова в пирофосфатном растворе в пределах 2–15 мин, от его деаэрирования и замены воды на этиловый спирт.

3. Установлено, что размеры и форма исходных частиц порошка олова не меняются в процессе реакции контактного вытеснения, но на поверхности частиц олова появляются удаленные друг от друга частицы продуктов реакции с размерами от 0,05 до 0,25 мкм, что свидетельствует о восстановлении Ag(I) и Cu(II).

4. Определено, что плавление порошка Sn–Ag–Cu начинается при температурах 225,6–227,0 °С, что свидетельствует о близости состава сплава к эвтектическому.

5. Для гомогенизации порошкового сплава и устранения оксидов металлов в нем предложен способ низкотемпературной плавки порошка в присутствии ацетилсалициловой кислоты. Переплавленный с использованием флюса сплав при плавлении хорошо смачивает поверхность меди или медного покрытия с подслоем Ni–P, что свидетельствует о возможности применения порошкового сплава с флюсом в пайке изделий различного назначения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Григорьев В. Бессвинцовая технология – требование времени или прихоть законодателей от экологии // Технологии и материалы. Электронные компоненты. 2001. № 6. <http://www.elcp.ru> (7 стр).

2. Лиш Л. М. Образование интерметаллических слоев при использовании бессвинцовых припоев // Технологии в электронной промышленности. 2014. № 6. С. 42–48.

3. Серегин С. Использование бессвинцовой пайки в технологии поверхностного монтажа // Соврем. электроника. 2009. № 8. С 18–20.

4. Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N., Galuzo M. G., Glibin V. P. Chemical synthesis of Cu–Sn powder by tin(II) cementation with copper in aqueous solution // Surf. Interfaces. 2016. Vol. 4. P. 9–17.

5. Luc W., Collins C., Wang S. [et al.]. Ag–Sn bimetallic catalyst with a core-shell structure for CO₂ reduction // JACS. 2017. Vol. 139, № 5. P. 1885–1893.

6. Jo Y. H., Jung I., Kim N. R., Huuck M. L. Synthesis and characterization of highly conductive Sn–Ag bimetallic nanoparticles for printed electronics // J. Nanopart. Res. 2012. Vol. 14, № 4. P. 1–10.

7. Zou C., Gao Y., Yang B., Zhai Q. Melting and solidification properties of the nanoparticles of Sn_{3.0}Ag_{0.5}Cu lead-free solder alloy // Mater. Charact. 2010. Vol. 61. P. 474–480.

8. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справ. изд. М. : Металлургия, 1985. 288 с.

9. Ланин В. Л., Достанко А. П., Хмыль А. А. Технология радиоэлектронных средств : учеб.-метод. пособие [рек. УМО РБ]. Минск : БГУИР, 2013. 108 с.

10. Отраслевой стандарт. ОСТ4Г 0.033.200. Припой и флюсы для пайки, припойные пасты. Марки, состав, свойства и область применения (Измененная редакция. Изм. № 17). М., 2011. 131 с.

11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 4-е. М. : Химия, 1971. 456 с.

Поступила в редакцию 30.07.2020