

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут"
Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова
Приазовський державний технічний університет
Інститут електрозварювання імені Є.О. Патона

**Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький,
С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. В. Чигарьов**

ПАЯННЯ МАТЕРІАЛІВ

Підручник

За загальною редакцією В. Ф. Хорунова і В. Ф. Квасницького



Миколаїв
НУК
2015

УДК 621.791.3(075.8)

ББК 34.643я73

П 22

Колектив авторів:

Г. В. Єрмолаєв, кандидат технічних наук, доцент (Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова, м. Миколаїв);

В. В. Квасницький, доктор технічних наук, професор (Національний технічний університет "Київський політехнічний інститут", м. Київ);

В. Ф. Квасницький, доктор технічних наук, професор (Національний університет кораблебудування ім. адм. Макарова, м. Миколаїв);

С. В. Максимова, доктор технічних наук, старший науковий співробітник (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, м. Київ);

В. Ф. Хорунов, член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор (Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, м. Київ);

В. В. Чигарьов, доктор технічних наук, професор (Приазовський державний технічний університет, м. Маріуполь)

Рецензенти:

В. В. Дмитрик, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри зварювання Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут";

Н. О. Макаренко, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри обладнання і технології зварювального виробництва Донбаської державної машинобудівної академії;

Є. О. Джур, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології виробництва ракетно-космічної техніки Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара;

Р. П. Дідик, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології гірничого машинобудування Національного гірничого університету

Рекомендовано Вченими радами НТУУ "Київський політехнічний інститут" (протокол № 11 від 01.12.2014 р.), НУК ім. адм. Макарова (протокол № 4 від 28.03.2014 р.), Приазовського державного технічного університету (протокол № 8 від 21.03.2014 р.)

МОН України та Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона (протокол № 4 від 04.06.2014 р.) НАН України

як підручник для студентів вищих навчальних закладів

Паяння матеріалів : підручник / Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький, С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. В. Чигарьов ; за загальною редакцією В. Ф. Хорунова і В. Ф. Квасницького. – Миколаїв : НУК, 2015. – 340 с.

ISBN 978–966–321–307–1

Викладено фізико-хімічні основи паяння, захисні середовища, припої, принципи їх розробки і вибору, готові промислові припої, конструювання і міцність спаяних з'єднань, власні напруження і деформації в спаяних з'єднаннях різних матеріалів, технології паяння металів, композиційних та інтерметалідних матеріалів і металів з неметалами. Широко використано досвід і розробки авторів та сучасні досягнення наукових організацій і підприємств.

Призначено для студентів технічних університетів, що навчаються за напрямом "Зварювання", а також може бути корисним магістрантам, дипломникам, аспірантам, інженерно-технічним працівникам машинобудування та інших галузей.

УДК 621.791.3(075.8)
ББК 34.643я73

© Колектив авторів, 2015

© Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова, 2015

ISBN 978–966–321–307–1

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ	13
1.1. Суть паяння	13
1.2. Змочування основного матеріалу та розтікання припою	15
1.3. Затікання припою в зазори	21
1.4. Розчинення припоєм основного металу	26
1.5. Дифузійні процеси при паянні	38
1.6. Кристалізація спаяного шва	43
<i>Контрольні питання і завдання</i>	51
2. СПОСОБИ ПАЯННЯ	52
2.1. Загальні відомості	52
2.2. Способи паяння за механізмом формування з'єднання	55
2.3. Класифікація способів паяння за джерелом нагрівання	74
2.4. Обладнання для паяння	84
<i>Контрольні питання і завдання</i>	94
3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ	95
3.1. Технічна поверхня металів, процеси окиснення, дисоціації, сублімації та випаровування при паянні	95
3.2. Захисні газові середовища	103
3.3. Флюси для паяння	109
<i>Контрольні питання і завдання</i>	119
4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ ТА ВИБОРУ	120
4.1. Вимоги до припоїв, їх класифікація та способи виготовлення	120
4.2. Принципи розробки та вибору припоїв на основі двокомпонентних систем	129
4.3. Принципи розробки та вибору багатокомпонентних припоїв	135
4.4. Принципи розробки адгезійноактивних припоїв	150
<i>Контрольні питання і завдання</i>	152
5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	154
5.1. Готові низькотемпературні припої	154
5.2. Готові середньоплавкі припої на основі міді, срібла, титану та алюмінію	159

5.3. Готові високоплавкі припої на основі нікелю	171
5.4. Інші високоплавкі і тугоплавкі припої	183
<i>Контрольні питання і завдання</i>	184
6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ	186
6.1. Типи спаяних з'єднань	186
6.2. Міцність спаяних з'єднань	187
6.3. Механічні випробування спаяних з'єднань	197
<i>Контрольні питання і завдання</i>	202
7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПАЯНИХ З'ЄДНАННЯХ	204
7.1. Механізм та основні причини утворення власних напружень і деформаций при паянні	204
7.2. Інженерні методи розрахунку власних напружень, засновані на гіпотезі плоских перерізів	209
7.3. Деякі результати комп'ютерного моделювання напружено-деформованого стану з допомогою програмного комплексу ANSYS	214
7.4. Вплив прошарку припою на напружено-деформований стан після охолодження	221
7.5. Методи регулювання власних напружень і деформаций при паянні	223
7.6. Приклад розрахунку залишкових напружень і деформаций у спаяному (дифузійному) з'єднанні	224
<i>Контрольні питання і завдання</i>	227
8. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ МЕТАЛІВ	228
8.1. Загальні положення технології паяння	228
8.2. Паяння вуглецевих і низьколегованих сталей	230
8.3. Паяння високолегованих сталей	233
8.4. Паяння жароміцних нікелевих сплавів	236
8.5. Паяння міді, благородних металів, алюмінію, магнію і берилію та їх сплавів	246
8.6. Паяння хімічно активних і тугоплавких металів	256
<i>Контрольні питання і завдання</i>	269
9. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ РІЗНОРІДНИХ МЕТАЛІВ, КОМПОЗИЦІЙНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТАЛІВ З НЕМЕТАЛАМИ	270
9.1. Технології паяння різнорідних металів і композиційних металічних матеріалів	270
9.2. Паяння жароміцних сплавів на основі інтерметалідів	280
9.3. Паяння металів з неметалами	287
9.4. Контроль якості спаяних з'єднань	305
9.5. Охорона праці при паянні	312
<i>Контрольні питання і завдання</i>	318
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	319
ДОДАТКИ	321

ВСТУП

Паяння – це спосіб з'єднання металів та інших матеріалів у твердому стані, тобто без їх розплавлення, за допомогою припою, який при температурі паяння знаходиться в рідкому стані.

Паяння було відоме людству більше чотирьох тисяч років тому, про що свідчать археологічні розкопки на території Месопотамії та Єгипту. Його застосовували для виготовлення предметів домашнього побуту, прикрас та інших виробів. За рамки ремесла паяння вийшло в XIX столітті, а широке промислове використання знайшло тільки в другій половині XX століття завдяки розвитку промисловості, техніки та матеріалознавства [14].

Підвищення надійності вузлів і конструкцій, ефективності машин та обладнання різного призначення вимагають розробки і застосування нових матеріалів, які здатні працювати у важких умовах при низьких або високих температурах, в агресивних середовищах, при великих навантаженнях, зокрема, високоміцних металів і сплавів, композиційних та неметалічних матеріалів. Багато з цих матеріалів погано з'єднуються зварюванням плавленням. Тому для багатьох нових матеріалів паяння, яке забезпечує з'єднання нижче температури автономного плавлення основного металу, стало найбільш надійним, а іноді і єдиним способом виробництва деталей та вузлів. Це перш за все відноситься до паяння неметалічних матеріалів, металів з неметалами, металів, схильних до утворення тріщин при зварюванні плавленням.

Важливе значення має паяння при виготовленні деталей з тугоплавких металів, жароміцних нікелевих сплавів, композиційних та неметалічних матеріалів, які є основним конструкційним матеріалом в ядерній і космічній техніці, енергомашинобудуванні, транспортному машинобудуванні та інших галузях. Завдяки можливості групової обробки деталей, механізації та автоматизації, паяння широко застосовується

при конвеєрному виробництві, наприклад в радіоелектроніці, приладобудуванні тощо. Тому в другій половині XX століття активно розвиваються наукові основи, техніка і технології паяння [1, 5, 6, 8, 10, 12, 14–16].

Сучасне паяння налічує десятки різних способів, має їх теоретичне та практичне обґрунтування, технології та унікальне обладнання, що дозволяє з'єднувати практично будь-які матеріали з високим рівнем механізації та автоматизації. Паяння використовується при виготовленні як дрібних і простих, так і великогабаритних і складних деталей, наприклад радіоапаратури і багатьох електронних приладів, різального інструменту, теплообмінників, камер згоряння і сопел ракетних двигунів, крил ракет, газових турбін та інших деталей, вузлів і виробів [1, 2, 5, 8, 12, 15, 16].

Паяння матеріалів застосовують у багатьох галузях техніки, а іноді воно є єдиним надійним та ефективним способом з'єднання матеріалів. Використовують низькотемпературне (до 450 °C) і високотемпературне паяння (вище 450 °C). Природно, що мета і результати паяння при цьому різні. Наприклад, припої на основі галію застосовують для з'єднання чутливих до нагрівання мікроелементів в електроніці, при паянні різнорідних матеріалів. Індієві припої широко використовують для отримання вакуумнощільних з'єднань скляних і кварцових виробів, вузлів кріогенної техніки, паяння напівпровідників з металами. Вісмутові припої знаходять застосування при паянні плавких запобіжників, а також для деяких інших ненавантажених з'єднань міді в пристроях електротехнічного призначення. Найбільш поширені припої на основі олова застосовують для лудіння та паяння електро- і радіоапаратури, радіаторів, холодильних пристроїв, обмоток електричних машин, медичної апаратури, приладів з герметичними швами, друкованих схем, побутового посуду та ін.

Надзвичайно важливе промислове значення має високотемпературне паяння при температурах вище 450 °C. Це перш за все відноситься до виробів, у яких використовуються композиційні та неметалічні матеріали, жароміцні нікелеві сплави, тугоплавкі метали, які не з'єднуються зварюванням плавленням. Наприклад, на рис. 1 показано вузол магнітогідродинамічного пристрою, по робочому ніобієвому каналу 1 якого проходить розплав лужного металу при температурі до 1000 °C. Шини 2 і 3 виготовляють з дисперснозміцненої міді з високою електропровідністю і тугоплавкого металу відповідно. Паяння виконують чотирьох стиків 4, 5, 6 і 7 одночасно.

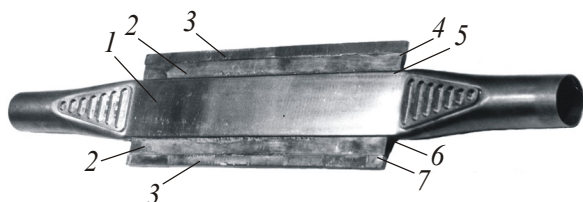


Рис. 1. Спаяний вузол магнітогідродинамічного пристрою, виготовленого з трьох різних матеріалів

Широко застосовується в промисловості високотемпературне паяння жароміцних нікелевих сплавів. У газотурбінобудуванні за допомогою паяння виготовляють напрямні апарати, пакети лопаток з ливарних сплавів, форсунки, фільтри очистки палива, передній корпус та інші вузли газотурбінних двигунів. Наприклад, на рис. 2, *а* показано напрямний апарат турбіни, який призначений для збільшення швидкості газоповітряної суміші, що виходить з камер згоряння палива, і спрямування її на робочі лопатки турбіни. Він має внутрішнє і зовнішнє кільця 1 і 2 з фігурними вирізами та напрямні лопатки 3, які нерухомо закріплюються в прорізах з використанням паяння. Форма пера лопатки утворює між ними канали, що звужуються, в яких швидкість газоповітряної суміші різко зростає, тиск відповідно знижується. Якість виготовлення напрямного апарата суттєво впливає на роботу турбіни. Паяння всіх лопаток до зовнішнього та внутрішнього кілець виконується одночасно за одне нагрівання.

Аналогічно виконується паяння переднього корпусу турбіни (див. рис. 2, *б*). При цьому реалізується важлива перевага паяння – можливість отримання з'єднань великої кількості деталей у багатьох місцях або по великій площі за один цикл нагрівання.

На рис. 2, *в* показано щільникову вставку ротора турбіни, що не дозволяє робочому газу проходити поза робочими лопатками і підвищує коефіцієнт корисної дії, а на рис. 2, *г* – пакет соплових лопаток. Пакети являють собою виливки, які з'єднуються за допомогою електронно-променевого зварювання і паяння та утворюють сопловий апарат.

Застосування найбільш жароміцних ливарних нікелевих сплавів дозволяє підвищити робочі температури газових турбін і їх показники ефективності та зменшити габарити і масу. Підвищення ресурсу роботи соплових і робочих лопаток, що працюють при найвищих температурах досягається їх охолодженням у процесі роботи. Для цього при відливанні лопаток у них формуються спеціальні канали. Ця технологія є складною і дорогою. Тому кількість відбракованих деталей повинна бути мінімальною. Для цього, залежно від характеру і розміщення, визначено

перелік дефектів, які можуть виправлятися на відливці. Оскільки заварювання дефектів унаслідок перегріву ливарних сплавів призводить до утворення тріщин, то застосовують паяння композиційними припоями. На рис. 3 показано робочу лопатку турбіни з розробленими (а) та виправленими (б) ливарними дефектами. Мікроструктура (див. рис. 3,в) і механічні властивості металу виправлених дефектів близькі до властивостей основного металу. Такі технології застосовують також для виправлення певних дефектів, що виникли в процесі експлуатації двигунів.

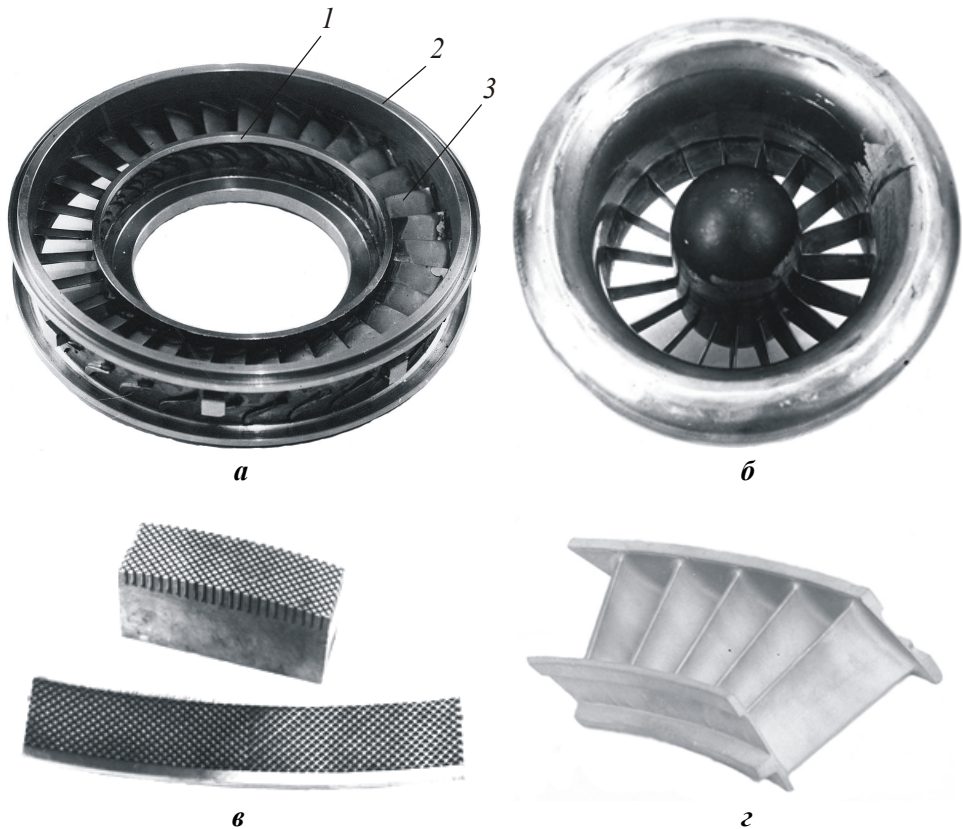


Рис. 2. Напрямний апарат (а) та передній корпус (б) двигуна ГТГ-100К, щільникова вставка (в) газової турбіни та пакет напрямних лопаток з ливарних сплавів (г), які виготовлено з використанням паяння

В енергомашинобудуванні, а також при виготовленні систем комфортного кондиціонування повітря широко застосовуються теплообмінники різних типів. Їх виготовляють з матеріалів, що мають високу теплопровідність – мідних та алюмінієвих сплавів. Основним способом з'єднання елементів теплообмінника є паяння.

Паяння є основним способом виготовлення твердосплавного інструменту для металообробної та гірничодобувної галузей.

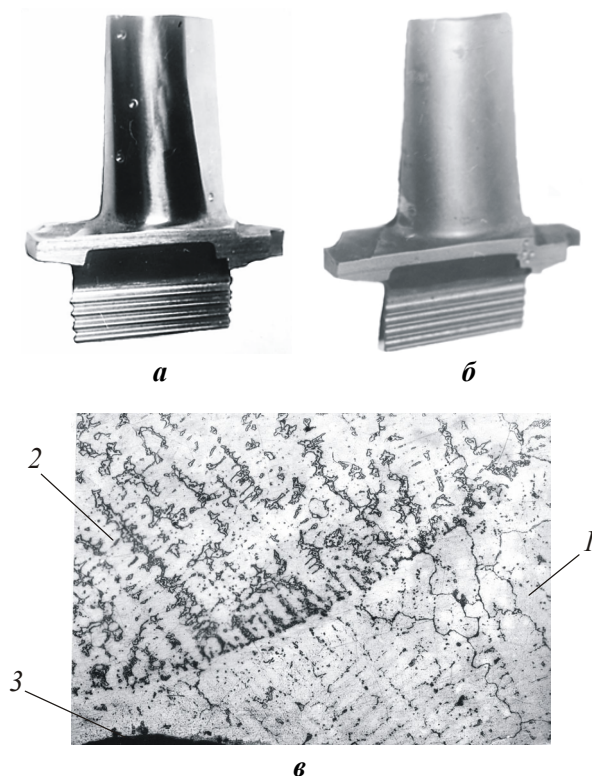


Рис. 3. Виливок газотурбінної робочої лопатки з розробленими дефектами (а), після виправлення ливарних дефектів (б) та мікроструктура металу (в); $\times 100$:

1 – основний метал; 2 – напаяний метал;
3 – поверхня каналу охолодження лопатки

Паяння широко застосовують у промисловості в першу чергу там, де неможливе отримання надійних з'єднань іншими способами, наприклад при з'єднанні різномірних матеріалів, металів з неметалами [1, 12, 14]. На рис. 4 показано підшипник ковзання для роботи у важких умовах експлуатації. Антифрикційним матеріалом є вуглеграфіт у вигляді кільця 1 і 2, які ковзають між собою. Кільце 1 з'єднується з металічним кільцем 4, а кільце 2 – з кільцем 3 за допомогою паяння.

При з'єднанні багатьох металічних матеріалів (тугоплавкі метали та їх сплави, жароміцні нікелеві та кобальтові сплави зі спрямованою кристалізацією, композиційні матеріали) не допускається їх розплавлення та перегрівання вище від певної температури через втрату ними

їх будови та властивостей. Цього завжди можна уникнути, вибираючи відповідні припої та спосіб паяння.

Паяння має переваги також перед зварюванням тиском, оскільки не потребує пластичної деформації з'єднуваних матеріалів. При загальному нагріванні виробу для паяння не мають значення площа з'єднання, кількість швів, відсутня проблема напружень і деформацій при з'єднанні однорідних металів. Процеси паяння легко піддаються механізації та автоматизації.

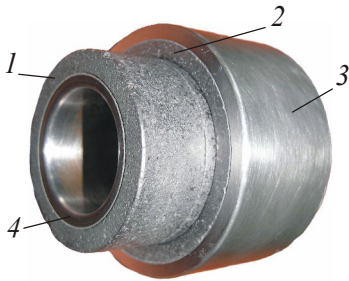


Рис. 4. Підшипник ковзання з вуглеграфітовим антифрикційним матеріалом:
1, 2 – вуглеграфіт; 3, 4 – метал

Серйозна проблема капілярного паяння обумовлена самою сутністю процесу. Використання як припоїв металів з нижчою температурою плавлення, ніж основного металу, ослаблює спаяне з'єднання. Ця проблема чітко проявляється при паянні виробів, які працюють в умовах підвищених температур та інтенсивного навантаження, і повинна враховуватися при проектуванні паяних конструкцій, технологій та виборі способу паяння.

Друга проблема паяння, як і інших способів з'єднання матеріалів з різними фізико-механічними властивостями (ФМВ), пов'язана з формуванням власних напружень у з'єднанні. При паянні неметалів слід урахувати також проблему їх змочування металами. Необхідно зазначити, що при паянні, як і при зварюванні, різні матеріали мають свої особливості. На рис. 5,а показано паяння кераміки 1–5 з металічними електродами 6–9 при виготовленні герметичних ввідів, а на рис. 5,б – паяння титану 1 з лігатурою гафнію 2 при виготовленні катодів для електродугового напилення у вакуумі з іонним бомбардуванням покриття з гафнію (метод КІБ).

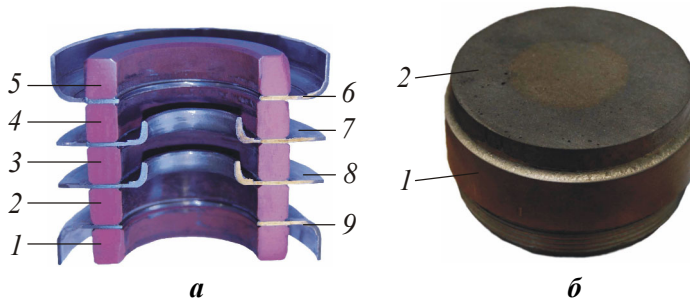
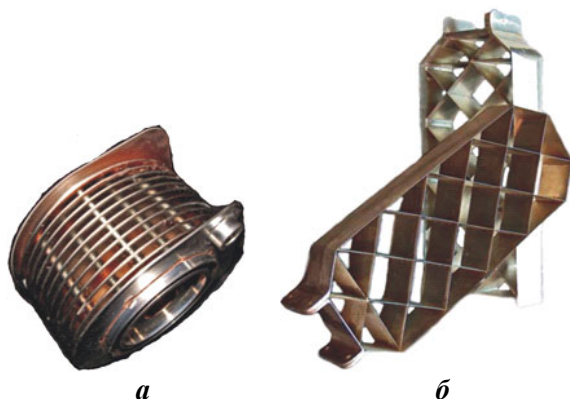


Рис. 5. Металокерамічний герметичний ввід електричного струму (а) до вакуумної камери та катод для вакуумного електродугового напилення гафнію

В обох виробках з'єднувані матеріали мають різні фізико-механічні властивості. Крім того, кераміка і лігатура мають надзвичайно низьку пластичність. Тому залишкові напруження здатні зруйнувати з'єднання при охолодженні після паяння або при експлуатації.

В авіа- і ракетобудуванні, інших галузях широко застосовуються компактні та решітчасті конструкції. На рис. 6,*а* показано компактний теплообмінник, а на рис. 6,*б* – решітчаста конструкція руля ракети повітряного старту [16].

Рис. 6. Компактний теплообмінник (*а*) і решітчаста конструкція руля ракети (*б*), які виготовлені паянням



Для виготовлення теплообмінників використовують нержавіючу сталь та алюміній. Решітчасті конструкції рулів і стабілізаторів ракет виготовляють зі сталей 12Х18Н10Т, 09Х15Н8Ю, 08Х25Н16Г7АР і 09Х15Н7ЮМ2.

Решітчаста конструкція руля і крила має масу, меншу в 4–6 разів, порівняно із суцільною, високу жорсткість та ефективний розподіл навантажень, що дозволяє значно збільшити піднімальну силу крила. Такі конструкції крила використовуються також у суднобудуванні.

Особливостями решітчастих конструкцій є поєднання тонко- і товстостінних елементів, вимоги високої точності виготовлення, жорсткості, питомої міцності (відношення границі міцності до густини матеріалу), а також розгалужена система з'єднань, одночасне виконання яких дозволяє паяння.

Завдяки інтенсивним дослідженням у галузі паяння, проведеним у США, Німеччині, Росії, Україні та інших країнах, проблеми паяння успішно вирішуються шляхом розробки та розвитку нових способів паяння, припоїв, обладнання, технологій та проектування спаяних з'єднань. Вагомий внесок у розвиток паяння в Україні належить ученим провідних наукових шкіл Інституту електрозварювання (ІЕЗ) ім. Є.О. Патона, Інституту проблем матеріалознавства (ІПМ) ім. І.М. Францевича, Інституту

ВСТУП

металофізики (ІМФ) ім. Г.В. Курдюмова, Національного університету кораблебудування (НУК) імені адмірала Макарова, Національного технічного університету "Київський політехнічний інститут" (НТУУ "КПІ"), деяких інших наукових організацій, навчальних закладів і підприємств.

Мета підручника – підготовка студентів за напрямом 6.050504 "Зварювання" в галузі паяння металічних і неметалічних матеріалів для роботи виробів у конкретних умовах експлуатації. Підручник написано відповідно до програми курсу "Паяння матеріалів" для підготовки бакалаврів з урахуванням багаторічного науково-педагогічного досвіду авторів підручника у сфері паяння, а також попередніх навчальних посібників, наукових і довідкових видань [1–16].

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

1.1. Суть паяння

Паяння – технологічний процес з'єднання матеріалів при температурах, нижчих від їх температур автономного плавлення, за допомогою припоїв.

Припоєм називають метал або сплав для паяння, який вводиться або утворюється між з'єднуваними поверхнями, плавиться при температурі, нижчій, ніж основний метал. Припій повинен змочувати матеріали, які з'єднуються, розтікатися, заповнювати зазори між ними і після кристалізації утворювати з'єднання, що задовольняє вимогам до нього.

Для зниження температури плавлення в припій вводять один або декілька елементів, які називають **депресантами** [8]. Різниця температур плавлення основного металу і припою визначається функціональним призначенням спаяного з'єднання та вимогами до нього.

Розглянемо схему класичного варіанта напусткового спаяного з'єднання двох пластин (рис. 1.1,*а*).

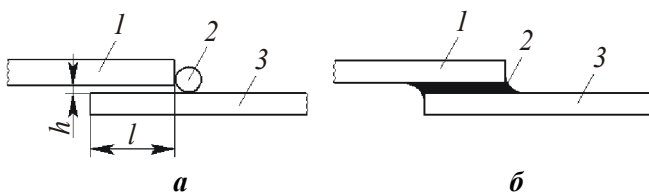


Рис. 1.1. Складання напусткового з'єднання двох пластин (*а*) та його вигляд після паяння (*б*):

1, 3 – з'єднувані матеріали; 2 – припій

Пластини 1 і 3 складаються з фіксованим капілярним зазором h , величина якого зазвичай дорівнює 0,05...0,20 мм. Такі зазори легко

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

заповнюються розплавом припою під дією капілярних сил не лише в горизонтальному положенні, але і у вертикальному знизу вгору. Висота підняття припою залежить від величини зазору.

За рахунок змочування на краях з'єднання припій утворює галтелі, що зменшують концентрацію напружень.

За своєю суттю до паяння близьким є процес **лудіння**, при якому наноситься шар припою на поверхні деталі. При цьому розплавлений припій наноситься на поверхню, змочує метал, розтікається тонким шаром і кристалізується. На поверхню деталі припій може наноситися також шляхом її занурення в розплав і кристалізації після виймання. Зазвичай лудіння металу застосовують для підвищення його корозійної стійкості.

Паяння, як і лудіння, потребує нагрівання з'єднуваних деталей до певної температури. Паяння виконують при загальному нагріванні всієї деталі або локальному в зоні паяння. Для нагрівання можна застосовувати будь-яке з найбільш зручних джерел енергії, що забезпечує необхідні параметри режиму паяння. Як і при зварюванні, при паянні необхідно застосовувати захисні середовища. Це можуть бути флюси, гази та їх суміші, вакуум тощо. При паянні металів, як і при зварюванні тиском, необхідно забезпечувати видалення оксидних плівок.

Будову спаяного з'єднання визначає його структура. На рис. 1.2 показано мікроструктуру декількох з'єднань при різних припоях та способах паяння.

Спаяне з'єднання має основний метал *1* з двійниковим зерном *б* і зону з'єднання *2*. На рис. 1.2, *а, б* зона з'єднання чітко виділяється. Вона має спаяний шов *3* і ділянки інтенсивної взаємодії (сплавлення) припою з основним матеріалом *4*, на яких з обох сторін шва структура і склад металу відрізняються як від складу припою, так і основного металу, та зону дифузії елементів припою в основний метал *5*, яку чітко видно на рис. 1.2, *б*. Взаємодія припою з основним металом змінює також хімічний склад і структуру шва. Якщо паяння виконують з локальним нагріванням, то, як і при зварюванні, з'єднання має зону термічного впливу. Якщо паяння виконується в печі з нагріванням усієї деталі, то термічний цикл паяння впливає на структуру і властивості металу всієї деталі.

Розміри всіх названих зон залежать від способу паяння, його режимів, з'єднуваних матеріалів, припоїв та інших факторів. Наприклад, на рис. 1.2, *в* показано структуру з'єднання жароміцного сплаву ЭИ602 при паянні з тиском, де розглянуті зони відсутні.

Працездатність спаяного з'єднання визначається структурою і властивостями металу шва, дифузійної зони, зони термічного впливу при

паянні з локальним нагріванням та основного матеріалу. Критичною є найбільш слабка зона. Найкращим варіантом є рівномірність однорідного спаяного з'єднання та основного матеріалу і рівноцінність різних з'єднань більш слабкому основному матеріалу.

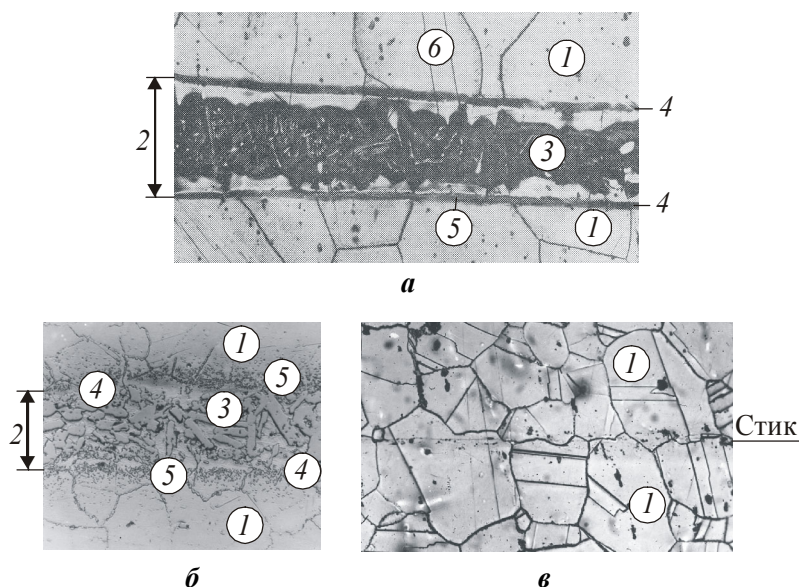


Рис. 1.2. Мікроструктура з'єднань при капілярному паянні нікелевих сплавів ЭИ602 (припій ВПр7 системи Ni–Mn) (а), ЭП99 (припій системи Ni–Cr–Si–B) (б) та ЭИ602 при паянні припоєм ВПр7 з тиском (в); $\times 200$

Формування спаяного з'єднання починається з фізико-хімічних процесів, які проходять між поверхнею твердого матеріалу і розплавленим припоєм. Тому теоретичною основою курсу "Паяння матеріалів" є курс "Поверхневі фізико-хімічні процеси" [7], який вивчається перед даною дисципліною.

1.2. Змочування основного матеріалу та розтікання припою

Змочування – перша стадія фізико-хімічної взаємодії припою з основним металом, результатом якої є встановлення міжатомних зв'язків поверхневих атомів основного металу з атомами припою і розтікання припою по поверхні металу. **Розтікання** припою може мати декілька механізмів: поверхневу дифузію атомів припою, випаровування з наступною конденсацією атомів припою, випаровування з наступною

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

конденсацією частинок припою, рух порівняно товстих шарів (фазове розтікання), розчинення, об'ємну дифузію. Механізми та результати взаємодії між основним металом і припоєм визначаються електронними конфігураціями їх атомів. У процесі змочування основного металу і розтікання припою дві вільні поверхні замінюються однією міжфазною поверхнею з більш низькою вільною енергією системи.

Умови рівноваги краплі рідини при її розтіканні (рис. 1.3) визначаються рівнянням **Юнга**¹, яке відображає рівновагу векторів сил поверхневого натягу в точці перетину трьох поверхонь поділу фаз: **тверде тіло–газ, тверде тіло–рідина, рідина–газ**:

$$\sigma_{т.г} = \sigma_{т.р} + \sigma_{р.г} \cos \theta, \quad (1.1)$$

де $\sigma_{т.г}$ – поверхневий натяг твердого тіла при контакті з газовою фазою; $\sigma_{т.р}$ – поверхневий натяг твердого тіла при контакті з рідиною; $\sigma_{р.г}$ – поверхневий натяг рідини при контакті з газовою фазою.

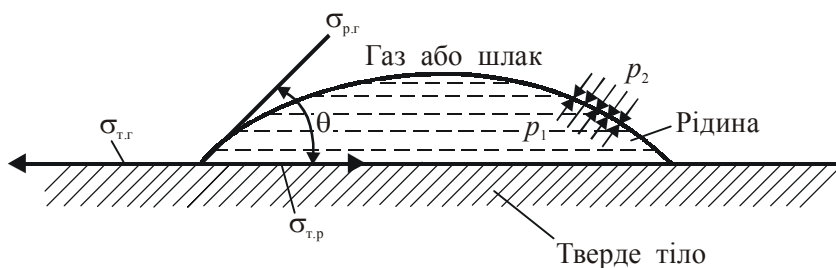


Рис. 1.3. Рівновага краплі рідини на поверхні твердого тіла, коли між ними відсутні реакції і $\Delta p = p_1 - p_2 = 0$

Абсолютні значення поверхневого натягу (Н/м) і поверхневої енергії (Дж/м²) за числовим значенням збігаються ($|1 \text{ Дж/м}^2| = |1 \text{ Н/м}|$).

Рівняння (1.1) є записом другого закону капілярності, з якого випливає, що

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{т.г} - \sigma_{т.р}}{\sigma_{р.г}}. \quad (1.1a)$$

Кут θ називається **крайовим кутом змочування**, $\cos \theta$ – **коефіцієнтом змочування**. Якщо $\theta < 90^\circ$, то рідина змочує тверде тіло. Повне змочування настає при $\theta = 0$. При $\theta > 75^\circ$ процес змочування проходить погано, а при $\theta > 90^\circ$ змочування відсутнє.

¹ Встановлене в 1805 р. **Юнгом** рівняння було записано у вигляді (1.1a).

Змочувальна здатність припою визначає його розтікання по поверхні основного металу. Розтікання визначається співвідношенням сил адгезії припою до поверхні твердого тіла і сил когезії в припої. Сили адгезії характеризують зв'язок частинок припою і твердого тіла, а когезії – зв'язок між частинками (атомами) припою. Робота адгезії A_a , згідно з рівнянням **Дюпре** визначається звільненням поверхневої енергії при змочуванні, коли замість двох вільних поверхонь утворюється поверхня поділу твердої і рідкої фаз:

$$A_a = \sigma_{т.г} + \sigma_{р.г} - \sigma_{т.р}. \quad (1.2)$$

Визначивши $\sigma_{р.г}$ з рівняння (1.1), роботу адгезії можна записати у вигляді

$$A_a = \sigma_{р.г}(1 + \cos\theta),$$

або при повному змочуванні:

$$A_a = 2\sigma_{р.г}.$$

Фізична суть роботи адгезії полягає в тому, що вона являє собою роботу, необхідну для розриву поверхні поділу на одиниці площі з утворенням двох нових поверхонь одиничної площі.

Робота когезії визначається витратами енергії на утворення двох нових поверхонь при розриві рідини:

$$A_k = 2\sigma_{р.г}.$$

Розтікання краплі обумовлено різницею робіт сил адгезії A_a припою до поверхні твердого тіла і сил когезії A_k в припої. Різниця між цими роботами називається **коефіцієнтом розтікання k** , який визначається поверхневим натягом припою і крайовим кутом змочування:

$$k = A_a - A_k = \sigma_{р.г}(\cos\theta - 1).$$

На змочування і розтікання припою значно впливають температура, стан поверхні твердого тіла, зовнішня газова або шлакова фаза. Швидкість змочування визначається інтенсивністю зменшення крайового кута θ , тобто $d\theta/dt$, а швидкість розтікання – інтенсивністю переміщення периметра змочування від центру рідини, наприклад зміною радіуса r основи краплі з часом t : dr/dt . Швидкості змочування і розтікання є різними характеристиками процесу і не завжди мають однаковий характер змін: наприклад, при постійному значенні кута θ можливе розтікання розплаву.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

У процесі паяння між припоєм і основним матеріалом можуть виникати два види зв'язків: адгезійний і когезійний. Якщо зв'язок приведених у контакт матеріалів (твердого і рідкого) зумовлений тільки поверхневими силами, то він називається *адгезійним*.

Зв'язок, утворений за участю дифузійних процесів (масопереносу), називається *когезійним* зв'язком.

Змочування припоєм поверхонь з'єднуваних матеріалів є необхідною умовою забезпечення якісного спаяного з'єднання. Тільки при змочуванні основного матеріалу можливі розтікання припою, його затікання в зазор, установлення фізичного контакту рідкого металу з твердим основним матеріалом, створення умов для перебігу між ними дифузійних процесів і утворення з'єднання при кристалізації припою.

Відмінність паяння від зварювання плавленням і зварювання тиском полягає в тому, що фізико-хімічна взаємодія і хімічний зв'язок у з'єднанні утворюються в результаті змочування з'єднуваних матеріалів, які знаходяться в твердому стані, розплавленим припоєм.

Енергія зв'язку або робота адгезії A_a визначається з рівняння Дюпре (1.2). Проте на практиці не завжди можна виміряти питому вільну енергію поверхонь (поверхневий натяг $\sigma_{т.р}$). Тому взаємодія припоїв з різними матеріалами досліджується експериментально. Перш за все визначають характеристики змочування і розтікання припоїв.

Змочування рідким припоєм поверхні твердого матеріалу характеризується крайовим кутом змочування θ , а розтікання – питомою площею розтікання, тобто площею, яку займає після розтікання припій, віднесеною до одиниці маси припою, наприклад $\text{мм}^2/\text{мг}$ або $\text{см}^2/\text{г}$, які в стані рівноваги достатньо точно визначаються експериментально вимірюванням крайового кута і площі розтікання припою після охолодження зразка. Чим менше крайовий кут змочування, тим краще змочування поверхні твердого тіла.

Для визначення динаміки змочування і розтікання припою застосовується метод краплі припою, що наноситься на поверхню твердого матеріалу при певній температурі, фотографується положення краплі і визначається радіус краплі r і крайовий кут змочування залежно від часу (рис. 1.4). При цьому припій розміщується на підкладці, яка не змочується, а досліджуваний основний матеріал – над ними. Для дослідження динамічних характеристик $d\theta/dt$ та dr/dt (r – радіус краплі припою при розтіканні) їх нагрівання в печі до температури досліді проводиться окремо, потім при піднятті краплі вони приводяться в контакт, а швидкісне фотографування зразка розпочинається до моменту вста-

новлення контакту і закінчується після переходу краплі розплаву на поверхню досліджуваного матеріалу.

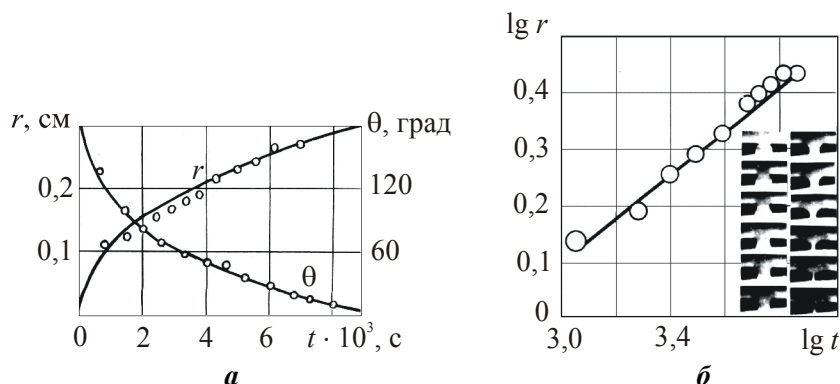


Рис. 1.4. Зміна в часі крайового кута змочування θ і радіуса r краплі розплаву Ni–12 % Si на поверхні сплаву ЭП99 в декартовій системі координат (а) та в логарифмічній системі координат з кінограмою процесу (б) при температурі 1200 °С і вакуумі 10^{-2} Па

Змочування і розтікання в більшості систем твердий метал–рідкий припій відбуваються за частки секунди, що пояснюється високою швидкістю процесів. Тривалість цих процесів у системах композиційний матеріал–припій зазвичай вимірюється десятками секунд, а в системах кераміка (графіт)–припій – хвилинами. Наприклад, на рис. 1.4 показано змочування і розтікання у вакуумі розплаву Ni–12 % St² на поверхні нікелевого сплаву ЭП99, а на рис. 1.5 – змочування тим же розплавом і припоєм ПНЦ13 дисперснозміцненого оксидами композиційного матеріалу на основі нікелю.

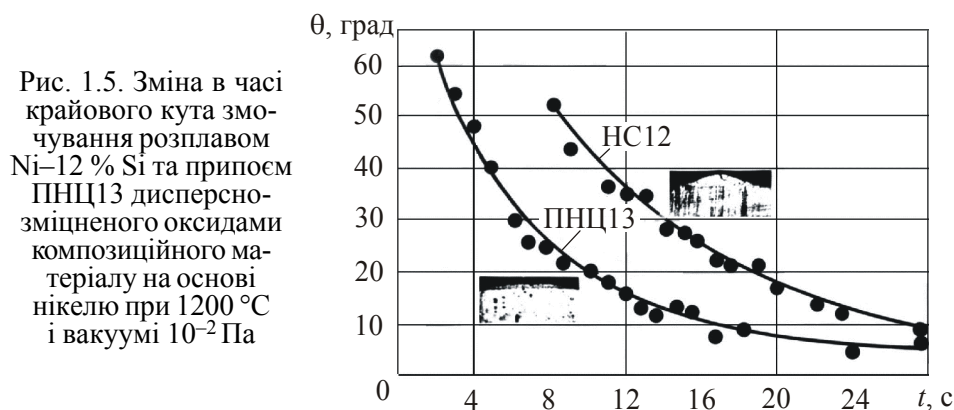


Рис. 1.5. Зміна в часі крайового кута змочування розплавом Ni–12 % Si та припоєм ПНЦ13 дисперснозміцненого оксидами композиційного матеріалу на основі нікелю при 1200 °С і вакуумі 10^{-2} Па

² Тут і надалі концентрація масова, якщо інше не вказано.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

З кінограми на рис. 1.4,б видно, що крапля припою підводиться до поверхні дослідного зразка знизу (лівий верхній кадр) і поступово повністю переходить на пластинку (правий нижній кадр).

Після нагрівання зразка до температури паяння із забезпеченням певних умов паяння (підготовка поверхні, флюс або інше захисне середовище) і охолодження визначають крайовий кут змочування, загальну та питому площу розтікання. Наприклад, на рис. 1.6 показано вплив глибини вакууму на змочування і розтікання припою ВПр11-40Н по поверхні жароміцного сплаву ЭП539ЛМ при температурі 1175 °С.

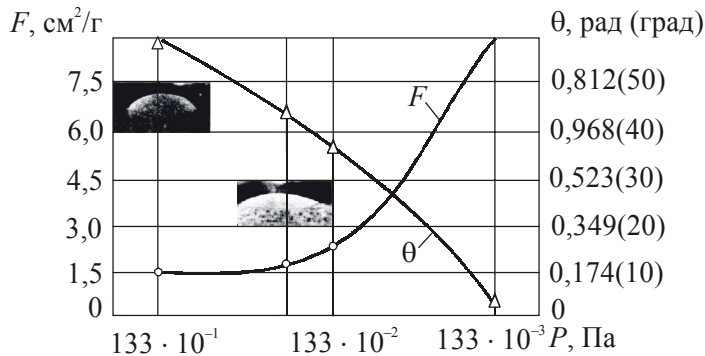


Рис. 1.6. Вплив глибини вакууму на крайовий кут змочування та питому площу розтікання припою ВПр11-40Н по поверхні жароміцного нікелевого сплаву ЭП539ЛМ

Розтікання визначається за питомою площею розтікання. Використовують невелику масу припою, який розміщують на поверхні матеріалу підкладки.

Вплив температури або інших факторів на змочування і розтікання припоїв вивчають шляхом повторення дослідів при зміні досліджуваного фактора. Важливою характеристикою є температура змочування. Якщо дослідження змочування і розтікання проводяться для рівноважного стану, то фотографування рідкої краплі проводиться після певної витримки при температурі дослідження.

Слід відзначити, що рівняння (1.1) справедливе лише для випадку, коли припій не розчиняє основний метал (див. рис. 1.3). Зазвичай високотемпературні припої взаємодіють з основним металом і розчиняють його, як показано на рис. 1.7.

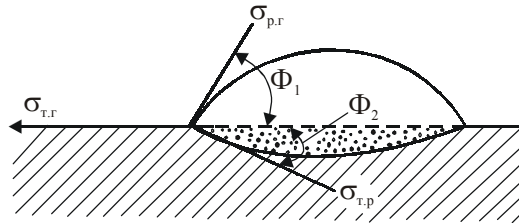
Для випадку розчинення припоєм основного металу умови рівноваги діючих сил складаються з проекцій їх на горизонтальну та вертикальну осі:

$$\sigma_{т.г} = \sigma_{р.г} \cdot \cos \Phi_1 + \sigma_{т.р} \cdot \cos \Phi_2;$$

$$\sigma_{р.г} \cdot \sin \Phi_1 = \sigma_{т.р} \cdot \sin \Phi_2.$$

При розчиненні основного металу кут Φ_1 відповідає крайовому куту змочування θ , а кут Φ_2 можна назвати крайовим кутом розчинення, який при малих значеннях беруть рівним нулю.

Рис. 1.7. Конфігурація поверхні поділу фаз при розчиненні припоєм основного металу



1.3. Затікання припою в зазори

Умовою утворення бездефектних спаяних з'єднань є заповнення припоєм паяльних зазорів, зокрема підняття їх у вертикальних зазорах за рахунок капілярних сил. Капілярне затікання припоїв розглядається статичною і динамічною теоріями рідини. Статична теорія розглядає форму рідини на поверхні твердого тіла в умовах найменшої вільної енергії системи і дозволяє оцінити сили, які призводять до розтікання рідини. Розтікання зумовлене різницею між тиском p_1 зі сторони увігнутої поверхні рідини і тиском p_2 з опуклої сторони поверхні. Різниця $\Delta p = p_1 - p_2$ визначається першим рівнянням капілярності (**формула Лапласа**):

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \sigma_{р.г} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (1.3)$$

де R_1 і R_2 – радіуси кривизни поверхні меніска при заповненні капіляра або зазора у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 1.8).

Якщо в рідину опустити капіляр або близько розташовані пластини з капілярним зазором (див. рис. 1.8), то під дією різниці тиску Δp рідина в капілярі або зазорі піднімається до рівня, який урівноважує Δp , тобто

$$\Delta p = h \rho g,$$

де h – висота підняття рідини в зазорі; ρ – густина рідини; g – прискорення сили тяжіння.

Для капіляра

$$R_1 = R_2 = R = \left(\frac{d}{2 \cos \theta} \right),$$

де d – діаметр капіляра.

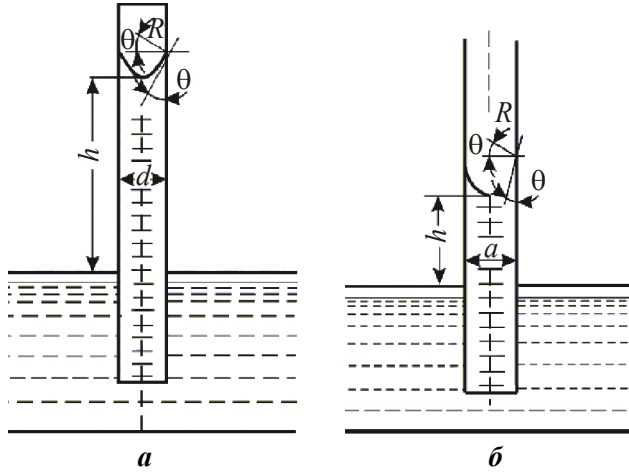


Рис. 1.8. Схема підняття рідини в капілярі (а) та між паралельними пластинами з капілярним зазором (б)

Для капілярного зазору

$$R_1 = \frac{a}{2 \cos \theta}; \quad R_2 = \infty,$$

де a – величина зазору.

Після підстановки відповідних значень у рівняння (1.3) отримаємо висоту підняття рідини:

у капілярі

$$h = \frac{4\sigma_{\text{р.г}} \cdot \cos \theta}{d\rho g}, \quad (1.4)$$

у капілярному зазорі

$$h = \frac{2\sigma_{\text{р.г}} \cdot \cos \theta}{a\rho g}. \quad (1.5)$$

Розтікання припою в зазорі залежить від його величини, рівномірності і положення, шорсткості поверхонь тощо. У горизонтальному зазорі затікання більше, ніж у вертикальному. Затікання припою в зазор, як правило, визначають експериментально на зразках зі змінним зазором.

Динамічна теорія описує середню швидкість руху рідини в горизонтальному зазорі шириною a в точці x без урахування взаємодії рідини з основним металом за рівнянням

$$v = \frac{a\sigma_{p.g} \cdot \cos \theta}{6\eta x}, \quad (1.6)$$

а максимальну висоту підняття припою у вертикальному зазорі, яка врівноважує Δp (див. 1.3), при повному змочуванні за рівнянням

$$h_{\max} = \frac{2\sigma_{p.g}}{\rho g},$$

де η – в'язкість рідини, яку для деяких припоїв і металів наведено в дод. А.

Пряме використання формул (1.4)–(1.6) для визначення оптимальної величини зазору ускладнюється залежністю крайового кута змочування від температурно-часових умов взаємодії припою і флюсу між собою та основним матеріалом, стану його поверхні тощо. Крім того, формули не дозволяють визначити час підняття припою, а вказують лише на максимальну висоту можливого підняття. У процесі паяння основний метал може розчинятися в припої, що призводить до зміни температури плавлення, величини поверхневого натягу, в'язкості припою.

Рівняння рівноваги краплі, яка лежить на шорсткій поверхні, відрізняється від рівняння (1.1а) рівноваги краплі на ідеальній поверхні значенням коефіцієнта шорсткості n :

$$\cos \theta = \frac{n(\sigma_{т.г} - \sigma_{т.р})}{\sigma_{т.г}},$$

де $n \geq 1$.

Теоретично врахувати вплив перелічених факторів на висоту підняття припою важко. Тому на практиці користуються технологічними пробами, які встановлюють взаємозв'язок між висотою підняття припою і величиною зазору для даних конкретних умов: температури паяння, стану поверхні, складу припою, флюсу, тривалості паяння тощо.

Для встановлення цих залежностей використовують зразки, наведені на рис. 1.9 та 1.10 [13]. На рис. 1.9,а показано зразок, який складається з двох пластин, зв'язаних між собою. Для створення змінного зазору з однієї сторони пластини складаються щільно, а з другої сторони між пластинами встановлюється вставка або дріт діаметром 1 мм. Такий зразок, попередньо оброблений флюсом, установлюється у ванну з припоєм і потім поміщається в піч, нагріту до заданої температури.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПЯЯННЯ

Припій розплавляється і піднімається між пластинами, а після певної витримки зразок виймають з ванни і пластинки роз'єднують одну від одної.

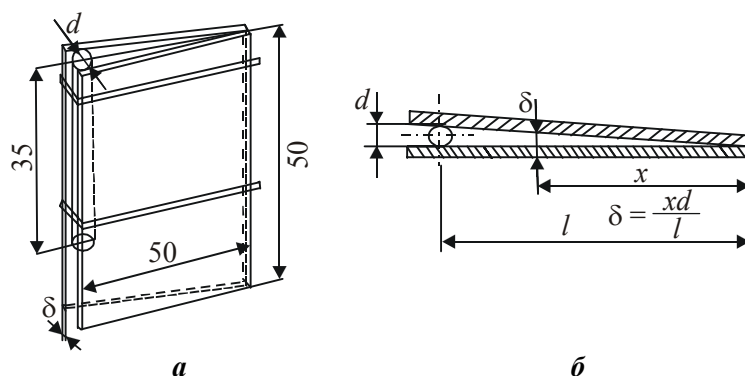


Рис. 1.9. Загальний вигляд клиноподібної проби (а) та її горизонтальний переріз (б)

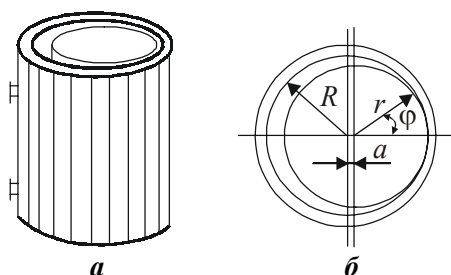


Рис. 1.10. Загальний вигляд проби стрижня в трубці (а) та її вигляд зверху (б)

На поверхні пластин чітко видно висоту змочування припоєм пластин, яку вимірюють від рівня припою у ванні (видно на стороні пластин, де був зазор 1,0 мм). Знаючи діаметр d дроту, можна визначити величину δ зазору в будь-якій точці (див. рис. 1.9, б) по довжині зразка ($\delta = xd/l$) та побудувати графік залежності висоти підняття припою від величини зазору.

Іноді використовують зразок (див. рис. 1.10, а) типу трубка в трубці або стрижень у трубці (втулка-стрижень). Таку пробу використовують для високотемпературних припоїв, коли роз'єднати пластинки важко.

Величини зазорів визначають по горизонтальному перерізу (див. рис. 1.10, б) за рівнянням

$$\delta = R + \alpha \cos \varphi - \sqrt{r^2 - a^2 \sin^2 \varphi}, \quad (1.7)$$

де R – внутрішній радіус втулки; r – радіус стрижня; $a = R - r$ – ексцентриситет; φ – полярний кут, який відраховують проти годинникової стрілки (див. рис. 1.10, б).

Висоту підняття припою можна визначити після видавлювання стрижня з втулки за допомогою преса або шляхом послідовного перерізування проби по висоті та дослідження макрошліфів. Оскільки до формули (1.7) входить значення полярного кута φ , то вимір висоти підняття припою зручно проводити через рівні інтервали зміни кута φ .

Для цього на зовнішню поверхню втулки (трубки) перед дослідженням наносять позначки, які відповідають зміні полярного кута на певну величину ($30 \dots 15^\circ$).

Оскільки роботи адгезії і когезії, коефіцієнт розтікання, висота підняття припою в капілярі та капілярному зазорі визначаються через поверхневий натяг (поверхневу енергію), то розроблено методи його експериментального визначення незалежно від крайового кута змочування. Їх поділяють на статичні і динамічні. Більш поширені статичні методи, які дають вищу точність. До них належать методи лежачої краплі і відриву кільця (пластини).

Метод краплі, що знаходиться в стані рівноваги на поверхні твердого незмочуваного тіла, полягає у вивченні геометрії такої краплі (рис. 1.11).

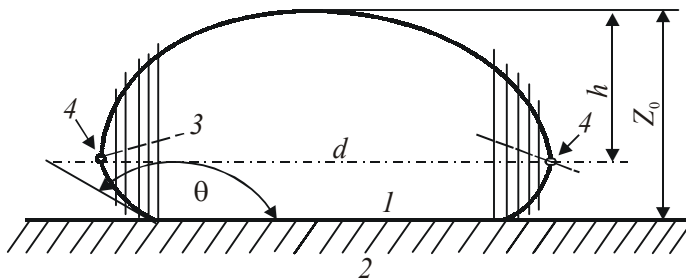


Рис. 1.11. Крапля рідини (1), що знаходиться у стані спокою на поверхні твердого тіла (2) та графічний метод визначення положення екваторіальної площини краплі

Поверхневий натяг рідини методом рівноважної краплі визначають за формулою

$$\sigma_{p.r} = \frac{d^2}{H\rho g},$$

де d – максимальний (екваторіальний) діаметр краплі; $1/H$ – деяка функція відношення $d/2h$; h – відстань від екваторіального діаметра до вершини краплі; ρ – густина рідкої фази.

Величини d і h визначаються шляхом їх виміру на зображенні контуру краплі. Зображення контуру цієї краплі отримують фотографічним шляхом.

Слід відзначити, що точність обчислень вимагає високої якості зображення краплі і визначення густини сплаву ρ , значення якої для деяких металів при температурі плавлення наведено в дод. А.

Положення екваторіальної площини краплі визначають із її зображення (див. рис. 1.11). Через середини проведених на зображенні краплі ліній, які перпендикулярні до поверхні твердого тіла, проводять штрихові лінії 3 до перетину їх з контуром краплі. Через ці точки перетину 4 проводиться екваторіальна лінія.

Після виміру h і d визначають відношення $2h/d$. Подальші розрахунки проводять з використанням таблиці визначення функції $1/H$, яку наведено в дод. Б для "великих" і "маленьких" крапель ($d/2h$ змінюється від 1,14 до 2,0). Похибка в розрахунках за цим методом не перевищує 0,25 %.

За методом кільця визначається максимальне зусилля при відриві кільця від рідини, тобто маса піднятої з кільцем рідини. Вона залежить від поверхневого натягу і густини рідини, відношення куба середнього радіуса кільця R_k до об'єму піднятої рідини V_p , а також від відношення радіуса кільця R_k до радіуса дроту кільця r_d . Зусилля P відриву кільця може бути виражене формулою

$$P = \frac{\sigma_{p.g} 4\pi R_k}{f},$$

де f – поправка, що враховує форму і співвідношення радіусів кільця та дроту R_k/r_d .

Значення поправки f наведено в дод. В. Оскільки $f = \psi(R_k/r_d)$, то для підвищення точності визначення поверхневого натягу необхідно дуже точно виміряти радіуси кільця і дроту. Вимірявши зусилля P , необхідне для відриву кільця, поверхневий натяг рідини знаходять за формулою

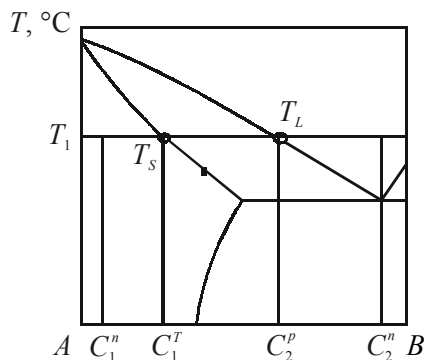
$$\sigma_{p.g} = \frac{Pf}{4\pi R_k}.$$

1.4. Розчинення припоєм основного металу

Змочування твердого металу рідким припоєм може супроводжуватися розвитком дифузійних процесів на границі метал–припій і переходом атомів основного металу в розплав. Взаємні дифузійні процеси на границі розвиваються внаслідок наявності градієнта хімічного потенціалу (градієнта концентрацій). Якщо атоми твердого металу переходять

у розплав припою, то відбувається його **розчинення в припої**. Інтенсивність цього процесу залежить від швидкості дифузії атомів у твердому примежевому прошарку та розплаві. Процеси розчинення основного металу зазвичай аналізують на прикладі двокомпонентних систем. Розглянемо розчинення сплаву A в розплав $A-B$ на діаграмі плавкості (рис. 1.12).

Рис. 1.12. Лівий кут діаграми плавкості системи $A-B$ і концентрації елемента B при розчиненні рідиною $A-B$ сплаву на основі металу A з незначною концентрацією елемента B



Припустимо, що початкові концентрації елемента B дорівнюють C_2^n в припої і C_1^n в сплаві, тобто в сплаві A є невеликі домішки елемента B , який має обмежену розчинність в A .

Взаємодія припою та основного металу починається зі змочування твердої поверхні. Одночасно починається розчинення основного металу, збагачення ним розплаву і зниження концентрації елемента B . Якщо температура паяння дорівнює T_1 , то при ній відповідно до діаграми стану на поверхні поділу фаз повинні встановитися рівноважні концентрації елемента B у рідкій фазі C_2^P і в твердій C_1^T .

На початку взаємодії при $t = 0$ концентрація C_1^n елемента B у твердій фазі значно менша від рівноважної C_1^T , а відповідно концентрація A значно більша. У рідині початкова концентрація C_2^n елемента B значно більша від рівноважної C_2^P . Це сприяє інтенсивному розвитку дифузійних процесів. Оскільки швидкість дифузії в рідині значно вища, ніж у твердій фазі, то міжфазна границя зміщується в тверду фазу. При цьому рідина поступово збагачується основним металом A і зменшується концентрація елемента B до C_2^P , що підвищує її температуру ліквідусу по кривій T_L .

Розглянуті процеси належать до першої стадії взаємодії припою з основним металом, на якій провідним є процес розчинення. Цей процес залежить від багатьох факторів, зокрема від кількості припою. Особливістю розчинення при паянні є обмежена кількість припою, що знаходиться у вузькому зазорі, порівняно з кількістю основного металу.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

Коли встановлюються концентрації C_2^P і C_1^T та досягається динамічна рівновага протягом витримки з'єднання при температурі паяння T_1 , розвиваються дифузійні процеси, спрямовані на вирівнювання концентрацій елементів. У шві зростає концентрація основного металу A , склад якого відповідає концентрації насичення C_1^T і температура затверднення розплаву піднімається до температури паяння T_1 , що призводить до виділення з розплаву твердого розчину. Процес продовжується до того часу, поки не витратиться вся рідина і не відбудеться затверднення шва при температурі паяння T_1 . Цей процес називається **ізотермічною кристалізацією** (друга стадія взаємодії та основного металу).

Третя стадія взаємодії проходить за рахунок дифузійних процесів у твердому стані.

Розглянуті стадії взаємодії припою з основним металом використовуються при дифузійному паянні.

Якщо основний метал і припій утворюють хімічні сполуки, то при паянні можуть виділятися інтерметаліди. Залежно від режиму паяння, перш за все температури, інтерметаліди виділяються на поверхні основного металу або розплаву припою при досягненні певної концентрації розчиненого основного металу. При утворенні декількох хімічних сполук зазвичай першою утворюється фаза з найбільшим вмістом легкоплавкого елемента (депресанта). Утворення інших фаз відбувається в результаті взаємодії першої фази з основним металом. Послідовність утворення інтерметалідів визначається зміною енергії Гіббса.

Утворення інтерметалідів у вигляді прошарків знижує працездатність з'єднань, а іноді призводить і до їх руйнування під дією власних напружень при охолодженні, оскільки пластичність інтерметалідів дуже низька. При виділенні високодисперсних інтерметалідів вони є зміцнювальною фазою.

Виділення інтерметалідів і зерен твердого розчину на поверхні основного металу і в припої чітко видно на мікроструктурах (рис. 1.13 і 1.14) та наведених в п. 1.6.

Автори різних робіт розглядають два основних механізми.

Одні дослідники вважають, що розчиненню твердої фази в розплаві припою передують, а потім супроводжують розчинення процеси дифузії елементів з рідкої фази в тверду з утворенням твердих розчинів або інтерметалідів у системах, де розчинність у твердій фазі значна або в рівновазі з твердою фазою знаходяться інтерметаліди. Інші заперечують таку можливість, оскільки коефіцієнти дифузії в рідкій фазі на декілька порядків більші, ніж у твердій. У першому випадку припускають, що

дифузія атомів з розплаву змінює склад та знижує температуру плавлення поверхневого шару твердої фази, тобто зменшення міжатомної сили зв'язку в присутності другого компонента робить можливим перехід атомів твердої фази в розплав та їх дифузію в рідкій фазі. На першій стадії переважає дифузійний потік у тверду фазу до встановлення певної концентрації елементів у розчиннику, на другій – дифузія атомів у розплав. При цьому вважається, що внаслідок слабких міжатомних зв'язків у розплаві перехід атомів рідини в тверду фазу термодинамічно більш імовірний, ніж перехід атомів з твердої фази, яка має сильні міжатомні зв'язки, в розплав.

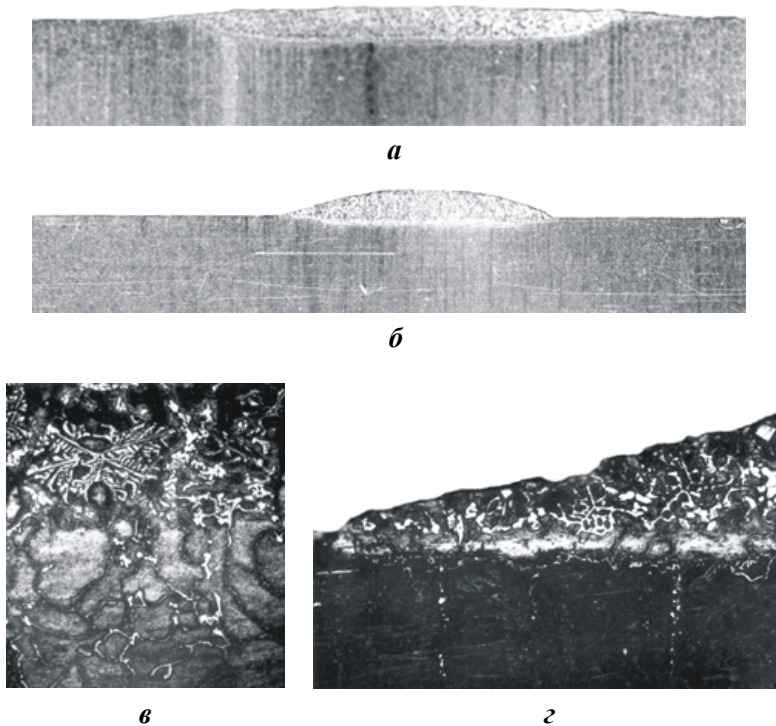


Рис. 1.13. Розчинення жароміцного сплаву ЭИ826 краплею припою ВПр11 при температурах 1175 °С (а, в) і 1120 °С (б, г):
а, б – $\times 15$; в, г – $\times 340$

У другому випадку вважають, що при переході в розплав поверхневі атоми твердої фази після змочування поверхні не мають ніякого енергетичного бар'єра.

Незалежно від прийнятого механізму розчинення, для опису цього процесу в двокомпонентних системах зазвичай використовують отримане експериментальним шляхом рівняння А.Н. Щукарєва [2, 16]

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

$$v_p = \frac{dQ}{dt} = K(C_0^H - C) \cdot S, \quad (1.8)$$

де $\frac{dQ}{dt}$ – кількість твердої речовини, розчиненої за одиницю часу (швидкість розчинення); K – коефіцієнт швидкості розчинення; C_0^H – концентрація насиченого розчину; C – фактична концентрація розчину в даний момент часу; S – площа поверхні розчинення твердої фази.

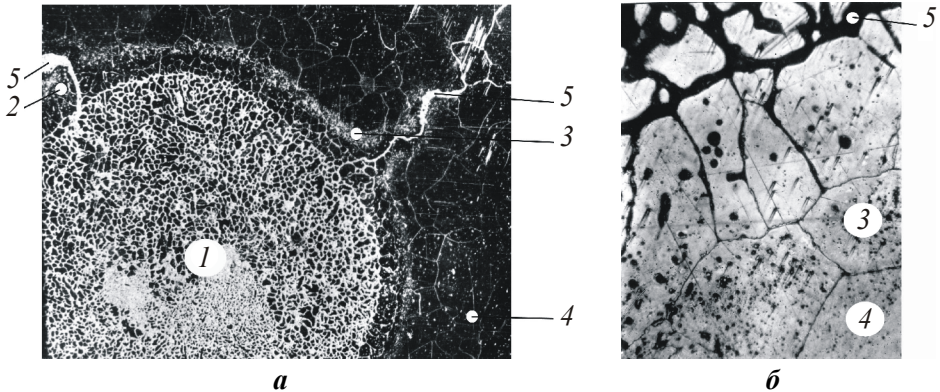


Рис. 1.14. Ерозія сплаву ЕП99 в припої ВПр11 при 1200 °С:

1 – припій; 2 – прикристалізована зона твердого розчину; 3 – зона виділення фаз по границях та в середині зерен; 4 – основний метал; 5 – проникнення боридної евтектики; *а* – $\times 15$ (в темному полі); *б* – $\times 340$

Ураховуючи, що $Q = CV_p$, де V_p – об'єм розплаву, з розв'язку рівняння (1.8) концентрацію C в будь-який момент часу знаходять за виразом

$$C = C_0^H [1 - \exp(KS/V_p) \cdot t],$$

з якого видно, що розчинення зростає при збільшенні об'єму розплаву, концентрації насичення та тривалості процесу.

При капілярних зазорах об'єм розплаву малий і концентрація насичення досягається досить швидко. Час досягнення концентрації насичення може бути з певною похибкою розрахований за рівнянням [16]

$$t_H = (2,3a^2)/\pi D,$$

де a – величина зазору, см; D – коефіцієнт дифузії в розплаві ($D \approx 3 \times 10^{-5}$ см²/с).

Важливий вплив на розчинення основного металу має температура паяння. Швидкість розчинення з підвищенням температури може різко зростати.

Вплив температури на швидкість розчинення описують рівнянням

$$v_p = A_p \exp\left(-\frac{\Delta H_p}{RT}\right), \quad (1.9)$$

де v_p – швидкість розчинення, мг/(см² · с); A_p – константа; ΔH_p – енергія активації розчинення; R – універсальна газова стала; T – температура, К.

Кінетика розчинення характеризується зміною концентрації основного металу в припої і, якщо розчинення лімітується дифузією атомів основного металу в рідині, може бути описана рівнянням [14]

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DC_0^p S}{\delta V_p} \left(1 - \frac{C}{C_0^p}\right), \quad (1.10)$$

де C – концентрація основного металу в припої в момент часу t ; D – коефіцієнт дифузії атомів основного металу в розплав припою, який беруть рівним $3 \cdot 10^{-5}$ см²/с; C_0^p – концентрація насичення розплаву припою основним металом; S – площа поверхні розчинення; δ – товщина міжфазного прошарку; V_p – об'єм розплавленого припою.

Якщо в початковий момент розчинення взяти концентрацію основного металу в припої рівною нулю ($C = 0$), то після інтегрування рівняння (1.10) отримаємо

$$C = C_0^p \left[1 - \exp\left(-\frac{DSt}{\delta V_p}\right)\right]. \quad (1.11)$$

Якщо швидкість розчинення залежить від швидкості переходу атомів основного металу в розплав припою і дифузії цих атомів у розплаві, то кінетичне рівняння має вигляд

$$C = C_0^p \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha St}{\delta V_p}\right)\right], \quad (1.12)$$

де $\alpha = \frac{W_p \delta / C_0^p D}{W_p / C_0^p + D / \delta}$ – константа швидкості розчинення, що дорівнює

W_p / C_0^p для першого випадку лімітуючого процесу та D / δ – для другого випадку; W – ймовірність переходу атомів основного металу в розплав

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

припою; ρ – густина основного металу або число атомів на одиничній поверхні.

Рівняння (1.9)–(1.12) показують, що розплав припою насичується основним металом за експоненціальним законом.

Слід відзначити, що розчинення припоєм основного металу сприяє зниженню концентрації депресанта в спаяному шві та наближує його за складом і властивостями до основного металу, але при паянні тонкостінних деталей може призвести до їх руйнування.

Розчинення може відбуватися в статичних умовах, коли розплав не переміщується відносно поверхні твердого тіла або в умовах руху розплаву – динамічних умовах.

Руйнування основного металу шляхом розчинення в розплаві припою називається **хімічною ерозією** [8]. Процес контактної-реактивної ерозії паяних металів проходить шляхом розчинення (хімічний механізм), на відміну від корозії в рідких середовищах, що має електромеханічний механізм.

При паянні металів розрізняють три види ерозії [8]:

1. Загальна (фронтальна) ерозія, коли всі компоненти твердого сплаву розчиняються в рідкому припої по всій поверхні поділу з постійною або малозмінною швидкістю в різних місцях поверхні.

2. Вибіркова ерозія, коли в рідкій фазі розчиняються лише деякі компоненти твердого сплаву.

3. Локальна ерозія, коли в окремих місцях контакту твердого сплаву з рідким припоєм ерозія проходить зі значно більшою швидкістю.

Розчинення основного металу по границях зерен називається міжкристалітною ерозією при паянні. Розчинення жароміцних нікелевих сплавів ЭИ826 та ЭП99 припоєм ВПр11 показано на рис. 1.13 і 1.14.

Припій має хімічний склад, %: 14,0...16,0 Cr; 4,0...5,0 Si; 2,0...3,0 W; 0,5...0,6 C; 3,0...5,0 Fe; Ni – основа, тобто основою припою є система Ni–Cr–Si–W. Нікелевий сплав ЭИ826 є складнолегованим і містить, %: 13...16 Cr; 5,0...7,0 W; 2,5...4,0 Mo; 1,7...2,2 Ti; 0,2...1,0 V; 2,4...2,9 Al.

Високолегованим є також сплав ЭП99. Усі легуючі елементи, крім алюмінію, мають високу спорідненість до кремнію, бору та вуглецю, відповідно утворюючи бориди, силіциди та карбіди.

Основа сплаву – нікель утворює евтектики з кремнієм та бором. Температура плавлення евтектики Ni–Ni₃Si дорівнює 1152 °С, а евтектики Ni–Ni₃B – 1080 °С. Боридна евтектика має високу проникність по границях зерен. На рис. 1.13 спостерігаються всі види ерозії. Мікроструктура має бориди тугоплавких металів як у зоні розчинення основного

металу, так і по границях зерен. При температурі 1120 °С хімічні сполуки є більш стабільними і, утворюючи суцільний прошарок у зоні взаємодії припою з основним металом, блокують розчинення основного металу (див. рис. 1.13,б,г).

Підвищення температури до 1175...1200 °С призводить не лише до розчинення основного металу, але і до глибокого проникнення припою в основний метал, зокрема по границях зерен, оскільки хімічні сполуки розчиняються і не блокують цей процес. На рис. 1.14 наведено структуру металу після розчинення при температурі 1200 °С сплаву ЕП99 припоєм ВПр11, який було розплавлено в глухому отворі зразка.

Сильна ерозія в рідкому припої основного металу призводить до зменшення його ефективної товщини, утворення підрізів у галтельних ділянках спаяних швів і, як результат, зниження механічних властивостей спаяного з'єднання. Вона може також зовсім зруйнувати тонкостінні елементи конструкції [16].

У результаті інтенсивної ерозії при паянні можуть змінюватися також інтервал кристалізації спаяного шва, здатність рідкого припою до розтікання і заповнення зазорів, форма і розміри окремих елементів спаяного з'єднання та утворюватися дефекти шва (непропаї, пори, тріщини тощо).

Ерозія основного металу в рідкому припої проходить на границі твердої і рідкої фаз та визначається термодинамічними і кінетичними факторами. Перші визначають напрям процесу, другі – швидкість процесу розчинення.

Аналіз наведених експериментальних даних підтверджує, що **розчиненню основного металу в розплаві припою сприяють збільшення тривалості контакту, підвищення температури, збільшення граничної концентрації депресанта в припої, збільшення об'єму розплаву.**

Існують різні методи для дослідження ерозії основного металу в розплаві припою. За наявності відносно великого об'єму розплаву ерозію можна досліджувати за втратою маси зразка основного металу, зануреного в припій, віднесеної до одиниці поверхні зразка та одиниці часу.

Для визначення ерозії в умовах капілярного паяння внапусток рекомендується використовувати зразок, зображений на рис. 1.15.

Зразок складається з двох пластинок. Менша пластинка розмірами 15×20×(1,5...2,0) мм накладається на більшу 40×40×(1,5...2,0) мм. Зазор між ними фіксується вставкою. Припій виставляється біля зазору. Дослідження проводяться в умовах загального нагрівання в печі при обов'язковому контролі температури зразка термопарою, гарячий спай

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

якої приварюється до пластинки. Глибина розчинення оцінюється по макрошліфах на капілярній ділянці шва і на місцях галтелей. Об'єм припою складає $3/2V_k$, де V_k – об'єм капілярної ділянки шва.

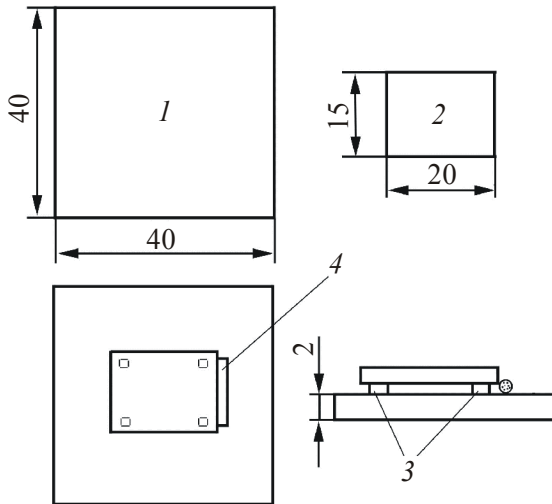


Рис. 1.15. Зразок для оцінки розчинення в умовах капілярного паяння:
1, 2 – нижня і верхня пластини відповідно; 3 – пластинки для фіксації зазору;
4 – припій

За даними випробувань будують графіки залежностей глибини розчинення на місцях галтелей і на капілярній ділянці шва від тривалості паяння при різних температурах, величинах зазору тощо.

Використовується також метод оцінки схильності до розчинення за коефіцієнтом розчинення k_p . Для цього використовують зразки з глухим отвором, як показано на рис. 1.16 [13]. Внутрішню поверхню осьового отвору знежирюють спиртом або ацетоном, отвір на $2/3$ висоти заповнюють припоєм.

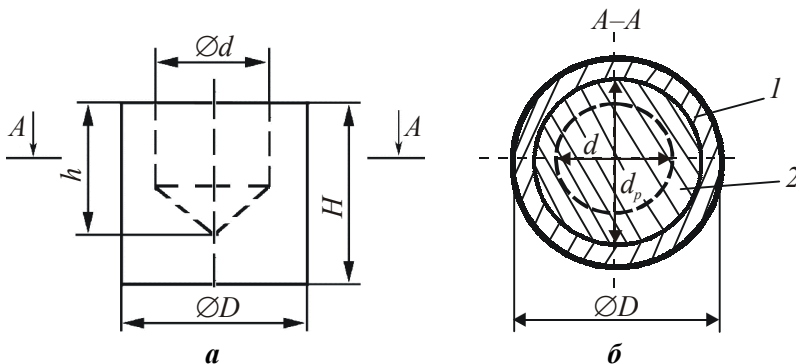


Рис. 1.16. Форма зразка з глухим отвором (а) та переріз А–А після розчинення припоєм основного металу (б):

1 – основний метал; 2 – закристалізований розплав після розчинення припоєм основного металу з діаметром розчинення d_p

При паянні з флюсом або у вакуумі зразок з припоєм нагрівають з певною швидкістю до заданої температури. Температуру вимірюють термопарою, яку приварено до зразка. Після паяння зразок розрізають по перерізу $A-A$ і готують макрошліф.

Коефіцієнт розчинення визначається за рівнянням

$$k_p = \frac{S_1 - S_0}{S_0}, \quad (1.13)$$

де S_0 , S_1 – відповідно початкова площа перерізу отвору з припоєм та площа перерізу закристалізованого розплаву після розчинення основного металу.

Виконуючи дослідження при різних температурах та тривалості витримки, можна встановити вплив цих факторів на розчинення основного металу. При цьому розміри зразків можуть бути різними. Зразки з глухим отвором однакових діаметрів використовуються для порівняльних випробувань припоїв. Наприклад, розчинення жароміцних нікелевих сплавів досліджували на зразках з розмірами $D = 12$ мм, $d = 4$ мм, $H = 30$ мм, $h = 10$ мм. В отворі розміщували припій масою 0,6 г. Після охолодження зразок розрізали по перерізу, паралельному торцевій поверхні.

Оскільки глибина розчинення основного металу по висоті отвору змінюється, то коефіцієнт розчинення краще визначати не через площі в формулі (1.13), а через об'єми за рівнянням

$$K_p = \frac{V_p - V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}}, \quad (1.14)$$

де V_p – об'єм розплаву після розчинення основного металу; $V_{\text{пр}}$ – об'єм розплавленого припою; $V_p - V_{\text{пр}}$ – об'єм розчиненого металу.

Для дослідження рекомендуються зразки з розмірами $D = 20$ мм, $d = 6$ мм, $H = 30$ мм, $h = 20$ мм. Після охолодження зразки розрізаються по діаметральній площині. Схему макрошліфа та вимірів показано на рис. 1.17.

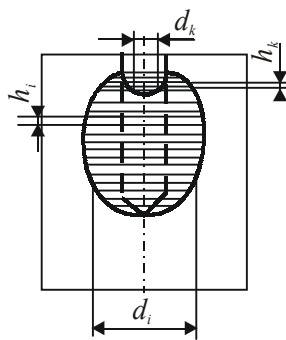


Рис. 1.17. Загальний вигляд поздовжнього макрошліфа з розрізом по діаметральній площині зразка та вимірів

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

З рис. 1.17 видно, що об'єм розплаву після розчинення основного металу можна знайти за рівнянням

$$V_p = \frac{\pi}{4} \sum_{i=1}^n d_i^2 h_i - V_m;$$

$$V_m = \frac{\pi}{4} \sum_{k=1}^m d_k^2 h_k,$$

де V_m – об'єм меніска; d_i, h_i – діаметр та інтервал ділення зони розчинення відповідно; d_k, h_k – діаметр і інтервал ділення меніска відповідно.

Об'єм розплавленого припою масою $m_{\text{пр}}$ знаходиться через його густину $\rho_{\text{пр}}$:

$$V_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{\rho_{\text{пр}}}.$$

Після підстановки в рівняння (1.14) відповідних значень отримаємо

$$K_p = \frac{\pi \rho_{\text{пр}}}{4 m_{\text{пр}}} \left(\sum_{i=1}^m d_i^2 h_i - \sum_{k=1}^m d_k^2 h_k \right) - 1.$$

Для зниження температури плавлення припоїв у них вводять спеціальні елементи, які називають депресантами. Вони утворюють з основою припою евтектики або розчини з наявністю мінімальної температури плавлення. Тому, переходячи до загального випадку розчинення при паянні, позначимо концентрацію депресанта в припої $C_{\text{пр}}$, розплаві C_p , основному металі C_0 , масу припою $m_{\text{пр}}$, масу розчиненого основного металу $m_{\text{о.м}}$. Тоді умова розчинення визначається рівнянням

$$\frac{m_{\text{пр}} C_{\text{пр}} + m_{\text{о.м}} C_0}{m_{\text{пр}} + m_{\text{о.м}}} = C_p.$$

Якщо маси припою і розчиненого основного металу записати через їх об'єми і густину та скористатися рівнянням (1.14), отримаємо коефіцієнт розчинення

$$K_p = \frac{\rho_{\text{пр}} (C_{\text{пр}} - C_p)}{\rho_{\text{о.м}} (C_p - C_0)}. \quad (1.15)$$

За відсутності депресанта в основному металі $C_0 = 0$, а замість C_p у літературі записують C_L – концентрацію ліквідусу при T паяння.

Таким чином, рівняння (1.15) дозволяє визначити коефіцієнт розчинення металу при відомій діаграмі стану даної системи, густині основного металу і припою, початкових концентраціях депресанта в основному металі і припої та температурі паяння. Коефіцієнт розчинення можна записати так:

$$K_p = \frac{\rho_{\text{пр}}(C_{\text{пр}} - C_L)}{\rho_{\text{о.м}}(C_L - C_0)}.$$

При відомому коефіцієнті розчинення можна визначити концентрацію будь-якого елемента. Якщо відомі маса припою $m_{\text{пр}}$, маса розчиненого основного металу $m_{\text{о.м}}$, початкові концентрації i -го елемента в припої $C_{i \text{ пр}}$ та основному металі $C_{i \text{ о.м}}$, то за припущенням рівномірного розподілу елемента при ізотермічній кристалізації шва його концентрація C_i знаходиться з рівняння масового балансу:

$$m_{\text{пр}}C_{i \text{ пр}} + m_{\text{о.м}}C_{i \text{ о.м}} = (m_{\text{пр}} + m_{\text{о.м}}) \cdot C_i. \quad (1.16)$$

Якщо в рівнянні (1.16) маси замінити через відповідні об'єм і густину ($m = V\rho$), врахувати, що об'єм розчиненого основного металу $V_{\text{о.м}} = V_p - V_{\text{пр}}$, який за рівнянням (1.14) можна замінити на $V_{\text{пр}}K_p$, то отримаємо рівняння

$$C_i = \frac{C_{i \text{ пр}}\rho_{\text{пр}} + C_{i \text{ о.м}}\rho_{\text{о.м}}K_p}{\rho_{\text{пр}} + \rho_{\text{о.м}}K_p}. \quad (1.17)$$

Наведені розрахунки можна легко виконати для рівноважних двокомпонентних систем. Для багатоконпонентних систем зазвичай необхідні дані відсутні, але аналіз рівняння (1.15) дозволяє встановити основні закономірності процесу розчинення.

Аналіз змін та співвідношення величин $C_{\text{пр}}$, C_L , C_0 для діаграм стану з евтектиками і розчинами з наявністю мінімальної температури плавлення показує, що **зменшенню розчинення основного металу сприяють:**

- відсутність або обмеження легування основного металу елементами-депресантами припою;
- легування припою основним металом, або введення в припої наповнювачів з основного металу;
- зменшення маси припою;
- зниження температури паяння;
- зменшення тривалості взаємодії рідкого припою з основним металом.

Суттєво впливає крутість ліній ліквідусу і солідусу припою. Для зменшення розчинення основного металу переваги надають припоєм на основі систем з розчинами замість евтектик.

Кінетику розчинення досліджують також з використанням динамічних методів, одним з яких є метод диска, який обертається з певною швидкістю в розплавленому металі. При достатній кількості розплаву розчинення диска відбувається практично без зміни складу розплаву. Розчинення визначається за втратою маси диска.

1.5. Дифузійні процеси при паянні

При розгляді розчинення припоєм основного металу неодноразово згадувалися дифузійні процеси, керування якими ґрунтується на їх розрахунку. Дифузійні процеси описуються **першим та другим рівняннями дифузії** (рівняння Фіка). При паянні дифузію зазвичай розглядають в одному вимірі – перпендикулярно до спаяного шва по осі x . Кількість переносної при дифузії речовини dq через поверхню площею S за час dt при коефіцієнті дифузії D визначається рівнянням

$$dq = -DS \left(\frac{dC}{dx} \right) dt.$$

Коефіцієнт дифузії D – це величина, яка числово дорівнює масі речовини (концентрації, помноженій на об'єм), що дифундує через одиницю площі (1 см^2) за одиницю часу (1 с) при градієнті концентрації (dC/dx), рівному одиниці (1 моль/см). Розмірність коефіцієнта дифузії – $\text{см}^2/\text{с}$ (в системі $CI - \text{м}^2/\text{с}$).

Перше рівняння Фіка одновимірної дифузії описує густину потоку j , тобто дифузійний потік через одиничну площину за одиницю часу:

$$j = \frac{dq}{Std} - D \left(\frac{dC}{dx} \right).$$

Знак "мінус" показує, що потік спрямований з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією (концентраційна дифузія).

Друге рівняння Фіка описує зміну концентрації дифундуючої речовини по осі x в часі і для одновимірної дифузії має вигляд

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}, \quad (1.18)$$

де C – концентрація дифундуючої речовини по осі x ; t – час дифузії; D – коефіцієнт дифузії даної речовини в конкретному середовищі.

Розв'язок рівняння (1.18) визначається конкретними початковими і граничними умовами. Тому розглянемо схему одновимірної дифузії з тонкого прошарку припою, яку показано на рис. 1.18, *а*. Для паяння двох нікелевих стрижнів квадратного перерізу зі стороною a застосовано припій на основі нікелю. Як депресант використано кремній евтектичної концентрації, тобто сплав Ni–12 % Si. Температура плавлення нікелю дорівнює 1453 °С, а припою Ni–12Si – 1152 °С. За рахунок градієнта концентрацій нікель з основного металу дифундує в прошарок припою, а кремній – з припою в основний метал. Температура плавлення прошарку припою після паяння залежить від розвитку дифузійних процесів і визначається концентрацією кремнію, яка є предметом розрахунку.

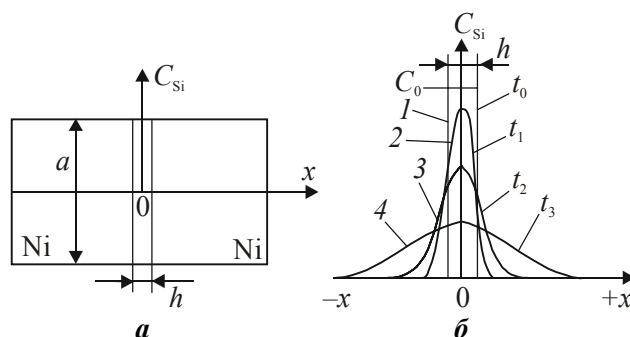


Рис. 1.18. Схема стикового спаяного з'єднання (*а*) та розподіл кремнію через певний час t дифузії при температурі паяння (*б*):

$$1 - t_0 = 0; 2 - t_1 > t_0; 3 - t_2 > t_1; 4 - t_3 > t_2$$

Товщину прошарку припою після заповнення зазору позначено h , а початок координати x знаходиться в центрі прошарку. Розподіл кремнію в припої до початку дифузії прийнято рівномірним і позначено C_0 .

При часі дифузії $t = 0$ концентрація кремнію $C(x) = C_0$, при $-\frac{h}{2} \leq x \leq \frac{h}{2}$

і $C(x) = 0$ при $x < -\frac{h}{2}$ та $x > +\frac{h}{2}$. При часі дифузії $t > 0$ концентрація кремнію є функцією x, t , тобто $C(x, t)$, та визначається рівнянням (1.18), розв'язок якого для записаних початкових і граничних умов показано на рис. 1.18, *б* у вигляді графіка.

Дифузія кремнію проходить лише в напрямку осі x , тому зручніше розглядати дифузію з прошарку з одиничною площею, загальна кількість

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

дифундуючої речовини в якому складає $C_0 h$ і до початку дифузії визначається на рис. 1.18,б площею прямокутника l зі сторонами h та C_0 . Оскільки іншого джерела кремнію немає, то надалі при будь-якому розподілі кремнію (криві 2–4) площа під кривою розподілу завжди дорівнює площі прямокутника l .

Рушійною силою концентраційної дифузії є градієнт концентрацій, який у процесі дифузії зменшується. Коефіцієнт дифузії в рівнянні (1.18) залежить від концентрації та інших факторів, але для аналізу закономірностей впливу товщини прошарку, початкової концентрації депресанта, часу дифузії та коефіцієнта дифузії на розподіл кремнію розглянемо більш просте рішення для D – константа.

Вплив температури визначається через коефіцієнт дифузії, оскільки він описується рівнянням

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (1.19)$$

де D_0 – константа для даної дифузійної пари; Q_d – енергія активації дифузії; R – універсальна газова стала; T – температура, К.

Розв'язання рівняння (1.18) для дифузії з обмеженою кількістю дифундуючої речовини $C_0 h$ з прошарку товщиною h для симетричного потоку з центром 0 у центрі прошарку (див. рис. 1.18,б) має вигляд

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0 h}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right), \quad (1.20)$$

Рівняння (1.20) дозволяє визначити концентрацію депресанта речовини в будь-якій точці при будь-якому часі дифузії. Найслабшим в з'єднанні є те місце, де концентрація депресанта найбільша. Як видно з рис. 1.18,б, таким місцем залишається центр прошарку при $x = 0$. З рівняння (1.20) знаходимо

$$C_{(0,t)} = \frac{C_0 h}{2\sqrt{\pi D t}}. \quad (1.21)$$

Рівняння (1.19)–(1.21) зв'язують основні технологічні параметри процесу дифузії при паянні (температура, час) з розподілом депресанта

в з'єднанні, товщиною прошарку та співвідношенням $\left(\frac{C_0}{C_{(0,t)}}\right)$ в його

центрі. Якщо встановлена величина допустимої концентрації $[C_{(0,t)}]$ депресанта в з'єднанні (за впливом депресанта на властивості з'єднання), то час її досягнення при початковій концентрації C_0 і коефіцієнті дифузії D (для даної температури) визначається рівнянням

$$t = \left(-\frac{C_0}{C_{(0,t)}} \right)^2 \frac{h^2}{4\pi D}.$$

З рівняння (1.21) видно, що час досягнення необхідної концентрації депресанта в найбільш небезпечному перерізі ($x = 0$) з'єднання обернено пропорціональний коефіцієнту дифузії, що має експоненціальну залежність від температури, та збільшується прямо пропорціонально квадрату концентрацій депресанта в припої та відношенню концентрацій депресанта в припої і допустимої в з'єднанні. Відношення цих концентрацій можна зменшувати за рахунок як зменшення початкової, так і збільшення допустимої. Зменшити початкову концентрацію, не підвищуючи температуру паяння, можна за рахунок введення не одного, а декількох депресантів. Допустиму концентрацію можна підвищити, якщо вибрані депресанти, які ефективно знижують температуру плавлення, але до певної концентрації (бажано якомога більшої) мало впливають на експлуатаційні властивості з'єднання.

Важливо знати, при яких товщинах в центрі прошарку припою можливе зменшення концентрації депресанта до допустимої при реальних режимах паяння, зокрема часу паяння. Зв'язок необхідної товщини прошарку з іншими параметрами дифузії для зменшення концентрації депресанта до допустимої в перерізі $x = 0$ описується рівнянням

$$h = 2 \left(\frac{C_{(0,t)}}{C_0} \right) \sqrt{\pi D t}.$$

Після підстановки значення π при допустимій концентрації $C_{(0,t)} = 0,1C_0$ можна записати $h = 0,35\sqrt{Dt}$, см. Ураховуючи те, що коефіцієнти дифузії елементів у залізі, нікелі, їх сплавах при температурах 1000...1200 °C знаходяться в інтервалі 10^{-12} ... 10^{-8} см²/с при часі паяння 600 с, максимальна товщина прошарку припою не повинна перевищувати $8,6 \cdot 10^{-6}$ см при $D = 10^{-12}$ см²/с; $8,6 \cdot 10^{-5}$ см – при $D = 10^{-10}$ см²/с; $8,6 \cdot 10^{-4}$ см при $D = 8,6 \cdot 10^{-8}$ см²/с.

При збільшенні товщини прошарку h в 2 рази час дифузії збільшується в 4 рази, при зменшенні h в 4 рази t зменшується в 16 разів і т. д. Час

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

дифузії пропорціональний квадрату відношення початкової концентрації і допустимої. Очевидно, що при капілярному паянні, при якому величина зазору дорівнює 0,05...0,20 мм, гомогенізація спаяного з'єднання за рахунок дифузійних процесів навіть при спеціальній термічній обробці є проблематичною (див. рис. 1.2,а). Тому для отримання спаяних з'єднань, близьких за складом і властивостями до основного металу, розроблено способи паяння з іншими механізмами формування з'єднань, зокрема паяння з тиском.

Розрахунок дифузійних процесів при капілярному паянні проводять за розв'язком рівняння (1.18) для дифузії в напівнескінченне тіло. Схему дифузії та криві розподілу кремнію при капілярному паянні нікелю припоєм Ni–12 % Si показано на рис. 1.19.

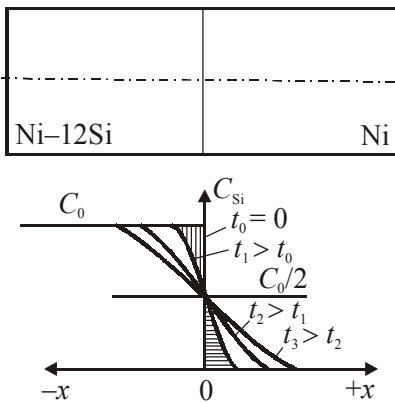


Рис. 1.19. Схема дифузії і розподіл кремнію при його дифузії з припоєм Ni–12 % Si в нікель

Напівнескінченними вважаються тіла, в яких при дифузії є переріз з початковою концентрацією дифундуючої речовини. Наприклад, якщо глибина дифузії дорівнює 20 мкм, то тіло більшого розміру по напрямку дифузії може вважатися напівнескінченним для даного випадку дифузії. Розмір тіла, з якого відбувається дифузія, також повинен мати переріз, де зберігається початкова концентрація. Коли ця умова не виконується, то приймається схема дифузії з обмеженою кількістю речовини (див. рівняння (1.20)).

Якщо початок координати x помістити по стику дифузійної пари, то початкові і граничні умови для розв'язання рівняння (1.18) дифузії кремнію такі: при $t = 0$ та $x < 0$ концентрація кремнію $C_{Si} = C_0$, а при $x > 0$ $C_{Si} = 0$. Дифузія кремнію і в протилежному напрямку нікелю відбувається з області з більшими концентраціями в область з меншими концентраціями. Відповідно до цього записуються початкові і граничні умови для дифузії нікелю.

Для дифузії в напівнескінченне тіло рівняння (1.18) аналітичного розв'язання не має. Розподіл елемента, дифундуючого зліва направо, визначається через функцію Крампа $erf(z)$ за рівнянням

$$C_{(x,t)} = \frac{C_0}{2} [1 - erf(z)]. \quad (1.22)$$

Функцію Крампа ще називають інтегралом імовірності або функцією помилок Гаусса (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Значення функції Крампа залежно від параметра $z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

z	$erf(z)$	z	$erf(z)$	z	$erf(z)$
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,60	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,10	0,1125	0,70	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,20	0,2227	0,80	0,7421	1,8	0,9890
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,30	0,3286	0,90	0,7990	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,40	0,4284	1,00	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,10	0,8802	2,6	0,9998
0,50	0,5205	1,20	0,9103	2,8	0,9999

Параметр z у рівнянні (1.22) знаходиться через координату x , коефіцієнт дифузії D та час дифузії t :

$$z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}.$$

Функція $erf(z)$ змінюється від +1 до -1 та зберігає знак параметра z . При $x = 0$ концентрація дифундуючої речовини дорівнює $C_0/2$, оскільки дифузія іде до вирівнювання концентрацій на границі тіл. Для наближених розрахунків функцію $erf(z)$ можна взяти рівною параметру z при його абсолютному значенні, меншому 0,65, і рівною одиниці при значенні z , більшому 1,8.

У процесі взаємодії припою з основним металом можуть утворюватися нові фази, в тому числі інтерметалідні, які зазвичай є крихкими. Характер та результат цих процесів визначаються типом діаграм стану системи елементів, що входять до припою та основного металу, температурою, тривалістю взаємодії тощо.

1.6. Кристалізація спаяного шва

При паянні, як і при зварюванні, виділяють процеси первинної і вторинної кристалізації. Перехід металу з рідкого стану в твердий називають первинною кристалізацією, а структурні перетворення в твердому металі – вторинною.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

Первинна кристалізація розплавленого припою проходить відповідно до загальної теорії кристалізації та визначається кількістю центрів кристалізації і швидкістю росту кристалітів із цих центрів. Особливостями кристалізації металу при капілярному паянні, на відміну від кристалізації при електродуговому зварюванні плавленням, є:

- кристалізація тонкого шару припою відбувається в капілярному зазорі між з'єднуваними поверхнями часто різнорідних матеріалів;
- розплав зазвичай має незначний перегрів (температура паяння близька до температури ліквідусу припою) та мале термічне переохолодження;
- швидкості нагрівання та охолодження суттєво менші, ніж при дуговому зварюванні;
- первинна кристалізація металу шва може відбуватися і при температурі паяння (ізотермічна кристалізація) внаслідок дифузійних процесів і розчинення припоєм основного металу;
- умови кристалізації припою в зазорі і галтелі зазвичай відрізняються.

Розплавлений метал займає проміжне місце між газом і твердим тілом. За своєю будовою рідина ближча до твердого тіла. Наприклад, середні відстані між атомами металу в твердому і рідкому станах відрізняються мало, а при кристалізації вісмуту, германію відбувається збільшення об'ємів. Значення стисливості рідини і твердого металу близькі, що свідчить про щільне розташування атомів у рідині. Між атомами рідини відбувається досить сильна взаємодія, оскільки теплота плавлення металу складає лише біля 5...10 % від теплоти випаровування, при якому пара набуває властивостей реального газу. У розплаві зберігаються ознаки, характерні для твердого металу. Міжатомний зв'язок здійснюється колективізованими електронами. У просторовому положенні атомів розплаву існує ближній порядок на відстанях, близьких до міжатомних. Однак плинність рідини свідчить про здатність її атомів легко рухатися та про відсутність упорядкованого розташування атомів у просторі на більших відстанях (дальнього порядку).

У процесі кристалізації припою формується дальній порядок і кристалічна структура. При цьому, залежно від швидкості кристалізації, виникають хімічна і фізична мікронеоднорідності.

При швидкостях охолодження $10^9 \dots 10^{10}$ С/с у твердому металі фіксується лише ближній порядок розташування атомів на відстанях декількох атомних розмірів, тобто утворюється аморфна структура. Такі швидкості використовуються при виробництві припоїв, які називають

аморфними. При паянні аморфними припоями кристалізація спаяного шва не відрізняється від кристалізації звичайних металів.

Центрами кристалізації металу шва можуть бути як зерна основного металу, так і зародки в розплаві, що чітко видно з рис. 1.2,*а,б* (див. п. 1.1). У випадку однорідності або ізоморфності припою та основного металу кристалізація відбувається на зернах основного металу шляхом їх добудови атомами припою. Такий орієнтований ріст кристалітів називають епітаксією. На рис. 1.2,*а* показано структуру спаяного з'єднання нікелевого аустенітного сплаву ЭИ602 припоєм Ni–Mn. Концентрація легуючих елементів сплаву ЭИ602 не перевищує їх розчинності, та основний метал *1* має однофазну аустенітну структуру твердого розчину. Припій на основі нікелю містить лише марганець, який утворює з нікелем необмежені тверді розчини з наявністю мінімальної температури плавлення. Як видно з рисунка, на границі *4* взаємодії основного металу і припою утворюються спільні зерна та їх границі. У припої продовжуються навіть границі двійникового зерна *б*.

Епітаксіальний ріст кристалітів припою має місце також при значних відмінностях у складі й параметрах ґраток припою та основного металу. На рис. 1.2,*б* (див. п. 1.1) показано структуру спаяного з'єднання дисперснозміцнюваного нікелевого сплаву ЭП99 припоєм системи Ni–Cr–Si–B, де видно продовження зерен основного металу в спаяному шві. Разом з тим у металі шва утворюються кристали хімічних сполук хрому, молібдену і вольфраму з бором та кремнієм, які мають температуру плавлення, вищу, ніж евтектика, і ростуть від зародків у розплаві з різним спрямуванням. Структура металу шва складається з евтектики та переважно боридів і карбоборидів.

При паянні різних за складом металів кристалізація і формування шва відбуваються по-різному на границях з основним металом, що чітко видно на структурі спаяного з'єднання сплавів ЭП99 (*1*) та ЭИ602 (*2*) (рис. 1.20,*а*).

За результатами локального рентгеноспектрального мікроаналізу (слід сканування має вигляд чорної лінії, перпендикулярної до границі припій–основний метал) встановлено формування прикристалізованого прошарку *3* твердого розчину легуючих елементів у нікелі зі сторони сплаву ЭП99 та широку зону *4* дифузії бору в цей сплав з утворенням високодисперсних боридів вольфраму і молібдену.

Зі сторони сплаву ЭИ602 спостерігається широка ділянка проникнення боридної евтектики по границях зерен основного металу *5* (темно-сірі широкі міжзеренні границі). Центральна частина шва

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

складається з боридної евтектики 6, в якій знаходяться зерна легованого нікелю 7 (світлі).

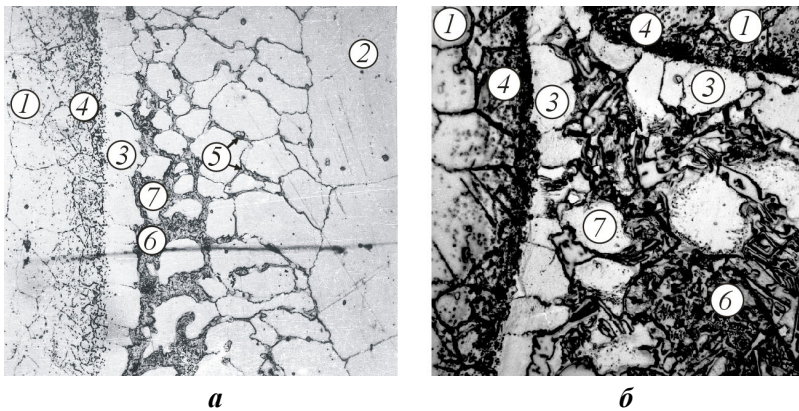


Рис. 1.20. Мікроструктура спаяного з'єднання жароміцних нікелевих сплавів ЕП99 та ЕИ602 (а) і з'єднання сплаву ЕП99 в гальтєвній ділянці шва (б) з використанням припою системи Ni–Cr–Si–B; $\times 108$

Кристалізація припою у зазорі і в гальтєвній частині зазвичай відрізняється. У капілярній частині шва за рахунок малого об'єму припою насичення його основним металом досягається досить швидко, а в гальтєвній частині з більшим об'ємом припою концентрація основного металу може бути значно меншою. Мікроструктуру металу в гальтєвній ділянці з'єднання сплаву ЕП99 показано на рис. 1.20, б.

При кристалізації чистих металів і невеликому переохолодженні формується плоский фронт кристалізації, який при збільшенні переохолодження переходить у комірчасту форму, потім дендритно-комірчасту та дендритну. При кристалізації сплавів, що характерно для паяння, відбувається перерозподіл атомів елементів, який призводить до збагачення шару розплаву перед фронтом кристалізації елементом-депресантом, та відбуваються дифузійні процеси в розплаві, спрямовані на вирівнювання складу рідини. По мірі кристалізації концентрація депресанта в прилеглому шарі припою зростає до встановлення стаціонарного режиму.

Товщина збагаченого депресантом шару перед фронтом кристалізації дорівнює $10^{-2} \dots 10^{-4}$ см і залежить від швидкості росту твердої фази та швидкості дифузії в розплаві. Цей шар перед фронтом кристалізації створює концентраційне переохолодження розплаву, пов'язане з градієнтом концентрації депресанта. Величина переохолодження (термічного або концентраційного) визначає форму росту кристалітів. При збільшенні

зони переохолодження плоска форма переходить у комірчасту, а потім в дендритну форму росту кристалів розплаву. Експериментально встановлено, що при зазорах до 0,1 мм відбувається пошарова кристалізація, об'ємний характер кристалізації має місце лише при великих зазорах та на гальтельних ділянках.

У процесі кристалізації розплаву припою формується хімічна мікро-неоднорідність сплаву. Як видно з рис. 1.20,б, ступінь хімічної мікро-неоднорідності, зокрема розподілу депресанта, зростає при збільшенні кількості припою. Аналіз мікроструктури і розподілу депресантів при паянні з різними величинами зазорів показує, що найбільша концентрація депресантів знаходиться в центральній ділянці шва. При паянні припоєм на основі евтектичних систем саме в цій зоні формуються евтектична структура та хімічні сполуки.

Якщо припій містить елементи, які мають високу розчинність у твердому металі, то в зоні взаємодії буде формуватися твердий розчин зі змінною концентрацією елементів. Якщо елементи припою та основний метал утворюють інтерметалідні сполуки стехіометричного складу, то в зоні взаємодії можуть формуватися їх прошарки, які, маючи низьку пластичність, знижують механічні властивості спаяного з'єднання. У ряді випадків такі прошарки сприяють розвитку дифузійної пористості вздовж границі спаяного шва або утворенню тріщин.

Рівняння хімічної термодинаміки визначають можливість утворення інтерметалідних прошарків певного фазового складу, а кінетичні фактори визначають механізм і конкретні результати взаємодії.

Утворення і ріст прошарків при паянні мають місце лише у випадку, коли контактуючі метали (основний метал і припій) утворюють хоча б одну хімічну сполуку. Це може відбуватися внаслідок:

- хімічної реакції між металами, які з'єднуються, якщо швидкість утворення інтерметалідів більша від швидкості їх розчинення в рідкій фазі;
- дифузії елементів припою в основний метал і перебудови кристалічної ґратки твердого розчину в кристалічну ґратку сполуки після досягнення межі розчинності;
- збагачення припою атомами основного металу в зоні їх контакту та утворення прошарку хімічної сполуки при кристалізації рідкої фази.

Утворення інтерметалідних прошарків може відбуватися також при сукупній дії перерахованих механізмів. Це особливо стосується випадків паяння високолегованих сплавів багатокomпонентними припоєм. Наприклад, на рис. 1.21,а показано мікроструктуру спаяного з'єднання жароміцного нікелевого сплаву ЭП99 припоєм ВПр11 системи Ni–Cr–Si–B з утворенням у паяному шві боридів, силіцидів і карбідів

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

в основному металі, а також суцільного крихкого прошарку з поздовжньою тріщиною при паянні тим же припоєм з тиском (див. рис. 1.21,б).

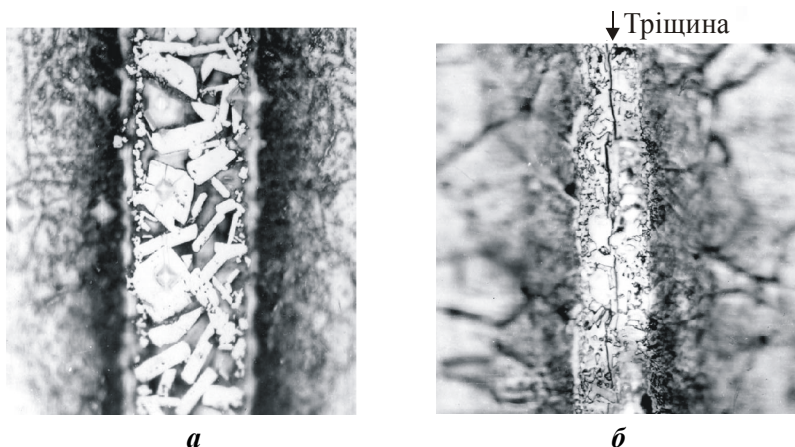


Рис. 1.21. Мікроструктура з'єднання сплаву ЕП99, спаяного припоєм ВПр11; $\times 415$

При паянні з тиском, залежно від температури та часу прикладання зусилля стиску, евтектика може повністю витіснитися зі стику з утворенням суцільного прошарку хімічних сполук (див. рис. 1.21,б). Прошарок має високу твердість і низьку пластичність, що призводить до утворення тріщин. Більш сприятливими для паяння з тиском є припої, в яких депресант з основним металом утворює необмежені тверді розчини з мінімальною температурою плавлення на діаграмі плавкості, оскільки при цьому виключається утворення хімічних сполук. Наприклад, на рис. 1.2,в (див. п. 1.1) показано структуру з'єднання при паянні з тиском жароміцного нікелевого сплаву ЕИ602 нікельмарганцевим припоєм, в якій зона з'єднання не виділяється і в стику формуються спільні зерна.

Якщо в процесі дифузії утворюється декілька інтерметалідних сполук у вигляді окремих прошарків, то кожний з них росте з різною швидкістю, яка визначається розвитком дифузійних процесів.

При розв'язанні рівнянь дифузії з певними спрощеннями та припущеннями, зокрема про незалежність коефіцієнта дифузії від концентрації, встановлено параболічну залежність між часом дифузії t та товщиною прошарку інтерметаліду x при даній температурі [14]:

$$x^2 = 2pt,$$

де p – параметр, який характеризує швидкість дифузії. Він пропорційний коефіцієнту дифузії і має його розмірність, $\text{см}^2/\text{с}$. Коефіцієнт ди-

фузії D має експоненціальну залежність від температури T . Утворення інтерметалідного прошарку є термічно активованим процесом.

Підготовчий період утворення прошарку хімічного з'єднання визначається кінетикою дифузійних процесів та енергією активації утворення прошарку Q_n .

Тривалість підготовчого періоду визначається за рівнянням

$$t_0 = k \exp\left(-\frac{Q_n}{RT}\right),$$

де k – константа, яка залежить від часу.

Енергію активації Q_n можна визначити шляхом експериментального дослідження тривалості підготовчого періоду t_0 утворення прошарку інтерметаліду для двох різних температур T_1 і T_2 . Припустивши, що енергія активації для цих температур однакова, її можна визначити за рівнянням

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q_n}{R} \left(-\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right).$$

Швидкість та напрям росту інтерметалідного прошарку визначаються співвідношенням парціальних коефіцієнтів дифузії атомів твердого і рідкого металів через цей прошарок. При досить великих значеннях енергії активації Q_n і низьких температурах паяння для утворення помітного прошарку інтерметаліду необхідний тривалий період активації t_0 . У цьому випадку прошарки інтерметалідів мають дуже малу товщину і помітного впливу на механічні властивості спаяного з'єднання не роблять.

Дослідження періоду активації і кінетики росту інтерметалідних прошарків дозволяють вибрати режим паяння, який забезпечує необхідні механічні властивості спаяних з'єднань.

Структурні перетворення вторинної кристалізації спаяного шва і основного матеріалу визначаються температурою та часом паяння. При високотемпературному паянні можливі збільшення величини зерна, знеміцнення основного металу при перегріві за рахунок розчинення карбідних, інтерметалідних, інших фаз та виділення нових. Суттєві зміни хімічного складу і структури металу в зоні з'єднання можуть відбуватися при термічній обробці, наприклад при відпалі. Ці зміни в значній мірі визначаються діаграмами стану припійної системи та основного металу і величиною паяльного зазору.

1. СУТЬ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПАЯННЯ

Наприклад, на рис. 1.22 показано мікроструктуру спаяного з'єднання титанового сплаву ВТ9Л з використанням припою на основі титану, легованого цирконієм і залізом.

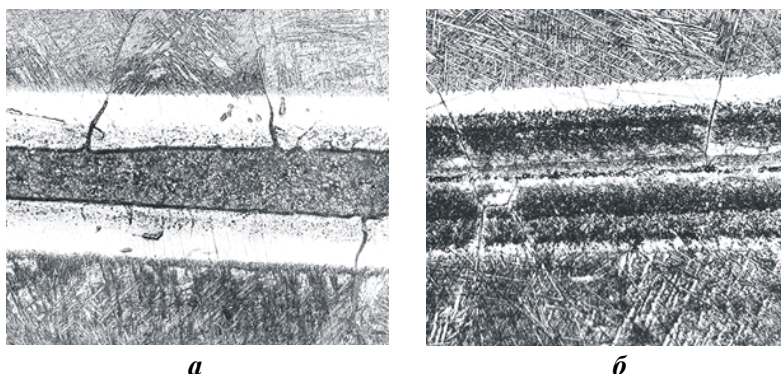


Рис. 1.22. Мікроструктура з'єднання титанового сплаву ВТ9Л при зазорі 0,05 мм після паяння (а) та відпалу при 900 °С 2 год (б); $\times 450$

Сплав ВТ9Л належить до ливарних. Він містить 5,6...7,0 % алюмінію, який має концентрацію насичення в титані біля 25 %, і стабілізує α -фазу та β -стабілізатори: молибден і цирконій, які утворюють з β -титаном необмежені тверді розчини. За структурою ВТ9Л належить до $(\alpha + \beta)$ -сплавів мартенситного класу. Для його з'єднання застосовують паяння. Наведена на рис. 1.22 структура отримана при паянні припоєм системи Ti–Zr–Fe. Його основою є евтектика Ti–TiFe з 32 % заліза, яка має температуру плавлення 1085 °С. Цирконій з титаном утворює необмежені тверді розчини з мінімальною температурою плавлення 1600 °С при концентрації близько 60 % цирконію. Високотемпературна область розчинення цирконію досить широка. Тому на рис. 1.22,а структура з'єднання з обох сторін шва має прикристалізований твердий розчин на основі титану (світлі шари) та евтектичний центральний шар сірого кольору. Границі зерен основного металу продовжуються в прикристалізований твердий розчин (епітаксія). В евтектиці відбувається кристалізація одночасно двох фаз (одна з них є провідною), тому величина зерна закристалізованої евтектики зменшується на порядки порівняно з основним металом і границі основного металу не продовжуються.

У процесі відпалу розвивається взаємна дифузія елементів основного металу і припою, що призводить до зменшення і зникнення прошарків твердого розчину (див. рис. 1.22,б), але в центральній ділянці шва концентрація депресанта залишається максимальною (чорна стрічка), що підтверджують результати локального рентгеноспектраль-

ного мікроаналізу, та узгоджується з розв'язком рівняння дифузії з обмеженого джерела речовини.

Контрольні питання і завдання

1. Визначення паяння, лудіння, припою.
 2. Яка будова спаяного з'єднання?
 3. Перше і друге рівняння капілярності (Лапласа та Юнга).
 4. Характеристики процесів змочування і розтікання, їх експериментальне дослідження та фактори впливу на затікання припою.
 5. Суть процесу розчинення основного металу припоєм.
 6. Експериментальні методи дослідження розчинення припоєм основного металу.
 7. Коефіцієнт розчинення та його вплив на формування з'єднання.
 8. Вплив хімічного складу та структури спаяного з'єднання на його механічні властивості.
 9. Основні фактори впливу на розчинення основного металу в припої.
 10. Дифузійні процеси при паянні.
 11. Розв'язання рівняння дифузії в одному вимірі з обмеженого джерела речовини.
 12. Розв'язання рівняння дифузії для напівнескінчених тіл.
 13. Формування інтерметалідів та їх прошарків.
 14. Первинна та вторинна кристалізація при паянні.
 15. Ізотермічна кристалізація спаяного шва.
-

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

2.1. Загальні відомості

У наш час існують десятки способів паяння, які класифікуються стандартами різних країн за певними ознаками. Наприклад, у СРСР було введено стандарти ГОСТ 17349–79 (Пайка. Классификация способов), ГОСТ 17325–79 (Пайка и лужение. Основные термины и определения – взамен ГОСТ 17325–71, переизданный с изменениями 01.10.86. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 19 с.), в Україні – ДСТУ 2222–93 та ДСТУ 3761.4–98 (Зварювання та споріднені процеси. Ч. 4. Паяння та лудіння. Терміни та визначення. Чинний від 01.01.99. – К. : Держстандарт України, 1999. – 28 с.). Стандарти періодично корегуються та доповнюються, оскільки вони відображають стан розвитку процесів.

Названі стандарти (рис. 2.1 і 2.2) ідентичні за побудовою та описом термінів, які еквівалентні прийнятим міжнародним і записані англійською, німецькою та російською мовами. Вони мають вісім розділів: галузь застосування, основні положення, загальні поняття, режими і показники паяння, види і способи паяння та лудіння, спаяні з'єднання та їх параметри, дефекти спаяних з'єднань, припої. За міждержавним стандартом СРСР (ГОСТ 17349–79) класифікація способів паяння передбачала сім ознак: видалення оксидної плівки, отримання припою, заповнення припоєм зазору, кристалізація припою, наявність стиснення деталей, одночасність виконання паяння, джерело нагрівання деталей при паянні (рис. 2.1). Найбільш чисельною є група способів, яка визначена за джерелами нагрівання, але вона не включає у себе всі джерела тепла, які сьогодні використовують при паянні, наприклад дуговий розряд з порожнім катодом, компресійні плазмові потоки, низькоенергетичні високострумові електронні пучки тощо.

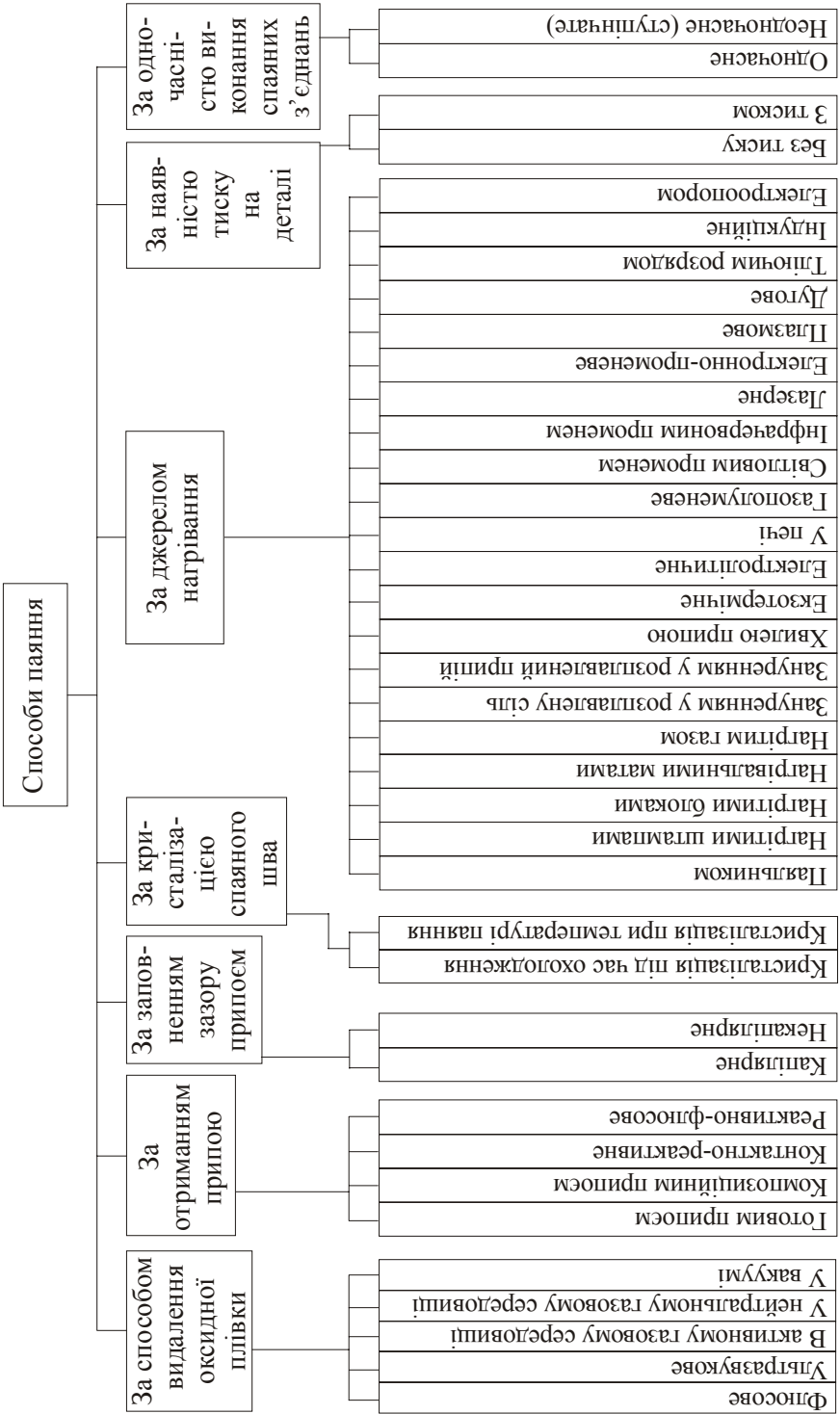


Рис. 2.1. Класифікація способів паяння³

³ (ГОСТ 17349–79. Пайка. Классификация способов взамен ГОСТ 17349–71; введен 01.01.81. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 4 с.)

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Класифікація, терміни, визначення процесів паяння та лудіння									
Загальні поняття	Режими і показники паяння	Види паяння та лудіння	Спаяні з'єднання та їх параметри	Дефекти спаяних з'єднань	Припої				
Лудіння	Режим паяння	Паяння готовим припоєм	Паяння розплавленням полуди	Тип спаяного з'єднання	Багатошаровий				
Спаяне з'єднання	Площа розтікання припою	Контактно-реактивне паяння	Капілярне паяння	Неспай	Порошковий				
Заготовка для лудіння	Крайовий кут (змочування припоєм)	Флюсове паяння (лудіння)	Некапілярне паяння	Загальна (хімічна) ерозія (під час паяння)	Композиційний				
Основний матеріал спаяного з'єднання	Температура змочування припоєм	Безфлюсове паяння (лудіння)	Паяння в активному газовому середовищі	Спаяне з'єднання напусткове	Сформований				
Припій	Температура паяння	Абразивне лудіння	Паяння в нейтральному газовому середовищі	Стикове	Трубочатий				
Паяльні матеріали	Швидкість нагрівання (під час паяння)	Абразивно-кристалічне лудіння	Екзотермічне паяння	Косостикове	Паяльна паста				
Допоміжний матеріал для паяння	Термічний цикл паяння	Дугове паяння	Паяння нагрітим газом	Таврове	Самофлюсовий				
Паяльний флюс	Температурний інтервал активності флюсу	Абразивно-кавітаційне лудіння	Плазмове паяння	Дотичне					
Полуда	Мінімальна температура активності флюсу	Електронно-променеє паяння	Паяння тліючим розрядом	Комбіноване					
Технологічне покриття	Максимальна температура активності флюсу	Паяння світловим променем	Паяння інфрачервоним променем	Узгоджене					
Бар'єрне покриття	Температура розпаювання	Лазерне паяння	Паяння нагрітими блоками	Неузгоджене					
Розпаювання	Тривалість нагрівання, тривалість витримки (під час паяння)	Паяння дифузійне	Паяння нагрівальними матами	Спаяний шов					
Підпаювання	Тривалість охолодження	Паяння полуди	Паяння зі стисненням	Зона сплавлення					
Перепаювання	Загальна тривалість паяння	Паяння одночасне	Паяння ступінчаті	Зона дифузії					
Зазор для паяння	Швидкість змочування припоєм	Паяння (лудіння) автоматичне	Паяння групове	Зона термічного впливу					
Розтікання (припою)			Паяння (лудіння) автоматичне	Товщина спаяного шва					
Затікання (припою)				Довжина спаяного шва					
Змочування (припоєм)				Ширина спаяного шва					
Змочування (паяного матеріалу)				Галтельна ділянка					
Контактно-реактивне паяння				Телескопічне					
Спайність									
Паяний матеріал									

Рис. 2.2. Класифікація, терміни, визначення процесів паяння та лудіння (ДСТУ 3761.4-98)

При класифікації за іншими ознаками є нові способи паяння, які не увійшли в стандарти, але вже опубліковані у вигляді додатків до стандартів або будуть у нових виданнях стандартів. Деякі із цих способів розглядатимуться далі.

В основному такі ж способи паяння за джерелом тепла відзначаються в німецькому стандарті DIN8505, ч. 3, але принципово однакові способи паяння об'єднані в групи. Способи паяння паяльником, нагрітими блоками, роликками тощо віднесені до групи способів паяння нагрітим інструментом; способи паяння у ванні припою шляхом занурення, протягування, хвилюю припою тощо об'єднані в групу паяння рідким припоєм. Окремо виділені групи способів паяння електричним струмом, променем, газом. Крім цього, у ч. 3 DIN8505 виділено м'яке паяння при температурі нижче 450 °C (Weichloten. WL; в США – Soldering), тверде паяння при температурах 450...900 °C (Hartloten, HL; в США – Brazing) і високотемпературне паяння при температурі вище 900 °C (Hochtemperaturloten. HTL; в США – Brazing).

Стандарти встановлюють обов'язкове застосування визначених основних термінів, понять у галузі паяння та лудіння в навчальних підручниках і посібниках, документації тощо. Терміни та визначення процесів, способів паяння за ДСТУ 3761.4–98 наведено в рис. 2.2.

2.2. Способи паяння за механізмом формування з'єднання

Першою стадією формування з'єднання, незалежно від виду паяння, є змочування припоєм основного металу, але кінцевий результат паяння визначається фізико-хімічними процесами взаємодії припою з основним матеріалом, які розглянуто в розд. 1. Під їх впливом формуються будова з'єднання, ширина шва, хімічний склад, структура, механічні та інші експлуатаційні властивості металу на різних ділянках з'єднання. Тому механізм формування з'єднання є однією з найбільш важливих ознак класифікації та вибору способу паяння конкретної конструкції.

Як показано в розд. 1, у загальному випадку **спаяне з'єднання** – це з'єднання з прошарком припою початкового складу або зміненого в результаті взаємодії з основним металом, але при паянні з тиском такий прошарок може бути відсутнім (див. рис. 1.2,в).

Працездатність спаяного з'єднання визначають багато факторів, до яких належать:

– хімічний склад, структура і властивості основного матеріалу, їх зміна внаслідок дії термічного циклу процесу та взаємодії з припоєм;

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

- хімічний склад, структура і властивості припою та сформованого прошарку при паянні;
- товщина (відносна товщина) прошарку та характер напружено-деформованого стану в зоні з'єднання;
- залишкові напруження в зоні з'єднання;
- умови роботи з'єднання, а також фактори технологічного характеру.

Три перші фактори пов'язані з процесами, які розглянуті в розд. 1, і визначають механізм формування з'єднання. Працездатність спаяних з'єднань визначається хімічним складом, структурою та властивостями основного матеріалу, припою, дифузійної зони, їх зміною в процесі паяння, що відбувається за рахунок розчинення основного матеріалу та взаємної дифузії, товщиною прошарку припою, можливістю міжкристалітного проникнення припою в основний матеріал, впливом елементів припою на властивості основного матеріалу тощо. За особливостями проходження цих процесів виділяють такі основні способи паяння, як капілярне, контактне-реактивне, дифузійне, з тиском та паяння композиційним припоєм.

2.2.1. Капілярне паяння. **Капілярним** називають паяння, при якому розплавлений припій заповнює фіксовані зазори, утримується в них під дією капілярних сил, кристалізується та утворює спаяне з'єднання. Зазори розрізняють малі (менші 0,05 мм), номінальні (0,05...0,20 мм) та великі (0,20...0,70 мм). Зазвичай рекомендуються зазори 0,05...0,20 мм. Вплив величини вертикального зазору на висоту підняття в ньому припою і його кристалізацію розглянуто в розд. 1. При зазорах, менших 0,05 мм, унаслідок взаємодії припою з основним металом його хімічний склад та поверхневі властивості змінюються, що призводить до погіршення затікання та дефектів з'єднання. При великих зазорах капілярні сили зменшуються, припій не втримується в зазорах, що також може призвести до дефектів шва.

Важливою характеристикою капілярного паяння, поряд з іншими властивостями, є температура розпайки. Для її визначення застосовують напусткові і стикові з'єднання плоских та циліндричних зразків відповідно. Дві пластини або два циліндричних зразки довжиною 40 мм з'єднуються при зазорі не більше 0,15 мм. Ширина пластин складає 15 мм, товщина не більше 5,0 мм, довжина напустку 10 мм. Зразки нагрівають при загальному навантаженні 150 ± 3 г, ураховуючи масу нижньої пластини. Діаметр циліндричних зразків дорівнює 10 мм. Загальне навантаження при нагріванні складає 78 ± 2 г.

При капілярному паянні зазвичай використовують готовий припій, який розміщують біля капілярного зазору, але припій може розміщуватися також між з'єднуваними поверхнями у вигляді фольги, покриття тощо. Особливістю капілярного паяння є можливість при необхідності розпаяти з'єднання. У центральній зоні спаяного шва, як правило, зберігається навіть при високотемпературному паянні початковий склад припою, який суттєво впливає на міцність з'єднань. Тому в XX столітті було розроблено способи паяння, що дозволяють отримувати спаяні з'єднання з експлуатаційними характеристиками на рівні основного металу. Вони мають різні назви, але при цих способах також використовуються капілярні явища.

Капілярне паяння поширене при використанні низькотемпературних припоїв, основними вимогами до яких є висока технологічність (здатність до змочування і розтікання), пластичність, тепло- та електропровідність, корозійна стійкість тощо.

2.2.2. Контактно-реактивне паяння. Контактно-реактивним називається паяння, при якому припій утворюється внаслідок контактного плавлення стиснених основних матеріалів, допоміжних прокладок або їх покриттів безпосередньо під час нагрівання до температури паяння. Контактне плавлення спостерігається між металами, що утворюють евтектики або тверді розчини, які плавляться при температурі, нижчій, ніж температура автономного плавлення контактуючих металів. Таке плавлення можливе лише при нагріванні до температури, дещо вищої від температури плавлення евтектики (концентрація $C_{\text{евт}}$) або твердого розчину (концентрація C_T) з мінімальною температурою плавлення на діаграмі плавкості. Наприклад, такі діаграми між металами *A* і *B* показано на рис. 2.3. Утворення рідини при температурі T_1 зумовлене прагненням системи до зменшення вільної енергії. Для деяких систем достатньо мати перегрів, вищий від температури плавлення евтектики або мінімальної температури плавлення твердого розчину на декілька градусів.

Контактне плавлення можна розглядати як окремий випадок фазових переходів, яке при повільному нагріванні складається з наступних стадій:

- підготовчої, що полягає в утворенні по границі контакту твердих розчинів та/або фаз евтектики;
- стадії утворення зародків розплавлення, їх зростання;
- наступного контактного плавлення твердих контактуючих фаз у рідині, що утворилася.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

До підготовчої стадії належать процеси взаємодії в твердому стані на активних центрах (утворення хімічного зв'язку) і наступні процеси гетеродифузії. На ділянках, де створені умови для дифузії, через деякий проміжок часу утворюються зони з концентраціями C_2 і C_3 під час контактного плавлення при $T = T_1$.

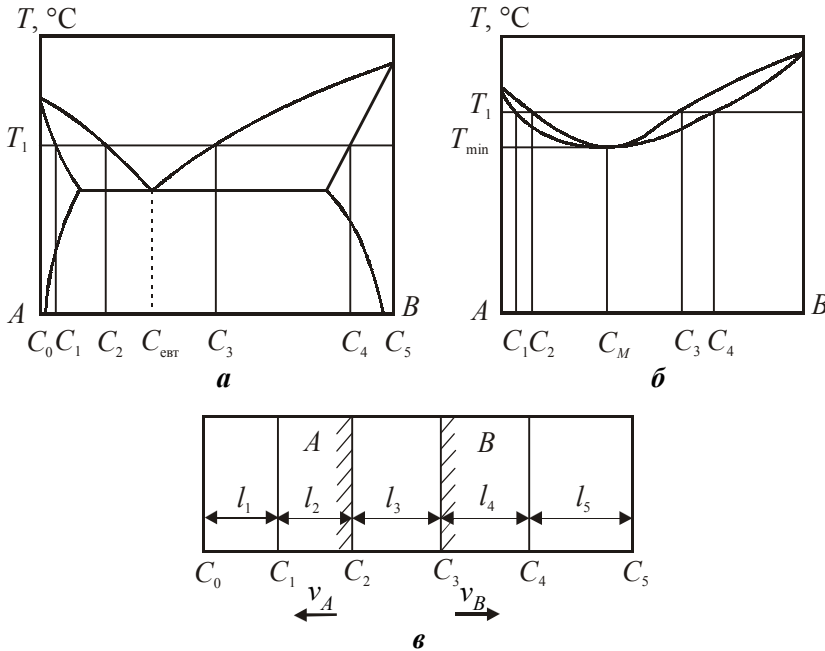


Рис. 2.3. Діаграма стану евтектичного типу (а), необмежених твердих розчинів з мінімальною температурою плавлення (б) і схематичне відтворення розподілу концентрацій під час контактного плавлення двох напівнескінчених тіл з компонентів А і В, що утворюють евтектику (в)

Нехтуючи процесами взаємодії в твердому стані і процесами утворення мікрозародків рідкої фази, вважають, що при евтектичній діаграмі в початковий момент часу при температурі T_1 утворюється тонкий прошарок рідини l_3 і розподіл компонентів у системі відповідає діаграмі стану (див. рис. 2.3, а, б). При контактному-реактивному плавленні можна виділити п'ять ділянок (див. рис. 2.3, в), де розглядається зміна концентрацій компонента В в А зліва направо за діаграмою стану.

На ділянці зразка l_1 (твердий розчин на основі А) спостерігається збільшення концентрації компонента В в А від C_0 до C_1 . Ділянка зразка l_2 знаходиться в твердорідкому стані (між лініями солідусу і ліквідусу) і на ній збільшується концентрація компонента В в А від C_1 до C_2 . Ділянка l_3 – прошарок сплаву (рідка фаза), що виконує роль припою, в якому

збільшується концентрація компонента B в A від C_2 до C_3 . Ділянка зразка l_4 знаходиться в твердорідкому стані (між лініями ліквідусу і солідусу) і на ній спостерігається збільшення концентрації компонента B в A від C_3 до C_4 . На ділянці зразка l_5 (твердий розчин на основі B) концентрація компонента B зростає від C_4 до C_5 .

Розвиток контактного плавлення між міддю і фольгою цирконію, починаючи з утворення зародків рідкої фази, показано на рис. 2.4.

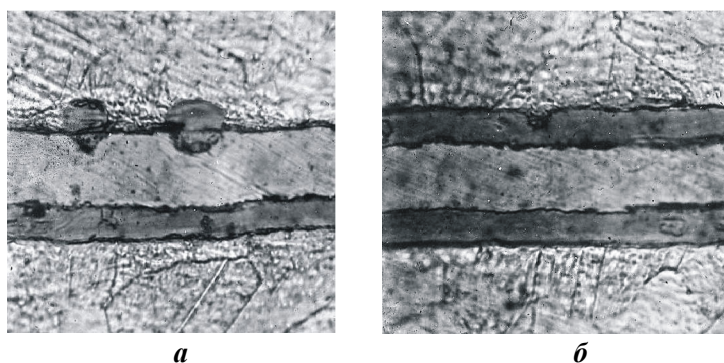


Рис. 2.4. Мікроструктура з'єднання при контактному-реактивному паянні міді з використанням фольги цирконію при температурі 870 °С та часі взаємодії 30 с (*а*) і 60 с (*б*); $\times 1000$

Утворені на верхній границі Zr–Cu стійкі зародки рідкої фази (див. рис. 2.4,*а*) внаслідок розчинення в них основного металу розширюються та формують шар рідкої фази (див. рис. 2.4,*б*), товщина якого зростає до моменту ізотермічної кристалізації при даній температурі або переході в розплав усієї фольги.

Для контактному-реактивного паяння важливою є кінетика переміщення міжфазних границь. Швидкості руху міжфазних границь v_A і v_B можуть суттєво відрізнятися між собою, що необхідно враховувати під час конструювання спаяних з'єднань. У літературі відзначається, що швидкість розчинення в розплав металу з більш високою температурою плавлення менша, ніж металу з нижчою температурою плавлення, оскільки константа розчинення залежить від гомологічної температури процесу, яка для тугоплавкого металу менша.

Контактне плавлення можливе також при взаємодії елементів, які входять до складу сплавів, що контактують. При цьому рідка фаза утворюється в першу чергу в місцях дефектів структури: на границях зерен, субграницях зерен, пор, що пов'язано із суттєво більшим коефіцієнтом дифузії в цих місцях. Процес контактного плавлення залежить від кристалографічного орієнтування граней контактування, що пов'язано

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

з різною енергією цих граней, а також наявності оксидних плівок. Залежно від складу сплавів, між якими відбувається контактне плавлення, швидкість розчинення може збільшуватися або зменшуватися.

Висока змочувальна здатність утвореної при контактено-реактивному плавленні рідкої фази дає можливість здійснювати контактено-реактивне паяння деяких металів при швидкому нагріванні без флюсів на повітрі або в слабоокиснювальній атмосфері.

Контактне плавлення може здійснюватися як з використанням проміжних прокладок або покриттів на одній або обох поверхнях деталей, так і при безпосередньому контакті металів. Основною технологічною особливістю контактено-реактивного паяння є необхідність регулювання кількості рідкої фази. Це пов'язано з тим, що шов може бути недостатньо пластичним, особливо у разі утворення інтерметалідів або розчинення основного металу. При контактено-реактивному паянні з використанням фольги кількість розплаву визначається температурою, часом паяння і товщиною фольги, оскільки кількість металу фольги обмежена. При контактному плавленні з'єднуваних матеріалів або використанні порівняно товстих прокладок кількість розплаву регулюється температурою і часом паяння.

У роботах Н. Ф. Лашко і С. В. Лашко виділяють стаціонарний режим контактено-реактивного плавлення, коли під дією верхньої деталі розплав видаляється і його товщина залишається постійною, і нестаціонарний, коли внаслідок розчинення твердої фази в розплаві його товщина постійно зростає. У роботі [8] зазначається, що швидкість контактено-реактивного плавлення збільшується в 2–10 разів, якщо зверху знаходиться речовина з більшою густиною. В інших дослідженнях контактено-реактивного плавлення жароміцних нікелевих сплавів такої залежності не виявлено. Зазвичай контактено-реактивне паяння проводять у стаціонарному режимі.

Для здійснення контактено-реактивного паяння необхідні дані щодо температури плавлення та складу евтектик системи. Для двокомпонентних систем елементів ці дані наведено в довідниках⁴. Для багатокомпонентних систем найбільш поширених припоїв також є діаграми стану в довідниках та періодичних виданнях.

Деякі з діаграм стану наведено в дод. Г.

⁴ Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справочник: в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – Т. 1. – М. : Машиностроение, 1993. – 992 с.; Т. 2. – Машиностроение, 1997. – 1024 с.; Т. 3. Кн. 1. – М. : Машиностроение, 1999. – 880 с.; Т. 3. Кн. 2. – М. : Машиностроение, 2000. – 448 с.

Багато систем, які використовуються в припоях, утворюють евтектики за участю хімічних сполук. У таких системах контактено-реактивному плавленню в умовах ізотермічного контакту, вищому від температури плавлення евтектики, передує утворення хімічної сполуки. При неізотермічному контакті характер плавлення залежить від швидкостей нагрівання та утворення хімічної сполуки.

Контактно-реактивне паяння можна виконувати також з використанням металів, які утворюють з основним металом необмежені тверді розчини з наявністю на діаграмах плавкості мінімальної температури ліквідусу, наприклад систем Ni–Mn, Cu–Mn, Nb–V, Nb–Zr, Ni–Pd та інших, які є менш агресивними порівняно з евтектичними.

Позитивною властивістю контактено-реактивного паяння є більш активна взаємодія з основним металом утвореного припою, порівняно з паянням готовим припоєм, навіть при наявності тонкої оксидної плівки [8].

2.2.3. Дифузійне паяння. Дифузійним називають капілярне паяння, при якому затверднення металу шва відбувається при температурі, вищій від температури солідусу припою, без охолодження з рідкого стану (ізотермічна кристалізація).

За суттю процесу паяння припій плавиться при нижчій температурі, ніж основний метал. Якщо спаяні з'єднання повинні мати властивості на рівні основного металу та працювати в умовах високих навантажень і температур, то в зоні паяння потрібно отримати хімічний склад металу, близький до складу основного, та наблизити температуру розпаювання з'єднання до температури солідусу основного металу. Для цього основою припою вибирають той же метал, який є основою з'єднуваного сплаву або близький до нього, а для зниження температури плавлення – один або декілька елементів-депресантів, що утворюють евтектики або тверді розчини з мінімальною температурою плавлення. Гомогенність металу спаяного з'єднання визначається кількістю припою, концентрацією, активністю і дифузійною рухливістю депресантів та інших елементів. Зниження концентрації депресантів у металі шва досягають за рахунок розчинення основного металу, дифузії депресантів в основний метал, випаровування, зв'язування їх у тугоплавкі сполуки або розміщення цих процесів. Найбільш широко застосовують дифузійне паяння з використанням процесів розчинення і дифузії. За визначенням С. В. Лашко і Н. Ф. Лашко [8], саме ізотермічну кристалізацію покладено в основу дифузійного паяння. Розчиненню основного металу, а відповідно зменшенню концентрації депресантів у шві, сприяє підвищення

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

температури паяння, але потрібно завжди враховувати вплив припою і високої температури на основний метал та розчинення тонкостінних конструкцій.

При дифузійному паянні виділяють декілька стадій [8]. На першій стадії відбувається звичайна для капілярного паяння взаємодія рідкого припою та основного металу. Важливою умовою дифузійного паяння є існування при температурі паяння твердих розчинів депресантів в основному металі та розчинення основного металу і збагачення ним розплавленого припою. Саме завдяки цим умовам проходить друга стадія дифузійного паяння ізотермічна кристалізація металу шва. На третій стадії відбувається вирівнювання концентрацій елементів за рахунок дифузії у твердому металі.

Концентрації депресантів та інших елементів у металі шва залежать від коефіцієнта розчинення та визначаються за рівнянням (1.17). Залежно від температури, кількості припою і часу розчинення цей коефіцієнт може змінюватися у широкому інтервалі значень, але в реальних умовах паяння зазвичай він менший одиниці. На рис. 2.5,*а* показано вплив температури на коефіцієнти розчинення жароміцних сплавів ЭП99 і ЭП539ЛМ та швидкість розчинення сплавів ЭП539ЛМ і ЧС70Л (див. рис. 2.5,*б*) в розплаві Ni–12 % Si. Швидкість розчинення основного металу розплавом Ni–12 % Si має експоненціальну залежність від температури, що відповідає рівнянню (1.5). Енергія активації розчинення досліджених жароміцних сплавів дорівнює 400...412 кДж/моль.

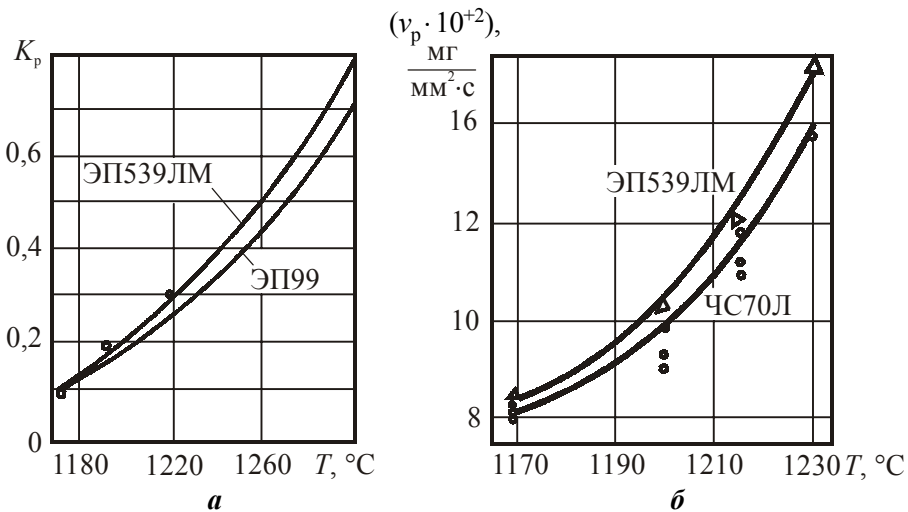
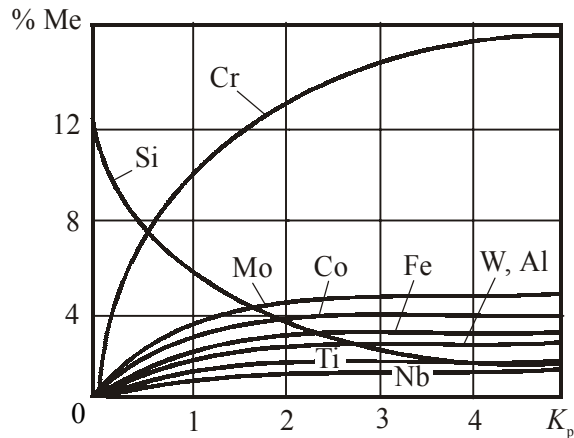


Рис. 2.5. Коефіцієнти (*а*) та швидкість (*б*) розчинення жароміцних нікелевих сплавів у розплаві Ni–12 % Si залежно від температури

На рис. 2.5,*a* нанесено експериментальні точки для сплаву ЭП99 (середнє арифметичне значення), які добре узгоджуються з розрахунковими до 1220 °С. При вищих температурах спостерігається оплавлення границь зерен і диспергування основного металу (перехід окремих зерен основного металу в розплав), що збільшує розбіжність результатів. Потрібно відзначити, що жароміцні сплави містять хром та інші елементи, які утворюють термодинамічно стійкі оксидні плівки та інтерметаліди, що впливають на розчинення, а також вплив змочування і розтікання припою.

Експериментально встановлено, що зазвичай розчинення жароміцних нікелевих сплавів значно зменшується при крайових кутах змочування, менших 10°. Вплив коефіцієнтів розчинення жароміцного сплаву ЭП539ЛМ на концентрації елементів у спаяному шві показано на рис. 2.6.

Рис. 2.6. Вплив коефіцієнтів розчинення на хімічний склад спаяного шва припоєм Ni-12 % Si (розрахунок за рівнянням (1.17))



З рис. 2.6 видно, що навіть при малих значеннях коефіцієнтів розчинення концентрація кремнію в розплаві суттєво зменшується, що повинне призвести до різкого підвищення температури ліквідусу в системі Ni-Cr-Si.

Характер впливу концентрації кремнію на температуру ліквідусу системи Ni-Cr-Si підтверджено експериментальними дослідженнями.

Наведені результати показують, що розчинення основного металу знижує концентрацію депресанта в спаяному шві, але його вміст, як і інших елементів, далекий від складу основного металу. Дифузія у твердому стані теж не може зменшити концентрацію кремнію в прошарку при паянні.

У розд. 1 відзначалося, що при дифузії з прошарку припою максимальна концентрація елементів завжди знаходиться в центрі прошарку,

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

тобто найбільш слабким буде метал у центрі шва, де концентрація депресанта найвища. При паянні жароміцного нікелевого сплаву припоєм на основі системи Ni–12% Si евтектичного складу при зазорі 0,1 мм за рахунок розчинення до ізотермічної кристалізації товщина прошарку зростає, а концентрація кремнію зменшиться. Товщина прошарку, яка необхідна для досягнення за 10 хв в його центрі концентрації кремнію 1,2 %, тобто 10 % від початкової, навіть при коефіцієнті дифузії 10^{-8} см²/с, не повинна перевищувати $8,6 \cdot 10^{-3}$ мм в припущенні, що коефіцієнт дифузії не залежить від концентрації.

З аналізу наведених результатів видно, що досягнення складу і властивостей спаяного з'єднання, близьких до основного металу, в реальному часі можливе при зменшенні товщини прошарку та відношення концентрацій депресанта в припої до допустимої. Зменшення товщини прошарку припою досягається стисненням деталей.

2.2.4. Паяння з тиском. Суть **паяння з тиском** полягає в підвищенні однорідності металу спаяного з'єднання через зменшення товщини прошарку припою в стику шляхом стиснення деталей після змочування та активації поверхонь припоєм. Такий метод, крім температури і тривалості паяння, має ще один важливий параметр – тиск. Паяння з тиском може включати у себе стадії капілярного або контактно-реактивного паяння, але визначальною є стадія формування з'єднання після стиснення деталей.

Товщина шару рідини, яка стискується між двома поверхнями та не взаємодіє із цими поверхнями, визначається рівнянням Рейнольдса і залежить від в'язкості та швидкості стискання. При збільшенні цих параметрів товщина рідини зростає. В'язкість розплаву зростає при збільшенні розчинення. Низьку в'язкість мають евтектики. В'язкість розплавів зменшується при підвищенні температури, але підвищення температури сприяє інтенсивному розчиненню основного металу.

У процесі паяння з тиском умовно можна виділити три стадії, які показано на рис. 2.7.

При паянні з тиском можна використовувати готові припої у вигляді фольги, яка закладається в стик. Фольга може бути також з металу, що забезпечує контактно-реактивне плавлення при температурі паяння. Застосовують також порошкові припої. Найкраще, якщо припої утворюють з основним металом хоча б обмежені розчини. Стиснення необхідно проводити до початку інтенсивного розчинення основного металу, яке змінює хімічний склад і властивості розплаву.

Товщина сформованого на другій стадії прошарку розплаву залежить від природи взаємодіючих твердої і рідкої фаз, температури і тиску та

часу його прикладання. Наприклад, на рис. 2.8. показано мікроструктуру спаяного з'єднання міді через фольгу цирконію. Припій утворюється внаслідок контактної-реактивного плавлення, як було показано на рис. 2.4.

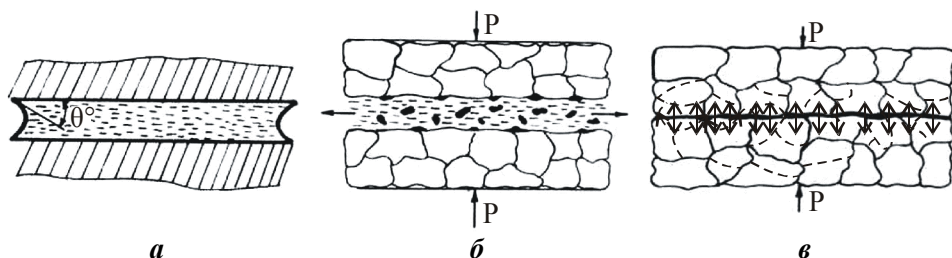


Рис. 2.7. Основні стадії процесу паяння з тиском:

- a* – змочування та активація припоєм поверхонь, розтікання припою;
- б* – стиснення деталей та механічне видалення надлишку припою зі стику;
- в* – гомогенізація металу з'єднання за рахунок дифузії у твердому стані та рекристалізації

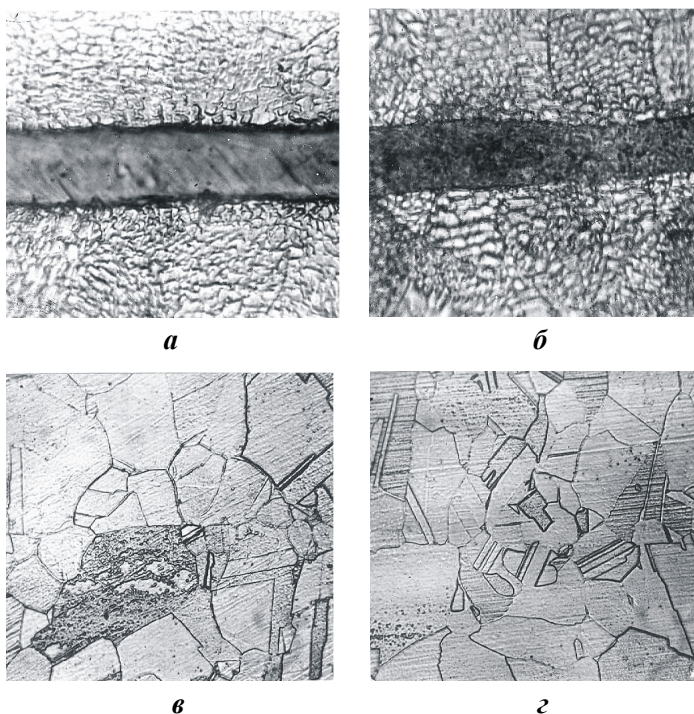


Рис. 2.8. Мікроструктура з'єднання при паянні з тиском після контактної плавлення міді з фольгою цирконію при температурі 900 °C, тиску 5 (*a*) і 20 МПа (*б*) та часі взаємодії 300 с; при 1000 °C і тиску 1 МПа та часі взаємодії 300 с (*в*) і 10 с (*г*):

a, б – $\times 1000$; *в, г* – $\times 300$

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

У системі Cu–Zr, як видно з рис. 2.8, вирішальну роль у витісненні розплаву відіграє температура, що пояснюється наявністю в системі ряду інтерметалідів, які утворюють евтектики з різною температурою плавлення. Найвищу температуру плавлення має евтектика $\beta\text{-Zr-Zr}_2\text{Cu}$ (995 °C) зі сторони цирконію, але вона теж нижча 1000 °C.

Використання фольги цирконію є ефективним при паянні з тиском жароміцних нікелевих сплавів, оскільки короткочасне нагрівання їх до температури 1200 °C не має негативного впливу, а евтектика зі сторони нікелю Ni–Ni₅Zr має найбільш високу температуру плавлення (1170 °C) порівняно з іншими евтектиками цієї системи. Структуру з'єднання сплаву ЭП539ЛМУ з використанням фольги цирконію, отриманого при температурі паяння 1185 °C, тиску 15 МПа, часі взаємодії 3 і 6 хв, показано на рис. 2.9.

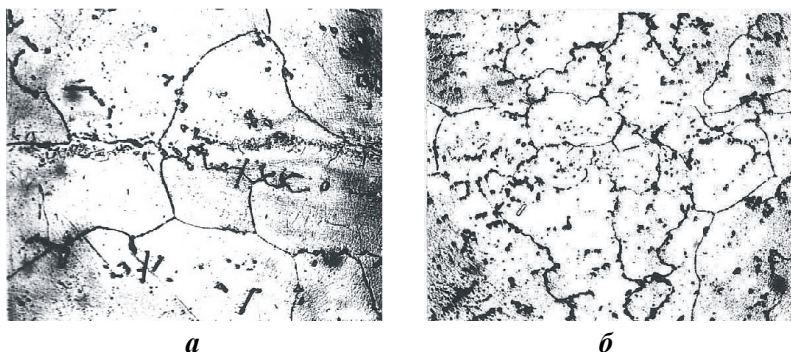


Рис. 2.9. Мікроструктура з'єднання сплаву ЭП539ЛМУ при паянні з тиском 15 МПа через фольгу цирконію при температурі 1185 °C і часі витримки 180 с (а) і 360 с (б); $\times 200$

Рис. 2.9 свідчить про суттєвий вплив часу паяння. Якщо при витримці 180 с по мікроструктурі можна визначити зону паяння (вузька горизонтальна стрічка), то при 360 с по мікроструктурі стик не виявляється (він розміщується аналогічно). Стик важко визначити також за результатами локального рентгеноспектрального мікроаналізу (рис. 2.10), хоча при витримці 180 с в стику видно підвищену концентрацію цирконію і зменшену концентрацію нікелю, хрому, молібдену та деяких інших легуючих елементів (ці результати не наведено).

Результати локального рентгеноспектрального мікроаналізу свідчать про високу дифузійну рухливість атомів цирконію. Зокрема встановлено високу проникну здатність цирконію по границях зерен.

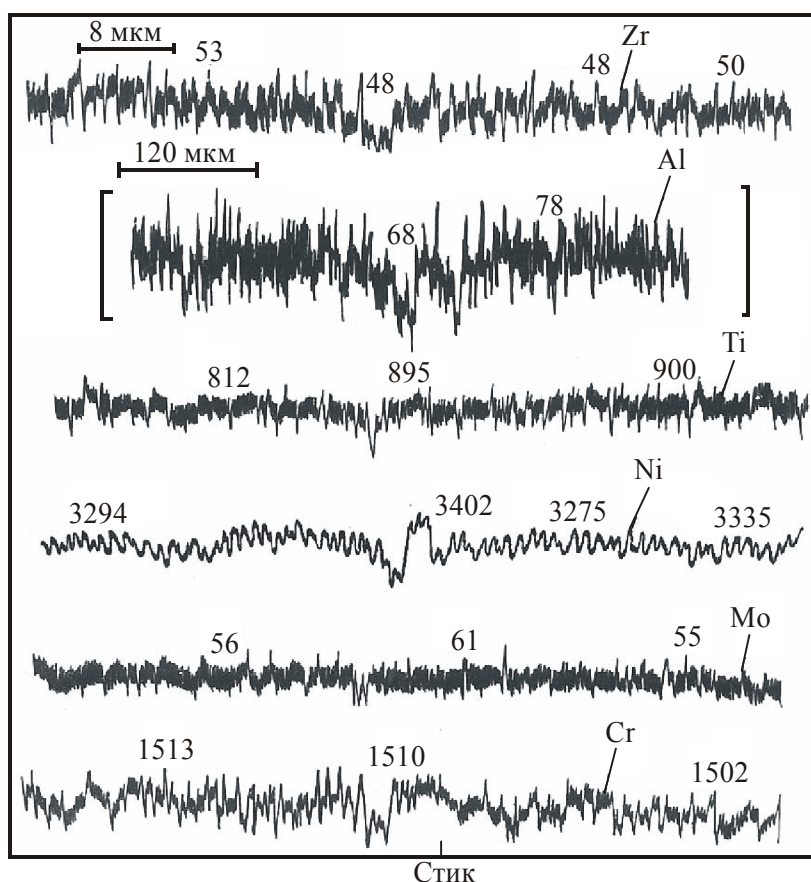


Рис. 2.10. Розподіл елементів у зоні з'єднання сплаву ЭП539ЛМ з використанням фольги цирконію при температурі паяння 1185 °С, тиску 15 МПа і часі паяння 360 с

Аналогічні результати отримано при використанні порошку Ni–13 % Zr та припою системи легований нікель–цирконій. Установлено, що використання двокомпонентних сплавів нікель–депресант дозволяє суттєво зменшити початкову концентрацію депресанта в зоні стику, а після витримки при температурі паяння 6...12 хв по мікроструктурі стик не виявляється. Наприклад, при паянні сплаву ЭП539 припоєм Ni–12 % Si концентрація кремнію зменшується в центрі шва (по стику) до 1,5 % (рис. 2.11).

Вплив величини тиску при різних температурах і припоях на товщину прошарку в з'єднаннях жароміцних нікелевих сплавів показано на рис. 2.12.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

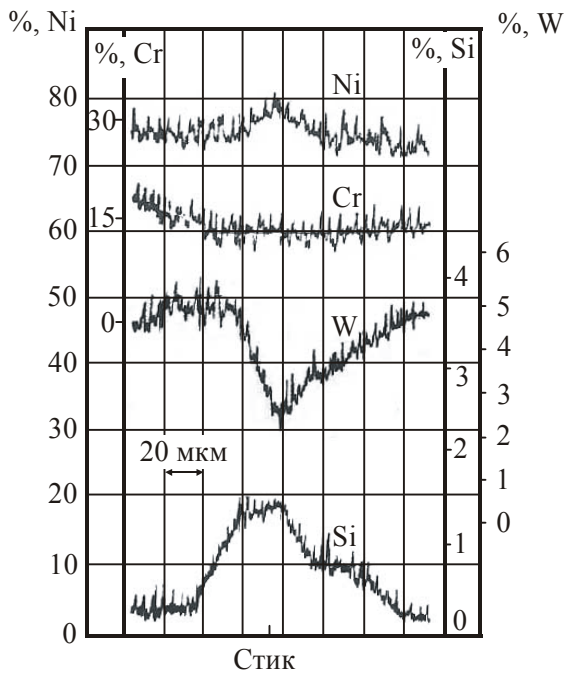


Рис. 2.11. Розподіл елементів з'єднання сплаву Ni-12 % Si при температурі паяння 1200 °C, тиску 10 МПа і часі паяння 360 с

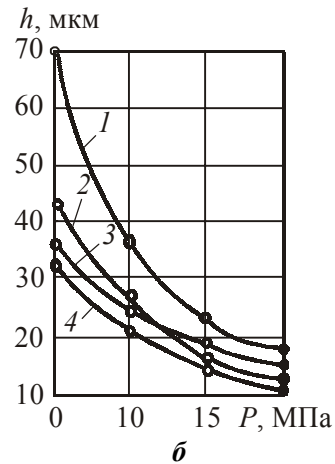
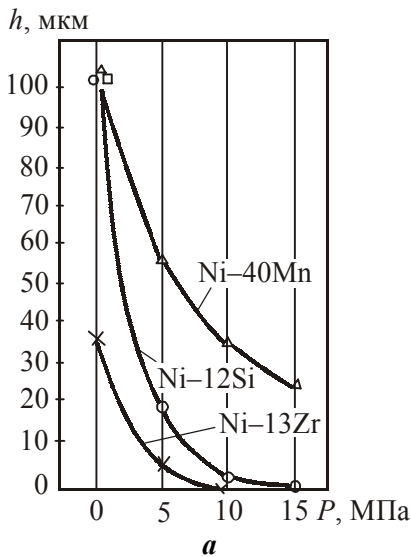


Рис. 2.12. Залежність товщини прошарку спаяного з'єднання в стик від величини тиску при часі паяння 300 с і температурі 1200 °C сплаву ЭП99 припоями двокомпонентних систем Ni-40 % Mn, Ni-12 % Si, Ni-13 % Zr (а), припоями ВПр7 при температурах 1175 (1) і 1200 °C (2) та ВПр11 при 1150 (3) і 1175 °C (4) (б)

Мікроструктуру жароміцного сплаву при паянні з тиском припоєм ВПр7 було показано на рис. 1.2,в.

Вплив параметрів режиму паяння на формування спаяних з'єднань узгоджується з їх впливом на механічні властивості з'єднань. Залежність довговічності напусткових з'єднань від температури і тиску показано на рис. 2.13 [5].

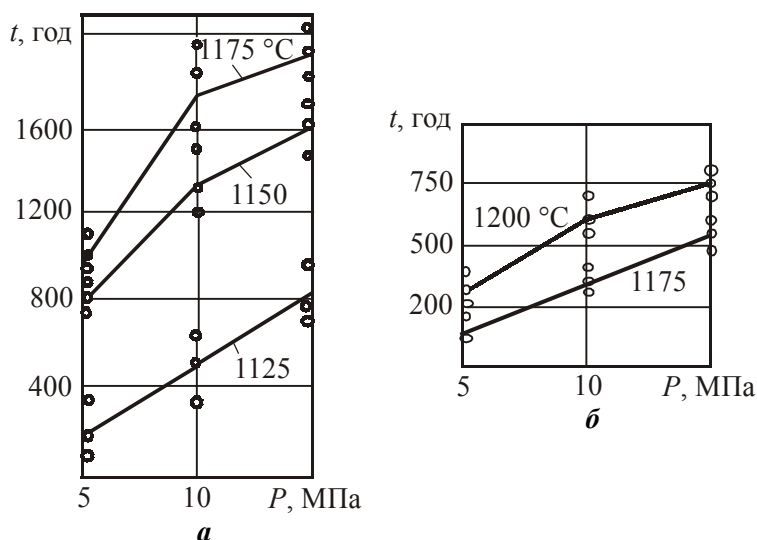


Рис. 2.13. Вплив тиску при різних температурах паяння на довговічність напусткових з'єднань сплаву ЭП99, спаяних припоями ВПр11 (а) і ВПр7 (б), при напруженнях зсуву 15 МПа і температурі 900 °С

Експериментально встановлено, що внаслідок стиснення деталей товщина прошарку припою складає декілька мікрометрів і навіть менше, що дозволяє отримати в зоні стику хімічний склад металу, близький до складу основного металу в процесі паяння. В особливо відповідальних і складних з'єднаннях проводять стандартну термічну обробку.

У розглянутих розрахунках не враховано ряд факторів, але вони доводять безперечні переваги паяння з тиском.

Залежно від параметрів режиму паяння змінюється структура металу з'єднання. Якщо при паянні не утворюються інтерметаліди або інші тверді фази, то вже після паяння стик не виявляється на мікроструктурі, а після термічної обробки важко виявляється навіть локальним рентгено-спектральним мікроаналізом. Тому в літературі паяння з тиском ще називають дифузійним зварюванням з рідкими прошарками або дифузійним зварюванням-паянням. В іноземній літературі воно відоме також як

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

TLP-Bonding (TLP-з'єднання), де відзначено параметри процесу T , P та наявність рідкого металу L .

У Національному стандарті України ДСТУ 3761.5–98 в п. 5.26 було визначено паяння з тиском як спосіб, при якому з'єднувані матеріали знаходяться під тиском з метою зменшення паяльного зазору, а в 2006 р. внесенням змін у ДСТУ 3761.5–98 дано визначення **зварювання–паяння з тиском** як способу зварювання тиском у твердій фазі, при якому процес формування зварного шва відбувається з використанням паяльних матеріалів, які активують поверхню крайок заготовок у процесі підведення в зону зварювання енергії для нагрівання заготовок до температури плавлення паяльних матеріалів з наступним пластичним деформуванням крайок (або крайки), витісненням зі шва за допомогою осадки залишків продуктів активації та кристалізації зварного шва, зокрема під тиском.

Стиснення деталей при паянні може здійснюватися гідравлічними або механічними пристроями. Гідравлічні пристрої використовуються в установках УДСВ-ДТ, ВВУ-1Д, А306, У925, СДВУ та багатьох інших, призначених для дифузійного зварювання у вакуумі. При паянні у вакуумних печах стиснення деталей можна забезпечити шляхом створення градієнта температур між внутрішньою і зовнішньою деталями в телескопічному з'єднанні, дії додаткового вантажу або маси верхньої деталі, в з'єднанні різнорідних матеріалів деталей замкнутої форми, наприклад зовнішнього і внутрішнього циліндрів – використання більшого термічного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) внутрішнього циліндра, розміщення деталей в обтискуючому тонкостінному контейнері тощо.

Паяння з тиском має багато спільного з дифузійним зварюванням, але розплав припою є додатковим активатором поверхні. Він розчиняє мікронерівності та оксидні плівки і забезпечує суцільність з'єднання по всьому стику при значно менших тисках, ніж при дифузійному зварюванні, і практично без деформацій. Надлишок рідкої фази витісняється зі стику, а на окремих ділянках можуть утворюватися з'єднання, характерні для дифузійного зварювання. В умовах створення дотичних напружень у стику, наприклад при паянні різнорідних металів, відбувається найбільш повне видалення рідкої фази.

2.2.5. Паяння композиційними припоями. Паяння композиційними припоями або композиційне паяння широко застосовують для з'єднання виробів, складених з некапілярними або нерівномірними зазорами, а також при виправленні дефектів виливків або ремонті деталей зі зна-

чною масою розплаву. Для утримання розплавленого припою в широкому зазорі та для зміцнення з'єднань або припою, який заповнює розчищені дефекти виливків, у припій вводять наповнювачі.

Композиційний припій складається з легкоплавкої складової, якою є власне припій, і наповнювача, температура плавлення якого вища від температури паяння. Наповнювач може бути у вигляді волокон, гранул, порошку тощо. Часто як наповнювач використовують основний або навіть більш міцний метал. Один з різновидів композиційного паяння передбачає використання спечених гранул, волокон, сітки або інших армуючих матеріалів. Наповнювач утворює капіляри і забезпечує затікання рідкої фази та її утримання. Наповнювач з основного металу зменшує також ерозійні властивості агресивного припою, що дозволяє застосовувати такий припій для паяння тонкостінних конструкцій.

Наповнювач та власне припій вибирають виходячи з умов експлуатації з'єднання. Вони не повинні утворювати крихких з'єднань. Припій повинен давати пластичну матрицю та мати менший модуль пружності, ніж наповнювач. Як наповнювачі використовуються волокна, сітки та частинки різної дисперсності.

Залежно від конструктивних особливостей і масштабного фактора варіанти розміщення наповнювача і власне припою можуть бути різними. Деякі варіанти їх розміщення в напусткових (аналогічно в стикових) з'єднаннях показано на рис. 2.14.

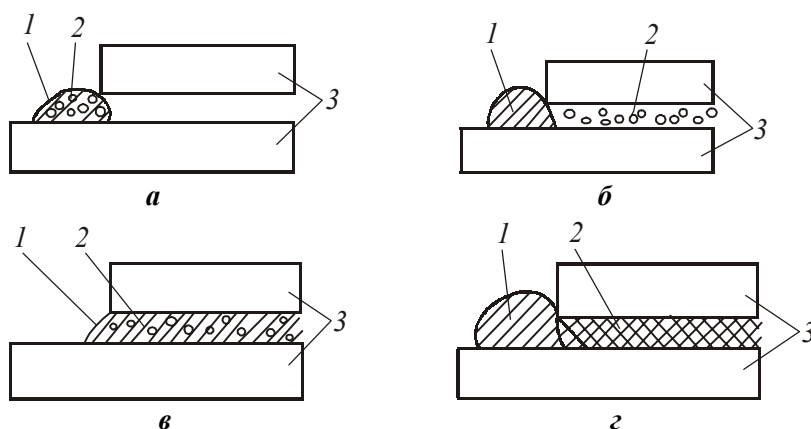


Рис. 2.14. Деякі варіанти розміщення власне припою (1) та його наповнювача (2) між пластинами (3):

а – композиційний припій біля зазору; **б** – наповнювач у зазорі, власне припій біля зазору; **в** – композиційний припій у зазорі між пластинами; **г** – наповнювач у вигляді волокон у зазорі, власне припій біля зазору

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Застосування наповнювача з основного або більш міцного металу дозволяє суттєво підвищити службові характеристики спаяних з'єднань. Очевидно, що чим більше наповнювача в шві та вища щільність його пакування, тим ближчі будуть його властивості до властивостей основного металу. Найбільшу щільність його пакування можна досягти при застосуванні сферичних частинок різної дисперсності. Діаметри частинок різних фракцій розраховуються. Схему щільного пакування двох фракцій, які заповнюють приблизно 75 % об'єму показано на рис. 2.15.

Застосування трьох фракцій наповнювача дозволяє заповнити 88 % об'єму, але зазвичай використовують дві фракції, оскільки додаткова високодисперсна фракція швидко розчиняється в припої, змінюючи його в'язкість та поверхневі характеристики.

Щільне пакування наповнювача особливо перспективне для виправлення дефектів деталей. Мікроструктуру металу при виправленні дефекту паянням композиційним припоєм двох фракцій показано на рис. 2.16.

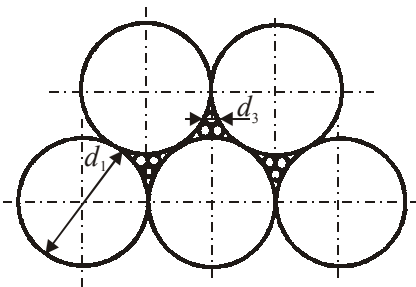


Рис. 2.15. Схема щільного пакування наповнювача двох фракцій з діаметрами частинок d_1 та d_3

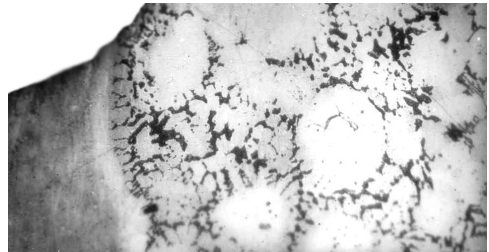


Рис. 2.16. Мікроструктура металу після виправлення дефекту виливків зі сплаву ЧС88ЛІ композиційним припоєм (без термічної обробки); $\times 200$

Аналіз мікроструктури показує, що частинки композиційного припою утворюють каркас за рахунок спікання в присутності рідкої фази. Цей процес детально досліджено вченими під керівництвом академіків В. Н. Єременка і Ю. В. Найдича. Він супроводжується перегруповуванням частинок, розчиненням-осадженням та спіканням з утворенням жорсткого каркаса.

При перегруповуванні частинок розплавлений метал викликає появи капілярного тиску, який сприяє зближенню частинок. Капілярний тиск обернено пропорційний радіусу частинок. При розчиненні-осадженні капілярне стиснення на контактах частинок призводить до збільшення розчинності речовини твердої фази в рідкій і перенесення

матеріалу від місць контакту до вільної поверхні, внаслідок чого частинки зближуються.

Стискальні капілярні зусилля зростають при зменшенні відстаней між частинками, і тому процес спікання самоприскорюється. Величина стискних капілярних сил різко зростає при зменшенні крайового кута змочування та залежить від кількості рідини. За деякими даними повне ущільнення досягається при 35 % рідини за об'ємом.

Як видно з рис. 2.16, каркас утворюють перш за все малі частинки, що підтверджує необхідність використання наповнювача двох фракцій. Товщина припою між частками здебільшого складає до 10 мкм. Це сприяє гомогенізації металу шва за рахунок дифузії, яка в композиційних припоях набуває об'ємного характеру.

2.2.6. *Інші способи паяння за механізмом формування шва.* У Національному стандарті України ДСТУ 3761.5–98 серед видів паяння зазначається **некапілярне паяння**, при якому заповнення та утримання припою в зазорах, більших 0,5 мм, відбуваються за рахунок некапілярних сил, а сил гравітації, магнітних сил, перепаду тисків унаслідок видалення повітря із зазору тощо, але капілярні явища і в цих способах відіграють важливу роль. До некапілярних видів паяння належить **зварювання-паяння** (наприклад, зварювання електродом або присадним дротом з низькою температурою плавлення) та **паяння-зварювання** (наприклад, зварювання різнорідних матеріалів з розплавленням тільки одного з них), які були відокремлені в попередніх стандартах.

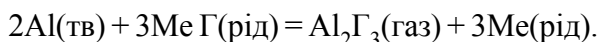
Окремим способом є **реактивно-флюсове паяння**. Це паяння, при якому припій утворюється в результаті відновлення металів з компонентів флюсу внаслідок дисоціації солей при нагріванні або витіснення з них металів при взаємодії з основним металом. Для реактивно-флюсового паяння необхідні флюси, які містять хімічні сполуки, що легко дисоціюють або вступають з основним металом у відновні реакції (основний метал відновлює метал сполуки). Флюси містять також каталізатори хімічних реакцій, речовини, які сприяють видаленню продуктів реакцій тощо.

Важливими компонентами реактивних флюсів є хлориди, броміди і фториди. При низькотемпературному паянні застосовують хлориди амонію, цинку, олова, броміди вісмуту. Для паяння титану, алюмінію, магнію використовують хлориди срібла, міді, нікелю, цинку.

Реактивно-флюсове паяння найбільш широко застосовують для з'єднання алюмінієвих сплавів, оскільки низькотемпературні припої не змочують алюміній через наявність на його поверхні щільної плівки

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

оксиду. Реакція алюмінію з галогенідами цинку, олова, свинцю, вісмуту при температурі паяння відбувається за рівнянням



Відновлений метал є припоєм, якщо його температура плавлення нижча, ніж температури паяння, або утворює припій з іншими відновленими металами або з основним металом. Розплав проникає під оксидну плівку, диспергує її, активує поверхню, змочує і розтікається по ній та заповнює капілярні зазори, а газові продукти реакції створюють захисне середовище. Практично всі реакції проходять з виділенням великої кількості тепла і газів (галогенідів алюмінію), а залишки флюсів є корозійноактивними, що вимагає додаткових витрат на їх безпечне видалення.

Оригінальним способом є **паяння в парах металів**. Експериментально встановлено можливість утворення припою з використанням елемента, який знаходиться в паровій фазі. За рахунок конденсації пари і збагачення поверхні деталі певними елементами може здійснюватися контактне плавлення нижче температури плавлення основного металу. Наприклад, у парах цинку при насиченні міді цим елементом утворюється сплав, що використовується як припій. Механізм процесу залежить від природи основного металу та елемента в паровій фазі.

Механізми розглянутих способів паяння пов'язані з отриманням припою, із заповненням зазору припоєм, наявністю тиску та кристалізації спаяного шва.

Важливе значення при будь-якому способі паяння має стан поверхонь з'єднання, зокрема наявність оксидних плівок. На рис. 2.1 за способом видалення оксидних плівок виділено паяння флюсове, ультразвукове, в активному газовому середовищі, в нейтральному середовищі і в вакуумі. Сюди можна було б додати паяння в парах високоактивних металів, абразивне та інші, які передбачають сучасні способи активації та очищення поверхні.

2.3. Класифікація способів паяння за джерелом нагрівання

Група способів за джерелом нагрівання є найбільш чисельною. У принципі для паяння можна застосовувати будь-яке джерело тепла, яке є доступним і доцільним у конкретних умовах паяння даних матеріалів та конструкцій. Основні джерела нагрівання наведено в табл. 2.1.

Це паяння паяльниками, нагрітими штампамі, нагрітими блоками, нагрівальними матами, що об'єднуються в групу способів паяння нагрітим інструментом та використовуються при паянні низькотемпературними припоями; паяння нагрітим газом, зануренням у розплавлену сіль, у розплавлений припій або протягуванням через розплавлений припій, хвилюю припою, екзотермічне, електролітичне, які теж застосовуються, головним чином, для низькотемпературного паяння; газополуменеве, в печах, світловим променем, інфрачервоним променем, лазерне, електронно-променеве, плазмове, дугове, тліючим розрядом, індукційне, електричним опором, які використовуються в основному при високотемпературному паянні.

Найбільш простими для застосування є пристрої для паяння нагрітим інструментом. Наприклад, широко застосовуються електричні паяльники (рис. 2.17).

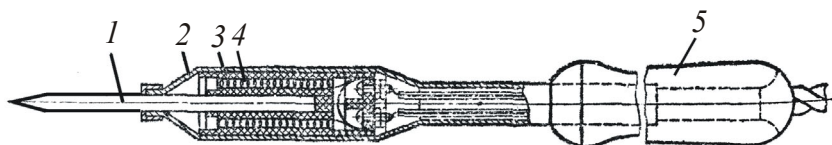


Рис. 2.17. Конструкція електропаяльника зі змінним наконечником:

1 – наконечник; 2 – корпус; 3 – керамічний ізолятор;
4 – нагрівник; 5 – ручка

Електропаяльник – це зазвичай стрижень з міді або бронзи, один кінець якого має форму, зручну для нанесення припою в зазор і розігрівання основного металу, а другий – закріплений у сталевій оболонці з нагрівником. Стрижень і нагрівник з'єднані з ручкою з теплоізоляційного матеріалу.

Паяльник нагрівається періодично або постійно від нагрівника, що живиться електричним струмом. Перенесення теплоти від паяльника до деталей через шар розплавленого припою проходить досить швидко.

Кількість теплоти, яка необхідна для розігрівання з'єднуваних деталей, зростає зі збільшенням їх маси. У зв'язку з цим масивні деталі необхідно паяти великим паяльником для акумулювання достатньої кількості теплоти. Оскільки маса паяльників для ручного паяння обмежена (0,25...1,00 кг, рідко 2,00 кг), під час паяння масивних деталей можна застосовувати попередній підігрів від інших джерел теплоти.

Мідь паяльника в контакт з припоями схильна до ерозії. Хімічна ерозія паяльника зменшується при використанні припою ПОС61, легованого близько 1,5 % міді, а також застосуванні наконечника з бронзи, легованої цирконієм, хромом тощо.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Електропаяльники випускаються різних типорозмірів та потужності.

Для низькотемпературного паяння алюмінію і його сплавів застосовуються спеціальні паяльники – ультразвукові та абразивні, що забезпечують руйнування оксидних плівок. Для цього ультразвукові паяльники мають вібруючу сталю щітку. В абразивних паяльниках робочий стрижень, встановлений у мідну втулку, що нагрівається від електронагрівника, виготовляють пресуванням металічного порошку з матеріалом, який служить абразивом.

Паяння нагрітими штампами використовується для товстостінних виробів зі складною криволінійною поверхнею, великою площею паяння. Внутрішня поверхня штампів відповідає формі з'єднуваних деталей. Нагрівання в штампі, наприклад розміщеному в печі, попередньо складених деталей з фольгою припою в зазорах забезпечує їх рівномірні притискання і розподіл температури.

Для паяння тонкостінних деталей складної форми використовують масивні металічні або графітові блоки, які розігріваються в індукторі, або електронагрівник.

Для великогабаритних деталей з плоскою зовнішньою формою замість блоків доцільно використовувати нагрівальні мати, які складаються з ніхромових або інконелевих стрічок-нагрівників, ізольованих м'якою склотканиною з каолінових волокон.

Нагрівання деталей під час паяння без доступу повітря може здійснюватися їх зануренням у розплавлені солі, флюс, припій або розігріте масло. Вони виконують крім звичайних функцій також роль теплоносія. Наприклад, для паяння припоєм з температурою плавлення до 200 °С можна застосувати силіконове масло, нагріте до 250 °С.

Нагрівання деталей здійснюється внаслідок теплообміну між металом заготовок і рідким середовищем, яке має температуру на 20...40 °С, вищу від температури плавлення припою. Застосовують розплави солей барію, хлоридів лужних і лужноземельних металів, а також флюси. Іноді деталі поміщають у металічні контейнери, які занурюють у розплави. Підготовлені для паяння деталі перед зануренням у розплав нагрівають до температури 120...150 °С для видалення вологи. Тривалість паяння рідко перевищує декілька хвилин. При паянні в контейнері тривалість паяння більша. При цьому в контейнері створюють певне захисне середовище або вакуум.

До недоліків процесу паяння зануренням належать підвищені витрати електроенергії, солей, флюсів, припою, елементів рідкої ванни за

рахунок випаровування та швидке забруднення ванни. Слід відзначити також те, що паяння в розплавах солей і флюсів є екологічно брудним, шкідливим для здоров'я виробництвом, яке витісняється більш чистими процесами.

Різновидом паяння зануренням у розплавлений припій є *паяння хвилею припою та струменем припою*, коли змочуються припоєм тільки місця паяння. Паяння хвилею припою широко застосовують у радіоелектроніці. Його схему показано на рис. 2.18.

Розплавлений припій під дією вібраційного насоса утворює над рівнем розплаву хвилю припою, яка забезпечує паяння.

Паяння виконують також струменем припою або багатьма струменями припою, що утворюються під дією вібрації та тиску (*селективне паяння*), яке показано на рис. 2.19. При селективному паянні плат розплавлений припій виходить зі спеціальних фільтрів, розміщених під платами відповідно до положення монтажних з'єднань.

Для паяння може використовуватися тепло, яке виділяється при проходженні *екзотермічних реакцій* між високоактивними елементами та компонентами паяльної суміші, іноді з одночасним утворенням припою. До складу паяльної суміші входять порошки активних металів, оксидів та галогенідів лужних металів. Для початку реакції проводять підігрів суміші.

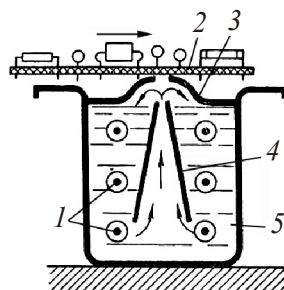


Рис. 2.18. Схема паяння хвилею припою:

- 1 – електронагрівник;
- 2 – плата приладу;
- 3 – хвиля;
- 4 – сопло;
- 5 – припій

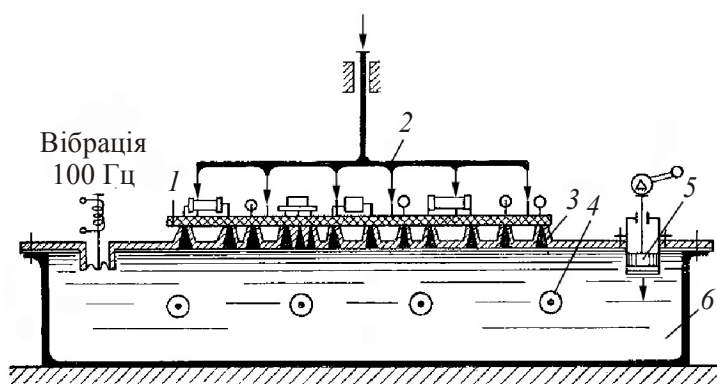


Рис. 2.19. Схема селективного паяння:

- 1 – плата приладу; 2 – притискач; 3 – фільтри; 4 – електронагрівник;
- 5 – поршень; 6 – припій

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Паяння електричним опором проводять на спеціальних або звичайних машинах для контактного зварювання за рахунок теплоти, яка виділяється при проходженні електричного струму через з'єднувані деталі, що є частиною електричного ланцюга. Електричний струм може пропускатися паралельно або перпендикулярно до стику.

При паянні в *електролітах* тепло також виділяється за рахунок електричного опору. Як електроліти використовують водні кислотні або лужні розчини, а також розчини солей лужних металів, наприклад 10...15%-й розчин Na_2CO_3 . Деталі, які паяють, є катодом, а корпус металічної ванни – анодом. При електролізі на поверхні катода виділяється водень. Високий електричний опір парогазової оболонки навколо деталей призводить до їх розігріву. Одночасно оболонка водню є захисним середовищем для паяння.

Паяння газовим полум'ям має широке застосування завдяки простому обладнанню, автономності, можливості нагрівання незалежно від масогабаритних характеристик деталей та низькій вартості. Як горючий газ використовують ацетилен, природний газ, метан, пропан, бутан, водень, дисоційований аміак та продукти його неповного згоряння, продукти часткового згоряння вуглеводнів (екзогаз), генераторні гази, які отримують з твердих горючих матеріалів, пари бензину, гасу, спирту тощо.

Для газополуменевої обробки металів використовується стандартне обладнання. Паяння низькотемпературними припоями виробів невеликих розмірів виконують паяльними лампами (рис. 2.20) та спеціальними комплексами, до яких входять малі балони з газом та спеціальні пальники. Пальники комплектують декількома наконечниками для зміни потужності полум'я.

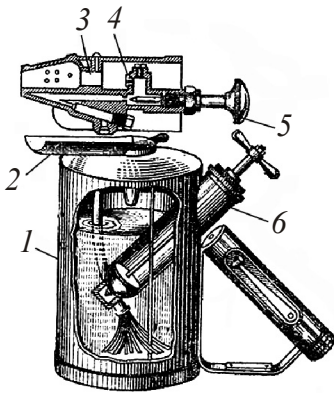


Рис. 2.20. Будова паяльної лампи:

- 1 – резервуар для пального;
- 2 – ванна для розпалювання лампи;
- 3 – змішувальна камера;
- 4 – сопло;
- 5 – ручка регулятора витрат пального;
- 6 – повітряний насос

Для паяння водневим полум'ям отримують водень у спеціальних установках, які випускаються промисловістю для електролізу води, та застосовують суміш водню з азотом. При вмісті до 10 % суміш є безпечною. Перед застосуванням суміш очищують від домішок кисню та водяної пари.

Для паяння деяких виробів, наприклад круглого і трубчатого перерізу, випускаються спеціальні багатополуменеві паяльники. Па-

яльники для різних газів відрізняються один від одного лише розмірами отворів у мундштуках, інжекторах та змішувальних камерах.

Паяння в печах найбільш повно відповідає технологічним особливостям, які забезпечують високу якість спаяних з'єднань та автоматизацію процесу.

За способом нагрівання пічне обладнання поділяють на електропечі опору, індукційні електропечі та установки, газополуменеві печі. У свою чергу електропечі опору та індукційні установки поділяються на печі з контрольованою атмосферою або вакуумом. Печі з повітряною атмосферою можна застосовувати для низькотемпературного паяння з флюсом та паяння в контейнерах.

Для безперервного процесу паяння у виробництві застосовують печі з роликівим ходом або стрічковим конвеєром. Останні мають камери попереднього нагрівання, паяння та охолодження. Для паяння можуть використовуватися також камерні, ковпакові та шахтні печі. На відміну від печей безперервної дії їх періодично завантажують виробами, а після паяння вивантажують. Для паяння в шахтних і камерних електропечах опору можуть використовуватися контейнери з флюсами, інертною або активною атмосферою. Камерну лабораторну електропіч показано на рис. 2.21.

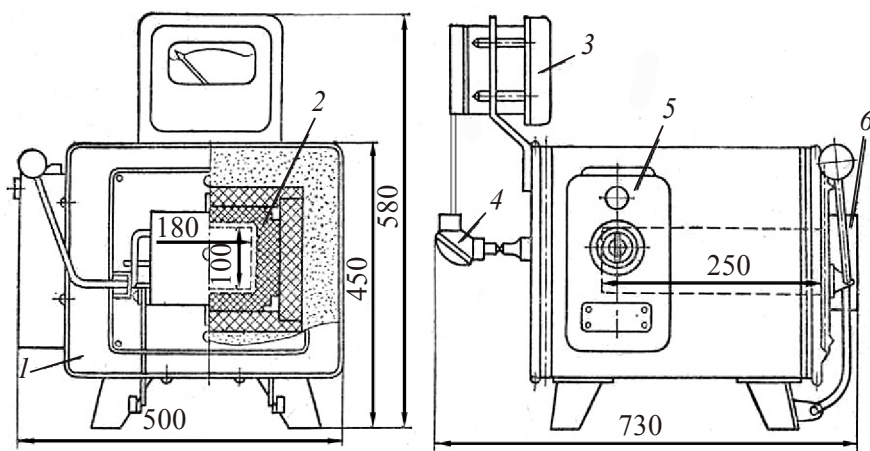


Рис. 2.21. Камерна електропіч опору:

1 – корпус; 2 – робоча камера; 3 – прилад вимірювання температури;
4 – термопара; 5 – терморегулятор; 6 – дверцята

У сучасній промисловості широко використовуються вакуумні електропечі, які конструктивно оформляються в різних варіантах. Нагрівники вакуумних електропечей виготовляють з ніхрому і тугоплавких

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

матеріалів (вольфраму, молібдену, графіту). Останні легко окиснюються на повітрі, але добре працюють у вакуумі.

Для створення в робочих камерах вакууму застосовують вакуумні насоси і системи. Схему їх з'єднання показано на рис. 2.22. Форвакуумний насос 1 забезпечує вакуум до 10 Па. Для створення вакууму до 10^{-2} Па використовують дифузійний насос 7 з нагрівником 8. Сильфонний компенсатор 2 запобігає поширенню вібрації від механічного насоса. Вакуумні вентилі 4, 9 забезпечують підключення форвакуумного насоса безпосередньо до робочої камери або через дифузійний насос. Вентиль 9 призначено також для напуску в робочу камеру повітря після закінчення паяння та охолодження деталей.

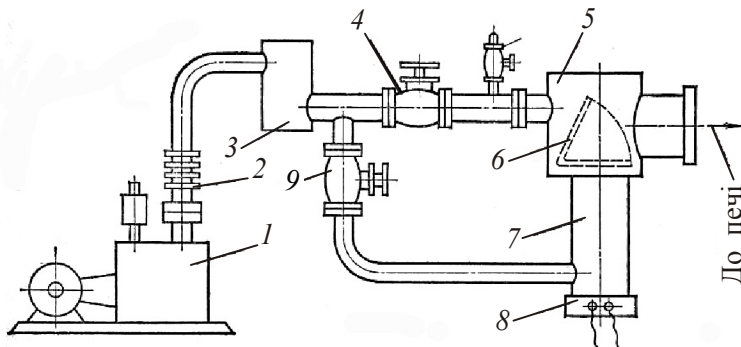


Рис. 2.22. Схема вакуумної системи і з'єднання вакуумних насосів

У робочій камері створюється попередній вакуум (форвакуум) механічним насосом 1 через фільтр 3 і вентиль 4 (вентиль 9 і заслінка 6 вакуумного затвора 5 закриті). Після досягнення попереднього вакууму включається лінія створення глибокого вакууму шляхом закриття вентилів 4 і відкриття вентилів 9 та заслінки 6 вакуумного затвора 5.

Вакуумні печі зазвичай мають вольфрамовий нагрівник і нагрівання без створення вакууму призведе до його руйнування. Вакуумна система печі забезпечує вакуум біля 10^{-2} Па. Температура в робочій камері печі досягає 1200...1600 °С, залежно від її призначення. Для паяння зазвичай застосовують радіаційний метод нагрівання.

Для паяння можна використовувати також установки типів СДВУ, УДС, А306, А308, які призначені для дифузійного зварювання у вакуумі та ін. Вони, як правило, мають індукційне нагрівання струмами високої частоти та успішно можуть застосовуватися для паяння. Це стосується також інших установок з радіаційним або електронно-променевим нагріванням.

При пічному паянні конструкції збираються за допомогою технологічного оснащення, яке виготовляється з жаростійких сплавів, що дозволяє використовувати його багаторазово. Матеріал оснащення не повинен вступати в контакт-реактивне плавлення з матеріалом конструкції. Така проблема часто виявляється при паянні титану та його сплавів. Оснащення повинне забезпечити рівномірне нагрівання конструкції та запобігання її деформації. Конструкція виробу подається в піч у повністю зібраному вигляді з фіксацією деталей, зазорів, паяльних матеріалів. Тому припої зручніше використовувати у вигляді дротів або фольги. При пічному паянні з повітряною атмосферою піч нагрівається до завантаження конструкції.

При великогабаритному та масовому виробництві використовують печі конвеєрного або роторного типів з окремими позиціями технологічних операцій та автоматизованим керуванням, що забезпечує високу продуктивність виробництва.

Для нагрівання матеріалів при зварюванні, паянні та інших технологіях використовують *енергію світлових променів*. Джерелами можуть бути сонце, вугільна дуга, дугові газорозрядні лампи, лампи розжарювання та оптичні квантові генератори. Світловий промінь забезпечує безконтактне підведення тепла до з'єднуваних матеріалів незалежно від їх електричних та магнітних властивостей у будь-якій атмосфері та у вакуумі і на значних відстанях від конструкції.

З лампових випромінювачів найбільш потужними є електродугові лампи надвисокого тиску з повітряним охолодженням типу ДКСШ та з водяним охолодженням типу ДКСР потужністю до 10 кВт, наприклад ДКСР 3000, ДКСР 5000, ДКСР 10000. Менш потужними є кварцові лампи (йодидні або галогенідні) КД220-1000, КД212-1000. Тиск неону в непрацюючих лампах типу ДКСР складає 10^6 Па (10 ат.). Випромінювання ламп фокусується за допомогою еліпсоїдного дзеркала, відбивача, контрвідбивача та оптичних лінз. Густина енергії у деяких установках досягає 2600 Вт/см^2 , коефіцієнт корисної дії – 2 %. Такі установки можна використовувати для паяння металів малих товщин. Висока концентрація енергії шляхом фокусування світлового променя неможлива через те, що випромінювана енергія ламп або сонця розподіляється в широкому інтервалі довжини хвиль та широкому тілесному куті.

Інфрачервоне випромінювання має довжину хвилі в інтервалі $0,8 \cdot 10^{-3} \dots 0,8 \text{ м}$ і в цьому має переваги перед світловим променем.

Інфрачервоне випромінювання отримують від галогенокварцових ламп розжарювання, заповнених аргоном під тиском 800 Па та парами

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

йоду (1...2 мг). Зазвичай їх застосовують для загального нагрівання. Для локального нагрівання невеликих ділянок використовують малорозмірні лампи типу КИМ (вага 3,5 г), які наповнені ксеноном під тиском 0,86 МПа з йодним наповненням (0,1...0,2 г). Для концентрації променя використовують водоохолоджувальні рефлектори, робоча поверхня яких покрита сріблом або алюмінієм. Установки типу УПТ з набором кварцових ламп застосовують для високотемпературного паяння (до 1000 °С) тонкостінних конструкцій.

Найбільшу густину енергії світлового променя (10^6 Вт/мм²), порівняно з іншими джерелами тепла, дають лазери. *Лазер* – термін, який утворений з початкових букв англійських слів: light amplification by stimulated emission and radiation (посилення світла шляхом використання стимульованого випромінювання). *Оптичний квантовий генератор (лазер)* дозволяє отримати монохроматичний (однієї частоти) когерентний промінь (збігаються фази) з можливістю його концентрації до мікрометрів, але паяння виконують розфокусованим променем.

Особливості *лазерного променя* та його отримання детально розглядаються в курсі "Спеціальні способи зварювання". У цьому ж курсі описано використання *електронного променя* та *плазмового струменя* і *плазмової дуги*. Ці джерела тепла належать до потужних і концентрованих, тому для паяння використовуються у розконцентрованому варіанті.

Паяння електричною дугою плавким електродом почали застосовувати у XX столітті як звичайний процес зварювання, в якому при ремонті автомобілів замість сталюого дроту віддавали перевагу бронзовому. Надалі для тонкого металу з покриттям стали використовувати електричну дугу з неплавким електродом та плазмове і мікроплазмове паяння. Це дозволило зменшити тепловнесок у спаяний шов, величину деформацій та уникнути руйнування покриття. Для автомобілебудування розроблено серію припоїв, зокрема низьколеговані припої на основі міді, олов'яні та алюмінієві бронзи з температурами плавлення 910...1060, 825...1020 і 950...1050 °С відповідно.

Останнім часом для паяння застосовуються дугові процеси з плавким електродом і електронним (Cold Arc) або електронним у комбінації з механічним (Cold Metal Transfer) (CMT)) регулюванням параметрів розряду та ін.

Наприклад, процес "холодного перенесення металу" (CMT), порівняно зі звичайним дуговим, має суттєві відмінності. Якщо при звичай-

ному дуговому процесі швидкість подачі дроту є постійною або залежить від напруги дуги, то при СМТ-процесі дріт подається в напрямі виробу до короткого замикання. Після цього дріт відводиться від виробу до відокремлення краплі розплавленого металу, потім знову він подається до виробу і процес повторюється. Напрямок і швидкість руху дроту залежать від наявності або відсутності короткого замикання. Частота коливань дроту в середньому складає до 70 Гц.

При СМТ-процесі перенесення металу не залежить від сили струму. Цьому сприяє рух дроту від виробу і відрив краплі за рахунок сили поверхневого натягу розплавленого металу. Сила струму під час короткого замикання підтримується на низькому рівні, на відміну від звичайного дугового процесу.

Довжина дуги при СМТ-процесі визначається добутком швидкості і часу руху дроту в певному напрямі та підтримується постійною. Цей процес можна комбінувати також з імпульсно-дуговим.

Процес СМТ характеризується низькою силою струму короткого замикання і мінімальним тепловеском при паянні, що виключає деградацію покриття, наприклад цинкового, та дозволяє вести паяння не лише припоями на основі міді, а й на основі алюмінію.

При паянні масивних мідних деталей доцільно використовувати дугу прямої дії.

Перспективним є паяння *електричною дугою у вакуумі* з використанням порожнього катода, через який подається незначна кількість інертного газу для підтримки стабільності дуги. Вакуум забезпечує надійний захист металу при паянні. Одним з джерел тепла, що застосовується при паянні, є *тліючий розряд* – вид електричного розряду при знижених тисках інертного або активного газів. Найбільш часто застосовують аргон і водень. Стабільне горіння тліючого розряду достатньої потужності відбувається при тисках $(25 \dots 80) \cdot 10^2$ Па. Характерною особливістю тліючого розряду є великий катодний спад потенціалу, що досягає сотень вольт. При паянні з'єднувані метали є катодом, що забезпечує високий коефіцієнт корисної дії та рівномірне нагрівання деталі. Недоліком способу є необхідність застосування контрольованої захисної атмосфери.

При паянні у вакуумі найбільш широко застосовується нагрівання струмами високої частоти (індукційне нагрівання), суть та особливості якого розглянуто в курсі "Спеціальні способи зварювання", який вивчається перед даним курсом.

2.4. Обладнання для паяння

На рис. 2.1 та попередньому пункті 2.3 наведено класифікацію способів паяння за джерелом нагрівання з поясненням їх суті. Реалізація цих способів нагрівання досягається застосуванням відповідних інструментів та обладнання. Найпростіші з них, зокрема для паяння нагрітим інструментом, нагрітим газом, зануренням у розплав солей чи припою, хвилею припою, пальниками, електричним опором, розглянуто в п. 2.3. Електричні дугові способи нагрівання та обладнання детально розглядаються в курсах "Технологія та устаткування зварювання плавленням" і "Зварювальні джерела живлення". Плазмові, електронно-променеві, світлові і лазерні джерела теплоти та нагрівання струмами високої частоти вивчаються в курсі "Спеціальні способи зварювання" і їх суть, параметри процесів, обладнання та сфери застосування розглянуто в одноіменному навчальному посібнику [4]. Вивчення наведених дисциплін передуює курсу "Паяння матеріалів", і тому нижче будуть розглянуті лише печі для паяння та спеціалізоване обладнання.

Піч – промислова установка з нагрівальною камерою, яка має певні розміри, форму, джерела теплоти та призначення. Нагрівальні печі розділяють на лабораторні та призначені для паяння виробів в умовах індивідуального, малосерійного та серійного виробництва. Промислові печі мають пристрої для завантаження-вивантаження і транспортування виробів, технологічне оснащення, камери нагрівання та охолодження, засоби механізації та автоматизації тощо.

Головним чином, застосовуються електричні печі з різними, залежно від середовища і температури нагрівання, матеріалами нагрівників, через які пропускається електричний струм, печі з нагріванням струмами високої частоти (індукційний спосіб), а також печі з нагріванням полуменевим, світловим інфрачервоним випромінюванням та концентрованими джерелами енергії.

За конструкцією розрізняють печі муфельні, камерні, шахтні, ковпкові, елеваторні. Механізовані печі для транспортування деталей мають різні пристрої конвеєрного, карусельного, штовхального типу, з переміщенням поду печі.

Муфельні печі лабораторного типу мають робочу камеру об'ємом 3...10 л, яка утворюється керамічними стінками (муфелем) з вмонтованими спіральними нагрівниками. Випускають печі на температуру до 1050 °С з нагрівниками, розміщеними в кераміці повністю, на температуру до 1150 °С – частково.

Камерні печі мають зовнішню камеру в дво- або тришарове футерування нагрівального пристрою, що забезпечує малі витрати тепла. Вони випускаються різних типорозмірів. Наприклад, піч СНОЛ 15/12 потужністю 5 кВт має робочий об'єм 15 л, а піч СНОЛ 1500/12 потужністю 99 кВт – 1500 л з розмірами робочої камери 900×1200×1400 мм. Печі виробляються одно- або багатокамерними для підвищення їх продуктивності. Особливістю шахтних печей є завантаження-вивантаження їх зверху. Ковпакові печі випускають з одним або двома ковпаками, які піднімаються над робочим столом спеціальним механізмом. Елеваторні печі, навпаки, мають нерухому верхню частину, а опускається і піднімається під печі, на якому розміщують технологічне оснащення та виробу.

Важливою характеристикою печей усіх типів є робоче середовище, яке може бути окиснювальним (повітря), захисним з інертним або активним газом та вакуумним. Вакуум є найбільш ефективним захистом при паянні високолегованих сталей, жароміцних нікелевих сплавів, високоактивних тугоплавких металів. Паяння у відкритих печах (з доступом повітря) виконують з використанням флюсів (зазвичай низькотемпературне паяння) або в контейнерах, в яких можуть використовуватися флюси, інертна або активна атмосфера, а також вакуум.

Електропіч з окиснювальною або контрольованою атмосферою являє собою нагрівальну камеру, активними складовими якої є кожух, футерування, нагрівники, механізми відкривання-закривання камери, вводи, необхідні для створення контрольованої атмосфери тощо. Футерівка виконується з вогнетривкого і теплоізоляційного шарів. Виготовляють нагрівники з прецизійних сплавів з високим електричним опором у вигляді дроту або стрічки, робоча температура яких змінюється від 950 до 1150 °С при діаметрах дроту 0,2...3,0 мм, карбідокремнієві, хромітоланталові та дисиліцидо-молібдєнові.

Для виготовлення нагрівників застосовують прецизійні феритні сплави Х23Ю5, Х23Ю5Т, Х27Ю5Т й аустенітні Х15Н60-Н, Х20Н80-Н, ХН70Ю-Н, серед яких найвищі робочі температури мають Х23Ю5Т (1400 °С) та Х27Ю5Т (1350 °С) при діаметрі дроту 6,0 мм. Решта матеріалів при тому ж діаметрі дроту має робочу температуру 1200 °С. Вплив діаметра дроту на робочу температуру приблизно однаковий. Наприклад, для сплаву Х23Ю5Т при діаметрі дроту 0,2 мм робоча температура дорівнює 950 °С, 0,4 мм – 1075, 1,0 мм – 1225, 3,0 мм – 1350, для Х20Н80-Н при діаметрі 0,2 мм – 950, 0,4 мм – 1000, 1,0 мм – 1100, 3,0 мм – 1150, 6,0 мм – 1200 °С при нагріванні на повітрі. Слід відзначити, що окиснення цих сплавів на повітрі скорочує ресурс нагрівників.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Карбідокремнієві нагрівники, що містять 97 % карбіду кремнію SiC , та хромітолантанові мають суттєво вищі робочі температури (1500... 1600 °C) і ресурс. Найвищі робочі температури мають нагрівники з дисиліциду молібдену, які працюють на повітрі до 1700 °C. Карбідокремнієві нагрівники отримують шляхом спікання порошку карбіду кремнію при температурі 2400 °C у формі круглого стрижня або трубки, середня робоча частина яких має менший діаметр, де і виділяється основна кількість теплоти.

Камерні і шахтні печі з окиснювальним газовим середовищем призначені для паяння в контейнерах, заповнених інертною чи активною газовою атмосферою, або зварних контейнерах, в яких створюється вакуум. Для серійного виробництва спаяних вузлів великих розмірів з температурами паяння вище 1100 °C створено камерні печі з розмірами робочого об'єму до 2500×1200×1000 мм (довжина на ширину на висоту, серія KS). Для серійного виробництва спаяних вузлів з жароміцних сплавів і високолегованих сталей, у тому числі для механізованих поточкових ліній, створено багатопостові автоматизовані ковпакові печі для паяння в активованій газовій атмосфері $\text{Ar} + \text{BF}_3$. Наприклад, печі СГЗ-10.10/13 і СГЗ-5.10/13, які обладнано спеціальними камерами охолодження та механізмами завантаження, дозволяють значно підвищити продуктивність виробництва.

Для високотемпературного паяння в сучасній промисловості широко використовують вакуумні печі, в яких нагрівники виготовляють з молібдену, танталу, вольфраму. Застосовують, в основному, камерні вакуумні електропечі. Загальний вигляд однієї з таких печей показано на рис. 2.23.

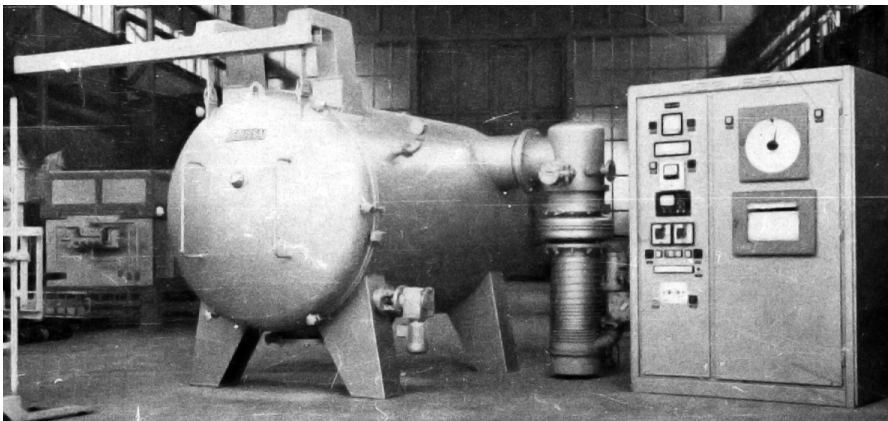


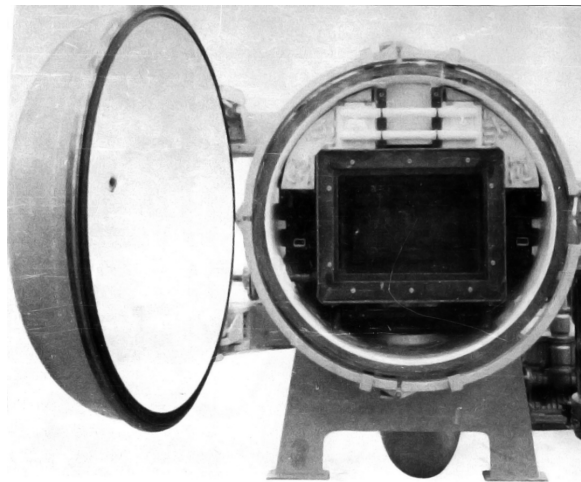
Рис. 2.23. Загальний вигляд вакуумної камерної печі "DEGUSSA" (Німеччина)

Власне піч знаходиться у вакуумній камері, що з'єднана з вакуумною системою, до якої входять форвакуумний насос (на рис. 2.23 він знаходиться за шафою керування) і дифузійний паромасляний насос (на рис. 2.23 між вакуумною камерою та шафою керування). Вакуумна система повністю відповідає схемі, показаній на рис. 2.22. У шафі керування розміщені всі пристрої керування роботою як вакуумної, так і нагрівальної системи з винесенням усієї інформації на чільний бік шафи.

Нагрівання промислових печей відбувається від трифазного знижувального трансформатора. Вакуумні печі, на відміну від футерування печей з окиснювальним або газовим середовищем, мають теплову багатошарову ізоляцію з хромонікелевих пластин з боку кожуха печі і з ніобієвих або молібденових пластин, залежно від максимальної температури, з боку нагрівників. Розміри робочого простору печі 900×900×300 мм, температура паяння до 1300 °С, вакуум $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, потужність 300 кВт.

Завантаження та розвантаження камерних печей відбувається через відсувну або поворотну кришку вакуумної камери. Вакуумна камера установки "DEGUSSA" має відсувну кришку (див. рис. 2.23), а установки "SOLO" – поворотну (рис. 2.24).

Рис. 2.24. Загальний вигляд камерної вакуумної печі "SOLO" (Швейцарія)



Камерна вакуумна піч SOLO-412-35-25-75 має розмір робочого простору 750×350×250 мм, температуру паяння до 1300 °С, вакуум $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па, потужність 70 кВт.

Більш складні системи мають вакуумні багатокамерні печі. Такі печі можуть мати камери різного призначення, зокрема камеру попереднього вакууму, нагрівальну камеру для паяння, нагрівальну камеру для

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

термічної обробки, камеру для охолодження в газі, камеру для охолодження в маслі. На рис. 2.25 показано вакуумну багатокамерну електропеч FHH-45-GH фірми ULVAC Corporation.

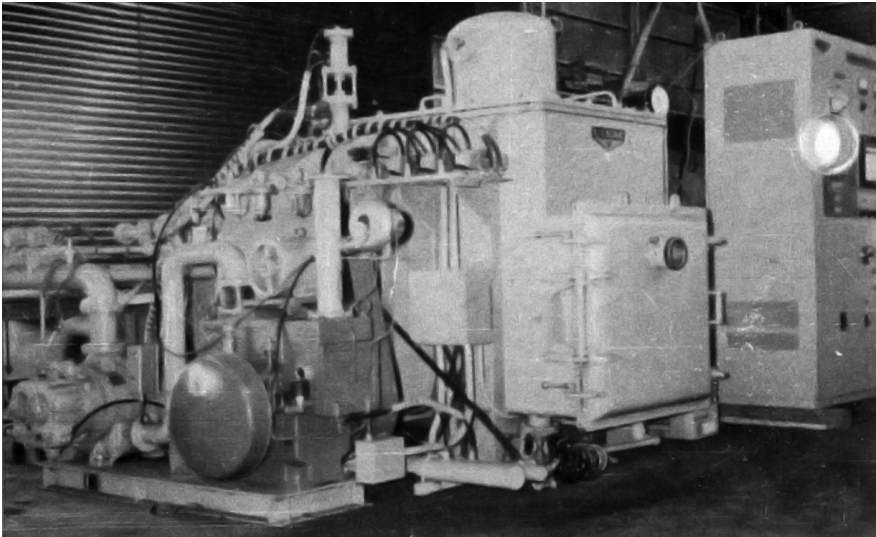


Рис. 2.25. Загальний вигляд вакуумної багатокамерної печі FHH-45-GH (Японія)

Піч FHH-45-GH є горизонтальною, має нагрівальну камеру для паяння та камеру для охолодження в газі.

Лабораторні вакуумні однокамерні печі типу СНВ FHH-45-GH для термічної обробки і паяння випускаються невеликого об'єму. Наприклад, печі СНВЭ-1,3.1/16, СНВ-1,3.1/20И1 потужністю 20 кВт мають розміри робочого простору 100×300×100 мм, піч СНВЭ-2,4.2/16 потужністю 35 кВт має розміри робочого простору 200×400×200 мм. Номінальна температура цих печей складає 1600 °С. Лабораторну вакуумну камеру піч СНВ-1,3.1/20И1 показано на рис. 2.26.

Особливістю паяння як в лабораторних, так і в промислових вакуумних печах є необхідність завантаження в піч виробу, повністю підготовленого для паяння із закріпленими елементами виробу та припоєм.

При цьому технологічне оснащення також повинне бути підготовлене таким чином, щоб газовиділення було мінімальним. Після завантаження виробу створюється робочий вакуум і потім проводиться паяння. Слід також мати на увазі, що охолодження виробу у вакуумі є більш повільним, ніж на відкритому повітрі.

Вакуумні електропечі виготовляються також шахтного (СШВ, СШВГ), елеваторного (СЭВ, СЭВГ, СЭВЭ) та карусельного (САВЭ) типів.

Для паяння у вакуумі застосовують також установки, які створено для дифузійного зварювання у вакуумі з різними джерелами теплоти, але зазвичай з нагріванням струмами високої частоти. Такі установки мають об'єми вакуумної камери від 40 л до 3...4 м³, робоча температура залежить від джерел нагрівання та призначення. Особливо зручно ці установки застосовувати для паяння з тиском, оскільки вони обладнані відповідними пристроями.

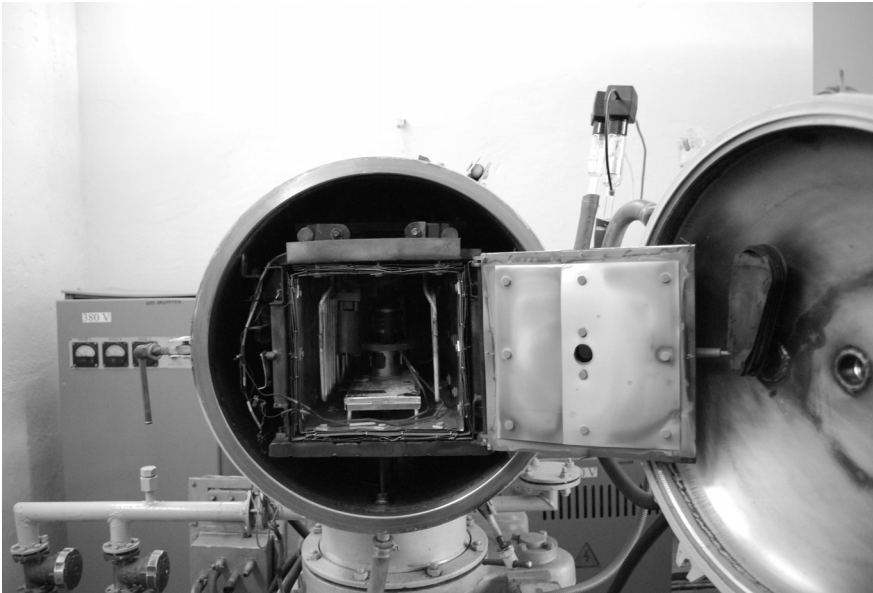


Рис. 2.26. Загальний вигляд лабораторної камерної вакуумної печі СНВ-1-3-1/16Н1

Робочий вакуум в установках для дифузійного зварювання зазвичай $10^{-2} \dots 10^{-3}$ Па. У НУК імені адмірала Макарова створено універсальний надвисоковакуумний технологічний комплекс ВВУ-1Д з вакуумною камерою об'ємом 3,53 м³, в якій робочий вакуум складає 10^{-5} Па. Його спрощену схему показано на рис. 2.27, а загальний вигляд – на рис. 2.28 [4, 6].

Вакуумна система комплексу включає у себе форвакуумний ВН-6ГМ, бустерний БН-3, паромасляний дифузійний Н-250/2500 і електродуговий насоси, кожний з яких автоматично включається в діапазоні тисків, в якому його швидкість дії є максимальною. Форвакуумний насос ВН-6ГМ працює до 13,3 Па, бустерний – до $1,33 \cdot 10^{-1}$ Па і відключаються. Надалі працюють форвакуумний насос НВЗ-20, дифузійний і електродуговий насоси, причому електродуговий насос працює

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

в періодичному режимі. Така система скорочує час досягнення вакууму $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па і забезпечує економію електроенергії. Електродуговий насос надійно екранує робочу камеру від вуглеводнів, забезпечує безмасляний вакуум з мінімальним вмістом кисню та азоту.

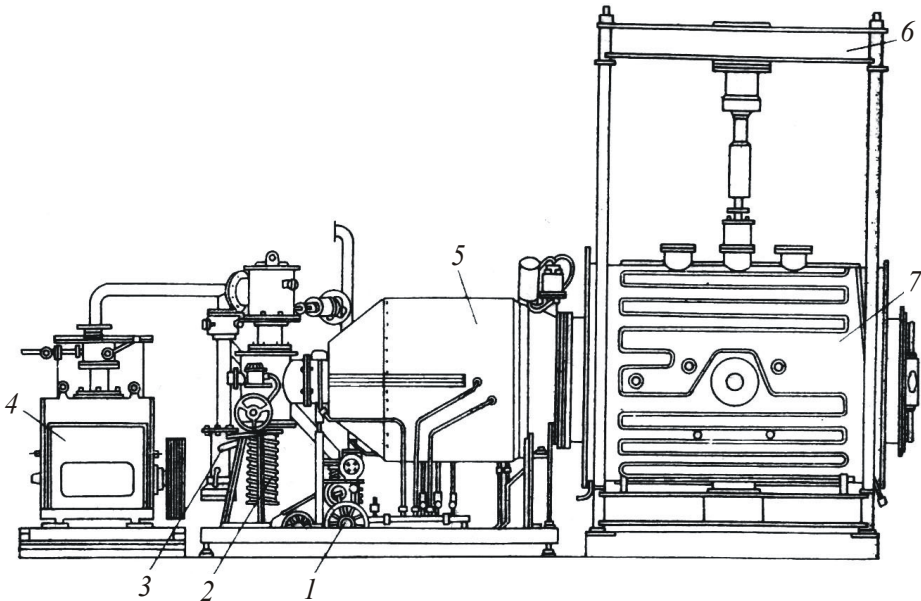


Рис. 2.27. Схема надвисоковакуумного технологічного комплексу ВВУ-1Д:

- 1 – форвакуумний насос НВЗ-20; 2 – вакуумний агрегат АВП-2;
- 3 – бустерний насос БН-3; 4 – форвакуумний насос ВН-6ГМ;
- 5 – електродуговий вакуумний агрегат АВЭД-40/8000; 6 – вузол гідравліки; 7 – вакуумна камера

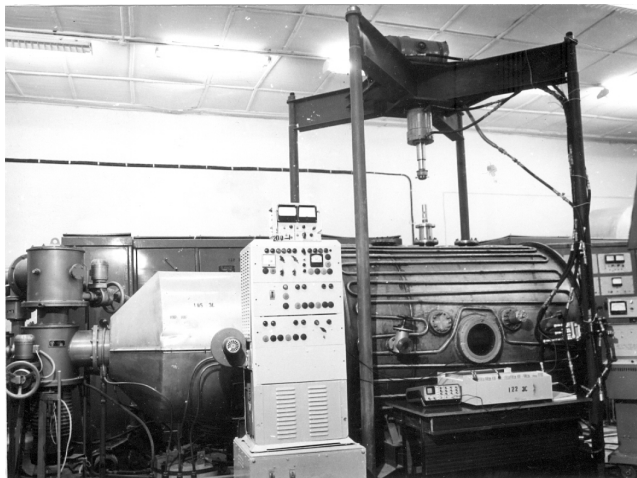


Рис. 2.28. Загальний вигляд комплексу ВВУ-1Д

Вакуумна камера має два оглядових вікна діаметром 300 мм, три електричних вводи силового кабелю, три вводи штоків для передачі зусилля стиску, два вводи маніпуляторів, вводи індуктора, два 24-штирових низькострумових вводи. Усі рознімні вводи мають металічні ущільнення. Завантажувальний люк має двоконтурне ущільнення з вакуумом між ними. Склад залишкової атмосфери в робочій камері та режиму записуються комп'ютером.

Надвисоковакуумний універсальний технологічний комплекс ВВУ-1Д, який має статус Національного надбання України, призначено для дифузійного зварювання, паяння, іонно-плазмового напилення, наплавлення сплавів та термічної обробки. Розміщення плазмотрона і маніпуляторів на вакуумній камері показано на рис. 2.29.

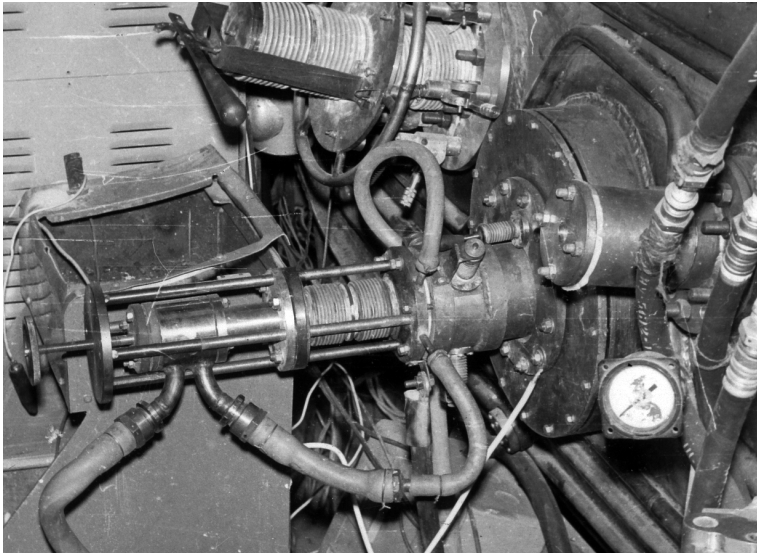


Рис. 2.29. Вводи плазмотрона (знизу) і маніпулятора (зверху) у вакуумну камеру ВВУ-1Д

Нагрівання деталей може проводитися як струмами високої частоти (індукційне) від генератора ВЧГ2-100/0,066, так і радіаційним способом. Температура деталей при індукційному нагріванні достатня для паяння тугоплавкими припоями (1600...2000 °С). Технологічні можливості комплексу дозволяють виконувати паяння складних за конфігурацією та громіздких деталей і вузлів промислових виробів з активних і тугоплавких металів, жароміцних нікелевих сплавів, композиційних і неметалічних матеріалів, одним з яких є магнітогідродинамічний пристрій, показаний на рис. 1.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Надвисоковакуумний технологічний комплекс ВВУ-1Д дозволяє отримати унікальні деталі і конструкції, але для серійного виробництва необхідне обладнання з більш високою продуктивністю, яку забезпечують установки конвеєрного типу. Схему вакуумної установки роторного типу П126, створену в ІЕЗ ім. Є.О. Патона, показано на рис. 2.30 [16].

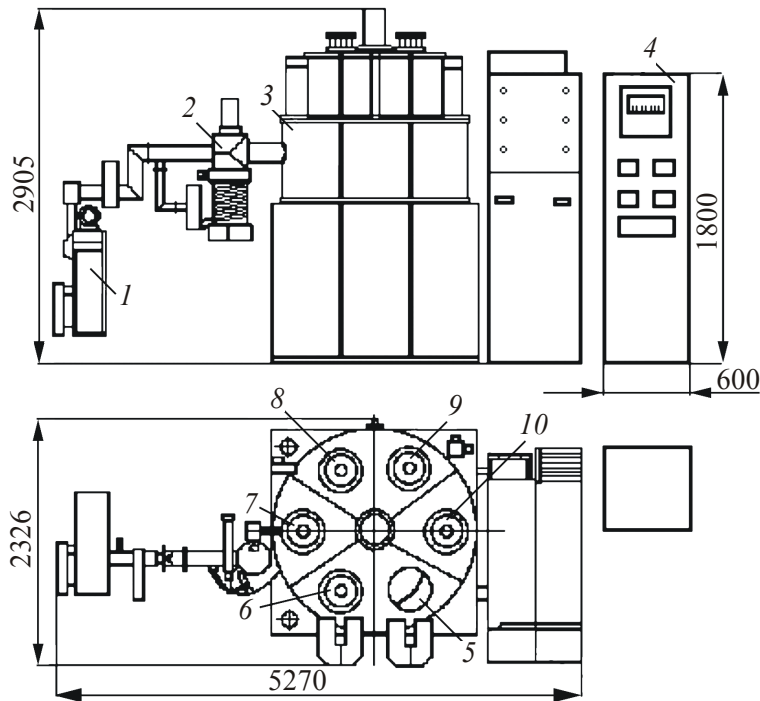


Рис. 2.30. Схема вакуумної установки конвеєрного (роторного) типу П126:

1 – форвакуумний насос; 2 – дифузійний насос; 3 – базова вакуумна камера; 4 – шафа керування; 5 – камера завантаження-вивантаження виробів; 6, 7 – камери нагрівання; 8, 9, 10 – камери охолодження

Головна частина установки – вакуумна камера діаметром біля 2 м. У цій камері постійно підтримується вакуум. У ній розміщені шість камер різного призначення, в які по чергові надходять вироби. Перша камера – завантаження-вивантаження виробів, друга і третя – нагрівання, четверта, п'ята і шоста – охолодження. Перша камера може з'єднуватися з атмосферою незалежно від базової камери. Після завантаження виробів та створення вакууму ця камера з'єднується з базовою, що дозволяє переміщувати вироби на чергову позицію. Ця операція, як і всі інші, виконується автоматично. При переміщенні на другу позицію починається нагрівання виробу.

Важливою перевагою установки є розділення процесу нагрівання на дві стадії. На першій стадії вироби нагріваються до температури 500...900 °С, на другій – до температури паяння. Після витримки при температурі паяння вироби автоматично переміщуються на позицію охолодження. У цей же час починається нагрівання наступного виробу до температури паяння і т. д. Продуктивність установки визначається часом перебування виробу в камері нагрівання до температури паяння.

Поділ довготривалих операцій на декілька позицій дозволяє суттєво підвищити продуктивність роботи установки. Наприклад, при використанні звичайної вакуумної печі, в якій охолодження відбувається разом з піччю, цей цикл складає 150 хв. В установці П126 вироби після камери паяння проходять послідовно три позиції охолодження (у камерах, які не нагріваються). Крім того, в камері завантаження-розвантаження виробів передбачено охолодження виробів інертним газом.

Для нагрівання виробів застосовуються нагрівники з молібдену. Оскільки нагрівники постійно знаходяться у вакуумі, то їх ресурс значно підвищується. Загальна потужність установки П126 складає 190 кВт.

На базі установки П126 створено декілька варіантів удосконалених установок, але П126 є найбільшою в серії карусельних установок ІЕЗ ім. Є.О. Патона і розрахована на випуск 4–8 виробів за годину.

У ряді випадків доцільно застосовувати паяння для з'єднання великих за площею поверхонь, наприклад при виготовленні біметалічних листів, труб, інших великогабаритних і масивних конструкцій, в яких використовуються високоактивні метали. Для таких металів необхідно проводити паяння у вакуумі, але такі вакуумні печі відсутні. У цьому випадку використовують розроблений в ІЕЗ ім. Є.О. Патона спосіб автовакуумного паяння.

Принцип автовакуумного процесу полягає в спонтанному утворенні вакууму та очищенні металічних поверхонь від оксидів унаслідок взаємодії обмеженої кількості кисню з металом при нагріванні в умовах, які виключають доступ нових порцій газу. Для цього з'єднувані заготовки обварюються по контуру. Процес автовакуумного паяння аналогічний процесу автовакуумного зварювання, але виконується з припоєм. Для паяння можна використовувати будь-яку піч з інертною або контрольованою атмосферою. Автовакуумне паяння отримало успішне застосування на заводі важкого машинобудування при виробництві контейнерів для транспортування ядерного палива.

2. СПОСОБИ ПАЯННЯ

Контрольні питання і завдання

1. Основні ознаки, за якими класифікують способи паяння.
 2. Особливості формування з'єднань з капілярними зазорами та вплив спаяного шва на працездатність з'єднань.
 3. Суть та особливості контактено-реактивного паяння.
 4. Суть та особливості дифузійного паяння.
 5. Суть та особливості паяння з тиском.
 6. Суть та особливості паяння композиційними припоями.
 7. Особливості та галузь застосування паяння нагрітими інструментом та газами.
 8. Особливості та галузь застосування паяння зануренням у розплав, хвилю і струменем припою.
 9. Особливості та галузь застосування паяння світловим променем.
 10. Особливості та галузь застосування пічного паяння.
 11. Особливості та галузь застосування паяння електричним розрядом.
 12. Які способи нагрівання при паянні у вакуумі?
 13. Застосування пічного паяння з окиснювальною або контролюваною атмосферою.
 14. Особливості конструкцій камерних, шахтних, ковпакових та елеваторних печей для паяння.
 15. Особливості конструкцій та основні характеристики надвисоковакуумного універсального технологічного комплексу ВВУ-1Д та вакуумної установки П126 роторного типу.
-

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

3.1. Технічна поверхня металів, процеси окиснення, дисоціації, сублімації та випаровування при паянні

Поверхня твердих тіл може бути отримана різними видами обробки і характеризується двома факторами: геометричним фактором або рельєфом і фізичним станом. Хвилястість характеризує геометрію поверхні в макроскопічному, а шорсткість – у мікроскопічному масштабах. При паянні ці фактори зазвичай не регламентують процес, а шорсткість поверхні сприяє розтіканню припою, утворюючи мікрокапіляри.

Фізичний стан поверхні визначається наявністю на ній забруднень, серед яких найбільші проблеми створюють оксидні плівки і хемосорбований кисень. Інші забруднення видаляються при очищенні поверхні механічним способом та знежирюванням. Лише при зачищенні поверхні в надвисокому вакуумі можна отримати поверхню, вільну від оксидних плівок і хемосорбованого кисню. Такий стан може зберігатися біля 3 хв у вакуумі 10^{-6} Па і біля 5 годин у вакуумі 10^{-8} Па. При атмосферному тиску повітря мономолекулярний адсорбований шар утворюється через 10^{-9} с після проходження інструменту. Товщина оксидної плівки залежить від температури і часу окиснення. При кімнатній температурі повітря на вуглецевих і нержавіючих сталях через декілька днів після очищення утворюється оксидна плівка товщиною 30...50 Å (3...5 нм). Оксидні плівки товщиною до 400 Å (40 нм) умовно називають тонкими, 400...5000 Å (40...500 нм) – середніми, більше 5000 Å (500 нм) – товстими [4].

Для взаємодії припою з металом необхідне очищення його поверхні від забруднень і найбільш складним є видалення оксидних плівок. У курсі "Поверхневі фізико-хімічні процеси" розглядаються декілька способів очищення, з яких при паянні можуть бути ефективними термічні, що включають у себе процеси дисоціації і сублімації оксидів при температурі паяння; хімічні, які включають процеси відновлення металу з оксиду вуглецем, воднем, окисом вуглецю СО або розпад оксиду шляхом переведення його металу в газову фазу у вигляді фторидів, хлоридів тощо та зв'язування кисню в СО і їх видалення; переведення оксиду, який є на поверхні металу, в легкоплавкі комплексні сполуки, що видаляються разом з флюсом; розчинення оксидної плівки в розплаві флюсу або припою.

Процесам дисоціації, сублімації та відновлення металу з утворенням газової фази сприяє паяння у вакуумі, оскільки при цьому газоподібні продукти реакції постійно видаляються вакуумними насосами.

Умовою дисоціації оксидів є перевищення пружності дисоціації оксиду $P_{O_2(окс)}$, тобто парціального тиску кисню в умовах рівноваги реакції окиснення при даній температурі, над парціальним тиском кисню в зовнішньому середовищі $\{P_{O_2}\}$:

$$P_{O_2(окс)} > \{P_{O_2}\}. \quad (3.1)$$

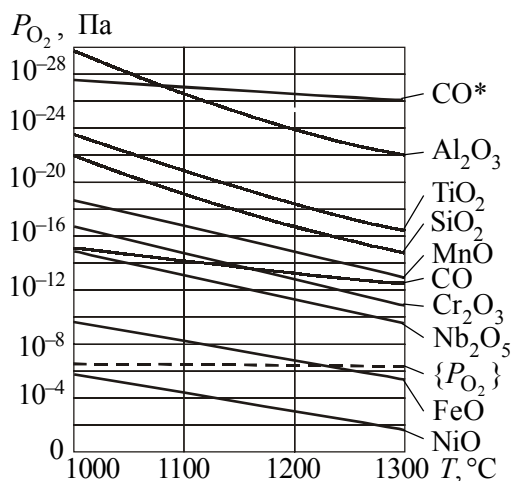
Пружності дисоціації оксидів деяких елементів при температурах паяння показано на рис. 3.1. Пружність дисоціації чадного газу наведено для паяння в аргоні (позначено СО) і у вакуумі (позначено СО*).

Парціальний тиск кисню в повітрі при атмосферному тиску можна взяти $0,21 \text{ ат.} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Отже, до температур плавлення на повітрі відбувається окиснення елементів, наведених на рис. 3.1. Лише оксиди золота і срібла, пружність дисоціації яких на рис. 3.1 не наведено, можуть дисоціювати на повітрі (див. нерівність (3.1)).

У вакуумі парціальний тиск кисню суттєво зменшується. Залежно від тиску залишкової атмосфери розрізняють низький вакуум – від атмосферного тиску до 10^3 Па , середній – до 1 Па , високий – $10^{-1} \dots 10^{-4} \text{ Па}$ і надвисокий – $10^{-5} \dots 10^{-10} \text{ Па}$. Зазвичай паяння виконують у високому вакуумі біля $10^{-1} \dots 10^{-2} \text{ Па}$. Якщо вважати, що склад залишкової атмосфери в робочій камері відповідає складу повітря, то парціальний тиск кисню при вакуумі 10^{-1} Па дорівнює $2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, що не відповідає дійсності. У роботах Г.В. Конюшкова, Н.Ф. Казакова і С.А. Жукова масоспектрометричним методом досліджено склад залишкової атмосфери в робочій камері при створенні вакууму за допомогою дифузійного

насоса. За рахунок різних швидкостей видалення, виділення та натікання склад залишкової атмосфери не відповідає складу повітря, а парціальний тиск кисню значно менший і складає $4 \cdot 10^{-7}$ Па (табл. 3.1).

Рис. 3.1. Пружності дисоціації оксидів деяких елементів залежно від температури



Таблиця 3.1. Парціальний тиск (Па) компонентів залишкової атмосфери при використанні дифузійного паромасляного насоса

Масове число	Компонент	Без уловлювача	З уловлювачем	
			азотним	вугільним
1	H	$2 \cdot 10^{-6}$	—	—
2	H ₂	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$
12	C	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	—
14	CH ₂	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	—
15	CH ₃	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
16	CH ₄	$3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
17	OH	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$
18	H ₂ O	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
20	Ne	—	$3 \cdot 10^{-7}$	—
27	C ₂ H ₃	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	—
28	CO + N ₂	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
32	O ₂	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
40	Ar	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
41	C ₃ H ₅	$3 \cdot 10^{-6}$	—	—
42	C ₃ H ₆	$4 \cdot 10^{-6}$	—	—
44	CO ₂	$5 \cdot 10^{-6}$	—	$1 \cdot 10^{-7}$
56	C ₄ H ₅	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
>56	Важкі вуглеводні	$1 \cdot 10^{-6}$	—	—

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

З табл. 3.1 видно, що при паянні можлива дисоціація не лише оксидів благородних металів. Надзвичайно важливу роль відіграє також величина натікання повітря і відповідно кисню в робочу камеру. Якщо в робочу камеру повітря не натікає, то по мірі витрати кисню процес його взаємодії навіть з найбільш активними елементами сповільнюється, припиняється, коли парціальний тиск кисню зменшиться до пружності дисоціації оксиду, а надалі можливий процес дисоціації оксиду. При цьому слід зазначити, що видалення газової фази, у тому числі продуктів реакції, у вакуумних установках іде безперервно. Таким чином, важливими характеристиками будь-якої вакуумної системи є не лише її продуктивність і граничний вакуум, а і величина натікання газів із зовнішнього середовища.

Пружність дисоціації оксидів елементів є мірою їх спорідненості до кисню, що визначає процеси окиснення елементів та дисоціації оксидів. Чим менша пружність дисоціації оксиду, тим більші спорідненість елемента до кисню і термодинамічна стійкість оксиду. Для всіх елементів з рис. 3.1, крім вуглецю, константа рівноваги K_p визначається тільки парціальним тиском кисню. Для реакції окиснення вуглецю визначається рівнянням

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}},$$

тобто парціальними тисками кисню і продукту реакції – газу CO. Оскільки у вакуумі парціальний тиск кожного газу не більший $5 \cdot 10^{-6}$ Па (див. табл. 3.1) і безперервно видаляється, то спорідненість вуглецю до кисню значно зростає (пружність дисоціації газу на рис. 3.1 позначено CO*). Тому при температурах вище 1100°C у вакуумі вуглець має найбільшу спорідненість до кисню, що забезпечує очищення металів від оксидів.

Іншим механізмом термічного видалення оксидної плівки може бути її сублимація. Умовою сублимації є перевищення тиску насиченої пари (пружності пари) оксиду $P_{i\text{окс}}^0$ при даній температурі над парціальним тиском пари того ж оксиду $\{P_{i\text{окс}}^0\}$ в зовнішньому середовищі:

$$P_{i\text{окс}}^0 > \{P_{i\text{окс}}^0\}. \quad (3.2)$$

Тиски насичених парів оксидів деяких металів показано на рис. 3.2. Оскільки процеси сублимації і дисоціації оксидів між собою пов'язані, можливий поступовий перехід вищих оксидів у нижчі і в паровій фазі може бути декілька оксидів даного елемента з різною стехіометрією, то

на рис. 3.2 для таких оксидів подано сумарний тиск усіх компонентів. Більш детальне уявлення про ці процеси дають ізотерми загального та парціальних тисків компонентів над оксидами.

Швидкість сублимації оксиду визначається за рівнянням

$$v_i = 4,4 \cdot 10^{-4} [P_{i\text{окс}}^0 - \{P_{i\text{окс}}\}] \sqrt{\frac{M_i}{T}} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с)}, \quad (3.3)$$

де $P_{i\text{окс}}^0$ – тиск насиченої пари оксиду при температурі сублимації, Па; $\{P_{i\text{окс}}\}$ – парціальний тиск пари оксиду в зовнішньому середовищі, Па; M – грам-молекулярна маса речовини; T – температура, К. Для сублимації у вакуумі, коли пари речовини безперервно видаляються, беруть $P_{i\text{окс}}^0 - \{P_{i\text{окс}}\} \approx P_{i\text{окс}}^0$.

Вплив температури на швидкість сублимації оксидів деяких елементів показано на рис. 3.3.

Знаючи швидкість сублимації оксидів, можна визначити час їх видалення залежно від товщини плівки.

Рис. 3.2. Тиски насичених парів оксидів деяких елементів залежно від температури

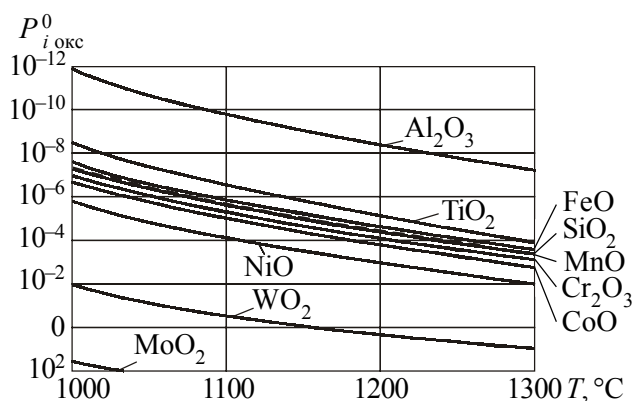
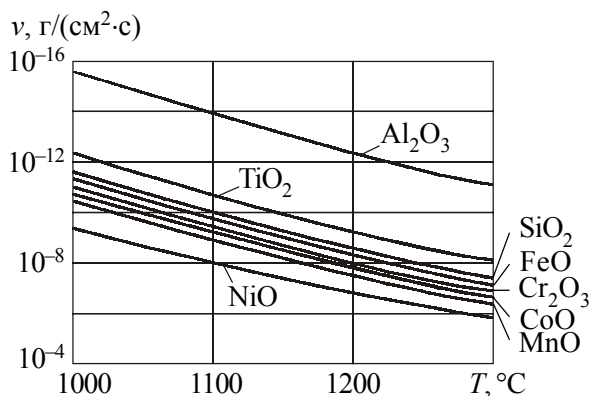


Рис. 3.3. Залежність швидкості сублимації оксидів деяких елементів від температури



3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

Теоретично встановлено та експериментально підтверджено, що оксиди молібдену, вольфраму, міді, нікелю сублімуються при температурах паяння у вакуумі, а оксид MoO_3 – навіть на повітрі вище 600°C . Найбільш важко видаляються термодинамічно міцні оксиди, зокрема оксиди алюмінію, цирконію та хемосорбований кисень на перехідних металах.

Для процесів сублімації також необхідно мати якомога менше натікання повітря в робочу камеру. При відсутності натікання кисню та безперервному видаленні парів оксидів, згідно з принципом рухомої рівноваги, процес сублімації може проходити до повного видалення оксиду. Наші експериментальні дослідження показали, що термодинамічно стійкі оксидні плівки на жароміцних нікелевих сплавах видаляються при температурах нагрівання 1200°C у вакуумі 10^{-2} Па і натіканні 10^{-6} Па·м³·с⁻¹. Якщо окиснити поверхню сплаву таким чином, щоб було видно оксидну плівку по кольору, то після нагрівання поверхня стає світлою.

При нагріванні металів у високому вакуумі та низькому натіканні газів у робочу камеру ефективним є ще один термічно активований механізм видалення оксидних плівок – їх розчинення в основному металі. Наприклад, оксидна плівка на титані активно розчиняється при температурі вище 700°C . Для розчинення оксидних плівок товщиною $50\text{ \AA}$ (5 нм) на нікелі і міді при температурі 1000°C потрібні секунди. На цьому механізмі базується також використання гетерів, що поглинають гази. Ефективність механізму розчинення газів і оксидів підтверджують розроблені автовакуумні технології з'єднання металів.

Захисне середовище при паянні необхідне не лише для забезпечення самого процесу, але і для виключення негативного впливу кисню та інших газів на властивості і склад як основного металу, так і припою, особливо при високотемпературному паянні. Як видно з табл. 3.1, парціальний тиск кисню у вакуумі набагато менший, ніж в інертних газах. Наприклад, якщо використовувати паяння в аргоні вищого сорту, який містить до $7\cdot 10^{-4}\%$ об'ємних кисню, то парціальний тиск кисню складає $7\cdot 10^{-1}$ Па, що на шість порядків більше, ніж у вакуумі 10^{-1} Па. Крім цього, аргон містить до $7\cdot 10^{-3}$ г/м³ водяної пари при 20°C , що вимагає ретельного очищення газу від вологи.

Високі захисні властивості вакууму підтверджені експериментально при зварюванні активних і тугоплавких металів, які різко змінюють свої властивості при взаємодії з газами. Наприклад, твердість титану і цирконію при плавленні у вакуумі в два рази нижча, а пластичність вища, ніж у контрольованому інертному середовищі.

Багаторічний досвід паяння у високому та надвисокому вакуумі особливо відповідальних виробів показав, що вакуум є найбільш досконалим захисним середовищем. Він широко використовується в промисловості при високотемпературному паянні і має свої галузі застосування, в яких він є найбільш рентабельним.

Важливу роль при паянні відіграють **процеси випаровування елементів** з поверхні розплаву і кипіння. Умовою випаровування, як і сублімації, чистого елемента є перевищення тиску насиченої пари елемента P_i^0 над парціальним тиском пари елемента $\{P_i\}$ в зовнішньому середовищі (див. (3.2)). Умовою кипіння є перевищення тиску насиченої пари елемента над тиском зовнішнього середовища P_3 :

$$P_i^0 > P_3.$$

Тиск насиченої пари над чистим елементом для заданої температури визначається за рівнянням Клапейрона–Клаузіуса:

$$\lg P_i^0 = -\Delta H_{\text{вип}(i)} / 19,15T + B_i, \quad (3.4)$$

де P_i^0 – тиск насиченої пари чистого i -го елемента, Па; $\Delta H_{\text{вип}(i)}$ – теплота випаровування, Дж/моль; B_i – стала для даного елемента. Їх значення для деяких елементів наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Експериментальні значення теплоти випаровування і константи B рівняння Клапейрона–Клаузіуса (3.4)

Елемент	$\Delta H_{\text{вип}}$, кДж/моль	B	Елемент	$\Delta H_{\text{вип}}$, кДж/моль	B
Al _p	296	10,696	Ni _p	374	11,174
Cr _p	340	11,309	Si _p	473	12,681
Cu _p	302	10,587	Ti _p	427	11,362
Fe _p	352	10,847	V _p	459	11,615
Mg _p	128,5	9,841	Zn _p	107	10,107
Mn _p	220	9,980	Zr _p	583	11,475

Розраховані за рівнянням (3.4) значення тисків насиченої пари над деякими чистими елементами, які легко випаровуються, наведено на рис. 3.4.

На рис. 3.4 горизонтальною штриховою лінією показано атмосферний тиск і відповідні температури кипіння при атмосферному тиску. Температури кипіння різко знижуються у вакуумі $10^{-1} \dots 10^{-2}$ Па, який застосовується при паянні.

Для елементів сплаву тиск насиченої пари визначається з урахуванням їх атомної частки N_i та коефіцієнта активності f_i у сплаві:

$$P_i^{\text{спл}} = P_i^0 \cdot N_i f_i, \quad (3.5)$$

де f_i – коефіцієнт активності, який для розведеного та близького до до-
сконалого розчинів беруть рівним одиниці.

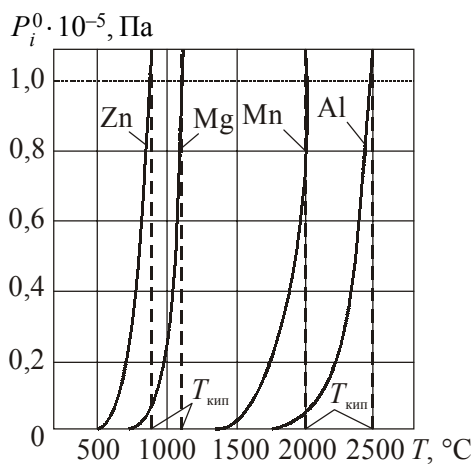


Рис. 3.4. Залежність тиску насиченої пари цинку, магнію, марганцю і алюмінію від температури

Умовою кипіння багатокомпонентного розплаву є перевищення сумарного тиску насичених парів елементів сплаву над зовнішнім тиском P_3 :

$$\sum P_i^{\text{спл}} > P_3.$$

Тиск насиченої пари елементів, що знаходяться в сплаві, порівняно з чистими, нижчий і визначається за рівнянням (3.5). Для марганцю, який використовується в багатьох припоях, при його концентрації 15...30 % і температурі паяння 1000 °С тиск насиченої пари складає декілька паскалів, але він знач-

но перевищує тиск у вакуумній камері. Марганець буде інтенсивно випаровуватися, погіршувати поверхневі властивості та підвищувати температуру ліквідусу і солідусу припою. Тому припої з високим вмістом марганцю при капілярному паянні застосовують при атмосферному тиску захисного середовища, але і в цьому випадку рекомендується швидко нагрівання виробів. Ще більш інтенсивно випаровується з припоїв цинк.

Швидкості випаровування чистих елементів розраховуються за рівнянням (3.3), в яке замість тиску насиченої пари оксидів підставляють тиск насиченої пари елементів P_i^0 . Вплив температури на швидкість випаровування деяких елементів показано на рис. 3.5 в припущенні, що парціальний тиск у зовнішньому середовищі $\{P_i\}$ дорівнює нулю.

Швидкість випаровування з розчинів завжди менша, ніж чистих елементів, але рис. 3.5 дозволяє її визначити за концентрацією елемента в розчині. У цьому випадку в рівняння (3.3) замість пружності пари над чистим елементом P_i^0 підставляють значення пружності пари над сплавом $P_i^{\text{спл}}$:

$$v_i = 4,4 \cdot 10^{-4} P_i^{\text{спл}} \sqrt{\frac{M_i}{T}}, \quad (3.6)$$

де M_i – грам-атомна маса i -го елемента.

Оскільки швидкість випаровування елемента з розчину, що знаходиться за рівнянням (3.6), пропорційна тиску насиченої пари над розчином $P_i^{\text{спл}}$, який знаходиться за рівнянням (3.5), то швидкість випаровування також пропорційна атомній частці елемента в сплаві.

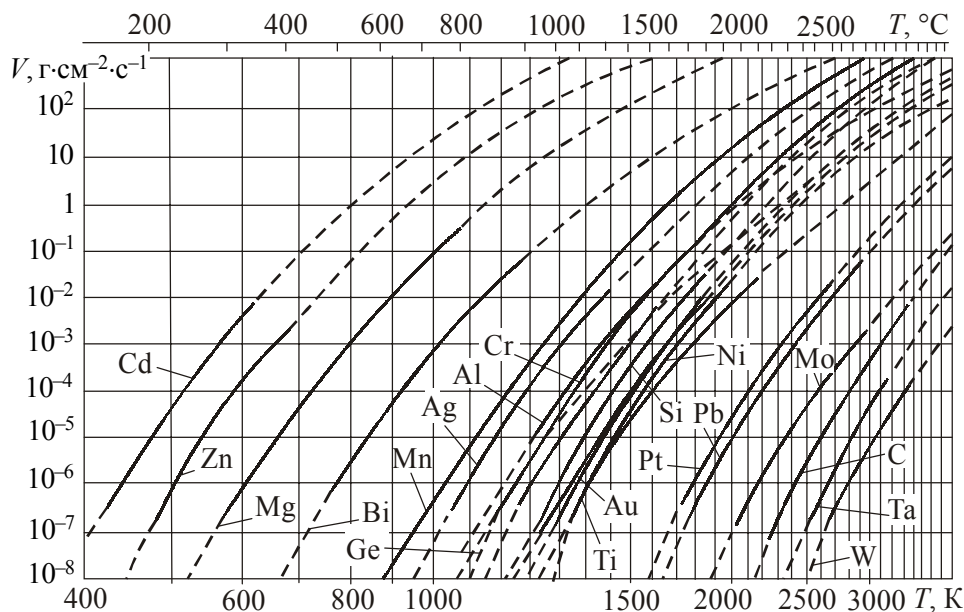


Рис. 3.5. Питома швидкість випаровування елементів залежно від температури

З рис. 3.5 видно, що мідь, нікель, титан, хром, кремній, які є основою багатьох припоїв для високотемпературного паяння або легують їх, випаровуються значно менше, ніж марганець, і можуть застосовуватися при паянні у вакуумі. При паянні можуть випаровуватися і тугоплавкі метали, оскільки температура їх паяння досягає 2000°C і більше.

Знаходять своє застосування при паянні й елементи, які інтенсивно випаровуються, наприклад при паянні в їх парах (див. розд. 2). Паяння в парах марганцю успішно використовується для з'єднання хромонікелевих сталей [16]. Відзначається висока якість отриманих спаяних з'єднань. Випаровування депресантів також сприяє ізотермічній кристалізації при дифузійному паянні.

3.2. Захисні газові середовища

Для паяння, крім вакууму, роль та властивості якого розглянуто в п. 3.1, застосовують *інертні*, *відновлювальні* та *активовані* газові

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

середовища [3]. З *інертних* газів найбільш широко використовується аргон, в окремих випадках – гелій.

Аргон у 1,5 рази важчий, а гелій у 10 разів легший від повітря. Чистота аргону вищого сорту не нижча 99,993 %, першого – 99,987 %, другого – 99,950 %. Вміст кисню в аргоні вищого сорту не більше 0,0007 %, першого – 0,002 %, другого – 0,005 %. Вміст азоту не більше 0,005; 0,010 і 0,040 % відповідно.

Гелій містить дещо менше кисню та азоту. Марка А має кисню не більше 0,0001 %, марка Б – 0,0010 %, марка В – 0,0010 %. Вміст азоту не перевищує 0,0005; 0,0040 і 0,0040 % відповідно.

При паянні в камерах або контейнерах в інертному газі для зменшення витрати газу і домішок повітря проводять "промивку" камери цим газом з видаленням повітря форвакуумним насосом. Після цього камера заповнюється інертним газом і знову проводиться видалення газу з камери з повторним заповненням, що дозволяє знизити залишки повітря в камері. Кількість необхідних промивок залежить від тиску в камері після видалення атмосфери і визначається розрахунком.

Інертні гази знаходяться в атомарному стані і не взаємодіють з металом при паянні, але вони містять домішки кисню, азоту і водяної пари, концентрації яких визначають ефективність захисного середовища.

Відновлювальні гази є активними газами, призначенням яких є відновлення металу з оксидів і зв'язування кисню в більш стійкі газові сполуки. До таких газів належать водень та чадний газ (CO). Оскільки водень є вибухонебезпечним, то застосування знайшли газові азотоводневі суміші з вмістом водню до 10 % та аміак NH_3 , який при температурі 600 °C у присутності каталізатора (оксиди заліза) розпадається на водень (75 %) і азот (25 %). Ця суміш теж є вибухонебезпечною і потребує додання азоту або інертного газу. Азотоводнева суміш не повинна містити вологи і непродисоційованого аміаку.

Чадний газ CO отримують шляхом часткового спалювання вуглеводневих газів або твердих горючих матеріалів, наприклад деревного вугілля.

Для реакцій відновлення металу з його оксиду воднем або чадним газом константи рівноваги (K_p) цих реакцій визначаються відношенням $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ і $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ відповідно. При застосуванні вуглеводнів одночасно утворюються водень, чадний газ та продукти їх окиснення і процеси відновлення є більш складними. Для підвищення відновлювальної здатності водню і чадного газу необхідно одночасне видалення продуктів їх реакції з оксидами. Практика показала, що у відновлювальній атмо-

сфері можна виконувати паяння металів з високою пружністю дисоціації оксидів, зокрема срібла, міді, нікелю, заліза і низьковуглецевих сталей, але навіть при масовому випуску продукції організовувати виробництво газів на підприємстві недоцільно. Необхідні гази виробляють спеціалізовані підприємства, які мають широку мережу постачання. Ураховуючи небезпеку користування воднем та іншими відновлювальними газами сьогодні більш широко застосовують активовані газові середовища.

Активовані газові середовища створюються зазвичай на основі аргону. У ряді випадків, наприклад для паяння міді і її сплавів, використовують азот, який ретельно очищують від кисню і парів води. Для активації цих газів застосовують галогеномісткі газоподібні сполуки. Можуть використовуватися також сполуки, які знаходяться в твердому стані, наприклад порошку, а при нагріванні утворюється активний газовий компонент. Вагомий внесок у розвиток паяння і термічної обробки деталей в активованому газовому середовищі вніс Р.Є. Єсенберлін [3].

Одним з ефективних активаторів є хлористий водень HCl , який реагує з оксидами металів, утворюючи пари води і газоподібні хлориди, що легко видаляються із зони паяння. Оскільки хлористий водень при високотемпературному паянні роз'їдає поверхню сталі, то для паяння високотемпературними припоями використовують фтористий водень, який отримують при розпаді фтористого амонію NH_4F або фторборату амонію NH_4BF_4 за реакціями



Фтористий амоній і фторборат амонію при стандартних умовах являють собою білі порошки, які при нагріванні розпадаються без будь-якого залишку. Кінетику їх розпаду показано на рис. 3.6.

З рис. 3.6 видно, що розпад фтористого амонію починається з температури 90°C і при швидкості нагрівання біля $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ він повністю розпадається при 240°C . При швидкості нагрівання $25^\circ\text{C}/\text{хв}$ розпад NH_4F закінчується при температурі біля 360°C .

Фторборат амонію є більш стійким. Його розпад починається при температурі біля 220°C і при температурі біля 470°C при швидкості нагрівання $25^\circ\text{C}/\text{хв}$ речовина повністю переходить у газову фазу.

Продуктами розпаду NH_4F є фтористий водень HF і аміак NH_3 , який при температурі 600°C в присутності каталізатора розпадається на водень і азот. При розпаді фторборату амонію додатково утворюється

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

трифтористий бор BF_3 . Тоді рівняння (3.7) і (3.8) можна записати у вигляді

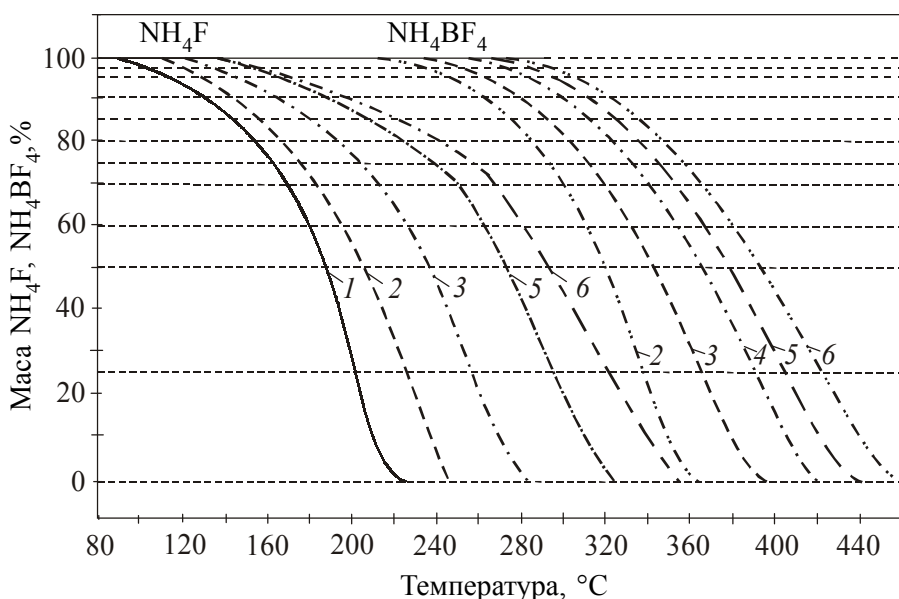
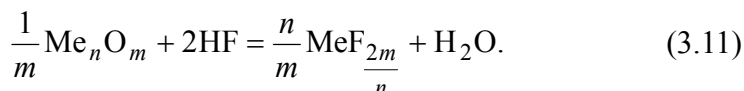


Рис. 3.6. Кінетика розпаду фтористого амонію NH_4F і фторборату амонію NH_4BF_4 залежно від швидкості нагрівання в аргоні, $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$:

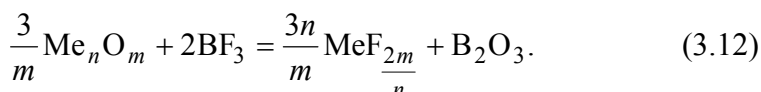
1 – 2,4; 2 – 4,8; 3 – 9,5; 4 – 15,0; 5 – 20,0; 6 – 25,0

При використанні фтористого амонію відновлення активних до кисню металів відбувається за рахунок реакції оксидів і фтористого водню з утворенням фторидів металів, більшість з яких при високотемпературному паянні переходить у газову фазу, а деякі є газоподібними навіть при кімнатній температурі (SiF_4 , MoF_6 , WF_6). Реакції взаємодії оксидів з фтористим воднем можливі за рівнянням



Підвищенню ефективності відновлення металу фтористим воднем сприяє вуглець, що зв'язує кисень в оксид CO . Рівняння (3.11) описує взаємодію фтористого водню з різними оксидами металів.

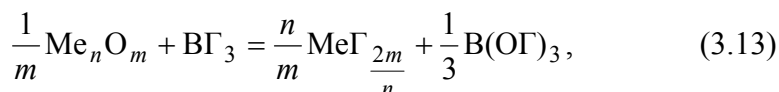
Сильним відновлювачем елементів з оксидів Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 та інших є трифтористий бор BF_3 , що утворюється при розпаді фторборату амонію. Відновлення відбувається також з утворенням газоподібних фторидів і борного ангідриду за реакцією



Борний ангідрид B_2O_3 плавиться при температурі 577°C і може зв'язувати основні оксиди в легкоплавкі комплекси $(\text{MeO}) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)$.

Трифтористий бор як активатор газової атмосфери знайшов застосування у вигляді стиснутого газу, що постачається та зберігається в балонах. Його можна отримати також шляхом розпаду фторборату калію KBF_4 при нагріванні до температури 540°C . Оксид калію утворює з кислотними оксидами легкоплавкі комплекси.

Сильними активаторами газової фази є інші боргалогенідні з'єднання – трихлористий бор, трибромистий бор та трихлористий фосфор. Реакції видалення оксидів металів проходять аналогічно рівнянню (3.12). Боргалогенідні сполуки можуть реагувати з оксидами з утворенням борного ангідриду за реакцією (3.12) або тригалогенооксиду бору за реакцією



де буквою Γ позначено один з галогенів – фтор, хлор або бром.

В атмосфері з трифтористим бором паяють високолеговані сталі та жароміцні сплави, які мають термодинамічно жаростійкі оксиди. Паяння виконують високотемпературними припоями при $1050 \dots 1150^\circ\text{C}$.

Більш хімічно активним є трихлористий бор, з яким за рівнянням (3.13) не реагують лише оксиди берилію, молібдену, ніобію та вольфраму. Хлориди елементів порівняно з фторидами більш легкоплавкі, тому трихлористий бор можна використовувати при паянні припоями з більш низькими температурами плавлення. Недоліком трихлористого бору є утворення при реакціях з алюмінієм, титаном, магнієм та іншими високоактивними елементами сажистого бору, який перешкоджає контакту розплавленого припою з основним металом.

Перспективним активатором газового середовища є трибромистий бор, який більш активний, ніж трихлористий бор, а температура плавлення та випаровування бромідів нижча, ніж хлоридів.

Широкі можливості застосування як активатора дає трихлористий фосфор PCl_3 , що утворює з оксидами хлориди металів і триоксид фосфору по реакції, аналогічній (3.12). Хлориди є рідкими або газоподібними речовинами, а триоксид фосфору PCl_3 є рідиною з температурою кипіння 75°C . При взаємодії з активними металами може виділятися вільний фосфор, який знаходиться в газоподібному стані і паянню не перешкоджає. Трихлористий фосфор застосовують при паянні алюмінію, оскільки всі продукти взаємодії Al_2O_3 і PCl_3 при температурі вище 182°C знаходяться в газоподібному стані. Для паяння магнію PCl_3 , як і BF_3 , не придатний тому, що температура плавлення хлориду і фториду магнію вища від температури плавлення самого магнію.

При активації аргону, азоту та інших газів об'ємна частка активаторів змінюється в широкому інтервалі: від 1...3 до 0,100...0,001 % залежно від природи активатора та основного металу.

Слід відзначити, що активатори застосовують не лише при паянні в інертних газах, а і у вакуумі, якщо тиск та натікання в робочій камері не забезпечують якісного паяння. У цьому випадку навіть при паянні жароміцних нікелевих сплавів при введенні в зону паяння невеликої кількості порошку фтористого амонію або фтористого водню можна отримати спаяне з'єднання високої якості.

При паянні високолегованих сталей як активатори використовують також фториди титану і цирконію, які отримують шляхом термічної дисоціації фтортитанату калію або фторцирконату калію при температурі $700\ldots 900^\circ\text{C}$. Ці солі у вигляді суспензії наносять на поверхні металу.

Одним з методів активації газового середовища є паяння в парах елементів, які легко випаровуються, особливо у вакуумі. Наприклад, при паянні алюмінію використовують пари цинку, магнію, літію, при паянні сталі – пари марганцю тощо. При цьому в контейнер завантажують виріб та деяку кількість елемента, що легко випаровується. Після попереднього видалення повітря і нагрівання контейнера у відкритій печі пари активних елементів зв'язують кисень, що зменшує його парціальний тиск і окиснювальний потенціал атмосфери в контейнері. Ці ж пари можуть осідати на поверхні та утворювати сплав, який при певній температурі розплавляється і може виконувати роль припою. Такий метод застосовують при паянні алюмінію і його сплавів у парах магнію.

Паяння алюмінію в парах магнію проводять у контейнері, в якому розміщують певну кількість магнію і виріб, на поверхні якого в зоні з'єднання будь-яким способом попередньо було нанесено мідне покриття товщиною $10\ldots 12$ мкм. Після герметизації контейнера в ньому створюється вакуум біля 10^{-3} Па. При нагріванні контейнера в печі гази з кон-

тейнера безперервно видаляються. При температурі 575...585 °С мідь, алюміній і магній (пари) утворюють евтектику, яка забезпечує паяння.

Застосування парів цинку дозволяє виконувати безфлюсове паяння низьколегованих сталей латунню в атмосфері азоту або вуглекислого газу при температурі 910...920 °С.

У роботі [16] виконували паяння сталі 12Х25Н16Г7АР в парах марганцю, хрому та алюмінію припоєм системи Ni–34Mn–4Si–4Cr. Для цього використовували контейнер, який розміщували у вакуумній камері з тиском $(1,33...6,65) \cdot 10^{-2}$ Па. Кількість металу, який випаровується в контейнері, була достатньою, щоб в процесі паяння він не випаровувався повністю. Зразки складали із зазором до 0,2 мм. Паяння проводили при температурі 1100 °С, час витримки – 2 хв. Установлено, що пари марганцю зменшували крайовий кут змочування і збільшували площу розтікання припою порівняно з вакуумом. Розподіл марганцю в структурних складових шва був рівномірним, але його вміст в спаяному шві перевищував 50 %, що необхідно враховувати при паянні в парах металу.

3.3. Флюси для паяння

Флюсами називають хімічні речовини, що призначені для захисту металу від повітря та видалення оксидної плівки з поверхні з'єднуваних металів і припою в процесі паяння.

Для виконання своїх функцій флюси повинні відповідати певним вимогам:

- захищати метал у зоні паяння та мати температуру плавлення і початку взаємодії з оксидами нижчу, ніж температура солідусу припою, зберігаючи свою активність дещо вище температури паяння;
- змочувати поверхні основних матеріалів і припою, розтікатися та заповнювати паяльні зазори;
- зберігати захисні властивості до кінця паяння;
- густина флюсів повинна бути меншою від густини припоїв та вони повинні утворювати розплави, які не змішуються з металами;
- не призводити до ерозії спаяного з'єднання та легко видалятися після паяння.

Флюси можуть бути однокомпонентними або містити два і більше компонентів, з яких основними є кислоти, солі, оксиди, які утворюють з оксидом основного металу легкоплавкі комплекси. Для низькотемпературного паяння застосовують також речовини органічного походження. Вони класифікуються за рядом ознак: температурним інтервалом активності (для низько- і високотемпературного паяння),

механізмом дії (електрохімічний, хімічний, розчинно-хімічний), природою розчинника й активатора, агрегатним станом тощо. За складом флюси поділяють на п'ять основних груп: на основі каніфолі та інших органічних з'єднань, а також хлоридів, фторидів, оксидів, сполук бору, які можуть знаходитися у флюсі сумісно в різних комбінаціях.

Видалення оксиду з поверхні основного металу і припою відбувається за рахунок дії декількох механізмів, серед яких є:

- розчинення оксидної плівки в розплавленому флюсі;
- хімічна взаємодія компонентів флюсу з оксидною плівкою з переводом її в сполуки, які розчиняються у флюсі;
- хімічна взаємодія компонентів флюсу з оксидною плівкою з переводом її в газоподібні сполуки;
- хімічна взаємодія компонентів флюсу з металом оксиду, руйнування оксиду і перевід його в шлак.

Для реалізації зазначених механізмів флюси містять певні активатори.

Для низькотемпературного паяння використовують флюси органічні, неорганічні та органічні з активаторами, які можуть бути і неорганічними (хлористий цинк, хлористий амоній, ортофосфорна кислота, фосфати). **Органічні флюси** поділяють на **каніфольні і безканіфольні** (галогенідні, гідразинові, фторборатні, анілінові, стеаринові тощо). Найбільш широке застосування серед органічних флюсів знаходять **каніфольні флюси**. Каніфоль являє собою нелетку фракцію смолистих речовин хвойних дерев жовто-червоного або темно-коричневого кольору. До неї входять абієтинова, *l*- і *d*-пімарова кислоти. Флюси на основі каніфолі найбільш ефективні при паянні міді. Флюсоуючу дію має абієтинова кислота $C_{20}H_{30}O_2$, що складає 80...90 % і плавиться при температурі 173 °С. Вона завжди зберігає структуру біполярного іона амінокислоти. Уже при кімнатній температурі каніфоль або її розчин відновлює оксид міді з утворенням абієтинату міді. Органічні кислоти, які входять до каніфолі, розчиняють оксиди міді та деяких інших металів. При температурі вище 300 °С каніфоль обвуглюється і втрачає флюсівні властивості. Склад деяких каніфольних флюсів наведено в табл. 3.3.

Каніфольні флюси придатні для паяння міді, латуні, фосфористої бронзи, срібла, кадмію. Їх застосовують у вигляді порошку або розчину в спирті, гліцерині, сумішах гасу і бензину. Найбільш поширеним є флюс марки ФКСп, який містить, 10...60 % каніфолі соснової марок А, В, ОК-5 та 90...40 % етилового спирту. Додавання до 25%-го спиртового

розчину каніфолі біля 1...50 % стеарину покращує видалення залишків флюсу після паяння (втирається тканиною).

Таблиця 3.3. Флюси для низькотемпературного паяння, які містять каніфоль

Компоненти (марка флюсу)	Вміст компонентів, %	Температурний інтервал активності, °C	Призначення
Каніфоль	30	150...300	Паяння міді та її сплавів в електротехніці
Спирт етиловий (ФКСп)	70		
Каніфоль	24	150...300	
Стеарин	1		
Спирт етиловий (КЭ)	75		
Каніфоль	22	200...350	Паяння міді, латуні, оцинкованого заліза
Анілін солянокислий	2		
Спирт етиловий	76		
Каніфоль	30	200...360	Паяння хромонікелевих сталей припоями, які містять не менше 30 % олова. Не рекомендуються для паяння міді та її сплавів
Хлористий амоній	1		
Хлористий цинк	3		
Спирт етиловий (ЛК-2)	66		
Ортофосфорна кислота H_3PO_4	32	200...240	
Каніфоль	36		
Спирт етиловий (ЛМ-1)	32		
Вазелін технічний	45	180...300	Паяння мідних електротехнічних приладів
Каніфоль	30		
Гліцерин	15		
Хлористий цинк	6		
Парафін (Флюс-паста)	4		

Для низькотемпературного паяння легованих сталей, у тому числі хромонікелевих, припоями з вмістом більше 30 % олова застосовують каніфольні флюси з активуючими додатками марок ЛМ-1, ЛК-2, ЛТИ-120 тощо. Наприклад, флюс ЛК-2 містить, %: 30 – каніфолі, 3 – хлористого цинку, 1 – хлористого амонію та 66 – етилового спирту. Для низькотемпературного паяння широко застосовують каніфольні флюси-пасти. Наприклад, флюс-паста, що містить, %, 30 – каніфолі, 45 – вазеліну, 15 – гліцерину, 6 – хлористого цинку, 4 – парафіну.

Безканіфольні органічні флюси містять органічні кислоти, наприклад лимонну, молочну, олеїнову, саліцилову, аміни, аміді, стеарин тощо.

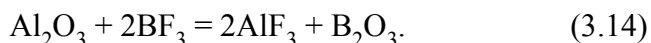
3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

Вони є менш активними і використовуються менше. Склад деяких з них наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Безканіфольні флюси для паяння низькотемпературними припоями

Компоненти (марка флюсу)	Вміст компонентів, %	Температурний інтервал активності, °C	Призначення
Молочна кислота	15	180...230	Паяння міді та її сплавів, заліза
Вода	85		
Сечовина	не менше 10%-го розчину	—	
Вода			
Гліцерин	5	200...360	Паяння міді
Вазелін	80		
Хлористий цинк	15		
Бромистий цинк	50...30	—	Паяння алюмінію. Може використовуватися у вигляді водного розчину
Бромистий калій	50...70		

Для низькотемпературного паяння алюмінію застосовують реактивні флюси на основі рідких органічних речовин, які містять активні галогеніди олова і тетрафторборати (ТФБ) амонію, олова, цинку, кадмію, свинцю, вісмуту. Ефективність ТФБ флюсів на основі амінів, спиртів, органічних кислот при паянні алюмінію обумовлена здатністю газоподібного трифториду бору BF_3 активно взаємодіяти з амфотерними та основними оксидами при нагріванні, зокрема з оксидом алюмінію при температурах 400...450 °C за реакцією



Газоподібний трифторид алюмінію AlF_3 видаляється, а борний ангідрид B_2O_3 з температурою плавлення 450 °C утворює з оксидами металів ще більш легкоплавкі борати, метаборати та інші складні сполуки. За рівнянням (3.14) проходять реакції також з іншими оксидами. При надлишку трифториду бору B_2O_3 повністю випаровується з утворенням газу $\text{B}(\text{OH})_3$.

Недоліком флюсів на основі органічних речовин з ТФБ металів є низька температура розпаду ТФБ. Цей недолік усунуто шляхом розробки в ІЕЗ ім. Є.О. Патона та Одеському національному університеті ім. І.І. Мечникова нових синтезованих комплексних ТФБ флюсів, які мають значно вищу термічну стійкість і малу корозійну активність.

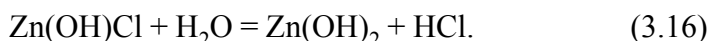
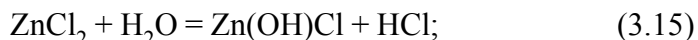
Неорганічні флюси для низькотемпературного паяння містять солі соляної і плавикової кислот, тобто галогеніди, серед яких основним є хлористий цинк ZnCl_2 . Чистий ZnCl_2 як флюс не використовується, оскільки має високу температуру плавлення (330°C). Тому застосовують водний розчин ZnCl_2 , активований кислотою; комплексні сольові системи лужних металів, активовані соляною кислотою; водні розчини сольових евтектичних систем, що дозволяє знизити їх температури плавлення. Наприклад, хлористий цинк ZnCl_2 має температуру плавлення 238°C , нашатир (хлористий амоній) – 350°C , а їх суміш (1 частина NH_4Cl і 3 частини ZnCl_2) – 177°C , яка дозволяє виконувати паяння низькотемпературними олов'яними припоями. Ці флюси активно взаємодіють з оксидами тільки в розплавленому стані або в рідкому розчині. Неорганічні флюси для низькотемпературного паяння чорних і кольорових металів наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5. Неорганічні флюси для низькотемпературного паяння сталей і кольорових металів

Компоненти (марка флюсу)	Вміст компонентів, %	Температурний інтервал активності, $^\circ\text{C}$	Призначення
Хлористий цинк Хлористий амоній Вода Гідрооксид цинку (ФЦА)	45,5 9,0 45,5 до виділення з розчину	–	Паяння чорних і кольорових металів
Хлористий калій Хлористий літій Хлористий цинк Хлористий кадмій Хлористий амоній	35 30 10 15 10	390...420	Паяння алюмінієво-магнієвих сплавів АМг3, АМг6
Хлористий цинк Хлористий амоній Вода	48 12 4	–	Паяння чорних і кольорових металів
Хлористий цинк Хлористе олово Хлориста мідь Соляна кислота Вода (ЗИЛ-1)	40 5 0,5 3,5 51	–	
Хлористий амоній Хлористий цинк Соляна кислота Вода (Прима-2)	4 6 5 85	–	

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

При використанні водного розчину хлористого цинку відбуваються реакції гідролізу



Реакція (3.16) розвивається при нагріванні до температури паяння. Хлористий водень розчиняється у воді, утворюючи кислоту.

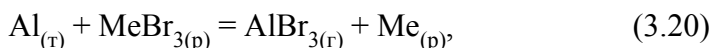
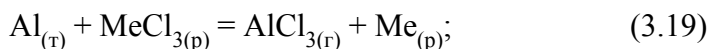
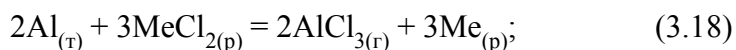
Видалення оксиду міді відбувається внаслідок реакції з утворенням хлористої міді за рівнянням



Хлориста мідь CuCl_2 і гідрооксогалогенідний комплекс $\text{Zn}(\text{CuCl}_2)_2\text{OH}$, що утворюється CuCl_2 з сіллю цинку Zn(OH)Cl (див. рівняння (3.15)–(3.17)), розчиняються у воді. Для активації розчину хлористого цинку у воді до нього додають соляну кислоту, яка розчиняє Zn(OH)_2 , який не розчиняється у воді.

Активації водного хлористого цинку сприяє також додавання хлористого амонію NH_4Cl у співвідношенні 3:1, що дозволяє знизити нижню границю температурного інтервалу активності флюсу до 150 °С проти 290 °С без NH_4Cl . Температурний інтервал активності 40%-го водного розчину хлористого цинку складає 290...350 °С; розчину, який містить, %, 48 – хлористого цинку, 12 – хлористого амонію, 40 – води, складає 150...320 °С; розчину, що містить 4 – хлористого амонію, 6 – хлористого цинку, 5 – соляної кислоти і 85 – води, складає 450...400 °С.

Для низькотемпературного реактивно-флюсового паяння алюмінію та його сплавів ефективно використовуються неорганічні реактивні флюси, необхідними компонентами яких є суміші хлоридів олова, цинку та інших металів, а також броміду вісмуту. При температурі вище 300 °С в місцях руйнування оксиду Al_2O_3 хімічна взаємодія розплаву солей з алюмінієм проходить за рівняннями



де в реакціях типу (3.18) і (3.19) беруть участь як хлориди цинку, так і хлориди кадмію, олова і свинцю, в реакціях типу (3.20) – хлориди і броміди свинцю та вісмуту.

Хлориди і фториди алюмінію створюють захисне газове середовище, а відновлені цинк, олово, свинець, кадмій, вісмут забезпечують

реактивно-флюсове паяння, сприяють активації поверхонь та заповненню зазорів.

Флюси для високотемпературного паяння за природою активаторів поділяють на галогенідні, боридні, фторборатні, боридно-вуглекислотні. Склад деяких флюсів наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Флюси для високотемпературного паяння сталей, міді і алюмінію та їх сплавів

№ з/п	Компоненти (марка флюсу)	Вміст компонентів, %	Температурний інтервал активності, °C	Призначення
1	Хлористий літій LiCl Хлористий калій KCl Хлористий цинк ZnCl_2 Фтористий натрій NaF (флюс 34 А)	29...35 54...56 8...12 9...11	420...620	Паяння алюмінію і його сплавів з вмістом магнію не більше 1,5 %
2	Хлористий натрій NaCl Хлористий калій KCl Хлористе олово SnCl_2 Фтористий натрій NaF (флюс Ф3)	38 47 5 10	420...620	Паяння алюмінієвих сплавів типу АД1, АМг, АМц
3	Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Борна кислота H_3BO_3 (флюс 7)	80 20	850...1150	Паяння вуглецевих сталей, міді та їх сплавів, твердих сплавів. Припої срібні і мідно-цинкові
4	Борна кислота H_3BO_3 Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Фтористий кальцій CaF_2 (флюс 200)	63...72 19...21 8...10	850...1150	Паяння високолегованих хромонікелевих сталей
5	Борна кислота H_3BO_3 Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Фтористий кальцій CaF_2 Лігатура (Al–Cu–Mg) (флюс 201)	79...81 13...15 5...6 0,4...0,6		
6	Фтористий калій KF Фторборат калію KBF_4 Борний ангідрид B_2O_3 (флюс 209)	33...37 21...25 33...37	600...830	Паяння конструкційних, нержавіючих, жароміцних сталей

3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

Продовж. табл. 3.6

№ з/п	Компоненти (марка флюсу)	Вміст компонентів, %	Температурний інтервал активності, °C	Призначення
7	Борна кислота H_3BO_3 Фтористий калій KF (флюс 18В)	60 40	650...850	Паяння сталей, нікелевих і мідних сплавів срібними припоями
8	Фторборат калію KBF_4 Фтористий калій KF Борний ангідрид B_2O_3 (флюс 284)	40...44 33...37 23...25	500...850	
9	Бура $Na_2B_4O_7$ Фтористий натрій NaF Вуглекислий натрій Na_2CO_3 Азотно-кислий натрій $NaNO_3$	73...83 10...15 3...5 3...5	600...900	Паяння чавуну з корозійно-стійкою сталлю
10	Бура $Na_2B_4O_7$ Борна кислота H_3BO_3 Фтористий калій KF Хлористий натрій NaCl Вуглекислий натрій Na_2CO_3 Фтористий кальцій CaF_2	7...12 25...35 4...6 4...6 решта	800...1200	Паяння сталі з міддю, бронзою, латунню

Галогенідні (фторидно-хлоридні) флюси для високотемпературного паяння містять хлориди лужних і лужноземельних металів: фтористий літій LiF, фтористий калій KF, фтористий натрій NaF, фтористий кальцій CaF_2 , а також для зниження температурного інтервалу активності флюсу вводять хлориди цих же металів. Галогеніди металів розчиняють оксидну плівку металів при паянні. Фтористий калій, натрій і літій вводять у флюси для паяння при температурі до 850 °C. Фтористий кальцій з температурою плавлення 1375 °C вводять при температурах паяння 850...1150 °C.

Галогенідні флюси широко застосовуються для паяння алюмінію та його сплавів, наприклад флюси 34А, ФЗ (див. табл. 3.6).

Проблемою паяння алюмінію та його сплавів є наявність термодинамічно стійкої оксидної плівки Al_2O_3 . У флюсі 34А евтектика LiCl–KCl плавиться при температурі 352 °C та розчиняє оксид Al_2O_3 . Розчиняють оксиди також інші фториди лужних металів. Активним компонентом є хлористий цинк, який у ряді випадків заміняють хлористим

оловом SnCl_2 (флюс Ф3). При реакції з алюмінієм та оксидом утворюється хлорид алюмінію Al_2Cl_3 , який вище 182°C є газом та сприяє видаленню оксидної плівки. Можливе також утворення не лише галогенідів AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , але і субгалогенідів AlF , AlCr , AlBr при взаємодії галогенідів з алюмінієм.

Флюси з хлористим цинком можуть призвести до ерозії алюмінію. Тому його вміст обмежують до 10...12 %. Не викликають ерозії флюси на основі евтектики $\text{KF}-\text{AlF}_3$ (55 % AlF_3 і 45 % (мольних) KF). Типовим представником таких флюсів є ноколок, який широко застосовується для паяння тонкостінних конструкцій з алюмінієвих сплавів, наприклад теплообмінників в автомобільній промисловості. Паяння виконують у прохідних печах під захистом азоту без наступної операції видалення флюсу, який не є корозійноактивним. Додаток до цієї системи фторидів кремнію суттєво покращує змочування та розтікання припою. У ряді випадків паяння ведуть без припою.

Для високотемпературного реактивно-флюсового паяння алюмінію використовують також розплави солей системи $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{K}_2\text{SiF}_6$. В інтервалі температур $580\dots630^\circ\text{C}$ в контакт з алюмінієм у розплаві відновлюється кремній за реакцією

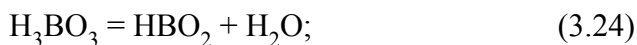
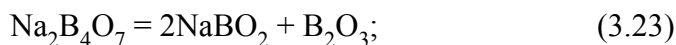


Відновлений кремній з алюмінієм утворює припій (силумін), що дозволяє проводити паяння без використання готового припою. Якщо кремнефторид калію K_2SiF_6 вводять разом з фторидом KZnF_3 , то в контакт з алюмінієм відновлюється також цинк за реакцією



У результаті реакцій (3.21) і (3.22) на поверхні осаджується тонкий шар легкоплавкого сплаву системи $\text{Al}-\text{Si}-\text{Zn}$, який відіграє роль припою.

У боридних флюсів головним активним компонентом є борний ангідрид B_2O_3 , який утворюється при розпаді зневодненої бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (тетраборноокислий натрій) з температурою плавлення 740°C та борної кислоти H_3BO_3 , які вводяться сумісно (флюси 200, 201, 7) або окремо (флюси 284, 18В, див. табл. 3.6), за такими реакціями:



3. ЗАХИСНІ СЕРЕДОВИЩА ПРИ ПАЯННІ

Борний ангідрид, який може вводиться також окремо (флюс 209), взаємодіє з основними та амфотерними оксидами, з'єднуючи їх в легкоплавкі комплекси за реакцією



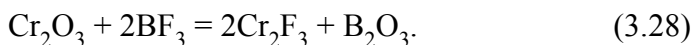
Наприклад, при паянні міді, латуней, сталей утворюються легкоплавкі комплекси $(\text{CuO}) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)$; $(\text{CuO}) \cdot (\text{ZnO}) \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)$; $(2\text{FeO}) \cdot (2\text{Fe}_2\text{O}_3) \times \times (3\text{B}_2\text{O}_3)$ тощо. Такі флюси застосовують при паянні низьковуглецевих сталей, міді та її сплавів з високою температурою плавлення мідно-цинковими і срібними припоями.

Для паяння високолегованих сталей і жароміцних нікелевих сплавів, що утворюють термодинамічно стабільні оксидні плівки, флюсівні властивості бури і борної кислоти недостатні. Тому для їх паяння застосовують **фторборатні флюси**, в які для підвищення активності додають фтористий калій KF, фтористий натрій NaF, фтористий літій LiF і фтористий кальцій CaF_2 (флюси 200, 201, 209, 18В, 284 тощо, див. табл. 3.6).

Для паяння міді і її сплавів, хромонікелевих сталей, срібла при відносно низьких температурах застосовують фторборат калію KBF_4 з температурою плавлення 540°C (флюс 284) або фторборат натрію NaBF_4 з температурою плавлення 370°C , а їх евтектична суміш плавиться при 360°C . Фторборат калію KBF_4 з бурою утворює евтектику (31 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) з температурою плавлення 320°C . Він при паянні розпадається за реакцією



Фтористий калій KF розчиняє оксиди металів, а трифтористий бор BF_3 взаємодіє з оксидами за рівнянням (3.12), наприклад з оксидом хрому Cr_2O_3 за реакцією

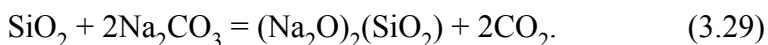


Утворюються леткі фториди металів і борний ангідрид, який дає з основними оксидами легкоплавкі комплекси (борати).

Активність фторборатних флюсів підвищують шляхом введення до їх складу лігатури (флюс 201, див. табл. 3.6). До складу лігатури входять метали, які вступають з оксидами основного металу і припою в реакції заміщення. Наприклад, при паянні хромонікелевих сталей і жароміцних нікелевих сплавів з оксидною плівкою Cr_2O_3 можуть взаємодіяти алюміній і магній, відновлюючи хром та утворюючи оксиди алюмінію Al_2O_3 і магнію MgO . Утворені оксиди алюмінію і магнію термодинамічно більш міцні, ніж Cr_2O_3 , але вони краще розчиняються фторидами і не

перешкоджають процесу паяння. Тому до складу флюсу 201 введено до 1,0 % лігатури зі складом, %, 48Al–48Cu–4Mg.

При паянні металів, які утворюють кислотні оксиди, застосовують **боридно-вуглекислі** флюси. Наприклад, до флюсів під порядковими номерами 9 і 10 в табл. 3.6 вводять вуглекислий натрій Na_2CO_3 . При взаємодії з кислотним оксидом, наприклад SiO_2 , утворюється легкоплавкий комплекс і вуглекислий газ за рівнянням



У табл. 3.6 наведено флюси з різними механізмами видалення оксидних плівок. Залежно від складів флюсів і металів, які паяють, реалізуються певні реакції, описані рівняннями (3.7)–(3.14), (3.21)–(3.29).

Абразивне паяння застосовують, головним чином, для з'єднання алюмінію та його сплавів низькотемпературними припоями. Для паяння використовують паяльники з абразивним стрижнем, який виготовлено зі спеціального матеріалу. Для руйнування оксидної плівки застосовують також ультразвукові паяльники, дія яких базується на використанні магнітострикційного ефекту. Частота коливань більше 20 кГц. Руйнування оксиду відбувається внаслідок утворення в припої кавітаційних бульбашок.

Контрольні питання і завдання

1. Які способи паяння за видаленням оксидної плівки?
2. Захисні газові середовища.
3. Механізми видалення оксидної плівки при паянні у вакуумі.
4. Порівняльна оцінка захисних властивостей аргону і вакууму.
5. Активовані газові середовища.
6. Механізми флюсування оксидів.
7. Органічні флюси для низькотемпературного паяння.
8. Неорганічні флюси для низькотемпературного паяння.
9. Галогенідні флюси для високотемпературного паяння.
10. Боридні флюси для паяння.
11. Фторборатні флюси для паяння.
12. Боридно-вуглекислі флюси для паяння.
13. Видалення оксидних плівок Al_2O_3 неорганічними флюсами.
14. Видалення оксидних плівок Al_2O_3 флюсами на основі органічних рідин при низькотемпературному паянні.
15. Процеси випаровування при паянні.

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ ТА ВИБОРУ

4.1. Вимоги до припоїв, їх класифікація та способи виготовлення

Припій – це метал або сплав, який використовується в готовому стані або утворюється при паянні та відповідає ряду загальних і спеціальних вимог, які визначаються умовами роботи спаяних з'єднань.

Загальні вимоги до припоїв формуються на основі суті паяння і фізико-хімічних процесів, розглянутих у розд. 1. Такі найбільш важливі вимоги сформульовано нижче.

1. Температура плавлення припою повинна бути нижчою від температури плавлення основного матеріалу, а при паянні різнорідних матеріалів – матеріалу з найнижчою температурою плавлення – В.П. Фролов запропонував записувати температурні умови нерівністю

$$T_1 > T_2 > T_3 > T_4,$$

де T_1 – температура солідусу матеріалу деталі; T_2 – температура паяння; T_3 – температура солідусу припою; T_4 – робоча температура при експлуатації деталі.

У реальності можуть бути також інші обмеження, наприклад для деяких тугоплавких металів може бути температура рекристалізації, вище якої вони окрихчуються, для інших матеріалів – температура незворотних негативних змін, пов'язаних з втратою певних властивостей тощо.

2. Припій повинен змочувати поверхні матеріалів, що з'єднуються, розтікатися по них і заповнювати паяльні зазори.

3. Температурні коефіцієнти лінійного розширення припою та матеріалів, які з'єднуються, повинні бути максимально близькими.

4. Припій не повинен створювати з основним металом активну гальванічну пару, істотно негативно впливати на механічні та інші властивості основного металу, викликати окрихчування спаяних з'єднань тощо.

5. Припій повинен забезпечувати спаяному з'єднанню всі властивості, які необхідні для надійної роботи в умовах його експлуатації.

6. Припій не повинен містити токсичних і небезпечних для навколишнього середовища елементів, а також мати загальнодоступну технологію виробництва та використання.

Специфічні вимоги до припоїв визначаються їхнім застосуванням і умовами експлуатації спаяних з'єднань. Наприклад, можуть пред'являтися вимоги щодо електропровідності, корозійної стійкості в конкретних середовищах, працездатності при низьких або високих температурах, в умовах радіаційного впливу та ін.

Припої класифікують за рядом ознак: температурою і ступенем розплавлення, здатністю до флюсування, основним компонентом, видом напівфабрикатів, способом утворення та способом виготовлення.

За ступенем розплавлення розрізняють припої, які повністю розплавляються або частково. Останні називають композиційними. Вони складаються з наповнювача, що не плавиться автономно при температурі паяння, та легкоплавкої частини припою.

За температурою розплавлення поділяють припої на низькотемпературні (з температурою ліквідусу до 450 °C) і високотемпературні (з температурою ліквідусу вище 450 °C). У зазначених інтервалах температур є особливо легкоплавкі ($T_{\text{пл}} \leq 145$ °C), легкоплавкі ($145 < T_{\text{пл}} \leq 450$ °C), середньоплавкі ($450 < T_{\text{пл}} \leq 1100$ °C), високоплавкі ($1100 < T_{\text{пл}} \leq 1850$ °C), тугоплавкі ($T_{\text{пл}} > 1850$ °C).

За способом формування розрізняють готові припої та припої, які утворюються при паянні, наприклад при контактено-реактивному або реактивно-флюсовому плавленні.

За основним компонентом (більше 50 %) виділяють індієві, галієві, олов'яні, магнієві, цинкові, алюмінієві, мідні, срібні, золоті, нікелеві, кобальтові, залізні, марганцеві, паладієві, титанові, ніобієві, цирконієві, ванадієві та ін. Якщо в припій входять рідкісні або дорогоцінні метали, то, незалежно від їх кількості, припій називають за цими металами, наприклад срібний припій. Припої, до складу яких входять кілька основних компонентів (менше 50 % кожного), називають за цими компонентами, наприклад олов'яно-свинцеві, мідно-нікелеві, мідно-нікелево-марганцеві тощо.

За здатністю до флюсування розрізняють припої флюсівні, що потребують застосування флюсів, та самофлюсівні, які містять окремі

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

компоненти, що сприяють видаленню оксидів з поверхонь з'єднання без флюсів. Останні застосовують найчастіше для паяння в інертних середовищах і у вакуумі. Для самофлюсування в припої вводять бор, кремній, лужні метали (літій, калій, натрій, які знаходяться в припої у вигляді оксидів). Для паяння міді та її сплавів у припої додають фосфор. Самофлюсовні припої відрізняються високою технологічністю.

За способом виготовлення припої поділяють на ливарні, тягнені, катані, пресовані, здрібнені, спечені, штамповані, аморфні; за видом напівфабрикатів – листові, стрічкові, трубчасті, пастоподібні, дротові, таблеткові, пруткові, порошкові, багатошарові, композиційні (порошкові та армовані). Сьогодні все більш широке застосування знаходять припої-пасти та аморфні припої.

Для виготовлення ливарних, тягнених, катаних, штампованих припоїв застосовують відповідні відомі технології. Способи виготовлення порошків припоїв можна розділити на дві групи:

- грануляція порошків безпосередньо з рідкої фази;
- отримання порошків шляхом подрібнення твердого металу.

Порошкові припої виготовляють як для низько-, так і високотемпературного паяння. Дисперсність порошків залежить від призначення припоїв, зазвичай розміри гранул складають 10...200 мкм.

Для подрібнення твердого металу використовують механічні методи обробки, млини та дезінтеграційне устаткування, що має різні принципи роботи, але їх використання для подрібнення високоміцних і твердих матеріалів проблематичне. Тому способи механічного подрібнення застосовують для виготовлення невеликої кількості порошків.

Способи розпилювання з рідкої фази включають у себе розпилювання розплаву газовим потоком, або ультразвуковими коливаннями, струменя розплаву пропусканням електричного струму, електричного вибуху дроту, на який подається імпульс електричної енергії від батареї конденсаторів, відцентрового розпилювання розплаву в інертному середовищі.

Оптимальними способами є розпилювання виливків. Одним з них є відцентрове розпилювання оплавленого металу на торці заготовки, яка обертається з високою частотою на спеціальному обладнанні. Наприклад, установку УЦР-2 (НДІ сталі) призначено для отримання порошків жароміцних нікелевих і титанових сплавів, а також було використано для виробництва припоїв систем Ni-Cr-Hf , $\text{Ni}_{\text{лег}}\text{-Cr-Hf-Zr}$ і порошків основного металу (наповнювач композиційного припою).

Суть відцентрового розпилювання заготовки на установці УЦР-2 полягає в оплавленні її торця плазмовою дугою та відриві крапель

розплаву під дією відцентрових сил при обертанні заготовки із частотою до 20 000 об/хв. При відриві крапель від заготовки частинки порошку формуються у вигляді сфери при їх кристалізації під час руху до стінок камери.

УЦР-2 є установкою двокамерного типу. Обидві камери з'єднані між собою. Установка має вакуумну систему для видалення повітря і системі заповнювання камер інертними газами та пристрій для їх циркуляції. Інертні гази подаються в робочу камеру від станції тонкого очищення аргону і гелію.

Слід відзначити, що від ступеня очищення цих газів залежить чистота і властивості припоїв та якість спаяних з'єднань. При ретельному очищенні газів припій містить, %: 0,111...0,158 O; 0,021...0,046 H; 0,0003...0,0005 N [16].

Контроль чистоти інертних газів проводиться електронним газоаналізатором. Вміст кисню в газах не повинен перевищувати $1 \cdot 10^{-3}$ % (об.). У плазмотрон гази подаються компресорами. З робочої камери розпилювання гази проходять через систему очищення і знову подаються в плазмотрон. Витрати газів складають 2,0...2,4 м³/год. Робоча суміш газів містить 95...98 % об. гелію і 5...2 % аргону. Гелій, який має високі теплопровідність і теплоємність, відіграє роль охолоджуючого середовища, а аргон додається для стабілізації плазмової дуги.

Початковим матеріалом для виробництва порошків є прутки діаметром 50 мм і довжиною 700 мм. Прутки жароміцних нікелевих сплавів і припоїв отримують шляхом виливання (краще відцентрового) з наступною механічною обробкою до параметра шорсткості R_z не більше 20 мкм. Перед розпилюванням прутки відпалюють у вакуумі при температурі 400 °С для видалення забруднень. Після цього прутки завантажують у приймальну камеру установки. Перед розгерметизацією камери вона підігрівається водою до температури 70...80 °С для зменшення кількості вологи, яка може адсорбуватися з атмосфери на внутрішніх поверхнях камери.

Після завантаження заготовок у приймальній камері створюється середній вакуум 10^{-1} Па та напускається газова суміш протягом не більше 60 с (залпом) до надлишкового тиску 9,8...14,7 кПа. Включенням компресорів системи рециркуляції створюється потік інертних газів, які проходять через канал плазмотрона. Заготовка подається в робочу камеру розпилювання таким чином, щоб вона виступала на 30...50 мм, після чого збуджується плазмоводуговий розряд. При частоті обертання заготовки 4000 об/хв 1/3 виступаючої в робочу камеру заготовки розпилюється на гранули розміром 600...800 мкм для додаткового очищення

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

інертних газів від кисню. Ці гранули видаляються спеціальним пристроєм з робочої камери без її розгерметизації.

З початком розпилювання включається механізм осьового переміщення заготовки. Відстань торцевої поверхні заготовки від сопла плазмотрона підтримується 10...15 мм шляхом її постійної автоматичної подачі по мірі оплавлення.

Швидкість охолодження крапель розплаву при розпилюванні складає 1000 °C/с і більше, що забезпечує її кристалізацію та охолодження за час прольоту відстані від заготовки до стінки камери (біля 2,5 м). Кожна гранула є однорідним мікроевливком з дрібнозернистою структурою без сегрегацій, раковин, тріщин та інших дефектів, а також представляє майже ідеальну мікросферу. Форму і структуру гранул показано на рис. 4.1.

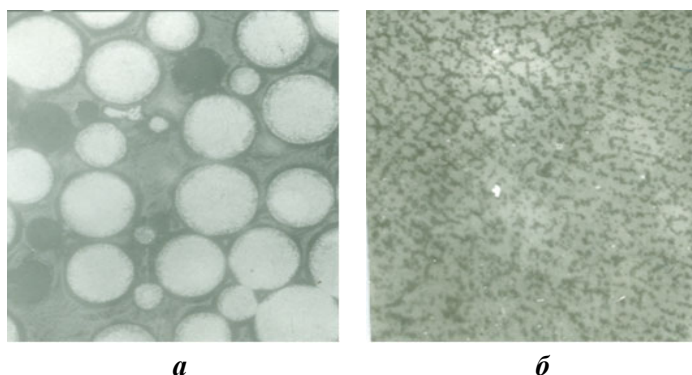


Рис. 4.1. Форма (*a*, $\times 100$) та мікроструктура (*б*, $\times 1000$) гранул порошку нікелевого припою на основі системи $\text{Ni}_{\text{лег}}\text{-Hf-Zr}$

При виготовленні мікрошліфа лише деякі гранули порошку, залитого смолою, стикаються по діаметральній площині. Тому на рис. 4.1, *a* розмір гранул можна визначити лише за діаметром частинок, які контактують між собою без прошарку смоли.

Установлено орієнтовні параметри процесу, які забезпечують стабільні результати: сила струму плазмової дуги 750 А, напруга 45 В, швидкість подачі заготовки 25 мм/хв. Частота обертання заготовки в установці УЦР-2 може регулюватися від 2000 до 20 000 об/хв. Порошки з переважною кількістю частинок діаметром 500...600 мкм отримують при коловій швидкості 13 м/с (5000 об/хв), з діаметром біля 150 мкм – при швидкості 49 м/с (16000 об/хв). В останньому випадку вихід порошків зазначеного гранулометричного складу дорівнював 95 %. При коловій швидкості більше 60 м/с розмір частинок менше 100 мкм (при збільшенні сили струму плазмової дуги).

Для виробництва малої кількості порошків за розмірами частинок, меншими 50 мкм, застосовують вібраційні млини. Як початковий матеріал використовують тонку стружку або порошки більшої величини. Робочі стакани і шари млинів виготовляються зі зносостійких жароміцних матеріалів. Стакани закриваються герметично і заповнюються інертним або активним газом. При механічному подрібненні припій містить, %: 0,040...0,571 O; 0,026...0,029 N і 0,026...0,032 N [16].

У вигляді порошків випускається багато припоїв. Це, перш за все, припої, які є малопластичними і погано деформуються як у холодному, так і в гарячому стані, наприклад припої ВПр11, ВПр11-40Н та інші на основі систем Ni-Si, Ni-Cr-Si, Ni-Cr-Si-B. Оскільки нанесення порошків у зоні стику при складанні конструкцій ускладнює технологію паяння, то на основі порошків виготовляються спресовані таблетки, закладні деталі, шайби, кільця тощо та припої-паста. Для виготовлення закладних деталей, таблеток, шайб шляхом пресування краще застосовувати порошки неправильної форми, наприклад у вигляді стружки.

Паяльні пасти містять порошок припою, речовину (зазвичай суміші органічних високомолекулярних вуглеводнів), що зв'язує частинки припою, та за необхідності флюси. При безфлюсовому паянні в газовому середовищі металічний порошок припою складає 85...90 % за масою. У паяльних пастах, які містять флюс, маса припою складає біля 65 %. Для виготовлення паяльних паст доцільно використовувати гранули, що мають форму кулі.

Паяльні пасти добре зарекомендували себе на практиці. Вони забезпечують точне дозування припою і флюсу, зручність у використанні, автоматичну подачу, введення будь-якого флюсу, використання порошків різної грануляції, хоча найбільш часто застосовують порошки фракції менше 150 мкм, виготовлення паст різної в'язкості, в тому числі необхідної при розпилюванні в процесі лудіння або паяння по великій площі. Тому паяльні пасти виготовляють з використанням різних припоїв незалежно від їх пластичності та здатності до прокатування. Особливо широко застосовуються паяльні пасти для низькотемпературного паяння.

Порошки використовують також для виготовлення композиційних припоїв, які розглянуто в п.п. 2.2.5. Незалежно від форми наповнювача його температура плавлення повинна перевищувати температуру паяння.

Перспективним матеріалом для сучасного паяння є аморфні припої. Важливий внесок у розвиток теорії аморфізації та виробництво аморфних матеріалів зробили вчені ІМФ ім. Г.В. Курдюмова, ІЕЗ ім. Є.О. Патона та ІПМ ім. І.М. Францевича.

Аморфні матеріали не є однокомпонентними. Їх отримують при різкому охолодженні розплавів системи з евтектичними діаграмами стану, які мають глибоку евтектичну точку і складні інтерметалідні фази. При цьому виділяють дві групи сплавів, схильних до аморфізації.

Першу групу складають аморфні сплави системи метал–металоїд або метал–напівпровідник, другу – метал–метал. До першої групи входять метали (залізо, нікель, кобальт, паладій, марганець, золото і металоїди) чи напівпровідникові елементи (бор, вуглець, фосфор, кремній, германій), атомна концентрація яких у системі складає 15...25 %. До структури евтектик входять метал або твердий розчин на його основі та інтерметаліди типу Fe_2B , Ni_3B , Ni_2B тощо.

Другу групу складають аморфні сплави двокомпонентних систем метал–метал у широкому інтервалі концентрацій типу простих металів (Mg-Zn , Mg-Cu), простих металів з перехідними (Ti-Si), простих металів з рідкісноземельними, перехідних металів з рідкісноземельними та перехідних металів (Fe-Zr , Cu-Zr , Pd-Zr , Ni-Nb та ін.). До структури евтектик входять, як правило, чисті компоненти та інтерметалідні сполуки.

Аморфні сплави першої групи системи метал–металоїд мають високий ступінь ближнього атомного впорядкування, при якому кожний атом металоїду знаходиться в оточенні атомів металу в кількості, близькій до відповідних інтерметалідних фаз (хімічний ближній порядок).

Аморфні сплави другої групи системи метал–метал мають тенденцію до більш сильної взаємодії різносортих атомів і відповідно до переважного оточення атомів сусідами атомів іншого металу. Встановлено, що при цьому існують більші атомні мікровиділення з топологічним і хімічним ближнім порядком. У сплавах Cu-Zr , Fe-Zr , Ni-Nb структура відзначається суттєвою неоднорідністю і є квазіевтектичною.

Двокомпонентні сплави системи метал–металоїд стали основою багатоконпонентних аморфних сплавів, які кристалізуються з проходженням більш складних процесів структуроутворення. Ці сплави є більш термічно стійкими системами.

Схильність сплавів до утворення аморфного стану визначається особливістю евтектичних діаграм стану, фізико-хімічними властивостями компонентів (розміри атомів, валентності, положення елементів у періодичній системі тощо) і особливостями інтерметалідних фаз.

Важливе значення для структуроутворення аморфних сплавів мають умови некристалічного затверднення, зокрема, ступінь переохолодження розплаву (до гранично можливого $0,5 T_{\text{пл}}$ (К)), при якому велика в'язкість розплаву та відповідно мала дифузійна рухливість атомів гальмують ріст кристалів і створюють умови некристалічного затверднення при певній температурі, яку називають температурою склоутво-

рення T_q (рис. 4.2,а). При цій температурі в'язкість досягає значення 10^{12} Па · с. В'язкість змінюється досить плавно, а не стрибком як при кристалізації. Таким чином, існує певна мінімальна швидкість охолодження, при якій не утворюється жодного зародка, здатного до росту (лінія 2 до кривої 1 ізотермічного охолодження на рис. 4.2,б). Але потрібно враховувати не лише кінетику утворення зародків, а і кінетику їх росту. Тому для процесу аморфної кристалізації як критерій його оцінки запропоновано критичну, тобто мінімальну швидкість охолодження $v_{ox}^{кр}$, необхідну для попередження утворення кристалічної фази в доступній для виявлення кількості (лінія 4 до кривої безперервного охолодження 3 на рис. 4.2,б).

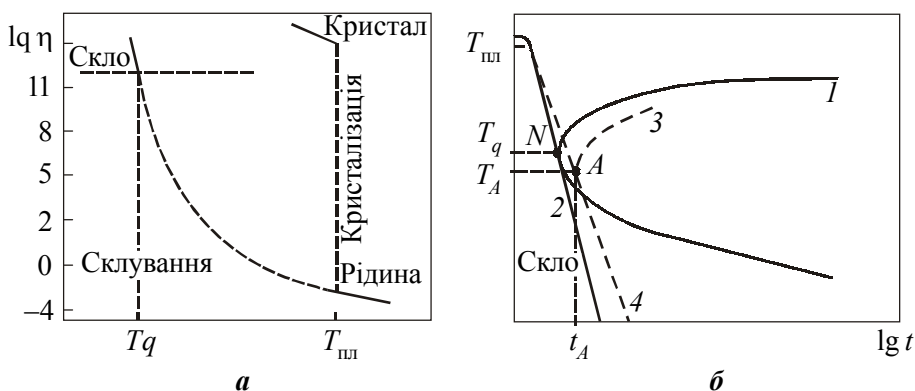


Рис. 4.2. Зміна в'язкості розплаву залежно від температури з областями кристалічної і склоподібної структури (а) та діаграма перетворення переохолодженого розплаву при безперервному охолодженні (б)

Частку кристалічної фази $X(t)$, яка утворюється за певний час затверднення, на початковій стадії ($X(t) \ll 1$) затверднення можна визначити за рівнянням Джонсона-Мела-Аврамі:

$$X(t) = \frac{\pi}{3} I v^3 t^4,$$

де I – швидкість гомогенного зародження центрів кристалізації; v – лінійна швидкість росту кристала; t – час затверднення.

За наведеними рівняннями можна знайти час t , необхідний для утворення певної частки кристалічної будови, на початковій стадії кристалізації. Критичну швидкість охолодження $v_{ox}^{кр}$ визначають з діаграми перетворення переохолодженого розплаву (див. рис. 4.2,б) за рівнянням

$$v_{ox}^{кр} = (T_{пл} - T_A)/t_A,$$

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

де $T_{\text{пл}}$, T_A – температури плавлення і в точці A ; t_A – час, що відповідає точці A .

Сьогодні в світі існують десятки різних способів отримання аморфних матеріалів, які поділяють на більше ніж десять груп. Серед них є вакуумна конденсація на підкладці; затверднення крапель розплаву на нерухомій підкладці та на підкладці, яка рухається; затверднення крапель розплаву при двосторонньому охолодженні; затверднення струменю розплаву на поверхні диска, що обертається; затверднення струменю припою при двосторонньому охолодженні дисками; модифікування та легування поверхні тощо.

Для отримання аморфних припоїв застосовують осадження парів при електронно-променевому випаровуванні на підкладку з плавикового шпату CaF_2 , яка потім розчиняється, або на поверхню деталі обробкою поверхні сплавів низькоенергетичними сильноточковими електронними пучками, високоенергетичним плазмовим потоком та іншими методами. Однак найбільш широко в світовій практиці застосовується надшвидке гартування розплаву при швидкості охолодження $10^4 \dots 10^7$ К/с. Цей метод відомий також під назвами прокатування металу з рідкого стану або спінінгування розплаву.

При спінінгуванні сплав розплавляється в керамічному тиглі зазвичай з використанням високочастотного нагріву. Рідкий метал під тиском інертного газу через сопло подається на мідний диск, який інтенсивно охолоджується та обертається з високою частотою. Метал на диску охолоджується і виходить у вигляді тонкої стрічки. Схему установки ІМФ ім. Г.В. Курдюмова для отримання аморфної стрічки з розплаву показано на рис. 4.3.

В установці інертний газ застосовують для захисту розплаву в тиглі та витіснення розплаву із сопла. Система переміщення тигля забезпечує його нахил та рух у трьох напрямках. Двигун забезпечує до 4600 об/хв, що відповідає максимальній швидкості поверхні диска до 60 м/с.

Як видно з рис. 4.3, *б*, розплав *10* витісняється із сопла *4* і затвердіває на поверхні диска *7* у вигляді стрічки *11*. Відцентрова сила сприяє сходу стрічки з охолоджуючої поверхні. При високій адгезії стрічки до поверхні диска застосовують спеціальні пристрої.

На установці ІМФ ім. Г.В. Курдюмова отримували стрічки товщиною 10...100 мкм, шириною до 40 мм і довжиною до 200 м. Максимальна швидкість охолодження не менше $5 \cdot 10^6$ К/с.

Оскільки умови аморфізації сплавів при різних способах суттєво відрізняються, наприклад швидкості охолодження складають

$10^3 \dots 10^{10}$ К/с, то будова матеріалів характеризується різною структурою. Вони можуть мати аморфну структуру з ближнім упорядкуванням атомів, наноструктури з одним або декількома структурними параметрами величиною до 100 нм, субмікрокристалічною структурою тощо. Це дозволяє отримувати тонкі та пластичні плівки і стрічки навіть з крихких сплавів або формувати їх на поверхнях з'єднуваних матеріалів.

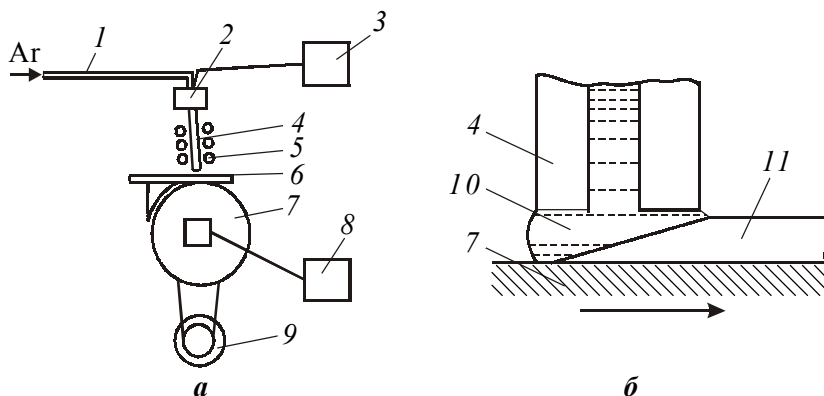


Рис. 4.3. Схема установки для спінінгування розплаву (а) та один з варіантів формування стрічки з розплаву (б):

1 – система подачі інертного газу; 2 – система переміщення тигля;
 3 – система виміру і запису температури; 4 – тигель із соплом;
 5 – індуктор; 6 – система стабілізації розплаву; 7 – диск; 8 – система виміру частоти обертання диска; 9 – електродвигун; 10 – розплав;
 11 – аморфна стрічка

Аморфні припої випускають для різного призначення, зокрема паяння жароміцних нікелевих сплавів систем Ni–Cr–Si–B, Ni–Cr–Si–B–Fe, паяння титану і його сплавів та металів з неметалами систем Ti–Cu, Ti–Cu–Ni–Zr, Ti–Zr–Cu–Ni тощо.

4.2. Принципи розробки та вибору припоїв на основі двокомпонентних систем

Як припої використовують деякі чисті метали, але зазвичай сплави, які можуть бути дво- або багатокомпонентними. Двокомпонентні припої містять метал, що є їх основою, та елементи-депресанти, які знижують температуру плавлення припою. Як основу припою вибирають метал, який у максимальній мірі за властивостями відповідає або є основою матеріалу деталей, що з'єднуються, з урахуванням умов роботи спаяних з'єднань. Наприклад, якщо з'єднуються деталі з жароміцного нікелевого сплаву для роботи в умовах високих температур,

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

то основою припою вибирають нікель. Якщо необхідно забезпечити високі тепло- і електропровідність з'єднання, яке працює при кімнатній температурі без механічних навантажень, то можна використовувати низькотемпературні припої на основі олова. Якщо потрібно забезпечити аналогічні властивості з'єднань при температурах 400...600 °С, то необхідно застосовувати припої на основі міді. Як депресанти слід використовувати елементи, які мають сприятливий або мінімальний негативний вплив на важливі експлуатаційні характеристики основного металу та ефективно знижують температури плавлення основи припою і паяння. Наприклад, при розробці припоїв для паяння жароміцних нікелевих сплавів депресанти повинні мінімально впливати на жаростійкість, жароміцність і корозійну стійкість металу в продуктах згоряння палива. Якщо з'єднання повинне мати високу електропровідність, то при виборі депресантів припоїв на основі міді потрібно використовувати елементи, які в найменшій мірі знижують електропровідність міді.

На першій стадії розробки припою вибирають його систему основа–депресант, користуючись діаграмою стану. Ефективний вплив на температуру плавлення припою мають депресанти, які утворюють з основою сплав евтектики або необмежені тверді розчини з наявністю мінімальної температури плавлення (див. рис. 2.1, *а, б*).

Слід відзначити, що метал шва, маючи необмежену розчинність і структуру твердого розчину при підсолідусних температурах, при кімнатній температурі може містити також інші фази, які виділяються при охолодженні. У той же час шов може мати структуру твердого розчину при наявності діаграми стану з обмеженою розчинністю, якщо вміст депресанта не перевищує границі розчинності, або при паянні з тиском, коли припій видаляється зі стику. Діаграми стану з різною високотемпературною розчинністю депресанта показано на рис. 4.4.

Діаграма стану евтектичного типу системи Ti–Fe має широку область існування розчину β -Ti (див. рис. 4.4, *а*), але при охолодженні β -Ti переходить в α -Ti з виділенням крихкого інтерметаліду TiFe, оскільки в α -Ti при кімнатній температурі розчиняється лише біля 0,2 % заліза. Уникнути його утворення дозволяє паяння з тиском, що видно з мікроструктури з'єднання титанового сплаву (рис. 4.5, *а*).

Вибираючи систему припоїв для капілярного паяння, необхідно аналізувати всю діаграму стану, яка дає графічне зображення фазового стану і структури залежно від концентрації і температури системи.

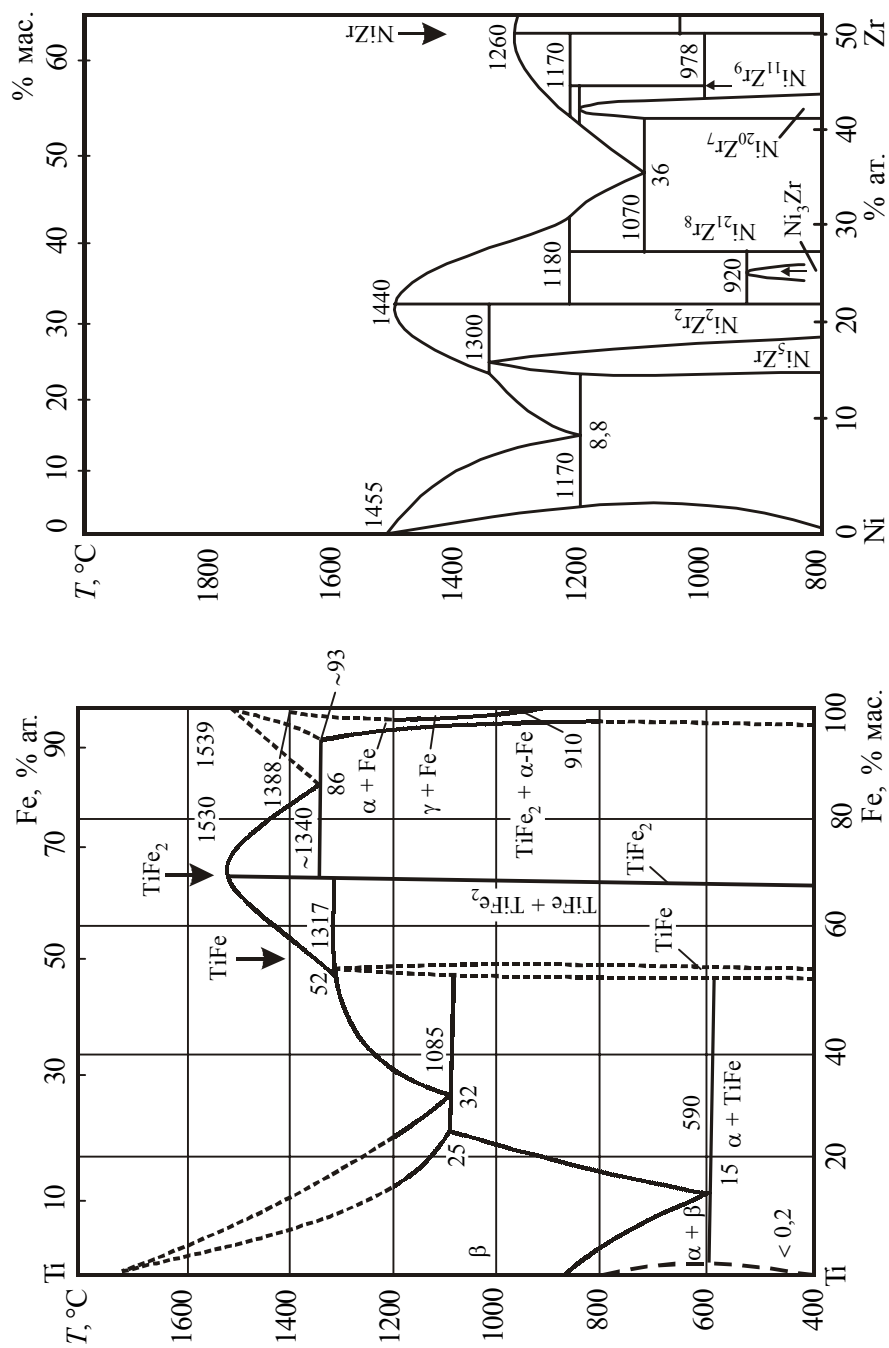


Рис. 4.4. Фрагменти діаграм стану систем Ti-Fe (а) та Ni-Zr (б)

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

На рис. 4.4,*б* показано нікелеву область діаграми стану системи Ni–Zr евтектичного типу з низькою розчинністю цирконію в нікелі навіть при високих температурах. Мікроструктуру евтектики показано на рис. 4.5,*б*. Евтектична структура є гетерогенною механічною сумішшю. Вона утворюється, якщо концентрація присутніх у сплаві компонентів перевищує їх граничну взаємну розчинність. Тоді виникає суміш двох насичених твердих розчинів або твердого розчину і хімічної сполуки. У системі Ni–Zr утворюється суміш твердого розчину на основі цирконію та інтерметаліди Ni_5Zr , але і в цьому випадку при паянні з тиском при певних режимах можна отримати в спаяному шві структуру твердого розчину, як показано на рис. 4.5,*а* для системи Ti–Fe.

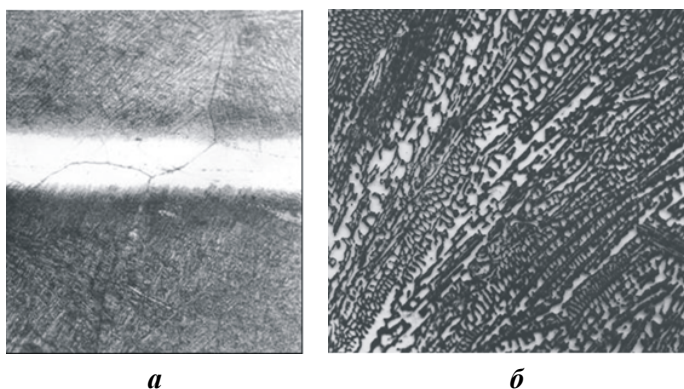


Рис. 4.5. Мікроструктури спаяного з тиском з'єднання титанового сплаву, отриманого з припоєм системи Ti–Fe (*а*, $\times 400$), та евтектичного припою системи Ni–Zr (*б*, $\times 1000$)

При виборі основи припою за діаграмами стану необхідно враховувати, що ці діаграми отримані при певних умовах виплавлення, термічної обробки та швидкості охолодження, а також при використанні різних методів дослідження. Тому діаграми стану різних авторів можуть відрізнятися як за виявленими фазами, так і за температурами агрегатних і поліморфних перетворень.

Для утворення деяких фаз необхідні тривалі витримки при певних температурах, а інших – гартування сплаву. Відповідно змінюються і механічні властивості сплавів.

Умови паяння зазвичай відрізняються від умов, при яких побудовані діаграми стану. Слід також враховувати, що діаграми стану побудовані при використанні хімічно чистих компонентів. При виготовленні лише деяких припоїв застосовують такі компоненти. Домішки, зміна складу спаяного шва внаслідок взаємодії припою з основним металом, спосіб

паяння за механізмом формування з'єднання та умови паяння суттєво впливають на хімічний склад, структуру і властивості спаяного шва та з'єднання. Тому на першій стадії розробки припоїв використання діаграм плавкості найбільш ефективне лише при виборі системи припою за температурою плавлення. Наприклад, системи Ti–Fe та Ni–Zr аналогічно Ni–Hf та інші, леговані деякими елементами, використані при розробці припоїв для паяння титанових і нікелевих сплавів відповідно.

У літературі з металознавства евтектики поділяють на регулярні або нормальні, які формуються шляхом росту обох евтектичних фаз з однаковими швидкостями і мають пластинчасту або волокнисту структуру, та нерегулярні або аномальні, в яких одна фаза має високу швидкість росту і форму розгалуженого дендриту, а друга заповнює міждендритний простір. У певних умовах кристалізації формуються вироджені евтектики.

При аналізі структурної будови сплавів будь-яких систем необхідно враховувати правило фаз Гіббса, що записується рівнянням

$$c = k + z - f,$$

або

$$f = k + z - c,$$

де c – число ступенів свободи, тобто незалежних факторів рівноваги; k – кількість компонентів системи; z – число зовнішніх факторів рівноваги; f – кількість фаз. Нагадаємо, що в газових системах $z = 2$ (температура і тиск). Оскільки в процесах плавлення, кристалізації, алотропічних перетворень тиск суттєвого впливу не має, то для них береться $z = 1$.

Число компонентів безпомилково знаходять, як кількість усіх речовин у системі мінус число рівнянь, які описують процеси в системі.

Фазу в металознавстві визначають як сукупність частин системи, внутрішня будова яких з атомів однакова і концентрація всіх компонентів статистично постійна в об'ємі.

Число ступенів свободи системи називають **варіантністю** системи. Якщо $c = 0$, то систему називають нонваріантною (безваріантною), при $c = 1$ – моноваріантною.

При плавленні чистого металу або стехіометричної сполуки $c = 0$ і плавлення відбувається при постійній температурі. Але якщо розглядати плавлення твердого розчину, наприклад Cu–Zn до концентрації насичення, то до зовнішніх факторів рівноваги додається внутрішній фактор (концентрація марганцю), який необхідно враховувати, і тоді число ступенів свободи $c = 1$, а температура плавлення змінюється залежно від концентрації розчину.

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

Більшість промислових припоїв розроблено на основі діаграм стану евтектичного типу, зокрема олово–свинець (Sn–Pb), олово–цинк (Sn–Zn), олово–срібло (Sn–Ag), мідь–фосфор (Cu–P), мідь–титан (Cu–Ti), алюміній–мідь (Al–Cu), алюміній–кремній (Al–Si), алюміній–цинк (Al–Zn), нікель–кремій (Ni–Si), нікель–бор (Ni–B), нікель–титан (Ni–Ti) та ін. У таких системах депресант ефективно знижує температуру плавлення припою. Евтектичний склад припою має практично постійну температуру плавлення, добре змочує з'єднувані поверхні металу та затікає в зазори. Евтектики не схильні до ліквіації, утворення пор при усадці та гарячих тріщин.

Значно менше припоїв, розроблених на основі діаграм плавкості з необмеженими твердими розчинами і мінімальною температурою плавлення. Це, насамперед, припої на основі систем мідь–марганець (Cu–Mn), нікель–марганець (Ni–Mn), нікель–паладій (Ni–Pd), а також деякі тугоплавкі припої. Вони порівняно з евтектичними менше розчиняють основний метал та забезпечують структурну однорідність з'єднань.

Окремо можна виділити систему мідь–цинк (Cu–Zn), яка має діаграму з перитектиками (рис. 4.6).

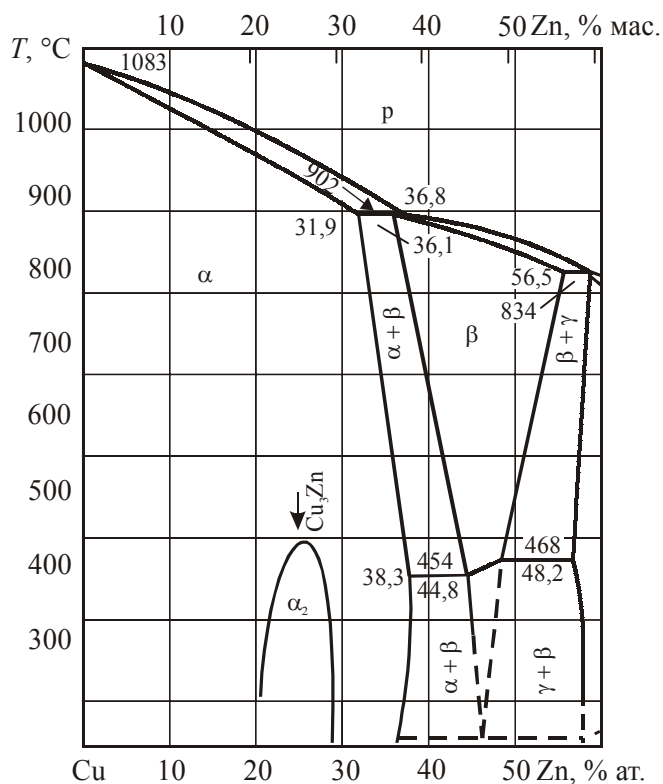


Рис. 4.6. Високотемпературна область діаграми стану системи Cu–Zn зі сторони міді

З рис. 4.6 видно, що перша зі сторони міді перитектична горизонталь перетворення $\alpha + \text{розплав} \rightarrow \beta$ відповідає температурі 902 °С, при якій границя розчинення цинку в міді складає 31,9 % ат. (32,5 %). Зі зниженням температури розчинність цинку збільшується і досягає максимального значення 38,3 % ат. при температурі 454 °С. Оскільки зі збільшенням концентрації цинку зменшується пластичність сплавів Cu–Zn (латуні), то доцільно використовувати однофазні припої, в яких вміст цинку менший 39 %.

Найбільш доцільно використовувати двокомпонентні припої при паянні з тиском та композиційними припоями з наповнювачем з основного металу. Евтектичні розплави мають високі характеристики змочування, рідкоплинності та легко витісняються зі стику, що забезпечує високий ступінь гомогенності з'єднання уже в процесі паяння за рахунок дифузійних процесів. При паянні композиційними припоями евтектика, знаходячись у вигляді тонкого прошарку, взаємодіє з наповнювачем, що сприяє гомогенізації з'єднання за рахунок процесу розчинення.

4.3. Принципи розробки та вибору багатокомпонентних припоїв

Багатокомпонентні припої містять метал, що є їх основою, та елементи-депресанти, які знижують температуру плавлення припою, а також інші елементи, необхідні для забезпечення певних властивостей припоїв і спаяних з'єднань. При цьому основний метал припою та депресанти вибираються за тим же принципом, що і в двокомпонентних припоях. Якщо вибрані системи не задовольняють вимоги до спаяних з'єднань, то необхідно передбачувати легування припою такими елементами, які можуть компенсувати негативний вплив депресанта та покращити властивості з'єднань. Наприклад, якщо в жароміцних нікелевих припоях депресант (перш за все марганець) суттєво знижує жаростійкість і стійкість проти високотемпературної газової корозії, то припій обов'язково потрібно легувати хромом у достатній кількості для забезпечення жаростійкості, оскільки хром є головним елементом, який забезпечує ці властивості. Закономірності впливу різних елементів на важливі характеристики металів, які є основою багатьох припоїв, сьогодні досліджені. Деякі з них буде наведено при розгляді відповідних припоїв.

Готові припої для капілярного паяння зазвичай мають декілька депресантів, що дозволяє знизити температуру плавлення припою при зменшенні в ньому вмісту кожного з депресантів, концентрація яких в припої важлива для гомогенізації з'єднання.

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

Для побудови діаграми стану трикомпонентних систем використовують концентраційний рівносторонній трикутник, у вершинах якого вказують компоненти. Площа трикутника використовується для зображення фазового складу сплаву, ізотерм тощо. Температури відкладаються на перпендикулярах до площини трикутника. На вертикальних гранях на сторонах трикутника зображають двокомпонентні діаграми стану. Розглянемо системи $A-B$, $A-C$ та $B-C$ з необмеженою розчинністю (рис. 4.7).

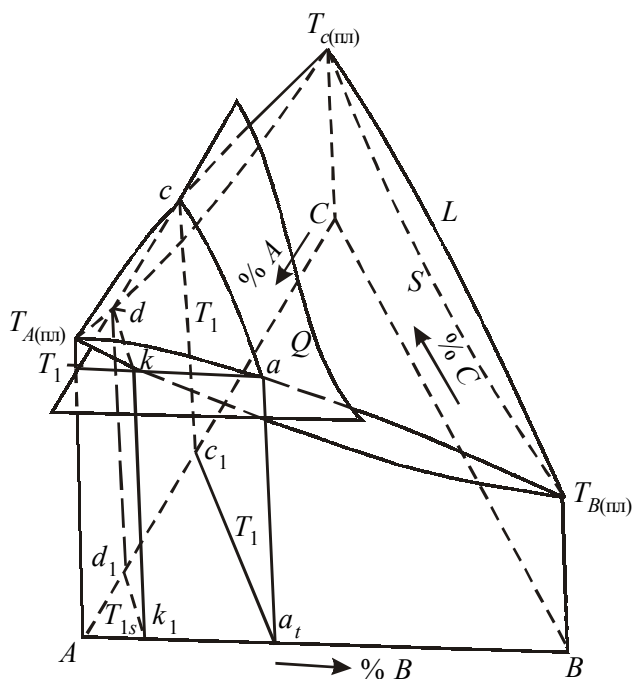


Рис. 4.7. Побудова діаграми стану системи $A-B-C$, три компоненти якої взаємно утворюють необмежені тверді розчини

На рис. 4.7 показано ізотермічну площину Q при температурі T_1 , яка перетинає поверхні ліквідусу ($T_{A(пл)}$ a $T_{B(пл)}$ L $T_{C(пл)}$ c) і солідусу ($T_{A(пл)}$ k $T_{B(пл)}$ S $T_{C(пл)}$ d) по лініях ac і kd відповідно. Проекції цих ізотермічних ліній на площу трикутника називають ізотермами, що відповідають конкретній температурі T_1 . Вони позначені відповідно a_1c_1 і k_1d_1 . Провівши ізотермічні площини через певний інтервал, отримаємо ряд ізотерм для різних температур. На площині концентраційного трикутника проекції ліній ліквідусу зображено суцільними, а солідусу – штриховими лініями.

Склад трикомпонентних сплавів на площині трикутника та в будь-якій точці ізотерми визначається через властивості рівностороннього

трикутника, в якому 100 % компонента відповідають вершині трикутника, а 0 % – протилежній стороні. Якщо з будь-якої точки M в трикутнику опустити перпендикуляр на будь-яку сторону, то довжина перпендикуляра у відсотках від висоти трикутника відповідає концентрації компонента, позначеного у вершині, протилежній цій стороні. Сумарна довжина перпендикулярів дорівнює довжині висоти трикутника, що складає 100 %. Оскільки шкала по висоті трикутника займає місце на його площі, то шкалу виносять на сторони трикутника, як показано на рис. 4.8.

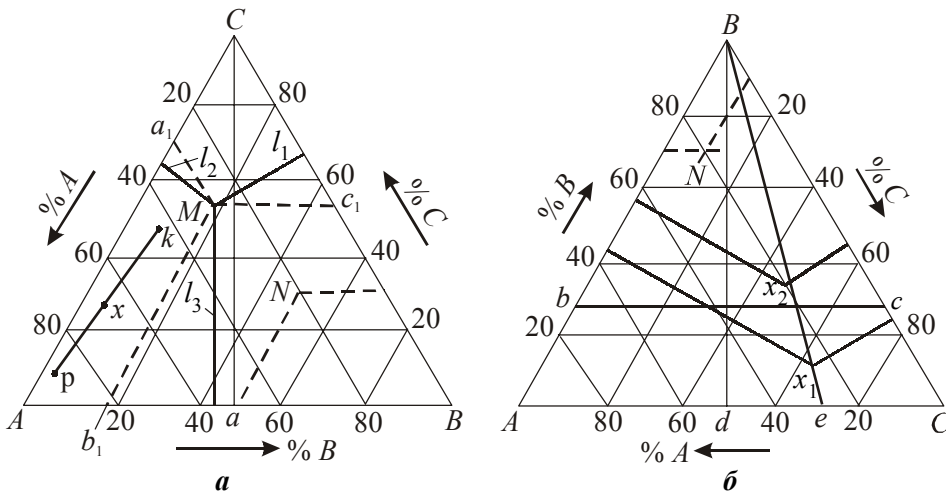


Рис. 4.8. Концентраційні трикутники трикомпонентних сплавів при позначенні зростання концентрації компонентів проти годинникової стрілки (**a**) та за годинниковою стрілкою (**б**)

На рис. 4.8,**a** довжина перпендикулярів l_1 , l_2 , l_3 , визначає концентрації компонентів A , B , C відповідно. При винесенні шкали на сторони трикутника концентрації компонентів показано стрілками на рис. 4.8,**a,б**. У будь-якому випадку зростаюча шкала відповідає компоненту на вершині трикутника. Якщо необхідно визначити концентрацію компонентів у точці M , то із цієї точки паралельно сторонам трикутника проводяться три лінії і на шкалі сторін знаходять відповідні концентрації компонентів у точках a_1 , b_1 , c_1 , сума яких повинна складати 100 %. При ретельній побудові достатньо проводити дві лінії, а концентрація третього компонента знаходиться за різницею між 100 % і сумою концентрацій двох інших компонентів.

Для знаходження положення точки сплаву в трикутнику з відомими концентраціями виконують операції у зворотному порядку. Наприклад,

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

на рис. 4.8,*a* знайдемо точку N сплаву, що містить 20 % A , 50 % B , 30 % C , а на рис. 4.8,*б* – сплаву з 20 % A , 70 % B , 10 % C . Тоді проводимо пряму, паралельну стороні, що лежить проти кута компонента B , на відстані 50 % B на рис. 4.8,*a* і 70 % B на рис. 4.8,*б*, а другу пряму – паралельно стороні, яка лежить проти компонента C , на відстані 30 % C на рис. 4.8,*a* і 10 % B на рис. 4.8,*б*. На перетині прямих знаходиться точка N , що відповідає 20 % A . Сума концентрацій складає 100 %.

Рівносторонній концентраційний трикутник має також інші важливі закономірності. Усі сплави, склад яких знаходиться на прямих лініях, що з'єднують вершини трикутника з протилежними сторонами, мають однакове співвідношення компонентів, записаних у двох інших кутах. Наприклад, для всіх сплавів, які знаходяться на лінії Be , кількісне відношення компонентів A і C (див. рис. 4.8,*б*) є постійним. Для сплавів, що знаходяться на висоті трикутника, наприклад Bd , вміст компонентів A і C однаковий. Сплави на прямій, паралельній одній зі сторін трикутника, мають однаковий вміст компонента, проти вершини якого лежить ця пряма. Зокрема, сплави на прямій bc (див. рис. 4.8,*б*) мають однаковий вміст компонента B .

Важливе практичне значення має закономірність формування складу сплаву, точка якого лежить на прямій, що з'єднує точки двох інших сплавів, наприклад сплав точки x на прямій, яка з'єднує склади сплавів p і k на рис. 4.8,*a*.

Склад сплаву в будь-якій точці x , яка лежить на прямій, що з'єднує фігуративні точки сплавів p і k , ділить відрізок між цими точками на частини обернено пропорційні масовим кількостям сплавів p і k . Ця закономірність відома як "правило прямої лінії" і по суті відображає правило важеля в трикомпонентній системі. Це дозволяє стверджувати, що при відомих загальному складі рідини на продовженні прямої лінії можна знайти склад твердої фази. Аналогічно по відомому складу твердої фази можна знайти склад рідини. При розпаді однорідної фази на дві склад цих двох фаз лежить на одній прямій з початковою фазою.

У трикомпонентних системах також можуть утворюватися тверді розчини, евтектики, хімічні сполуки.

Побудувавши проекції багатьох ізотерм на концентраційний трикутник, можна без просторової діаграми знайти температуру ліквідусу і солідусу будь-якого сплаву. Всі сплави, склад (фігуративні точки) яких знаходиться на одній ізотермі, мають однакові температури солідусу (штрихові) і ліквідусу (суцільні).

Якщо одна з діаграм стану двох елементів трикомпонентної системи має необмежені тверді розчини, як діаграма $Cu-Ni$, а дві інші – не-

обмежені тверді розчини з мінімумами на лінії ліквідусу, як діаграми Cu–Mn і Ni–Mn, то трикомпонентна діаграма також має мінімум на поверхні ліквідусу. Розглянемо діаграму стану системи Cu–Ni–Mn (рис. 4.9).

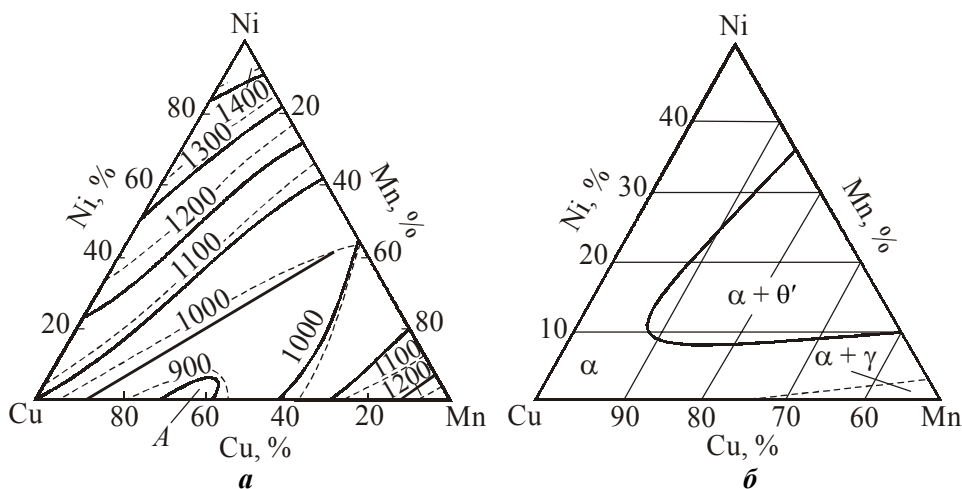


Рис. 4.9. Проекції ізотерм ліквідусу (суцільні лінії) і солідусу (штрихові лінії) (а) та фрагмент ізотермічного перерізу діаграми стану системи Cu–Ni–Mn при 450 °С (б)

При високих температурах мідь і нікель утворюють необмежені тверді розчини, а з марганцем – тверді розчини з наявністю мінімальної температури плавлення 870 °С при концентрації 37 % ат. (36 %) Mn у системі Cu–Mn і 1018 °С при концентрації 38 % ат. (39,5 %) Mn у системі Ni–Mn. Проекції ізотерм поверхонь ліквідусу і солідусу на концентраційний трикутник показано на рис. 4.9,а.

Як видно з рис. 4.9,а, в області сплавів, багатих міддю і нікелем, температури ліквідусу і солідусу підвищуються зі збільшенням концентрації нікелю монотонно. При наближенні до евтектичних концентрацій ці лінії перегинаються. При 900 °С рідина зберігається лише в області сплавів, позначеній буквою А.

Дослідження показали, що у високотемпературній області Cu, Ni і Mn утворюють α -твердий розчин з гранецентричною ґраткою, але при температурі 450 °С існують α -твердий розчин і двофазна область $\alpha + \theta'$, де θ' – фаза на основі сполуки MnNi (див. рис. 4.9,б), яка з підвищенням температури звужується. При високих концентраціях марганцю існують також інші фази на основі α -фази і β -Mn. Таким чином, на концентраційному трикутнику, проектуючи ізотерми, виділяють також структурні області сплавів.

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

Просторову діаграму трикомпонентної системи, в якій дві пари компонентів $A-C$ і $C-B$ утворюють необмежені розчини, а третя пара $A-B$ – тверді фази з обмеженою розчинністю та евтектикою, а також проекцію діаграми на концентраційний трикутник, зображено на рис. 4.10 (за А.А. Бочваром).

Поверхня ліквідусу системи (див. рис. 4.10,*а*) утворюється двома поверхнями, які перетинаються між собою від евтектичної точки e системи $A-B$ до точки k , а потім зливаються в одну поверхню в точці k на проекції це точка k_1 (див. рис. 4.10,*а,б*).

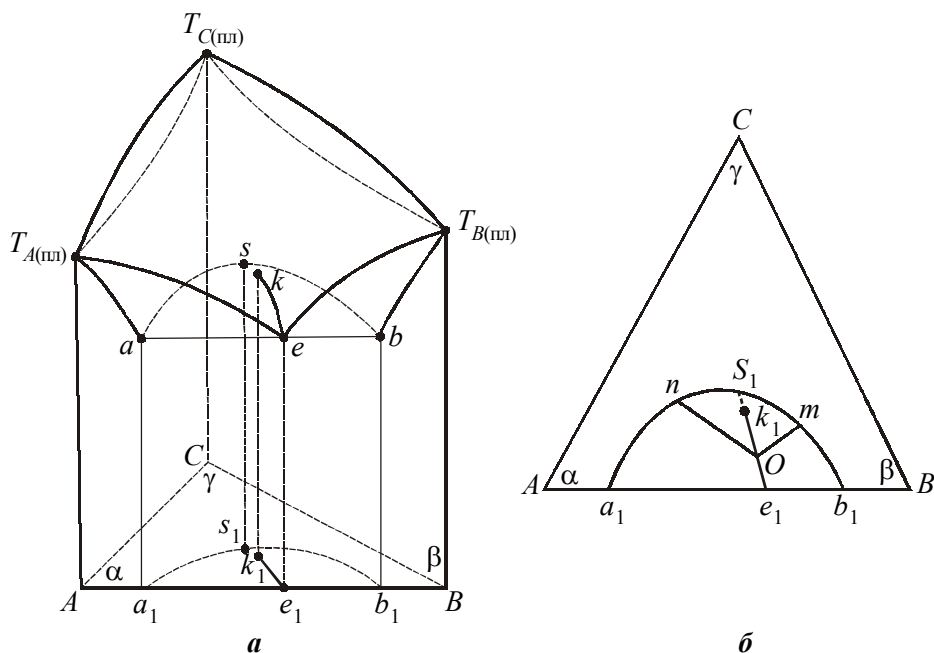


Рис. 4.10. Просторова діаграма стану (*а*) та її проекція на концентраційний трикутник (*б*) системи $A-B-C$ з двома необмеженими твердими розчинами та однією евтектикою при обмеженій взаємній розчинності компонентів A і B

Сплави області $a_1s_1b_1$ виділяють спочатку надлишок фаз α і β , а потім евтектику ($\alpha + \beta$). Кожній точці евтектичної лінії ek (e_1k_1) відповідають певні склади фаз α і β , наприклад точки o концентрації n та m . Кінцевий точці k евтектичної лінії відповідає концентрація твердого розчину.

Просторову діаграму стану системи $A-B-C$, в якій усі пари елементів ($A-B$, $A-C$, $B-C$) утворюють евтектики при незначній взаємній розчинності, якою можна знехтувати, показано на рис. 4.11.

З рис. 4.11 видно, що двокомпонентні системи $A-B$, $A-C$, $B-C$ утворюють евтектики e_1 , e_2 , e_3 відповідно з різними температурами плав-

лення. Найнижчу температуру має евтектика e_1 , найвищу – e_3 . Ізотерма T_1 відповідає температурі, яка вища від температур плавлення елементів A і B . Тому в кутах цих елементів ізотерма T_1 відсутня.

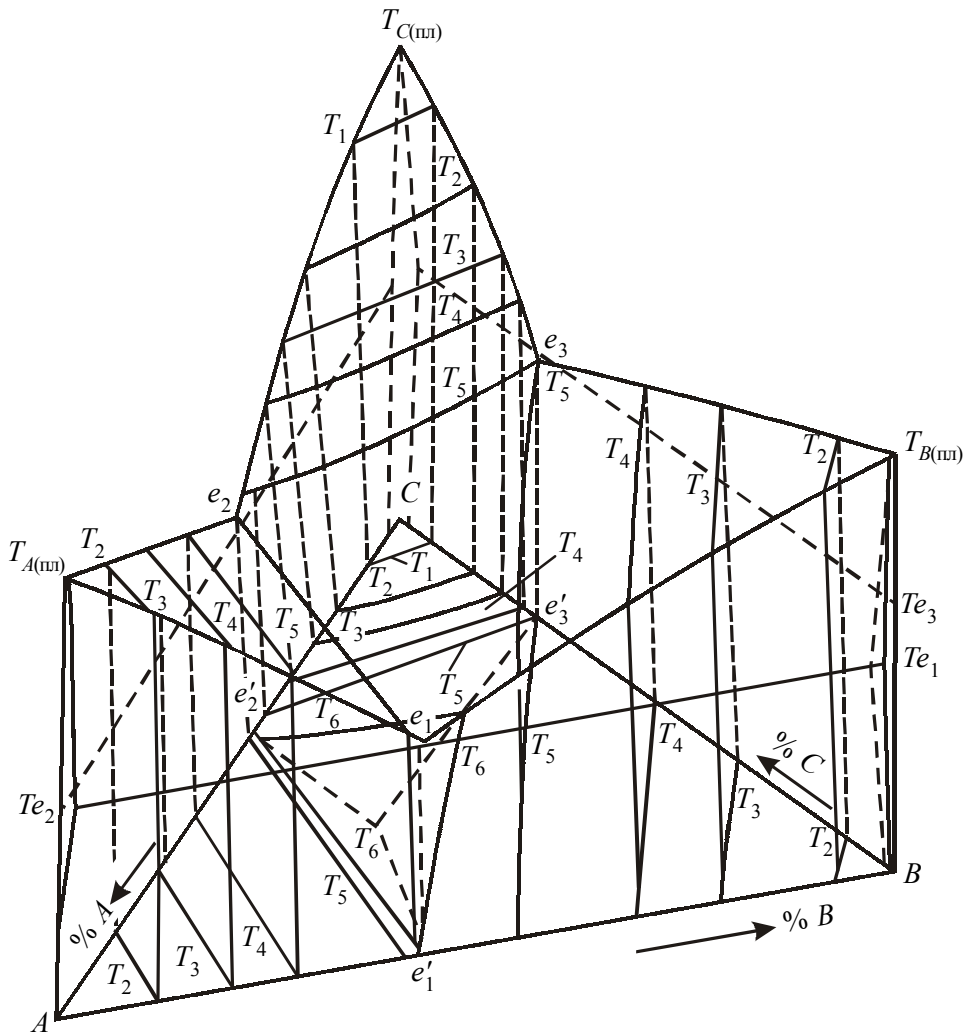


Рис. 4.11. Просторова діаграма стану системи $A-B-C$, в якій усі елементи попарно утворюють евтектики і їх взаємною розчинністю можна знехтувати, та проекції ізотерм ліквідусу на концентраційний трикутник

Три поверхні ліквідусу в системі $A-B-C$ перетинаються в одній точці, як буде показано далі. При цьому температура плавлення трикомпонентної евтектики нижча від температури плавлення найбільш легкоплавкої двокомпонентної евтектики.

Більш складними є трикомпонентні діаграми, елементи яких мають обмежену взаємну розчинність. Таку діаграму показано на рис. 4.12 (за А.А. Бочваром).

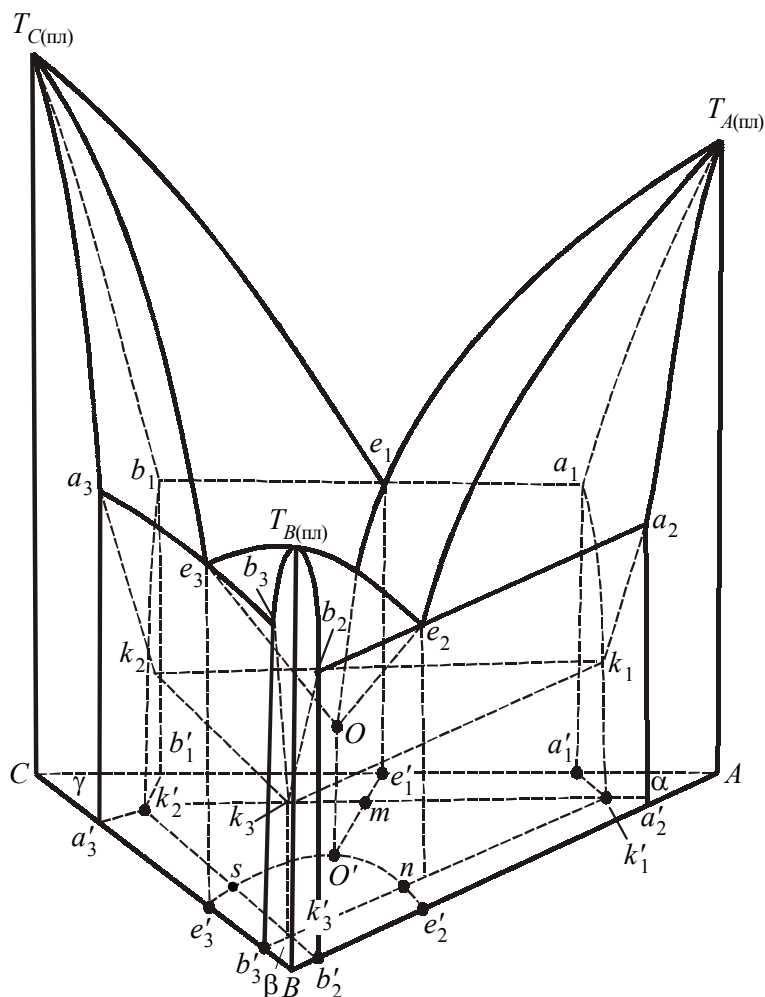


Рис. 4.12. Просторова діаграма стану системи $A-B-C$, в якій усі три елементи взаємно утворюють обмежені тверді розчини та евтектики

На гранях призми побудовано три двокомпонентні системи з евтектиками e_1 в системі $A-C$, e_2 в $A-B$ і e_3 в $B-C$ з різними температурами плавлення. Твердий розчин на основі елемента A позначено α , елемента B – β , елемента C – γ . Тверді розчини знаходяться в кутах елементів A , B , C відповідно.

Лінії перетину двох поверхонь попарно можуть мати різну кривизну, але обов'язково проходять через евтектичні точки двокомпонент-

них систем e_1, e_2, e_3 і точку O трикомпонентної евтектики. Точки граничної розчинності при температурі солідусу позначено буквами a_1, a_2, a_3 і b_1, b_2, b_3 , що є кінцевими точками ліній солідусу в двокомпонентних системах. Додатки третього компонента змінюють розчинність другого компонента в першому. Лінії, за якими змінюється розчинність компонента B (або C) в A від додатка C (або B), тобто лінії, за якими зміщуються точки a_1 і a_2, b_1 і a_3, b_2 і b_3 до середини призми, ідуть назустріч одна одній відповідно. Вони перетинаються в точках перетину k_1, k_2, k_3 , в яких твердий розчин α одночасно насичений елементами B і C в точці k_1 , твердий розчин β насичений компонентами A і C в точці k_3 , твердий розчин γ насичений елементами A і B в точці k_2 . Проекції цих точок на концентраційний трикутник позначено відповідно k'_1, k'_2, k'_3 .

Оскільки трикомпонентна евтектика складається з трьох насичених твердих розчинів α, β, γ і в момент її утворення в рівновазі знаходяться чотири фази, то система є нонваріантною ($c = 0$) і може знаходитися у рівновазі лише при одній температурі, тобто всі три точки k_1, k_2, k_3 знаходяться в просторі на одній висоті від площини концентраційного трикутника, а саме при температурі трикомпонентної евтектики.

На рис 4.12 точку перетину трьох поверхонь ліквідусу позначено буквою O . Тоді поверхні ліквідусу визначаються сполученням точок $T_{A(\text{пл})}e_1Oe_2, T_{B(\text{пл})}e_2Oe_3$ і $T_{C(\text{пл})}e_3Oe_1$ відповідно. Під поверхнею $T_{A(\text{пл})}e_1Oe_2$ першим виділяється твердий розчин α , під $T_{B(\text{пл})}e_2Oe_3$ – β , під $T_{C(\text{пл})}e_3Oe_1$ – γ .

Температура солідусу трикомпонентної системи визначається поверхнями $T_{A(\text{пл})}a_1k_1a_2, T_{B(\text{пл})}b_2k_3b_3$ і $T_{C(\text{пл})}b_1k_2a_3$, далі поверхнями $a_1b_1k_2k_1, b_2a_2k_1k_3, a_3b_3k_3k_2$ та горизонтальною площиною $k_1k_2k_3$. Проекцію на площину трикутника точки O та точок двокомпонентних евтектик (e_1, e_2, e_3), граничної розчинності ($a_1, b_1, a_2, b_2, a_3, b_3$), насичених трикомпонентних розчинів (k_1, k_2, k_3) позначено точками $O', e'_1, e'_2, e'_3, a'_2, b'_2, a'_3, b'_3, k'_1, k'_2, k'_3$. Спроектувавши також лінії $e_1O, e_2O, e_3O, a_1k_1, a_2k_1, b_1k_2, a_2k_2, b_1k_3, b_3k_3$, отримаємо концентраційний трикутник, який дозволяє отримати повну характеристику просторової діаграми. Для зручності аналізу зроблено чотири зображення концентраційного трикутника (рис. 4.13).

Біля сторін трикутника ідуть структури твердих розчинів і евтектик (суміш твердих розчинів) відповідно до двокомпонентних систем. Наприклад, сплави області $a'_1b'_1k'_2k'_1$ спочатку виділяють надлишок розчинів α - або γ -твердих розчинів (залежно від положення відносно лінії e'_1O')

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

і потім евтектики $(\alpha + \gamma)$, а компонент B розподіляється в розчинах α і γ . Аналогічно кристалізуються сплави в двох інших подібних областях.

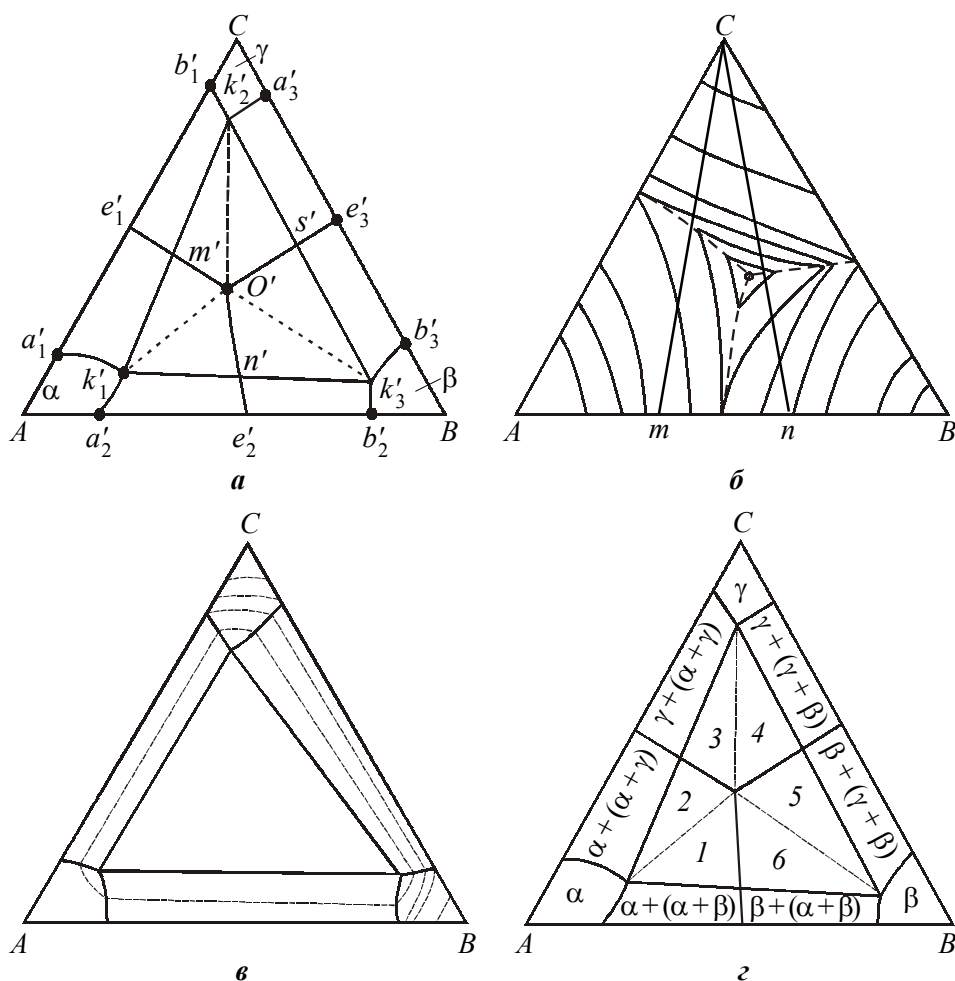


Рис. 4.13. Зображення основних точок і ліній (а), ізоTERM ліквідусу (б), ізоTERM солідусу (в), структурних фаз (г) на концентраційному трикутнику просторової діаграми трикомпонентної системи $A-B-C$, в якій усі елементи мають взаємну обмежену розчинність і утворюють евтектики:

1 - $\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$; 2 - $\alpha + (\alpha + \gamma) + (\alpha + \beta + \gamma)$; 3 - $\gamma + (\gamma + \alpha) + (\alpha + \beta + \gamma)$;
 4 - $\gamma + (\gamma + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$; 5 - $\beta + (\beta + \gamma) + (\alpha + \beta + \gamma)$; 6 - $\beta + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$

Сплави області $k'_1 k'_2 k'_3$ кристалізуються в три стадії. Спочатку виділяються надлишки твердих розчинів α , β або γ , потім двокомпонентна евтектика $(\alpha + \beta)$, $(\beta + \gamma)$ або $(\alpha + \gamma)$, а потім трикомпонентна евтектика $(\alpha + \beta + \gamma)$. Якщо заданий сплав знаходиться під поверхнею ліквідусу $T_{A(пл)} e_1 O e_2$ (проекція $A e'_1 O' e'_2$), то виділяється α -твердий розчин, якщо

під поверхнею $T_{B(\text{пл})}e_2Oe_3$ (проекція $Be'_2O'e'_3$), то β -розчин, якщо під поверхнею $T_{C(\text{пл})}e_3Oe_1$ (проекція $Se'_3O'e'_1$), то γ -розчин.

Для розгляду кристалізації сплавів, концентрації яких знаходяться в області трикутника $k'_1k'_2k'_3$, з'єднаємо вершини трикутника з точкою O' (точка перетину трьох поверхонь ліквідусу). При цьому площа трикутника k'_1, k'_2, k'_3 розбивається на шість малих трикутників $k'_1O'n', k'_1O'm', k'_2O'm', k'_2O's', k'_3O's' \text{ і } k'_3O'n'$, які попарно відносяться до кутів компонентів A, C і B . Якщо розглянути кут з вершиною k'_1 , то лінія k'_1O' представляє суміші насиченого твердого α -розчину з концентрацією k'_1 і рідкої трикомпонентної евтектики з концентрацією O' . Оскільки у всіх точках лінії k'_1O' змінюється лише концентрація α -фази, а співвідношення інших компонентів повинне відповідати співвідношенню в точці O' , то в сплавах лінії k'_1O' безпосередньо за виділенням кристалів α -фази відбувається кристалізація трикомпонентної евтектики. На частку двокомпонентних евтектик матеріалу не вистачає. В областях трикутників $k'_1O'n' \text{ і } k'_1O'm'$ є надлишок компонентів B і C відповідно. Тому в цих областях до кристалізації евтектики ($\alpha + \beta + \gamma$) виділяється певна кількість двокомпонентної евтектики ($\alpha + \beta$) і ($\alpha + \gamma$). Структура сплавів в області $k'_1O'n'$ складається з фаз $\alpha + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma)$, в області $k'_1O'm'$ – з фаз $\alpha + (\alpha + \gamma) + (\alpha + \beta + \gamma)$. Аналогічно формується структура в областях $k'_3n's' \text{ і } k'_2m'O's'$. Ці структури зазначені на рис. 4.13,з.

Ізотерми солідусу і ліквідусу на концентраційному трикутнику проектується так само, як і в системах з необмеженими твердими розчинами (див. рис. 4.7).

Слід відзначити, що при високих температурах зазвичай взаємна розчинність елементів вища (або значно вища), ніж при кімнатній температурі, тому при охолодженні лінії граничної концентрації зміщуються до чистих компонентів. У процесі охолодження сплавів можливі евтектоїдні та інші перетворення, які змінюють структуру сплаву при кімнатній температурі. Якщо відомий зв'язок цих структур і властивостей сплавів з його хімічним складом, то в концентраційному трикутнику можна виділити області сплавів з важливими характеристиками, наприклад зі схильністю до гартування, окрихчування, утворення гарячих тріщин певних механізмів зміцнення тощо.

Аналіз трикомпонентних систем показує, що діаграми двокомпонентних систем елементів, які утворюють сплав, дають певні уявлення про цей сплав, але для розробки припоїв потрібно виплавити ще велику кількість сплавів для їх багатостороннього дослідження. Тому детально досліджених трикомпонентних і більш складних систем не так багато. Разом з тим двокомпонентні діаграми дозволяють визначити найбільш

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

ефективні депресанти для припоїв на основі олова, алюмінію, міді та нікелю, які використано при розробці припоїв, багато з яких широко застосовуються в світовій практиці.

Системи Sn–Ag, Sn–Pb, Sn–Zn, Sn–Bi мають евтектичні діаграми стану з різними температурами плавлення евтектик: 221; 183,3; 199 і 139 °C відповідно.

Системи Al–Si, Al–Cu, Al–Ge, Al–Zn також мають евтектичні діаграми з температурами плавлення 577, 548, 424 і 382 °C відповідно. У системі Al–Zn евтектична концентрація цинку складає 95 %.

Серед мідних припоїв лише система Cu–Mn має діаграму стану з необмеженими високотемпературними твердими розчинами з мінімальною температурою плавлення 870 °C. Інші системи мають евтектичні діаграми стану з різними температурами плавлення, °C: Cu–Ag (779), Cu–Si (802), Cu–P (714), Cu–Ti (880), Cu–Ge (640), Cu–Al (548), Cu–Zn (перитектика 902).

Серед нікелевих припоїв системи Ni–Mn і Ni–Pd мають діаграми стану з необмеженими твердими розчинами і мінімальними температурами плавлення 1018 і 1237 °C відповідно. Система Ni–Si має евтектику з температурою плавлення 1152; Ni–B – 1100; Ni–Ti – 942 зі сторони Ti і 1304 зі сторони Ni; Ni–Zr – 1170 зі сторони Ni і 960 зі сторони Zr; Ni–Hf – 1190 зі сторони Ni і 1150 зі сторони Hf; Ni–V – 1203; Ni–Nb – 1270 зі сторони Ni і 1175 °C зі сторони Nb. У розглянутих системах як депресанти вводяться різні елементи, які неоднаково впливають на електро- і теплопровідність, твердість, пластичність, стійкість проти корозії, жаростійкість, міцність при високих або низьких температурах тощо.

У багатьох припоях до основної системи додають інші депресанти для зниження температури паяння та необхідні легуючі елементи. У цьому випадку застосовують **спрощені методи дослідження діаграм стану**, які полягають у визначенні типу діаграми даного сплаву, наявності твердих розчинів, евтектики, хімічних сполук, положення евтектичної лінії або трикомпонентної евтектики (наприклад, точки *O* на рис. 4.12). Для визначення положення трикомпонентної евтектики досліджують серію сплавів, які знаходяться на прямій, паралельній одній зі сторін концентраційного трикутника (наприклад, по лінії *bc* на рис. 4.8,б), тобто при постійній концентрації одного з трьох компонентів або по дві серії сплавів, склад яких знаходиться на двох лініях, які виходять з однієї вершини на протилежну сторону (наприклад, прямі *Ст* та *Сп* на рис. 4.13,б). За кривими охолодження сплавів та властивостями

ми рівностороннього концентраційного трикутника, які було розглянуто вище, знаходять евтектичні концентрації та перевіряють їх шляхом структурних досліджень сплавів.

Досліджують та будують також квазібінарні політермічні та ізотермічні перерізи діаграм, трикомпонентні та багатокомпонентні діаграми при постійній концентрації інших елементів. Таким чином на основі діаграм Cu-Ni-Mn та діаграм Ni-Cu-Fe , Ni-Cu-Cr , Ni-Fe-Mn і Ni-Cr-Fe побудовано діаграми плавкості системи Cu-Ni-Mn-Fe-Cr , але вони є орієнтовними.

Незважаючи на розвиток теоретичних методів розрахунку діаграм, у тому числі і термодинамічних комп'ютерних, основою розробки припоїв залишаються трудомісткі експериментальні дослідження з використанням і аналізом існуючих діаграм плавкості. Наприклад, на рис. 4.9 показано лінії ліквідусу і солідусу та ізотермічний переріз діаграми стану системи Cu-Ni-Mn , в якій основою є мідь і нікель. Припої цієї системи на основі міді мають недостатню теплову та корозійну стійкість, а на основі нікелю – низьку жаростійкість та корозійну стійкість при високих температурах. Для покращення експлуатаційних і технологічних властивостей у припої додають кремній та хром. Хром забезпечує жаростійкість та корозійну стійкість, а кремній є ефективним депресантом. На основі цих систем в ІЕЗ ім. Є.О. Патона досліджено багатокомпонентні системи та визначено конкретні склади ряду припоїв [16].

Для визначення можливості отримання евтектичних сплавів з низьким вмістом кремнію було виплавлено сплави на основі нікелю з концентраціями, %, 7...27 Cu , 7...27 Mn , 1...10 Si . На основі аналізу дво- і трикомпонентних систем було детально досліджено системи Ni-24Mn-Cu-Si з концентрацією міді 7, 14, 20 та 27 %. Кожний із цих сплавів легували кремнієм з концентрацією 1...10 %. Діаграму плавкості політермічних розрізів чотирикомпонентних систем $\text{Ni-24Mn-(7...27)Cu-Si}$ показано на рис. 4.14,*а* та зміну температур ліквідусу і солідусу – на рис. 4.14,*б*. На рис. 4.14,*а* лінії 1, 2, 3, 4 проведено для сплавів, які мають концентрацію міді 27, 20, 14 і 7 % відповідно.

Установлено, що евтектична концентрація кремнію залежить від концентрації міді. Так, сплав Ni-24Mn з концентрацією 27 % Cu має евтектичну структуру при 5 % Si , а з 14 % Cu – при 6 % Si . Сплав з 20 % Cu без кремнію має структуру твердого розчину і кристалізується при температурі біля 1140 °С.

Мікроструктуру сплавів при різних концентраціях кремнію показано на рис. 4.15.

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

Сплав з 20 % Cu без кремнію має структуру твердого розчину і кристалізується при температурі біля 1140 °С. При додаванні 1 % Si температура ліквідусу знижується несуттєво, але в структурі з'являється евтектика на границях зерен, що суттєво знижує температуру солідусу та розширює температурний інтервал кристалізації (див. рис. 4.15,а).

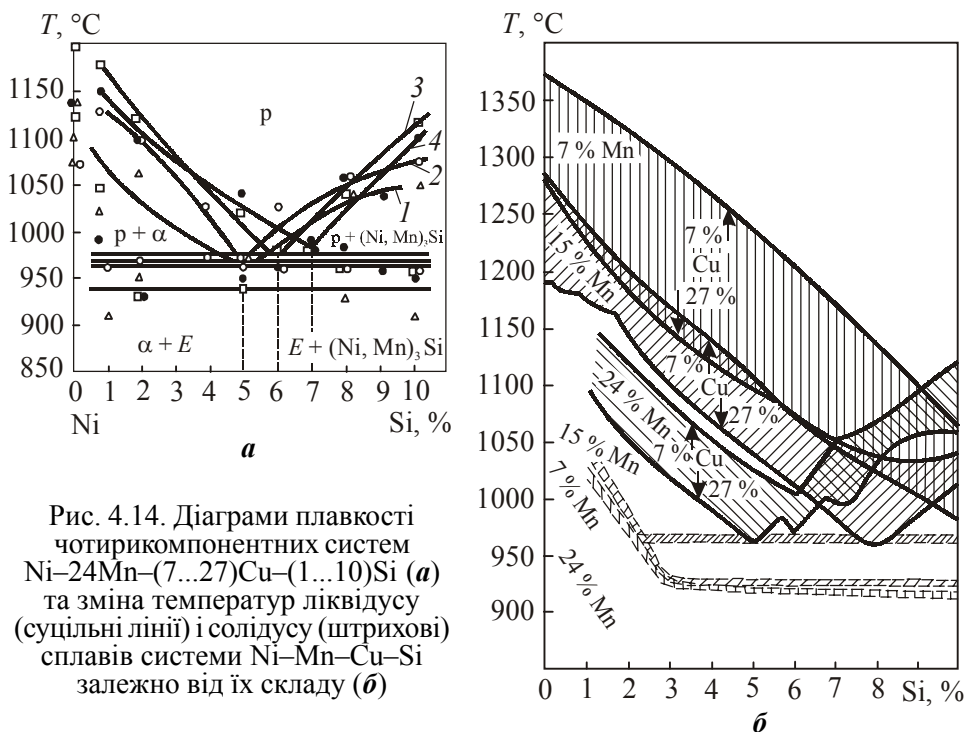


Рис. 4.14. Діаграми плавкості чотириккомпонентних систем Ni–24Mn–(7...27)Cu–(1...10)Si (а) та зміна температур ліквідусу (суцільні лінії) і солідусу (штрихові) сплавів системи Ni–Mn–Cu–Si залежно від їх складу (б)

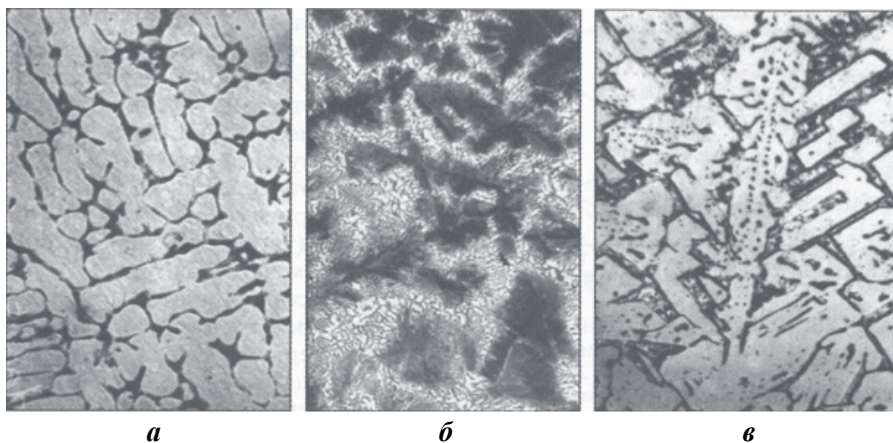


Рис. 4.15. Структура сплавів системи Ni–24Mn–20Cu при концентрації кремнію 1 (а), 5 (б) і 10 % (в)

Додавання 2 % Si збільшує кількість евтектики до 17 % від 5 % при 1 % Si. Концентрація 4 % Si підвищує кількість евтектичної фази до 73 %. При вмісті 5 % Si сплав має мінімальні температуру ліквідусу та інтервал кристалізації (біля 25 °C) і структуру, близьку до евтектичної (див. рис. 4.15,б). При підвищенні вмісту кремнію до 10 % інтервал кристалізації сплаву збільшується до 140 °C і з'являється фаза Me_5Si_2 (див. рис. 4.15,в), мікротвердість якої складає 9600...10400, евтектики – 3730...4400, твердого розчину металів – 2387...3440 МПа.

На основі системи Ni–Mn–Cu–Si розроблено припій BNi8 з концентраціями, %, марганцю – 21,4...24,5, міді – 4,0...5,0, кремнію – 6,0...8,0, який широко застосовується для паяння тонкостінних конструкцій. Недоліком припою є високий вміст кремнію, що може призвести до утворення силіцидів і окрихчування з'єднання.

Дослідження системи показали, що концентрація кремнію в припої може бути суттєво зменшена.

Вплив кремнію на температуру ліквідусу і солідусу системи Ni–Mn–Cu–Si при різних концентраціях марганцю і нікелю показано на рис. 4.14,б.

Подальші дослідження процесів змочування, розтікання сплавів, розглянутих систем та властивостей спаяних з'єднань, дозволили розробити ряд припоїв, що знайшли широке застосування в промисловості. Аналогічні дослідження трикомпонентної системи Ni–Mn–Si та сплавів на її основі з додаванням хрому та заліза дозволили розробити припої для паяння жароміцних нікелевих сплавів. На основі трикомпонентних систем Ag–Cu–Zn з додаванням олова, нікелю та марганцю розроблено безкадмієві припої широкого застосування, зокрема для паяння високолегованих сталей з твердими сплавами.

На основі результатів досліджень трикомпонентних систем Ti–Zr–Fe та Ti–Zr–Mn з додаванням заліза, алюмінію та інших елементів розроблено припої для паяння титанових сплавів та алюмінідів титану.

На основі результатів досліджень двокомпонентних систем Ni–Zr, Ni–Hf та трикомпонентних систем Ni–Cr–Zr, Ni–Cr–Hf, Ni–Zr–Hf з додаванням хрому в Україні розроблено низку припоїв для паяння жароміцних нікелевих ливарних сплавів, що забезпечують властивості спаяних з'єднань на рівні властивостей основного матеріалу. Слід відзначити, що аналіз діаграм стану дозволяє визначити лише напрям досліджень при розробці припоїв. Вибір припоїв для паяння конкретних матеріалів і конструкцій повинен урахувати весь комплекс їх характеристик, а також залежність властивостей спаяних з'єднань від способу та режимів паяння. Наприклад, при паянні за рахунок розчинення

основного металу або випаровування склад спаяного шва може суттєво змінюватися, що зазвичай негативно впливає при паянні з тиском, але ефективно використовується при дифузійному паянні, паянні в парах металу тощо. Тому вибір припою, способу та режимів паяння в кожному конкретному випадку вимагає певних експериментальних досліджень. Саме такі дослідження необхідних технологічних (змочування, розтікання, заповнення зазорів тощо) та експлуатаційних (міцність, корозійна стійкість та інші властивості в умовах експлуатації) характеристик спаяного з'єднання стосовно основного матеріалу, способу і режимів паяння даної конструкції визначають їх якість, надійність і ресурс.

4.4. Принципи розробки адгезійноактивних припоїв

Необхідною умовою отримання спаяних виробів є змочування припоєм з'єднуваних матеріалів, розтікання припою та заповнення зазорів. У попередніх розділах було показано, що наявність на поверхні металу оксидних плівок значно погіршує змочування. Оскільки оксидна кераміка складається з оксидів, то **відсутність змочування поверхні кераміки розплавами металів і сплавів є однією з проблем паяння металів з неметалами**. Вона відноситься не лише до оксидної кераміки, але і до інших тугоплавких сполук з азотом, бором, вуглецем, тобто безоксидних керамік, вуглеграфітів, вуглеситалів, скла тощо.

Проблема змочування неметалів, завдяки роботам ІПМ ім. І.М. Францевича під керівництвом акад. НАН, д-ра техн. наук, проф. Ю.В. Найдича, знаходить своє вирішення шляхом розробки адгезійноактивних припоїв. Створена теорія адгезії і змочування базується на безпосередньому зв'язку ступеня змочування поверхні твердого тіла з інтенсивністю хімічної взаємодії речовин рідкої і твердої фаз.

Інтенсивність взаємодії бінарного розплаву та твердої фази і змочування в системі визначається хімічною спорідненістю компонентів розплаву до речовини твердої фази, а також інтенсивністю взаємодії самих компонентів розплаву і їх термодинамічною активністю.

Основним принципом створення адгезійноактивних припоїв є введення в розплав, що не змочує тверде тіло, елементів, які активно взаємодіють з цим тілом. Установлено, що змочування металічними розплавами тугоплавких сполук покращується зі збільшенням спорідненості металу рідкої фази до кисню, азоту, бору, вуглецю, інших елементів неметалу та зниженням термодинамічної стабільності тугоплавкої сполу-

ки. При цьому, вибираючи адгезійноактивний компонент-додаток, потрібно визначити його хімічну спорідненість до речовини твердої фази з урахуванням його термодинамічної активності в сплаві. На його активність впливають концентрація в сплаві, розчинність або видалення продуктів взаємодії тощо. При паянні оксидних керамік ефективність дії адгезійноактивного елемента визначається його спорідненістю до кисню, концентрацією, розчиненням або іншим способом видалення оксиду. Важливим фактором впливу є також температура. Слід відзначити, що процеси взаємодії в системах з киснем досліджено найбільш детально, для їх розрахунків є необхідні термодинамічні характеристики, а також глибоко досліджено процеси змочування. Як адгезійноактивні елементи при паянні оксидної кераміки широко застосовують титан, цирконій, гафній. Наприклад, на рис. 4.16 показано вплив концентрації титану і цирконію на кінетику змочування (крайовий кут θ) і розтікання (радіус краплі r) розплавів Cu–Ti і Cu–Zr при паянні кераміки Al_2O_3 .

З рис. 4.16 видно, що при концентрації біля 50 % титану або цирконію розплави мають високу здатність до змочування і розтікання. Розплав Cu–10 % Ti, як і розплав чистої міді, кераміку не змочує.

Для забезпечення змочування і високої адгезії металевих розплавів до нітридів, карбідів, боридів, силіцидів, інших тугоплавких сполук також застосовують адгезійноактивні припої з титаном, цирконієм, хромом, марганцем та іншими активними елементами.

Адгезійноактивні припої використовують також при паянні композиційних матеріалів, які отримують шляхом спікання високодисперсних порошків металів і оксидів, боридів, нітридів та інших сполук, які зміцнюють матеріали, але ускладнюють змочування і розтікання припоїв. Для порівняння з рис. 4.16, на рис. 4.17 показано крайові кути змочування θ і радіус розтікання r припоїв, %: Cu–10Ti, Cu–30Ti, Cu–53Ti і Cu–53Zr, Cu–62Hf на поверхні міді М0 і міді МАГТ-0,2, дисперснозміцненій оксидами Al_2O_3 , HfO_2 і TiO_2 .

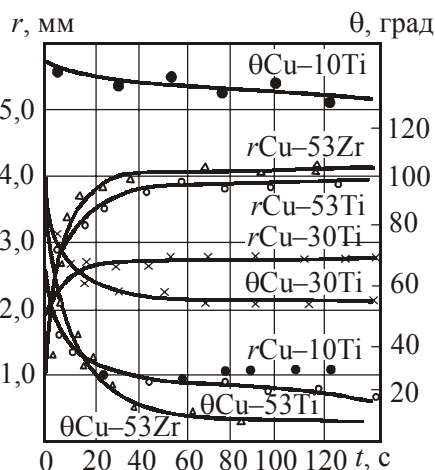


Рис. 4.16. Кінетика змочування і розтікання розплавів Cu–Ti і Cu–Zr на поверхні кераміки Al_2O_3 при температурі 1000 °C і концентрації титану 10, 30 і 53 % та цирконію 53 %

4. ПРИПОЇ, СПОСОБИ ВИГОТОВЛЕННЯ І ПРИНЦИПИ ЇХ РОЗРОБКИ...

З рис. 4.17 видно, що крайові кути змочування і площі розтікання зростають при збільшенні концентрації активного елемента. Розплав Cu–10Ti має рівноважний крайовий кут змочування 20...25° на міді і біля 40° – на МАГТ-0,2. При збільшенні концентрації титану до 53 % крайовий кут змочування МАГТ-0,2 зменшується до 10°. Установлено, що найбільш інтенсивно змінюються змочування і розтікання розплавів в інтервалі концентрацій 10...40 %, тобто при наближенні до евтектики. При зниженні температури до 950 °С змочування і розтікання погіршуються. Питома площа розтікання розплавів Cu–53Ti, Cu–53Zr зменшується в 1,5–2,0 рази.

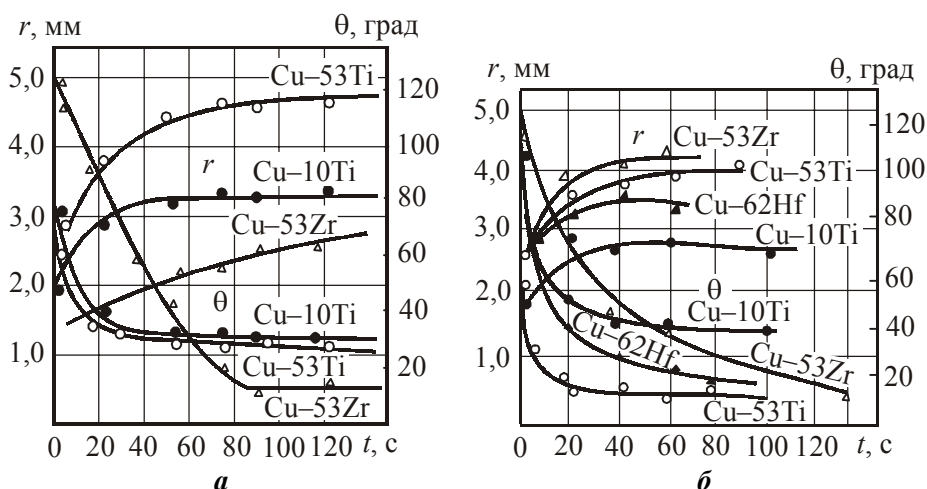


Рис. 4.17. Кінетика змочування (θ) і розтікання (r) розплавів Cu–Ti і Cu–Zr при температурі 1000 °С по поверхні міді (а) та МАГТ-0,2 (б)

Наведені результати досліджень підтверджують високу ефективність дії адгезійноактивних припоїв при паянні композиційних і неметалічних матеріалів.

Контрольні питання і завдання

1. Основні вимоги до припоїв.
2. Запишіть температури паяння $T_{\text{п}}$, солідусу припою $T_{\text{спр}}$, солідусу основного металу $T_{\text{соч}}$ і робочу температуру з'єднання $T_{\text{р}}$ у порядку їх зменшення.
3. Класифікація припоїв за температурою їх розплавлення.
4. Класифікація припоїв за способом їх виготовлення.
5. Способи виготовлення порошків припоїв.

6. Композиційні припої.
 7. Аморфні припої.
 8. Принципи розробки адгезійноактивних припоїв.
 9. Використання двокомпонентних діаграм плавкості та діаграм стану при розробці та виборі припоїв.
 10. Які особливості припоїв евтектичного типу?
 11. Особливості припоїв на основі твердих розчинів.
 12. Правило фаз Гіббса при кристалізації сплавів.
 13. Трикомпонентні сплави і властивості концентраційного трикутника.
 14. Ізотермічні та політермічні перерізи діаграм стану багатокомпонентних систем.
 15. Спрощені методи дослідження діаграм плавкості багатокомпонентних систем та їх використання при розробці припоїв.
-

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

5.1. Готові низькотемпературні припої

Низькотемпературні припої поділяють на особливо легкоплавкі та легкоплавкі. Особливо легкоплавкі припої з температурою ліквідусу до 150 °C та легкоплавкі припої з температурою ліквідусу 150...450 °C зазвичай виготовляють з використанням галію (Ga, $T_{\text{пл}} = 29,8$ °C), індію (In, 156,4), олова (Sn, 231,9), вісмуту (Bi, 271,3), свинцю (Pb, 327,0), кадмію (Cd, 321,0), цинку (Zn, 419,0). Сплави свинцю з оловом відомі з часів Давньої Греції. Вони мають низьку температуру плавлення і забезпечують високі якості та надійність спаяних з'єднань, але свинець і кадмій є токсичними. Тому Європарламентом було прийнято директиву RoHS від 27.01.2003 р., яка обмежує застосування цих металів. Дія Директиви не поширюється на військову та деяку іншу техніку. У багатьох галузях припої Pb–Sn замінюють на безсвинцеві та безкадмієві.

Особливо легкоплавкі припої застосовують у тих випадках, коли більш висока температура паяння негативно впливає як на матеріали, що з'єднуються, так і на матеріали, які не підлягають паянню, але нагріваються в процесі паяння. Такі припої найбільш широко застосовуються в електроніці, електротехніці, приладобудуванні з використанням полімерних та інших матеріалів, що можуть деформуватися при паянні. Ці припої розроблено на основі галію, індію та вісмуту.

Найнижчу температуру плавлення мають галієві припої-пасти, в яких використовуються наповнювачі з високодисперсних порошків міді, срібла, нікелю. Для поліпшення технологічних і механічних властивостей до цих припоїв додають індій та олово. Галій з оловом (8 %) утворює евтектику з температурою плавлення 20 °C, з індієм (24,8 %) і цин-

ком (5,0 %) – евтектики з температурами плавлення 15,7 і 25,0 °С відповідно.

Галій надзвичайно активно проникає по границях зерен алюмінію з утворенням багатой галієм евтектики з температурою плавлення нижче 30 °С, що призводить до окрихчування алюмінію. Вище 120 °С галій утворює з алюмінієм тверді розчини і при достатній витримці дифундує в тіло зерна, що сприяє відновленню пластичності та міцності металу.

Галій та галієві пасти вище 400 °С на повітрі активно окиснюються, перетворюючись у темний порошок. Тому паяння потрібно проводити у вакуумі 10^{-2} Па. Галієві припої без наповнювачів застосовуються дуже рідко. Як припої застосовують сплави, %: (65...70)Ga–(35...30)Cu, 60Ga–10In–30Cu, 60Ga–10In–26Cu–4Ag та ін. Останнім часом розроблено технологію з'єднання сталі 12X18H10T з алюмінієвим сплавом АМг5 при температурах 140 і 250 °С з використанням бар'єрного шару алюмінію АД1 і шару активатора адгезії і дифузії (галію).

Вісмут – малопластичний метал. Для підвищення пластичності в його сплави вводять олово, кадмій, свинець, індій. Сплави мають температуру солідусу 47...144 °С. Характерною особливістю вісмуткових припоїв є збільшення їх об'єму при затвердненні. Для підсилення цього ефекту в припої вводять галій, кремній, германій та застосовують їх для ущільнення тріщин і забезпечення герметичності циліндрів, камер та інших об'ємів. Вісмуткові припої зазвичай використовують для паяння міді. Залізо і сталі змочуються погано. Для покращення змочування їх оцинковують або лудять олов'яно-свинцевими припоями. Серед вісмуткових припоїв відомі сплави Вуда, Розе, Липовиця наступних складів, %: 50Bi–25Pb–12,5Sn–12,5Cd (Вуда з температурою плавлення 60,5 °С); 50Bi–25Pb–25Sn (Розе, 94 °С); 50Bi–26,7Pb–13,3Sn–10Cd (Липовиця).

Індій належить до благородних металів, м'який і пластичний ($\delta = 61\%$), стійкий проти окиснення і корозії в лужних розчинах, має високі тепло- і електропровідність, здатність до змочування металів і неметалів. Завдяки високій пластичності індієві припої успішно використовуються для з'єднання матеріалів з різними ТКЛР, наприклад скла з корозійностійкими сталями, титановими сплавами, скляних і кварцових виробів, напівпровідникових матеріалів з малим електричним опором шва. Евтектичний індієвий сплав системи In–26 % Cd з температурою плавлення 123 °С застосовується для з'єднання напівпровідникових матеріалів з германієм. Індій утворює також евтектики в системах, %, In–48Sn та In–2,8Zn з температурами плавлення 117 і 435 °С відповідно. Плавляться припої в інтервалі температур 72...143 °С. Наприклад,

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

припій, %, 66In–34Bi розплавляється при 72 °С, 97In–3Ag – 141 °С, 44,2In–46,8Sn–9Ti – 117 °С, 50In–50Sn – 120 °С, 97,2In–2,8Zn – 143 °С.

Найбільш поширені з групи низькотемпературних **легкоплавкі припої**. Серед них широке застосування знайшли **олов'яно-свинцеві припої**, які містять 90...10 % олова. Чисті олово і свинець для паяння не придатні, оскільки олово в результаті поліморфного перетворення при 13,2 °С переходить у порошок, а свинець слабо взаємодіє з металами.

Двокомпонентний сплав евтектичного складу, що містить 61,9 % олова, має температуру плавлення 183,3 °С. Діаграму стану системи

Sn–Pb наведено на рис. 5.1.

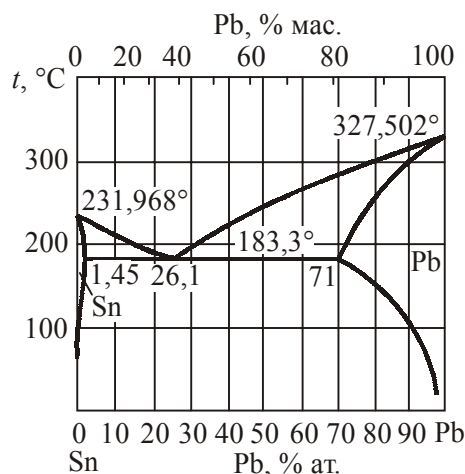


Рис. 5.1. Діаграма стану системи Sn–Pb

Припої легують цинком, сріблом, кадмієм, алюмінієм, міддю, індієм для активування їх взаємодії з металом. Усі ці елементи утворюють з оловом евтектики. Температури плавлення евтектик дорівнюють 177 °С у системі, %, Sn–32,5Cd, 199 °С – в Sn–9Zn, 221 °С – в Sn–3,5Ag, 227 °С в Sn–0,7Cu, 228,3 °С – в Sn–0,5Al. Олово із сурмою утворює перитектику з вмістом сурми 10,5 % і температурою плавлення 246 °С. Сурма підвищує міцність припоїв, але погіршує їх техно-

логічні властивості. Олов'яно-свинцеві припої поділяють на безсурмісті з концентрацією до 0,05 % Sb, що використовуються для забезпечення високої пластичності і вакуумної щільності спаяних швів; низькосурмісті з вмістом 0,2...0,5 % Sb, що застосовуються для забезпечення підвищеної міцності і щільності швів при паянні оцинкованих і цинкових деталей; сурмісті припої з вмістом 2,0...5,0 % Sb, які широко застосовують при абразивному паянні та в різних галузях техніки з підвищеною міцністю спаяних швів.

У розглянутій групі легуючих металів цинк є найбільш тугоплавким, але його добавки до олова в кількості 9 % різко знижують температуру плавлення евтектичного припою (до 199 °С), що дозволяє їх застосовувати для паяння виробів з алюмінію, міді, латуні, цинкових сплавів.

Залежно від складу температура повного розплавлювання олов'яно-свинцевих припоїв становить 189...400 °С. Уведення в припої кадмію поліпшує їх технологічні властивості, знижує температуру повного

розплавлення до 145 °С, але при використанні таких припоїв необхідно враховувати токсичність кадмію.

На основі розглянутих вище евтектичних систем олова з міддю, сріблом, вісмутом розроблено безсвинцеві олов'яні припої. Це припої систем Sn–Cu, Sn–Ag, Sn–Ag–Cu, Sn–Ag–Bi з додаванням міді та германію окремо або разом, Sn–Zn–Bi. Для паяння в космосі використовували припій системи Sn–Ni–Ge. Особливістю безсвинцевих припоїв є більш висока температура початку плавлення 210...230 °С порівняно із 183 °С для олов'яно-свинцевих при однаковій верхній границі паяння (240 °С). Найбільш широко застосовують евтектичний припій на основі олова з концентрацією срібла 3...4 % та міді 0,5...0,7 %, який має температуру плавлення 217 °С і високі технологічні властивості. Використовується також евтектичний припій Sn–3,5Ag з температурою плавлення 221 °С.

До легкоплавких припоїв відносять **припої на основі цинку**. Цинкові припої використовують зазвичай для з'єднання алюмінію та його сплавів. Цинк з алюмінієм утворює евтектику з температурою плавлення 382 °С при концентрації алюмінію 5 %. Евтектика в системі Zn–Cd з температурою плавлення 266 °С утворюється при концентрації кадмію 17,4 %. У системі Zn–Cu мінімальна температура плавлення 419 °С при концентрації міді до 2 %. Особливістю цинкових припоїв є низькі пластичність і технологічність. У системі Zn–Al підвищують пластичність додатками до 3 % міді, а змочування – додатками олова.

До легкоплавких належать також кадмієві припої системи Cd–Zn–Ag з температурами ліквідусу до 400 °С, наприклад ПСр5КЦН, що містять 85...90 % кадмію і є токсичними.

Хімічний склад та деякі характеристики низькотемпературних припоїв наведено в табл. 5.1 [14].

Припої марки ПОС належать до безсурмистих з концентрацією до 0,05 % Sb, припої ПОССу 61-0,5, ПОССу 40-0,5 і ПОССу 18-0,5 і CASTIN з вмістом 0,2...0,5 % Sb – до низькосурмистих, припої ПОССу 40-2, ПОССу 18-2, ПОССу 8-3, ВПр9, що містять біля 2 % Sb, як і припій ВПр6 з 7,0...8,0 % Sb, – до сурмистих.

Олов'яно-свинцевий припій ПОС90 з низьким вмістом свинцю застосовують при виготовленні медичної апаратури, побутових пристроїв, посуду. Припої ПОС40, ПОС61 – при виготовленні електро- і радіоапаратури, ПОС61-М – в ювелірній техніці та кабельній промисловості. Низькосурмисті припої застосовуються для паяння та лудіння електроапаратури, оцинкованих радіодеталей та заліза, радіаторів, теплообмінників тощо. Сурмистий припій ПОССу40-2 (1,5...2,0 % Sb) має широке застосування в різних галузях промисловості та холодильній промисловості, припій ПОССу8-3 – в електроламповому виробництві.

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Таблиця 5.1. Хімічний склад, температура плавлення та механічні властивості легкоплавких олов'яно-свинцевих і безсвинцевих припоїв

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – олово)				Температура, °С		Механічні властивості	
	Pb	Ag	Cu	Інші	початку плавлення	повного розплавлення	σ_b , МПа	δ , %
ПОС90	9,0...11,0	–	–	–	183	220	48,3	40
ПОС61	38,0...40,0	–	–	–	183	190	42,1	46
ПОС61-M	38,0...40,0	–	–	1,5...2,0 Cu	183	192	44,1	40
ПОС40	59,0...61,0	–	–	–	183	238	37,2	52
ПОС10	89,0...91,0	–	–	–	268	299	31,7	44
ПОССу 61-0,5	37,5...39,5	–	–	–	183	189	44,1	35
ПОССу 40-0,5	58,5...60,5	–	–	–	183	235	39,3	50
ПОССу 18-0,5	81,5...82,5	–	–	–	183	277	35,2	45
ПОССу 40-2	57,0...59,0	–	–	–	185	229	42,1	48
ПОССу 18-2	80,0...81,0	–	–	–	186	270	35,2	35
ПОССу 8-3	89,0...90,0	–	–	–	240	290	39,8	43
CASTIN*	–	2,5	0,8	–	217	218	–	–
SAC 305*	–	3,0	0,5	–	217	218	–	–
SAC 387*	–	3,8	0,7	–	217	218	–	–
Sn-Ag*	–	3,5	–	–	22	221	–	–
Sn-Ag*	–	2,0	–	–	221	226	–	–
Sn-Ag-Bi*	–	3,5	–	3 Bi	206	213	–	–
Sn-Cu	–	–	0,7	–	227	227	–	–
Sn-Zn-Bi	–	–	–	8 Zn; 3 Bi	189	199	–	–
ВПр 6* (ПСрОСу8)	–	7,5...8,0	–	7...8 Sb	235	250	–	–
ВПр 9* (ПСрМ0,5)	–	4,5...5,5	1,5...2,5	0,5...1,5 Sb	215	240	–	–

* Припої належать до срібних.

Безсвинцеві припої розроблено як альтернативу олов'яно-свинцевим. Припої системи Sn–Ag уже багато часу застосовуються замість них і перевершують їх за надійністю. Сьогодні найбільш широко застосовуються припої системи Sn–Ag–Cu з додаванням при необхідності сурми, наприклад типу CASTIN і SAC. Незважаючи на дискусії відносно оптимальних концентрацій срібла і міді, ці припої характеризуються високою технологічністю та надійністю. Їх рекомендують як припої широкого застосування, включаючи оборонну і професійну техніку.

Недоліком припоїв системи Sn–Cu є висока температура плавлення і нижчі механічні властивості порівняно з іншими безсвинцевими припоями.

Припої системи Sn–Ag–Bi з додаванням міді або германію для підвищення міцності та технологічності є перспективними, але потребують доопрацювання. Припої системи Sn–Zn–Bi мають найнижчу температуру паяння серед безсвинцевих, але мають проблеми, пов'язані з малим терміном їх зберігання, стійкістю проти корозії, надмірним шлакутворенням.

Припої ВПр6 і ВПр9 серед безсвинцевих відрізняються найвищими температурами плавлення і найвищою концентрацією срібла. Високий вміст сурми в припої ВПр6 може негативно впливати на його технологічні характеристики.

Розглянуті системи безсвинцевих припоїв відрізняються за температурами плавлення, технологічними властивостями, міцністю, корозійною стійкістю та ціною. Тому при переході на безсвинцеві припої враховують особливості конструкції виробу, механічні та електричні характеристики, умови експлуатації тощо.

5.2. Готові середньоплавкі припої на основі міді, срібла, титану та алюмінію

Чиста мідь марок М00, М0 з мінімальним вмістом кисню, вісмуту, свинцю та інших шкідливих домішок може успішно застосовуватися для пічного паяння заліза, сталей, нікелю. Вона добре змочує ці матеріали, легко затікає в капілярні зазори і дозволяє отримувати з'єднання по великій площі при нанесенні її електролітичним або іншим методом на поверхню шару товщиною 3...15 мкм та паянні у вакуумі або відновлювальному газовому середовищі. Температура паяння міддю знаходиться в інтервалі 1100...1130 °С залежно від легування сталей і сплавів.

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Недоліком міді як припою є висока температура паяння і схильність до утворення кристалізаційних тріщин за рахунок утворення евтектики $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ при недостатньому захисті або використанні недостатньо розкисненої міді.

У розд. 4 показано можливість створення мідних припоїв на основі як евтектичних, так і твердорозчинних діаграм стану зі зміною температур плавлення в широкому діапазоні, який відповідає температурам середньоплавких припоїв ($450 < T_{\text{пл}} \leq 1100$ °C) високотемпературного паяння.

Мідь утворює широку область твердих розчинів із цинком (див. рис. 4.6). Температура плавлення перитектики 902 °C. На основі системи Cu-Zn розроблено **мідно-цинкові припої**, наприклад ПМЦ36, ПМЦ48, ПМЦ54, у маркуванні яких цифри показують середній вміст міді, решта – цинк. Чим більша концентрація цинку, тим менша пластичність. Наприклад, припій ПМЦ54 має $\delta = 20$ %, а ПМЦ48 – 3 %. Для зниження температури плавлення і поліпшення технологічних властивостей до їх складу вводять до 1,0 % олова та кремнію (табл. 5.2) [14].

Більш доцільно використовувати сплави, які містять до 39 % Zn. Такими є латуні Л63, Л68, ЛО60-1 з 1,0...1,5 % Sn, решта – цинк, ЛОК59-1-0,3, який є пластичним, містить біля 0,3 % Si, решта – цинк (застосовуються для паяння сталей, міді та її сплавів), а також багатокомпонентні латунні припої, наприклад припій ПрМНМц 68-4-2, який містить у середньому 68 % Cu, 4 % Ni, 2 % Mn, решта – цинк. Олово вводиться в латунні припої для зниження температури плавлення і підвищення рідкоплинності, а кремній – для зниження температури плавлення і зменшення випаровування цинку.

Недоліком мідно-цинкових припоїв є інтенсивне випаровування цинку при паянні, що призводить до підвищення температури плавлення припоїв і утворення пор у спаяному шві.

Припій ПМЦ36 застосовують лише для паяння латуні, що містить до 68 % Cu, а ПМЦ48 – для мідних сплавів з вмістом міді більше 68 %. Пластичний припій ПМЦ54 застосовують для паяння міді, бронзи і сталей. Латунні припої Л63, Л68, ЛК62-02, ЛОК59-1-0,3, ЛОК62-0,6-0,4 застосовують для паяння міді, нікелю, чавуну, вуглецевих та легованих сталей, крім сталей мартенситного класу. Мідно-цинкові припої при паянні хромонікелевих сталей можуть призвести до утворення тріщин у сталі. Для їх попередження застосовують припої П2 і П47 з більш низькою температурою паяння та ВПр31 з кремнієм і бором.

Таблиця 5.2. Хімічний склад, температура плавлення і механічні властивості мідно-цинкових і багатоконпонентних латунних припоїв

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – цинк)					Температура, °С		Механічні властивості	
	Cu	Sn	Si	Інші	початку плавлення	повного розплавлення	σ _в , МПа	δ, %	
ПМЦ36	34...38	–	–	0,5 Pb, 0,1 Fe	800	825	–	1	
ПМЦ48	46...50	–	–	0,5 Pb, 0,1 Fe	850	865	225,8	3	
ПМЦ54	52...56	–	–	0,5 Pb, 0,1 Fe	876	880	343	20	
ЛОК59-1-0,3	58...60	0,7...1,1	0,2...0,4	–	880	890	–	–	
ЛОК62-0,6-0,4	60,5...63,5	0,4...0,6	0,2...0,4	–	900	905	–	–	
ЛК62-0,2	60...63	–	0,1...0,3	–	900	905	–	–	
АЛАРМет-21 (П21)	55...57	6,7...7,3	0,1...0,3	0,01...0,20 Al; 0,05...0,25 B	796	830	260 (паяння сталі 10)	–	
П47	43...45	3,2...4,5	–	2,0...4,0 Ni; 9,5...10,5 Mn; 0,05...0,25 B; 0,2...0,4 Al	760	810	420 (паяння сталі 20)	–	
МНМц 68-4-2	62...68	–	–	1,5...2,5 Mn; 4,0...5,0 Ni	915	975	–	–	
ВПр31	27,8...41,4	3,5...5,0	0,7...0,9	17...19 Ni; 3...5 Mn; 2,5...3,0 Cu; 0,5...3,0 Co; 0,1...0,3 B	–	–	–	–	
ЛМцЖ57-1,5-0,75	56...58	–	0,1...0,2	1...24 Mn; 0,5...1,0 Fe; 0,07...0,15 B	865	873	–	–	

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Кремній вводиться в більшість багатокомпонентних латунних припоїв. Утворюючи оксидну плівку на поверхні розплаву, він зменшує випаровування цинку. З міддю кремній утворює евтектику з температурою плавлення 820 °С при концентрації 9,9 % (рис. 5.2,*а*). Кремній підвищує міцність, пластичність, корозійну стійкість і рідкоплинність латунних припоїв. У деякі мідні припої кремній вводиться разом з бором як депресант, наприклад у припій ВПр1 наступного складу, %: 27...30 Ni, 1,5...2,0 Si, 0,1...0,3 В – до 1,5 Fe з температурами початку плавлення 1080 °С і повного розплавлення 1120 °С.

Мідно-фосфористі припої мають найбільш низьку температуру плавлення евтектики 714 °С при вмісті 8,4 % фосфору (див. рис. 5.2,*б*), високу рідкоплинність та самофлюсівні властивості, які легко заповнюють малі зазори. Тепло- і електропровідність мідно-фосфористих припоїв близькі до цих властивостей міді. Головний недолік таких припоїв – низька пластичність, хоча при температурі 450...650 °С вони обробляються тиском, що дозволяє їх прокатувати в фольгу, стрічку, дріт.

Найменшу пластичність має евтектичний сплав. Тому припої містять до 5...7 % Р і мають доевтектичну структуру. Припої ПМФ7 і ПМФ9 застосовують лише для паяння міді в електротехнічній промисловості у з'єднаннях, які не підлягають ударам, деформації та високим навантаженням.

Паяння сталі можливе після нанесення бар'єрного мідного покриття, оскільки при безпосередньому паянні на границі з припоєм утворюється крихкий прошарок фосфідів заліза.

Для підвищення пластичності до складу мідно-фосфористих припоїв вводять олово, цинк, цирконій, нікель, кремній. До таких припоїв належать ПФОЦ 7-3-2: (5...7)P–(2,5...3,5)Sn–(1...3)Zn, %; 300К: (4...6)P–(14...16)Sn–(0,2...0,3)Ni; ПМФОЦр 6-4-0,03: (5,5...6,3)P–(3,5...4,5)Sn–(0,01...0,05)Zr. Припій ПМФОЦр 6-4-0,03 було створено для заміни срібних припоїв при паянні міді та її сплавів. У спаяних з'єднаннях міді цей припій забезпечує $\sigma_{\text{в}} = 240$ МПа, латуні – $\sigma_{\text{в}} = 290$ МПа, $\tau_{\text{зр}} = 205$ МПа, кут загину – 120°, ударну в'язкість 270 кДж/м² при паянні міді і 175 кДж/м² при паянні латуні.

Серію припоїв розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона, зокрема ПМФ6-0,15; ПМ90 системи (Cu–P–Sb–Sn); ПМ90М – (Cu–P–Sn–Sb–Cr) у вигляді відлитих стрижнів діаметром до 3 мм з високими технологічними властивостями.

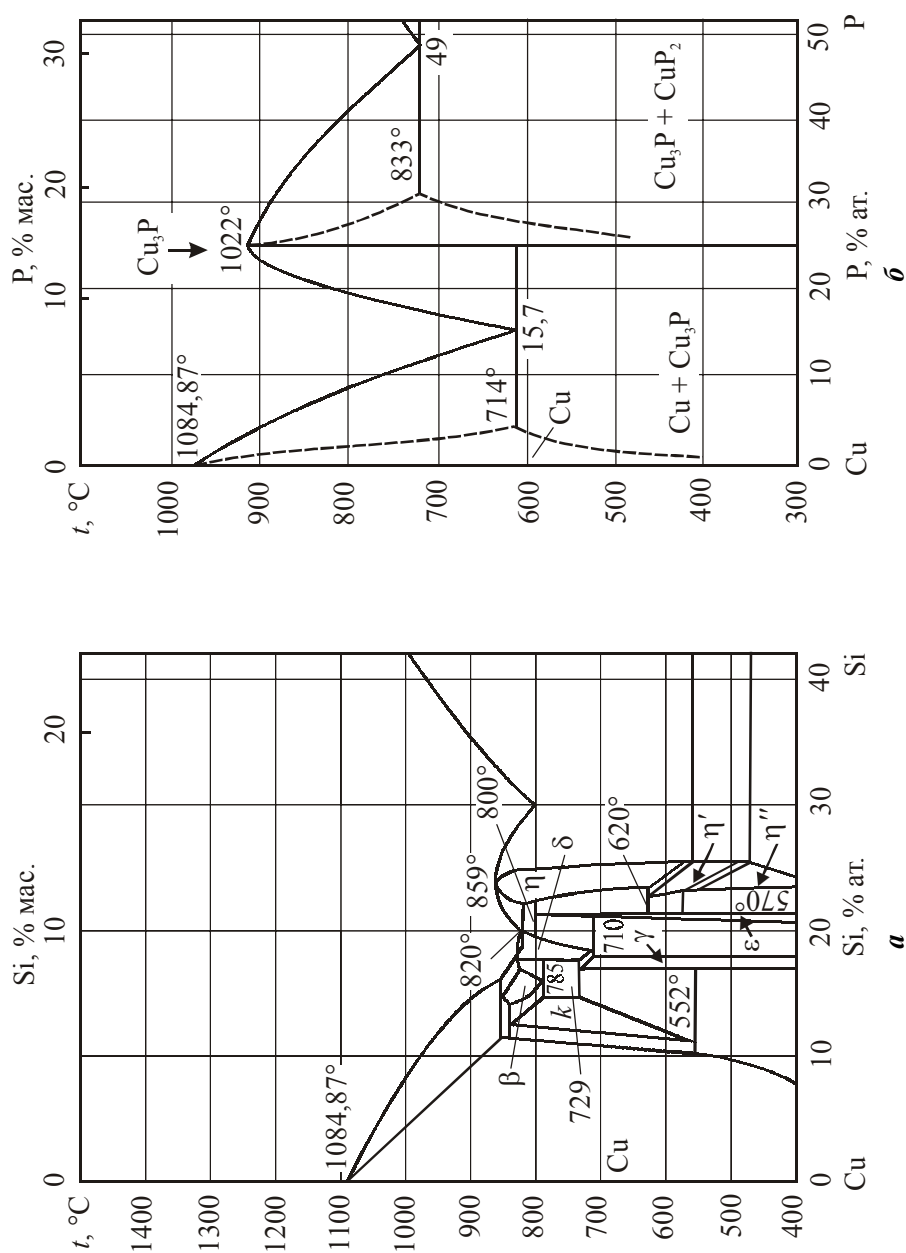


Рис. 5.2. Фрагменти діаграм стану систем Cu-Si (а) та Cu-P (б)

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Мідно-германієві припої ПМГрН10-1,5В, ПМГрОБ10-1-0,1У, ПМГрН5-2,8В та інші, які є повними аналогами срібних і золотих припоїв та мають низьку пружність парів і необхідні фізико-механічні характеристики, розроблено для паяння електровакуумних приладів. Припої залежно від додаткових елементів мають температуру плавлення 860...1060 °С і границю міцності 215...345 МПа, відносне подовження – 4...2 % (виливки).

Мідь з марганцем утворюють необмежені тверді розчини з мінімальною температурою плавлення 870 °С при вмісті марганцю 33,7 % (рис. 5.3), але широке застосування знайшли багатокомпонентні припої на основі системи Cu–Mn–Ni з легуванням кремнієм, хромом, залізом та іншими елементами. Одним з таких припоїв є ПМ50 системи Cu–Zn–Mn–Sn–Ni–Fe–Si, розроблений в ІЕЗ ім. Є.О. Патона.

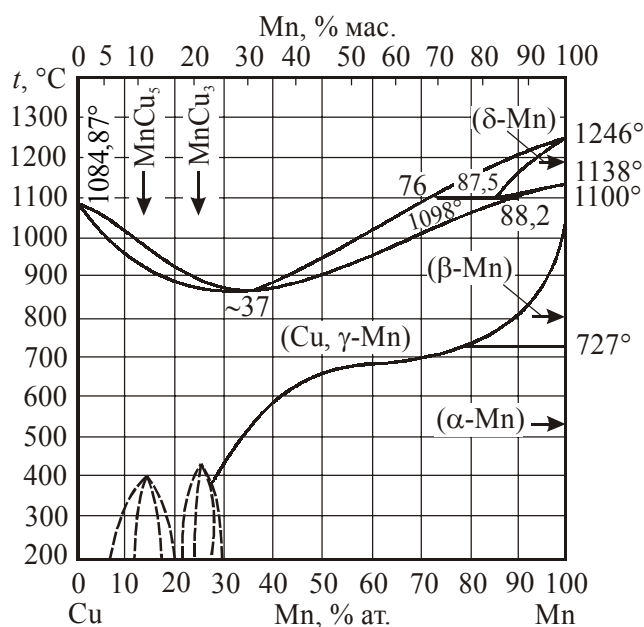


Рис. 5.3. Діаграма стану системи Cu–Mn

Нікель з міддю утворюють необмежені тверді розчини, температура плавлення яких монотонно (майже пропорційно концентрації нікелю) зростає від 1083 до 1453 °С. При збільшенні концентрації нікелю, хрому, заліза зростає також температура плавлення припою. Тому багатокомпонентні припої системи **мідь–марганець–нікель** застосовують для паяння високолегованих теплостійких хромонікелевих сталей та нікелевих сплавів. Хімічний склад деяких багатокомпонентних мідно-марганцево-нікелевих припоїв наведено в табл. 5.3 [14].

Таблиця 5.3. Хімічний склад і температура плавлення багатокомпонентних мідно-марганцево-нікелевих припоїв

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – Cu)					Температура, °C	
	Mn	Ni	Si	Fe	Інші	початку плавлення	повного розплавлення
ПМ38МЛ	36...40	4...6	1,5...2,5	–	≤0,2 Li; ≤0,1 B	880	900
45A	30	5			3 Zn	880	900
ПМ17	15...17	12...14	0,2...0,6	1,0...2,0	0,2...0,3 B	870	940
П65	27...28	4,5...5,0	–	–	1,3...1,6 Cr; 0,2...0,4 Li; 0,2...0,4 Zn	870	910
ВПр1	–	27...30	1,5...2,0	1,5	0,1...0,3 B	1080	1120
ВПр2	22...26	3...6	–	1,8...1,2	0,15...0,25 Li	960	980
ВПр4	27...30	28...30	0,8...1,2	1,0...1,5	4...6 Co; 0,15...0,3 Li; 0,1...0,2 P; 0,15...0,25 B; 0,01...0,2 K; 0,05...0,15 Na	940	980
АНМц 0,6-4-2	1,5...2,5	3,0...4,0	–	–	0,6...0,8 Al	910	930
ПМ17А*	15...17	10...11	0,4...0,8	–	5,0...6,0 Ag; 0,1...0,3 B	870	940
ВПр13*	20...23	10...13	0,2...0,4	–	0,5...2,0 Zn; 0,1...0,3 B; 21...25 Ag; 0,4...0,3 P	850	910
ПЖ45-81	2...3	30...35	1,5...2,0	2,5...3,0	2,5...3,5 Cr	1120	1200
ПМЦ10	9,0...11,5	4...6	0,3	0,5	0,4...0,6 Cr; 0,1 B	900	960

* Припої відносять до срібних.

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Для поліпшення технологічних характеристик припої легують кремнієм, бором, натрієм, калієм, літієм тощо. Незначна кількість літію, калію, натрію, фосфору забезпечує самофлюсівні функції припою, які суттєво підсилюються введенням кремнію і бору. Оксиди K_2O , Li_2O , Na_2O утворюють з тугоплавкими оксидами основного металу низькотемпературні комплекси. Наприклад, Li_2O з температурою плавлення $1430^\circ C$ і Cr_2O_3 з температурою плавлення $1990^\circ C$ утворюють комплекс з температурою плавлення $517^\circ C$.

Евтектики $K_2O + SiO_2$, $K_2O + Al_2O_3 + SiO_2$, $Na_2O + Al_2O_3 + SiO_2$ мають температури плавлення 742 , 725 і $768^\circ C$ відповідно. Усі ці температури нижчі від температури паяння. Це дозволяє видалити оксидні плівки і забезпечити змочування поверхні припоєм. У присутності бору утворюються борати, які теж сприяють видаленню оксидів (див. розд. 3). Перераховані елементи вводяться в припої у вигляді лігатури за розрахунком і не повинні перевищувати вказані концентрації, оскільки будуть знижувати пластичність металу.

Особливу групу складають **срібні припої**. Срібними називають припої, які містять срібло незалежно від його кількості.

Срібло має температуру плавлення $960,5^\circ C$ і може застосовуватися для паяння, наприклад припій ПСр99,9В (тут і надалі буква В означає вакуумне виплавлення) з вмістом срібла не менше 99,97 % застосовують при паянні у вакуумі. Однак найбільш поширені срібні припої на основі системи мідь–срібло, яка має евтектику з температурою плавлення $779^\circ C$ при концентрації срібла 71,5 % (рис. 5.4).

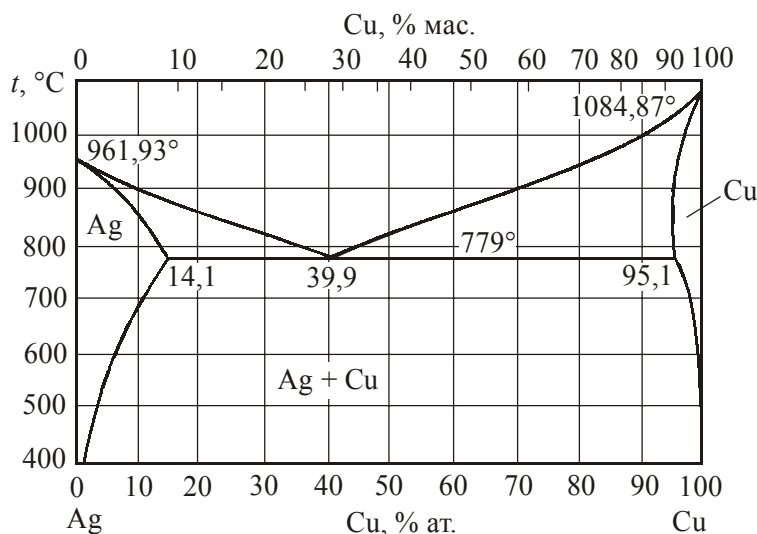


Рис. 5.4. Діаграма стану системи Ag–Cu

Припої мають високі тепло- і електропровідність. Температура плавлення більшості срібних припоїв становить 625...860 °С, але є і легкоплавкі припої для низькотемпературного паяння, які було розглянуто вище. Для зниження температури плавлення в припої вводять олово, цинк, марганець, фосфор, кадмій, індій; для зміцнення – нікель, марганець, іноді кобальт, ніобій, паладій.

Срібні припої є високотехнологічними і найбільш універсальними. Вони придатні для паяння більшості металічних і неметалічних матеріалів. В останньому випадку в припої вводять титан, цирконій, інші високоактивні метали. Деякі марки срібних припоїв наведено в табл. 5.4 [14].

Легування припоїв фосфором, літієм, бором забезпечує їм самофлюсівні властивості. Припої евтектичного складу та з вузьким температурним інтервалом кристалізації застосовують для паяння при капілярних зазорах, а із широким інтервалом – при зазорах до 0,5 мм.

Припої евтектичного складу ПСр72 і ПСр72В знайшли широке застосування для з'єднання сталей різних структурних класів, у тому числі високоміцних і корозійностійких. Вони не проникають по границях зерен, не впливають на механічні властивості сталей. Висока пластичність двофазних сплавів, що складаються з твердих розчинів на основі срібла і міді, є однією з найважливіших їх особливостей. Система Ag–Cu має низький тиск насиченої пари, що дозволяє використовувати припої для паяння вакуумних приладів.

Додавання цинку до системи Ag–Cu знижує температуру плавлення припою, але для збереження пластичності (двофазної структури) концентрація цинку контролюється залежно від вмісту міді, яка розчиняє цинк.

Ефективно знижує температуру плавлення срібних припоїв кадмій, але, враховуючи особливу шкідливість кадмію для здоров'я (пари оксиду кадмію є канцерогеном), у сучасних припоях його замінюють оловом та вводять декілька депресантів, наприклад у припоях системи Ag–Cu–Zn–Sn–Ni–Mn. Оскільки розчинність олова в міді і сріблі значно менша, ніж кадмію і цинку, то зазвичай його вводять у срібні припої не більше 3...5 %. Зміцненню, підвищенню пластичності і подрібненню структури срібних припоїв сприяє їх легування нікелем і марганцем. Ці елементи протилежно впливають на температуру ліквідусу припою (нікель підвищує, марганець знижує). Тому важливим є співвідношення концентрацій даних елементів. У багатокомпонентні припої, наведені в табл. 5.4, вводять 1...13 % Ni і 2...23 % Mn. Як встановлено в роботах

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

ІЕЗ ім. Є.О. Патона, найбільші значення міцності і величини площі розтікання в системі Ag–Cu–Zn–Sn–Mn–Ni досягаються при співвідношенні марганцю і нікелю приблизно 1,75:1 відповідно. При цьому слід відзначити, що нікель мало розчиняється в сріблі як у твердому, так і в рідкому стані, тому його вводять у двофазні сплави з міддю, з якою він утворює необмежені тверді розчини.

Підвищення міцності та теплостійкості спаяних з'єднань забезпечує легування срібних припоїв **паладієм**, який утворює з міддю і сріблом необмежені тверді розчини. Трикомпонентні сплави з температурою ліквідусу середньоплавких припоїв до 1100 °С займають майже 65 % площі концентраційного трикутника Cu–Ag–Pd. Припої цієї системи застосовують при виготовленні відповідальних деталей і вузлів у газотурбо-, реакторо- та ракетобудуванні, гірничо-добувній промисловості тощо для з'єднання матеріалів широкого спектра призначення, які працюють в умовах високих навантажень, температур та корозійної агресивності середовища експлуатації.

Висока адгезійна активність срібних припоїв з паладієм при паянні хромонікелевих сталей, композиційних матеріалів, кераміки, графіту, жароміцних нікелевих сплавів, скла, металів забезпечується легуванням титаном, цирконієм, індієм. Головним недоліком срібних і паладієвих припоїв є їх висока вартість.

Широкий температурний інтервал плавлення мають **титанові припої**. Титан належить до високоактивних металів, має температуру плавлення 1668 °С, активно взаємодіє з киснем, азотом, воднем, що призводить до різкого підвищення твердості та окрихчування. Припої з титаном активно змочують поверхні тугоплавких металів, оксиди, графіти, кераміку. З багатьма металами титан утворює евтектики, зокрема з міддю, нікелем, сріблом, на основі яких розроблено припої, які за температурами плавлення належать до середньоплавких. Деякі з таких припоїв наведено в табл. 5.5 [14].

Припій СТЕМЕТ 1202 випускається у стані аморфної стрічки товщиною 0,04...0,06 мм, шириною 20...40 мм. Припій ВПр28 випускається у стані порошку та аморфної стрічки. Припої системи Cu–Ti отримують також унаслідок контактнореактивного плавлення. Найкращим варіантом є паяння у вакуумі. Розглянуті припої застосовують для паяння титану, його сплавів, активного паяння кераміки та металокераміки. Наведені в табл. 5.4 срібні припої з титаном також використовують для паяння неметалів. Більш високу активність до керамік мають припої із цирконієм.

Таблиця 5.4. Хімічний склад і температури плавлення срібних припоїв

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – Cu)				Температура, °C	
	Ag	Cu	Zn	Інші	початку плавлення	повного розплавлення
ПСр72; ПСр72В*	71,5...72,5	решта	–	–	779	779
ПСр71	70,5...71,5	решта	–	0,8...1,2 P	654	795
ПСр5	49,5...50,5	решта	–	–	779	860
ПСр25	247...253	39,0...41,0	решта	–	745	775
ПСр 25Ф	27,5...28,5	70...71	–	5,0...5,5 P	650	710
ПСр45	44,5...45,5	29,5...26,5	решта	–	660	725
ПСр40	39...41	16,4...17,4	16,6...17,8	26,0...26,5 Cd; 0,1...0,5 Ni	595	605
ПСр65	64,5...65,5	19,5...20,5	решта	–	695	720
ПСр10	9,7...10,3	52...54	решта	–	815	850
ПСрЛНМ72	71,5...72,5	решта	–	0,15...0,25 Li; 0,7...1,3 Ni	780	789
ПСрМО 68-27-5	67,5...68,5	решта	–	4,5...5,5 Sn	655	765
ПСр37,5В	37...38	решта	5...6	7,7...8,7 Mn	725	810
ПСр21,5 (ВПр17)	20...23	решта	17...19	0,5...2,0 Mn; 16...18 Ni; 0,1...0,3 Si; ≤ 0,2 P; 0,5...2,0 Co; 0,5...1,0 Nb; ≤ 0,2 B	950	990
ПСрМПд52-28-20В*	51,5...52,5	решта	–	19,5...20,5 Pd	–	898
ПСрМПд68-27-5В*	67,5...68,5	–	–	4,5...5,5 Pd	–	810
ПСрМИн63В*	62,5...63,5	решта	–	9,5...10,5 In	685	715
ПСрМПдКБ 65-19-15В*	64,4...65,6	решта	–	14,5...15,5 Pd; 0,3...0,5 Co; 005...0,15 B	–	870

Продовж. табл. 5.4

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – Cu)				Температура, °C	
	Ag	Cu	Zn	Інші	початку плавлення	повного розплавлення
ПСрМПд 59-31-10В*	58,5...59,5	решта	–	9,5...10,5 Pd	–	853
Ag-Cu-Zn-Sn-Ni-Mn	52,0...56,5	20,0...22,5	15...16	2...6 Mn; 3 Sn; 1...4 Ni	618	720
Ag-Cu-Zn-Ni-Mn-Pd	52...56	20...22	15...16	2...6 Mn; ≤ 5 Pd; 1...4 Ni	–	–
Cu-Ag-Ti	45	45		10 Ti	–	–
Ag-Cu-Ti	68,8	26,7	–	4,5 Ti		–

* Припої вакуумного виплавлення для паяння металізованої кераміки.

Таблиця 5.5. Хімічний склад і температури деяких середньооплавких припоїв на основі титану

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – титан)					Температури, °C	
	Cu	Ni	Zr	Інші	початку плавлення	повного розплавлення	паяння
ВПр16	22...24	8,5...9,5	12,0...13,5	–	880	890	920...970
ВПр28	16,5	15,5	23		830	840	850...870
СТЕМЕТ 1202	22	12	12	1,5 Be; 0,8 V	750	850	850...950
ПрМТ45	49...51	–	–	1...3 Fe; 0,7...1,1 Si	960	970	980...990
ПрМТНЖК20-5-0,1-0,1	74,0...74,5	5	–	0,1 Si; 0,1 Fe; 20 Ti	885	950	–

Цирконій з температурою плавлення 1852 °С належить до високоактивних металів. Для його з'єднання найкращим захисним середовищем є вакуум з використанням припоїв, наведених у табл. 5.5. Більш високі температури плавлення мають припої систем Ni–Zr, Zr–Be, Ni–20Pd–10Si. Ці ж припої використовують для паяння гафнію, який плавиться при температурі 2222 °С.

До середньоплавких належать також **алюмінієві припої**. Алюміній з багатьма елементами утворює евтектики, але більшість з них є крихкими і непридатними для паяння алюмінію і його сплавів унаслідок як низької пластичності, так і корозійної стійкості. Найбільш широке застосування знайшли припої на основі евтектики в системі Al–Si з концентрацією кремнію 11,77 % і температурою плавлення 577 °С (евтектичний силумін). Застосовують також доевтектичні сплави цієї ж системи. Недоліком таких припоїв є висока температура плавлення, що близька до температури солідусу алюмінієвих сплавів. Майже таку ж температуру плавлення має припій П575А: 80 % Al–20 % Zn. Нижчу температуру плавлення (525 °С) має припій 34А: (67...62)Al–(27...29)Cu–6Si з температурою паяння 530...550 °С. Багатокомпонентний припій В62 з концентраціями, %: (52,5...50,5)Al–(24...26)Zn–20Cu–3,5Si–1,5Mn має температуру паяння 505...510 °С. Аналогічний склад і характеристики, але без марганцю, має припій В65.

Усі припої системи Al–Si–Cu придатні для паяння алюмінію і його сплавів АМц, АМг з високою температурою плавлення і не придатні для паяння дюралюмінію Д1, Д16 тощо, які не допускають нагрівання вище 505 °С. Для останніх застосовують припої, леговані цинком і германієм.

5.3. Готові високоплавкі припої на основі нікелю

Нікелеві припої широко застосовують для паяння хромонікелевих жароміцних сталей і сплавів, які працюють в умовах дії високих температур, напружень, а також агресивного середовища продуктів згорання палива, наприклад газових турбін. Авіаційні газові турбіни мають більш високі температури газу, ніж суднові чи стаціонарні, але суднові турбіни працюють в умовах високотемпературної сольової корозії (ВСК), що може призвести до руйнування з'єднань раніше механічних навантажень, що необхідно враховувати при розробці та виборі припоїв.

У багатьох випадках паяння є єдиним можливим способом з'єднання дисперсійно-твердіючих ливарних нікелевих сплавів та дисперснозміцнених композиційних матеріалів на нікелевій основі, що виготовляються методами порошкової металургії. Оскільки нікелеві сплави містять

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

більше десятка легуючих елементів, то готові припої для паяння зазвичай також є складнолегованими сплавами на нікелеві основі, які містять депресанти та елементи, що забезпечують необхідні міцність, жаростійкість, стійкість проти високотемпературної корозії та інші характеристики з'єднань в умовах експлуатації.

Двокомпонентні припої ефективно можуть застосовуватися при паянні з тиском, контактнореактивному, в окремих випадках дифузійному та композиційному паянні. Аналіз найбільш поширених готових жароміцних нікелевих припоїв показує, що як **депресанти** використовують **бор, кремній, марганець, паладій**, а останнім часом також **цирконій і гафній**. Діаграми стану двокомпонентних систем Ni–B, Ni–Si, Ni–Mn, Ni–Pd, Ni–Zr, Ni–Hf наведено в дод. Г.

Оскільки жаростійкість сплавів забезпечує хром, то практично до всіх припоїв вводяться хром, а також елементи, які зміцнюють твердий розчин на основі нікелю. Легування титаном і алюмінієм забезпечує дисперсійне зміцнення сплаву.

Велику кількість припоїв розроблено на основі систем Ni–Cr–Si, Ni–Cr–B, Ni–Cr–Si–B, Ni–Mn–Si, Ni–Mn–Cr–Si, Ni–Cr–Pd, Ni–Cr–Pd–Si. Найбільш відомі у світі нікелеві припої з використанням як депресантів **кремнію і бору** з евтектичними діаграмами стану. В системі Ni–Cr–Si зниження температури ліквідусу досягається за рахунок кремнію (рис. 5.5,*а*), а в системі Ni–Cr–B на температуру ліквідусу суттєво впливають як бор, так і хром (див. рис. 5.5,*б*) [4].

Додавання хрому в систему Ni–Si знижує температуру плавлення евтектики від 1152 °C в системі Ni–Si при вмісті хрому 12,1 % до 1077 °C, але евтектична концентрація кремнію змінюється мало. Це підтверджує також рис. 5.6, на якому подано фрагмент концентраційного трикутника системи Ni–Cr–Si.

З рис. 5.6 видно, що трикомпонентна евтектика існує при температурі нижче 1077 °C в дослідженому діапазоні концентрацій 0...40 % Cr, 0...14 % Si і решта – нікель. Трикомпонентна евтектика визначається точкою перетину ліній плавлення (жирні лінії на рис. 5.6), яка відповідає концентраціям 20,5 % Cr і 11,8 % Si. Лінії плавлення на рис. 5.6 є лініями перетину поверхонь плавлення трикомпонентної системи.

Поверхня первинної кристалізації твердого розчину нікелю неухильно знижується до температури трикомпонентної евтектики на 376 °C. При цьому вплив кремнію значно сильніший, ніж хрому, що утворює з нікелем тверді розчини.

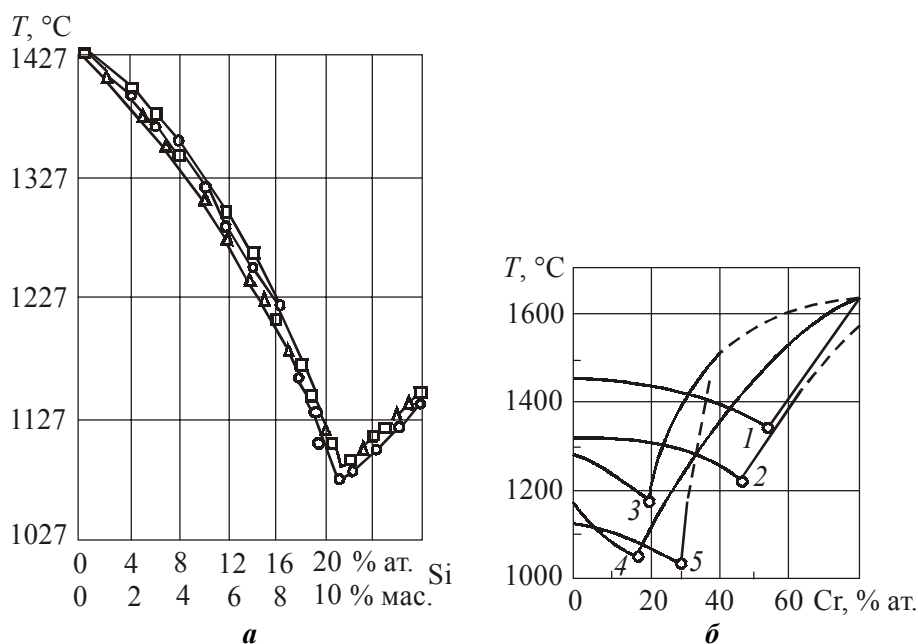


Рис. 5.5. Вплив концентрації кремнію на температуру ліквідусу в системі Ni–Cr–Si при різних концентраціях хрому (а) та зміна температури ліквідусу трикомпонентної системи Ni–Cr–B залежно від концентрації в ній хрому і бору (б):
 □ – 19; ○ – 20; △ – 21 % Cr; точки 1 – без бору; 2 – 7,5 % ат. (1,56 %) В; 3 – 9,5 % ат. (1,94 %) В; 4 – 19,5 % ат. (4,38 %) В; 5 – 35 % ат. (9,5 %) В

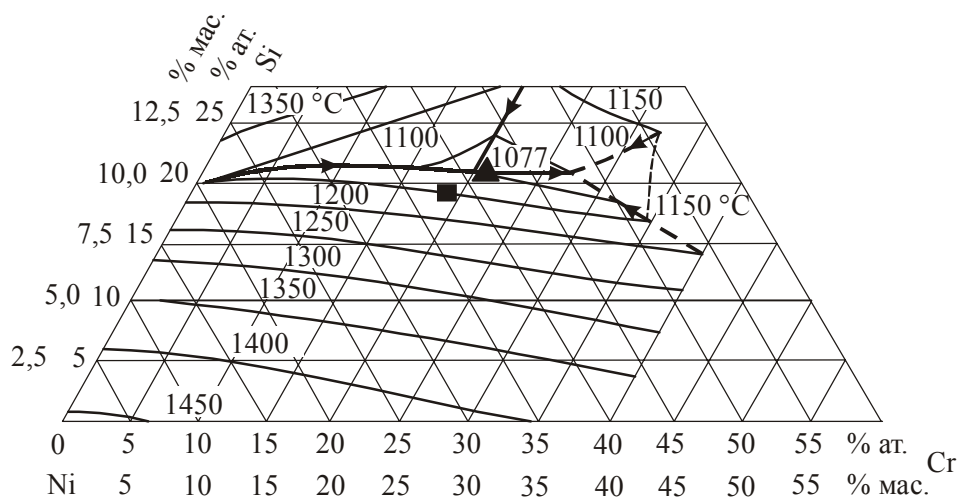


Рис. 5.6. Температури ліквідусу трикомпонентної системи Ni–Cr–Si:

■ – припій BNi5; ▲ – припій BNi21,5Cr11,6Si

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

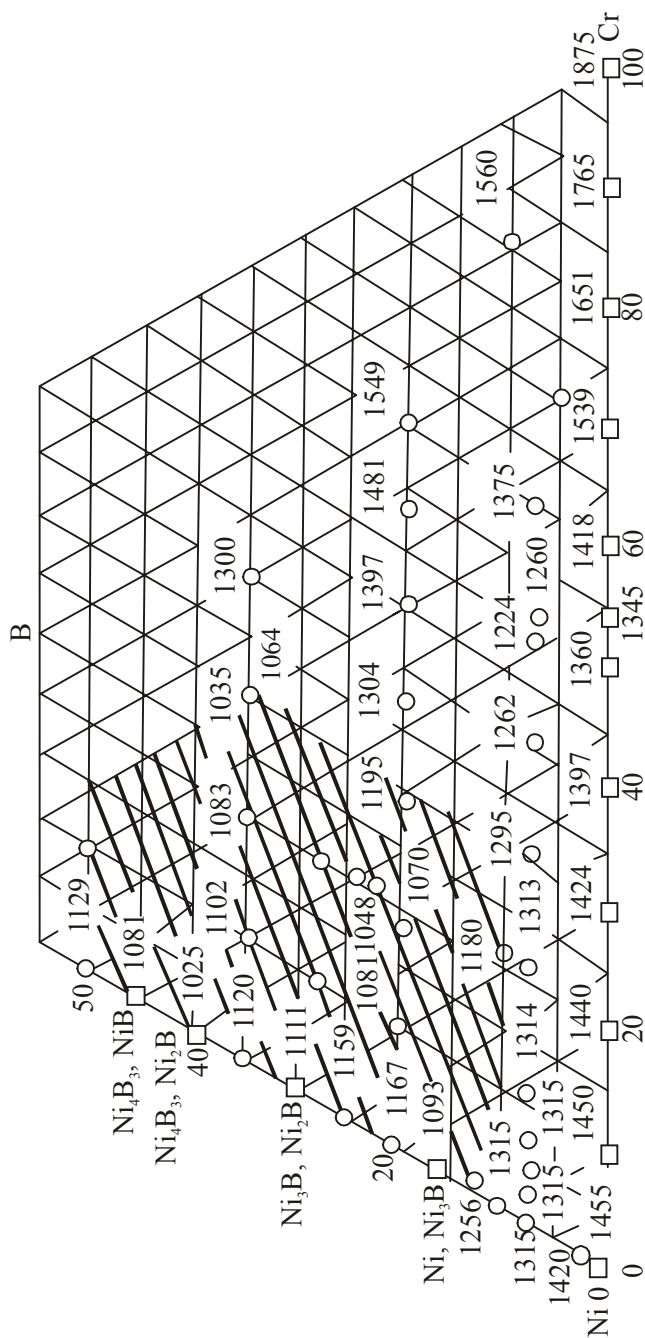
Незначна зміна концентрації кремнію в припої BNi21,5 призводить до утворення сплаву з температурою ліквідусу на 58 °C нижче, ніж у припої BNi5 (див. рис. 5.6). Склад цього сплаву близький до евтектичного з концентрацією 21,5 % Cr, 11,6 % Si, решта – нікель. Структура сплаву являє собою твердий розчин на основі нікелю із силіцидом Ni_3Si_2 та незначними включеннями трикомпонентної сполуки $\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$.

У системі Ni–Cr–B температури ліквідусу і концентрації елементів у точках 1–5 різко змінюються (див. рис. 4.22,б). У системі Ni–Cr (без бору) евтектика плавиться при температурі 1345 °C і концентрації хрому 54 % ат. (51 %) (див. діаграму стану Ni–Cr у дод. Г). Концентрація елементів, %, в точці 2 складає 46,5Cr і 1,56B; в точці 3 – 19,7Cr і 1,94B; в точці 4 – 19,5Cr і 4,38 B; в точці 5 – 39,1Cr і 9,5B, решта – нікель у всіх точках. Концентрація бору в точках 2–5 складає відповідно 7,5; 9,5; 19,5; 35,0 % ат. Слід відзначити, що сплав в точці 5 за концентрацією бору знаходиться за другою евтектикою системи Ni–B (див. дод. Г). Температури ліквідусу і бориди нікелю в трикомпонентній системі Ni–Cr–B, % ат., позначені на рис. 5.7 [4, 12].

У двокомпонентній системі Ni–B з концентрацією бору 17 % ат. (3,65 %) евтектика Ni– Ni_3B плавиться при температурі 1092 °C, але кристалізація фази Ni_3B може супроводжуватися утворенням метастабільної евтектики Ni– Ni_2B при температурі плавлення 986 °C і концентрації бору 20,5 % ат. (4,55 %), що суттєво знижує температуру плавлення. Метастабільний борид Ni_2B перетворюється в стійкий борид Ni_3B при температурі 900 °C. Метастабільна кристалізація спостерігається також у системах Ni–B–Si та Ni–Cr–B–Si. Додавання кремнію сприяє подальшому зниженню температури плавлення.

Оскільки розчинність кремнію в нікелі набагато більша, ніж бору (при 1000 °C кремнію розчиняється 14,6 % ат. (7,5 %), а бору – біля 0,1 % ат.), то в першу чергу утворюються бориди. У системі Ni–Cr–B існують бориди CrB_2 , CrB_4 , Cr_5B_3 , Cr_2B , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$, Cr_3NiB_6 . Розчинність бору в нікелі при додаванні хрому не збільшується.

Розчинність кремнію в нікелі, тобто концентрація утворення силіциду Ni_3Si , при додаванні бору зменшується. Найбільш низькі температури знаходяться в нікелевому куті концентраційного трикутника. Придатні для паяння сплави на рис. 5.7 заштриховані. Для припоїв рекомендуються сплави, які мають вміст хрому і бору 10...20 % ат. кожного. Для підвищення пластичності знижують концентрацію бору і додають 2...6 % ат. кремнію.



5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

При паянні припоями системи Ni–Cr–Si–B крихкі фази представляють, в основному, бориди хрому (CrB , Cr_2B , Cr_5B_3) і нікелю (Ni_3B). Кількість силіцидів є незначною. Трикомпонентні силіциди і бориди стабільні лише при високих концентраціях кремнію і бору та в промислових припоях відсутні. Найбільш відомі припої системи Ni–Cr–Si–B наведено в табл. 5.6.

Температура паяння припоями (див. табл. 5.6) вибирається на 20...80 °C вищою, ніж їх температура повного розплавлення залежно від конструкції, її підготовки та способу нагрівання. Найкращим захисним середовищем є вакуум (зазвичай використовують вакуум до 10^{-2} Па). Верхня границя рекомендованих інтервалів температур паяння не нижча 1100 °C навіть для припоїв з найнижчими температурами повного розплавлення. Наприклад, для припоїв ВПр11, ВПр11-40Н рекомендуються температури паяння 1050...1120; BNi1 – 1065...1105; BNi2 – 1010...1170 °C. Спаяні цими припоями з'єднання працюють при температурах до 800 °C. Припої ВПр24, ВПр27, ВПр44, ВПр47, які леговані Nb, Mo, Al, W, Co та іншими елементами, мають значно вищі температури паяння.

Припій ВПр24 з температурою паяння 1200...1220 °C застосовують для паяння жароміцних нікелевих сплавів типу ЖС6, що працюють при температурах до 1100 °C, ВПр36 з температурою паяння 1260...1270 °C – для сплавів типу ЖС26, що працюють до 1150 °C, припій ВПр44 з температурою паяння 1270...1290 °C – для сплавів типу ЖС32.

Припої на основі евтектичних систем активно взаємодіють з конструкційними металами та розчиняють їх.

Менш агресивними є припої на основі систем з твердими розчинами. Такі розчини з нікелем утворюють **марганець і паладій** (див. діаграми стану Ni–Mn і Ni–Pd у дод. Г). У системі Ni–Mn мінімальна температура плавлення дорівнює 1018 °C при концентрації нікелю 39,5 %. Марганець у системі з нікелем є ефективним депресантом, але при значних концентраціях він має високий тиск насиченої пари, що призводить до його інтенсивного випаровування, особливо у вакуумі. Тому для паяння у вакуумі зменшують концентрацію марганцю, компенсуючи його іншими депресантами, зокрема кремнієм, чи використовують паяння в інертному газі або в парах марганцю. Температури ліквідусу системи Ni–Cr–Mn–Si з різним вмістом елементів показано на рис. 5.8 і 5.9 [16].

Таблиця 5.6. Хімічний склад і температури плавлення деяких припоїв систем Ni-Cr-Si, Ni-Cr-B та Ni-Cr-Si-B

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – Ni)				Температура, °C	
	Cr	Si	B	Інші	початку плавлення	повного розплавлення
ВПр11	14...16	4..5	2,0...3,0	0,5...0,6 C; 3...5 Fe	980	1020
ВПр11-40Н	–	1,8...2,2	1,2...1,6	0,4(Ni–2Si–1,4B) + 0,6(ВПр11)	908	1020
НС12	–	12,1	–	–	1152	1152
НС12А	16	11,5...12,0	–	–	1152	1170
ВПр24	6...7	1,9...2,2	0,2...0,3	8,5...9,5 Co; 10...11 Nb; 0,10...0,13 C; 8,5...9,5 W; 1,6...2,0 Mo; 4,0...5,0 Al; 1,8...2,1 Ti	1150	1190
ВПр27*	7,5...9,5	0,3	2,4...3,1	8,5...10,0 Co; 7...10 W; 0,9...2,1 Nb; 1,4...2,2 Mo; 1,35...2,10 Al	1030	1080
ВПр36	+	–	+	W, Co	1190	1245
ВПр42	7,5...8,5	5,5...6,5	1,2...1,4	12...15 Co; 4,5...5,0 W; 1,2...1,5 Mo; 1,1...1,8 Nb; 1,0...2,8 Al; ≤ 0,7 Ti	1050	1070
ВПр44	+	–	+	Co	1220	1260
ВПр50	+	+	+	Al	1080	1100
СТЕМЕТ 1301*	7	4,6	3,1	3 Fe	980	1010
СТЕМЕТ 1311*	–	4,0	4,0	16 Co; 5 Fe; 0,4 C	980	1015
BNi1	13...15	4,0...5,0	2,75...3,5	0,6...0,9 C; 4,0...5,0 Fe	977	1077
BNi2	6...8	4,0...5,0	2,75...3,5	2,5...3,5 Fe	971	999
BNi3	–	4,0...5,0	2,75...3,5	0,5 Fe	982	1038
BNi4	–	3,0...4,0	1,5...2,2	1,5 Fe	982	1066
BNi5	18,5...19,5	10,0...10,5	–	–	1080	1135
BNi8	–	6,0...8,0	–	21,5...24,5 Mn; 4,0...5,0 Cu	1152	1170

* Припої аморфні (стрічка).

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Температура ліквідусу сплавів при зміні концентрації хрому 4...8 % залежить лише від марганцю і кремнію. Вплив кремнію значно сильніший, ніж марганцю, що цілком узгоджується з характером поверхонь ліквідусу.

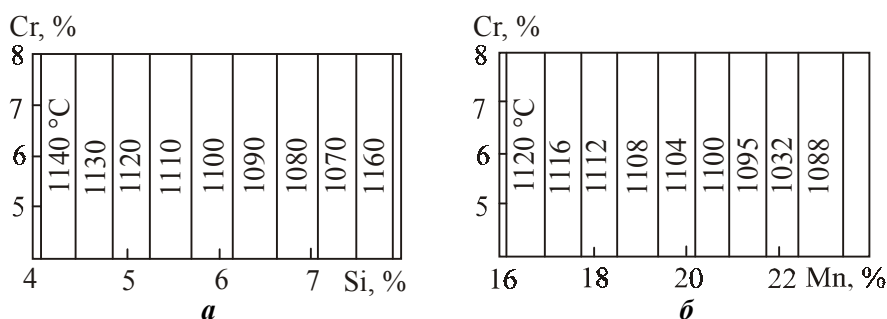


Рис. 5.8. Температури ліквідусу сплавів системи Ni–Cr–Mn–Si при зміні концентрацій елементів, %:

a – кремнію і хрому (20 % Mn);

б – марганцю і хрому (6 % Si);

в – марганцю і кремнію (6 % Cr)

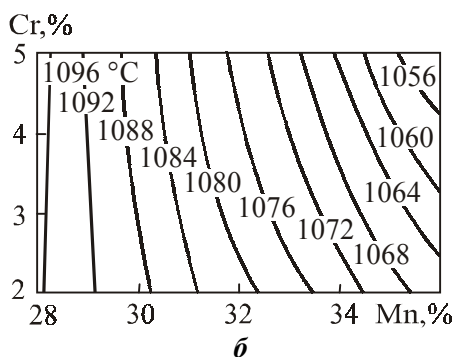
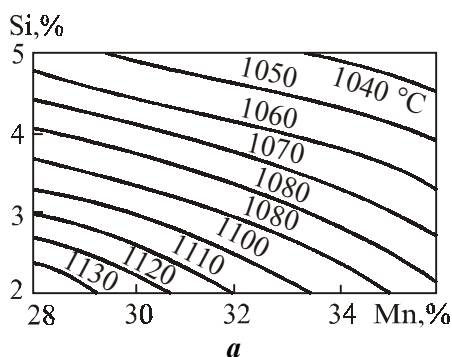
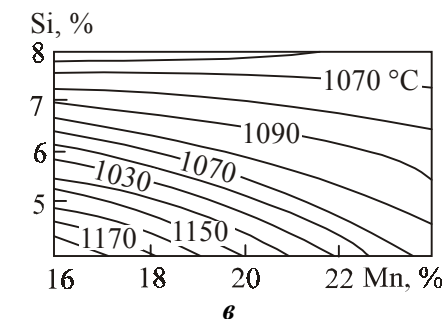


Рис. 5.9. Температури ліквідусу сплавів системи Ni–Cr–Mn–Si при зміні концентрацій елементів, %:

a – марганцю і кремнію (3,5 % Cr); *б* – марганцю і хрому (3,5 % Si)

При зміні концентрацій хрому і кремнію (4...8 % кожного), марганцю (18...24 %) поверхня ліквідусу описується рівнянням регресії

$$T_L = 1699,3 - 22,81\text{Mn} - 82,38\text{Si} = 2,97\text{Si Mn}.$$

При високих концентраціях марганцю (28...36 %), хрому і кремнію (2...5 % кожного) поверхня ліквідусу системи Ni–Cr–Mn–Si описується рівнянням

$$T_L = 1472,7 - 7,2\text{Mn} - 86,9\text{Si} = 1,5 \text{ Mn Si} - 0,6\text{Mn Cr} + 5,0\text{Si}.$$

Як видно з рис. 5.8 і 5.9, при високих концентраціях марганцю вплив хрому на температуру ліквідусу системи залишається незначний.

Легування системи Ni–(2...5)Cr–(2...5)Si марганцем зі зниженим (16...24 %) або високим (28...36 %) вмістом дозволяє регулювати у значному інтервалі температуру ліквідусу припоїв.

На основі системи Ni–Cr–Mn–Si розроблено промисловий припій ПР-Н58, а з додатковим легуванням залізом – припій ПНС-6, структура і фазовий склад яких у виливках подібні (табл. 5.7).

Температура паяння припоями залежить від температури їх повного розплавлення і знаходиться в інтервалах 1210...1240 °С для ПЖК-35, 1170...1180 – для ВПр7, 1180...1200 для ВПр10, 1220...1230 – для ПАН1, 1100...1120 °С – для ПР-Н58.

Припій ВПр10 містить по 0,01...0,25 % літію, натрію і калію кожного, що забезпечує йому самофлюсівні властивості. Цей припій призначено для паяння у вакуумі або відновлювальній атмосфері високолегованих хромонікелевих сталей та жароміцних нікелевих сплавів. Він має високу жаростійкість і жароміцність.

Широкий діапазон температур плавлення і паяння мають **паладієві припої**. Паладій ($T_{\text{пл}} = 1552$ °С) утворює необмежені тверді розчини з металами першої (мідь, срібло, золото) і восьмої (нікель, кобальт, залізо) груп та обмежені тверді розчини у відносно широкій області концентрацій з металами п'ятої і шостої (ніобій, тантал, молібден, вольфрам) груп періодичної системи, що дозволяє паладієвим припоям успішно конкурувати з нікелевими при паянні жароміцних нікелевих сплавів, з мідно-срібними – при паянні вакуумних приладів, а також тугоплавких металів. Срібні середньоплавкі припої з паладієм було розглянуто в табл. 5.4.

У системі Ni–Pd мінімальна температура плавлення дорівнює 1237 °С при концентрації паладію 60 % (див. дод. Г). Використання паладію як основи або легуючого елемента дозволяє отримати припої з температурою ліквідусу від 810 °С до температури плавлення паладію 1552 °С. Тверді розчини Pd–Ni, леговані хромом, мають високу жаростійкість з температурою паяння 1250 °С. Такий припій добре змочує поверхні металів і сплавів та неохильний до хімічної ерозії і проникнення по границях зерен. Легування паладієвих сплавів кремнієм дозволяє

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

знизити температуру плавлення припоїв, але при вмісті кремнію 4 % і більше різко зростає розчинення основного металу. Найбільш досконало досліджено трикомпонентну діаграму стану Pd–Cu–Ag. Припої на її основі розглянуто в табл. 5.4. Хімічний склад і температури плавлення деяких високоплавких паладієвих припоїв наведено в табл. 5.8.

Паладієві припої з титаном застосовують для паяння графіту та графіту з тугоплавкими металами для роботи в умовах нейтронного опромінення в ядерних реакторах. Для паяння жароміцних нікелевих сплавів розроблено паладієвий припій ПЖК-1000, який було призначено для широкого застосування при виготовленні відповідальних вузлів у різних галузях промисловості, у тому числі в умовах дії високих температур і агресивних середовищ.

Перспективними нікелевими припоями є припої, в яких як депресанти використовуються цирконій і гафній.

Діаграми стану систем Ni–Zr і Ni–Hf наведено в дод. Г. У системі Ni–Zr зі сторони нікелю існує евтектика з температурою плавлення 1170 °С при концентрації цирконію 8,8 % ат. (13 %). У системі Ni–Hf існує аналогічна евтектика з температурою плавлення 1190 °С при концентрації гафнію 9,88 % ат. (25 %).

Припої на основі систем Ni–Zr і Ni–Hf було досліджено в кінці ХХ століття в Українському державному морському технічному університеті (нині НУК), ІЕЗ ім. Є.О. Патона і ІМФ ім. Г.В. Курдюмова, Пекінському інституті авіаційних матеріалів (BIAM), Навчально-дослідному інституті матеріалознавства технічного університету (RWTH) в м. Аахен (Германія).

Найбільш глибокі дослідження припійних систем із цирконієм і гафнієм виконано українськими вченими. На основі побудованих діаграм плавкості і діаграм стану систем Ni–Cr–Zr, Ni–Cr–Hf, Ni–Cr–Hf–Zr, Ni_{лег}–Hf; Ni_{лег}–Hf–Zr розроблено припої, які дозволяють при температурі паяння 1210...1250 °С отримувати спаяні з'єднання ливарних жароміцних нікелевих сплавів з характеристиками жаростійкості, стійкості проти ВСК та міцності, близькими до характеристик основного металу.

Для розглянутих систем побудовано проекції евтектичних ліній на концентраційний трикутник, ізотермічні і політермічні розрізи діаграм. Наприклад, на рис. 5.10 показано політермічний розріз діаграми Ni_{лег}–Hf при вмісті хрому 15 % ат. Цифри біля елементів показують їх концентрацію: Cr₁₅Ni₈₅. Зниженню температури плавлення припоїв з гафнієм сприяє часткова заміна гафнію цирконієм. Інтерметаліди нікелю із цирконієм і гафнієм утворюють необмежені тверді розчини.

Таблиця 5.7. Хімічний склад і температури плавлення деяких нікелевих припоїв з марганцем та іншими елементами

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – нікель)					Температура, °С	
	Cr	Mn	Si	Інші	початку плавлення	повного розплавлення	
ПЖК-35	17...20	34...37	–	≤ 10 Co; 0,1 В	1130	1170	
Г40НХ	8...10	39...42	–	6...8 Fe; 0,10...0,25 В	–	–	
ВІр7	–	32...35	0,8...1,2	9,7...11,2 Co; 1,7...2,7 Nb; 0,07...0,20 В	1100	1120	
ВІр8	–	32...35	0,6...1,0	10,0...11,5 Co; 6,0...9,5 W; 2...3 Nb	1130	1180	
ВІр10	19...21	10...12	4,5...5,5	9,7...11,0 Co; 1,7...2,7 Nb; 0,07...0,20 В	1130	1160	
ПАН1	14...16	7...9	4,5...5,0	7...9 Мо	1180	1210	
ПР-Н58	4	34	4	–	1005	1065	
ПР-Н58Р	4	34	4	≤ 0,3 В	900	1010	
ПНС-6	3	30	6	7 Fe	1100	1150	
ПАН-16	14...16	7...9	4,5...5,0	–	1180	1210	
Г-40	–	39...42	–	–	1018	1018	
ВNi8	–	21,5...24,5	6...8	4,0...5,0 Cu	1152	1170	

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Таблиця 5.8. Хімічний склад і температури плавлення деяких паладієвих припоїв

Марка припою	Хімічний склад, % (решта – паладій)				Температура, °C	
	Ni	Cr	Ag	Інші	початку плавлення	повного розплавлення
ПЖК-1000	33	19	–	0,2 Si	1237	1250 – паяння
Pd–Ni	40	–	–	–	1237	1250 – паяння
Ni–Cr–Cu–Pd	60	15		15 Cu	–	1313
Ni–Pd–Cr–Si	59	59	–	2 Si	–	1262
	60	15	–	1 Si	–	1293
Ni–Pd–Cr–Ge	58	15	–	4 Ge	–	1283
Pd–Ni–Cr–Ge	33	19	–	1 Ge	1212	1230

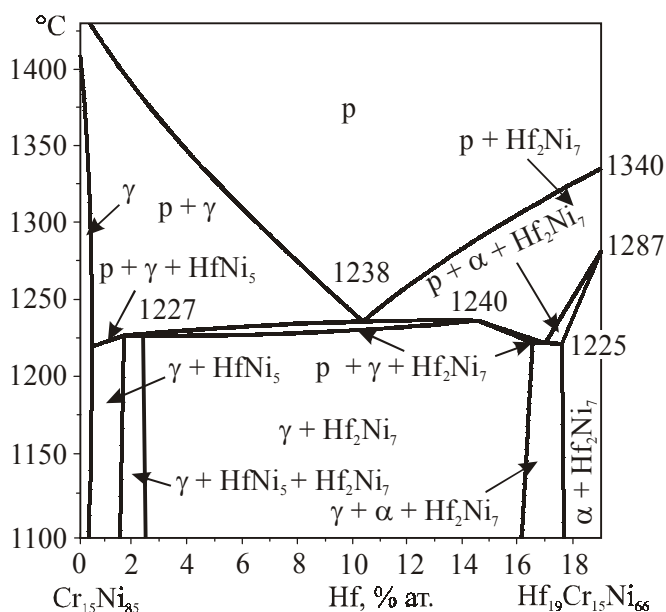


Рис. 5.10. Політермічний розріз діаграми стану системи Ni_{лег}–Hf з концентрацією хрому 15 % ат.

Слід відзначити, що цирконій і гафній вводяться в деякі жароміцні сплави нікелю для підвищення їх жаростійкості і міцності при температурах експлуатації. З використанням цих припоїв розроблено також композиційні припої з наповнювачем з основного металу, який отримують методом відцентрового розпилення.

Виправлення дефектів виливків припоями із цирконієм і гафнієм порівняно з бездефектними не впливає на характер руйнування лопа-

ток при випробуваннях на термічну утому в умовах високотемпературної сольової корозії. Не виявлено механічних та корозійних руйнувань металу по композиціях, у зоні взаємодії з основним металом та жаростійкими і теплозахисними покриттями.

Припої з вмістом 6...8 % Cr показали високі технологічні властивості також при паянні з тиском. За показниками довговічності оптимальними є параметри режиму: температура паяння 1210...1230 °C, тиск 8...12 МПа, час паяння 6...8 хв.

У зв'язку з високою спорідненістю цирконію і гафнію до кисню, паяння доцільно проводити у вакуумі не нижче 10^{-4} Па. При паянні у вакуумі 10^{-2} Па необхідно ретельно контролювати величину натікання або застосовувати активацію залишкової атмосфери.

5.4. Інші високоплавкі і тугоплавкі припої

Інші високоплавкі і тугоплавкі припої розроблено на основі титану, цирконію, хрому, ніобію та ванадію для паяння тугоплавких металів і сплавів. При цьому використовують чисті метали, двокомпонентні та багатокомпонентні сплави. Їх температури плавлення і паяння знаходяться в границях як високоплавких, так і тугоплавких припоїв (більше 1850 °C).

Для паяння тугоплавких металів розроблено титанові припої із цирконієм, ванадієм, нікелем, хромом. Наприклад, для паяння ніобію і його сплавів використовують припої, %: Ti-33Cr (температура паяння 1500 °C); Ti-30V (1650...1670 °C); Ti-50Zr (1670 °C); Ti-(30...38)Zr-(26...30)V-(18...22)Ta (1710) і Ti-50Zr (1670); Ti-30Cr-19V (1500). Паяння ніобієвих сплавів виконують також припоями на основі цирконію, зокрема: Zr-30V (1350); Zr-30V-10Ta (1400); Zr-24V-16Ti-10Ta (ВПр20, 1500). Титан з ніобієм утворює необмежені тверді розчини з монотонним зростанням температури солідусу від температури плавлення титану (1668 °C) до температури плавлення ніобію (2415 °C). Цирконій ($T_{пл} = 1852$ °C) з ніобієм та титаном також утворюють необмежені тверді розчини, але з наявністю мінімальної температури плавлення 1467 °C у системі Zr-Nb і 1340 °C в системі Ti-Zr, що дозволяє знижувати температуру паяння.

Для паяння хрому та його сплавів використовують припої на основі заліза і титану, які утворюють з хромом необмежені тверді розчини з мінімальною температурою плавлення 1508 °C в системі, %, Fe-22Cr і 1390 °C в системі Ti-45Cr, а також припої систем Ni-Pd та Ni-Cr-Mn.

5. ГОТОВІ ПРИПОЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Молібден з температурою плавлення 2610°C та його сплави успішно з'єднують припоями на основі срібла, міді, нікелю, але вони не забезпечують експлуатаційних якостей з'єднань.

Для капілярного паяння застосовують припої на основі ванадію з температурою плавлення 1900°C ($\text{V}-25\text{Cr}$, $\text{V}-35\text{Ti}$, $\text{V}-35\text{Nb}$, $\text{V}-50\text{Mo}$), хрому ($\text{Cr}-25\text{V}$), титану ($\text{Ti}-30\text{V}$, $\text{Ti}-65\text{V}$), а також багатокомпонентні припої систем $\text{Ta}-\text{V}-\text{Nb}$, $\text{Ta}-\text{V}-\text{Ti}$. Можна використовувати також чисті ванадій ($T_{\text{пл}} = 1900^{\circ}\text{C}$) і хром ($T_{\text{пл}} = 1875^{\circ}\text{C}$). Ванадій і хром з молібденом утворюють необмежені тверді розчини з підвищенням температури ліквідусу від 1900 до 2610°C в системі $\text{V}-\text{Mo}$ і з наявністю мінімальної температури ліквідусу 1860°C в системі $\text{Cr}-\text{Mo}$ при 20% Mo . Температури паяння тугоплавкими припоями знаходяться в інтервалі $1600\ldots 2255^{\circ}\text{C}$.

Для паяння вольфраму можна застосовувати ті ж припої, які використовують для молібдену. Вони утворюють необмежені тверді розчини з монотонним підвищенням температури від температури плавлення молібдену 2610°C до температури плавлення вольфраму 3410°C . Для більш високих температур експлуатації з'єднань (до 1400°C) існують припої $\text{Ti}-65\text{V}$, $\text{V}-50\text{Mo}$, $\text{Nb}-20\text{Ti}$, $\%$. Наприклад, припій $\text{Nb}-20\text{Ti}$ має температуру початку плавлення 2205°C , повного розплавлення 2260°C , температуру паяння $2285\ldots 2400^{\circ}\text{C}$. Робочу температуру спаюного з'єднання вольфрамових сплавів вище 2000°C забезпечує припій $\text{Nb}-(10\ldots 50)\text{Hf}-(5\ldots 15)\text{W}-(3\ldots 5)\text{Mo}-(0\ldots 5)\text{V}$, Cr , Ti . При робочій температурі до 2500°C використовують припої системи вольфрам–осмій $\text{W}-\text{Os}$, $\text{Mo}-\text{Os}$, $\text{W}-\text{Mo}-\text{Re}$. Температури плавлення осмію і ренію відповідно дорівнюють 2700 і 3180°C .

Для паяння танталу ($T_{\text{пл}} = 2996^{\circ}\text{C}$) використовують титан, ванадій, ніобій і молібден, які утворюють з танталом необмежені тверді розчини, наприклад припій $\text{Ti}-15\text{Mo}$ має температуру паяння 1850°C . Для капілярного паяння застосовують також припої $\text{Ta}-40\text{Hf}$ ($T_{\text{п}} = 2200^{\circ}\text{C}$), $\text{Hf}-19\text{Ta}-2,5\text{Mo}$ тощо. При виборі припоїв та режимів паяння необхідно враховувати, що тривала витримка вище температури рекристалізації призводить до окрихчування.

Контрольні питання і завдання

1. Низькотемпературні припої та їх застосування.
2. Готові середньоплавкі мідно-цинкові та мідно-фосфористі припої.
3. Середньоплавкі мідно-марганцево-нікелеві та срібні припої.
4. Багатокомпонентні середньоплавкі припої.

5. Середньоплавкі припої на основі титану.
 6. Середньоплавкі алюмінієві припої.
 7. Яке використання двокомпонентних діаграм стану нікель–депресант у високоплавких нікелевих припоях?
 8. Нікелеві припої систем Ni–Cr–Si, Ni–Cr–B.
 9. Нікелеві припої системи Ni–Cr–Si–B.
 10. Нікелеві припої з марганцем, паладієм та іншими елементами.
 11. Багатокомпонентні нікелеві припої.
 12. Нікелеві припої з використанням як депресантів цирконію і гафнію.
 13. Високоплавкі і тугоплавкі припої для паяння титану, цирконію, гафнію, ванадію, хрому і їх сплавів.
 14. Високоплавкі і тугоплавкі припої для паяння ніобію та його сплавів.
 15. Високоплавкі і тугоплавкі припої для паяння молібдену, вольфраму, танталу та їх сплавів.
-

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

6.1. Типи спаяних з'єднань

Спаяні з'єднання і конструкції повинні мати необхідну міцність, корозійну стійкість, герметичність, електро- і теплопровідність та інші властивості, які залежать від багатьох факторів, зокрема від властивостей основного металу, припою, конструктивних особливостей з'єднання, деталей, вузла чи конструкції та умов їх експлуатації.

Залежно від форми та призначення вузлів використовуються різні типи спаяних з'єднань: стикові (з прямим, косим, східчастим, гребінчастим стиками) (рис. 6.1), напусткові (плоскі, телескопічні, з трубними дошками, фланцями) (рис. 6.2–6.4), дотичні (рис. 6.5).

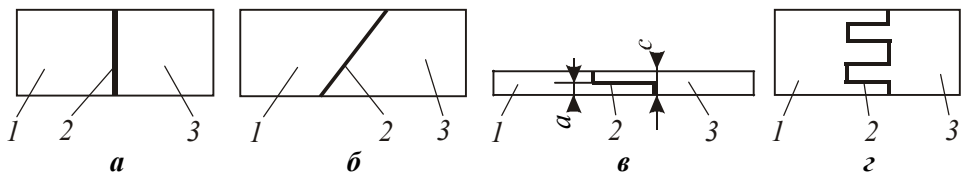


Рис. 6.1. Стикові з'єднання припоєм 2 плоских деталей 1 і 3 з прямим (а), косим (б), східчастим (в) і гребінчастим (г) стиками

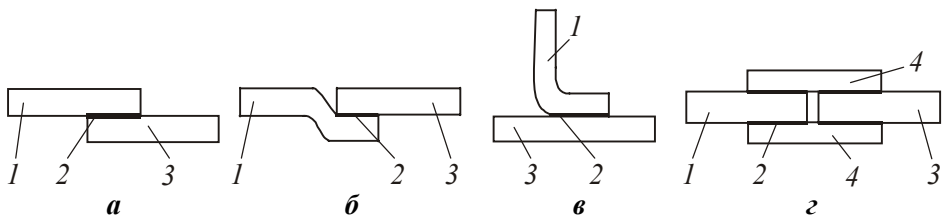


Рис. 6.2. Напусткові з'єднання, виконані припоєм 2 плоских (а) і гнутих (б, в) деталей 1 і 3 без накладок (а, б, в) і з накладками 4 (г)

Стикові з'єднання (див. рис. 6.1) можуть використовуватися для деталей практично будь-якої форми: бруса, циліндра, втулки як однакового, так і різного перерізу. Основний недолік простих з'єднань з прямими стиками – труднощі, а найчастіше і неможливість одержання з'єднання, рівномірного з'єднуваним деталям. Кращим у цьому плані є з'єднання з косим, східчастим і гребінчастим стиками.

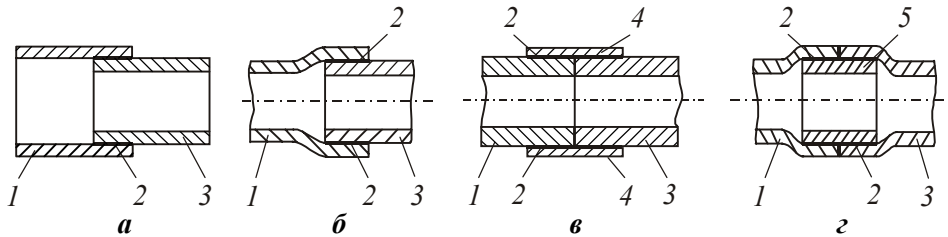


Рис. 6.3. Напусткові телескопічні з'єднання, виконані припоєм 2 трубчатих деталей 1 і 3 різних (а) і однакових діаметрів без накладок (б), з накладками 4 (в) і з підкладками 5 (г)

Рис. 6.4. Напусткові з'єднання, виконані припоєм 2 трубчатих деталей 1 з фланцями 3 (а) і трубними дошками 3 (б)

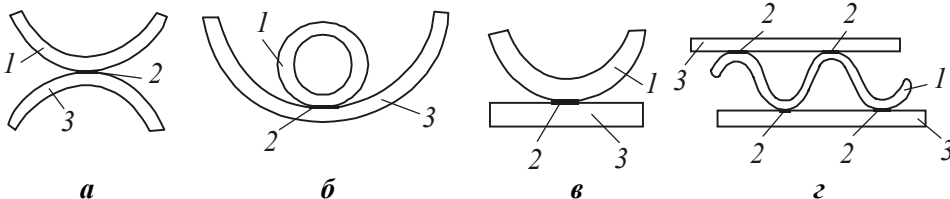
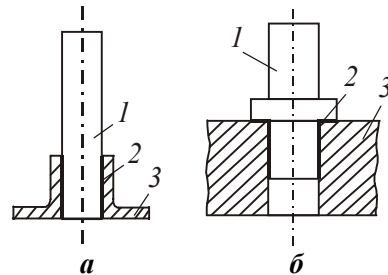


Рис. 6.5. Дотичні з'єднання, виконані припоєм 2 гнутих деталей 1 з гнутими 3 однакових (а) і різних (б) діаметрів, а також з плоскими деталями 3 (в, г)

6.2. Міцність спаяних з'єднань

В інженерних розрахунках міцність стикових з'єднань визначається з умови міцності на розтяг, що ґрунтується на гіпотезі рівномірного розподілу напружень по всій площі стику:

$$\sigma = \frac{P}{F} \leq [\sigma'],$$

де σ – середні нормальні напруження в спаяному шві, МПа або Н/мм²; P – нормальне навантаження на шов, МН або Н; F – площа поперечного перерізу елемента в зоні шва, м² або мм²; $[\sigma]$ – нормальні допустимі напруження у спаяному шві (припої) на розтяг, МПа або Н/мм².

Міцність напусткового спаяного з'єднання (див. рис. 6.2–6.4) перевіряється на зріз умовою, заснованою на тій же гіпотезі:

$$\tau = \frac{P}{F} \leq [\tau'],$$

де τ – середні дотичні напруження у шві, МПа або Н/мм²; $[\tau]$ – допустимі дотичні напруження в припої, МПа або Н/мм²; F – площа напустку, що передає зусилля P , м² або мм².

Для забезпечення рівномірності спаяного напусткового з'єднання і з'єднуваних елементів (рис. 6.6) необхідно виконати умову

$$[\sigma]F_{\min} = [\tau']bl, \quad (6.1)$$

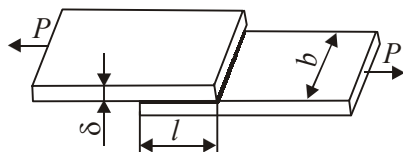


Рис. 6.6. Схема навантаження спаяного напусткового з'єднання

де $[\sigma]$ – нормальні допустимі напруження в основному металі, МПа або Н/мм²; $F_{\min}$ – мінімальна площа поперечного перерізу пластин, м² або мм²; b – ширина спаяного з'єднання, м або мм; l – величина напустку, м або мм.

З урахуванням (6.1) можна визначити величину напустку для забезпечення рівномірності спаяного з'єднання та елементів, що з'єднуються:

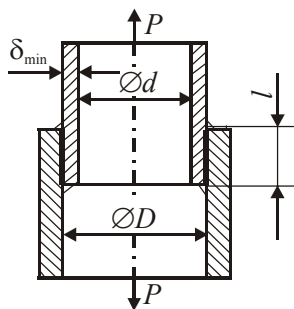


Рис. 6.7. Схема навантаження телескопічного спаяного з'єднання

$$l = \frac{F_{\min} [\sigma]}{b [\tau']}. \quad (6.2)$$

Для телескопічного з'єднання (рис. 6.7) довжина напустку, що забезпечує рівномірність спаяного з'єднання та з'єднуваних елементів визначається рівнянням

$$l = \frac{F_{\min} [\sigma]}{\pi D [\tau']}, \quad (6.2)$$

де $F_{\min} = \pi(d + \delta_{\min})\delta_{\min} \approx \pi d \delta_{\min}$.

Підставивши $F_{\min}$ в рівняння (6.2), одержимо

$$l = \frac{d\delta_{\min}[\sigma]}{D[\tau']}$$

або, якщо d і D мало відрізняються між собою, $l \approx \frac{\delta_{\min}[\sigma]}{[\tau']}$.

Як показала практика, величина напустку коливається в межах від 2 до 5 товщин більш тонкої з деталей, що з'єднуються. При паянні високоміцними припоями (срібними, мідними, нікелевими тощо) напусток не перевищує 2–3 товщин. При паянні припоями низької міцності, наприклад низькотемпературними, величина напустку досягає 5 товщин найбільш тонкої з деталей.

Наведені вище рівняння ґрунтуються на гіпотезі, що як нормальні, так і дотичні напруження розподілені в припої рівномірно. Дійсний розподіл дотичних напружень τ у напрямку дії сил у напустковому з'єднанні в пружній стадії його роботи відрізняється помітною нерівномірністю, концентрацією напружень у крайніх точках (рис. 6.8).

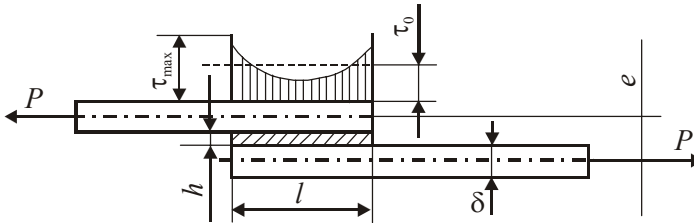


Рис. 6.8. Розподіл дотичних напружень у напустковому з'єднанні під дією сили P при пружному деформуванні

Для визначення величини коефіцієнта концентрації напружень k_T у такому з'єднанні запропоноване рівняння

$$k_T = \frac{\tau_{\max}}{\tau_0} = \frac{\alpha l}{2} \left(\frac{1 + \operatorname{ch}(\alpha l)}{\operatorname{sh}(\alpha l)} \right),$$

$$\text{де } \alpha = \sqrt{\frac{2Gb}{EFh}}, \quad \tau_0 = \frac{P}{F}.$$

Після підстановки $F = bl$ і перетворень одержимо

$$k_T = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{1 + \operatorname{ch}\alpha}{\operatorname{sh}\alpha} \right),$$

де $\alpha = \sqrt{\frac{2Gl}{Eh}}$ – безрозмірний критерій; G – модуль пружності металу шва при зсуві, МПа; E – модуль пружності основного металу при розтягу, МПа; h – товщина прошарку припою, мм; l – довжина напустку, мм.

З огляду на те, що $G = \frac{E}{2(1+\mu)}$, і приймаючи $\mu = 0,3$, для безроз-

мірного критерію одержимо спрощене рівняння $\alpha = 0,88 \sqrt{\frac{E_{\text{пр}} l}{E_{\text{о.м}} h}}$, де $E_{\text{пр}}$,

$E_{\text{о.м}}$ – модулі пружності припою та основного металу відповідно.

Аналіз формули показує, що коефіцієнт концентрації напружень росте при збільшенні відношення довжини напустку l до товщини h прошарку припою і спадає при зменшенні відношення жорсткості припою до жорсткості основного металу.

При досягненні рівня границі плинності в області максимальних напружень з'являються місцеві пластичні деформації. При подальшому збільшенні навантаження пластичні деформації ростуть практично без збільшення напружень (метал тече), піки напружень згладжуються, тому що в менш навантажених зонах металу напруження продовжують зростати. Фактичний коефіцієнт концентрації напружень стає меншим від теоретичного і поступово наближається до 1, а коефіцієнт концентрації деформацій росте за рахунок пластичних деформацій, досягаючи значення k_T^2 , тому що добуток коефіцієнтів концентрації напружень і деформацій залишається постійним (правило Нойбера).

При достатньому запасі пластичності металу припою, якщо цей запас пластичності може реалізуватися в умовах навантажування (напружений стан є близьким до лінійного, навантажування – статичним, температура – близькою до нормальної), епюра напружень повністю згладжується задовго до початку руйнування. При цьому максимальні пластичні деформації зазвичай не перевищують декількох відсотків.

При граничному навантаженому стані, коли напруження по всій площі з'єднання досягають границі плинності, розподіл їх практично не відрізняється від розрахункового. Тому несуча здатність, що знайдена без урахування концентрації напружень, не змінюється при її наявності, тобто у випадку статичного навантажування вузлів з досить пластичного металу (як основного, так і припою) концентрація напружень практично не впливає на їх працездатність.

Якщо пластичність мала або не може реалізуватися повною мірою (об'ємний напружений стан, динамічне навантажування, знижені температури), то руйнування зароджується і розвивається крихко, без помітних пластичних деформацій. При цьому концентрація напружень може суттєво знизити несучу здатність вузла.

При прикладенні до напусткового з'єднання сили розтягу P внаслідок наявності ексцентриситету $e = (h + \delta)$ виникає згинальний момент $M = Pe$ (див. рис. 6.8). Тому елементи з'єднання при розтягу згинаються, як показано на рис. 6.9.

Напруження, що викликаються вигином, визначають за спрощеною формулою:

$$\sigma_M = \frac{3\sigma_0}{1 + \frac{l}{\delta} \sqrt{\frac{3\sigma_0}{E}}}, \quad (6.3)$$

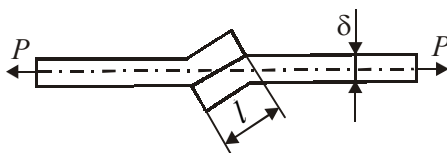
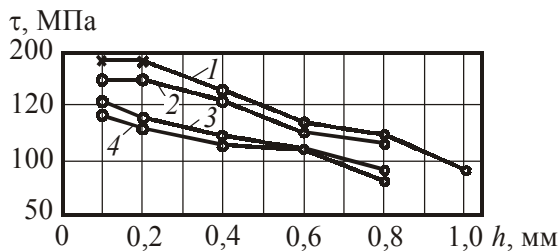


Рис. 6.9. Деформація паяного напусткового з'єднання під дією згинального моменту

де σ_0 – напруження в елементах під дією сили розтягу P , МПа.

З формули (6.3) видно, що величина напружень σ_M , викликаних вигином, збільшується при зменшенні відношення довжини напустку l до товщини елементів. Однак ця формула не враховує товщину прошарку припою, що збільшує ексцентриситет і, відповідно, згинальний момент та напруження, які обумовлені вигином. Наприклад, випробування на розтяг напусткових з'єднань жароміцного сплаву ЕП99, спаяних припоєм ВПр11-40Н + 15 % Ni, показали, що їх міцність знижується зі збільшенням товщини прошарку припою (рис. 6.10). При нормальній температурі і товщинах прошарку 0,1...0,2 мм (крива 1) руйнування відбувається по основному металу (за межами спаю).

Рис. 6.10. Залежність міцності на зріз напусткового з'єднання жароміцного сплаву ЕП99 від товщини прошарку припою при температурах випробувань 20 (1), 850 (2), 900 (3) і 950 (4) °С; × – руйнування по основному металу; ○ – по припою



Залежно від товщини прошарку припою аналогічно змінюється і довговічність напусткових з'єднань. При випробуваннях тих же зразків з жароміцного сплаву при температурі 900 °С і напруженні зрізу 15 МПа

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

руйнування відбувається по припою. При збільшенні товщини припою від 0,1 до 0,8 мм довговічність знижується майже у 4 рази (рис. 6.11).

На рис. 6.12 показано вплив величини зазору на міцність стикових з'єднань інструментальної і низьковуглецевої сталей, спаяних чистими міддю і сріблом, які є високопластичними та утворюють "м'який" прошарок. З рисунка видно, що максимальне значення міцності з'єднань досягається при величині зазору, значно меншій 0,125 мм.

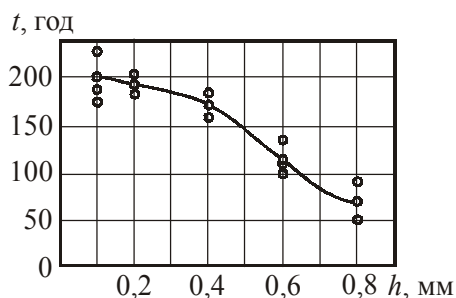


Рис. 6.11. Залежність довговічності напусткового з'єднання сплаву ЭП99 від товщини прошарку припою при температурі випробувань 900 °С і напруженні зрізу 15 МПа

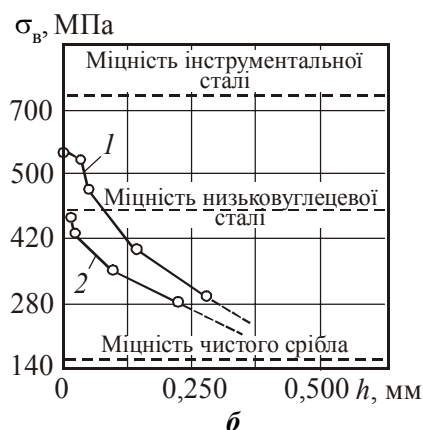
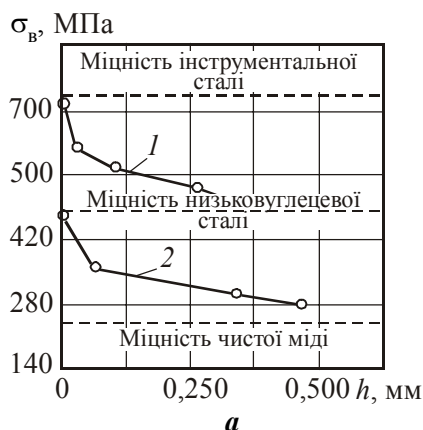


Рис. 6.12. Вплив величини зазору на міцність стикових з'єднань при паянні інструментальної (лінія 1) і низьковуглецевої (2) сталей міддю (а) і сріблом (б)

З багатьох інших досліджень відомо, що максимальна міцність з'єднань як на розтяг, так і на зріз при капілярному паянні досягається при певній величині зазору. При менших зазорах низька міцність пояснюється наявністю непропаїв через незатікання припою, а при більших – впливом низької міцності припою. Безумовно, що залежно від проникної здатності припоїв та їх взаємодії з основним металом оптимальні розміри зазорів можуть змінюватися, зазвичай при капілярному паянні рекомендують зазори 0,05...0,20 мм.

Величина зазору, як видно з рис. 6.12, істотно впливає на міцність стикових з'єднань, але при цьому надзвичайно важливе значення мають пластичність припою, співвідношення границь плинності припою та основного металу, положення прошарку припою щодо силового потоку й відносна товщина прошарку η : $\eta = \frac{h}{a}$ або $\eta = \frac{h}{d}$, де h – товщина прошарку; a , d – відповідно сторона квадратного стрижня та діаметр круглого стрижня.

Залежно від співвідношення границь плинності припою $\sigma_{\text{Тпр}}$ та основного металу $\sigma_{\text{То.м}}$ відрізняють "м'які" ($\sigma_{\text{Тпр}} < \sigma_{\text{То.м}}$) і "тверді" прошарки ($\sigma_{\text{Тпр}} > \sigma_{\text{То.м}}$). У пружній стадії роботи матеріалів і прошарку критерієм "м'якості" служить модуль пружності, тому прошарки можна розділити на "м'які", що мають менший модуль пружності, ніж з'єднувані матеріали, і "жорсткі" – з більшим модулем.

Розглянемо роботу "м'якого" прошарку товщиною h , розташованого поперек силового потоку, у стрижні круглого перерізу з діаметром d , як показано на рис. 6.13.

При навантажуванні вузла з "м'яким" прошарком матеріал останнього одержує більше подовження вздовж осі і, відповідно, більше укорочування в радіальному напрямку (див. рис. 6.13,а). За рахунок нерозривності деформацій по границі розділу матеріалів у прошарку з'являються напруження розтягу (див. рис. 6.13,б). Напружений стан стає об'ємним (розтяг у всіх напрямках), у результаті чого знижуються еквівалентні напруження, утруднюється поява пластичних деформацій, виникає (проявляється) ефект так званого зміцнення матеріалу прошарку, або його розвантаження. При рівній його міцності (границі плинності) зі з'єднуваними матеріалами в останніх пластичні деформації з'являються раніше, ніж у прошарку.

У вузлах з "твердим" прошарком картина зворотна (див. рис. 6.13,б). У "твердому" прошарку осьовий розтяг поєднується зі стиском у радіальному напрямку (див. рис. 6.13,г),

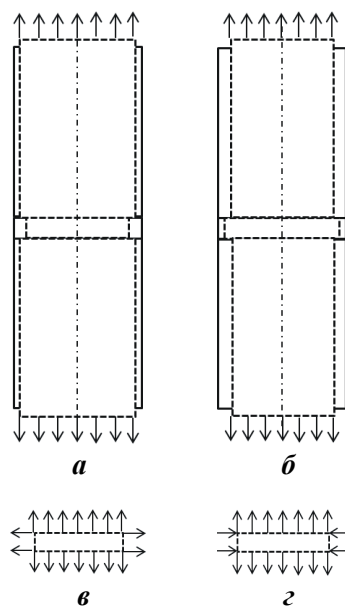


Рис. 6.13. Схема деформацій вузлів з "м'яким" (а) і "твердим (жорстким)" (б) прошарками та напружений стан "м'якого" (в) і "твердого (жорсткого)" (г) прошарків при одновісному розтягу

еквівалентні напруження збільшуються, спостерігається ефект знеміцнення, або довантаження "твердого" прошарку. Метал прошарку при рівній його міцності зі з'єднуваними матеріалами повинен пластично деформуватися раніше, але якщо прошарок крихкий, то в ньому утворюються тріщини. Тому крихкі прошарки в з'єднаннях не допускаються.

У пластичній стадії роботи вузлів спостерігається аналогічне явище, але головним фактором, який визначає величину деформації, є рівень границі плинності матеріалу. Аналогічно пружній стадії "м'які" прошарки з меншою границею плинності зміцнюються (розвантажуються), тобто починають пластично деформуватися при осьових напруженнях розтягу, що перевищують їх границю плинності. "Тверді" прошарки з більшою границею плинності навпаки знеміцнюються (довантажуються), тобто еквівалентні напруження в них збільшуються за рахунок довантаження при переході до об'ємного НДС, пластичні деформації з'являються при осьових напруженнях розтягу, менших від границі плинності.

Ефекти зміцнення (розвантаження) та знеміцнення (довантаження) в пластичній стадії підсилюються за рахунок більшої величини коефіцієнта поперечної деформації ($\mu = 0,5$) у порівнянні з пружною стадією ($\mu = 0,25 \dots 0,30$). У вузлах з "м'яким" прошарком ($\sigma_{\text{тпр}} < \sigma_{\text{то.м}}$) при певних навантаженнях метал прошарку починає деформуватися пластично, хоча основний метал буде перебувати в пружному стані. Коефіцієнт поперечної деформації (коефіцієнт Пуассона) основного металу, що перебуває в пружному стані, залишиться на рівні $\mu_{\text{о.м}} = 0,25 \dots 0,30$, а металу "м'якого" прошарку, що деформується пластично, збільшиться до $\mu_{\text{пр}} = 0,5$. У результаті ефект зміцнення (розвантаження) "м'якого" прошарку збільшується.

Аналогічні ефекти зміцнення (розвантаження) та знеміцнення (довантаження) проявляються також у прилеглих до "м'яких" і "твердих (жорстких)" прошарків ділянках з'єднуваних матеріалів.

У літературі відзначаються факти, коли при міцності матеріалу прошарку не нижче 80 % основного металу і малій відносній товщині "м'якого" прошарку руйнування відбувається по основному металу.

Результати досліджень НДС методом комп'ютерного моделювання, проведених у НУК ім. адм. Макарова, підтвердили утворення об'ємного напруженого стану в зоні як "м'якого", так і "твердого (жорсткого)" прошарків припою. При цьому в пружній стадії твердість визначається співвідношенням модулів пружності, а в пластичній – співвідношенням границь плинності з'єднуваних матеріалів і прошарку. На рис. 6.14 і 6.15 наведено поля та епюри в циліндричному зразку, в якому матеріал має модуль пружності $E_{\text{о.м}} = 2 \cdot 10^5$ МПа, а прошарок $E_{\text{пр}} = 0,5 \cdot 10^5$ МПа, при осьовому навантаженні.

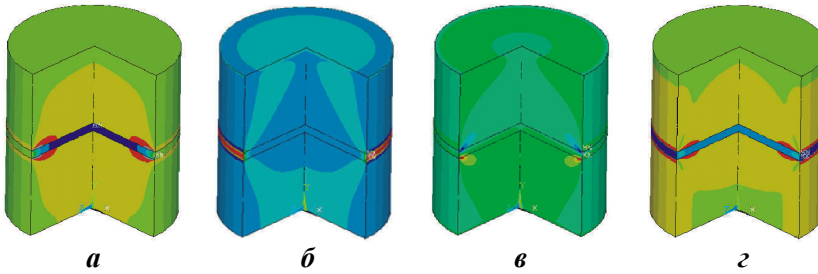


Рис. 6.14. Поля радіальних (а), осьових (б), дотичних (в) і еквівалентних (г) напружень у вузлах Ц-Ц з "м'яким" прошарком при одновісному розтягу

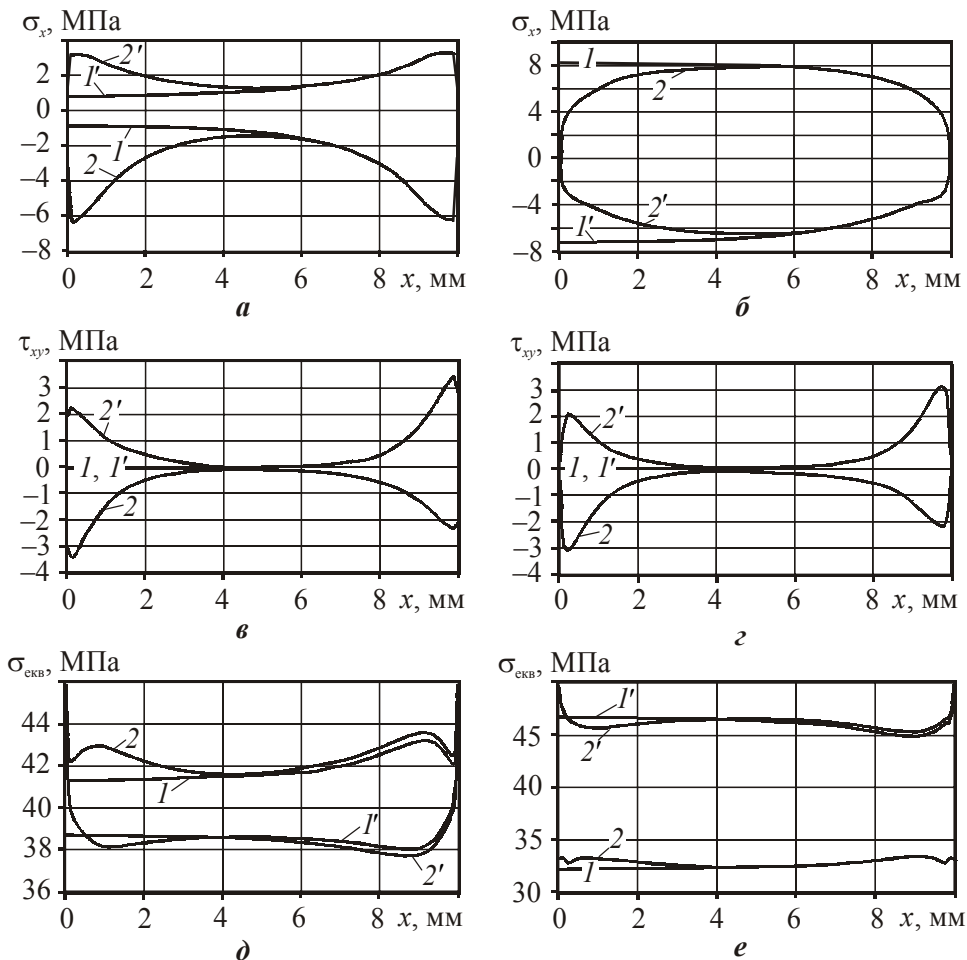


Рис. 6.15. Епюри радіальних (а, б), дотичних (в, г) та еквівалентних (д, е) напружень у вузлах Ц-Ц (I, I') та В-В (2, 2') в районі стику в з'єднуваних матеріалах (а, в, д) і прошарку (б, г, е) вузлів з "м'яким" (I, 2) і "жорстким" (I', 2') прошарками при одновісному розтягу

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

Аналіз полів і епюр показує, що при розтягу вузла з напруженнями 40 МПа в зоні стику (по границі розділу основного матеріалу і "м'якого" прошарку) в основному матеріалі з'являються також радіальні (див. рис. 6.14,*а*) і колові напруження від 1 до 6 МПа, дотичні напруження (див. рис. 6.14,*б*) до 3 МПа, еквівалентні напруження (див. рис. 6.14,*з*) підвищуються до 42...45 МПа.

У матеріалі прошарку при цьому радіальні та дотичні напруження становлять 8 і 2 МПа, а еквівалентні напруження знижуються до 32...33 МПа, що свідчить про розвантаження (зміцнення) "м'якого" прошарку на 20 % і довантаження (знеміцнення) з'єднуваних матеріалів на 5...10 %. У вузлах з "жорстким" прошарком картина зворотна.

Велику роль відіграє не тільки співвідношення міцності основного металу і прошарку, але і відносна товщина (ступінь витягнутості) прошарку припою.

На рис. 6.16 показано експериментально отриману залежність границі міцності стикових з'єднань заліза Армко, спаяних міддю, від відношення величини зазору h до діаметра зразка d . Як видно з рисунка, зі зменшенням товщини прошарку міцність зразка зростає, а з деякої відносної товщини (близько 0,05) руйнування йде по основному металу. При збільшенні товщини прошарку міцність вузла знижується, наближаючись до міцності міді.

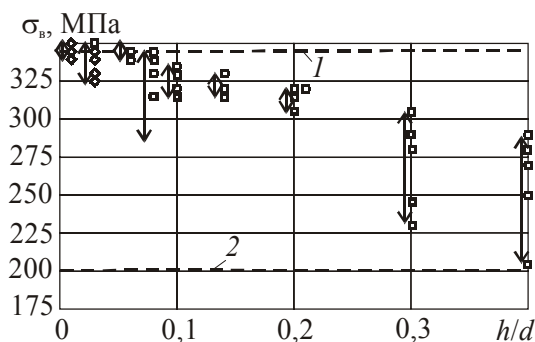


Рис. 6.16. Залежність границі міцності циліндричного вузла від величини зазору при паянні заліза Армко міддю встик:
□ – руйнування по шву;
◇ – руйнування по основному металу; 1 – границя міцності заліза; 2 – границя міцності міді

Ефект зміцнення металу м'якого прошарку пов'язаний з підвищенням жорсткості його напруженого стану. Остання визначається відношенням головних напружень до еквівалентних ($\sigma_1/\sigma_{\text{екв}}$). Якщо напружений стан лінійний, як це буває при випробуванні зразків на розтяг, $\sigma_1/\sigma_{\text{екв}} = 1$ і напруження не перевищують границю плинності, пластичні властивості металу реалізуються повністю. При плоскому та об'ємному напруженому стані всебічного розтягу $\sigma_{\text{екв}} \rightarrow 0$, $\sigma_1/\sigma_{\text{екв}} \rightarrow \infty$ пластичні деформації утруднюються, пластичність металу різко знижується, а границя плинності збільшується до границі міцності.

Розрахункові формули, що ґрунтуються на гіпотезах плоских перерізів і рівномірного розподілу напружень у вузлі, дозволяють оцінити міцність паяних вузлів тільки в першому наближенні. Для більш точної оцінки необхідно враховувати співвідношення ФМВ з'єднуваних матеріалів, відносну товщину прошарків та особливості конструкції спаяного вузла, що вимагає застосування більш складних методів теорії пружності та пластичності.

6.3. Механічні випробування спаяних з'єднань

Ці випробування проводяться з метою визначення характеристик міцності, пластичності, стійкості проти крихкого руйнування (тріщино-стійкості) при різних температурах і при різному характері навантаження (статичне, ударне, на розтяг, зріз, вигин) в контрольних і дослідницьких цілях.

Форма і розміри зразків та порядок випробувань встановлюються відповідними нормативними документами: міждержавними (ГОСТ) та міжнародними (ІСО) стандартами.

Випробування на розтяг проводяться за ГОСТ 28830–90 (ІСО 5187–85). Паяные соединения. Методы испытаний на растяжение и длительную прочность.

Стандарт поширюється на спаяні з'єднання металів і сплавів та встановлює методи статичних випробувань на розтяг і тривалу міцність при нормальних, високих і низьких температурах ($-269...+1200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Як уже зазначалося раніше, міцність спаяного з'єднання відрізняється від міцності припою і матеріалів, що паяються, і залежить від багатьох факторів. Тому стандарт вимагає при проведенні випробувань брати до уваги хімічний склад і міцність основних матеріалів; форму зразка; геометрію і стан поверхні з'єднання; флюс; технологію низькотемпературного (м'якого) і високотемпературного (твердого) паяння (джерело нагріву, температуру паяння, швидкість нагріву і т. д.); час витримки при температурі паяння; зазор між деталями; кількість зразків для випробувань; характер і розміри дефектів на поверхні руйнування.

Стандарт встановлює наступні характеристики міцності спаяних з'єднань:

- тимчасовий опір при розтягу при низькій, високій і кімнатній (при паянні низькотемпературними припоями – необов'язково) температурах;

- границя міцності на зріз при низькій, високій і кімнатній температурах;

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

– границя тривалої міцності при підвищеній температурі (при паянні високотемпературними припоями) і при низькій, високій і кімнатній температурах (при паянні низькотемпературними припоями).

При цьому кімнатною вважається температура $20 \pm 5^\circ\text{C}$, низькою – всі температури нижчі, а високою – всі температури, вищі від кімнатної.

Для отримання відтворюваних і порівнянних результатів випробувань на розтяг і зріз стандарт передбачає певну методику та зразки певного типу.

Для визначення стандартного тимчасового опору (границі міцності) при розтягу використовують торцеві стикові з'єднання з прямим стиком двох циліндричних (тип II рис. 6.17) і плоских (тип III) зразків із заданим зазором в межах допуску.

Для визначення стандартної міцності на зріз використовується телескопічний зразок типу шток–втулка (тип I), в якому напруження зрізу в спаяному з'єднанні створюються прикладанням зусилля розтягу до зразка. Допускається також використання плоских зразків типів IV і V (рис. 6.18).

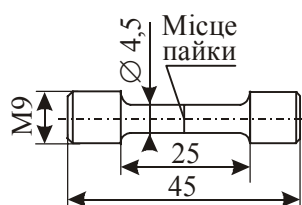


Рис. 6.17. Циліндричний зразок для випробувань спаяного з'єднання на розтяг (тип II)

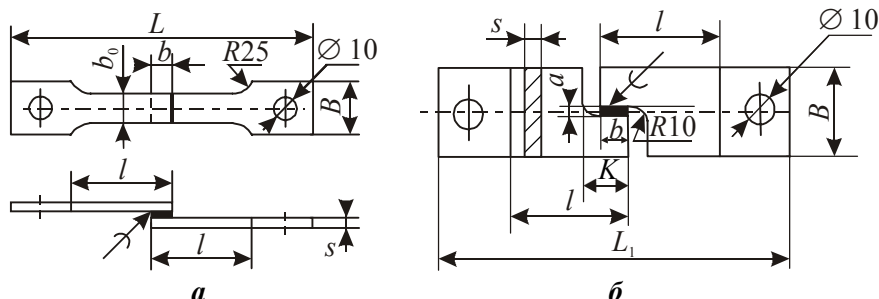


Рис. 6.18. Плоскі зразки для випробувань спаяного з'єднання на зріз типу IV (а) і типу V (б)

Залежно від товщини s стандарт встановлює рекомендовану довжину половини робочої частини l 25...40 мм і ширину робочої частини b_0 – 15...20 мм.

Форма і розміри головок плоских та циліндричних зразків визначаються способом кріплення у захватах випробувальної машини.

Довжину напуску підбирають так, щоб руйнування при випробуванні відбувалося по спаяному шву. Для забезпечення необхідної ширини зазору рекомендується використовувати різні пристосування, зокре-

ма прокладки з матеріалу, що паяється. Останні необхідно розташовувати так, щоб вони віддалялися при механічній обробці зразків після паяння.

Технологія паяння зразків повинна максимально відповідати конкретному технологічному процесу виготовлення спаяних конструкцій.

При виробничих випробуваннях на міцність при кімнатній і низькій температурах кількість зразків має бути не менше 5. При високотемпературних або для побудови кривої повзучості – 5...10.

При проведенні дослідницьких випробувань кількість зразків визначається залежно від бажаної відносної помилки (0,05...0,20), надійної ймовірності (зазвичай 0,95), очікуваного коефіцієнта варіації (0,10...0,30).

Міцність паяного з'єднання в мегапаскалях визначають шляхом ділення зусилля руйнування в ньютонках на площу поверхні паяного шва (без урахування галтелі) в квадратних міліметрах.

Випробування вважають недійсними при розриві напусткового зразка за основним металом або в зоні галтелей.

Випробування на короточасну міцність на зріз при високих температурах проводять для побудови кривих залежності руйнівних напружень від температури.

При випробуваннях на тривалу міцність на зріз будують криві залежності руйнівного напруження від часу при різних температурах (рис. 6.19). Напруження при цьому вибирають такими, щоб час руйнування був 0,1...1000 год. Для спеціальних випадків можна досліджувати напруження, що забезпечують час руйнування до 10^5 або 10^6 год.

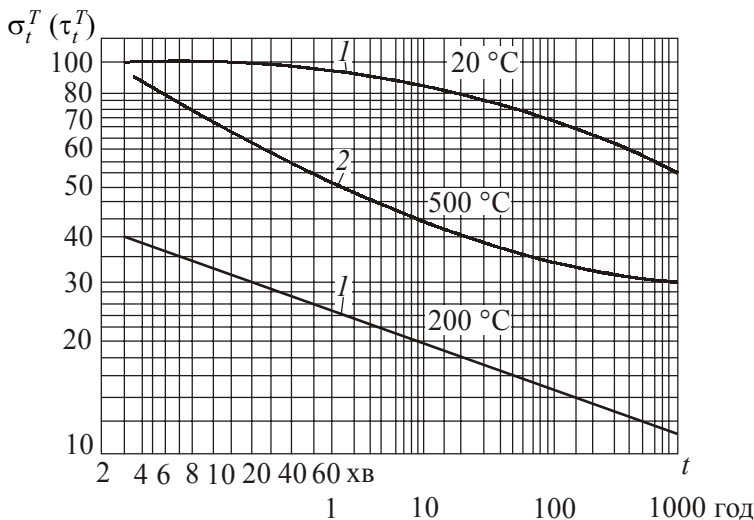


Рис. 6.19. Типові криві тривалої міцності (σ_t^T або τ_t^T) при випробуваннях на зріз зразків, паяних низькотемпературним припоєм, при 20 і 200 °C (1) і, паяних високотемпературним припоєм, при 500 °C (2)

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

Випробування на вигин спаяних з'єднань з металів і сплавів проводять за ГОСТ 24167–80. Паяные соединения. Методы испытаний на изгиб.

Мета випробувань – визначити характеристики пластичності спаяного з'єднання, тобто його здатності пластично деформуватися без руйнування. Такими характеристиками при вигині є кут вигину і величина навантаження в момент появи першої тріщини.

Для випробувань використовують зразки (рис. 6.20), які виготовляють з паяних заготовок або вирізають з контрольованого з'єднання. Ширина заготовок повинна забезпечувати вирізку не менше трьох зразків.

Перед випробуваннями ширину і товщину зразків слід вимірювати з точністю до 0,1 мм. Товщину паяного шва вимірюють металографічними методами з точністю до 0,01 мм. Різниця по товщині паяного шва випробуваної партії зразків не повинна перевищувати 0,02 мм.

Зразок згинають зосередженим навантаженням за схемою, показаною на рис. 6.21. Швидкість навантажування не повинна перевищувати 15 мм/хв. У процесі випробування записують діаграму в координатах "зусилля-переміщення" зі збільшенням по осі переміщень не менше 50.

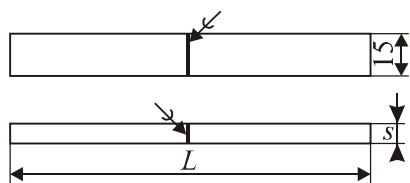


Рис. 6.20. Плоскі зразки для випробувань на вигин ($s = 3...5$ мм, $L = 2(s + 15) + 100$ мм)

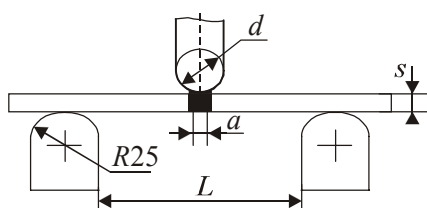


Рис. 6.21. Схема випробувань на вигин ($s = 3...5$ мм, $d = 2s$, $L = 15 + 2,5s$)

Момент появи тріщини в спаяному шві фіксують по появі першого стрибка, вигину або перелому на діаграмі або візуально. Якщо тріщина не утворюється, випробування проводять до нормованого кута або до паралельності сторін (кут вигину 180°).

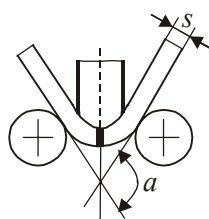


Рис. 6.22. Схема вимірювання кута вигину

Кут вигину α вимірюють без зняття навантаження за схемою, зображеною на рис. 6.22, за допомогою інструментальних мікроскопів, кутомірів, транспортів, що забезпечують похибку вимірювання не більше 2° .

За кут вигину спаяного з'єднання беруть середнє арифметичне результатів випробувань не менше трьох зразків.

Границю міцності, тобто максимальні напруження в момент появи тріщини, рекомендується розраховувати за формулою $\sigma_{\text{в виг}} = 3Pl/(2ba^2)$, де P – навантаження в момент появи першої тріщини, Н; l – відстань між опорами, мм; b, a – ширина і товщина зразка відповідно, мм.

Випробування при циклічному навантаженні проводять згідно з ГОСТ 26446–85. Паяные соединения. Методы испытаний на усталость.

Стандарт встановлює методи випробувань зразків спаяних з'єднань з металів і сплавів на утому в багато- і малоцикловій пружній та пружно-пластичній області при розтягу-стиску, вигині і крученні; при симетричних і асиметричних циклах напружень або деформацій, що змінюються за простим періодичним законом з постійними параметрами. Мета випробувань – визначення характеристики міцності при циклічному навантаженні (границі витривалості); вибір оптимального технологічного процесу виготовлення спаяних конструкцій; порівняння утомних характеристик спаяних з'єднань з різних матеріалів; періодичний контроль стабільності технологічного процесу виробництва.

Типи і розміри зразків вибирають залежно від типу спаяного з'єднання, розмірів деталей з урахуванням найбільш точного відтворення напруженого стану в умовах експлуатації випробуваної деталі.

За результатами випробувань на утому будуються криві утоми і визначається границя витривалості (при обмеженій кількості партії зразків, але не менше 10); будується крива розподілу довговічності та виконується оцінка середнього арифметичного значення і середнього квадратичного відхилення; будується сімейство кривих утоми за параметром ймовірності руйнування; будується крива розподілу границі витривалості та виконується оцінка її середнього значення і середнього квадратичного відхилення.

Випробування на тріщиностійкість проводять за ГОСТ 23046–78. Паяные соединения. Методы испытаний на удар. Стандарт поширюється на спаяні з'єднання з металів і сплавів, які піддаються ударним навантаженням.

Мета випробувань – визначити ударну в'язкість (відносну роботу руйнування), що характеризує стійкість проти крихкого руйнування (тріщиностійкість) спаяного з'єднання.

Випробування проводять на ударний вигин (зразки типу I, II і III) і ударний зріз (зразки типу IV).

Форму і розміри зразків типу II, найбільш часто використовуваних при випробуваннях на ударний вигин, показано на рис. 6.23. У середній

6. КОНСТРУЮВАННЯ І МІЦНІСТЬ СПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

частині зразка, де розташовується спаяний шов, робиться надріз глибиною 2 мм, напівкруглий або гострий (переважно).

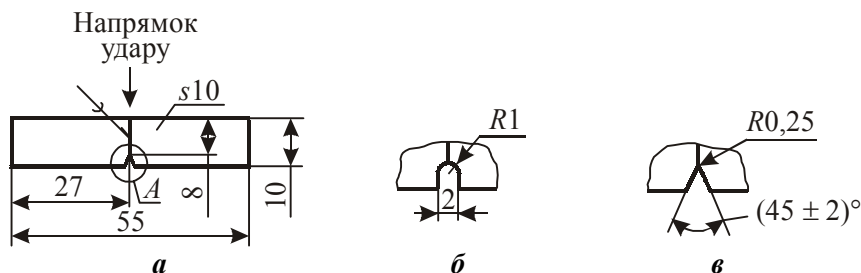


Рис. 6.23. Зразок типу II для випробувань на ударний вигин (а) з концентратором вигляду U (б) і V (в)

Випробування проводять на маятникових копрах. Для випробування зразків типу IV на ударний зріз ніж маятника замінюють ударним вантажем, в якому закріплений зразок, а на станині копра встановлюють спеціальні опори.

Випробувати необхідно не менше п'яти зразків. Рекомендується 10 зразків.

Величину ударної в'язкості обчислюють за формулою $A = \frac{A_0}{F}$ Дж/мм², де A_0 – робота удару, витрачена на руйнування зразка, Дж; F – площа паяного шва до випробування, мм². За остаточний результат беруть середню арифметичну величину результатів усіх випробувань.

Контрольні питання і завдання

1. У чому полягають основні переваги напусткових з'єднань перед стиковими?
2. На якій гіпотезі ґрунтуються інженерні методи розрахунку міцності спаяних з'єднань?
3. Як визначається міцність стикового спаяного з'єднання?
4. Як визначається міцність напусткового спаяного з'єднання?
5. Як визначається необхідна величина напустку для забезпечення рівномірності спаяного з'єднання і з'єднуваних елементів?
6. В яких межах коливається величина напустку при паянні високоміцними та низькоміцними припоями?
7. Чим відрізняється реальний розподіл напружень у спаяному з'єднанні від прийнятого в інженерних розрахунках?
8. Від яких факторів залежить ступінь нерівномірності розподілу напружень у спаяному з'єднанні?

9. Які прошарки називають "м'якими", а які "твердими" або "жорсткими"?
 10. Назвіть основні характеристики міцності спаяних з'єднань.
 11. Скільки зразків необхідно випробувати для визначення характеристик міцності спаяних з'єднань?
 12. Які характеристики спаяного з'єднання визначають при випробуванні на вигин?
 13. Яка мета випробувань спаяних з'єднань при циклічному навантажуванні?
 14. Яка мета випробувань спаяних з'єднань на удар?
 15. Що характеризує відносна робота руйнування спаяного з'єднання?
-

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

7.1. Механізм та основні причини утворення власних напружень і деформацій при паянні

У випадку паяння з використанням загального рівномірного нагрівання деталей основною причиною утворення власних напружень і деформацій є різні фізико-механічні властивості з'єднуваних матеріалів та припою. Якщо при зварюванні плавленням напруження з'являються вже на стадії нерівномірного нагрівання металу, то при паянні – тільки після утворення монолітного з'єднання в результаті кристалізації припою та охолодження [11].

Залишкові напруження при паянні можуть створювати проблеми в забезпеченні точності, а також міцності готових вузлів (рис. 7.1).

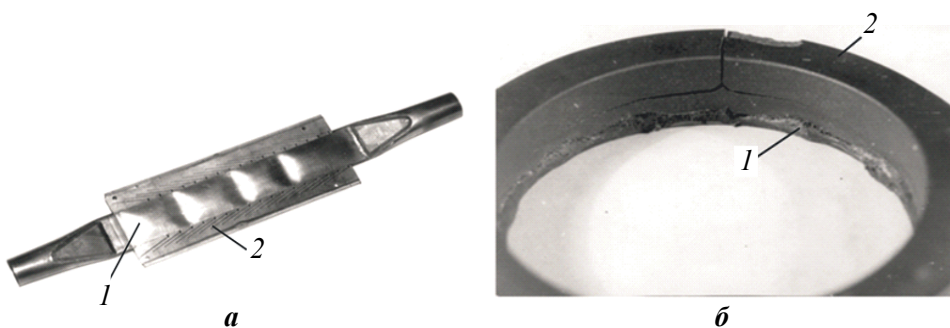


Рис. 7.1. Деформація каналу магнітогідродинамічного пристрою після паяння (а) (вигляд того ж каналу після паяння з керованим НДС див. на рис. 1) та руйнування металографітового кільця після паяння (б)

Магнітогідродинамічний пристрій має тонкостінний канал 1 (див. рис. 7.1,а) з ніобієвого сплаву, до якого припаяні шини 2 з композиційної

204

міді. Оскільки шини мають ТКЛР значно більший, ніж канал, то в каналі формуються напруження стиску, які після паяння призводять до втрати стійкості тонкої стінки каналу і роблять його непридатним для використання. Лише моделювання НДС та розробка засобів керування ним дозволили створити пристрій з високими експлуатаційними характеристиками (див. рис. 1).

На рис. 7.1,б показано металографічне ущільнення, в якому спаяні металічне 1 та графітове 2 кільця, які мають різні фізико-механічні властивості. При охолодженні спаяного вузла в графітовому кільці колові напруження розтягу на верхній торцевій поверхні та осьові напруження на циліндричній поверхні призвели до руйнування крихкого графіту.

Механізм утворення власних напружень і деформацій у спаяному з'єднанні можна розглянути на прикладі двошарового бруса (рис. 7.2). При зміні температури не зв'язаних між собою різнорідних шарів бруса кожний з них змінює свою довжину по-різному. Їх стан при нагріванні у вільному стані до температури з'єднання показано на рис. 7.2,а, а після охолодження у вільному стані – на рис. 7.2,б. Кожний шар має свою температурну деформацію, пропорційну зміні температури і величині ТКЛР з'єднуваних матеріалів.

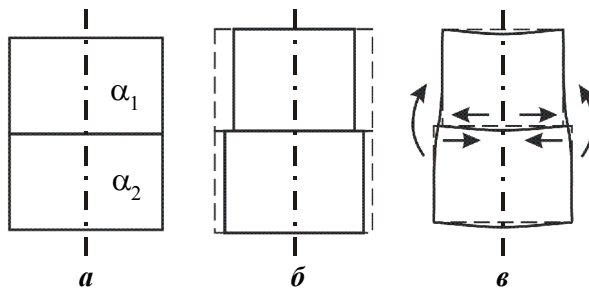


Рис. 7.2. Схема утворення власних напружень і деформацій при паянні різнорідних матеріалів ($\alpha_1 > \alpha_2$):

а – нагрітих до температури з'єднання у вільному стані; б – після охолодження у вільному стані; в – після охолодження спаяного з'єднання

У монолітному вузлі зсув по площині з'єднання неможливий. Тому виникають власні напруження і деформації в з'єднаних елементах вузла та деформації всієї конструкції (вузла) як єдиного цілого (див. рис. 7.2,в). При цьому в зоні стику в поздовжньому напрямку після охолодження виникають напруження стиску в матеріалі з меншим ТКЛР і розтягу в матеріалі з більшим ТКЛР.

На торцевих поверхнях унаслідок їх викривлення виникають напруження в поперечному напрямку оберненого знака: стиск на ввігнутій

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

поверхні (див. рис. 7.2,б), тобто в матеріалі з більшим ТКЛР, і розтяг на опуклій, тобто в матеріалі з меншим ТКЛР. Величина всіх напружень залежить від величини інтервалу зміни температури (ΔT), різниці ТКЛР ($\Delta\alpha$), модулів пружності з'єднуваних матеріалів (E) і коефіцієнта Пуассона (μ).

Характер розподілу залишкових напружень і деформацій, які виникають при цьому, залежить також від форми та розмірів вузла.

Процеси паяння широко використовують для з'єднання різнорідних матеріалів, фізико-механічні властивості яких можуть істотно відрізнятися. Основні ФМВ заліза, кольорових і легкоплавких металів наведено в табл. 7.1, а неметалів, тугоплавких металів, титану і ковару – в табл. 7.2.

Таблиця 7.1. Фізико-механічні властивості заліза, кольорових і легкоплавких металів

Матеріал	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Температура $T, ^\circ\text{C}$	ТКЛР в інтервалі $20 - T, 10^{-6} 1/\text{град}$	Модуль пружності, 10^5 МПа	Границя плинності (границя міцності), МПа
Залізо (α)	1539	20	11,1	2,1	120 (260)
		100	12,2		
		200	12,9		
		400	13,8		
		600	14,5		
		800	14,6		
Алюміній	660	20	23,5	0,7	(80...100)
		100	23,9		
		200	24,3		
		300	25,3		
		400	26,5		
Мідь (після відпуску)	1083	20	17,0	1,13...1,30	При 20 $^\circ\text{C}$ відпалена 100...150, холоднотягнута 300...400
		100	17,1	1,05	
		200	17,2	0,955	
		500	18,3	0,50	
		1000	20,3	–	
Нікель	1453	20	13,3	1,80...2,27	При 20 $^\circ\text{C}$ відпалена 60...200, холоднотягнута 280...630
		100	13,3		
		200	13,9		
		300	14,4		
		400	14,8		
		500	15,2		
		900	16,3		

Продовж. табл. 7.1

Матеріал	$T_{пл}, ^\circ C$	Темпе- ратура $T, ^\circ C$	ТКЛР в інтервалі $20 - T,$ $10^{-6} 1/град$	Модуль пружності, $10^5 МПа$	Границя плинності (границя міцності), МПа
X18H10T	1570	20	16,0	2,0	196 (490)
		100	16,1		
		300	17,4		
		500	18,2		
		700	19,1		
Золото	1064	20	14,1	0,78	(100...140)
		100	14,2		
		500	15,2		
		900	16,7		
Срібло	961	20	19,1	0,76	(98...147)
		100	19,6		
		500	20,6		
		900	22,4		
Олово	232	20	23,5		(16,6)
		100	23,8		
		200	24,2		
Свинець	327	20	29,0	0,16	(12...13)
		100	29,1		
		200	30,0		
		300	31,3		
Цинк	419	20	31,0	0,9	(200...250)
		100	31,0		
		200	33,0		
		300	34,0		

Таблиця 7.2. Фізико-механічні властивості неметалів, тугоплавких металів, титану і ковару

Матеріал	$T_{пл}, ^\circ C$	Темпе- ратура $T, ^\circ C$	ТКЛР в інтервалі $20 - T,$ $10^{-6} 1/град$	Модуль пружності, $10^5 МПа$	Границя плинності (границя міцності), МПа
Al_2O_3	–	200	6,0	3,5...3,6	(180...190 розтяг, 320 – вигин, 2000 – стиск)
		500	7,0	–	
		900	7,5	–	
Графіт	–	20	2,0	0,1	(55 – стиск)
SiC	–	20	4,0...5,2	4,0...4,4	(62 – розтяг, 200 – вигин, 1000 – стиск)

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПАЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

Продовж. табл. 7.2

Матеріал	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Темпе- ратура $T, ^\circ\text{C}$	ТКЛР в інтервалі $20 - T,$ 10^{-6} 1/град	Модуль пружності, 10^5 МПа	Границя плинності (границя міцності), МПа
Вольфрам	3410	20	4,5	3,7...4,1	(1180...1375)
		100	4,5		
		500	4,6		
		1000	4,6		
		2000	5,4		
		3000	6,6		
Молибден	2620	20	6,20	3,22	445 (840...1400) (245...455) 74 (140...210)
		500	5,70	2,87	
		1000	5,75	2,52	
		1500	6,51	—	
Ніобій	2500	20 800	7,2...9,5	0,94...1,05	210 (345...490) (312)
Титан	1668	20	8,9	1,08	150 (245...345)
		100	8,8		—
		200	9,1		—
		400	9,4		90
		600	9,7		65
		800	9,9		—
Хром	1890	20	8,2	2,0	(294...686)
		100	8,2		
		400	8,4		
		700	9,4		
Ковар	1450	200	5,5	2,0	250
		300	5,1		
		400	4,9		
		500	6,2		
		600	7,9		
		700	9,3		
		800	10,4		
		900	11,5		

Саме різниця ТКЛР з'єднуваних матеріалів є основною причиною утворення напружень і деформацій при паянні.

7.2. Інженерні методи розрахунку власних напружень, засновані на гіпотезі плоских перерізів

Інженерні методи, як правило, не враховують наявності прошарку припою внаслідок малих його розмірів у порівнянні зі з'єднуваними деталями.

Багатошаровий брус. З погляду особливостей залишкового НДС у багатошаровому брусі розрізняють два основних типи з'єднань: симетричне (тришарове), так зване компенсоване (рис. 7.3), і несиметричне, некомпенсоване (рис. 7.4) з'єднання.

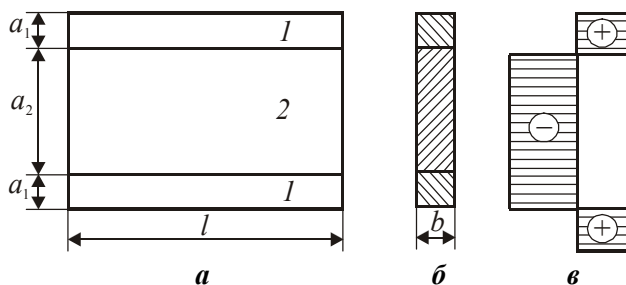


Рис. 7.3. Тришаровий брус (а), його поперечний переріз (б) і епюра залишкових напружень у ньому (в)

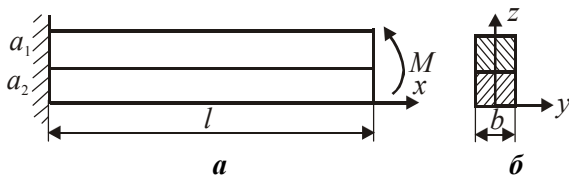


Рис. 7.4. Двошаровий брус (а) і його поперечний переріз (б)

Тришаровий брус (симетричне компенсоване з'єднання). З'єднання називається компенсованим, оскільки при рівності площі і ФМВ зовнішніх шарів вигин після охолодження відсутній.

Умовою спільності деформацій елементів з'єднання є наступне:

$$\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1, \quad (7.1)$$

де α_1, α_2 – ТКЛР матеріалів 1 і 2; $\Delta T_1, \Delta T_2$ – зміна температури елементів (при охолодженні після паяння зі знаком "-"); $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – силові деформації, які виникають в елементах з'єднання.

Умова рівноваги такого з'єднання –

$$2\sigma_1 F_1 + \sigma_2 F_2 = 0,$$

або при виникненні тільки пружних деформацій ($\sigma = E\varepsilon$)

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

$$2\varepsilon_1 E_1 F_1 + \varepsilon_2 E_2 F_2 = 0, \quad (7.2)$$

де E_1, E_2 – модулі пружності матеріалів 1 і 2; F_1, F_2 – площі поперечних перерізів шарів 1 і 2.

Розв'язуючи систему рівнянь спільності деформацій (7.1) і рівноваги (7.2), одержимо вирази для власних деформацій

$$\varepsilon_1 = -\frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{2E_1 F_1}{E_2 F_2}}; \quad \varepsilon_2 = \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_2 F_2}{2E_1 F_1}}$$

і власних напружень

$$\sigma_1 = -E_1 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{2E_1 F_1}{E_2 F_2}}; \quad \sigma_2 = E_2 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_2 F_2}{2E_1 F_1}}. \quad (7.3)$$

Поперечні нормальні та дотичні напруження при виконанні гіпотези плоских перерізів відсутні у повному обсязі з'єднання.

Двошаровий брус (несиметричне некомпенсоване з'єднання). У такому з'єднанні внаслідок відсутності симетрії й розходження ФМВ матеріалів шарів, як правило, виникає вигин після охолодження, тому його називають некомпенсованим.

При паянні несиметричних з'єднань нормальні напруження від сил розтягу-стиску визначаються рівняннями, аналогічними (7.3):

$$\sigma_1 = -E_1 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_1 F_1}{E_2 F_2}}; \quad \sigma_2 = E_2 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_2 F_2}{E_1 F_1}}. \quad (7.4)$$

У несиметричних з'єднаннях на нормальні напруження накладаються напруження від вигину моментом M :

$$M = \sigma_1 F_1 a / 2 = -\sigma_2 F_2 a / 2,$$

де $a = a_1 + a_2$ – загальна висота вузла.

Розподіл деформацій по висоті перерізу при вигині моментом M , виходячи з гіпотези плоских перерізів, має лінійний характер:

$$\varepsilon(z) = \frac{M(z - z_0)}{E_0 I_{x0}}.$$

Якщо вважати деформації чисто пружними, то напруження, що обумовлені вигином, визначаються рівнянням

$$\sigma(z_i) = \varepsilon(z_i)E(z_i) = \frac{M(z_0 - z)E(z_i)}{E_0 I_{x0}}, \quad (7.5)$$

де z_i – ордината точки, в якій визначаються деформації та напруження, по висоті перерізу відносно осі порівняння; $E(z_i)$ – модуль пружності в даній точці; $E_0 I_{x0}$ – пружний момент інерції перерізу складеного стрижня, який знаходять так:

$$E_0 I_{x0} = E_1 \frac{b_1 a_1^3}{12} + E_2 \frac{b_2 a_2^3}{12} + E_1 a_1 b_1 (z_1 - z_0)^2 + E_2 a_2 b_2 (z_2 - z_0)^2, \quad (7.6)$$

де z_0 – ордината пружного центру ваги щодо осі порівняння складеного перерізу, яка визначається рівнянням

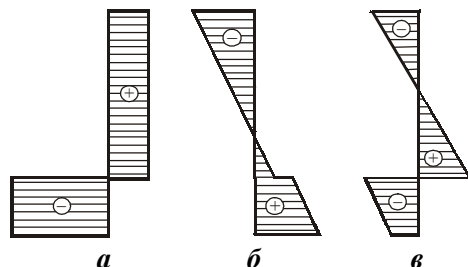
$$z_0 = \frac{E_1 a_1 b_1 z_1 + E_2 a_2 b_2 z_2}{a_1 b_1 E_1 + a_2 b_2 E_2}, \quad (7.7)$$

де z_1 та z_2 – ординати центру ваги окремих елементів перерізу відносно осі порівняння. Остання зазвичай проводиться по нижній крайці перерізу бруса.

З урахуванням принципу накладення у будь-якій точці перерізу напруження будуть дорівнювати алгебраїчній сумі напружень від розтягу-стиску (7.4) і вигину (7.5).

Епюри цих напружень у перерізі двохшарового бруса показані на рис. 7.5.

Рис. 7.5. Епюри напружень у перерізі двохшарового бруса від сил розтягу-стиску (**а**), згинального моменту (**б**) і сумарних (**в**) після охолодження



Максимальна стрілка прогину складеного стрижня під дією згинального моменту знаходиться за рівнянням

$$f = \frac{Ml^2}{8E_0 I_{x0}}. \quad (7.8)$$

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

Наведені формули, що засновані на гіпотезі плоских перерізів, досить точно описують НДС з'єднання витягнутих вузлів, поздовжній розмір яких у 5–6 і більше разів перевищує поперечний. Помітне відхилення від знайдених за формулами (7.4) і (7.5) спостерігається тільки на ділянках викривлення перерізів, що прилягають до торців, де поздовжні напруження зменшуються до нуля та з'являються помітні поперечні та дотичні напруження.

Двошарова втулка. Втулки, що з'єднують шари, матеріали яких мають істотно різні ФМВ, широко використовуються в сучасній промисловості. Наприклад, втулки з досить пластичним внутрішнім шаром зі сталі (α_1) і зовнішнім з твердого сплаву або графіту (α_2) використовуються як прокатні валки і підшипники ковзання (рис. 7.6).

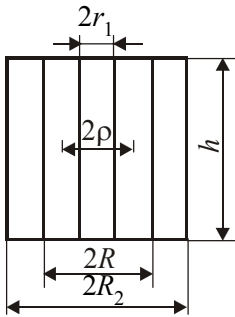


Рис. 7.6. Загальний вигляд перерізу вузла двошарової втулки ($\alpha_1 > \alpha_2$)

Для аналітичного визначення напружень у двошарових втулках можуть бути використані формули, що ґрунтуються на гіпотезі плоских перерізів.

Наприклад, радіальні напруження визначаються за рівняннями
у внутрішньому шарі 1

$$\sigma_r = -\frac{p_k R^2}{R^2 - r_1^2} \left(1 - \frac{r_1^2}{\rho^2} \right);$$

у зовнішньому шарі 2

$$\sigma_r = \frac{p_k R^2}{R_2^2 - R^2} \left(1 - \frac{R_2^2}{\rho^2} \right);$$

тангенціальні напруження розраховуються
у внутрішньому шарі 1

$$\sigma_t = -\frac{p_k R^2}{R^2 - r_1^2} \left(1 + \frac{r_1^2}{\rho^2} \right);$$

у зовнішньому шарі 2

$$\sigma_t = \frac{p_k R^2}{R_2^2 - R^2} \left(1 + \frac{R_2^2}{\rho^2} \right),$$

де p_k – тиск на границі поділу шарів, який знаходиться з рівняння

$$p_k = \frac{\frac{\Delta}{2R}}{\frac{1}{E_1} \left(\frac{1+k_1^2}{1-k_1^2} - \nu_1 \right) + \frac{1}{E_2} \left(\frac{1+k_2^2}{1-k_2^2} + \nu_2 \right)}, \quad (7.9)$$

де $k_1 = \frac{r_1}{R}$, $k_2 = \frac{R}{R_2}$ – відношення радіусів шарів; r_1 – внутрішній радіус

втулки; R – радіус по границі поділу шарів; R_2 – зовнішній радіус втулки; E_1, E_2, ν_1, ν_2 – модулі пружності та коефіцієнти Пуассона матеріалів відповідно внутрішнього і зовнішнього шарів; $\Delta = (\alpha_2 - \alpha_1)TR$ – так званий натяг; α_1, α_2 – ТКЛР матеріалів внутрішнього і зовнішнього шарів відповідно; T – температура кристалізації припою або скріплення поверхонь, що з'єднуються дифузійним зварюванням.

У випадку однакових пружних властивостей матеріалів шарів вираз (7.9) значно спрощується:

$$p_k = \frac{E \frac{\Delta}{2R}}{\frac{1+k_1^2}{1-k_1^2} + \frac{1+k_2^2}{1-k_2^2}}.$$

Осьові напруження можна знайти з умови рівноваги. Вони визначаються аналогічно двошаровому брусу за рівняннями

$$\sigma_1 = -E_1 \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)T}{1 + \frac{E_1 F_1}{E_2 F_2}}; \quad \sigma_2 = E_2 \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)T}{1 + \frac{E_2 F_2}{E_1 F_1}},$$

де $F_1 = \pi(R^2 - r_1^2)$, $F_2 = \pi(R_2^2 - R^2)$ – площі перерізів внутрішнього та зовнішнього шарів відповідно.

Наведені формули засновані на гіпотезі плоских перерізів і передбачають пружну роботу матеріалу в повному об'ємі вузла. У реальних умовах паяння напруження, що виникають, можуть досягати границі плинності матеріалу і з'являються пластичні деформації, що відбивається на НДС: максимальні напруження зменшуються, а деформації – збільшуються. Аналітичними методами, застосовуваними в інженерних розрахунках, урахувати вплив пластичних деформацій неможливо.

Розглянуті пружні методи розв'язання деяких завдань можуть використовуватися тільки для наближеної оцінки напруженого стану після паяння. Вони не дають досить повної картини, особливо поблизу торцевих поверхонь, і не враховують пластичних деформацій, які виникають при зміні температури у великому діапазоні. Вони прості та зручні в розрахунку, але не дозволяють відповісти на багато питань, які виникають при з'єднанні навіть простих зразків. Для одержання більш повної і точної картини НДС необхідно використовувати числові методи теорії пружності та пластичності, зокрема метод скінченних елементів (МСЕ), на якому засновані сучасні програмні комплекси комп'ютерного моделювання НДС [11].

Фізична сутність МСЕ ґрунтується на зображенні конструкції у вигляді сукупності окремих (геометрично визначених) скінченних елементів, з'єднаних між собою у вузлових точках. У цих точках прикладаються деякі фіктивні зусилля взаємодії, які характеризують дію розподілених внутрішніх напружень, прикладених уздовж реальних границь суміжних елементів. Задача зводиться до розрахунку пружної системи з певним скінченим числом степенів вільності. У МСЕ, як ні в якому іншому методі числового аналізу, гармонійно проявляється синтез методів теорії пружності, пластичності і будівельної механіки, що дозволяє використовувати його для розв'язування різноманітних задач теплопровідності, гідро- та газодинаміки, дифузії, електромагнетизму тощо як завдань механіки суцільного середовища.

Поява та розвиток обчислювальної техніки дало новий поштовх до вдосконалення числових методів аналізу, які є сьогодні основним інструментом розраховувача. Засоби автоматизації інженерного аналізу, які засновані на числових методах, стали невід'ємною частиною процесу проектування виробу.

Сьогодні розроблено і широко використовується безліч потужних розрахункових комплексів, що ґрунтуються на МСЕ і дозволяють моделювати напружено-деформований стан. Одним з таких програмних комплексів є ANSYS.

7.3. Деякі результати комп'ютерного моделювання напружено-деформованого стану з допомогою програмного комплексу ANSYS

Двошаровий брус. Досліджувався НДС після охолодження двошарового бруса, в якому верхній шар має більший ТКЛР порівняно з нижнім. На рис. 7.7 показано плоску модель такого бруса, побудовану

з прямокутних скінченних елементів, та її вигляд після охолодження, отриманий методом комп'ютерного моделювання.

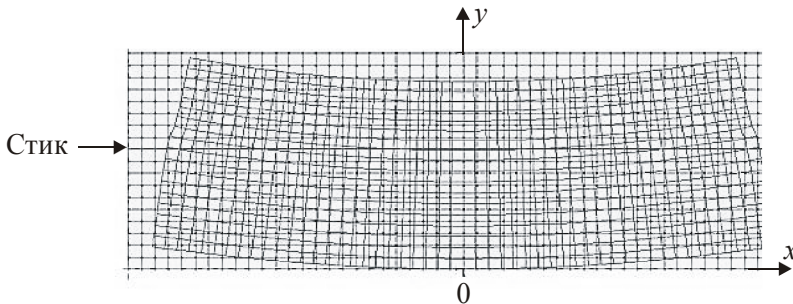


Рис. 7.7. Скінченно-елементна модель двошарового бруса до та після охолодження

Модель відображає НДС бруса при паянні, якщо не враховувати прошарок припою внаслідок його малої товщини. Як видно з рис. 7.7, за рахунок більшого скорочення матеріалу верхнього шару брус згинається опуклістю вниз. Чітко видно повороти перерізів і їх викривлення на торцях.

Аналіз полів свідчить, що на більшій частині довжини бруса поздовжні напруження змінюються тільки в поперечному напрямку, досягаючи максимальної величини на границі поділу шарів (рис. 7.8,*а*), поперечні та дотичні напруження практично відсутні (див. рис. 7.8,*б,в*).

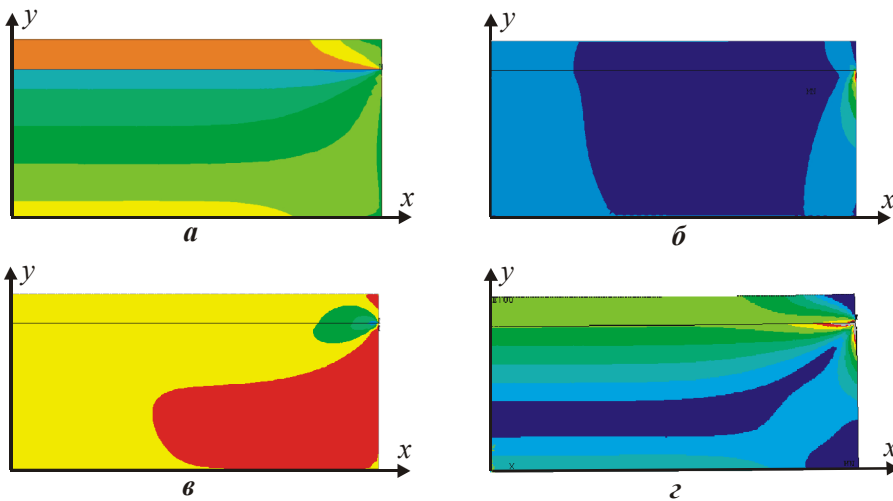


Рис. 7.8. Поля поздовжніх (*а*), поперечних (*б*), дотичних (*в*) і еквівалентних (*г*) напружень у двошаровому брусі після охолодження

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

Лише поблизу торців бруса поздовжні напруження змінюються як у поздовжньому, так і в поперечному напрямках. Поздовжні напруження біля торців зменшуються, з'являються поперечні й дотичні напруження. Останні досягають максимуму поблизу торця (див. рис. 7.8, **б, в, з**).

На торці поздовжні й дотичні напруження наближаються до нуля, поперечні досягають максимальних значень. Рівень максимальних поперечних напружень на торці близький до максимальних поздовжніх у середній частині, а максимальні дотичні становлять дещо більше половини цієї величини. Довжина кінцевих зон з викривленими перерізами й складним напруженим станом не перевищує загальну висоту бруса. Поля напружень для правої від осі половини бруса показано на рис. 7.8.

Порівняння епюр поздовжніх напружень у середньому перерізі бруса й поблизу торця (рис. 7.9, **а, б**) підтверджує особливості характеру деформації кінцевих перерізів.

У середній частині бруса еюра поздовжніх напружень повністю збігається з епюрою, отриманою розрахунком з використанням виразів (7.4) і (7.5), заснованих на гіпотезі плоских перерізів.

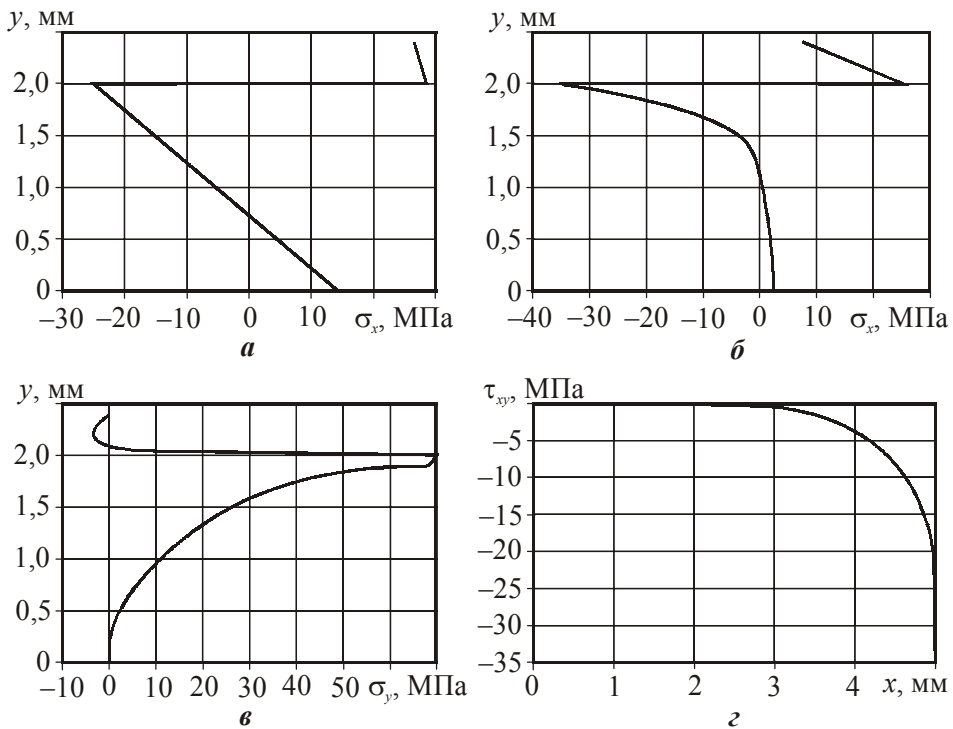


Рис. 7.9. Епюри поздовжніх напружень у середньому перерізі (**а**) і поблизу торця (**б**), поперечних напружень на бічній поверхні (**в**) і дотичних уздовж границі поділу (**з**) шарів двошарового бруса

Поблизу торців епюри істотно відрізняються в результаті викривлення перерізів. За рахунок цього викривлення з'являються великі поперечні напруження, максимум яких має знак, обернений максимальним поздовжнім напруженням (див. рис. 7.9,в). Тому на поверхні матеріалу з меншим ТКЛР поперечні напруження розтягу при охолодженні і можуть викликати крихке руйнування. Руйнування може відбутися також по границі поділу в результаті великих дотичних напружень (див. рис. 7.9,з).

Двошарова втулка. Досліджувався НДС після охолодження двошарових втулок, у яких внутрішній шар виготовлений зі сталі, а зовнішній – з твердого сплаву, що має більшу жорсткість і менший ТКЛР. На рис. 7.10 показано вісесиметричні моделі цих втулок, побудовані з кільцевих СЕ прямокутного перерізу. Модель відображає НДС спаяних втулок без урахування прошарку припою. Оскільки втулка симетрична відносно середини її висоти, то при моделюванні розглядалася її нижня половина з відповідним закріпленням вузлів по горизонтальній осі (див. рис. 7.10). Після охолодження вузла утворюється складний об'ємний напружений стан (рис. 7.11) з досить великими напруженнями на окремих ділянках. У безпосередній близькості до торцевої поверхні (на відстані, меншій від товщини шарів) радіальні напруження σ_x помітно збільшуються, особливо в зовнішньому шарі з більш жорсткого матеріалу, і найбільших значень досягають на торцевій поверхні зовнішнього шару в безпосередній близькості до стику шарів (рис. 7.11,а). При охолодженні формуються напруження розтягу, які є небезпечними для матеріалу зовнішнього шару.

Осьові напруження σ_y (див. рис. 7.11,б) розподілені по всьому перерізу, у внутрішньому шарі переважають напруження розтягу, а в зовнішньому шарі – стиску. Величина цих напружень в обох шарах зменшується при віддаленні від стику і наближенні до торців. Тангенціальні напруження σ_z (див. рис. 7.11,в) також розтягу у внутрішньому шарі й стиску в зовнішньому. Очевидно, що ці напруження безпечні для матеріалу зовнішнього шару, що має велику міцність на стиск.

Дотичні напруження τ_{xy} (див. рис. 7.11,г) на більшій частині перерізу малі. Найбільшої величини вони досягають у матеріалі зовнішнього шару в стику поблизу торцевої поверхні. Пластичні деформації (див. рис. 7.11,д) зосереджені в матеріалі внутрішнього шару поблизу торцевої поверхні.

Аналіз полів напружень показує, що найнебезпечнішою, з погляду утворення тріщин, є зона на торцевій поверхні поблизу стику (поверхні

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПАЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

поділу шарів). У зовнішньому шарі, матеріал якого не здатний деформуватися пластично, імовірність утворення тріщини досить велика.

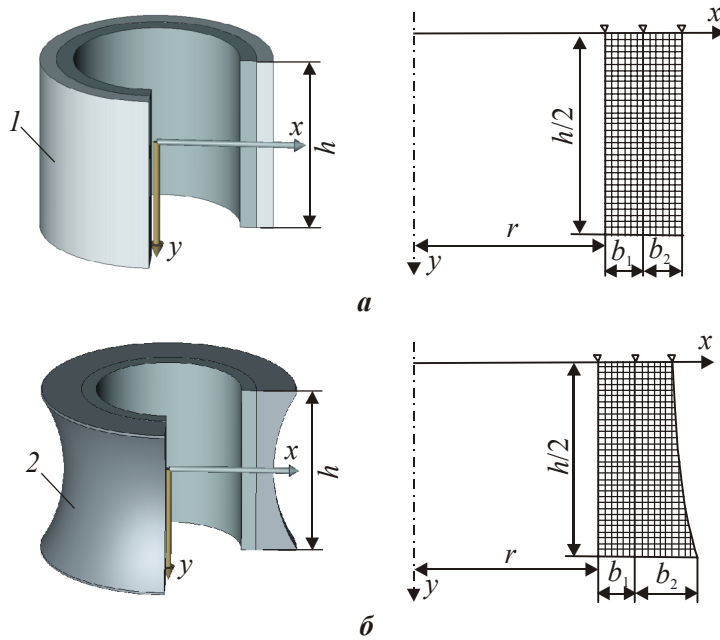


Рис. 7.10. Загальний вигляд і перерізи моделей вузлів 1 (а) і 2 (б)

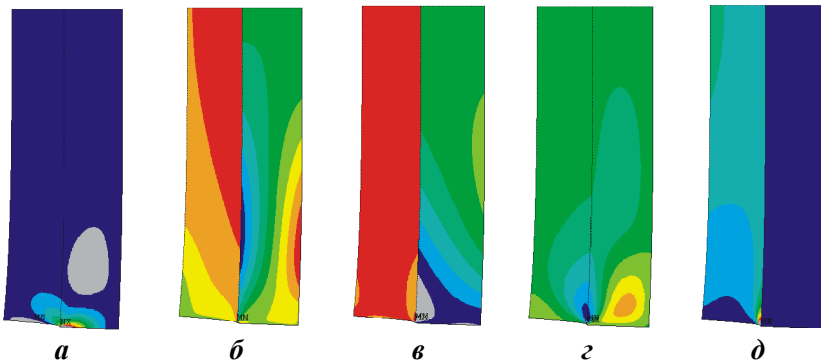


Рис. 7.11. Поля нормальних радіальних σ_x (а), осьових σ_y (б), тангенціальних σ_z (в) і дотичних τ_{xy} (з) напружень та пластичних деформацій (д)

Порівняння полів і епюр напружень для втулок з різним співвідношенням товщини шарів (рис. 7.12) показує, що при зменшенні товщини внутрішнього шару (з менш міцного й досить пластичного матеріалу) і відповідному збільшенні товщини зовнішнього (з твердого сплаву) рівень напружень розтягу у твердому сплаві знижується. При зворотній зміні

співвідношення товщин максимальні напруження розтягу також знижуються.

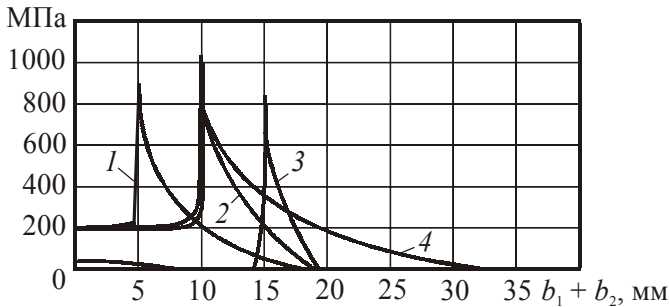


Рис. 7.12. Епюри головних напружень розтягу σ_1 уздовж торцевої поверхні у двошарових втулках моделі I при різних товщинах шарів: 5 + 15 (1); 10 + 10 (2); 15 + 5 мм (3) – і в моделі 2 при товщинах 10 + 10 мм (4)

Найбільш несприятливим варіантом є рівність товщин. Тому при виборі співвідношення товщин шарів треба по можливості зменшувати товщину одного із шарів і збільшувати товщину іншого.

Порівняння полів напружень у втулках із прямолінійною (модель 1) і криволінійною (модель 2) формою твірної зовнішньої поверхні (див. рис. 7.10) показало, що при однакових властивостях матеріалів шарів і однаковій товщині в середній частині (посередині висоти) втулки рівень напружень у небезпечній зоні відрізняється мало, у межах 5...10 % (див. рис. 7.12, криві 2 і 4). Таким чином, з погляду НДС основним визначальним фактором, крім термомеханічних властивостей, є співвідношення товщин шарів.

Металографітове кільце. Досліджувався НДС металографітового кільця (рис. 7.13) при охолодженні його після паяння при трьох варіантах товщини сталевго кільця: 1, 3 і 6 мм. Прошарком припою знехтували внаслідок малої його товщини.

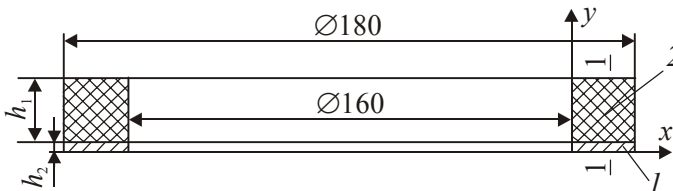


Рис. 7.13. Металографітове кільце:
1 – сталь; 2 – графіт

Аналіз полів напружень у перерізі кільця показав, що найбільшої величини осеві напруження розтягу у графіті досягають на зовнішній і внутрішній поверхнях поблизу стику (рис. 7.14).

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПАЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

Трохи менші напруження розтягу на верхній поверхні. Вони спрямовані в коловому напрямку (рис. 7.15). Саме ці напруження є причиною руйнування графіту в радіальному напрямку (див. рис. 7.1).

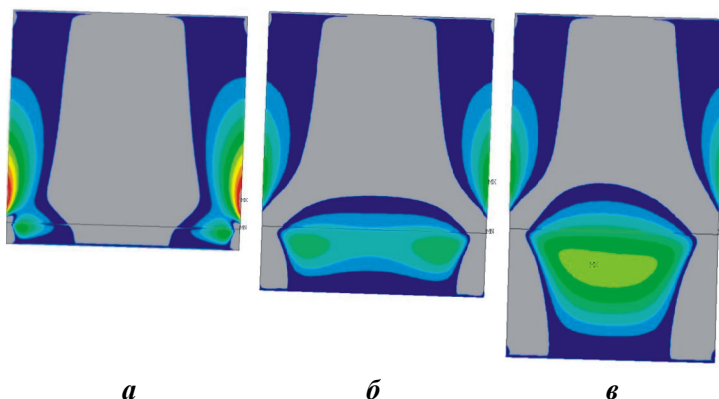


Рис. 7.14. Поля осевих напружень розтягу у перерізі кільця (права половина), товщина сталевого кільця 1 (а), 3 (б) і 6 мм (в)

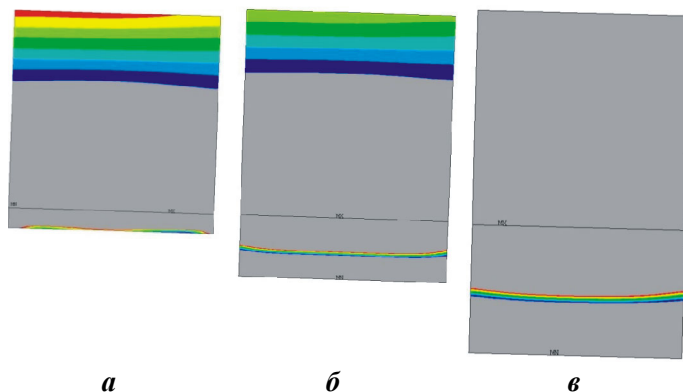


Рис. 7.15. Поля тангенціальних напружень розтягу у перерізі графіту при товщинах сталевого кільця 1 (а), 3 (б) і 6 мм (в)

Рівень напружень як на зовнішній і внутрішній поверхнях (осьові), так і на верхній торцевій (тангенціальні) істотно залежить від товщини сталевого кільця. Порівняння полів (див. рис. 7.14 і 7.15) показує, що максимальної величини вони досягають при малій товщині сталевого кільця. Зі збільшенням його товщини напруження розтягу (як осьові, так і тангенціальні) зменшуються, при цьому останні при товщині 6 мм у графіті відсутні.

При моделюванні НДС, розглянутого вище, не враховували вплив прошарку припою.

7.4. Вплив прошарку припою на напружено-деформований стан після охолодження

Вплив прошарку припою на НДС досліджували в пружній зоні при охолодженні циліндричних вузлів з різномірних матеріалів з однаковими жорсткостями і різними ТКЛР та прошарками товщиною 1 мм, які мають менший (м'який прошарок) або більший (жорсткий прошарок), ніж з'єднувані матеріали, модулі пружності і середній ТКЛР між ними. Досліджувані моделі показано на рис. 7.16.

Порівняння полів залишкових осевих напружень (рис. 7.17), які найбільш небезпечні з точки зору крихкого руйнування матеріалів після охолодження, показує, що наявність прошарку практично не впливає на характер поля напружень.

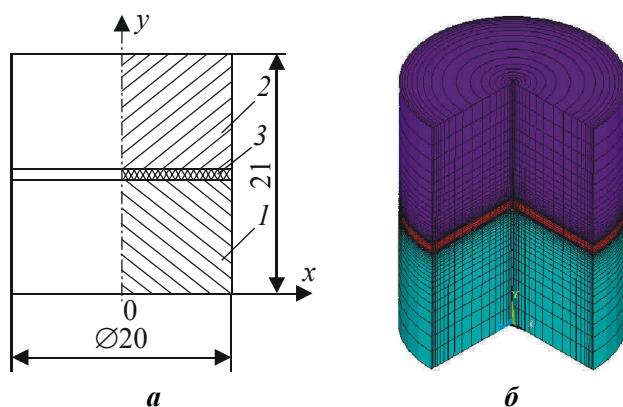


Рис. 7.16. Геометрична (а) та скінченно-елементна (б) моделі циліндричних вузлів з прошарком

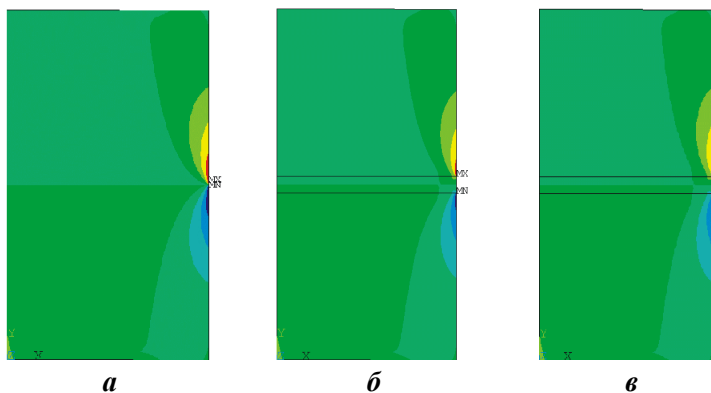


Рис. 7.17. Поля осевих напружень після охолодження у вузлі без прошарку (а), з м'яким (б) і жорстким (в) прошарками

7. ВЛАСНІ НАПРУЖЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЇ В СПЯНИХ З'ЄДНАННЯХ

При цьому дещо змінюється рівень максимальних напружень (рис. 7.18). У вузлі з м'яким прошарком вони збільшуються, а з жорстким, навпаки, зменшуються. Величина зміни не перевищує 10 %, тобто знаходиться на рівні реальної точності моделювання. Тому знехтування наявності прошарку при моделюванні НДС паяних вузлів у більшості випадків виправдано, оскільки спрощує модель і скорочує витрати часу на розрахунки.

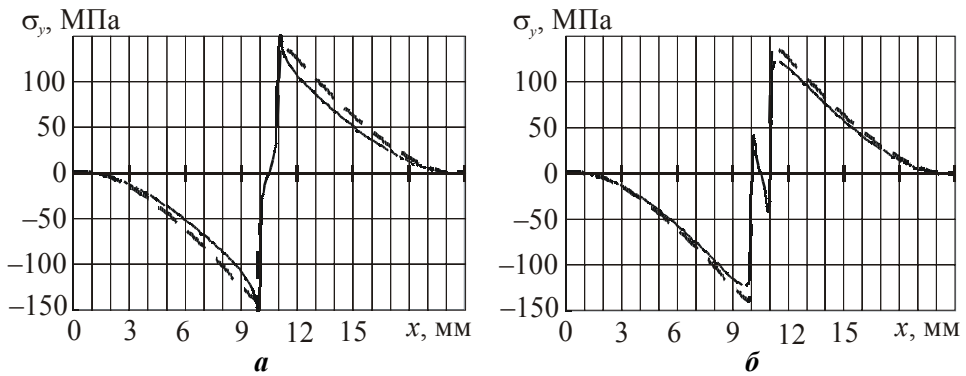


Рис. 7.18. Епюри осевих напружень на зовнішній поверхні (вздовж твірної) після охолодження циліндричних вузлів з м'яким (*а*) і жорстким (*б*) прошарками (пунктиром показано епюри у вузлах без прошарку)

Однак при недостатній пластичності та можливості крихкого руйнування матеріалу самого прошарку необхідно аналізувати саме його НДС. Крім того, пластичні деформації матеріалу прошарку (як короточасні, так і повзучості) також впливають на НДС з'єднуваних матеріалів. У цьому випадку модель повинна враховувати наявність прошарку, його ФМВ та розмір.

Наприклад, на рис. 7.19 наведено поля еквівалентних напружень у вузлах без прошарку та з прошарками малої і великої жорсткості.

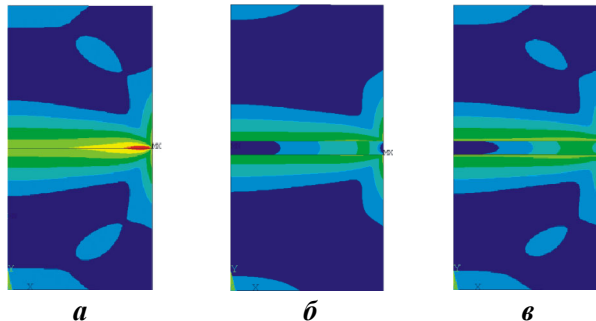


Рис. 7.19. Поля еквівалентних напружень після охолодження у вузлі без прошарку (*а*), з м'яким (*б*) і жорстким (*в*) прошарками

Як видно з рисунка, при збереженні в цілому характеру полів напружень їх рівень помітно зменшується при наявності прошарку. При цьому рівень напружень у матеріалі прошарку значно менший, ніж у з'єднаних матеріалах.

Таким чином, так само, як і при розрахунках міцності, формули механіки, що засновані на гіпотезах плоских перерізів, дають далеко не повну інформацію про НДС спаяних вузлів після охолодження. Для більш повної та об'єктивної оцінки необхідно використовувати методи комп'ютерного моделювання, які дають не тільки більш повне, але і наочне уявлення про НДС вузлів будь-якої складності [11].

7.5. Методи регулювання власних напружень і деформацій при паянні

Існуючі методи регулювання власних напружень і деформацій при паянні вузлів з різнорідних матеріалів можна поділити на кілька груп.

1. Регулювання термічного циклу при паянні шляхом застосування припоїв з низькою температурою плавлення, локального нагрівання зони з'єднання, підтримки при нагріванні та охолоджуванні відповідної різниці температур між різнорідними матеріалами.

2. Оптимальне конструктивне оформлення вузла, наприклад застосування компенсаторів, прорізів, фігурних скосів для одержання плавних переходів від одного елемента до іншого, армуючих волокон або наповнювачів з низьким ТКЛР, проміжних елементів зі зменшеною міцністю за рахунок пористості, проміжних елементів із заданим розподілом властивостей, прошарків з металу зі зниженим модулем пружності, з'єднання по фігурній поверхні, з'єднання не по всій площині стику тощо.

3. Використання процесів релаксації напружень за рахунок повільного або ступеневого охолодження, використання "м'яких" припоїв або прокладок (проміжних елементів) з низьким опором пластичному деформуванню та повзучості.

Слід відзначити, що використання легкоплавких припоїв і прошарків, збільшення товщини спаяного шва не завжди прийнятно, застосування уповільненого охолодження трохи знижує власні напруження, але повністю проблему збереження форми та запобігання тріщин не вирішує.

Найбільш широке застосування знайшли методи другої і третьої груп, а також їх поєднання, що пояснюється більшою універсальністю, ефективністю та більш широкими можливостями. Безумовно, припої доцільно вибирати такі, які мають мінімальну температуру плавлення, що

допустима умовами експлуатації виробу. Ефективним є використання комплексу заходів.

Застосування комп'ютерної техніки та сучасних програмних комплексів дозволяє ще на стадії проектування і розробки технології вибрати оптимальний варіант конструкції та ефективні засоби керування НДС і забезпечити виготовлення якісних вузлів та конструкцій.

7.6. Приклад розрахунку залишкових напружень і деформацій у спаяному (дифузійному) з'єднанні

Визначити залишкові напруження та деформації, які виникають при охолодженні після паяння в двошаровому брусі зі сплаву ніобію (верхній шар) і міді (нижній шар) (рис. 7.20).

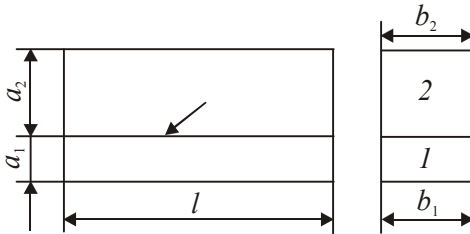


Рис. 7.20. Двошаровий брус з ніобію (1) і міді (2)

Розміри шарів: $a_1 = 2$ мм, $b_1 = 13$ мм, $a_2 = 8$ мм, $b_2 = 13$ мм, довжина $l = 100$ мм. Температура з'єднання 900°C . Наявністю прошарку припою внаслідок малої його товщини знехтувати.

Модуль пружності ніобію візьмемо $E_1 = 1 \cdot 10^5$ МПа (див. табл. 7.2), модуль пружності міді E_2 у діапазоні температури нагрівання при з'єднанні змінюється від $1,13 \cdot 10^5$ МПа практично до 0 (див. табл. 7.1), тому в розрахунку візьмемо $E_2 = 0,7 \cdot 10^5$ МПа і ТКЛР для ніобію $\alpha_1 = 8,5 \cdot 10^{-6}$ 1/град, міді $\alpha_2 = 20 \cdot 10^{-6}$ 1/град.

Розрахунковий перепад температур беремо 800 град з урахуванням низької міцності та високої релаксаційної здатності міді в області більш високих температур.

Розв'язання

1. Площі поперечного перерізу шарів визначаються

$$F_1 = a_1 b_1 = 2 \cdot 13 = 26 \text{ мм}^2; F_2 = a_2 b_2 = 8 \cdot 13 = 104 \text{ мм}^2.$$

2. За формулами (7.3) визначимо напруження в ніобію та міді без урахування вигину:

– у ніобію

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= -E_1 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_1 F_1}{E_2 F_2}} = \\ &= -1 \cdot 10^5 \cdot \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot (-800) - 20 \cdot 10^{-6} \cdot (-800)}{1 + \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 26}{0,7 \cdot 10^5 \cdot 104}} = -678 \text{ МПа};\end{aligned}$$

– у міді

$$\begin{aligned}\sigma_2 &= E_2 \frac{\alpha_1 \Delta T_1 - \alpha_2 \Delta T_2}{1 + \frac{E_2 F_2}{E_1 F_1}} = \\ &= 0,7 \cdot 10^5 \cdot \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot (-800) - 20 \cdot 10^{-6} \cdot (-800)}{1 + \frac{0,7 \cdot 10^5 \cdot 104}{1 \cdot 10^5 \cdot 26}} = 170 \text{ МПа}.\end{aligned}$$

3. Брус згинається моментом

$$M = -\sigma_1 F_1 a/2 = \sigma_2 F_2 a/2 = 678 \cdot 26 \cdot 10/2 = 88140 \text{ Н} \cdot \text{мм},$$

де $a = a_1 + a_2 = 2 + 8 = 10$ мм – загальна висота вузла.

4. Положення пружного центру ваги складеного перерізу по висоті визначаємо за формулою (7.7), провівши вісь порівняння по нижній крайці перерізу та вважаючи ординати центру ваги шарів рівними $z_1 = 1$ мм і $z_2 = 6$ мм:

$$\begin{aligned}z_0 &= \frac{E_1 a_1 b_1 z_1 + E_2 a_2 b_2 z_2}{a_1 b_1 E_1 + a_2 b_2 E_2} = \\ &= \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 13 \cdot 1 + 0,7 \cdot 10^5 \cdot 8 \cdot 13 \cdot 6}{2 \cdot 13 \cdot 1 \cdot 10^5 + 8 \cdot 13 \cdot 0,7 \cdot 10^5} = 4,68 \text{ мм}.\end{aligned}$$

5. Пружний момент інерції складеного перерізу за формулою (7.6) має вигляд

$$\begin{aligned}
 E_0 I_{x0} &= E_1 \frac{b_1 a_1^3}{12} + E_2 \frac{b_2 a_2^3}{12} + E_1 a_1 b_1 (z_1 - z_0)^2 + E_2 a_2 b_2 (z_2 - z_0)^2 = \\
 &= 1 \cdot 10^5 \cdot \frac{13 \cdot 2^3}{12} + 0,7 \cdot 10^5 \cdot \frac{13 \cdot 8^3}{12} + 1 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 13 \cdot (1 - 4,68)^2 + \\
 &\quad + 0,7 \cdot 10^5 \cdot 8 \cdot 13 \cdot (6 - 4,68)^2 = 87,6 \cdot 10^6 \text{ МПа} \cdot \text{мм}^4.
 \end{aligned}$$

6. Напруження від вигину визначаємо за формулою (7.5):
 – у верхній точці мідного шару ($z_{2B} = 10 \text{ мм}$)

$$\begin{aligned}
 \sigma(z_i) &= \frac{M(z_0 - z_i)E(z_i)}{E_0 I_{x0}} = \\
 &= \frac{88140 \cdot (4,68 - 10) \cdot 0,7 \cdot 10^5}{87,6 \cdot 10^6} = -375 \text{ МПа};
 \end{aligned}$$

– у міді на границі поділу шарів ($z_{2H} = 2 \text{ мм}$)

$$\sigma(z_i) = \frac{88140 \cdot (4,68 - 2) \cdot 0,7 \cdot 10^5}{87,6 \cdot 10^6} = 189 \text{ МПа};$$

– у ніобію на границі поділу шарів ($z_{1B} = 2 \text{ мм}$)

$$\sigma(z_i) = \frac{88140 \cdot (4,68 - 2) \cdot 1 \cdot 10^5}{87,6 \cdot 10^6} = 270 \text{ МПа};$$

– у нижній точці шару з ніобію ($z_{1H} = 0 \text{ мм}$)

$$\sigma(z_i) = \frac{88140 \cdot (4,68 - 0) \cdot 1 \cdot 10^5}{87,6 \cdot 10^6} = 471 \text{ МПа}.$$

7. Сумарні напруження у відповідних точках складають:

$$z_{1H} - \sigma_{1H} = -678 + 471 = -207 \text{ МПа};$$

$$z_{1B} - \sigma_{1B} = -678 + 270 = -408 \text{ МПа};$$

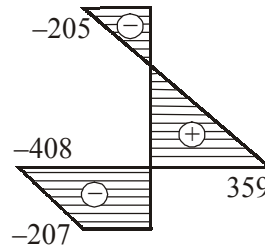
$$z_{2H-H} - \sigma_{2H} = 170 + 189 = 359 \text{ МПа};$$

$$z_{2B-B} - \sigma_{2B} = 170 - 375 = -205 \text{ МПа}.$$

8. Епюру розподілу напружень по висоті перерізу показано на рис. 7.21. Як видно з розрахунку, напруження, що виникають, перевищують границю плинності міді (для міді у відпаленому стані вона дорів-

нює 100...150 МПа), отже після охолодження в ній з'являться пластичні деформації.

Рис. 7.21. Епюра розподілу залишкових напружень у перерізі двохшарового бруса



9. Розрахункова (пружна) стрілка прогину за формулою (7.8) розраховується як

$$f = \frac{Ml^2}{8E_0I_{x0}} = \frac{88140 \cdot 100^2}{8 \cdot 87,6 \cdot 10^6} = 1,26 \text{ мм.}$$

З урахуванням пластичних деформацій реальна стрілка прогину бруса буде більшою.

Контрольні питання і завдання

1. Назвіть причини утворення власних напружень і деформацій при паянні.

2. На якому етапі технологічного процесу паяння з'являються власні напруження і деформації?

3. Які фактори впливають на величину власних напружень і деформацій при паянні?

4. Які властивості з'єднуваних матеріалів впливають на напруження і деформації при паянні?

5. Як впливає температура паяння на рівень залишкових напружень і деформацій?

6. Як і чому впливає швидкість охолодження на рівень залишкових напружень при паянні?

7. Як розподілено залишкові напруження в поперечному перерізі двохшарового бруса?

8. Чим відрізняються результати розрахунків НДС спрощеними методами і методами теорії пружності?

9. Як впливають власні напруження на форму й працездатність спаяних вузлів?

10. Якими методами можна регулювати залишкові напруження і деформації в спаяних з'єднаннях?

8. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ МЕТАЛІВ

8.1. Загальні положення технології паяння

Технологія паяння – це комплекс послідовно виконуваних операцій, який забезпечує найбільш сприятливі умови отримання спаяних деталей, вузлів чи конструкцій, які задовольняють вимоги щодо якості, експлуатаційної надійності та економічної ефективності.

Розробка технології складається з послідовності певних етапів. При цьому необхідно мати опис конструкції, вузла чи виробу, їх матеріалів, знати умови експлуатації та вимоги до спаяних з'єднань і виробу. Важливими є також відомості щодо наявного обладнання на підприємстві. Незалежно від способу паяння технологія включає у себе операції, які належать до етапів підготовки з'єднуваних поверхонь, складання, паяння та заключної обробки виробу.

Підготовка поверхонь до паяння передбачає ретельне очищення їх від забруднень (консервувальне покриття, фарба, окалина, сліди корозії тощо) і оксидних плівок, іноді термічну обробку, травлення, нанесення технологічних або бар'єрних покриттів, а також знежирювання. Як технологічне покриття наносять тонкий шар (5...10 мкм) міді, нікелю, срібла для забезпечення бездефектного паяння металів, що погано змочуються. Зазвичай їх наносять гальванічним способом і при паянні вони повністю розчиняються припоєм. Для нанесення покриття можна застосовувати також інші методи, наприклад напилення іонно-плазмовим, електронно-променевим, газотермічними методами, вибухом тощо. Технологічними можуть бути також покриття, які забезпечують контактно-реактивне плавлення. Для їх нанесення використовують різні методи. Бар'єрні покриття наносяться на основний метал для його захисту від взаємодії з припоєм.

При підготовці до паяння оксидні плівки видаляють з поверхні механічними або хімічними способами. Механічні способи зазвичай використовують для сталей, нікелю, міді та їх сплавів. При цьому для кращого змочування припоєм висота шорсткості поверхні не повинна бути меншою 15 мкм.

При підготовці до паяння поверхонь титану, алюмінію та їх сплавів більше застосовують хімічне травлення, як і при масовому паянні інших металів.

Деталі з вуглецевих та низьколегованих сталей травлять у водних розчинах соляної або сірчаної кислот та їх сумішей з додаванням присадок. Такі розчини використовують також для очищення поверхні міді і її сплавів.

Для травлення високолегованих сталей необхідні більш активні розчини, наприклад соляної і азотної кислот, іноді плавикової кислоти. Поверхні титану і його сплавів також очищають хімічним травленням, зокрема у розчинах азотної та плавикової кислот.

Для травлення алюмінію і його сплавів використовують лужні 10%-ві розчини NaOH або KOH.

Знежирення поверхонь виконують хімічними або електрохімічними способами, використовуючи лужні розчини з активаторами. Високу ефективність показують ультразвукові методи очищення поверхонь у спеціальних ваннах з промивальною рідиною, що піддається ультразвуковим коливанням.

При виконанні разових робіт для знежирювання застосовують органічні розчинники, наприклад бензин, трихлоретилен, чотирихлористий вуглець, ацетон тощо.

Сьогодні існує багато різних розчинів для очищення і знежирювання поверхонь. Іноді це складні операції, що мають певні режими та заключну промивку, які достатньо детально описані в довіднику [15].

Складання виробу передбачає фіксацію окремих його частин з певною величиною зазору для затікання припою, нанесення і закріплення припою та флюсу (при його застосуванні). При серійному виробництві доцільно використовувати технологічне оснащення, яке спрощує закріплення деталей. При будь-яких способах паяння в процесі складання виробу слід використовувати найпростіші затискні пристрої, розвальцювання, кернування, точкове зварювання. Пристрої не повинні бути масивними, оскільки це призводить до непродуктивних витрат енергії, особливо при загальному нагріванні.

Надзвичайно важливе значення має точне дозування припою і флюсу, яке дозволяє виключити додаткові операції заключної обробки виробу.

Припій може використовуватися у вигляді стрічок або дроту, які вносяться в паяльний зазор, легко закріплюються в спеціально створених місцях або точковим зварюванням. Припої-пасти, як і пастоподібні флюси, після нанесення просушуються до повного видалення вологи. Порошкоподібні припої змішуються з полімерними зв'язувальними речовинами, наприклад акриловою смолою, і наносяться в зону паяння (при необхідності разом з флюсом). При паянні зв'язувальна речовина не залишає жодних слідів.

Паяння виробу проводиться при певних параметрах режиму, вибраних для конкретних припоїв і способу паяння. Серед найважливіших параметрів режиму є температура паяння, умови нагрівання, витримка при температурі паяння, умови охолодження та тиск на деталі при паянні з тиском. Є також інші важливі умови, які характерні для конкретного способу паяння та визначають якість з'єднання.

Обробка виробу після паяння включає у себе операції видалення залишків флюсів, якщо вони застосовувалися, очищення з'єднання, термічної обробки (при необхідності для конкретних матеріалів). Особливою операцією є контроль якості спаяних з'єднань.

Для видалення залишків флюсу виробу промивають у спеціальних розчинах. Залишки флюсів, що містять хлористі і фтористі солі, повинні ретельно видалятися, оскільки призводять до корозії. Це особливо важливо при паянні алюмінію та його сплавів. Хлоридні і фторидні флюси видаляють промивкою в гарячій і холодній воді, після чого виріб занурюють на 5...10 хв в 5%-й розчин хромового ангідриду CrO_3 .

Залишки боратних флюсів утворюють склоподібну плівку, яка видаляється у воді, що кипить, або механічним способом.

Паяння у вакуумі забезпечує виготовлення деталей і вузлів у кінцевому вигляді без обробки після паяння.

Термічна обробка спаяних виробів визначається їх основним матеріалом.

8.2. Паяння вуглецевих і низьколегованих сталей

Поверхня вуглецевих і низьколегованих сталей завжди покрита шаром оксидів заліза, що відрізняються за вмістом кисню (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), а також за оксидами легуючих елементів, які входять до складу сталей. Ці оксиди не утворюють суцільної стійкої захисної плівки і процес їх паяння не викликає суттєвих труднощів. Особливо легко підда-

ються паянню низьковуглецеві сталі. При паянні високовуглецевих сталей необхідна більш ретельна підготовка з'єднуваних поверхонь.

Паяння вуглецевих і низьколегованих сталей (до 5 % сумарної масової концентрації легуючих елементів) широко застосовують у промисловості. Розрізняють високо- і низькотемпературне паяння.

При низькотемпературному паянні вуглецевих і низьколегованих сталей використовують олов'яно-свинцеві припої ПОС61, ПОС40, але рекомендуються безсвинцеві олов'яні припої, леговані сурмою, цинком, нікелем, міддю, а також інші припої, наведені в табл. 5.2.

Зазвичай при паянні легкоплавкими припоями нагрівання здійснюють паяльниками різного типу, зокрема електричними і газополуменими паяльниками та пальниками, в печах, нагрітим інструментом тощо. Як флюси використовують водні або водно-гліцеринові суміші, активовані хлоридами цинку, олова, міді та ін. Найбільш простим є розчин хлористого цинку (40 %) у воді. Температура активності цього флюсу лежить в інтервалі 290...350 °С. Більш низький інтервал активності (200...300 °С) мають стандартні флюси ЗИЛ1, Ф10, Ф16.

Для підвищення якості швів, особливо при з'єднанні великих поверхонь, їх необхідно заздалегідь лудити. Для лудіння як флюс рекомендується водний розчин хлористого цинку. Деталь, яку лудять, перед паянням необхідно ретельно промити від залишків флюсу. Після лудіння для паяння використовують малоактивні флюси, наприклад спиртоканіфольні розчини.

При високотемпературному паянні вуглецевих і низьколегованих сталей зазвичай використовують мідно-цинкові та інші припої на основі міді, в окремих випадках – нікелеві припої. Найбільш універсальними і технологічними є срібні припої. Залежно від умов експлуатації виробу серед великої кількості срібних припоїв вибирають припій з необхідною температурою паяння (960...550 °С), найчастіше припої ПСр45 і ПСр40 системи Ag–Cu–Zn. Паяння срібними припоями дозволяє зберегти майже незмінними механічні властивості основного металу, забезпечити високі механічні властивості і корозійну стійкість з'єднань. При паянні гартованих сталей використовують припій ПСр40, що дозволяє вести паяння при температурі, нижчій 620 °С (температура високого відпуску).

Мідь у чистому вигляді з низьким вмістом кисню (М0, М00) також може застосовуватися як припій. Вона має порівняно низьку вартість, доступність матеріалу у будь-якій формі (дріт, фольга) і, крім того, забезпечуються високі механічні характеристики з'єднань за рахунок легкого

проникнення і заповнення малих зазорів (0,05...0,10 мм). Недоліком такого припою є висока температура паяння (1100...1120 °С), що негативно позначається на властивостях основного металу. Тому необхідно ретельно контролювати температуру нагрівання і час паяння. Сплави на основі міді дозволяють істотно знизити температуру паяння. Паяння латунню Л63, Л68 здійснюють при температурах 900...950 °С, але інтенсивне випаровування цинку може призвести до утворення пор. Більш технологічні припої на мідно-цинковій основі створено шляхом легування марганцем, нікелем, кремнієм, оловом та іншими елементами, завдяки чому істотно знижується температура паяння (до 780...800 °С) і забезпечується висока якість спаяних з'єднань. Успішно застосовують припої на мідно-марганцевій основі ПМ72, ПМ68, ПМ63 (температура паяння 850...950 °С). При використанні цих припоїв досягається границя міцності з'єднань у межах 280...350 МПа. Латунні та багатоконпонентні мідно-марганцево-нікелеві припої наведено в табл. 5.2 і 5.3. Нікелеві припої для паяння цих сталей використовуються в окремих випадках, коли до спаяних з'єднань пред'являють спеціальні вимоги, наприклад висока корозійна стійкість.

Високотемпературне паяння вуглецевих і низьколегованих сталей здійснюється з флюсами або без них у захисних газах, вакуумі тощо. Використовують стандартні флюси ПВ200, ПВ201, ПВ209, ПВ284, а також буру, суміш бури і борного ангідриду, бури і борної кислоти. Кожен із цих флюсів має оптимальний температурний інтервал активності (для флюсів ПВ200 і ПВ201 – 800...1200 °С, для ПВ209 і ПВ284 – 700...900 °С). При цьому можна використовувати всі перераховані припої і різні способи нагрівання: високочастотний, газополуменевий, радіаційний, електричним опором, світловим і лазерним променями та ін.

Безфлюсове паяння вуглецевих і низьколегованих сталей здійснюють у печах з газовим середовищем, наприклад у водні, суміші водню з азотом при мінімальній об'ємній частці водню до 8 %. У цьому випадку точка роси середовища близька до –20 °С. Для паяння вуглецевих сталей застосовують ендогаз, % об., 22...50 Н₂, 15...25 СО, 0,5...1,5 СО₂, решта – N₂ при точці роси –20 °С. Припоєм в цьому випадку зазвичай є мідь. Краще використовувати безпечніші суміші азоту з 5 % природного газу з точкою роси –20 °С та азоту з метанолом. Для високотемпературного паяння вуглецевих і низьколегованих сталей використовують також пасту, до складу якої входить оксид міді CuO. Мідний припій утворюється в процесі термічного циклу паяння при взаємодії CuO з відновними компонентами газової суміші.

В окремих випадках (при особливих вимогах до спаяних з'єднань) застосовують паяння у вакуумі, в активованому інертному газі або в аргоні самофлюсівними припоями. Мідно-фосфористі припої для паяння сталей застосовувати не рекомендується через високу крихкість з'єднання.

8.3. Паяння високолегованих сталей

Паяння високолегованих сталей може здійснюватися всіма способами з використанням припоїв, зазначених у п. 8.2. Складність їх паяння пов'язана з наявністю на поверхні тонких щільних і стійких плівок, що вимагає застосування більш активних флюсів або газових середовищ. Це надзвичайно важливо для паяння корозійно- і жаростійких хромонікелевих сталей. Їх поверхневі плівки складаються з оксиду хрому, мають високу хімічну стійкість, низькі пружність дисоціації і тиск насиченої пари оксиду, що ускладнює їх видалення, перешкоджає змочуванню та розтіканню припоїв по з'єднуваних поверхнях і заповненню припоєм зазорів. Труднощі паяння зростають, якщо сталь легована титаном або алюмінієм.

Паяння хромонікелевих сталей здійснюють з використанням боридних флюсів, до складу яких вводять фториди лужних і лужноземельних металів (фтористий натрій, фтористий калій, фтористий літій, фтористий кальцій) залежно від температури паяння, які добре розчиняють оксидні плівки; газоподібних флюсів (фтористий амоній NH_4F , фторборат амонію NH_4BF_4) і самофлюсівних припоїв при нагріванні в інертних газах; високовакуумного захисного середовища з мінімальним натіканням у робочу камеру. Механізм та ефективність зазначених заходів було розглянуто в розд. 3.

Для паяння хромонікелевих сталей застосовують, головним чином, припої на основі срібла, міді і нікелю.

Срібні припої – найбільш універсальні сплави для паяння корозійно-стійких сталей. Це широкий спектр сплавів, які містять крім срібла і міді цинк, нікель, марганець, паладій тощо. Залежно від складу припоїв їх температура повного розплавлення змінюється від 615 °С до температури плавлення срібла (960,5 °С). Застосовується флюсове і безфлюсове паяння срібними припоями. При флюсовому паянні на повітрі зазвичай використовують найбільш низькотемпературні срібні припої з температурою плавлення 600...750 °С. Так, припої ПСр25, ПСр40, ПСр45 з температурою повного розплавлення відповідно 775, 615 і 725 °С забезпечують границю міцності 350 МПа спаяних з'єднань сталі 1Х18Н10Т. Оптимальні зазори при паянні цими припоями з флюсами ПВ284 і ПВ209

знаходяться в межах 0,03...0,10 мм при газополуменовому або високо-частотному нагріванні, 0,02...0,05 мм при нагріванні в соляних ваннах або печах.

Срібні припої випускаються у формі дроту, фольги, порошку, пасти та ін. У цьому відношенні вони знаходяться поза конкуренцією в порівнянні з припоями на іншій основі. Припої з кадмієм є токсичними і їх застосування обмежене. Припої, що містять цинк або кадмій, також не придатні для паяння у вакуумі.

При безфлюсовому паянні у вакуумі або захисних газах застосовують припої з більш високою концентрацією срібла (ПСр72 і навіть чисте срібло), особливо для виробів відповідального призначення. Для поліпшення змочування і розтікання в інертному середовищі використовують припої, які містять активні елементи, наприклад літій (до 0,5 %), титан, цирконій (до 0,3 %) та газоподібні флюси.

Недоліками срібних припоїв, крім високої вартості, є недостатня жаростійкість і жароміцність.

Мідь як припій широко використовується для паяння корозійно-стійких сталей (у тому числі важконавантажених виробів). Мідь погано розтікається по цих сталях, але добре затікає у вузькі зазори (0,01...0,05 мм). Застосування прошарку іншого металу, наприклад нікелю, покращує змочування і розтікання міді. Нікель зазвичай наносять електrolітично, мідь можна використовувати у вигляді фольги, дроту, електrolітично нанесеного шару. Типовий приклад використання міді як припою – це високотемпературні пластинчато-ребристі теплообмінники, які виготовляються зі сталі 12X18H10T.

Мідно-цинкові припої (латуні Л62, Л68), зважаючи на велику схильність спаяних виробів до утворення тріщин, витіснені перспективнішими припоями на базі систем Cu–Ni–Si–B (ВПр1), Cu–Mn–Ni (ВПр2), Cu–Mn–Ni–Si–B (ВПр4, ПМ17), Cu–Mn–Fe (ПМ72, ПМ63) та ін. Температурний інтервал паяння цими припоями з марганцем складає 1000...1050 °С, припоєм ВПр1 – 1150...1200 °С.

Припої ВПр1, ВПр4 і ПМ17 використовують як при всіх методах флюсового паяння (флюси 200 і 201), так і при безфлюсовому паянні в печах з контрольованою атмосферою. Вони забезпечують границю міцності спаяних з'єднань сталі 12X18H10T 330...500 МПа при нормальній і 90...180 МПа при підвищеній (600 °С) температурі.

Припій ВПр2 використовується тільки в контрольованій атмосфері. З'єднання при цьому поступаються описаним вище як по границі міцності (250...300 МПа), так і по корозійній стійкості. У той же час припій

має низьку ерозійну активність і тому успішно застосовується при паянні тонкостінних виробів (0,05...0,20 мм).

Припої ПМ72, ПМ63, ПМ50 придатні для всіх способів флюсового паяння, також при паянні в печах з контрольованою атмосферою. Границя міцності з'єднань при використанні цих припоїв складає 400...500 МПа.

Припої випускаються у вигляді відлитих прутків, дроту, листів і фольги. Оптимальні зазори під паяння при локальному газовому і високочастотному нагріванні знаходяться в межах 0,05...0,25 мм, при нагріванні в печах – 0,05...0,15 мм.

Загальний недолік як мідних, так і срібних припоїв – недостатня теплостійкість (до 500 °С) і корозійна стійкість з'єднань.

Отримати з'єднання, близькі за властивостями до основного металу, дозволяють припої на основі нікелю. Це сплави, які мають як депресанти марганець, кремній, бор, паладій. Для забезпечення високої корозійної стійкості в припої вводять хром, а для зміцнення – інші легуючі елементи. До них належать припої систем Ni–Mn–Fe, Ni–Mn–Cr, Ni–Mn–Co–B, Ni–Mn–Fe–Cr–B, Ni–Cr–Si–Fe–B, Ni–Mn–Si–Co–B. На основі систем Ni–Mn–Cr–Si створено припої ПН-53, ПН-23, ПР-35, які випускаються у вигляді порошку, фольги або спеціально виготовлених закладних елементів. На базі системи Ni–Mn–Si–Co–B розроблено широко відомий припій ВПр10.

Основним недоліком припоїв ПН-53, ПН-23, ПН-35 є висока температура паяння (1180...1260 °С), що призводить до погіршення механічних властивостей основного металу. Нижчі температури паяння мають припої ПР-Н58, ПР-Н58Ф, ПНС-6, ВПр33 (1080...1120 °С) на основі систем Ni–Cr–Si і Ni–Mn–Cr–Si. Паяння цими припоями зазвичай здійснюється у вакуумі або середовищі захисних газів. Незважаючи на те що температура паяння нижча приблизно на 100 °С, вони забезпечують високу міцність спаяних з'єднань ($\sigma_b = 450...550$ МПа) і в цьому відношенні не поступаються припоям ПН-53, ПН-23, ПН-35 з більш високою температурою паяння. У той же час за рахунок збереження властивостей основного металу на більш високому рівні експлуатаційні характеристики спаяних конструкцій у ряді випадків істотно підвищуються. З'єднання, виконані цими припоями, мають задовільну жароміцність до 800 °С, добре працюють в атмосфері морського туману і перегрітої пари.

При паянні корозійностійких сталей будь-яким з перерахованих припоїв необхідна ретельна підготовка з'єднуваних поверхонь, що

виконується шляхом механічного очищення та хімічного травлення і знежирювання. Паяння найчастіше здійснюють у захисному середовищі водню, азоту, гелію, дисоційованого аміаку або у вакуумі. Газові середовища також проходять очищення та осушення. Застосовують високоактивні та газоподібні флюси з використанням фтористого амонію, фторборату амонію, трифтористого бору, які забезпечують видалення оксидних плівок, захист і змочування припоєм поверхонь.

8.4. Паяння жароміцних нікелевих сплавів

Жароміцними називають матеріали, що зберігають при високих температурах свою працездатність, яка визначається комплексом властивостей жароміцності та жаростійкості. **Жароміцність** пов'язана зі здатністю матеріалу чинити опір дії навантаження при високих температурах. Головними характеристиками жароміцності матеріалу є його опір повзучості, тривала міцність і пластичність, стабільність структури та властивостей.

Жаростійкість обумовлена стійкістю матеріалу проти хімічного руйнування поверхні під дією експлуатаційного середовища (в газових турбінах – продуктів спалювання палива).

Повзучість називають пластичні деформації металу, які відбуваються при підвищених та високих температурах і напруженнях, менших від границі плинності. Границя повзучості – це напруження, під дією якого при заданих температурі і часі матеріал отримує задану величину пластичної деформації.

Границя тривалої міцності – це напруження, яке призводить до руйнування металу при заданих температурі і тривалості випробувань. Досить часто визначають **довговічність** сплавів як час до руйнування при заданих напруженнях і температурі випробувань.

Жароміцні нікелеві сплави мають складне легування і містять, %, 0,06...0,20 C; 0,3...1,0 Mn; 0,3...1,0 Si; 8...22 Cr; 0...20 Co; 0...10 Mo; 0...11 W; 0...5 Ti; 0...6 Al; до 5 Fe; незначні концентрації ніобію, цирконію, гафнію, церію, бору. Сучасні жароміцні сплави легують також танталом і ренієм. Залежно від дії легуючі елементи поділяють на класи. Перший клас складають елементи, які зміцнюють твердий розчин на основі нікелю з графцентричною ґраткою: молібден, вольфрам, ванадій, кобальт, залізо. Другий клас включає у себе елементи, які забезпечують дисперсійне зміцнення шляхом виділення в твердому розчині дисперсних фаз, зокрема γ' -фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, в якій Al і Ti можуть заміщуватися іншими еле-

ментами, карбідів, щільноупакованих фаз тощо. Хром та алюміній, утворюючи щільні термостійкі оксидні плівки, забезпечують жаростійкість, кобальт стабілізує гранецентричну ґратку, підвищуючи температуру розчинення γ' -фази, ніобій сприяє підвищенню гарячої пластичності. Комплексне легування сплавів дає значно вищий ефект зміцнення при високих температурах, ніж легування окремими елементами. Марганець і кремній у жароміцних сплавах є домішковими елементами, які знижують їх жароміцність. Жорстко обмежується у сплавах вміст сірки, фосфору, сурми, олова, вісмуту і ще ряду елементів, які навіть у мільйонних частках знижують тривалу міцність і тривалу пластичність сплавів. Легування жароміцних нікелевих сплавів визначає технологію виробництва деталей. Найбільш жароміцні дисперсно-зміцнювані сплави є ливарними. Вони можуть працювати при температурах до 1050 °С. Температура 1100 °С для них складає 80 % від температури плавлення і є граничною. Більш високі робочі температури мають композиційні жароміцні сплави, які отримують методом порошкової металургії. Як матриці використовують порошки жароміцних нікелевих сплавів, а як зміцнюючу фазу – високодисперсні оксиди, наприклад ітрію Y_2O_3 з діаметром часток до 0,1 мм.

Хімічний склад деяких жароміцних нікелевих сплавів суднових та авіаційних газових турбін наведено в табл. 8.1. Суттєвою різницею в їх складах є високий вміст хрому в сплавах суднових турбін порівняно з авіаційними, що пов'язано з використанням у суднових турбінах палива з високим вмістом сірки і присутністю в продуктах згоряння парів морської води. У результаті їх взаємодії утворюється сульфат натрію, який руйнує захисну оксидну плівку, що призводить до ВСК сплавів. В авіаційних турбінах використовують чистий авіаційний бензин і ВСК відсутня, вони працюють при більш високих температурах робочого середовища і навантажень, що потребує більшої жароміцності. Цьому сприяє, поряд з іншими заходами, також зменшення концентрації хрому.

У багатьох випадках паяння є єдиним можливим способом з'єднання жароміцних нікелевих сплавів, особливо ливарних, оскільки при зварюванні плавленням отримати з'єднання неможливо.

Основні труднощі зварювання плавленням обумовлені утворенням гарячих кристалізаційних і підсолідусних тріщин у металі шва та пришовної зони, розтріскуванням при термічній обробці, проблемами в забезпеченні жароміцності і жаростійкості, а в сплавах суднових турбін і стійкістю проти ВСК.

Таблиця 8.1. Хімічний склад деяких жароміцних нікелевих сплавів

Марка сплаву	Хімічний склад, % (решта – нікель)										Призначення
	C	Cr	W	Mo	Ti	Al	Nb	Co	Fe	V	
Деформовані сплави											
ХН75МБТЮ (ЭИ602)	≤ 0,10	19,0... ...22,0	–	1,8... ...2,3	0,35... ...0,75	0,35... ...0,75	0,9... ...1,3	–	≤ 4,0	–	Жарові труби, камери згоряння
ХН50ВМТЮБ (ЭП648)	≤ 0,10	32,0... ...35,0	4,3... ...5,3	2,3... ...3,3	0,5... ...1,1	0,5... ...1,1	1,1... ...1,5	–	≤ 4,0	–	
ХН50ВМКТЮР (ЭП99)	≤ 0,10	17,5... ...19,5	5,5... ...7,0	3,5... ...5,0	1,0... ...1,5	2,5... ...3,0	< 1,5	5,0... ...8,0	≤ 3,0	≤ 0,05	Соплові лопатки
ХН67ВМТЮ (ЭП202)	≤ 0,08	17,0... ...20,0	4,0... ...5,0	4,0... ...5,0	2,2... ...2,8	1,0... ...1,5	–	–	≤ 4,0	≤ 0,01	Диски, лопатки турбін
ХН60МЮВТ (ЭП539ВД)	≤ 0,09	17,0... ...19,0	2,5... ...4,0	5,0... ...7,0	2,3... ...3,0	3,0... ...4,0	–	–	≤ 4,0	≤ 0,02	
Ливарні сплави											
ХН58КВТЮМБЛУ (ЧС70У)	≤ 0,12	15,0... ...16,0	4,5... ...5,9	1,6... ...2,3	4,2... ...4,8	2,8... ...3,2	0,3	–	≤ 0,5	≤ 0,015	Лопатки газових турбін
ХН57КВМТЮБЛУ (ЧС88У)	≤ 0,09	15,4... ...16,3	4,7... ...5,9	1,6... ...2,3	4,2... ...5,0	2,8... ...3,3	0,3	10,0... ...11,5	≤ 0,9	≤ 0,10	
ЖС6К	≤ 0,20	10,5... ...12,5	4,5... ...5,5	3,5... ...4,5	2,5... ...3,0	5,0... ...6,0	–	4,0... ...5,0	≤ 2,0	≤ 0,02	Лопатки авіаційних турбін
МАР-М-246	≤ 0,15	9,0	–	2,5	5,5	–	–	10,0	≤ 0,2	≤ 0,015	

Аналіз складу жароміцних нікелевих сплавів показує, що паяння теж має свою складність. Воно дозволяє уникнути перегріву сплавів і утворення тріщин, але для забезпечення властивостей з'єднань на рівні основного металу необхідно враховувати роль кожного з легуючих елементів та забезпечити хімічну і структурну однорідність з'єднань. Для цього, як показано в розд. 2, за механізмами утворення з'єднань найбільш сприятливими є паяння з тиском та паяння композиційними припоями. Що стосується капілярного паяння, то як депресанти припоїв необхідно використовувати метали, які не мають різко негативного впливу на жаростійкість і жароміцність сплавів, та припої повинні мати комплексне легування.

Припої для паяння жароміцних нікелевих сплавів наведено в розд. 5 (див. табл. 5.6–5.8). Ці припої можна умовно поділити на три групи:

1) **складнолеговані припої на основі нікелю з кремнієм і бором** як депресанти, які здебільшого вводяться сумісно для зниження концентрації кожного з них;

2) **припої на основі легованого нікелю з елементами IV і V груп**, що вводяться як депресанти;

3) **припої на основі легованого нікелю з паладієм** для зниження температури плавлення і паяння.

Хімічний склад і температури плавлення припоїв названих груп наведено в табл. 5.6–5.8.

До першої групи належать припої ВПр24, ВПр27, ВПр36, ВПр42, ВПр44, ВПр47, ВПр50, ВNi1, ВNi2 та ін. При наявності в припої алюмінію і титану можливе дисперсійне зміцнення металу шва.

До другої групи відносять припої, в які для зниження температури плавлення і паяння вводяться титан, цирконій, гафній, ніобій, що забезпечують більш високі механічні властивості, ніж припої першої групи, і не взаємодіють з покриттям високотемпературних деталей. Це надзвичайно важливо при ремонтних технологіях. Взаємодія припою з покриттям і його руйнування можуть відбуватися як при термічній обробці, так і в процесі експлуатації, якщо депресант утворює легкоплавкі евтектики. З перелічених вище депресантів, які вводяться в нікелеві припої, найбільш легкоплавкі фази з нікелем утворюють бор і марганець, що знижують високотемпературну міцність спаяних з'єднань. Крім того, марганець різко зменшує жаростійкість і стійкість проти ВСК. Більш високі температури плавлення мають припої з кремнієм, цирконієм, гафнієм. Вплив цих депресантів та титану, ніобію і ванадію на стійкість проти ВСК досліджено в НУК ім. адм. Макарова і показано на рис. 8.1.

Дослідження ВСК проводили в розплаві солей 75 % Na_2SO_4 + 25 % NaCl з витримкою 24 год при температурі 900 °С. Для цього в сплав ЧС70ВИ вводили окремі елементи і проводили повну термічну обробку у вакуумі 10^{-2} Па за режимом: 1170 °С з витримкою 4 год + 1050 °С – 4 год + 850 °С – 16 год, а також виготовляли зразки, які піддавали випробуванням. Паралельно досліджували зразки сплаву ЧС70ВИ.

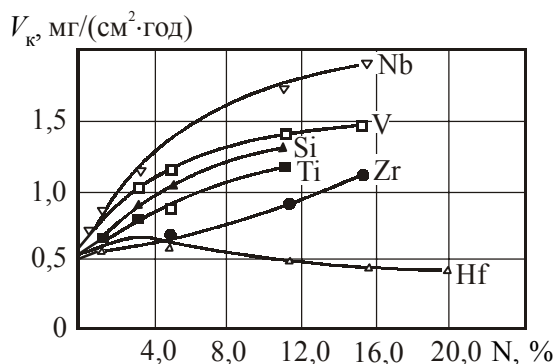


Рис. 8.1. Швидкість високотемпературної сольової корозії сплаву ЧС70ВИ при температурі 900 °С залежно від концентрації (%) в ньому ніобію, ванадію, кремнію, титану, цирконію, гафнію

Отримані результати свідчать, що додатки ніобію і ванадію різко підвищують швидкість ВСК. Цирконій і гафній мало впливають на ВСК сплаву ЧС70ВИ. Цирконій і гафній при концентрації до 4...5 % несуттєво підвищують швидкість корозії. При концентрації гафнію більше 10 % швидкість корозії дещо знижується. Поява і розвиток корозійних дефектів носять локальний характер. Руйнування відбувається переважно по границях зерен. Зі збільшенням часу випробувань процес завершується утворенням та відшаруванням продуктів корозії. Глибина руйнування досягає 0,1 мм.

Дослідження фазового складу дослідних зразків без депресантів і сплавів із цирконієм або гафнієм, а також продуктів ВСК показало, що ці елементи стимулюють утворення карбідів та інтерметалідів ZrC , HfC , Ni_5Zr , Ni_5Hf . Крім традиційних продуктів ВСК, якими є оксиди і шпінелі типів NiO , NiCr_2O_4 , в продуктах корозії виявлено сульфід цирконію і гафнію (ZrS_2 , HfS_2). Імовірно, що цирконій та гафній, маючи високу спорідненість до сірки, пригнічують утворення подвійних і потрійних сульфідів з нікелем, хромом і титаном, які виявляються в продуктах корозії сплаву ЧС70ВИ.

Оскільки на швидкість ВСК сплаву ЧС70ВИ з депресантами впливають легуючі елементи сплаву, то досліджувалися також швидкості корозії двокомпонентних сплавів нікель–депресант (легуючий елемент). Швидкість ВСК чистого нікелю в умовах досліджень складала біля 20 $\text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{год})$. Вплив легування нікелю на його швидкість корозії пока-

зано на рис. 8.2, на якому відсутні марганець, ніобій і ванадій, тому що сплави нікелю із цими елементами були повністю зруйновані в процесі випробувань.

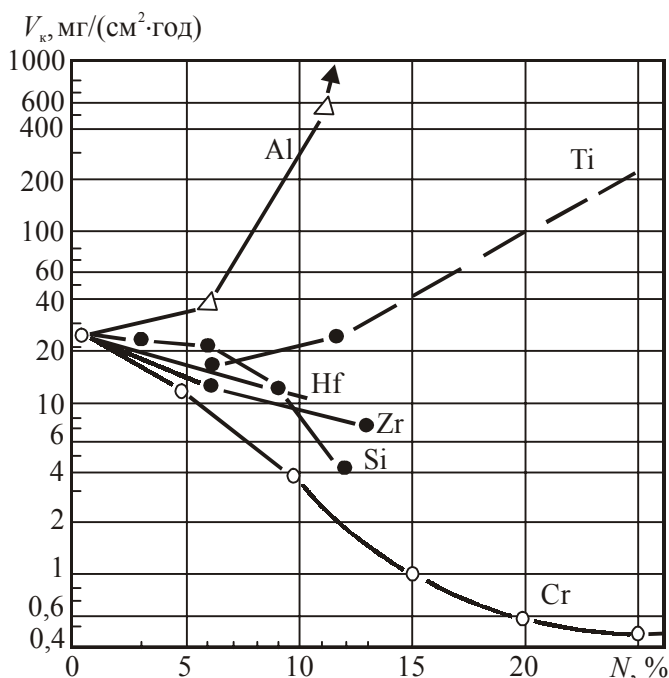


Рис. 8.2. Залежність середньої швидкості ВСК двокомпонентних систем на основі нікелю від концентрації другого елемента

Результати досліджень відповідають сучасним уявленням про те, що основним елементом, який забезпечує жаростійкість і корозійну стійкість, є хром. При його вмісті в нікелі 15...16 % швидкість ВСК не перевищує 1 мг/(см²·год). Швидкість корозії нікелю знижують також кремній, цирконій і гафній.

Дослідження високотемпературної сольової корозії припоїв ВПр10, ВПр11, ВПр11-40Н, ВПр7, ВПр8, ПАН1Б показали результати, що цілком узгоджуються з установленими закономірностями впливу елементів на стійкість проти ВСК. Припої без хрому з високим марганцем (ВПр7, ВПр8) уже при температурі 850 °С мають швидкість корозії більше 10 мг/(см²·год). Найвищу стійкість проти ВСК має припій ВПр10 (біля 3 мг/(см²·год), при температурі 900 °С). Цей припій містить, %: 19...21 Cr; 9,7...11,0 Co; 4,5...5,5 Si і до 11,0 % Mn.

Аналіз складу жароміцних нікелевих припоїв показує, що для підвищення жароміцності в деякі припої вводять вольфрам і молибден, які

знижують стійкість проти ВСК. Тому в таких припоях потрібно збільшувати концентрацію хрому. Слід також відзначити, що комплексне легування нікелевих припоїв хромом, кремнієм, цирконієм, гафнієм забезпечує високу стійкість металу проти ВСК.

У системах з кремнієм утворення оксиду SiO_2 відіграє важливу роль у заліковуванні тріщин в оксидних плівках при високих температурах. Кремній значно підсилює захисні властивості оксиду хрому. Утворення складних сполук між SiO_2 і оксидами інших металів, наприклад силікатів нікелю, ускладнює дифузію кисню. Установлено, що при випробуваннях у розплавах солей 75 % Na_2SO_4 + 25 % NaCl при температурах 900...950 °С на поверхні зразків з кремнієм утворюється склофаза, що підвищує опір ВСК.

Металографічний аналіз зразків після дослідження на ВСК показав, що при температурі 750 °С навіть на припоях ВПр7, ВПр8 корозійні процеси не спостерігаються. З підвищенням температури захисна плівка товщиною біля 40 мкм стає пористою і складається з оксидів та шпінелей. Поява та розвиток корозійних дефектів носить локальний характер. З підвищенням температури кількість місць руйнування поверхні зростає та охоплює всю поверхню. Такий же характер має корозійне руйнування інших припоїв, але воно спостерігається при більш високих температурах. На припоях ВПр11 і ВПр11-40Н глибина корозійного руйнування при 950 °С досягає 200 мкм. Зі збільшенням тривалості випробувань утворюються глибокі пошкодження, відділяються і руйнуються частинки основного металу. Найбільш інтенсивне корозійне руйнування сплавів ЧС70ВИ, ЭП539ЛМ та авіаційного сплаву типу ЖС6К відбувається при температурах 900...950 °С. Це пов'язано з тим, що сульфат натрію плавиться при 880 °С і його агресивність у рідкому стані, порівняно з твердим, різко зростає за рахунок розпаду солі на оксид- та сульфід-іони.

Вважають, що при температурах, вищих від температури точки роси солей лужних металів, ВСК переходить у процес окиснення. Точка роси в газовій турбіні залежить від концентрації солі та коефіцієнта стиснення і знаходиться при температурі 927...980 °С. Оскільки в авіаційних турбінах температура вища, то загрози ВСК авіаційних матеріалів газових турбін немає. Авіаційні жароміцні припої також розробляють без урахування ВСК. Наприклад, припій на основі нікелю ВПр24, який містить, %, 0,11...0,13 С; 6,0...7,0 Cr; 4,0...5,0 Al; 1,8...2,1 Ti; 1,6...2,0 Mo; 8,5...9,5 W; 10,0...11,0 Nb; 1,9...2,2 Si; 8,5...9,5 Co; 0,2...0,3 В, застосовують в авіаційній промисловості. Сплав аналогічного складу при тем-

пературі 900 °С має швидкість ВСК до 1000 мг/(см²·год) і для роботи в умовах ВСК не придатний.

Вибір депресантів суттєво впливає також на жароміцність припоїв. На рис. 8.3 показано зміну довговічності жароміцного нікелевого сплаву при температурі 900 °С і напруженні 250 МПа залежно від концентрації кремнію, титану, цирконію, ніобію, гафнію і ванадію. На цьому рисунку відсутні бор і марганець, оскільки бор знижує жароміцність за рахунок боридної евтектики по границях зерен і концентрацію бору обмежують у жароміцних сплавах до 0,01 %, а марганець різко зменшує стійкість проти ВСК.

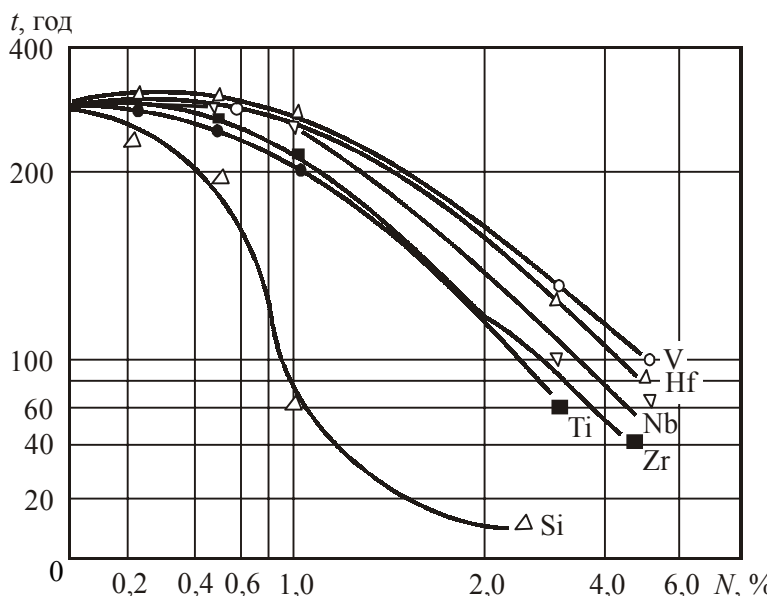


Рис. 8.3. Вплив концентрації кремнію, титану, цирконію, ніобію, гафнію і ванадію на довговічність сплаву ЧС70ВІ при температурі 900 °С і напруженні 250 МПа (після стандартної термічної обробки)

Аналіз отриманих результатів досліджень показує, що використання як депресантів цирконію і гафнію при концентраціях до 1,5...2,0 %, на відміну від кремнію, мало знижує довговічність сплаву. Навіть при 4 % Hf довговічність не менша 100 год. Аналогічні результати отримані також китайськими вченими на сплаві MAR-M200 при випробуваннях на повзучість, тривалу міцність і малоциклову утому.

Позитивний вплив цирконію і гафнію обумовлений розпадом інтерметалідів нікелю із цими металами та утворенням зміцнювальних фаз у вигляді карбідів (Hf, Zr)C₂ і γ'-фази. Розчинність у γ'-фазі гафнію складає 7 %, а цирконію – 1,26 %.

В Україні для паяння сплавів суднових газових турбін створено припої на основі систем Ni–Cr–Zr, N–Cr–Hf, Ni–Cr–Hf–Zr, Ni_{лег}–Hf і Ni_{лег}–Hf–Zr. Для паяння сплавів ЖС6У і ЖС6Ф розроблено припої системи Ni–Cr–Zr при вмісті цирконію 9,4...9,6 % і хрому – 5,0...28,5 %, для сплавів типу ЧС70Л – припої з гафнієм і цирконієм НР18У, НР18МУ тощо з температурою паяння 1210...1230 °С, часом паяння 6...15 хв. Припої призначено для капілярного паяння, паяння з тиском ($p = 8...12$ МПа) та композиційними припоями.

Паяння композиційними припоями з використанням наповнювача з основного сплаву або більш жароміцного сплаву показало високу ефективність при виправленні дефектів виливків. Лопатки з виправленими дефектами і мікроструктуру металу показано на рис. 3.

Дефектами точного литва можуть бути пористість унаслідок усадки металу і дірчастості шамотні, керамічні, шлакові включення, плівки, пошкодження при сколенні моделі, відхилення форм і розмірів, які розміщуються як на самій лопатці, так і на її полиці. Найбільша кількість дефектів приходить на дірчастість і неметалічні включення величиною до 5 мм (75...80 %). Технологічна інструкція "Відливки з жароміцних нікелевих сплавів. Виправлення дефектів литва методом паяння у вакуумі" з урахуванням технічних умов на припої визначає, які дефекти допускаються до виправлення, підготовку дефектних ділянок, матеріали, обладнання, процес і режими паяння, обробку після паяння, контроль якості і техніку безпеки.

Виправлення дефектів литва допускається не більше двох разів. При нанесенні на лопатки захисного покриття передбачено суміщення термообробки деталей після нанесення покриття з термообробкою після виправлення дефектів.

Для виправлення дефектів литва з жароміцних сплавів типу ЭП539ЛМ використовують припої НС12, НС12А з наповнювачем з основного металу. Паяння виконують у вакуумних печах при температурі 1180 °С із часом витримки 2...4 хв.

На лопатки газових турбін наноситься захисне покриття Me–Cr–Al–Y, у тому числі на ділянки з виправленими дефектами. Використання припоїв ВПр11, ВПр11-40Н призводить до руйнування захисного покриття внаслідок взаємодії покриття з припоєм при експлуатації. Припої НС12, НС12А мають більш високі температури плавлення, але при подальшому підвищенні робочих температур доцільно використовувати припої із цирконієм, гафнієм та схему щільного пакування наповнювача у вигляді сфер двох фракцій, як було показано на рис. 2.13. і 2.14. Макроструктуру металу в зоні виправленого дефекту до термічної обробки

і мікроструктуру напаяного металу після повної термічної обробки показано на рис. 8.4.



Рис. 8.4. Макро- (*а*, $\times 10$) і мікроструктура (*б*, $\times 200$) напаяного металу після повної термічної обробки

Випробування на ВСК і термостійкість шляхом термоцикування лопаток на газодинамічному стенді показали сумісність розроблених припоїв з електронно-променевим захисним покриттям системи Co–Cr–Al–Y і стійкість на рівні основного металу.

До третьої групи належать припої, які наведено в табл. 5.8. Найбільш відомий припій ПЖК-1000 з температурою паяння біля 1250 °С. При паянні жароміцних нікелевих сплавів, незважаючи на утворення необмежених твердих розчинів у системі Ni–Pd, можливе утворення крихких фаз. Наприклад, при паянні сплаву ЭИ867 можливе утворення крихкої "білої фази" внаслідок розчинення основного металу. Характер такого руйнування показано на рис. 8.5.

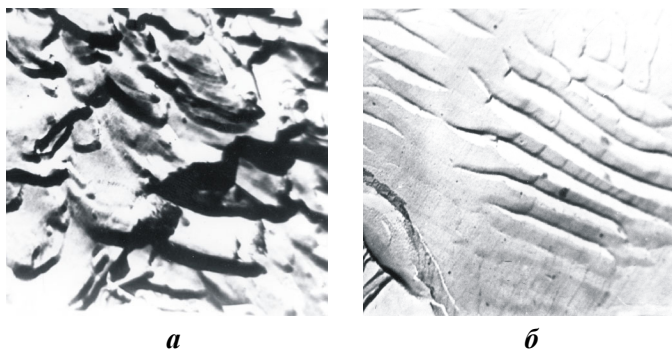


Рис. 8.5. Фрактограми поверхонь руйнування по дисперсній структурі (*а*) і по "білій фазі" (*б*) спаяного з'єднання сплаву ЭИ867 припоєм ПЖК-1000; $\times 11000$

Утворення і характер розподілу "білої фази" залежать від легування, параметрів режиму та величини зазору. Найкращим варіантом є паяння

з тиском. Рекомендовано температуру паяння 1250...1260 °С, тиск 15 МПа, час паяння 12 хв.

Для паяння жароміцних нікелевих сплавів припої виготовляють у вигляді стрічок, фольги, порошку, паст, а також аморфних стрічок методом надшвидкої кристалізації розплаву.

Спаяні з'єднання жароміцних нікелевих сталей і сплавів мають максимальні характеристики міцності при зазорах, які не перевищують 0,02...0,03 мм, що сприяє утворенню структури твердого розчину в шві. Збільшення зазорів призводить до появи в шві евтектичної складової та різкого зниження міцності з'єднань при високих температурах. Властивості таких з'єднань можуть бути дещо поліпшені шляхом гомогенізуючого відпалу спаяних з'єднань.

Найбільш високі експлуатаційні властивості спаяних з'єднань досягаються при паянні зі стисненням з'єднуваних поверхонь після їх змочування припоєм. Це дозволяє отримати з'єднання, властивості яких знаходяться на рівні властивостей основного металу навіть при використанні дво- або трикомпонентних припоїв. При неможливості стиснення деталей доцільно використовувати композиційне паяння або капілярне паяння складнолегованими припоями. Наприклад, при паянні сплаву ЭИ867 припоями з бором у вигляді аморфних стрічок товщиною 0,02 мм руйнування при температурі 1000 °С на розтяг спаяних зразків відбувається по основному металу. При паянні сплаву ЭИ437 припоєм ВПр8 з тиском 5 МПа міцність спаяних з'єднань досягає 670...680 МПа при відносному подовженні 8 % і відносному звуженні 6...7 % порівняно з міцністю 380...400 МПа і нульових характеристиках пластичності при капілярному паянні.

8.5. Паяння міді, благородних металів, алюмінію, магнію і берилію та їх сплавів

Мідь та її сплави (латуні, бронзи, мідно-нікелеві сплави тощо) знаходять широке застосування в промисловості. Мідь відома з давніх часів, її вміст у земній корі складає $4,7 \cdot 10^{-3} \%$. Вона має графцентричну кубічну ґратку, хімічно малоактивна, при нагріванні на повітрі при нормальній температурі повільно окиснюється до чорного оксиду CuO , а при температурі 1000 °С – до червоного оксиду Cu_2O . Головною особливістю міді є високі тепло- і електропровідність (за електропровідністю поступається лише сріблу), пластичність. Мідь є основним матеріалом для дротів, шин, контактів, струмоведучих частин електроустаткування, холодильників, теплообмінників тощо. Широко застосовують бронзи

і латуні, які підрозділяють на антифрикційні, жароміцні, конструкційні, пружинні та електротехнічні матеріали.

До благородних металів відносять золото, срібло, платину, паладій, іридій, осмій та деякі інші метали, які свою назву отримали завдяки високій хімічній стійкості в різних середовищах. Золото не окиснюється навіть у розплавленому стані ($T_{\text{пл}} = 1064\text{ }^{\circ}\text{C}$), не взаємодіє з лужними розчинами і кислотами. Його здатна розчиняти лише суміш з трьох частин соляної та однієї частини азотної кислот (царська горілка), але і вона не діє на іридій і осмій.

Незважаючи на суттєві витрати благородних металів на виготовлення прикрас та зберігання основної частини золота в банках, біля 80 % усіх благородних металів використовують у промисловості, хімії, медицині, зокрема в приладобудуванні, авіаційний, ракетно-космічній техніці при виготовленні електроконтактів особливо відповідальних деталей і точних вимірювальних приладів, оптичного скла з регульованою та односторонньою прозорістю та багато іншого. Їх застосовують також як каталізатори хімічних реакцій. Найбільш перспективним з благородних металів є паладій, хоча він найменш хімічно стійкий, але найбільш дешевий. Його незначні добавки (0,1...1,0 %) до високохромистих сталей дозволяють значно підвищити стійкість у гарячих кислотах, а сплави з титаном підвищують ресурс хімічних апаратів у десятки разів.

Оскільки срібло краще за інших металів проводить тепло та електричний струм, то з нього виготовляють провідники й електроконтакти високоточних фізичних і тепловимірювальних приладів, наприклад авіаційних термометрів.

Надзвичайне поєднання властивостей має платина ($T_{\text{пл}} = 1770\text{ }^{\circ}\text{C}$). Вона за хімічною стійкістю знаходиться на рівні золота, за тепло- і електропровідністю мало поступається сріблу і міді, але має достатню твердість, міцність і жароміцність. Це дозволяє використовувати платину для виготовлення особливо точних вимірювальних приладів. Завдяки винятковій твердості та стійкості проти стирання в поєднанні з вищою хімічною стійкістю, ніж у золота і платини, незамінними при виготовленні найточніших приладів є іридій і його сплави з осмієм.

Алюміній належить до високоактивних металів. При звичайних умовах він покритий тонкою оксидною плівкою. Має гранецентричну кубічну ґратку, високу пластичність, границю міцності 80...100 МПа при нормальній температурі, за електропровідністю поступається лише сріблу, міді і золоту, легкий ($\gamma = 2,7\text{ г/см}^3$), серед металів займає перше місце за вмістом у земній корі (8,8 %). Через низьку міцність алюмінію в промисловості застосовуються в основному алюмінієві сплави.

Алюмінієві сплави поділяють на деформовані і ливарні. Деформовані сплави мають високу пластичність, легко піддаються механічній обробці. Їх підрозділяють на сплави, які не зміцнюються, та сплави, що зміцнюються термічною обробкою, яка полягає в гартуванні та старінні. Основними легуючими елементами в деформованих алюмінієвих сплавах є мідь, цинк, магній, марганець. Постійними домішками в алюмінію є залізо і кремній, граничні домішки яких у деформованих сплавах не повинні перевищувати 0,5 %. Додаткове зниження вмісту Fe і Si до 0,15 і 0,10 % відповідно прийнято для високоміцних сплавів Д16 і В95, які використовуються в сучасних пасажирських і транспортних літаках.

У деформованих алюмінієвих сплавах концентрація легуючих елементів не перевищує концентрації насичення при кімнатній температурі (сплави АМг2, АМг6, АМц). У сплавах, які зміцнюються термічною обробкою, вміст легуючих елементів перевищує границю розчинності (сплави Д1, Д16, 01420). Перші сплави застосовуються в стані відпалу або зміцнення шляхом холодної пластичної деформації, другі – шляхом термічної або термомеханічної (термічної з пластичною деформацією) обробки. Широко застосовуються деформовані алюмінієві сплави з термообробкою системи Al–Cu–Mg (дуралюміни), які мають середню міцність ($\sigma_B = 450$ МПа) і пластичність ($\delta = 16$ %). Високі механічні та технологічні характеристики мають сплави, леговані магнієм і скандієм. До ливарних відносять сплави систем Al–Si з додатковим легуванням іншими елементами (силуміни) типу АК12, АК9, АК5М (АЛ5) та системи Al–Cu–Mg.

До високоактивних металів належать також магній, берилій та їх сплави, які мають суттєві переваги перед алюмінієм і його сплавами в авіаційній та ракетно-космічній техніці.

Паяння міді та її сплавів виконують низькотемпературними і високотемпературними середньоплавкими припоями. Низькотемпературне паяння найчастіше здійснюють олов'яними або олов'яно-свинцевими припоями ПОС90, ПОС61, ПОС40, ПОС10. Ураховуючи токсичність свинцю доцільно застосовувати олов'яно-мідні або олов'яно-срібні припої. Припої на основі олова, що містять срібло, сурму, мідь (ВПр6, ВПр9), мають високу корозійну стійкість і використовуються при паянні мідних і латунних дрітків, які працюють у різних кліматичних умовах без захисту лакофарбовими покриттями. При паянні міді олов'яними припоями необхідно уникати перегрівання, оскільки це може призвести до інтенсивного розчинення в припої міді і до окрихчування. Для виготовлення теплообмінників, радіаторів тощо застосовують свинцево-срібні припої ПСр1,5, ПСр2, ПСр2,5, ПСр3, які мають відповідну концентра-

цію срібла, а також олова 14...16 % в припої ВПр1,5, 29...31 % – ВПр2, 5...6 % – ВПр2,5 з температурами паяння 250...320 °С. Складнолегованим є припій на основі свинцю ВПр12, який містить, % 4,5...5,5 Ag, 39...41 Sn, 4,5...5,5 Cu, 1,3...1,7 Sb, 0,1...0,2 P з температурами початку плавлення 220 °С і повного розплавлення – 300 °С. Припій ПСр18, до складу якого входять, %, 1,2...1,8 Ag, 4,5...5,5 Sn і 6,0...8,0 In, має високу стійкість у будь-яких кліматичних умовах і температуру початку плавлення 295 °С та повного розплавлення – 305 °С.

При низькотемпературному паянні міді і її сплавів використовують флюси на основі спиртових розчинів каніфолі (у тому числі з додатками гідрогалогеноїдів у вигляді комплексних сполук і органічних кислот) та водні розчини хлоридів цинку та амонію або фосфорної кислоти. Паяння цинковими припоями проводять з використанням флюсу сольового типу ФЦ37.

Високотемпературне паяння міді здійснюють срібними припоями ПСр71, ПСр62, ПСр45, ПСр40, ПСр25 та ін. (див. табл. 5.4). Ці припої забезпечують високу якість і властивості з'єднань. Широко застосовують також припої зі зменшеним вмістом срібла, а також безсрібні припої. Основою останніх є системи мідь–фосфор, мідь–цинк (див. табл. 5.2). При використанні припоїв як з невисокою концентрацією срібла (ПСр10, ПСр21,5, ПСр25Ф, ПСр15 та ін.), так і без нього (ПМФС6-0,15, ПМФРОЦр6-4-0,03, ПМ-90, ПМ-90М та ін.) спаяні з'єднання за міцністю, вакуумною щільністю, корозійною стійкістю не поступаються з'єднанням, що виконуються срібними припоями ПСр71, ПСр62, ПСр45.

Мідно-фосфористі безсрібні припої добре змочують метал і заповнюють горизонтальні та вертикальні зазори. Вони не схильні до інтенсивної хімічної ерозії та старіння. Отримані з'єднання добре піддаються анодуванню, нікелюванню, срібленню, золоченню, проте вони мають у порівнянні зі срібними припоями нижчу ударну в'язкість. У випадку паяння виробів, що працюють при істотних вібраціях і знакозмінних ударних навантаженнях, до складу припоїв додають 1,0...1,5 % срібла.

При високотемпературному паянні міді та її сплавів як флюси використовують буру, борну кислоту (див. табл. 3.5) і синтетичні флюси на основі сполук бору і фториду калію (ПВ200, ПВ209, ПВ284). Видалення флюсу після паяння ускладнене, а його залишки сприяють корозії. Тому паяння виробів з міді рекомендують здійснювати у відновних, нейтральних газових середовищах або у вакуумі без флюсів. В окремих випадках безфлюсове паяння міді здійснюють контактно-реактивним способом, при якому на з'єднуванні поверхні наносять шар срібла товщиною

5...15 мкм. При цьому може бути використане будь-яке джерело теплоти з нагріванням стиснутих поверхонь упродовж 1,5...3,0 хв у середовищі аргону або на повітрі.

Паяння благородних металів (золота, срібла, платини, паладію) здійснюють як низько-, так і високотемпературними припоями. Для низькотемпературного паяння зазвичай використовують припої на основі індію з додатками олова, золота, срібла. Як флюси застосовують спиртові розчини аміновою і фосфорною кислот, а також спиртоканіфольні суміші з гліцерином. Паяння виконують переважно за допомогою електричних паяльників. Можуть бути використані також інші способи нагрівання, наприклад пальники, в яких теплоагентом є спирти та ефіри. У ряді випадків вироби нагрівають гарячим повітрям або азотом.

При високотемпературному паянні благородних металів як припої застосовують сплави золота зі сріблом, міддю, оловом, цинком. Для паяння золотих, срібних, платинових виробів використовують також сплави золота з індієм і паладієм. Паяння срібних виробів виконується зазвичай припоями на основі срібла. В усіх випадках вибір припою залежить від технічних вимог до властивостей з'єднань і до їх кольору.

При високотемпературному паянні благородних металів можуть бути використані ті ж флюси, що і для паяння міді. При паянні застосовують різні способи нагрівання виробів у захисному середовищі (аргоні, гелії, вакуумі).

Паяння алюмінію і його сплавів ускладнюється наявністю на їх поверхні термодинамічно міцної оксидної плівки.

Для успішного паяння алюмінію і його сплавів необхідно усунути тугоплавку і міцну плівку оксиду алюмінію, який не відновлюється у водні і не дисоціює в практично досяжному вакуумі. Усунення оксидної плівки і змочування припоєм поверхонь досягається в результаті:

- хімічного розчинення в розплавах флюсів;
- відновлення оксиду алюмінію, наприклад парами магнію у вакуумі або газоподібними сполуками фтору;
- термомеханічного руйнування внаслідок відмінності (більше трьох разів) ТКЛР алюмінію і його оксидів, випаровування компонентів з металу у вакуумі і захисних газах;
- механічного видалення інструментом (абразивними частинками) під шаром розплавленого припою;
- тиску рідкого припою, що проникає через дефекти оксидної плівки при стискуванні деталей або під дією ультразвукових коливань;
- термічної дії концентрованих джерел енергії;

– хімічної та електрохімічної дії водних розчинів солей з одночасним осадженням на поверхні покриттів з нікелю, міді, срібла, цинку.

Для паяння алюмінію застосовують припої на основі алюмінію, цинку, олова з температурами плавлення відповідно до 450...620, 280...450, 150...300 °С. Найбільш поширені припої на основі алюмінію – силуміни складу, %, Al-(6,8...13,0)Si. Їх застосовують для паяння при 590...610 °С теплообмінників, радіаторів кондиціонерів та інших виробів зі сплавів АДІ, АМц, АД31, АМг-2. Припої систем Al-Si-Cu (ПЗ4А, ПЗ5А, П550А), Al-Si-Cu-Zn (В62), Al-Si-Ge (МАТИ 2П) використовують для паяння виробів зі сплавів АД1, АМц, АД31, АМг-2, АД33, 35, 1911, АМг3-6, Д20 з температурою солідусу нижче 580 °С. Границя міцності на зріз спаяних алюмінієвими припоями з'єднань досягає 0,7...0,9 міцності основного металу. З'єднання, що паяються силумінами, мають корозійну стійкість, близьку до основного металу. За наявності в припоях міді і цинку більше 5 % стійкість проти корозії різко знижується. Алюмінієві припої використовують у вигляді литих прутків, дроту, фольги, порошку, а силуміни – також у вигляді нанесеного поверхневого шару.

Припої на основі цинку, леговані алюмінієм, міддю та сріблом, мають високу міцність і задовільну корозійну стійкість. Мідь і срібло сприяють значному підвищенню міцності припоїв системи Zn-Al. Тимчасовий опір зростає від 90 до 240 МПа за рахунок присадки 3,8 % Cu і 7,0 % Ag. Кадмій і олово вводять у цинкові припої з метою зниження температури їх плавлення і зменшення розчинення основного металу в припоях.

Більшість припоїв на основі олова пластичні, відрізняються меншим окисненням при лудінні і низькою міцністю, у порівнянні із цинковими припоями. Легування припоїв цинком, магнієм, германієм, галієм покращує змочування ними алюмінію. Спаяні олов'яними припоями з'єднання з алюмінію і його сплавів мають низьку корозійну стійкість, тому місце спаю покривають полімерним і лакофарбовим покриттями.

Підготовка алюмінієвих деталей перед паянням, як правило, включає у себе: знежирювання в органічних розчинниках, травлення в 5...15%-му розчині їдкого натрію, промивання у воді, травлення в розчині азотної і плавикової кислот (об'ємні частки відповідно до 20 і 2 %), промивання у воді, подальше сушіння при 120...150 °С.

Паяння алюмінію і його сплавів алюмінієвими припоями виконують за допомогою хлоридно-фторидних (в інтервалі температур 450...620 °С) і фторидних флюсів (585...620 °С). Хлоридно-фторидні флюси мають основу із соляних сумішей хлоридів металів груп Іа і Іа (LiCl-KCl-NaCl або LiCl-KCl-BaCl) з додаванням фторидів (до 10 %) алюмінію, калію, натрію і хлоридів групи ІВ (CuCl, AgCl), ІІВ (ZnCl₂,

CdCl_2), IVA (SnCl_2 , PbCl_2), VA (BiCl_2). При паянні фториди активно руйнують оксидну плівку і забезпечують змочування припоєм алюмінію, хлориди відновлюються алюмінієм до металів, утворюють на поверхні шар з легкоплавких сплавів з алюмінієм, що істотно покращує розтікання припоїв і формування спаяних з'єднань. Флюси марок Ф3, Ф5, Ф7, Ф370, що містять до 10 % хлоридів олова і/або кадмію, відрізняються меншою ерозійною активністю порівняно з флюсами марок Ф4, 34А, ФВ3, Ф320А, що містять 7...25 % хлориду цинку.

Флюсове паяння складних виробів (теплообмінники, радіатори тощо) здійснюють в електропечах або в розплавах флюсів (соляних ваннах), що забезпечують температуру паяння з точністю $\pm 5^\circ\text{C}$.

Вироби зі сплавів АД0, АД1, АМц, АМг, АД33 складають із зазорамі 0,05...0,16 мм, у місця з'єднання укладають припій, наносять хлоридно-фторидний флюс (порошок або 25...45%-й водний розчин), потім просушують при 120...150 $^\circ\text{C}$ і поміщають у піч для паяння.

При паянні в розплавах флюсу складений виріб з укладеним припоєм підігрівають до 400...500 $^\circ\text{C}$ в електропечі, а потім занурюють на 0,3...3,0 хв у розплав флюсу для формування спаяних з'єднань. Розплави флюсів містять, %: 10...60 KCl , 8...60 LiCl , 2...22 NaCl , 3...9 KCl , 3...5 AlF_3 .

При співвідношенні маси розплаву флюсу до маси виробу 25:1 і більше забезпечується рівномірне нагрівання та якісне паяння виробу.

Паяння деталей простої форми (трубка-трубка, стрижень-пластина тощо) виконують з локальним нагріванням бензоповітряними і газоповітряними пальниками, струмами високої частоти та іншим зручним способом. У цих процесах на місце з'єднання наносять флюс і укладають або подають вручну припій. Не допускається використання ацетилено-кисневого полум'я, яке знижує активність флюсів.

Паяння алюмінію з використанням хлоридно-фторидних флюсів є раціональним, але висока корозійна активність флюсів і їх залишків після паяння викликає необхідність ретельного очищення поверхонь спаяних виробів, що пов'язано із забрудненням водних стоків і довкілля токсичними речовинами.

Флюси системи $\text{AlF}_3\text{--KF}$ з додатками (0,1...10,0 %) фторидів металів груп Ia, IIa (окрім MgF_2), IIIa (GaF_3 , LnF_3), IVa (PbF_2), Va (BiF_3), IIb (ZnF_2 , CdF_2) забезпечують паяння в середовищі азоту алюмінієво-кремнієвими припоями виробів з алюмінію і сплавів АМц, АМг0,5, АД31. У процесі паяння активні добавки фтористих сполук можуть відновлюватися алюмінієм, легувати спаяні шви, що покращує змочування і розтікання припоїв і в результаті підвищує міцність з'єднань. Залишки флюсів

не викликають корозії спаяних з'єднань і після паяння не потребують їх видалення. Введення в сольову систему $KF-AlF_3$ кремнефторидів калію дозволяє проводити паяння як із застосуванням припою, так і без нього. При контакті сольових розплавів з алюмінієм відбувається відновлення кремнію з комплексного фториду та утворення припою – силуміну змінного складу $Al-(4...12)Si$.

Для реактивно-флюсового паяння і лудіння алюмінію використовують низькотемпературні флюси, які містять, %, 50...90 $ZnCl_2$, 15...90 $SnCl_2$, 8...10 NH_4Cl (NH_4Br), 2 NaF , які в процесі відновлення хлоридів (при 320...420 °C) утворюють сплав цинку та олова з алюмінієм, що виконує роль припою.

Для низькотемпературного паяння алюмінію олов'яними припоями (П150Ф, П200А, ПГ200А та ін.) в інтервалі температур 180...300 °C застосовують флюси на основі аліфатичних кислот і триетаноламіну. Галоїдні аміни, йодиди вісмуту і титану підвищують флюсуючу активність кислотних розчинів, а фторборати кадмію, цинку, амонію флюсів (Ф54А, Ф59А, Ф61А) – розчинів на основі триетаноламіну. Залишки флюсів після паяння видаляють водою або органічними розчинниками. Паяння сплавів АД1, АМц, АМг, Д16 заздалегідь покритим шаром (15...25 мкм) міді, нікелю, срібла, цинку виконують припоєм ПОС61 з флюсом ЛК2, який традиційно використовується для з'єднань цих металів.

Безфлюсове паяння алюмінію і його сплавів проводять з попередньо нанесеними шарами міді чи срібла в проточному аргоні або вакуумі. При контактено-реактивному паянні алюмінієві деталі з нанесеним прошарком 1,5...12,5 мкм стискаються (8...14 МПа) і нагріваються в печах з аргонем до температури 580...620 °C, при якій відбувається контактено-реактивне плавлення між алюмінієм і міддю (сріблом). При паянні в сухому (точка роси дорівнює -60...-90 °C) азоті або у вакуумі ($10^{-1}...10^{-2}$ Па) особливо ефективні добавки 0,1...2,0 % магнію, барію, берилію, вісмуту, сірки, рідкісноземельних металів, які вводяться до складу припоїв або напильються на поверхні з'єднуваних деталей. Після завантаження складеного виробу в камеру створюють вакуум, потім її наповнюють азотом і нагрівають до температури паяння.

Можливе також паяння алюмінію і його сплавів припоями систем $Al-Si$ і $Al-Si-Mg$ у вакуумі ($10^{-2}...10^{-3}$ Па) з парами магнію при температурі 580...600 °C. У вакуумній камері магній випаровується зі стружки, лігатури $Cu-34Mg$, припою або пари магнію вводять з іншої камери. Магній у газовій фазі зв'язує кисень і пари води, руйнує плівку оксиду при відновленні алюмінію, утворює на поверхні деталей шар рідкої

евтектики Al–Si–Mg, по якому розтікається припій. Для паяння використовують алюмінієві припої у вигляді нанесеного шару або пасти з порошку припою з органічною зв'язкою.

Низькотемпературне безфлюсове паяння алюмінію і його сплавів на повітрі проводять після лудіння поверхонь легкоплавкими (Zn–Al, Zn–Cd, Sn–Zn) припоями шляхом стискування деталей, нагрітих вище від температури плавлення припою. Лудіння поверхонь деталей здійснюють абразивним або ультразвуковим способами. Нагрівають вироби у ванні з розплавленим припоєм або газовим пальником.

Паяння магнієвих сплавів, як і алюмінію та його сплавів, ускладнено ще більш високою спорідненістю магнію до кисню та утворенням оксидної плівки, яка важко видаляється з поверхонь, що з'єднуються.

Магній є найлегшим конструкційним металом ($\gamma = 1,74 \text{ г/см}^3$) з температурою плавлення 650°C , високими питомою міцністю і жаростійкістю (до 450°C). Тому магнієві сплави використовують в конструкціях різного призначення, а відтак для їх виготовлення застосовують паяння.

Використовують флюсове та безфлюсове паяння. В останньому випадку паяння проводять в аргоні вищої категорії, азоті з точкою роси -50°C , вакуумі 10^{-2} Па або аргоні, активованому хлористим амонієм (0,1 % за об'ємом), що забезпечує видалення оксидної плівки і затікання припою в зазори. Застосовують три способи паяння у вказаних середовищах: контактнореактивне, паяння з попередньо нанесеним покриттям і паяння припоями-пастами.

Контактнореактивне паяння виконують з використанням проміжних прошарків міді або нікелю товщиною біля 0,02 мм, які утворюють евтектики з магнієм при температурі $450\ldots 600^\circ\text{C}$ і секундній тривалості. Границя міцності з'єднання на зріз складає 30...50 МПа.

Низькотемпературне паяння магнієвих сплавів виконують тільки при попередньому нанесенні мідного, нікелевого або срібного покриття. Оскільки гальванічне нанесення покриття на магній є проблематичним через найбільш електронегативний потенціал магнію ($-2,38 \text{ В}$), то застосовують іонне напылення в тліючому розряді. Паяння проводять олов'яно-свинцевими і безсвинцевими припоями. Границя міцності з'єднань на розтяг складає 40...50 МПа.

При паянні припоями-пастами на основі галію вони наносяться на поверхні магнієвих сплавів при температурі 20°C . Поверхні приводять в контакт, і в такому стані деталі нагрівають до температури паяння ($150\ldots 600^\circ\text{C}$) залежно від призначення і складу припою-пасти. Границя міцності на зріз досягає 50 МПа.

Флюсове паяння виконують магнієвими припоями з алюмінієм, цинком та іншими елементами. Наприклад, температуру плавлення 430...600 °C має припій П430Мг (Mg–0,8 % Al–14 % Zn), 435...520 °C – припій № 1 (Mg–26Al–1,3Zn–0,2Mn), 560...580 °C – припій № 12 (Mg–12Al–11Cd–4Ni). Вони застосовуються з флюсами на основі галоїдів лужних і лужноземельних металів. Наприклад, флюс № 134 має склад, %: 35KCl, 30LiCl, 10ZnCl₂, 15CdCl₂, 10ZnF₂, температуру плавлення 390 °C і температуру активності 420...600 °C.

Для паяння магнію і його сплавів застосовують різні джерела теплоти, у тому числі паяльники, пальники, печі, струми високої частоти тощо, але не допускається ацетилено-кисневе полум'я. Можливе використання заміників ацетилену та бензино-повітряної суміші. Поширеним є паяння магнієвих сплавів зануренням у розплавлений флюс. При цьому виріб попередньо нагрівають у печі до температури 400...500 °C, а потім занурюють у розплав флюсу на 1...3 хв.

Перед паянням деталі ретельно обробляються в спеціальних розчинах, промиваються гарячою і холодною водою, а паяння проводиться не пізніше ніж через 5 год. Після флюсового паяння також необхідна спеціальна обробка для видалення залишків флюсу і попередження корозії. Особливістю корозії з'єднань магнієвих сплавів є руйнування основного металу, а не спаяного шва, який є катодом унаслідок низького електродного потенціалу магнію. Для попередження корозії після паяння деталі підлягають анодуванню та обробці в спеціальних розчинах.

Паяння берилію широко застосовують в авіаційній, атомній промисловості, при виготовленні космічної техніки, що обумовлено його унікальними властивостями. Це метал, який плавиться при температурі 1277 °C і, будучи в 1,46 разу легшим від алюмінію (1,85 г/см³ проти 2,7 г/см³), берилій до температури 500...600 °C має найбільшу питому міцність з усіх відомих конструкційних матеріалів. Берилій надає сплавам твердості, жаростійкості та корозійної стійкості, а також жорсткості (відсутність поздовжнього прогину при мінімальній товщині конструкції). Жорсткість берилію в 1,5 разу більша, ніж у сталі, в 2,5 разу більша, ніж у титану, і в 4 рази більша, ніж в алюмінію.

Оскільки при високій жаростійкості теплопровідність берилію в 7 разів вища, ніж сталі, а теплоємність більша, ніж у всіх інших металів, його використовують у теплозахисних конструкціях космічних апаратів і ракет. Берилій менше за всі інші метали поглинає теплові нейтрони і відбиває їх в активну зону ядерного реактора, підвищуючи його ефективність.

Берилій і сплави на його основі використовували при виготовленні обшивки і камери згоряння космічного корабля "Джеміні", двигуна автоматичної міжпланетної станції "Марінер-71", конструкцій корабля

"Аполон", деталей багатьох ракет, надзвукових літаків "Фантом", "Боїнг-707", "Боїнг-747" та ін. Він є найкращим конструкційним матеріалом для антен, дзеркал оптичних теплоскопів, панелей сонячних батарей та інших конструкцій космічних літальних апаратів. З його сплавів виготовляють також надміцні ресори транспортних засобів, кращі "вікна" рентгенівських апаратів. Берилій має також суттєві недоліки. Він дуже отруйний. Через високу твердість і крихкість він дуже погано обробляється. Усі роботи з берилієм виконують у спеціальних приміщеннях і в захисному одязі, але він є необхідним при створенні сучасної техніки.

Високотемпературне паяння берилію і його сплавів виконують у вакуумі (10^{-3} ... 10^{-4} Па) або в ретельно очищених аргоні або гелії. Для виробів, які працюють при високих температурах, як припої використовують сплави берилію з титаном, сріблом або цирконієм.

Срібні припої застосовують при паянні з'єднань, які працюють при нормальній температурі. Покращує змочування і розтікання припоїв додають 0,2...0,5 % Li. Міцність з'єднань на розтяг складає 100 МПа. При паянні срібними припоями берилію з нікелем, титаном міцність з'єднань дорівнює 100...150 МПа.

Як припої використовують також евтектичні сплави алюмінію з кремнієм та срібла з міддю. Паяння проводять при температурі 785...1060 °С з витримкою 5...10 хв.

Низькотемпературне паяння берилію і його сплавів виконують цинковими або кадмієвими припоями, які добре розтікаються і затікають у зазори. Використовують також олов'яно-свинцеві припої з вмістом цинку, індію, срібла. Краще проводити попереднє лудіння поверхні цими ж припоями. Для покращення змочування берилію легкоплавкими припоями його поверхню покривають нікелем, нанесеним гальванічним або іншим способом.

Перед паянням берилію для видалення оксидної плівки його травлять у розчині з 450...500 мл ортофосфорної кислоти, 50...55 г хромового ангідриду і 20...25 мл концентрованої сірчаної кислоти при температурі 50...60 °С. При паянні легкоплавкими припоями використовують флюси, що містять хлориди і фториди цинку, амонію, лужноземельних металів.

8.6. Паяння хімічно активних і тугоплавких металів

До хімічно активних і тугоплавких металів зазвичай відносять метали IVб групи: титан з $T_{\text{пл}} = 1668$ °С, цирконій (1852 °С), гафній

(2222 °C); **Vб групи:** ванадій (1900 °C), ніобій (2415 °C), тантал (2996 °C); **VIб групи:** хром (1875 °C), молібден (2610 °C), вольфрам (3410 °C); **VIIб групи:** реній (3180 °C).

Найбільш широко як конструкційний матеріал у промисловості застосовують титан та його сплави. Титан в 1,71 разу легший, ніж залізо (4,51 і 7,87 г/см³), має високі міцність ($\sigma_b = 300...450$ МПа) і пластичність ($\delta = 35...50$ %), а за корозійною стійкістю в багатьох випадках перевершує хромонікелеві сталі. Титанові сплави широко застосовують в авіаційній і космічній техніці, суднобудуванні, хімічній, нафтовій і харчовій промисловості.

Цирконій є одним з найбільш перспективних конструкційних матеріалів для ядерних реакторів на теплових нейтронах. Атомні станції не можуть працювати без засобів сповільнення і відбивання нейтронів та регулювання ядерних процесів. Вище відзначалося, що найбільше відбиває та розсіює нейтрони берилій, але в реакторах на швидких нейтронах кращим регулятором є цирконій. Ураховуючи невеликий переріз захоплення теплових нейтронів і високу відбивну здатність цирконію, саме він використовується в активній зоні реактора.

Цирконій має високу температуру плавлення, пластичність, корозійну стійкість в агресивних середовищах, що визначає широке використання цирконію і його сплавів при виготовленні пластин, циліндрів атомного реактора, елементів атомних двигунів, систем охолодження атомних електростанцій, хімічного обладнання тощо.

Цирконій має дві алотропічні модифікації: до температури 862 °C – α -цирконій з гексагональною щільноупакованою ґраткою, вище 862 °C – β -цирконій з об'ємцентричною кубічною ґраткою. Вміст цирконію в земній корі $1,7 \cdot 10^{-2}$ %.

Супровідним елементом цирконію є гафній. Гафній мало відрізняється від цирконію хімічними властивостями, але він надзвичайно сильно поглинає нейтрони. Тому гафній є також важливим конструкційним матеріалом в ядерній енергетиці. Гафній, як і цирконій, має дві модифікації. Температура поліморфного перетворення гексагональної ґратки в об'ємцентричну кубічну 1760 ± 35 °C. Термічний коефіцієнт лінійного розширення гафнію в інтервалі температур 0...100 °C дорівнює $5,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Вміст гафнію в земній корі оцінюють як $3,2 \cdot 10^{-4}$ %. Розділення гафнію і цирконію, в якому гафній є супровідним елементом, досить складне.

Гафній застосовують для виготовлення стрижнів-регуляторів ядерних реакторів, захисних пристроїв, легування жароміцних сталей

і сплавів, а також сплавів на основі молібдену, вольфраму, ніобію, танталу для ракетної і космічної техніки.

Паяння титану і його сплавів враховує їх фізико-хімічні та металургійні особливості. Титан активно взаємодіє з киснем і азотом, починаючи з 400...500 °С, а суттєве розчинення водню починається при температурах 300...350 °С. Швидкість взаємодії титану з киснем в 50 разів вища, ніж з азотом. При температурі 600 °С та атмосферному тиску в титані вміст водню складає 0,32 м³/кг, тобто майже в 25000 разів більше, ніж у залізі (1,3·10⁻⁵ м³/кг). При збільшенні концентрації кисню міцність і твердість титану зростають, а пластичність знижується. Ще більш різко негативно змінює механічні властивості азот. Водень, знаходячись частково в твердому розчині та утворюючи гідриди, які виділяються на границях зерен у вигляді тонких прошарків, різко знижує ударну в'язкість титану. При нагріванні у вакуумі до температур 800...1100 °С відбувається виділення водню з титану (дегазація).

Титан до температури 882 °С має гексагональну щільноупаковану ґратку (низькотемпературна α -фаза), яка далі перетворюється в об'ємно-центричну кубічну ґратку (високотемпературна β -фаза).

Легуючі елементи змінюють температуру поліморфного перетворення і поділяються на α -стабілізатори, які добре розчиняються в α -фазі і мало в β -фазі, підвищуючи температуру поліморфного перетворення, а також на β -стабілізатори. Основним α -стабілізатором є алюміній. Стабілізатори β -фази поділяються на ізоморфні (V, Nb, Ta, Mo, W), які необмежено розчиняються в β -фазі, та евтектоїдоутворюючі (Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Si тощо), які мають у β -фазі розчинність більшу, ніж в α -фазі.

Залежно від структури титанові сплави поділяють на однофазні і двофазні: α -, β - і ($\alpha + \beta$)-сплави, а також виділяють псевдо- α -сплави з незначною кількістю β -фази і псевдо- β -сплави з незначною кількістю α -фази. До α -сплавів відносять нелегований титан BT1-00, BT1-0 і BT1-1, а також сплави BT5 (Ni-(4,32...6,20)Al), BT5-1, який крім алюмінію містить 2...3 % Sn; до псевдо- α -сплавів відносять OT4-1 (Ti-(1,0...2,5)Al-(0,7...2,0)Mn), ПТ-7 (Ti-(1,8...2,5)Al-(2,0...3,0)Zr), ТС-5 (Ti-5,0Al-2,0Zr-3,0Sn-2,0V); до ($\alpha + \beta$)-сплавів відносять BT6 (Ti-6,0Al-4,5V), BT3-1 (Ti-6,0Al-2,5Mo-2,0C-0,5Fe), BT-16 (Ti-(1,8...3,8)Al-(4,0...5,5)Mo-(4,0...5,5)V), BT22 (Ti-(2,3...3,6)Al-(4,0...5,5)Mo-(4,0...5,5)V-(0,5...2,0)Cr-(0,5...1,5)Fe); до псевдо- β -сплавів відносять BT15 (Ti-(2,3...3,6)Al-(6,8...8,0)Mo-(9,5...11,0)Cr), 4201 (Ti-(31,0...35,0)Mo), BT30 (Ti-11,5Mo-4,5Sn-6,0Zr).

Міцність і робоча температура сплавів зростають при більш високому легуванні. Нижчі характеристики мають α - і псевдо- α -сплави, які належать до сплавів низької та середньої міцності (600...1000 МПа). Дво-

фазні сплави та псевдо- β -сплави відносять до сплавів високої міцності (1000...1500 МПа).

Оскільки титан і його сплави мають велику схильність до взаємодії з киснем та іншими газами, то найкращим варіантом є паяння у вакуумі або в сухому інертному газі вищої категорії. При виборі припою необхідно враховувати, що з багатьма металами титан утворює крихкі інтерметаліди. Потрібне ретельне очищення поверхні перед паянням. Вибір припою визначається також допустимою температурою паяння. Для титанових α -сплавів температура паяння мало впливає на їх властивості. Для β - і ($\alpha + \beta$)-титану потрібно, щоб паяння проводилося при температурах, нижчих від температури поліморфного перетворення на 55...85 °С (900...1040 °С). У загальному випадку зі збільшенням легованості ($\alpha + \beta$)-сплавів швидкість охолодження після паяння потрібно зменшувати. Необхідний рівень властивостей основного металу визначається термічною обробкою.

Механічні властивості титанових сплавів погіршуються при взаємодії із залишковими газами у вакуумній печі. Тому навколо виробів рекомендується встановлювати тонку титанову фольгу товщиною 0,03...0,08 мм, яка поглинає активні гази, або жорстко контролювати величину натікання.

Для паяння титану і його сплавів застосовують срібні припої як загального призначення (чисте срібло, ПСр72), так і спеціальні (ПСр72В, ПСр72ЛМН, ПСр85-15, ПСрМО-68-27-5). Паяння титану сріблом забезпечує з'єднанням границю міцності при нормальній температурі до 200 МПа, сріблом з марганцем (припій ПСр85-15) – до 275 МПа. При цьому механічні властивості з'єднань визначаються величиною зазору при паянні. При зазорах більше 0,1 мм центральна частина шва має крихкі інтерметаліди титану з елементами припою і пластичність з'єднань дорівнює нулю. Більш ефективними є припої на основі титану систем Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Ti-Ni-Cu-Zr, Ti-Zr-Fe, Ti-Zr-Mn, Ti-Zr-Co, Ti-Zr-Be, Ti-Zr-Ni-Be, які забезпечують високу міцність і корозійну стійкість спаяних з'єднань, зокрема припої ВПр-16, ВПр-28, СТЕМЕТ 1202, хімічний склад яких наведено в розд. 5.

Для паяння щільникових панелей і компактних теплообмінників з титану і його сплавів застосовують також припої на основі алюмінію. Щільникову конструкцію, призначену для фюзеляжу та інших елементів конструкції реактивного літака, виготовляють з титанових сплавів, %, Ti-3Al-2,5Sn товщиною 0,05 мм (наповнювач) і сплаву Ti-6Al-4V товщиною 0,25 мм (обкладання) з використанням як припою алюмінієвого сплаву 3003, що забезпечує задовільну міцність до 315 °С.

Обмежене застосування для паяння титану і його сплавів знаходить дифузійне паяння. Припій розміщують у зазорі або він утворюється за рахунок контактного плавлення титану і шару покриття (срібла, міді, нікелю) на поверхнях, які з'єднуються. При дифузійному паянні титанового сплаву ВТ-14 припоями систем Ti–Cu і Ti–Ni границя міцності з'єднання досягає 900 МПа при нормальній температурі. У цьому випадку паяння ведуть дещо вище температури поліморфного перетворення (960...1100 °С), а для розвитку дифузійних процесів найбільш ефективна витримка з'єднань в умовах термоцикування з багаторазовим переходом через температуру поліморфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$, що значно прискорює швидкість дифузії.

Високі механічні властивості з'єднань забезпечує паяння з тиском, якщо конструкція дозволяє його застосування. Паяння титанових сплавів виконують евтектичними припоями систем Cu–Zr і Cu–Ti при температурах 1050 і 1000 °С відповідно. При подальшій термообробці міцність з'єднань близька до міцності сплавів.

Паяння цирконію і його сплавів має багато спільного з паянням титану. Подібно до титану цирконій активно реагує з киснем, воднем і азотом, утворюючи оксиди, гідриди і нітриди та набуваючи крихкості. Цирконій має більш високу спорідненість до кисню, ніж титан, і починає окиснюватися при температурі біля 250 °С. Швидкість окиснення збільшується з підвищенням температури. Тому паяння цирконію і його сплавів краще проводити у вакуумі не нижче 10^{-3} Па з контрольованим натіканням або в атмосфері ретельно очищених від кисню, водню, азоту і вологі інертних аргону чи гелію вищої категорії. Максимальне насичення цирконію воднем відбувається при температурі 280...300 °С, але при нагріванні до 800...1000 °С у вакуумі водень повністю видаляється. Найбільше поглинання азоту з повітря відбувається при температурах 1000...1600 °С, але при нагріванні у вакуумі до 1300 °С азот із цирконію не видаляється.

При недостатньому захисті цирконій окиснюється і на його поверхні утворюється оксид чорно-синього кольору. Перед паянням цирконій і його сплави травлять у суміші водних розчинів плавикової та азотної кислот (3 мл азотної, 5 мл плавикової кислот і 92 мл води). Паяння повинне виконуватися негайно після обробки поверхні.

Цирконій з металами, які є основою багатьох припоїв (Cu, Ni, Ag), утворює інтерметаліди і низькотемпературні евтектики, що є причиною окрихчування з'єднань та наскрізного розчинення тонкостінних конструкцій. Не викликають хімічної ерозії припої на основі титану, який утворює із цирконієм необмежені тверді розчини. Легування мідних при-

260

поїв паладієм і цирконієм також зменшує розчинення цирконію та його сплавів. Наприклад, для паяння цирконію застосовують припої, %, Cu-(19...20)Pd-(3...4)Zr, Cu-(19...20)Pd-(2,5...3,0)Cr, Cu-(17...20)Pd-(2...3)Zr-(1,0...1,5)Ti.

Для паяння сплаву циркалой-2 (Zr-Sn) в ядерній енергетиці застосовують припої, %, Zr-24Sn, Zr-50Ag, Zr-5Be, Cu-20Pd-3In, Zr-5Be-2Sn, Ni-20Pd-10Si, Ni-30Ge-13Cr. Спаяні з'єднання мають високу корозійну стійкість у насиченій бором воді при температурі 360 °C і тиску біля 15 МПа, границю міцності 450...500 МПа. При паянні у вакуумних печах з індукційним нагріванням припоєм Zr-5Be температура паяння складає 980...1000 °C з наступною витримкою 4...6 год при температурі 800 °C.

При використанні припоїв, які активно розчиняють цирконій, застосовують бар'єрні покриття з нікелю або більш тугоплавкого ніобію. У першому випадку використовують срібні припої, у другому – припої систем Zr-Ni, Zr-Pd-Ni тощо.

Паяння гафнію проводиться дуже рідко, оскільки в паяних конструкціях він практично не використовується. При необхідності його з'єднання застосовують ті ж припої, що і для паяння цирконію.

Унікальні властивості і надзвичайно важливе значення для розвитку техніки мають тугоплавкі метали: **ванадій, ніобій, тантал, хром, молібден, вольфрам, реній**. Вміст у земній корі ванадію складає $1,5 \times 10^{-2}$ %, ніобію – $1 \cdot 10^{-3}$ %, танталу – $2 \cdot 10^{-4}$ %, хрому – $3,5 \cdot 10^{-2}$ %, молібдену – $1,4 \cdot 10^{-4}$ %, вольфраму – $1,4 \cdot 10^{-4}$ %, ренію – $1 \cdot 10^{-7}$ %. Усі ці метали, крім ренію, мають об'ємоцентричну кристалічну ґратку, реній має гексагональну щільноупаковану ґратку.

Ванадій входить до складу більше 65 мінералів. Видобувають його як супровідний продукт при переробці уранової руди.

Окиснення ванадію починається з утворення п'ятиокису ванадію V_2O_5 при температурі 300 °C, який розплавляється при температурі 675 °C. Для отримання та обробки щільного металічного ванадію використовують вакуум не нижче 10^{-3} Па. Чистий ванадій має високу пластичність, що дозволяє робити прокатування його до фольги. Він має низький переріз захоплення теплових нейтронів та здатність до надпровідності. Його використовують для виготовлення покриття паливних елементів і оболонок ядерних реакторів, а також у хімічному машинобудуванні. Однак основним напрямом використання ванадію є легування сталей та інших сплавів.

Конструкційні сплави ванадію підрозділяють на низьколеговані на основі системи ванадій-титан та високолеговані високоміцні сплави на

основі систем ванадій–ніобій і ванадій–ніобій–тантал з іншими легуючими елементами. Легуючі елементи по мірі зменшення розчинності у ванадії при 1000 °С можна записати в ряд: Nb, Cr, Mo, W – 100 %, Ti – 95 %, Re – 85 %, Ta – 27...35 %, Al – 28 %, Ni – до 7 %, Zr – 6 %, Hf – 2 %, Si – 0,5...2,5 %, B – 0,43 %, C – 0,1 %.

Ніобій починає окиснюватися з утворенням п'ятиокису Nb₂O₅ при температурі вище 300 °С, вище 1200 °С утворює карбіди з вуглецем, а з бором і кремнієм утворює тверді і тугоплавкі бориди і силіциди. З перехідними металами IV і VI груп при високих температурах утворює безперервні ряди твердих розчинів (за винятком хрому). Ніобій входить до складу більше 100 мінералів, серед яких найважливішими є колумбіт і танталіт.

Сплави ніобію відзначаються високими жароміцністю, технологічністю та стійкістю в розплавах лужних металів, низьким перерізом захоплення теплових нейтронів. За механічними властивостями при робочих температурах ніобієві сплави поділяють на сплави з низькою міцністю (робоча температура 1100...1150 °С), середньою міцністю (1200...1250 °С), високою міцністю (1250...1300 °С). Сплави з низькою міцністю та високою пластичністю легують титаном, цирконієм, гафнієм, іноді ванадієм і танталом ($T_{\text{пл}} = 2260...2380$ °С). Сплави середньої міцності, крім Ti, Zr і Hf, містять Mo, W і Ta. Сплави високої міцності містять Mo і W у сумі 20...25 %, мають температуру плавлення 2350...2370 °С, а початку рекристалізації – 1150...1540 °С, деякі з них є дисперснозміцненими за рахунок карбідів, головним чином, ZrC. Недоліками останніх є низька пластичність при нормальній температурі та проблеми обробки тиском.

Ніобій та його сплави використовуються у вузлах надзвукових літаків і ракет, магнітогідродинамічних насосах для охолодження атомного реактора розплавом літію (див. рис. 1). Ніобій є основою надпровідних матеріалів, а також широко застосовується для легування сталей.

Тантал є супровідним елементом ніобію. Унаслідок близькості фізико-хімічних властивостей ці два метали довго вважали ідентичними. У природі вони існують сумісно у вигляді ізоморфних ніобатів і танталітів. Тантал містять більше 100 мінералів. Більшість танталових руд містять ніобій.

Тантал поглинає теплові нейтрони, адсорбує водень, кисень і азот. Він стійкий у багатьох агресивних середовищах, у тому числі і в царській горілці, але взаємодіє з плавиковою кислотою, розплавами лужних металів, сірчаною та ортофосфорною кислотами при температурах 50...100 °С. Починає окиснюватися при температурі 300 °С, утворює

гідриди при температурі 500 °С, з вуглецем при температурі 1200...1400 °С утворює карбіди. Тантал утворює необмежені тверді розчини з вольфрамом, молібденом і ренієм. Додатки цирконію і гафнію сприяють дисперсійному зміцненню. Вольфрам і гафній підвищують температуру рекристалізації та міцність сплавів. Для підвищення корозійної стійкості сплави легують титаном, хромом, алюмінієм і берилієм.

Сплави танталу застосовують для виготовлення деталей ракетних сопел, пружин електронних приладів, електричних конденсаторів, хімічної апаратури, а також для легування жароміцних сплавів. Сплав танталу з вольфрамом (8 %) і гафнієм (2 %) зберігає високу міцність до температури 2000 °С і не стає крихким при охолодженні до температури, близької до абсолютного нуля. При цьому він добре обробляється і зварюється. Його використовують для виготовлення камер згоряння та обшивання ракет.

Хром є найбільш важливим легуючим елементом, що забезпечує високу корозійну стійкість та жаростійкість сталей, сплавів, композитів, у яких його вміст знаходиться в широкому інтервалі концентрацій залежно від їх хімічного складу та умов роботи. Запаси хрому в земній корі перевищують вміст ніобію, танталу, молібдену і ренію разом взятих. З киснем хром взаємодіє при високій температурі, утворюючи щільну стійку оксидну плівку Cr_2O_3 зеленого кольору. При нагріванні хрому до температури 800...1000 °С в присутності азоту, бору, вуглецю і кремнію він утворює відповідні тугоплавкі сполуки: нітриди, бориди, карбіди і силіциди. При кімнатній температурі хром має низьку пластичність.

Сплави хрому легують ванадієм, титаном, вольфрамом, нікелем, ітрієм. Низьколеговані пластичні сплави можуть містити, %: 0...1,0 Y, 0,1...0,2 Ti, 0,1...0,35 V та до 0,2 C, 0,4 O_2 , 0,4 N_2 . Високолеговані сплави з тугоплавкими і хімічно активними металами є малопластичними. Основною галуззю застосування хрому є металургія для виробництва жаростійких сплавів на основі нікелю, кобальту, тугоплавких металів, матеріалів на основі бориду та карбіду хрому, а також захист поверхонь різних матеріалів шляхом нанесення покриття. Перспективним напрямком є застосування сплавів хрому для деталей гарячого тракту газових турбін різного призначення. На відміну від сплавів молібдену, вольфраму і ренію, сплави хрому можна використовувати без захисного покриття при температурах до 1100...1200 °С, а при введенні ітрію – до 1300...1350 °С.

Чисті **молібден** і **вольфрам** не є жаростійкими, оскільки утворюють крихкі і леткі оксиди з високою пружністю парів, хоча мають високі модулі пружності і міцність при високих температурах. Тому в авіаційній,

ядерній та космічній техніці застосовують сплави цих металів. Молібден легують рідкісноземельними і тугоплавкими елементами, іридієм, цирконієм, ніобієм, танталом. Значно підвищує жароміцність сплавів легування вольфрамом. Вольфрамові сплави легують молібденом, танталом, залізом, нікелем. Найбільш значний вплив на властивості сплавів має реній: поряд з підвищенням жароміцності він підвищує і пластичність сплавів.

Реній є другим після вольфраму за тугоплавкістю (3180 °C), дуже твердий, не боїться корозії, має високі міцність і зносостійкість, але є рідкісним металом, не утворює власних мінералів. Його вилучають з мінералів молібдену, платини, міді як супровідний елемент.

На повітрі та в окиснювальних середовищах реній менш стійкий порівняно з іншими тугоплавкими металами. При взаємодії з азотом і вуглецем, на відміну від інших тугоплавких металів, не утворює нітридів і карбідів, але утворює бориди і силіциди. При взаємодії з аміаком утворює нітрид Al_2N .

Реній повністю розчиняється в розплавах нікелю при 1550 °C, заліза при 1640 °C, а також енергійно взаємодіє і повністю розчиняється в розплавлених Ti, Zr, Hf, V, Ta, Nb, Cr, Mo, W, Co, Pd, Os, In і Pt, що дозволяє використовувати реній для тверддорозчинного зміцнення багатьох сплавів. Легування сплавів тугоплавкими металами, які утворюють карбіди, бориди та інтерметаліди, забезпечує також їх дисперсійне зміцнення. У промисловості використовують, головним чином, сплави ренію з молібденом і вольфрамом, в яких найбільший ефект зміцнення досягається при вмісті ренію 20...27 % і температурах до 1600 °C. Незважаючи на високу вартість, реній є незамінним як при створенні гіроскопів, електровакуумних приладів, генераторних ламп тощо, так і при легуванні сплавів інших металів. Реній, як і ванадій, вольфрам, молібден, подрібнює структуру та підвищує міцність. Саме дослідження впливу вольфраму і молібдену на властивості сталей дозволило розгадати таємницю дамаської сталі, яка виготовлялася з руди з вмістом вольфраму. Самурайські мечі виготовляли зі сталі, для якої використовувалася руда з вмістом молібдену. Сьогодні вплив руди замінює легування сталей молібденом і вольфрамом.

Для всіх тугоплавких металів надзвичайно важливою є концентрація газів і шкідливих домішок, що визначає пластичність металів і сплавів при нормальній температурі.

При виборі припоїв та розробці технології паяння тугоплавких металів слід урахувати описані вище особливості. Обов'язково необхідно враховувати, що як при взаємодії з газами, так і при нагріванні вище

температури рекристалізації вони втрачають пластичність. Підвищує температуру рекристалізації і пластичність легування тугоплавких сплавів ренієм.

Паяння ванадію і його сплавів доцільно проводити у вакуумі не нижче 10^{-3} Па або в чистому інертному газі. Температура рекристалізації ванадію дорівнює 850°C , легування титаном, цирконієм, гафнієм, молібденом дещо підвищує цю температуру (біля 100°C), але легування бором, вуглецем підвищує температуру рекристалізації суттєво. Наприклад, сплав з вмістом 5 % Ti, 20 % Nb і 0,1 % B рекристалізується при температурі 1320°C . При більш високих температурах час паяння повинен бути мінімальним.

Для високотемпературного паяння можна застосовувати припої на основі ванадію або іншого металу з нижчою температурою плавлення з використанням як депресанта металу, який ефективно знижує температуру плавлення і має певну розчинність з ванадієм. Наприклад, у системі Zr–V утворюється евтектика з температурою плавлення 1230°C при вмісті ванадію 30 %. У цій системі існує інтерметалід ZrV_2 з температурою плавлення 1300°C , а температура паяння складає 1350°C . Спаяні з'єднання характеризуються крихкістю при нормальній температурі. Введення в припій титану, який утворює необмежені тверді розчини з ванадієм і цирконієм, дозволяє підвищити пластичність з'єднань. Дослідження показали, що за характеристиками змочування, розтікання, розчинення ванадію і пластичністю з'єднань кращим є припій, що містить, %: 28...30 V, 10...16 Ti, решта – цирконій.

Застосовують також припої систем Ni–Ti–V і V–Cr–Ti, паяння срібними припоями з нанесенням покриття нікелем.

Слід відзначити, що ванадій як у чистому стані, так і в сплавах широко використовується для паяння більш тугоплавких металів. Його прошарки також застосовують при дифузійному зварюванні у вакуумі сталей з титаном і його сплавами.

Паяння ніобію і його сплавів можна виконувати, використовуючи чисті метали: титан, ванадій, цирконій, які утворюють з ніобієм необмежені тверді розчини. Проте нагрівання ніобію і його сплавів до високих температур викликає їх рекристалізацію, знеміцнення і окрихчування (температура рекристалізації $1300\text{...}1500^{\circ}\text{C}$). Тому в машинобудуванні широко застосовують припої на основі титану, ванадію і цирконію з додатками депресантів.

Припій Ti–33Cr (температура паяння $1450\text{...}1480^{\circ}\text{C}$) забезпечує граничну міцності з'єднань на зріз при 1370°C до 18 МПа, припій Ti–30V (температура паяння 1670°C) – 37 МПа, припій V–35Nb (температура

паяння 1870 °С) – 59,5 МПа, припій V–30Nb–10Zr (температура паяння 1760 °С) – 55 МПа, припій V–29Nb–10Zr–2Si (температура паяння 1705 °С) – 62 МПа, припій ВПр20 (Zr–24V–16Ti–10Ta, температура паяння 1500 °С) – 25 МПа при температурі 1500 °С, при температурі розпаю – 2100 °С.

Для паяння ніобію і його сплавів більшість припоїв розроблено на основі дво- або трикомпонентних систем титану (Ti–V, Ti–V–Cr, Ti–Cr, Ti–Fe–Cr, Ti–Fe–V, Ti–V–Be, Ti–Zr–Be), ванадію (V–Nb, V–Nb–Ti, V–Nb–Zr) і цирконію (Zr–V, Zr–V–Ta, Zr–V–Nb, Zr–V–Ti). Є декілька більш складнолегованих припоїв систем: Ti–Nb–V–Cr–Al, Zr–V–Ti–Ta, V–Nb–Zr–Si.

Найбільш високотемпературними є припої на основі ванадію. Ці припої, особливо з ніобієм, забезпечують високі механічні властивості і стійкість проти корозії в розплавах лужних металів, але високі температури ускладнюють процес паяння і призводять до значної ерозії та окрихчування основного металу.

В ядерній енергетиці вироби з ніобієвих сплавів працюють при температурах 900...1200 °С. Тому для уникнення процесів рекристалізації і окрихчування сплавів доцільно проводити паяння при температурах до 1500 °С, що забезпечують припої на основі цирконію, титану з хромом і титану з берилієм.

Зазвичай паяння ніобію та його сплавів виконують у вакуумі 10^{-3} ... 10^{-4} Па. Для попередження насичення ніобію вуглецем використовують сучасні методи вакуумування робочої камери.

Паяння танталу проводять з використанням титану, ніобію, ванадію, молібдену, які утворюють з танталом безперервний ряд твердих розчинів, а також припої на основі цих металів. Вакуумне паяння танталу і його сплавів виконують припоями, %: Ti–15Mo, Ti–34Cr, Ti–30V–4Be, Hf–15Ti–7Mo, Hf–30Ta–11V, Hf–7Mo–6V, які вибираються залежно від складу основного металу та умов роботи з'єднання. Припій Ti–15Mo при температурі паяння 1850 °С забезпечує однорідні високоміцні з'єднання. Для капілярного паяння застосовують припій Ta–40Hf з температурою паяння 2200 °С. З порошкових припоїв слід відзначити Hf–7Mo, Hf–40Ta, Hf–19Ta–2,5Mo. Припій Hf–7Mo при паянні танталових сплавів Ta–10W, Ta–8W–2Hf забезпечує можливість роботи з'єднань при температурі 1970 °С. Міцність і пластичність з'єднання можна підвищити на 30...40 % шляхом термічної обробки при температурі 1980 °С. При паянні припоем Hf–40Ta при 2193 °С стикове з'єднання сплаву Ta–10W має температуру розпаювання 2093 °С та кут загину 40...60° без розтріскування.

Слід відзначити також припій Ti–30V–4Be з температурою паяння 1305 °С. Спаяний шов має пластичну однофазну структуру, в якій рівномірно розподілений берилід титану. Границя міцності на зріз з'єднань сплаву Ta–10W при температурі 1655 °С дорівнює 40 МПа.

Для танталу і його сплавів ефективне дифузійне паяння. Так, при паянні титаном і припоєм Ti–30V (в інтервалі температур 1675...1760 °С) з'єднання мають температуру вторинного розплавлення – 2095 °С (для напусткових з'єднань). Температура експлуатації з'єднань, отриманих при використанні припоїв з Ti і Ti–30V, дорівнює 1925 °С, а при використанні припою 33Zr–34Ti–33V – 1650 °С.

Особливо ефективне паяння з тиском.

Паяння хрому і його сплавів. Як припої при паянні хрому і його сплавів застосовують залізо і титан, які утворюють з хромом необмежені тверді розчини з мінімальною температурою плавлення 1508 °С (Fe–22Cr) і 1390 °С (Ti–45Cr), а також припої систем Ni–Cr–Mn і Ni–Pd.

Паяння молібдену і його сплавів успішно виконують припоями на основі срібла, міді, нікелю, хоча ці припої не забезпечують експлуатаційних характеристик з'єднань при високих температурах (вище 1000 °С). Припої на основі хімічно активних і тугоплавких металів забезпечують такі характеристики, але молібден має високу схильність до росту зерна і окрихчування після рекристалізації. Тому час паяння повинен бути мінімальним.

Для паяння молібдену і його сплавів застосовують припої на основі ванадію, %: (V–25Cr, V–35Ti, V–35Nb), хрому (Cr–25V), титану (Ti–30V), багатокомпонентні припої систем Ta–V–Nb, Ta–V–Ti, Ti–25Cr–3Be, а також чисті метали, наприклад ванадій і хром.

Так, припої систем Ta–V–Nb і Ta–V–Ti з температурою плавлення 1760...1925 °С забезпечують $\sigma_b = 130...208$ МПа при температурі 1095 °С. Для більш високих температур експлуатації (до 1395 °С) застосовують припої Ti–65V, V–50Mo і MoB–50MoC. Температури паяння ще вищі (до 2255 °С).

Для підвищення міцності з'єднань застосовується паяння з тиском. Наприклад, при паянні нікелем при температурі 1350 °С з тиском 15 МПа з витримкою впродовж декількох годин забезпечується розчинення нікелю в молібдені і температура розпаювання вище 2000 °С.

Очищення поверхонь перед паянням проводять механічним способом та електролітичним травленням у 80%-му водному розчині сірчаної кислоти при температурі 40...60 °С. Паяння зазвичай проводять у вакуумі.

Паяння вольфраму і його сплавів проводять з використанням як припоїв ніобію, танталу, нікелю, а також сплавів систем Ni–Ti, Cr–Ni, Mo–B, Nb–B, Nb–Ti, Ti–V та ін. Наприклад, припій Nb–20Ti з температурою паяння 2285 °C ($T_{\text{пл}} = 2260$ °C) забезпечує границю міцності на зріз з'єднань 21 МПа при температурі 1650 °C. Більш високу границю міцності (35 МПа) при цій температурі забезпечує припій Nb–2,2В, проте, як і всі інші припої на основі тугоплавких металів, він має високу температуру плавлення, яка значно перевищує температуру рекристалізації вольфраму (1450...1500 °C). Нагрівання вольфраму вище від температури рекристалізації різко зменщує метал і підвищує поріг крихкості. Тому при паянні вольфраму вище від температури рекристалізації необхідно застосовувати максимально можливі для устаткування швидкості нагрівання і мінімальний час витримки при температурі паяння (менше 1 хв).

Для більш високих температур експлуатації (до 1925 °C) рекомендуються припої Pt–4,5В, Pt–3,6В–11W. Паяння припоями з бором проводиться при температурі 1095 °C (нижче від температури рекристалізації вольфраму) з витримкою при цій температурі впродовж 3 год. Температура вторинного розплавлення 2040 °C. При використанні припою Pt–3,6В–11W температура розпаювання підвищується до 2170 °C.

Перспективними способами з'єднання вольфраму є паяння з тиском і наступним дифузійним відпалом, а також композиційне паяння з наповнювачем з порошку вольфраму і депресантами, функції яких виконують цирконій і бор.

Ще більш високі температури експлуатації спостерігаються в ядерних реакторах (до 2500 °C). З'єднання для роботи в таких умовах отримують при паянні у водні з використанням дугового нагрівання вольфрамовим електродом і припоїв W–25Os, W–50Mo–3Re, Mo–5Os.

Слід зазначити, що для паяння вольфраму придатні всі методи і припої, які придатні для паяння молібдену та описані вище.

Перед паянням вольфраму його поверхні очищують механічним способом або хімічним травленням у суміші однакових частин азотної і плавикової кислот з наступною промивкою в гарячій воді і спирті. Травлення можна проводити також у гарячому водному розчині NaOH або електролітичним способом у водному розчині NaNO₃. Найбільш сприятливим є паяння у вакуумі не нижче 10⁻² Па, застосовують також чисті інертні та відновлювальні гази.

Для паяння **ренію** можна застосовувати чисті метали з більш низькими температурами плавлення, які утворюють з ренієм тверді розчини та припої на їх основі. За механізмом утворення спаяних з'єднань мож-

на використовувати різні способи паяння, які найбільш доцільно проводити у вакуумі $10^{-3} \dots 10^{-4}$ Па.

Контрольні питання і завдання

1. Загальні положення технології паяння.
 2. Низько- та високотемпературне паяння вуглецевих і низьколегованих сталей.
 3. Особливості паяння хромонікелевих сталей срібними припоями та припоями ВПр1, ВПр2, ВПр4.
 4. Жароміцні нікелеві сплави. Їх основні характеристики, склад, способи зміцнення, структура та функції основних легуючих елементів.
 5. Особливості припоїв для паяння жароміцних нікелевих сплавів авіаційних і суднових турбін.
 6. Основні групи та деякі марки припоїв для паяння жароміцних нікелевих сплавів.
 7. Виправлення дефектів деталей з жароміцних нікелевих сплавів паянням.
 8. Особливості паяння міді і її сплавів та благородних металів.
 9. Особливості технології паяння алюмінію, магнію і берилію та їх сплавів.
 10. Титан і його сплави та особливості технології їх паяння.
 11. Особливості технології паяння цирконію, гафнію та їх використання.
 12. Тугоплавкі метали, їх сплави, властивості та застосування.
 13. Особливості технології паяння ванадію, танталу і хрому.
 14. Які особливості технології паяння ніобію та його сплавів?
 15. Особливості паяння молібдену, вольфраму та їх сплавів.
-

9. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ РІЗНОРІДНИХ МЕТАЛІВ, КОМПОЗИЦІЙНИХ ТА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТАЛІВ З НЕМЕТАЛАМИ

9.1. Технології паяння різнорідних металів і композиційних металічних матеріалів

Різнорідні метали мають неоднакові фізико-хімічні властивості, характеристики змочування, розтікання припою, розчинення основного металу, можуть утворювати між собою або з елементами припою хімічні сполуки, що впливає на формування і властивості спаяних з'єднань. Наявність інтерметалідних прошарків сприяє зниженню пластичності металу. При значній відмінності термічних коефіцієнтів лінійного розширення в процесі охолодження спаяних матеріалів виникають власні напруження і деформації, а іноді і руйнування з'єднання [11]. Тому при розробці технології паяння необхідно враховувати відзначені особливості.

Аналіз виробництва спаяних деталей, вузлів і конструкцій показує, що найбільш часто в них поєднуються сталі з міддю і її сплавами, хімічно активні і тугоплавкі метали з міддю і сталями, конструкційні сталі з інструментальними, тугоплавкі метали між собою. Розвиток космічної, ракетної та ядерної техніки сприяє розробці нових конструкційних матеріалів на основі титану, цирконію, ніобію, молібдену, танталу, ванадію, берилію та композиційних порошкових металічних матеріалів, для яких паяння є найбільш перспективним способом з'єднання.

Технологія паяння кожного конкретного з'єднання повинна передбачати використання припою з температурою плавлення, нижчою від

температури найбільш легкоплавкого металу вузла, низькими крайовими кутами змочування обох металів та забезпечувати необхідні механічні властивості в умовах експлуатації з'єднання. Чим більша відмінність фізичних, механічних, хімічних та металургійних характеристик металів, тим важчі проблеми при їх паянні. Що стосується власних напружень, то за наявності в з'єднанні хоча б одного високопластичного металу та при паянні сплавів на одній основі проблема власних напружень не є найскладнішою.

Паяння різнорідних вуглецевих низко- і середньолегованих сталей проводять з використанням способів та паяльних матеріалів, які застосовуються для більш легваної сталі. Наприклад, паяння вуглецевих з корозійностійкими сталями необхідно виконувати як корозійностійких. Якщо сталь піддається термічній обробці, то слід звертати увагу на термічний цикл паяння.

Паяння міді та її сплавів зі сталями різних структурних класів можна виконувати латунними, срібними припоями та їх замінниками, які було наведено в табл. 5.2–5.4, наприклад АЛАРМет21, П47, ВПр31, ПМ17, ПМ72, МНМц68-4-2, П65, ВПр4 тощо. Зі срібних припоїв більше застосовують ПСр-40 і ПСр-45.

Паяння хромонікелевих сталей з хімічно активними і тугоплавкими металами проводять припоями на основі міді і нікелю з використанням бору та кремнію як депресантів. Дослідження нікелевих та залізонікелевих припоїв з бором і кремнієм стосовно паяння сталі 12Х18Н10Т з молібденом та його сплавом СМ-4 показали, що, незважаючи на деякий позитивний вплив додатків заліза і ванадію, уникнути утворення твердих і крихких прошарків не вдається.

Більш перспективними є припої на основі міді. Припій системи, %, Cu–Mn–Fe–Ni–Si дозволяє отримати шов зі структурою твердого розчину на основі міді, в якому рівномірно розподілені включення твердого розчину на основі заліза. Міцність з'єднання на зріз складає більше 100 МПа при 500 °С і біля 400 МПа при кімнатній температурі, що більше ніж у 3 рази перевищує показник припою ВПр11 на нікелевій основі.

Високі механічні властивості з'єднань корозійностійкої сталі з молібденом забезпечує припій ПМ72 (Cu–10Ni–(2...3)Cr–(1...2)Fe–0,5Si). Границя міцності спаяного з'єднання на розтяг дорівнює 220 МПа при температурі 600 °С.

Для паяння титану з корозійностійкою сталлю застосовують припої на основі золота (Au–18Ni), срібла (Ag–2Li), титану (Ti–(22...32)Co), цирконію (Zr–5Be). При цьому використовують також нанесення хрому на

поверхню титану, що дозволяє вести паяння за традиційною для корозійностійкої сталі технологією, наприклад срібними припоями.

Паяння міді та її сплавів з тугоплавкими металами найчастіше виконують припоями на основі міді, наприклад припоями ВПр2, ВПр4, ПМ17А в інертному середовищі, а при паянні у вакуумі – припоями систем мідь–титан, мідь–цирконій, ПМ72, ПМ63.

При виборі припоїв на основі міді необхідно враховувати вплив депресантів і легуючих елементів на важливі для даного з'єднання властивості. Часто для таких з'єднань важливо забезпечити високі електро- і теплопровідність, а при паянні композиційної міді – здатність працювати при підвищених напруженнях і температурах. Зміну електропровідності і довготривалої твердості міді, залежно від концентрації різних елементів, показано на рис. 9.1.

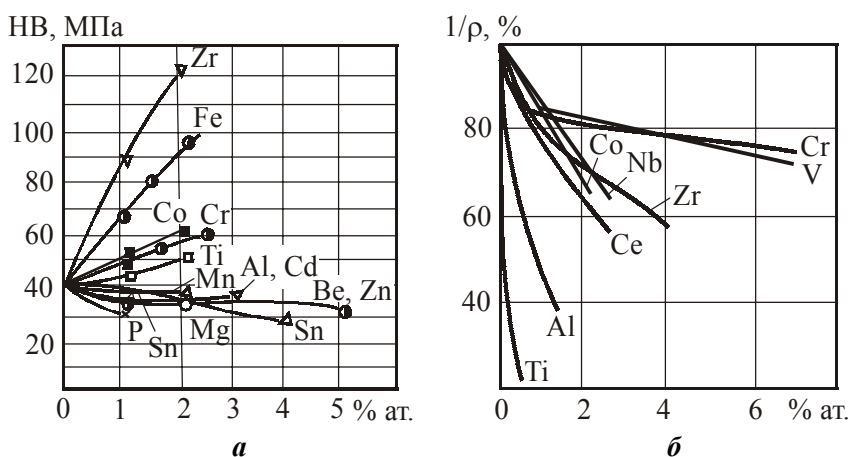


Рис. 9.1. Вплив елементів на довготривалу твердість (а) та електропровідність (б) міді

Припої мідь–титан і мідь–цирконій отримують зазвичай у процесі паяння за рахунок контактнo-реактивного плавлення титанової або цирконієвої фольги з міддю. Такі припої мають крайові кути змочування тугоплавких металів та їхніх сплавів до декількох градусів і добре розтікаються по їх поверхні. При концентраціях титану і цирконію в припоях більше 50 % крайові кути майже не змінюються, але це може збільшити кількість інтерметалідів у з'єднанні. Гомогенізації спаю сприяє ванадій.

З'єднання вольфраму з міддю використовують при виготовленні плазмотронів (наприклад, плазмодугових печей), потужних рентгенівських трубок, деталей дивертера термоядерного синтезу та ін. У перших двох випадках застосовують припій, який утворюється при кон-

тактному плавленні титану з міддю, в останньому (з'єднання працює в умовах жорсткого термоцикування та нейтронного опромінення) використовують також припої ПМ72 і ПМ68. Припій ПМ72 забезпечує з'єднанням необхідну працездатність у зазначених умовах експлуатації і в цьому відношенні значно перевершує срібні припої.

Паяння є одним з основних способів з'єднання **інструментальних матеріалів**, до яких належать інструментальні сталі, металокерамічні тверді сплави і надтверді матеріали. **Інструментальні високовуглецеві сталі** містять 0,6...1,2 % С. Для підвищення теплостійкості ці сталі легують вольфрамом (до 18 %), хромом (до 5 %), ванадієм (до 4 %) та іншими елементами. Ці сталі з'єднують з конструкційними сталями корпусу інструменту.

За характером нагрівання інструменту паяння можна розділити на дві групи: з місцевим нагріванням інструменту в зоні паяння та загальним нагріванням. До першої групи відносять способи нагрівання струмами високої частоти, на контактних стикових машинах, полум'ям газового пальника; до другої групи – способи нагрівання в печах з повітряною або захисною атмосферою. Нагрівання в розплавах солей, флюсів або припоїв зануренням інструменту може бути як місцевим, так і загальним.

Паяння інструментальних сталей Р18, Р9, Р6М5, 11РЗМЗФ2, Р6М5Ф3, Р12Ф3 до корпусу інструменту з конструкційних сталей 40Х, У7, 30ХГСА здійснюють при температурі їх гартування 1150...1300 °С з подальшим відпуском при температурі 560...580 °С або обробкою холодом.

У сольовій ванні паяють при температурі 1150...1200 °С. При цьому способі необхідно попередньо підігріти деталі в печі. Залежно від температури паяння використовують певні солі або їх суміші. При робочій температурі 1000...1300 °С застосовують BaCl_2 , при 660...1300 °С – суміш 77,5 % BaCl_2 + 22,5 % NaCl та ін. Після паяння інструмент до 900...1000 °С охолоджують на повітрі, а до 500...560 °С – у ваннах наступного складу, %: 1) $30\text{BaCl}_2 + 22\text{NaCl} + 48\text{CaCl}_2$; 2) $24\text{NaCl} + 76\text{CaCl}_2$.

Після цього інструмент охолоджують до кімнатної температури на повітрі і промивають водою до повного видалення солей.

Для паяння зануренням у сольову ванну застосовують високотемпературні припої ПАН-21У, ПАН-23, ПАН-21КУ, ПАН-24, а також припої на основі нікелю або заліза системи Fe–Mn–Cu–Ni та ін. Ці припої являють собою механічні суміші порошків металів, лігатур і флюсів фторборатного типу, склад яких за температурою активності відповідає температурі паяння. Одним з поширених є флюс Ф100, до складу якого

входять бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (36,5 %), фторборат калію KBF_4 (46,5 %), оксид вольфраму WO_2 (13,5 %), оксид кобальту CoO (3,5 %). На основі порошків цих припоїв розроблено закладні деталі у вигляді кілець, шайб, втулок тощо, а також паст.

Пічне паяння виконують у полумєневих або електричних двокамерних печах: в камері попереднього нагрівання виробу – до 750...800 °С, а в другій камері – до температури паяння. Після завершення циклу паяння здійснюють відпуск при температурі 560 °С.

При паянні з локальним нагріванням використовують мідні (АМц06-4-2, ПрМНМц68-4-2, ЛМцЖ57-1,5-0,75, ПМ50) та срібні припої. Для паяння інструментальних сталей, як і при паянні зануренням, широко застосовують металофлюсові порошкові і таблеткові суміші. Їх склад вибирають за температурою паяння (850...1150 °С) і призначенням інструменту. Вони випускаються у вигляді тонкодисперсного порошку (ПАН-21КУ, ПАН-211Г, ПАН-24) та таблеток діаметром 8,0...11,5 мм і товщиною 1...3 мм (ПАН-22Т, ПАН-211Г).

Нагрівання струмами високої частоти застосовують при паянні свердел, зенкерів, розгорток та інших виробів з формою тіл обертання. Інструмент діаметром до 7 мм паяють у горизонтальному положенні із застосуванням напусткового двоскісного з'єднання, що знаходиться в охоплюючій втулці. Припій з флюсом розміщують у спеціальному гнізді втулки. Після паяння для зняття напружень проводиться відпуск при температурі 560 °С, незалежно від діаметра інструменту.

Паяння різнорідних тугоплавких металів зазвичай проводять у вакуумі 10^{-2} ... 10^{-3} Па. Як припій можна використовувати тугоплавкий метал, який має температуру плавлення, нижчу ніж у з'єднуваних металів. Наприклад, при паянні молібдену з танталом при температурі паяння 1770 °С успішно використовують як припій чистий цирконій. Застосовують також припої на основі ванадію та інші, які використовуються для паяння молібдену.

Для паяння молібдену з вольфрамом використовують чисте залізо, сплави Cr–25V, V–50Mo, Cu–30Mn тощо. При паянні залізом забезпечується необхідний ресурс роботи з'єднань при температурах до 980 °С, а при застосуванні припою Cr–25V – до 1650 °С. Використовують також припої, рекомендовані для паяння молібдену.

У попередньому розд. 5 (п. 5.4) розглянуто високоплавкі і тугоплавкі припої для тугоплавких металів та їх сплавів. Вибираючи припої за температурою паяння, потрібно враховувати допустиму температуру нагрівання металів, що з'єднуються. Наприклад, для паяння тугоплавких металів в однорідному і різнорідному сполученнях припоєм

V–35Nb–1Zr при температурі 1850...1870 °C можна отримати з'єднання, яке при випробуваннях руйнується по більш слабкому основному металу в зв'язку з його рекристалізацією і знеміцненням. Тому необхідно обмежувати час паяння або використовувати систему V–Nb з додатковим введенням хрому, кремнію, нікелю, що дозволяє знизити температуру паяння до 1550...1700 °C.

Оскільки тугоплавкі метали утворюють з елементами тугоплавких припоїв тверді розчини, то ефективним способом їх з'єднання є паяння з тиском, оскільки відсутність у стику інтерметалідів сприяє гомогенізації з'єднання при витісненні припою зі стику.

Паяння композиційних металічних матеріалів, які отримують методами порошкової металургії, ускладнюється тим, що зміцнювальна фаза знижує їх здатність до змочування, розтікання і заповнення зазорів припоями. Для дисперсного зміцнення композиційних металів використовують дисперсні частинки оксидів, карбідів, нітридів, боридів, силіцидів, інтерметалідів тощо. Ці фази можуть використовуватися також у вигляді волокон та інших армуючих елементів. Найбільш відомі композиційні матеріали на основі алюмінію, міді, нікелю та їх сплавів.

У випадку паяння різнорідних з'єднань додаються також проблеми, пов'язані з формуванням власних напружень і деформацій [11].

Паяння композиційних матеріалів може виконуватися з використанням технологій, які застосовуються для паяння металічної основи композита, але з підвищеною адгезійною активністю.

У разі застосування композиційної дисперснозміцненої міді використовують адгезійноактивні припої з високим вмістом титану або цирконію. З'єднання ніобієвого сплаву з композиційною міддю МАГТ-0,2, що містить оксиди алюмінію, гафнію і титану, при виготовленні магнітогідродинамічного пристрою (див. рис. 1) виконується при температурі 1000 °C протягом 12 хв при зусиллі стиснення до 100 Н через фольгу цирконію за рахунок контактнореактивного плавлення. Застосування цирконію має переваги перед титаном у тому, що цирконій менш негативно впливає на електропровідність міді, яка в з'єднанні повинна бути максимальною. Крім того, цирконій різко підвищує довготривалу міцність міді. Установлено, що наявність у припої цирконію та гафнію, які зв'язують кисень у термодинамічно стабільні оксиди, знижує міжкристалітне проникнення літію в ніобієвий сплав. Міжкристалітне проникнення міді в ніобієвий канал не допускається шляхом паяння ніобієвого каналу з міддю через бар'єрний шар молібдену, вольфраму або танталу, які сумісні з ніобієм, не схильні до міжкристалітного проникнення міді і можуть

наноситися іонно-плазмовим напиленням, паянням фольги тощо. Структуру спаяного з'єднання ніобієвого сплаву НЦУ з МАГТ-0,2 через напилений бар'єрний шар молібдену товщиною 10 мкм показано на рис. 9.2, а через бар'єрний шар припаяної фольги танталу після відпалу 500 год при температурі 900 °С – на рис. 9.3.

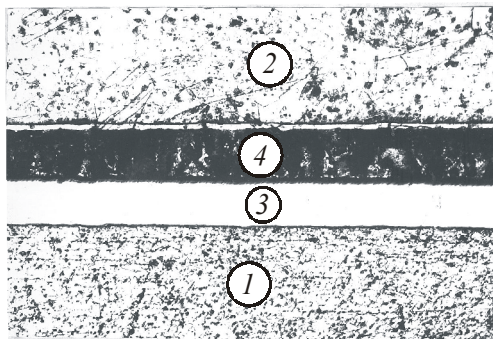


Рис. 9.2. Мікроструктура спаяного з'єднання ніобієвого сплаву НЦУ (1) з дисперснозмцненою міддю МАГТ-0,2 (2) через напилений бар'єрний шар молібдену (3) припоєм Cu-Zr (4); $\times 100$

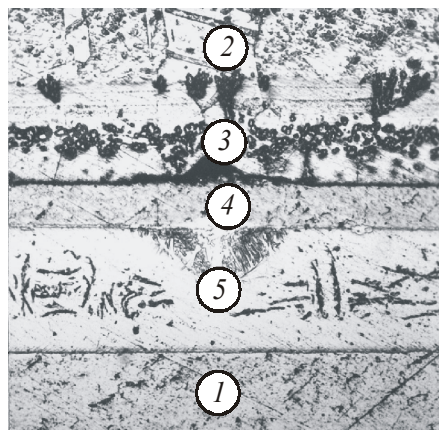


Рис. 9.3. Мікроструктура спаяного з'єднання ніобієвого сплаву (1) з дисперснозмцненою міддю (2) припоєм Cu-Zr (3) через бар'єрний шар танталу (4), припаяний припоєм ТВН (5); $\times 100$

Фольгу молібдену або танталу товщиною 100 мкм паяють з ніобієвим сплавом припоєм системи Ti-V-Nb (ТВН) при температурі 1700 °С, а потім через бар'єрний шар паяють мідь контактно-реактивним способом через фольгу цирконію.

Витримка з'єднань 500 год при температурі 900 °С, як і їх робота в умовах експлуатації, підтвердила високі якості і працездатність виробу.

Припій мідь-цирконій при паянні активно взаємодіє з дисперснозмцненою міддю і ніобієм, що чітко видно з мікроструктури гальтельної ділянки з'єднання (рис. 9.4,а). Припій інтенсивно розчиняє мідь і в меншій мірі ніобій, але не розчиняє молібден, який є бар'єрним шаром між припоєм і ніобієвим сплавом ЭЛН-1 (див. рис. 9.4,б).

При використанні системи Cu-Zr в процесі відпалу на початку взаємодії розвиваються дифузійні процеси, але через 10 год вони блокуються металооксидними виділеннями і надалі мікроструктура не змінюється навіть при відпалі 1500 год. Аналогічні результати дає паяння припоєм Cu-62Hf. З'єднання, отримані із цими припоями, під час випробувань при 20 і 900 °С руйнуються по матеріалу МАГТ-0,2. Гра-

ниця міцності з'єднань при 20 °С дорівнює 470...550 МПа, а при 900 °С – 50...65 МПа. Довготривала міцність складає 13 МПа на базі 100 год при температурі 900 °С і 30 МПа – при 850 °С.

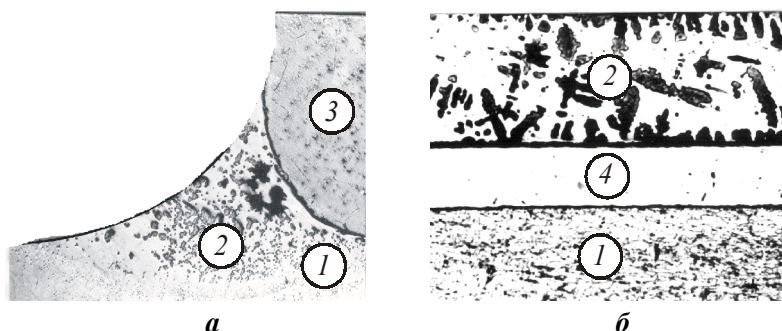


Рис. 9.4. Мікроструктура спаяного ніобієвого сплаву ЭЛН-1 (1) припоєм Cu–Zr (2) з дисперснозміцненою міддю МАГТ-0,2 (3) безпосередньо (а, $\times 100$) та через бар'єрний шар молібдену (4) (б, $\times 300$)

Для паяння дисперснозміцненої міді частинками оксиду Al_2O_3 (0,5 %) використовують також адгезійноактивні припої з титаном і цирконієм систем Ti–Zr–Ni–Cu, Ti–Zr–Ni–Cu–V–Be тощо. Установлено, що застосування припою Ti–Cu забезпечує формування однорідних швів з кристалізацією фаз на основі інтерметалідів $CuTi$ і $CuTi_2$.

Дисперснозміцнені жароміцні матеріали на основі нікелю дозволяють підвищити робочу температуру газових турбін та їх ефективність і практично єдиним способом їх з'єднання є паяння. Паяння цих матеріалів також виконують адгезійноактивними припоями, зокрема із цирконієм і гафнієм як депресантів. При можливості доцільно використовувати паяння з тиском, а при нерівномірних зазорах – паяння композиційними припоями. Мікроструктуру спаяного з'єднання дисперснозміцненого композита Ніхраль 741Д припоєм Ni–Zr з тиском показано на рис. 9.5.

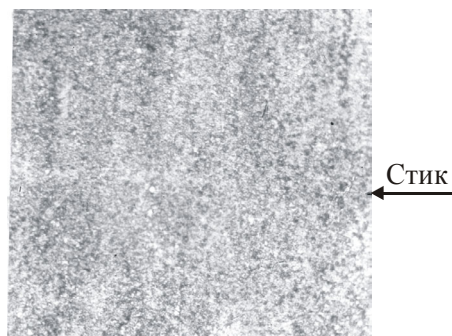


Рис. 9.5. Мікроструктура дисперснозміцненого матеріалу Ніхраль 741Д на основі нікелю при паянні з тиском припоєм $Ni_{лег}-Zr$; $\times 320$

Методом порошкової металургії шляхом спікання отримують Ніхраль 741Д. Він містить порошок нікелю, легованого хромом, алюмінієм, цирконієм, і порошок оксиду ітрію Y_2O_3 . Структура матеріалу зберігається майже до температури плавлення. З'єднання отримано при температурі 1200 °С і тиску 10 МПа у вакуумі 10^{-3} Па при часі паяння 6 хв. У зоні стику формується однорідна структура. Припій забезпечує добре змочування поверхні композита і витісняється після змочування.

Композиційні матеріали на основі алюмінію мають дисперсно-зміцнену або волокнисту будову. Як армуючі елементи зазвичай використовуються волокна корозійностійкої сталі, карбіду кремнію, вуглецю, а також дисперсні частинки оксиду алюмінію або карбіду кремнію. Для їх паяння можуть застосовуватися технології і припої, які використовуються для паяння алюмінію.

При паянні напусткових з'єднань їх необхідну працездатність забезпечують шляхом збільшення площі з'єднання. При безфлюсовому паянні поверхні лудять цинком чи припоєм абразивним або ультразвуковим способом, а потім на повітрі паяють з тиском. Границя міцності на зріз з'єднань композиційного матеріалу КАС-1А з припоєм на основі цинку П425А досягає 0,87...0,90 від міцності матеріалу основи.

При паянні стикових з'єднань волокнистого композита попередньо травленням у кислотних або лужних розчинах оголюють волокна армуючого матеріалу і складають таким чином, щоб кінці оголених волокон однієї деталі попадали між волокнами іншої, а потім місце паяння заливають перегрітим розплавом припою або матричного сплаву. При цьому напусткове з'єднання волокон підвищує працездатність виробу.

До композиційних матеріалів належать також інструментальні тверді сплави, які отримують методом спікання суміші високодисперсних порошків карбідів і металу при температурі 1400...1600 °С. Є три основні класи твердих сплавів: WC–Co (вольфрамові ВК6, ВК15, ВК25), WC–TiC–Co (титановольфрамові Т30К4, Т5К10, Т5К12 тощо), WC–TiC–TaC–Co (титанотанталовольфрамові ТТ7К12, ТТ20К9). Найбільш міцними є сплави WC–Co. Додавання карбіду титану дещо знижує міцність, але підвищує зносостійкість. Сплави з карбідом танталу придатні для роботи в більш жорстких умовах при ударних навантаженнях. Зі збільшенням концентрації кобальту (цифри після букви К) твердість сплаву знижується. Цифра після букви Т показує вміст карбідів титану і танталу в сплавах типу ТТ8К6, решта – карбід вольфраму.

Паяння твердосплавного інструменту проводять з використанням різних способів нагрівання: струмами високої частоти, електрич-

ним опором, в печах вакуумних, з інертною або відновлювальною атмосферою, газовим полум'ям, зануренням у розплав солей, флюсів тощо.

Перед паянням пластини твердого сплаву шліфують по опорних поверхнях, знежирюють, установлюють та закріплюють до корпусу інструменту. Для цього краще використовувати спеціальне технологічне оснащення. Важливим фактором впливу на якість з'єднання є рівномірність нагрівання інструменту в зоні з'єднання.

Для паяння можна застосовувати мідні припої ЛМцЖ 51-1,5-0,75, ПрМНМц 68-4-2, ПрАНМц 0,6-4-2 та срібні у вигляді стрічки товщиною 0,4...0,6 мм або дроту діаметром 0,8...1,0 мм. Як флюс використовують суміш 50 % зневодненої бури і 50 % флюсу Ф100. Для паяння в печі з відновлювальною атмосферою застосовують також припій П65 (Г30Д60НХЦ). Для закріплення пластин у цьому випадку використовують спосіб прихоплення дротом з попереднім розміщенням компенсаційної прокладки, припою і флюсу.

Для паяння твердосплавного інструменту широко застосовують також припої типу ПАН: ПАН-21У, ПАН-21КУ, ПАН-22, ПАН-23, ПАН-24, ПАН-21ІГ, що виготовляються у вигляді порошку та таблеток, до складу яких входять порошки металів, лігатур та флюсу ФАНІМ-3.

Паяння припоями типу ПАН охоплює всю номенклатуру твердосплавного інструменту: токарні різці, фрези, свердла, розвертки, довбачі, клейма, пробійники, шарошки, долота геологічного стандарту, різці вугільних прохідницьких комбайнів, коронки для перфораторного та ударно-поворотного буріння, інші вироби, в яких використовуються тверді сплави ВК6, ВК8, ВК15, ВК20, Т15К6, Т5К10, а для корпусу інструменту – сталі 45, 50, У7, У12, 40Х, 35ХГСА, 45ХН та ін. У печах з контролюваною атмосферою сплави типу ВК і сталь 45 паяють без флюсу, титанокарбідні сплави – з використанням високоактивних флюсів, незалежно від того, з якою сталлю їх з'єднують. ТКЛР конструкційних сталей і твердого сплаву відрізняються в 2,5–3,0 рази. Тому для зниження власних напружень застосовують компенсаційні прокладки зі сплаву заліза з нікелем (45 % Ni) або спеціальні порошки і таблетки з металів, лігатур та флюсів. Швидкості охолодження і нагрівання інструменту повинні ретельно контролюватися. Швидкість нагрівання при паянні сплавів типу ВК не повинна перевищувати 80...100 °С/с, а для сплавів типу ТТК – 30...50 °С/с. При більш високих швидкостях нагрівання зовнішні частини пластин твердого сплаву перегріваються, а в місці паяння температура є недостатньою для змочування припоєм твердого сплаву і сталі. При нагріванні електричним струмом або струмами

високої частоти твердий сплав нагрівається за рахунок теплопередачі від корпусу, що вимагає щільного контакту між ними.

При високочастотному нагріванні, яке найчастіше застосовують при паянні інструменту, виріб, залежно від розмірів інструменту, нагрівається в індукторі за 30...250 с до температури на 30...50 °С вище температури ліквідусу припою. Закінчення нагрівання визначають візуально по розплавленню припою, змочуванню твердого сплаву і заповненню зазору або за допомогою оптичного пірометра. Пластинку твердого сплаву притискають до корпусу інструменту впродовж 5...10 с до закінчення кристалізації припою. Охолодження спаяного інструменту, оснащеного сплавом типу ВК, проводять на повітрі або в підігрітому піску (електропечі, термошафи) при температурі 180...250 °С. Для інструменту, який виготовляють з пластинками сплавів типу ТК і ТТК, слід передбачити обов'язковий релаксаційний відпуск при температурі 300...400 °С з витримкою 30...60 хв.

Паяння твердосплавного інструменту зануренням у розплавлений припій зазвичай поєднують з термообробкою корпусу (гартуванням). Процес паяння і гартування складається з трьох основних стадій: попереднього нагрівання в соляній ванні складу, %, $70\text{BaCl}_2 + 30\text{NaCl}$ до температури 800...850 °С; паяння зануренням у розплавлений припій; гартування інструменту. Гартівним середовищем для сплавів типу ВК8 і Т15К6 є розплав складу $70\text{KOH} + 30\text{NaOH}$. Температура ванни складає 260...280 °С та 380...400 °С відповідно. Для сплаву Т15К6 після основної термообробки потрібно провести додаткову термообробку в нагрітій до 180...200 °С селітрі.

9.2. Паяння жароміцних сплавів на основі інтерметалідів

Інтерметаліди – хімічні сполуки двох або декількох металів між собою. Хімічна природа і будова інтерметалідів залежить від положення їх елементів у періодичній системі та електронної будови атомів. Вони мають кристалічну структуру, яка відрізняється від структури вихідних металів, і фіксоване співвідношення між компонентами. Серед жароміцних матеріалів на основі інтерметалідних сполук найбільший інтерес викликають системи титан–алюміній і нікель–алюміній. Жароміцні інтерметалідні сплави на основі титану і нікелю називають матеріалами нового покоління завдяки сприятливому поєднанню комплексу ФМВ. Незважаючи на те, що структура даних матеріалів добре відома, сплави на

основі інтерметалідних сполук (Ti_3Al , TiAl , Ni_3Al , NiAl) не знаходили практичного застосування через низьку пластичність при кімнатній температурі. Значний прогрес останніми роками в галузі матеріалознавства і металургії надає можливості для практичного використання даних матеріалів у відповідальних конструкціях високотемпературного призначення, а також в електроніці і медицині (NiTi з ефектом пам'яті форми). Уже сьогодні практичне застосування знайшли інтерметалідні сплави систем Ti-Al , Ni-Al , Ni-Ti .

Композиції на основі системи Ti-Al є альтернативою металічним жароміцним матеріалам при виготовленні вузлів нової техніки, в тому числі у ракетно-космічній, авіаційній, енергетичній та інших галузях при виготовленні деталей гарячого тракту газотурбінних двигунів. За жароміцними характеристиками при температурі $700\ldots 750^\circ\text{C}$ вони можуть конкурувати з високолегованими нікелевими сплавами завдяки низькій питомій масі ($3,5$ проти $8,9\text{ г/см}^3$ нікелю), що дозволяє зменшити масу газотурбінного двигуна на 30% .

Особливостями композицій на основі інтерметаліду TiAl є здатність зберігати високу міцність до високих температур, механічні властивості деяких інтерметалідів підвищуються з ростом температури, коефіцієнт самодифузії в інтерметалідах на декілька порядків менший, ніж у неупорядкованих сплавах при порівнянних температурах, що сприяє зниженню швидкості високотемпературної повзучості.

У системі Ti-Al , метали якої значно відрізняються електронною будовою атомів і металохімічними властивостями, утворюється ряд сполук: Ti_3Al (α_2); TiAl (γ); TiAl_3 (α). Механічні властивості сплавів на базі системи Ti-Al залежать від масової частки алюмінію. Високу пластичність мають не однофазні сплави $\gamma\text{-TiAl}$, а сплави достехіометричного складу $\text{Ti-(46}\ldots\text{48)\% ат. Al}$, які знаходяться в двофазній ($\alpha_2 + \gamma$) області, де α_2 – фаза, представлена інтерметалідом Ti_3Al .

Для підвищення механічних властивостей сплавів на основі інтерметалідів застосовують легування іншими елементами. Легування хромом і марганцем сприяє підвищенню пластичності. Для подрібнення мікроструктури литого і деформованого сплаву застосовують легування бором. Наприклад, промислове застосування знаходять інтерметалідні матеріали систем: Ti-48Al-2Cr-2Nb марки 48-2-2, $\text{Ti-45Al-2Nb-2Mn-0,8\% об. TiB}_2$ (45ХД), $\text{Ti-47Al-2Nb-2Mn-0,8\% об. TiB}_2$ (47ХД).

Матеріал 48-2-2 має підвищену пластичність при кімнатній температурі ($\delta \sim 2,5\%$) в порівнянні з алюмінідом TiAl ($\delta \sim 0,5\%$), але характеризується невисокими механічними властивостями. Сплав $\gamma\text{-TiAl}$ (47ХД) характеризується пластинчатою структурою, має високу міцність як при

кімнатній температурі (650...700 МПа), так і при підвищеній (при 700 °С – 320...350 МПа). Сплави 48-2-2, 45ХД і 47ХД відносять до першого покоління технічних ливарних інтерметалідних сплавів.

З'єднання алюмінідів титану з використанням традиційних методів зварювання плавленням або тиском здебільшого призводить до утворення тріщин або порушення геометричних розмірів конструкцій. Домінуючим методом з'єднання інтерметалідних сплавів є паяння, але кожний склад сплаву на основі інтерметалідів потребує індивідуального підходу при виборі припоїв і температурних параметрів паяння.

На сьогодні встановлено, що використання припоїв на основі алюмінію, срібла і міді не дозволяє отримати з'єднання з міцністю, близькою до міцності основного матеріалу. Міцність на розтяг спаяних з'єднань складає 250...350 МПа. Припої систем Cu–Ni, Ti–Cu–Ni дають задовільні результати у випадку застосування оптимальної товщини припою і відповідної термічної обробки після паяння. Кращі результати дає застосування припою системи Ni–Al у вигляді тонких прошарків, нанесених шляхом магнетронного напилення. Такі прошарки при стимуляції температурою або тиском вступають в екзотермічну реакцію, тобто є незалежними джерелами тепла. З'єднання з прошарком Ni–Al товщиною 14 нм при температурі 900 °С, тиску 5 МПа і витримці 60 хв показали найкращу міцність на зріз (314 МПа).

Одним з найбільш ефективних шляхів підвищення однорідності і міцності з'єднань вважається використання багатокомпонентних припоїв на основі титану. Для зниження температури плавлення титанових сплавів як депресанти використовують Ag, Cu, Ni, Pd, Mn, Be, Fe, Co та ін. Застосування як депресантів Ag, Cu, Al недоцільно внаслідок низької жароміцності з'єднань. Використання берилію обмежено у зв'язку з високою токсичністю і негативним впливом останнього на пластичність титану.

В ІЕЗ ім. Є.О. Патона на основі результатів досліджень діаграм плавкості трикомпонентних систем Ti–Zr–Fe і Ti–Zr–Mn для паяння інтерметалідних титанових сплавів розроблено припої, які забезпечують структуру шва, що близька до структури основного металу (рис. 9.6).

При паянні алюмініду титану 47ХД ламельна структура, аналогічна структурі основного металу, формується при температурі паяння 1250 °С та ізотермічній витримці 60 хв. Структура є двофазною (γ -TiAl і α_2 -Ti₃Al) без евтектики як у паяних швах (див. рис. 9.6,а), так і в гальтельних ділянках. Хімічний склад металу шва практично ідентичний основному металу, оскільки шов містить також його елементи.

Аналогічне формування з'єднання відбувається при паянні сплаву 47ХД припоєм системи Ti–Zr–Mn (див. рис. 9.6,б).

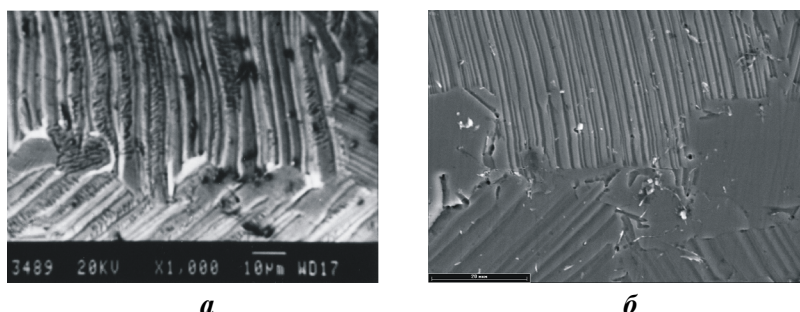


Рис. 9.6. Мікроструктура металу шва алюмініду титану (47ХД), спаяного припоями систем Ti–Zr–Fe (а) і Ti–Zr–Mn (б)

Результати механічних випробувань стикових з'єднань при кімнатній температурі показали, що припої на базі систем Ti–Zr–Fe і Ti–Zr–Mn забезпечують паяним стиковим з'єднанням міцність на розтяг у межах 650...700 МПа, яка знаходиться на рівні міцності основного матеріалу. При підвищеній температурі випробувань (700 °С) міцність спаяних стикових з'єднань складає біля 300 МПа.

Спаяні з'єднання припоями Ti–Zr–Mn і Ti–Zr–Fe не руйнуються протягом 500 і 483 год відповідно при напруженні 140 МПа і температурі 700 °С. При напруженні 200 МПа після 300 і 499 год відповідно зразки було знято з випробувань без порушення конструктивної цілісності.

Однією з перспективних технологій з'єднання інтерметалідних матеріалів, як і тугоплавких металів, є паяння з тиском, яке відоме в міжнародних публікаціях як TLP-процес, тобто головні характеристики: температура–розплав–тиск.

Композиційні матеріали на основі систем Ni–Al і Ni₃Al порівняно з жароміцними нікелевими сплавами мають значні переваги за масою, особливо Ni–Al, але без з'єднання композитного матеріалу з жароміцними нікелевими сплавами їх застосування неможливе. Оскільки зварювання плавленням жароміцних нікелевих суперсплавів і композитних металічних матеріалів пов'язане з руйнуванням їх структури, то єдиним універсальним способом з'єднання є їх паяння.

Найбільш типовими в системі Ni–Al є γ' -і β -фази. Фаза γ' являє собою впорядкований інтерметалід Ni₃Al з гранецентричною кубічною ґраткою, в якій обмежено розчиняються Cr, Mo, W, причому розчинність у цьому ряду зменшується. Метали Ti, Ta і Nb розчиняються в γ' -фазі, замінюючи Al і зміцнюючи її. Фаза β являє собою впорядкований

інтерметалід NiAl з об'ємоцентричною кубічною ґраткою, в якій також обмежено розчиняються ті ж елементи, що і в γ' -фазі. Кобальт може замінювати нікель у значних кількостях, утворюючи фазу CoAl , ізоморфну фазі NiAl .

Композитні матеріали застосовують у вигляді як інтерметалідів Ni_3Al і NiAl , так і евтектичних сплавів на основі нікелю зі спрямованою кристалізацією, зміцнених волокнами інтерметалідів. Напрямок волокон відповідає напрямку дії максимальних напружень.

Зміцнення інтерметалідних композитів відбувається за рахунок утворення при кристалізації особливої впорядкованої структури. Наприклад, в інтерметаліді Ni_3Al така структура стабільна до 1250°C . Цей інтерметалід, легований незначними додатками титану, вольфраму, а також хромом, відзначається високою стійкістю в окисному середовищі при температурах $1100\ldots1200^\circ\text{C}$. Високоміцний монокристалічний інтерметалідний сплав ВКНА-4У на основі Ni_3Al має високу термостабільність і зберігає впорядковану структуру майже до температури плавлення. Тому немає необхідності в спеціальній термічній обробці для забезпечення високої міцності сплаву.

Паяння композиційних матеріалів на основі Ni_3Al і NiAl можна виконувати з використанням припоїв, що застосовуються для дисперсійно-твердіючих жароміцних нікелевих сплавів, вміст γ' -фази в яких досягає $40\ldots60\%$. Ці припої є адгезійноактивними і крайові кути змочування складають декілька градусів. Співробітниками ІЕЗ ім. Є.О. Патона і Тольяттінського державного університету досліджено змочування у вакуумі композита ВКНА-4У припоями ВПр24, ВПр42, СТЕМЕТ 1301 та ін., хімічний склад яких наведено в табл. 5.6. Інші припої для паяння жароміцних сплавів на нікелевій основі групи "ВПр" як основні депресанти містять бор або бор і кремній сумісно. У вигляді порошку випускаються припої ВПр24, ВПр36 (системи Ni-Cr-W-Co-B), ВПр44 (Ni-Cr-Co-B), ВПр47 (Ni-Cr-Si-B), ВПр48 (Ni-Cr-Al-B), ВПр50 (Ni-Cr-Al-Si-B). Припій ВПр42 випускається у вигляді порошку, пасти і аморфної стрічки. Припій ВПр27, як і СТЕМЕТ 1301, випускається у вигляді аморфної стрічки. Найнижчу температуру паяння з перерахованих припоїв має СТЕМЕТ 1301 ($1010\ldots1100^\circ\text{C}$), найвищу – ВПр44 ($1270\ldots1290^\circ\text{C}$).

Припій ВПр24 має температуру паяння $1200\ldots1220^\circ\text{C}$. Установлено, що крайові кути змочування необробленої поверхні виливка ВКНА-4У складають 33° при 1200°C і 7° при 1220°C , після обробки поверхні шліфувальною шкуркою 11° і 6° відповідно. Крайові кути змочування припоєм ВПр42 (температура паяння $1100\ldots1200^\circ\text{C}$) дорівню-

ють 21° при 1100 °С і 9° при 1200 °С необробленої поверхні та 9° і 5° обробленої відповідно.

Для припою СТЕМЕТ 1301 рекомендується режим паяння жароміцних сплавів: температура 1010...1177 °С, час паяння 5 хв. При температурі 1100 °С крайовий кут змочування ВКНА-4У дорівнює 5° необробленої і 13,5° обробленої поверхні, а при 1220 °С незалежно від стану поверхні крайові кути змочування складають 1...2°. Таким чином, як при паянні жароміцних нікелевих сплавів, так і композитів (алюмінідів нікелю) змочування визначається станом поверхні і температурою.

Паяння матеріалу ВКНА-4У зі сплавом ЭП975 досліджували В.С. Рильников та його співробітники. Під час паяння припоями ВПр24, ВПр48 при зазорі 0,1 мм утворюються суцільні евтектичні прошарки, які різко знижують міцність з'єднання при високих температурах. Використовуючи припій ВПр47, можна спостерігати інтенсивну ерозію сплаву ЭП975, міждендритне проникнення припою у ВКНА-4У та утворення евтектичного прошарку припою товщиною 80 мкм. Такі з'єднання не відповідають вимогам до жароміцності.

Інтерметалідний матеріал ВКНА-4У може працювати при температурах 1200...1250 °С з короткочасним підвищенням до 1360 °С. Його границя міцності дорівнює 1290 МПа при 20 °С, 510 МПа при 975 °С, довготривала міцність на базі 100 год випробувань при температурі 800 °С складає 600 МПа і при 975 °С – 200 МПа. Деформований жароміцний нікелевий сплав ЭП975 застосовують для виготовлення дисків турбін. Його границя міцності становить 1350 МПа при 20°, 590 МПа при 975 °С, довготривала міцність на базі 100 год при 800 °С дорівнює 520 МПа і 150 МПа при температурі 975 °С.

Дослідження структури спаяних з'єднань композита ВКНУ-4У з припоєм ВПр36 (температура паяння 1260...1270 °С) показали відсутність у швах евтектичних прошарків, мінімальну ерозійну активність по відношенню до з'єднуваних матеріалів. Після витримки 4 год при температурі 1230...1240 °С на границі ВКНА-4У зберігається зона більших частинок γ' -фази. Карбіди і частинки γ' -фази по границях зерен металу шва менші, ніж біля ВКНА-4У. У металі шва частинок β -фази (NiAl) не спостерігається. У структурі матеріалу ВКНА-4а знаходяться 90 % γ' -фази і 10 % γ -фази.

Для визначення механічних властивостей використовували телескопічне з'єднання у вигляді стрижня з ВКНА-4У діаметром 5 мм, встановленого із зазором 0,1 мм у втулку на глибину 10 мм. Припій розміщували під стрижнем. При випробуваннях руйнування відбувалося по матеріалу ВКНУ-4У. Границя міцності дорівнювала 1177 МПа при 20 °С,

535 МПа при 975 °С, довготривала міцність на базі 100 год при 975 °С перевищувала 180 МПа (при напруженнях 180 МПа і 100 год випробувань зразки не руйнувалися).

За результатами дослідження структури і механічних властивостей спаяних з'єднань інтерметалідного сплаву ВКНА-4У на основі Ni_3Al і жароміцного нікелевого сплаву ЭП975 рекомендовано паяння у вакуумі припоєм ВПр36. Цей припій рекомендується також для паяння жароміцного нікелевого сплаву ЖС26 для робочої температури до 1150 °С.

На відміну від інтерметаліду Ni_3Al (γ' -фаза), кристалічна ґратка якого близька до гранецентричної кубічної ґратки жароміцного нікелевого сплаву, інтерметалід NiAl (β -фаза) має об'ємцентричну кубічну ґратку, що вносить свої особливості в утворення з'єднань. При з'єднанні інтерметаліду NiAl з дисперснозміцненим жароміцним сплавом кристалізація припою відбувається на різних ґратках. Необхідно враховувати також різницю в ТКЛР з'єднаних матеріалів.

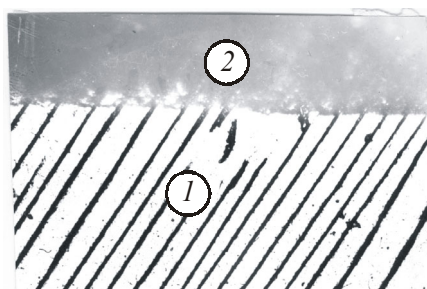
Для з'єднання інтерметалідних матеріалів застосовують також паяння з тиском (TLP-процес), але використання припоїв системи Ni-Si-B супроводжується інтенсивною ерозією та утворенням крихких фаз. Використання чистої міді як припою при температурі 1150 °С також показало інтенсивну взаємодію розплаву міді з NiAl і жароміцним сплавом та утворення крихких фаз. Кращі результати отримано при додаванні до міді гафнію, стабільні карбіди якого блокують розчинення жароміцного сплаву, утворення крихких щільноупакованих структур, що стабілізує β -фазу.

До композиційних матеріалів належать також евтектичні сплави, в яких використовується спрямована кристалізація виробів. Евтектичні композиції надзвичайно стабільні, оскільки кристалізуються в рівноважних умовах. Механічні властивості евтектичних композицій у першу чергу визначаються об'ємною часткою і міцністю фази, яка виконує зміцнювальну функцію. Матриця цементує композицію, надає їй в'язкості та передає навантаження до зміцнювальної фази. Інтерметаліди Ni_3Al і NiAl використовуються як зміцнювальна фаза в жароміцних нікелевих сплавах, призначених для виготовлення лопаток газових турбін. Одним з таких сплавів є Ніхраль 731. Мікроструктуру сплаву показано на рис. 9.7

Для забезпечення високої жаростійкості матрицю сплаву легують хромом і зміцнюють твердорозчинними елементами. Волокна зміцнювальної фази в лопатці спрямовуються в напрямку дії відцентрових сил. Основою припою є легований нікель.

З рис. 9.7 видно, що в зоні взаємодії основного металу з припоєм відсутні будь-які прошарки. Припій однаково взаємодіє з матрицею і зміцнювальною фазою. Припій добре змочує поверхню сплаву і розтікається рівномірно. Температура паяння становить 1220 °С.

Рис. 9.7. Мікроструктура сплаву Ніхраль 731 (1) в зоні взаємодії з припоєм (2) системи $\text{Ni}_{\text{лег}}-\text{Zr}-\text{Hf}$; $\times 200$



9.3. Паяння металів з неметалами

До неметалічних матеріалів належать прості речовини (вуглець, бор) або хімічні сполуки типу оксидів, боридів, карбідів, нітридів тощо, які мають неметалічний тип міжатомних зв'язків. Характерними для неметалічних матеріалів є ковалентні та іонні міжатомні зв'язки. Неметалами є неорганічне скло, ситали, кераміка, ферити (феромагнітні матеріали, що являють собою комплексні оксиди перехідних металів), вуглеграфіти та інші матеріали.

Неорганічне скло – прозорий, аморфний, крихкий матеріал, який містить склоутворюючі компоненти: оксиди кремнію, бору, алюмінію, титану, фосфору, цирконію, літію, калію, натрію, кальцію, магнію, свинцю тощо. За типом склоутворювального компонента розрізняють силікатне (на основі SiO_2), боратне (B_2O_3), боросилікатне, алюмосилікатне, бороалюмосилікатне скло та ін. Змінюючи склад скла та умови термічної обробки (відпал, гартування), йому можна надавати різні властивості – механічні, термічні, хімічні, оптичні. На відміну від кристалічних речовин, скло не має визначеної точки плавлення. Скло може кристалізуватися при температурах 700...1000 °С, але здатність кристалізації проявляється слабо. У процесі охолодження в'язкість скла швидко зростає. Інтервал склування складає 100...250 °С між температурою T_f (поява властивостей пластичної скломаси зазвичай 600...800 °С з в'язкістю $10^8 \text{ Па} \cdot \text{с}$) і температурою T_d (перехід у твердий крихкий стан зазвичай 400...600 °С з в'язкістю $10^{12} \text{ Па} \cdot \text{с}$). В інтервалі склування всі властивості скла різко змінюються.

Найбільш простим за складом є кварцове скло (до 99,9 % SiO_2). Воно є тугоплавким, термостійким, має найменший ТКЛР, гарні діелектричні властивості. Давно використовується людством скло на основі системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. За призначенням розрізняють стекла: електротехнічне, медичне, будівельне, тарне, хімічно-лабораторне, електровакуумне, світлотехнічне, напівпровідникове, спеціального призначення тощо.

Склокристалічні речовини називають ситалами. Їх отримують шляхом регульованої кристалізації скла. Вони мають полікристалічну структуру з розміром зерна менше 1 мкм та залишкову склофазу, вміст якої не більше 50 % за об'ємом. Залежно від складу розрізняють літієві (на основі системи $\text{LiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), магнієві ($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$), залізо- і кобальтоалюмосилікатні та інші ситали з різними властивостями, у тому числі з високою жаростійкістю, стабільністю розмірів до 1250...1450 °С, інертністю до розплавлених металів, прозорістю, напівпрозорістю, непрозорістю тощо.

З V тисячоліття до н. е. використовуються **керамічні матеріали**. Це полікристалічні матеріали, які отримують спіканням природних глин і їх сумішей з мінеральними добавками, оксидами металів та інших тугоплавких сполук. **Більшість керамік містять кисень** (оксидна кераміка). До них належать керамічні матеріали на основі глин, інших силікатів і матеріали із чистих тугоплавких оксидів металів (оксидів магнію, берилію, алюмінію, цирконію, гафнію та ін.).

До безкисневих керамічних матеріалів належать кераміки з карбідів, нітридів, боридів, силіцидів. До складу керамік для забезпечення певних властивостей вводять також інші речовини (модифікатори). На основі титанату барію, інших титанатів, цирконатів, ніобатів та їх твердих розчинів виготовляють п'єзоелектричні та інші матеріали функціонального призначення. Вони застосовуються в електротехнічних, радіоелектронних, радіотехнічних, теплових, оптичних, лазерних та інших пристроях.

Конструкційні кераміки працюють в умовах високих механічних навантажень, термічної та хімічної дії. Кераміки функціонального та конструкційного призначення мають різний склад, технології та властивості. Нітридокремнієві матеріали мають високі твердість, механічну та термічну міцність, низькі коефіцієнти тертя і ТКЛР та діелектричні властивості. Карбідокремнієві кераміки використовуються як вогнетривкі, абразивні, електротехнічні, напівпровідникові, зносо- та корозійностійкі конструкційні матеріали. Карбід бору має високі твердість, абразивну здатність, міцність при високих температурах, здатність поглинання нейтронів. Нітрид бору гексагональної модифікації ґратки вогнетривкий і діелек-

тричний матеріал, що застосовується як високотемпературне сухе мастило, щільноупаковані модифікації (вюртцитна і сфалеритна) характеризуються високою твердістю і застосовуються як абразивний і різальний інструмент.

Деякі властивості оксидних і безоксидних неметалевих тугоплавких матеріалів наведено в табл. 9.1 [9].

Таблиця 9.1. Основні ФМВ оксидних і безоксидних матеріалів

Властивості	Матеріали				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	BN ¹	Si ₃ N ₄
ТКЛР · 10 ⁶ , град ⁻¹ , в інтервалі ΔT, °C	0,5 600...1200	9,5 20...1600	14,5 400...800	6...8 ² 0,5...2,0 ³	2,75...3,20 20...1200
Густина, г/см ³	2,20	3,90	3,60	2,39	3,20
Границя міцності на вигин, МПа: при 20 °C при 1000 °C	110 —	250...450 10...25 (1600 °C)	— 14,5 (400...800 °C)	40...100 —	600...1000 500...600
Максимальна робоча температура, °C:					
довготривала	1000...1100	1600	1700	1300	1300
короткочасна	1400	2000	2100	2200	1600
Електрична міцність, кВ/мм	—	7...18	—	50...60	20

¹ Гарячепресований.

² Паралельно осі.

³ Перпендикулярно до осі.

При виготовленні електротехнічних виробів застосовують керамічні електротехнічні матеріали. Залежно від основної кристалічної фази, вмісту оксиду алюмінію і властивостей ці матеріали поділяють на сім груп (від групи 100 до групи 700). До групи 100 відносять матеріали на основі лужних алюмосилікатів (фарфори), 200 – силікатів магнію (стеатити), 300 – оксиду титану, титанатів, ніобатів, 400 – алюмосилікатів магнію або барію, 500 – пористі матеріали на основі алюмосилікатів магнію, 600 – глиноземисті матеріали (муліто-корундові – муліт містить 72 % Al₂O₃ і 28 % SiO₂), 700 – високоглиноземисті матеріали (корундові).

Найвищу міцність серед електротехнічних керамік має корундова кераміка групи 700 – 200...300 МПа на вигин та 4 кДж/м² на удар. Її густина складає 3,5...3,9 г/см³, модуль пружності – (2...3)·10⁵ Па, ТКЛР

9. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ РІЗНОРІДНИХ МЕТАЛІВ...

в інтервалі 20...100 °С – $(4,5...7,0) \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$, стійкість до термоударів – 140...180, електрична міцність – 10...17 кВ/мм. Наприклад, кераміки підгрупи 780 (масова частка Al_2O_3 від 80 до 86 %) і підгрупи 799 (масова частка Al_2O_3 більше 99 %) відповідно мають міцність на вигин 200 і 300 МПа, на удар – 3,8 і 4,0 кДж/м², модуль пружності $2 \cdot 10^5$ і $3 \cdot 10^5$ МПа, стійкість проти термоударів 140 і 180.

Фізико-механічні властивості деяких керамік при різних температурах наведено в табл. 9.2.

Таблиця 9.2. Основні ФМВ електротехнічних керамік

Характеристика	Марки керамік		
	БК94-1	БК94-2	А-995
ТКЛР $\cdot 10^6$, град ⁻¹ , в інтервалі ΔT , °С:			
20...200	6,2	6,1	6,2
20...400	7,1	6,7	6,8
20...600	7,5	7,2	7,5
20...800	7,8	7,8	7,8
20...1000	8,0	–	8,1
Модуль пружності $E \cdot 10^{-5}$, МПа:			
при 20 °С	2,55	2,04	3,80
при 1000 °С	1,8	–	9,5
Міцність на вигин, МПа:			
при 20 °С	400	335	340
при 1000 °С	90	–	370
Міцність на розтяг, МПа, при 20 °С	130	85	100

Кераміка 22ХС/БК94-1 містить, % об.: Al_2O_3 – 94,4; SiO_2 – 2,76; Cr_2O_3 – 0,49; MnO – 2,35; кераміка М7/БК94-2 – Al_2O_3 – 94,2; SiO_2 – 3,7; CaO – 2,1; кераміка А-995 – 99,5 Al_2O_3 . Модуль пружності кераміки зі збільшенням кількості Al_2O_3 зростає. Наприклад, кераміка підгрупи 610 має модуль пружності не менше $1 \cdot 10^5$, 620 – $1,5 \cdot 10^5$, 780 – $2 \cdot 10^5$, 795 – $3 \cdot 10^5$ МПа. Міцність на вигин цих керамік дорівнює 120, 150, 200 і 300 МПа, а ударна в'язкість 3,0, 3,5, 200 і 300 кДж/м² відповідно. Кераміка 610 містить Al_2O_3 від 50 до 65, 620 – від 65 до 80, 795 – від 95 до 99 % об.

Склофаза присутня у всіх корундових кераміках, крім чистої кераміки з Al_2O_3 , яку отримують гарячим пресуванням. Склофаза утворюється за наявності у вихідному глиноземі домішок Na_2O , SiO_2 , Fe_3O_4 , а також при введенні спеціальних компонентів. Загальний вміст склоподібної фази коливається в межах 8...14 % об. Вона дозволяє виконувати спікання кераміки при більш низьких температурах. Загальний вміст пор у корун-

дових матеріалах знаходиться в межах 4...8 % об. Мінімальну пористість має кераміка із чистого оксиду алюмінію Al_2O_3 .

Корундова кераміка Al_2O_3 має температуру плавлення 2000...2045 °С, робочу температуру 1700 °С. Електрична міцність при температурі 20...600 °С дорівнює 50...65 кВ/мм кераміки ВК94-1 і 50...59 кВ/мм кераміки ВК94-2, їх мікротвердість складає $(2,2...2,3) \cdot 10^4$ МПа і $(2,1...2,2) \cdot 10^4$ МПа відповідно. Міцність корундової кераміки при стиску становить 1900...2000 МПа.

У технологічному процесі виготовлення керамічних виробів виділяють три етапи: підготовка вихідної сировини з величиною зерен біля 1 мкм, а іноді і менше; формування виробу; випалювання напівфабрикатів (первинне і високотемпературне). Існує багато різних методів виконання цих етапів.

Вуглецеві неметалічні матеріали за структурою поділяються на графіти, вуглеграфіти, вуглеситали, алмази, алмазну кераміку тощо. Графіти підрозділяються на великозернисті (ППГ, ВПП), дрібнозернисті (МГ, АРВ), рекристалізовані (РГ), силіцировані (СГМ, БСГ), піролітичні (УПВ), ущільнені піровуглемцем (ГМЗ-ПУ), особливо чисті (ГМЗ-ОСЧ), високоміцні (МППГ-6, МППГ-8), пористі (ПГ ВК), антифрикційні (АД, АППГ).

Модуль пружності графітів значно нижчий, ніж металів. Для технічного графіту нормальний модуль пружності при 20 °С змінюється від $3,5 \cdot 10^3$ до $13 \cdot 10^3$ МПа. Коефіцієнт Пуассона дорівнює 0,18. Графіти марок МППГ-6, МППГ-7, МППГ-8 мають модуль пружності при розтягу не менше 10^4 МПа (10 ГПа). При цьому вони мають гарантовану границю міцності на розтяг не менше 27 МПа, при вигині – не менше 35 МПа, а графіт МППГ-8 – 45 МПа, при стисненні – не менше 80 МПа, а ТКЛР – біля $8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. У ряді робіт прийнято для графітів при температурі 20 °С $E = 9,3$ ГПа, $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹; при 200 °С – $E = 9,4$, $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$; при 400 °С – $E = 9,8$, $\alpha = 5,1 \cdot 10^{-6}$; при 700 °С – $E = 10,3$, $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$; при 800 °С – $E = 10,8$, $\alpha = 5,7 \cdot 10^{-6}$.

До неметалічних матеріалів належать алмази і матеріали на їх основі та інші надтверді матеріали інструментального призначення на основі нітриду бору, виробництво яких ґрунтується на дії високих температур і тисків, наприклад ельбор-Р і гексанит-Р. Зносостійкість цих матеріалів, порівняно з твердими інструментальними сплавами, в 10–20 разів вища. Ще більш високу працездатність має композиційний надтвердий матеріал – славутич, який, не поступаючись природним алмазам за зносостійкістю, значно перевершує їх за міцністю.

Головні проблеми паяння металів з неметалами полягають у відсутності змочування керамік, графітів, ситалів, скла тощо

металічними розплавами, формуванні власних напружень у спаях при охолодженні. Крім того, при виборі припоїв та режимів паяння необхідно передбачити заходи попередження утворення крихких інтерметалідних прошарків.

Проблема змочування вирішується розробкою та застосуванням адгезійноактивних припоїв (див. розд. 4) та металізацією неметалічних матеріалів [9, 10, 12].

Проблема власних напружень вирішується застосуванням певних типів з'єднань, матеріалів, технологічних заходів тощо (див. розд. 7).

Одним зі способів попередження власних напружень є **проекткування узгоджених спаїв**, в яких для металокерамічних вузлів **використовують** метали, що мають ТКЛР, близькі до ТКЛР кераміки. Найбільше застосування знайшли **ковар 29НК**, який має модуль пружності $1,4 \cdot 10^5$ МПа, границю плинності 360 МПа і містить, %, 33 Fe, 29 Ni, 18 Co; **залізонікелеві сплави Н46 (фені 46: 54 Fe і 46 Ni), Н42 (фені 42: 58 Fe і 42 Ni)**, а також **тугоплавкі метали і їх сплави**, ТКЛР яких у функції від температури показано на рис. 9.8.

Особливістю ковару і сплавів фені є наявність на кривій залежності ТКЛР від температури точки перегину, після якої ТКЛР починає швидко зростати. Температури перегину кривих залежать від складу сплавів і знаходяться в інтервалі 350...450 °С. Оскільки ТКЛР кераміки змінюється мало (див. табл. 9.1 і 9.2), то при високих температурах формування спаю власні напруження виникають і в узгоджених спаях, що обмежує температуру паяння та експлуатації виробу.

З рис. 9.8 видно, що титан, ніобій, тантал, цирконій, молібден, вольфрам, їх сплави, наприклад ВР-27ВП, МР-47ВП, ЦНТ-3 та інші, мають значення ТКЛР, близькі до значення для кераміки та однакові з керамікою залежно від температури.

Молібден і вольфрам високої чистоти широко застосовуються в електровакуумному приладобудуванні як деталі, розташовані в безпосередній близькості до катодів, завдяки низьким значенням пружності їх парів. Для більшості газів молібден і вольфрам є практично непроникними в широкому інтервалі температур (до 1000 °С). Проникність водню через молібден значно менша, ніж через мідь, нікель та інші метали.

При кімнатній температурі Мо і W з повітрям та киснем не взаємодіють. При підвищених температурах (вище 250 °С для Мо і вище 400 °С для W) відбувається окиснення, інтенсивність якого швидко зростає з температурою. У результаті окиснення на Мо і W утворюються кілька оксидів, серед яких найбільш відомі MoO_3 (WO_3), MoO_2 (WO_2). Вони легко сублімуються при високих температурах (600...1000 °С),

особливо вищі оксиди. Швидкість окиснення молібдену на повітрі при 700 °С становить у середньому біля 0,03 мм/год. В інтервалі температур 815...980 °С швидкість окиснення Мо приблизно в 40 разів більша, ніж при 700 °С.

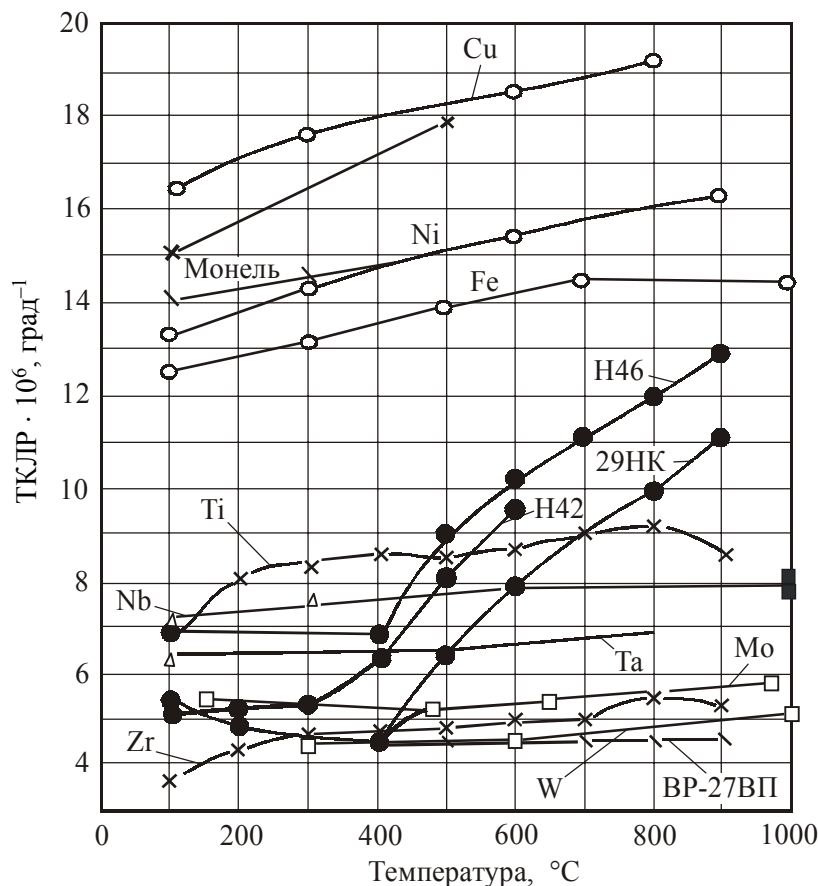


Рис. 9.8. Температурна залежність ТКЛР деяких металів та сплавів

Взаємодії металів з азотом не спостерігається у Мо до 1500 °С, у W до 2000 °С. З воднем метали практично не реагують аж до температури плавлення.

У присутності газів, що містять вуглець (окис вуглецю, вуглекислий газ, метан та ін.), і в контакт з твердим вугіллям при температурі вище 1100 °С вольфрам утворює карбіди (W_2C і WC), термічно стійкі до 2150 °С. Карбіди молібдену в цих же умовах утворюються при 800 °С. У водні карбіди молібдену нестійкі, розпадаються при температурах вище 1000 °С.

Молібден і вольфрам є парамагнітними, що дає можливість використовувати їх для виготовлення деталей приладів, які не повинні мати феромагнітних властивостей, а також технологічного оснащення, оскільки їх ТКЛР мало змінюються в інтервалі температур 20...1000 °С і близькі до ТКЛР неметалів.

Механічні властивості вольфраму і молібдену в значній мірі залежать від характеру механічної та термічної обробки, наявності домішок тощо.

Для виготовлення металокерамічних вузлів використовують **йодидні титан і цирконій**. ТКЛР титану і високоглиноземистої кераміки досить близькі. ТКЛР цирконію дещо менший, ніж молібдену. Питомий електричний опір цих металів у 840 разів більший, ніж у міді, і приблизно на порядок більший, ніж у молібдену і вольфраму.

Механічні властивості титану і цирконію визначаються вмістом домішок. При кімнатній температурі йодидний титан має міцність на розтяг 250 МПа, цирконій – 220 МПа. При вмісті домішок газів від 0,2 до 1,0 % міцність металів зростає в 3–4 рази.

Титан і цирконій при кімнатній температурі на повітрі не окиснюються. При 400...600 °С на поверхні металів утворюється плівка оксиду, яка перешкоджає подальшій взаємодії металів з киснем. При більш високих температурах відбувається розчинення оксиду і процес окиснення значно прискорюється.

Найбільш енергійна взаємодія титану з азотом відбувається при 800 °С з утворенням твердих розчинів і нітриду титану TiN. Цирконій активно поглинає азот при температурі вище 900 °С.

Ніобій і тантал також застосовують як елементи конструкцій металокерамічних вузлів, зокрема для деталей, які знаходяться в безпосередній близькості від катодів приладів. Вони мають значно вищі тепло- і електропровідності, порівняно з молібденом і вольфрамом. Обидва матеріали є парамагнітами. Їх ТКЛР дуже мало відрізняються від аналогічних характеристик високоглиноземистих керамічних матеріалів, що дозволяє виготовляти узгоджені металокерамічні спаї з високою термічною стійкістю.

Чистий тантал і ніобій є дуже пластичними металами, які легко деформуються при кімнатній температурі до необхідних розмірів. Зокрема, тантал може бути прокатаний до дуже тонких листів (10 мкм) без проміжних відпалів.

При підвищених температурах Ta і Nb реагують з багатьма газами, істотно змінюючи фізичні і механічні властивості.

Водень уже при температурі 100 °С розчиняється в танталі, проникаючи по границях зерен і утворюючи гідрид танталу. Аналогічно

взаємодіє водень з ніобієм. Поглинання водню цими металами робить їх дуже крихкими і непридатними для механічної обробки. При температурі вище 750 °С у вакуумі водень повністю видаляється з танталу.

В атмосфері кисню, повітря та водяної пари при температурі вище 260 °С для танталу і 200 °С для ніобію починається окиснення металів з поверхні і поява крихкості. Азот при температурах вище 200 °С абсорбується танталом, збільшуючи його крихкість. При температурі вище 800 °С відбувається утворення нітридів танталу і ніобію. При взаємодії з вуглекислим газом вище 1200 °С утворюються карбіди.

Розглянуті метали для узгоджених спаїв не завжди забезпечують необхідні умови використання металокерамічних вузлів або технологічні вимоги. Тому використовують також інші метали, зокрема **мідь і нікель**.

Для виготовлення металокерамічних вузлів зазвичай використовують найбільш чисті сорти міді і нікелю, які містять мінімальну кількість домішок, зокрема кисню. Кисень, взаємодіючи з воднем, призводить до так званої водневої хвороби. Водень, проникаючи в мідь, утворює пари води та газ ОН, які не розчиняються в металі, розвивають високий тиск та сприяють появі пор і тріщин. У зв'язку із цим застосовують сорти міді, які практично не містять кисню: мідь безкиснева МБ і мідь вакуумної плавки МВ.

Мідь має високий ТКЛР, що є перешкодою для отримання надійних і термостійких спаїв мідних масивних деталей зі склом. При отриманні спаїв міді з керамікою ця особливість не є критичною, оскільки мідь має високу релаксаційну здатність, що суттєво знижує рівень залишкових напружень. Тому мідь досить широко застосовується в металокерамічних конструкціях.

Слід відзначити суттєву залежність границі плинності міді від величини зерна, яка визначається температурою відпалу, але ця залежність зникає при випробуваннях вище 500...550 °С.

Порівняно невисока температура плавлення міді дозволяє використовувати її тільки в тих металокерамічних вузлах, паяння яких відбувається мідно-срібними, мідно-золотими та іншими припоями, що мають температуру плавлення нижче 900...1000 °С. **Нікель**, маючи більш високу температуру плавлення, дозволяє підвищити температури розпаювання та експлуатації спаяних з'єднань.

Технічне залізо та маловуглецеві сталі практично не знайшли застосування як елементи металокерамічних конструкцій, що обумовлено великим газовиділенням, високими проникністю водню і рівнем власних напружень. Чисте залізо застосовується, головним чином, у вигляді

тонких гальванічних шарів, що наносяться на поверхню металізованої кераміки для кращого розтікання припою.

Нержавіючі сталі також досить рідко застосовуються в металокерамічних вузлах унаслідок їх великого ТКЛР, високої границі плинності (280 МПа) та утворення оксидних плівок, що перешкоджають розтіканню припоїв. Такі характеристики не дозволяють отримувати термостійкі спаї. Однак, нержавіючі хромонікелеві аустенітні сталі широко використовуються при виготовленні технологічного оснащення для складання та паяння металокерамічних вузлів.

Залишкові напруження можуть виникати також в узгоджених спаях за рахунок нерівномірного охолодження вузла. Різниця температур між металом і керамікою в неузгоджених спаях може збільшувати або зменшувати надійність вузла залежно від його конструкції. При проектуванні вузла слід ураховувати, що границя міцності неметалу на стиск зазвичай значно вища, ніж на розтяг.

Вакуумно-щільні спаї металу з керамікою поділяють на торцеві і охоплюючі. Торцеві спаї можуть бути двосторонні (з компенсатором) і односторонні (без компенсатора). Двосторонніми називають спаї, в яких метал знаходиться між двома керамічними деталями або деталлю і керамічним компенсатором. Компенсатором може бути також метал з ТКЛР, близьким до ТКЛР керамічної деталі.

Оскільки дії металу і кераміки взаємні, то доцільно вибирати пластичний метал меншої товщини, що дозволяє за рахунок деформації металу зменшити рівень напружень у спаї. Для зменшення жорсткості вузла металеву деталь іноді роблять у вигляді гофри. Під дією напружень у спаї метал легко деформується та зменшує рівень напружень.

Охоплюючі спаї поділяються на циліндричні і конічні. Циліндричні в свою чергу можна поділити на зовнішні (метал охоплює керамічну деталь) і внутрішні (кераміка охоплює метал). У перших спаїв метал повинен мати ТКЛР більший, ніж у кераміки, у других – навпаки. Для підвищення робочої температури спаїв у ряді випадків застосовують бандажі, які можуть бути керамічними і металічними з ТКЛР, рівним або трохи меншим, ніж у кераміки. Найбільш надійними є конструкції, в яких метал охоплює керамічну деталь, оскільки в цьому випадку спай знаходиться в стані стиску (за умови, що ТКЛР металу більший, ніж ТКЛР кераміки). Якщо кераміка охоплює метал, то вона знаходиться в стані розтягу (ТКЛР металу більший, ніж ТКЛР кераміки) і в більш несприятливих умовах НДС при охолодженні.

Поряд із зазначеними вище чинниками, на міцність металокерамічних вузлів великий вплив має припій. Висока пластичність припою

сприяє релаксації напружень, що збільшує надійність торцевих спаїв. Механічні напруження в спаї можуть виникати також при з'єднанні металокерамічного вузла з іншими елементами виробу. Це залежить від жорсткості деталі, до якої кріпиться вузол, відстані від місця спаю металу з керамікою до місця кріплення вузла тощо. Деякі типи металокерамічних з'єднань показано на рис. 9.9 [1].

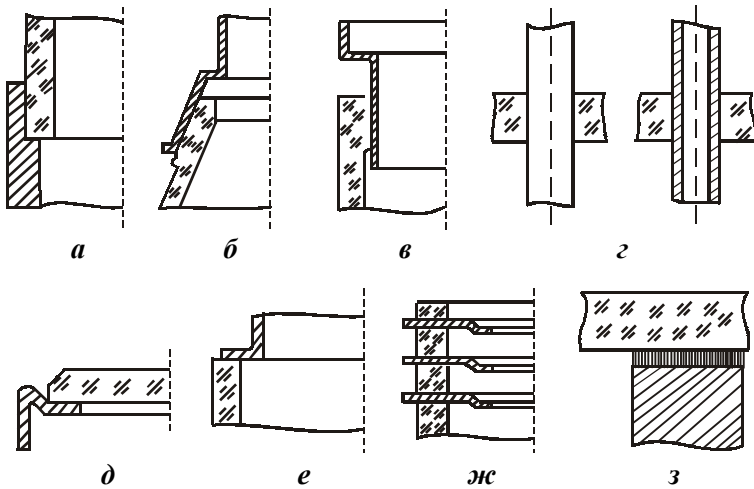


Рис. 9.9. Деякі типи металокерамічних з'єднань: охоплюючі (а, б, в), внутрішні (г), торцеві (д, е, ж), типу щітки (з)

Перспективними у ряді випадків є спаї, в яких з'єднання кераміки і металу відбувається через гнучкі елементи типу щітки (див. рис. 9.9,з).

Для паяння металів з неметалами розроблено ряд способів, серед яких найбільш поширені наступні [1, 9, 10, 12]:

- паяння адгезійноактивними металевими припоями;
- паяння металевими припоями з металізованими неметалами;
- паяння склоприпоями і ситалоцементами.

Паяння адгезійноактивними припоями – це одноступінчастий технологічний процес. Металеві припої містять хімічно активні елементи IVб–VIб груп періодичної системи елементів Менделєєва, які забезпечують процеси змочування та адгезію [10]. Для оксидних матеріалів як хімічно активні елементи зазвичай використовують титан, менше – цирконій. З міддю, нікелем, залізом і кобальтом титан утворює середньоплавкі евтектики.

Низька пластичність середньоплавких припоїв з титаном не дозволяє виготовляти їх методами пластичної деформації. Тому фольгу припоїв товщиною 0,05 мм на основі системи мідь–титан виготовляють

способом аморфізації сплаву або використовують окремі компоненти у вигляді фольги або порошку, наприклад міді та титану, які сплавляють безпосередньо при паянні.

Сплави срібла з титаном, у тому числі й інтерметаліди AgTi , є досить пластичними, що сприяє утворенню якісних і надійних спаїв.

Концентрацію розчиненого в припої титану доцільно обмежувати в інтервалі 4...10 %, оскільки він при тривалій експлуатації вище 600 °C може призвести до втрати щільності з'єднання. Введення в припій індію, свинцю, олова, срібла дозволяє знизити концентрацію титану для досягнення аналогічного змочування і підвищити пластичність сплаву.

При паянні титанових деталей з глиноземистою керамікою як основи припою використовують мідь, нікель, залізо, сплави міді і срібла. Ці метали поміщають у стик у вигляді фольги, і припій утворюється внаслідок контактнo-реактивного плавлення. Спаї формуються в результаті взаємодії титану з оксидом, відновлюючи частково алюміній з утворенням оксиду титану. Продукти взаємодії містять тверді розчини кисню та алюмінію в титані. Припій частково забирає титан, утворюючи з ним інтерметаліди, але в реакцію з керамікою не вступає. Зазвичай температура паяння перевищує евтектичну на 20...80 °C.

Мікроструктуру з'єднання кераміки ВК94-1 з коваром 29НК, отриманого контактнo-реактивним паянням через фольги міді і титану товщиною 0,1 мм кожна, показано на рис. 9.10. Паяння виконано у вакуумі 10^{-1} Па при температурі 950 °C з тиском 0,1 МПа.

На рис. 9.11 показано мікроструктуру металу шва з точками локального рентгеноспектрального мікроаналізу пофазно.

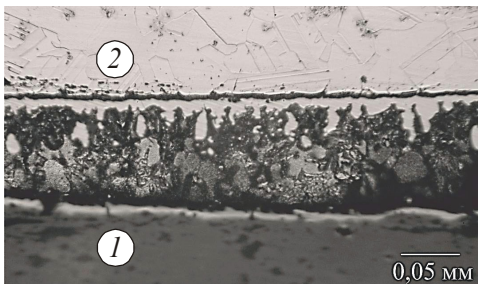


Рис. 9.10. Мікроструктура спаяного з'єднання кераміки ВК94-1 (1) і ковару 29НК (2)

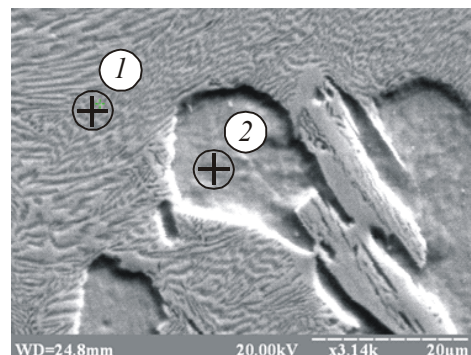


Рис. 9.11. Мікроструктура металу спаяного шва з використанням фольги міді і титану

Хімічний склад металу шва в точці 1 евтектики складає 74,5...73,0 % Cu і 25,6...27,0 % Ti. У точці 2 концентрація титану складає 20...21 %, решта – мідь. Мікротвердість у точці 2 дорівнює 1100...1600 МПа, у точці 1 – 1800...2000 МПа. Разом з тим в евтектиці є окремі включення з мікротвердістю до 2600...3000 МПа.

Для зменшення ТКЛР спаяного шва до його складу додавали порошок молібдену. Мікроструктуру металу показано на рис. 9.12.

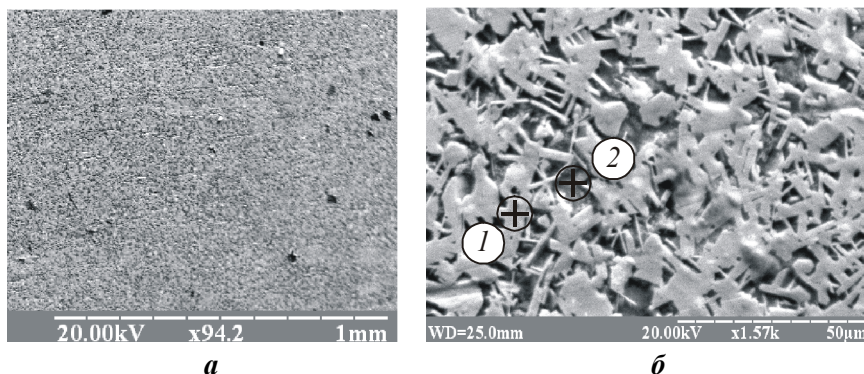


Рис. 9.12. Мікроструктура припою Cu–Ti–Mo після термічної обробки:
а – $\times 94,2$; б – $\times 1570$

Як видно з рис. 9.12, припій являє собою композит. Його середній склад відповідає, %, 40,78 Cu, 31,68 Mo і 27,54 Ti. Частинки молібдену взаємодіють з розплавом і концентрація елементів у різних ділянках структури змінюється. На рис. 9.12,б показано дві точки мікроаналізу в різних фазах: у точці 1 концентрація елементів складає 35,0 Cu, 36,5 Mo і 28,5 Ti, у точці 2 – 67,0 Cu, 9,0 Mo і 24 Ti. Особливістю припою з додатками молібдену є відсутність тріщин та інших дефектів.

Слід відзначити, що для паяння металу з керамікою випускаються припої системи Cu–Ti у вигляді аморфної структури. Найбільше поширення отримали середньоплавкі срібні припої (ПСр72), леговані титаном до 2...10 %. При малих зазорах (до 0,05 мм) витримка при температурі 780...860 °C дозволяє отримати спаяний шов з концентрацією срібла до 95 %, що підвищує пластичність спаю. Рекомендується введення титану до 2,5 %, оскільки при більш високій концентрації можливе розшарування розплаву з утворенням двох складових: на основі срібла і на основі міді. Шар на основі срібла є пластичним, а добавки титану в мідь (без срібла) підвищують твердість і крихкість спаяного шва.

Розтікання активного розплаву припою і його взаємодія з оксидами визначаються температурою паяння, концентрацією титану, часом

витримки при температурі паяння тощо. Оскільки титан є високоактивним металом, рекомендується виконувати паяння у вакуумі біля 10^{-2} Па. При цьому необхідно враховувати можливість напилення металів на поверхню кераміки, що призводить до втрати електричної міцності. Тому потрібно уникати утворення закритих об'ємів або виконувати паяння в інертному газі.

Як основу припою використовують також сплави Cu–Ag–Sn або Cu–Ag–In з концентрацією олова або індію 5...10 % [9].

Для низькотемпературного паяння застосовують сплави свинцю та індію з титаном. Вони дозволяють паяти матеріали зі значною різницею ТКЛР при зазорах у декілька міліметрів, коли високопластичний метал шва є демпфером. При цьому на поверхню неметалу попередньо наносять порошок титану або його гідриду (зі зв'язкою), а потім заливають індій чи свинець.

Паяння керамічних матеріалів з попередньою металізацією поверхні неметалу проводиться в декілька етапів. Першим етапом є металізація поверхні, яка включає у себе шість основних операцій:

- подрібнення металевих порошків і введення додатків;
- приготування металізаційної пасти;
- нанесення металізаційної пасти на керамічні деталі;
- металізацію поверхні кераміки;
- нанесення на металізаційне покриття другого шару металу, зазвичай нікелю, міді або заліза;
- ультразвукове очищення металізованих деталей.

Металізовані керамічні деталі можуть паятися різними припоями, які застосовуються для паяння нікелю, міді або заліза відповідно.

Основними компонентами металізаційного покриття є тугоплавкі метали – молібден або вольфрам. Останній використовується значно рідше, ніж молібден. Вони вводяться до складу покриття у вигляді металів, оксидів або карбідів з розміром частинок до 2...4 мкм.

Іншими компонентами металізаційних покриттів є добавки різних речовин, у ролі яких застосовуються метали (Fe, Mn, Si), оксиди (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2), карбіди і нітриди, силіциди (MoSi , FeSi), бориди (MoB), гідриди (TiH_2), стекла та інші сполуки. Дуже часто до складу покриття вводяться два додатки і більше. Основне призначення цих додатків полягає в тому, щоб у процесі металізації було досягнуто міцне з'єднання основного компонента покриття молібдену з керамікою, а в процесі паяння було отримано вакуумно-щільні, міцні і термостійкі спаї кераміки з металами. Найбільш простий склад має паста ПМ., яка містить молібден і марганець у співвідношенні 80:20, але є багато інших

300

паст з молібденом, марганцем і кремнієм, молібденом і склом тощо для різних оксидних матеріалів [1, 9, 12, 15].

Металізацію кераміки здійснюють у водневих ковпакових або конверсних печах з газовим середовищем (азотно-воднева суміш 6:1 або 3:1 з точкою роси -20°C , яка при подальшому нагріванні змінюється на сухий водень з точкою роси -40°C).

Температура металізації складає $1350\ldots 1330^{\circ}\text{C}$, час перебування в гарячій зоні $0,5\ldots 1,0$ год. При металізації кераміки з об'ємною часткою склофази більше 8 % зчеплення і спікання шару відбувається, головним чином, за рахунок розм'якшення склофази, яка взаємодіючи з додатками, сприяє ущільненню, спіканню і зчепленню покриття з керамікою. Для металізації кераміки з меншим вмістом склофази застосовують пасту з масовою часткою скла $16\ldots 30\%$.

Нанесення шару нікелю, міді або заліза обумовлено необхідністю поліпшення змочування поверхні металізованої кераміки припоями в процесі паяння. При змочуванні металізаційного шару рідким припоєм останній зазвичай утворює контакт з металевою фазою шару. Діелектрична ж фаза змочується погано. Лише деякі припої, зокрема мідь МБ, добре змочують поверхню металізаційного шару систем Мо–Мп, Мо–Мп– TiH_2 , що дає можливість проводити паяння без нанесення зазначених металів. В інших випадках нанесення другого шару, головним чином нікелю або міді товщиною $2\ldots 10$ мкм, повністю усуває проблему змочування. Їх наносять в основному електролітичним способом.

Паяння металізованої кераміки здійснюють у середовищі осушеного водню (точка роси нижча -20°C) або у вакуумі 10^{-2} Па в печах. Режим нагрівання та охолодження для вузлів діаметром до 20 мм складають $25\ldots 30$ хв, діаметром $20\ldots 35$ мм – $45\ldots 50$ хв, для більших деталей – до 100 хв. Час витримки при температурі паяння мідним і мідно-золотим припоями $30\ldots 60$ с, для срібних припоїв він може бути збільшений до 2,5 хв. З метою вирівнювання температури виробу при нагріванні роблять $15\ldots 30$ -хвилинну витримку при температурі на $50\ldots 100^{\circ}\text{C}$ нижче температури плавлення припою.

Паяння металізованої кераміки з металами забезпечує високу якість з'єднань. Склад і температуру плавлення деяких припоїв наведено в табл. 9.3 [1].

Мікроструктуру спаяного з'єднання металізованої кераміки з коваром припоєм ПСр72В та металізованого шару показано на рис. 9.13.

Паяння виконували у вакуумі 10^{-2} Па при температурі 818°C з тиском $0,37$ МПа. Товщина шару нікелю на металізованому покритті складала 10 мкм. У перехідній зоні припій–нікель концентрація елементів

9. ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ РІЗНОРІДНИХ МЕТАЛІВ...

становила, %: 48,19 Ni, 39,28 Cu, 5,66 Ag, 5,12 Mo, 1,46 Al, 0,2 Fe, 0,1 Si. Металізований шар, покритий нікелем, добре змочується припоєм.

Таблиця 9.3. Склад, виробничі марки і температури плавлення припоїв для паяння кераміки з металом

Марка припою	Склад припою, %	Температура плавлення, °C
ПМТ28	Cu:Ti = 72:28	870
ПМК2	Cu:Si = 98:2	1000...1050
ПМГ9	Cu:Ge = 91:9	950...1010
ПСрМПд68-27-5В	Ag:Cu:Pb = 68:27:5	807...810
ПСрМИн63	Ag:Cu:In = 68:27:10	685...710
ПСр72В	Ag:Cu = 72:28	779
ПСрМп66,5	Ag:Cu:Mn = 66,5:32,8:0,7	778...810
Мідь МВ або МБ	Cu = 99,99	1083
ПНПд60	Pd:Ni = 60:40	1237
ПСр999	Ag = 99,99	960
ПСр50	Ag:Cu = 50:50	779...870

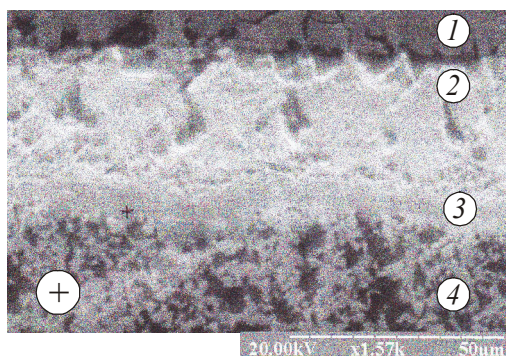


Рис. 9.13. Мікроструктура спаяного з'єднання припоєм ПСр72В кераміки ВК94-1 і ковару 29НК:
1 – 29НК; 2 – ПСр72В; 3 – нікель;
4 – металізований шар

Металізований шар складається із частинок молібдену, склофази та алюмомарганцевої шпінелі (див. рис. 9.13). Молібден взаємодіє з іншими компонентами і склад шару в точці, позначеній хрестиком, дорівнює, %: 86,32 Mo, 4,96 Mn, 4,55 Al, 2,23 Ni, 1,95 Si. Усі спаяні з'єднання були без дефектів.

Концентрація елементів у перехідній зоні припій–ковар складає, %: 49,53 Fe, 26,87 Ni, 12,87 Co, 5,68 Cu, 4,23 Ag.

Паяння нітридокремнієвої кераміки на основі Si_3N_4 виконують також адгезійноактивними припоями або з попередньою металізацією поверхні.

Як адгезійноактивний додаток найчастіше застосовують титан і цирконій [9, 10]. Найбільш поширений припій – це мідно-срібний евтек-302

тичний сплав, легований титаном до 4...8 %. Перспективні сплави Cu–Ge–Ti, що дозволяють отримувати спаяні з'єднання з міцністю до 90 % міцності кераміки. Границя міцності спаяного з'єднання при вигині високоміцної нітридокремнієвої кераміки при товщині спаяного шва не більше 20 мкм при нормальній температурі досягає 850 МПа.

Паяння нітридокремнієвої кераміки також виконують припоєм, %, 83 Pd, 10 Cr, 5 Ni, 2 Ti при температурі 1420 °C. Для підвищення адгезійної активності в ряді припоїв застосовують хром, марганець, молібден, алюміній. Ці ж елементи використовують для металізації кераміки. До складу пасти входить також молібден.

Паяння неметалічними припоями виконують з використанням неметалічних розплавів-припоїв: оксидного, оксифторидного, оксинітридного та інших типів. Їх загальний недолік – дуже висока крихкість, у зв'язку із чим вони застосовуються, в основному, для паяння одноіменних матеріалів (кераміки з керамікою) або матеріалів з близькими ТКЛР. Наприклад, для паяння кераміки на основі B–Si₃N₄ з додатками оксидів магнію, алюмінію та ітрію використовують склоприпій, який містить 25...65 % CaO, 15...65 % SiO₂, 0...6,5 % TiO₂. Паяння проводять при температурі 1400...1600 °C впродовж 10...30 хв у вакуумі або захисних газових середовищах. Кращі результати за міцністю з'єднань отримано при паянні в азоті. Використовують також суміші каоліну або тугоплавких оксидів з фторидами кальцію, калію, натрію або свинцю.

Для отримання високотемпературних з'єднань деталей з нітридної кераміки Si₃N₄ застосовують також порошок нітриду кремнію в суміші з тугоплавкими оксидами (MgO, Y₂O₃, La₂O₃, Al₂O₃) як активаторів при спіканні керамік. З'єднання виконують у середовищі азоту при температурі 1600 °C. Міцність з'єднання на вигин досягає 500 МПа.

Паяння вуглеграфітових матеріалів, залежно від призначення виробів, виконують з використанням низько- і середньоплавких припоїв. При низькотемпературному паянні використовуються припої на основі олова, свинцю, вісмуту, кадмію і сурми. Оскільки вони не змочують вуглецеві неметалічні матеріали, то застосовуються для паяння лише при наявності на поверхні неметалу заздалегідь нанесеного покриття з міді, нікелю, титану, сплавів залізо–нікель і мідь–титан.

З'єднання графіту з міддю застосовують при виготовленні щіток електродвигунів, струмознімальних пристроїв тощо. Паяння виробів здійснюється припоями, які містять метали з високою хімічною активністю до вуглецю (титан, цирконій, молібден, ніобій). Великогабаритні вироби паяють з тиском 1,4 МПа на повітрі, застосовуючи свинцево-титанові припої. Температура паяння складає 800...900 °C. Як середньоплавкий

припій використовують сплав 45 % Cu–45 % Ag–10 % Ti. Паяння ведуть у середовищі захисного газу або на повітрі із застосуванням флюсів 200, 201, 209.

Контактно-реактивне паяння графіту з міддю через прошарок титану або цирконію в атмосфері аргону проводять при температурі 900...1000 °С з тиском 0,5...1,0 МПа. Час контактного плавлення складає 1...2 хв. Границя міцності з'єднання на вигин при використанні титанового прошарку складає не більше 6,0...6,8 МПа, а цирконієвого – 6,7...7,5 МПа.

З'єднання тугоплавких металів з графітом виконують високотемпературним паянням у печах з контрольованою атмосферою.

Основним способом з'єднання алмазних та інструментальних надтвердих матеріалів з металами є паяння. Технологічно процес паяння надтвердих інструментальних матеріалів реалізується або за одноступінчастою схемою паяння адгезійноактивним припоєм у високому вакуумі, або з попередньою металізацією алмазного елемента і подальшим паянням традиційними срібними припоями, латунню тощо. Як компоненти припоїв, що мають високу адгезійну активність по відношенню до матеріалів на основі кубічного нітриду бору, застосовують метали з високою хімічною спорідненістю до бору, азоту, причому прийнятніші ті, які утворюють із цими елементами найбільш термодинамічно міцні з'єднання: титан, ніобій, цирконій, тантал.

Адгезійноактивні припої мають високу хімічну спорідненість до вуглецю і гарну змочуючу здатність завдяки присутності в них карбидоутворюючих елементів, що формують з алмазом міцні адгезійні зв'язки: титан, хром, цирконій, ніобій, тантал та інші, які вводять у кількості 1...10 % в стандартні припої [9].

Найбільш поширені середньоплавкі припої: сплави на основі мідно-срібної евтектики з 1...10 % Ti і мідно-олов'яні припої з адгезійноактивними додатками, наприклад Cu–15 % Sn–5 % Ti. Температури паяння 850...960 °С.

Як високотемпературні використовують припої на основі нікелю і міді з хромом, марганцем, титаном, цирконієм, які мають температуру плавлення 1200...1300 °С. Паяння алмазів здійснюють у вакуумі не нижче 10^{-3} Па.

Паяння надтвердих матеріалів на основі кубічної і вюртцитної модифікації нітриду бору марок ельбор-Р і гексанит-Р, які виготовляють у вигляді циліндрів діаметром 3,5...8,0 мм і висотою 4...8 мм, підрозділяють на паяння адгезійноактивними припоями систем Cu–Ag–Ti

і Cu–Sn–Ti, адгезійноактивними припоями з твердим наповнювачем і паяння традиційними срібними, мідними та іншими припоями з попередньою металізацією поверхні надтвердого матеріалу адгезійно-активним розплавом.

Перспективною є технологія паяння композиційним адгезійноактивним припоєм з твердим наповнювачем і попередньою металізацією. Паяння заздалегідь металізованих надтвердих матеріалів здійснюють на повітрі (зазвичай з флюсом 209) срібними або мідними припоями при температурі 800...900 °С з витримкою до 2 хв.

9.4. Контроль якості спаяних з'єднань

Залежно від типу та умов експлуатації спаяних з'єднань і матеріалів, які використовують для паяння, застосовують різні методи контролю якості отриманих виробів. Розроблено державні стандарти на застосування методів контролю і регламент їх проведення, зокрема ГОСТ 19249–73, ГОСТ 23479–79, ГОСТ 18442–80, ГОСТ 24715–81, ДСТУ ISO 17637–2003, ДСТУ EN 13018–2005. Для кожного способу паяння і виготовлення виробів розробляють технічні умови з наведенням нормативних вимог та методик визначення відповідних показників. Важливою характеристикою будь-якого методу контролю якості є його чутливість щодо виявлення найменших за розмірами дефектів. Найбільш типові дефекти при паянні це пори, раковини, шлакові і флюсові включення, тріщини; в окремих випадках – пропалювання, поява корозії, зміна хімічного складу і структури в місцях паяння.

Для попередження дефектів спаяних з'єднань проводять поопераційний контроль технологічних операцій, зокрема оптимального (визначеного технічною документацією) зазору між деталями, що з'єднуються, підготовки поверхні деталей, дотримання режимів паяння та охолодження спаяних з'єднань.

Дефекти спаяних з'єднань виявляють за допомогою неруйнівних і руйнівних методів контролю. До неруйнівних методів контролю належать: візуальний, випробування на гас, рентгеноконтроль, гідравлічний, пневматичний, ультразвуковий і магнітний. До руйнівних методів контролю відносять: металографічний аналіз зразків, механічні випробування спаяних з'єднань на розтяг, стиск, зріз, відрив.

Для візуального контролю використовують стереоскопічні мікроскопи, які дозволяють дослідити контактуючі елементи з великим збільшенням. Найзручніше проводити візуальний контроль з використанням

відеокамер, що дозволяє розглядати спаяне з'єднання з усіх сторін і по всій площі. Використання відеокамер надає можливість застосовувати комп'ютер. Огляд спаяних з'єднань можна проводити з використанням лупи зі збільшенням у 4–7 разів.

Візуальний огляд дозволяє визначити наступні дефекти паяння:

- непропай через відсутність повного змочування поверхонь, які з'єднуються;

- надлишок або нестачу припою на контактуючих поверхнях;

- забруднення;

- зміщення контактуючих частин;

- тріщини, пори.

Візуальний огляд дозволяє контролювати формування спаяного з'єднання.

Використання руйнівних методів контролю вимагає підготовки спеціальних зразків встановленої (визначеної) форми і розмірів. При випробуваннях на міцність використовують кількісні та якісні методи виміру.

У результаті випробувань, які проводяться відповідно до чинних стандартів, визначають:

- вплив розплавленого припою на механічні властивості матеріалів, що паяються (ГОСТ 20487–75);

- заповнення зазору припоєм (ГОСТ 20485–75);

- розтікання припою по матеріалах, що паяються (ГОСТ 20486–75);

- температуру розпаювання при рівномірному нагріві (ГОСТ 21547–76);

- сумісність металевих матеріалів з припоями (ГОСТ 1497–84 та ГОСТ 10145–81);

- зменшення міцності металевих матеріалів з тріщинами під дією припою (ГОСТ 20487–75).

Підвищення якості продукції є найважливішим завданням промисловості. Постійно розробляються заходи щодо поліпшення якості продукції на основі досягнень науки і техніки. Систематично переглядаються та оновлюються чинні стандарти, технічні умови на продукцію, що виготовляється, нормативні вимоги до якості. Термінологію основних понять якості продукції встановлює ГОСТ 15467–70 "Якість продукції. Терміни". Відповідно до встановлених вимог обирають методи визначення якості виробів, що виготовляються.

Основні дефекти спаяних з'єднань, причини їх виникнення і заходи попередження наведено в табл. 9.4.

Таблиця 9.4. Основні дефекти спаяних з'єднань, причини їх виникнення та заходи попередження

Вид дефекту	Причини виникнення	Заходи попередження
Припій не змочує поверхню металу в зоні паяння	Недостатній нагрів виробу при паянні	Підвищити температуру паяння
	Наявність оксидної плівки або інших забруднень	Перевірити склад речовин для травлення поверхонь та режими обробки. При паянні в активних газових середовищах перевірити наявність і склад середовища
	Не забезпечено флюсування	Використовувати більш активний флюс або газове середовище; збільшити кількість флюсу
	Велика різниця між температурою плавлення припою і флюсу	Підібрати припій і флюс відповідно до вимог технології паяння
	Не забезпечено оптимальну шорсткість поверхні	Забезпечити необхідну підготовку поверхні до паяння (механічно, хімічно або іншим способом)
	Припій не взаємодіє з металом, що паяється	Замінити склад припою; підвищити температуру паяння; нанести технологічне покриття на матеріал, що паяється
Припій не затікає в зазор за наявності доброго змочування	Збільшений або зменшений зазор порівняно з оптимальним	Підібрати оптимальний зазор і забезпечити його сталість у процесі паяння
Не утворюються галтелі зі зворотного боку шва	Не витримано оптимальний зазор; велика розчинність припоєм металу, що паяється	Змінити розмір зазору до оптимального; підняти температуру паяння; збільшити кількість припою
	Не витримано режим нагрівання	Забезпечити рівномірне прогрівання всього виробу до оптимальної температури
	Низька якість очищення поверхні, що паяється	Забезпечити ретельне очищення поверхні перед паянням; застосовувати більш активні флюси або газові середовища

Продовж. табл. 9.4

308

Вид дефекту	Причини виникнення	Заходи попередження
Пористість шва	Відсутність виходу для газів із замкнених порожнин у зоні шва	Зробити технологічні отвори
	Недостатня кількість припою внаслідок витіснення його при паянні в'язучим компонентом припою	Використовувати як в'язучі компоненти паяльних паст полімери, що переходять при нагріванні з твердого стану в газоподібний (типу сополімеру формальдегіду з диаксоланом – СФД)
	Висока температура нагріву або занадто тривалий час нагрівання	Скоротити час або зменшити температуру паяння
	Випаровування компонентів припою і флюсу	Паяння вести в контрольованому середовищі при мінімальній температурі і витримці; застосовувати спосіб нагріву, що забезпечує скорочення часу нагріву
	Вплив флюсу або контрольованих середовищ	Застосовувати паяння у вакуумі
Осади на поверхні плат електронних компонентів	Проникнення газів у зону паяння з діелектриків при паянні плат електронних компонентів	Перевірити якість металізації отворів плат електронних компонентів (товщина покриття має бути не менше 25 мкм). Перед паянням нагрівати плати електронних компонентів з метою їх дегазації. Підвищити тривалість паяння для видалення газоподібних компонентів крізь розплав припою
	Випадання білого осаду, пов'язане зі складом флюсу, режимом паяння, якістю захисних покриттів	Видалити осади сухою щіткою або промиванням водою

	Випадання темного осаду внаслідок неправильного вибору флюсу або неповного видалення залишків флюсу	Видалити залишки каніфольного флюсу відразу після паяння за допомогою розчинників. Залишки кислотних флюсів видалити із застосуванням додагків, що їх нейтралізують
Тріщини в спаяному шві	Швидке охолодження після паяння	Зменшити швидкість охолодження. Використовувати нагрівання концентрованим джерелом енергії
	Значна різниця ТКЛР матеріалів, що паяються, і припою	Підібрати матеріали з близькими ТКЛР
	Паяння припоєм із широким інтервалом кристалізації	Застосовувати композитні матеріали
	Утворення крихких фаз	Переглянути вибір припою або режим паяння
Тріщини в зоні спаяного з'єднання	Інтенсивна дифузія припою в основний метал	Зменшити температуру паяння, скоротити час нагрівання
	Значна різниця ТКЛР матеріалів, що паяються	Підібрати матеріали з близькими ТКЛР. Застосовувати конструктивні або технологічні прийоми для забезпечення паяння матеріалів з різними ТКЛР. Використовувати концентровані джерела нагрівання
Зміщення і перекоси спаяних з'єднань	Погане закріплення виробів перед паянням	Використовувати оснащення і пристосування, які забезпечують надійну фіксацію виробу в процесі паяння
Неякісний стан поверхні виробів після паяння	Окисне середовище в камері паяння	Забезпечити герметичність з'єднань трубопроводів, що подають захисне середовище в камеру паяння, а при паянні у вакуумі – герметичність вакуумної системи і камери, перевірити величину натікання в камеру

Продовж. табл. 9.4

Вид дефекту	Причини виникнення	Заходи попередження
Напиви або натікання припою		Створити надмірний тиск у системі, що забезпечує подання захисного середовища в камеру паяння
		Перевірити стан внутрішньої поверхні камери паяння
	Наявність вуглецю на поверхні виробів	Перевірити повноту видалення мастильного матеріалу на паяних виробах
	Виріб недостатньо прогрітий при паянні	Підвищити температуру паяння в печі, при конвекційному паянні зменшити швидкість руху конвеєра
	Наявність перемичок на платах електронних компонентів унаслідок близького розташування місць паяння	Використовувати засоби, що змінюють фізичні характеристики розплаву припою
Шорстка поверхня спаяного шва	Низька температура паяння, мала витримка, невідповідність обробного припою, погана здатність припою до змочування поверхні	Підвищити температуру розплаву, збільшити час контактування плати електронних компонентів з припосом. Застосовувати механічні засоби для видалення надлишків припою
	Висока температура або занадто тривалий час нагрівання	Зменшити температуру або скоротити час нагрівання
	Помилкове паяння, відсутність спаю	Перепаяти місце з'єднання
Відсутність електричного контакту елемента, який впаяний		
Великий електроопір термоелемента	Паяння сталося не по всій поверхні контакту	Повторно полудити комуючі пристрої і спаяти їх

Включення флюсу в паяному шві	Температура плавлення припою нижча за температуру плавлення флюсу	Температура плавлення флюсу має бути нижчою за температуру плавлення припою
	Заповнення паяльного проміжку відбувається з двох сторін	Забезпечити одностороннє заповнення проміжку припоєм
	Питома вага флюсу більша за пиятому вагу припою	Підібрати відповідний флюс
	Неякісна попередня підготовка поверхні виробів, що з'єднуються	Забезпечити ретельну підготовку поверхні перед паянням
Шлакові включення в шві	Зайва тривалість нагрівання в процесі паяння	Витримати режим паяння
	Використання полум'я з надлишковим вмістом кисню	Відрегулювати полум'я пальника
	Підвищена розчинність в розплавленому припої матеріалу, що паяється	Використовувати припій, що не викликає ерозії, зменшити кількість припою, що вводиться; зменшити температуру і тривалість паяння
	Нерівномірність нагрівання та охолодження виробу	Забезпечити рівномірні нагрівання та охолодження виробу
Деформація і викривлення спаяного виробу		Застосовувати нагрівання концентрованим джерелом тепла
		Використовувати оснащення, що фіксує положення виробу при складанні, паянні й охолодженні

9.5. Охорона праці при паянні

Охорона праці і техніка безпеки на виробництві регламентуються правовою основою законодавства України: Конституцією України, Кодексом законів про працю, законами "Про охорону праці", "Про пожежну безпеку", "Про забезпечення санітарного і епідеміологічного благополуччя населення" та іншими нормативно-правовими актами з охорони праці. У систему технічних нормативів щодо безпечної роботи при проведенні паяння входять різні нормативно-технічні документи: державні стандарти, будівельні норми, технічні регламенти, санітарно-гігієнічні нормативи, правила і норми пожежної безпеки, різні технічні умови, інструкції, методичні рекомендації. Сюди також відносять переклади закордонних стандартів, міжнародних стандартів ISO, IEC, EN, APL, ASME та ін. До системи охорони праці і проведення безпечних робіт з паяння входять:

- вимоги до виробничих приміщень;
- вимоги до виробничого устаткування, його розміщення та організації робочих місць;
- вимоги до вихідних матеріалів, заготовок, напівфабрикатів;
- вимоги до зберігання і транспортування матеріалів, заготовок, напівфабрикатів, готових виробів і відходів виробництва;
- вимоги до персоналу;
- вимоги до застосування засобів індивідуального захисту;
- відповідальність за порушення встановлених правил.

Технологічні процеси паяння повинні проводитися відповідно до технологічної і нормативної документації, яка розроблена для конкретного способу паяння, матеріалів.

У процесі проведення робіт з паяння на працівників і довкілля впливають небезпечні і шкідливі чинники:

- загазованість повітряного середовища парами шкідливих хімічних речовин;
- підвищена температура поверхні виробів, устаткування, інструменту, розплавів припоїв;
- підвищена температура в робочій зоні, робочому приміщенні;
- небезпечність пожежі;
- бризки розплавленого припою, флюсу;
- високе значення напруги в електричному колі, замикання якого може призвести до проходження електричного струму крізь тіло працівника, що виконує роботи з паяння;

– підвищений рівень шуму від використання різноманітного основного та допоміжного устаткування, двигунів вакуумних насосів, ультразвукового устаткування, вентиляції тощо;

– підвищений рівень вібрації на робочому місці, ультразвукового та електромагнітного випромінювання, ультрафіолетової радіації;

– рентгенівське випромінювання крізь незахищені частини вакуумних камер електронно-променевих установок.

Вміст шкідливих речовин у повітряному середовищі робочої зони і виробничих приміщень не повинен перевищувати граничнодопустимих концентрацій (ГДК), встановлених для шкідливих речовин. Рівень шуму, вібрації, ультразвуку та інші небезпечні і шкідливі чинники, що виникають на робочих місцях, не повинні перевищувати допустимі рівні, встановлені санітарними нормами й іншими нормативними документами. Мікроклімат виробничих приміщень повинен відповідати гігієнічним вимогам.

Паяння металів і сплавів свинцево-олов'яними і кадмієвими припоями різних марок супроводжується виділенням в атмосферу токсичних аерозолів свинцю і кадмію. Тому їх застосування жорстко обмежене Директивою Європарламенту RoHS вів 27.01.2003 р. і вони замінюються припоями без свинцю і кадмію. При використанні олов'яно-срібних припоїв шкідливі виділення відсутні.

До проведення робіт з паяння допускаються працівники віком від 18 років, що пройшли спеціальне навчання, інструктаж, перевірку знань з охорони праці, засвоїли безпечні методи виконання робіт та мають другу групу допуску з електробезпеки. До проведення робіт працівник повинен ознайомитися з технологічною інструкцією на виконання робіт та з можливими токсичними виділеннями при виконанні паяння.

При виконанні паяльних робіт, залежно від способу паяння, що застосовується, працівники повинні бути забезпечені засобами індивідуального захисту.

Приміщення, призначені для виконання паяльних робіт, мають бути обладнані загальнообмінною і місцевою витяжною вентиляцією. Вентиляція повинна мати автоматичний контроль її роботи та сигналізацію про її роботу. Вона має бути забезпечена автоматичними пристроями вмикання і вимикання.

Для створення необхідних санітарно-гігієнічних умов потрібне застосування загальнообмінної вентиляції. Кількість повітря, необхідна для розчинення до граничнодопустимих концентрацій, мг/м^3 , зварювальних аерозолів, може бути визначена за рівнянням

$$Q = \frac{q \cdot 1000}{\text{ГДК}},$$

де Q – кількість повітря для зниження концентрації шкідливих виділень до необхідних норм; q – питомі виділення токсичної речовини, г/кг.

Виконання робіт з паяння необхідно проводити в освітлених приміщеннях. На ділянках паяння мають бути попереджувальні знаки безпеки про можливе ураження електричним струмом. Устаткування для паяння повинне проходити систематичний контроль і перевірку в терміни і в об'ємах, встановлених відповідними документами на це устаткування.

У табл. 9.5 наведено класи небезпеки та ГДК деяких шкідливих для організму людини компонентів флюсів.

Таблиця 9.5. Токсичність компонентів флюсів

Компоненти флюсів	Клас небезпеки	ГДК у повітрі робочої зони, мг/м ³
Етиловий спирт	4	1000
Етилацетат	4	200
Трибутилфосфат	2	0,5
Триетаноламін	3	5
Солянокислий діетиламін	4	30
Солянокислий гідразин	1	0,1
Ортофосфорна кислота	—	1
Борний ангідрид	3	5
Поліефірна смола марки ПН-9, ПН-56	3	5

Працівники, що виконують роботи з паяння, повинні дотримуватися правил особистої гігієни: перед вживанням їжі і після закінчення робіт мити руки в теплій воді з милом. Не допускається вживання і зберігання їжі на робочому місці, в робочому приміщенні.

При виникненні небезпечних ситуацій, що загрожують життю і здоров'ю працівників, появи ознак отруєння необхідно негайно припинити проведення робіт і повідомити про це керівника робіт. Про нещасні випадки, що сталися, або про погіршення стану здоров'я працівника чи обслуговуючого персоналу необхідно негайно повідомити керівника робіт і припинити роботи з паяння.

Працівники, що виконують роботи з паяння, повинні вивчити прийоми надання першої допомоги при нещасних випадках на виробництві.

Основними чинниками, які шкідливо діють на організм людини при виготовленні припоїв і флюсів шляхом сплавлення їх компонентів, є висока температура розплавів, виділення шкідливої пари, газів і пилу. Перед введенням компонентів у розплав метали і солі мають бути підігріті до повного видалення вологи. Введення в припої та флюси компонентів, що легко випаровуються, слід здійснювати в останню чергу, коли сплав вже приготовлений. З металів, що входять до складу припоїв, найбільш шкідливий вплив на організм людини мають літій, калій, натрій, кадмій, берилій, свинець, марганець і цинк. Сполуки кадмію, незалежно від їх стану (пил, дим, пара, туман) і шляхів надходження в організм людини (органи дихання, шлунково-кишковий тракт), є токсичними. Вони викликають гостре отруєння, уражають дихальні шляхи і нервову систему. Профілактичними заходами, що запобігають потраплянню сполук кадмію в робочу зону, є: герметизація устаткування, встановлення загальнообмінної вентиляції в приміщеннях, де здійснюють операції, пов'язані з виділенням пари, яка містить кадмій, диму, пилу, а також застосування засобів індивідуального захисту робітників (спецодяг, спецвзуття, гумові рукавички, фартухи, респіратори типу "Пелюстка" і промислові протигази з фільтрами, що затримують дим).

При виготовленні плавленням припоїв, які містять марганець, відбувається його випаровування. Пари і пил марганцю є отруйними і в разі тривалої дії на організм людини викликають сильне отруєння. Припої на основі міді і нікелю, що містять до 11 % фосфору, які є замінниками дорогих припоїв зі сріблом, при температурі паяння виділяють пари фосфору, що є токсичними, вибухо- та пожежонебезпечними. При виготовленні плавленням мідно-фосфорних та срібно-мідно-фосфорних припоїв розплав міді взаємодіє із червоним фосфором. При цьому відбуваються великі втрати фосфору, пара якого забруднює довкілля. Для зменшення вигорання фосфору, замість чистого фосфору, рекомендовано використовувати його лігатури. При виготовленні плавленням олов'яно-свинцевих та інших припоїв, що містять свинець, необхідно вживати заходів, які попереджують потрапляння в організм людини парів свинцю. У разі тривалої дії на організм людини свинець викликає отруєння, яке проявляється в розвитку неокрів'я і розладах нервової системи.

Особливо шкідливу дію на організм людини чинить берилій. Проникаючи крізь дихальні шляхи і пори шкірного покриву, берилій викликає отруєння. Ртуть потрапляє у виробничі приміщення у вигляді пари, яка майже в 7 разів важча за повітря. Пари ртуті накопичуються в нижній частині приміщення та є особливо небезпечними, оскільки не мають

запаху і кольору та не чинять подразнювальної дії на організм людини. До роботи з ртуттю жінки і підлітки не допускаються. Працівники, які працюють з ртуттю, повинні бути забезпечені засобами індивідуального захисту: спецодягом, протигазами марки Г. У робочих приміщеннях має здійснюватися постійний контроль за наявністю в повітрі парів ртуті. Контроль здійснюється за допомогою індикаторного паперу, на який наносять шар пасти та осаду, отриманий при змішуванні розчинів йодиду калію і сульфиду міді з етиловим спиртом. У присутності парів ртуті папір набуває рожевого кольору.

При виготовленні флюсів плавленням особливу увагу слід приділяти попередженню шкідливого впливу на організм людини фтористих солей лужних і лужноземельних металів. Розмелювання флюсів здійснюють у фарфорових барабанах або ступах у спеціальних витяжних шафах з посиленою вентиляцією. Тривалий вплив на шкіру людини хлористого цинку призводить до сильних опіків та запалень. Хлористий амоній при температурі понад 100 °С починає розпадатися з утворенням отруйної пари. Виготовлення плавленням флюсів, які містять згадані вище компоненти, слід здійснювати лише за наявності місцевої вентиляції. При приготуванні флюсів шляхом змішування компонентів необхідно бути обережними. Соляна кислота, яка застосовується як флюс, при потрапленні на шкіру викликає опіки, а її пара отруйна.

При виконанні робіт із застосуванням припоїв та флюсів необхідно враховувати клас їх небезпеки, керуватися вимогами Санітарних правил П952–72 і ОСТ 4ГО.033.200.

Робочі місця при паянні хвилею припою та електропаяльником мають бути обладнані місцевою витяжною вентиляцією. Швидкість руху повітря безпосередньо над місцем паяння має бути не менше 0,6 м/с.

При роботі з електричним паяльником слід суворо дотримуватися правил захисту від ураження електричним струмом. Приміщення, в яких здійснюється паяння, мають бути обладнані загальною вентиляцією і посиленою місцевою вентиляцією. Це забезпечує захист працівників від шкідливого впливу пари і газів, які виділяються при паянні.

Безпекою проведення робіт з паяння в контрольованій атмосфері передбачається запобігання вибухам, отруєнням газами, пожежній небезпеці. Більшість газів, які застосовуються при паянні як захисні атмосфери, є одночасно отруйними та вибухонебезпечними. Вибухонебезпечність атмосфери залежить від вмісту в ній водню та оксидів вуглецю, а газоповітряних сумішей – від характеру контрольованої атмосфери. Додавання до водню азоту зменшує вибухонебезпечність контрольованої атмосфери. Суміші азоту з воднем з вмістом водню менше 8...10 %

не є вибухонебезпечними, так само як і продукти часткового згоряння дисоційованого аміаку або вуглеводневих газів. У контрольованих атмосферах, які застосовуються для термообробки і паяння, отруйним газом є оксид вуглецю (чадний газ).

Усі контрольовані атмосфери, окрім азотної, є горючими газовими сумішами, і тому до них слід застосовувати такі самі правила пожежної безпеки, як і для будь-якого газоподібного палива (ГОСТ 12.3.004–75, ОСТ 105-699–79).

Для попередження потрапляння оксиду вуглецю у виробничі приміщення необхідно герметизувати технологічне оснащення, мати місцеву і загальнообмінну вентиляцію, а також ретельно стежити за вмістом оксиду вуглецю. Як засоби індивідуального захисту персоналу при невисоких концентраціях оксиду вуглецю можна застосовувати промисловий протигаз марки СО, що здійснює фільтрацію повітря, а при високих концентраціях – ізолюючий протигаз КИП-5.

Наявність сірководню в повітрі можна виявити за допомогою змоченого ацетатом свинцю фільтрувального паперу. При внесенні в атмосферу, що містить сірководень, після 30 с папір змінює забарвлення і залежно від концентрації сірководню набуває від жовтого до чорного кольору. Для індивідуального захисту використовують фільтруючі протигazi.

Сірчаний ангідрид має різкий запах і подразнює слизові оболонки очей та верхніх дихальних шляхів. Тривале вдихання повітря з малою концентрацією сірчаного ангідриду призводить до хронічних захворювань у формі гастритів, бронхітів і ларингітів. Засоби індивідуального захисту – фільтруючі протигazi.

У виробничих умовах як побічний продукт при травленні металів сірчаною або соляною кислотами утворюються сполуки водню з мис'яком. Попередження виділення цих сполук забезпечується герметизацією апаратури і наявністю надійної витяжної вентиляції у виробничих приміщеннях.

До робіт з паяння в сольових ваннах допускаються особи, які знають правила техніки безпеки і мають відповідні посвідчення. Паяні вироби і пристосування для паяння перед паянням у сольових ваннах мають бути очищені від мастила і просушені. В іншому разі можливий викид розплавлених солей з ванни. Під ванною має бути передбачений стік для розпавленої солі та аварійний збірник на випадок прогорання тигля. Солі, які додаються у ванну в процесі роботи, мають бути сухими. Завантажувати сіль слід невеликими порціями спеціальним совком. Ванни мають бути обладнані місцевою вентиляцією. Персоналу, який

працює біля ванн, забороняється виконувати роботи без рукавиць і спеціальних окулярів. Приміщення, де виконуються роботи з паяння, мають бути обладнані проточно-витяжною вентиляцією відповідно до вимог Санітарних норм з проектування СН-245–71.

Контрольні питання і завдання

1. Особливості паяння різнорідних матеріалів.
 2. Які особливості паяння міді зі сталями та тугоплавкими металами?
 3. Особливості паяння хромонікелевих сталей з хімічно активними і тугоплавкими металами.
 4. Паяння інструментальних сталей та твердих сплавів.
 5. Паяння різнорідних тугоплавких металів.
 6. Композиційні матеріали, які отримують методами порошкової металургії, їх застосування та особливості паяння.
 7. Жароміцні сплави на основі інтерметалідів $TiAl$, $NiAl$, Ni_3Al , особливості паяння інтерметалідних та евтектичних сплавів.
 8. Узгоджені і неузгоджені металокерамічні з'єднання, типи металокерамічних з'єднань.
 9. Способи паяння металів з неметалами.
 10. Паяння металів з неметалами адгезійноактивними припоями.
 11. Металізація неметалів та її особливості.
 12. Особливості паяння вуглеграфітових матеріалів, алмазів та надтвердих інструментальних матеріалів.
 13. Дефекти спаяних з'єднань.
 14. Способи контролю спаяних з'єднань.
 15. Охорона праці при паянні.
-

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. **Батыгин, В. Н.** Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами [Текст] / В. Н. Батыгин. – М. : Энергия, 1973. – 409 с.
2. **Долгов, Ю. С.** Вопросы формирования паяного шва [Текст] / Ю. С. Долгов, Ю. Ф. Сидохин. – М. : Машиностроение, 1973. – 136 с.
3. **Есенберлин, Р. Е.** Пайка и термическая обработка деталей в газовой среде и вакууме [Текст] / Р. Е. Есенберлин. – Л. : Машиностроение, 1972. – 184 с.
4. **Квасницький, В. В.** Спеціальні способи зварювання [Текст] : навч. посіб. / В. В. Квасницький. – Миколаїв : УДМТУ, 2003. – 437 с.
5. **Квасницкий, В. Ф.** Сварка и пайка жаропрочных сплавов в судостроении [Текст] / В. Ф. Квасницкий. – Л. : Судостроение, 1986. – 224 с.
6. **Квасницкий, В. Ф.** Специальные способы сварки и пайки в судостроении [Текст] : учеб. пособие / В. Ф. Квасницкий. – Л. : Судостроение, 1984. – 224 с.
7. **Копилов, В. І.** Поверхневі фізико-хімічні процеси [Текст] : навч. посіб. / В. І. Копилов, І. В. Смирнов. – К. : НТУУ "КПІ", 2012. – 270 с.
8. **Лашко, С. В.** Пайка металлов [Текст] / С. В. Лашко, Н. Ф. Лашко. – М. : Машиностроение, 1988. – 376 с.
9. Машиностроение. Энциклопедия. Технология сварки, пайки и резки [Текст] : Т. III-4 / В. К. Лебедев, С. И. Кучук-Яценко, А. И. Четверо [и др.] ; под ред. Б. Е. Патона. – М. : Машиностроение, 2006. – 768 с.
10. **Найдич, Ю. В.** Контактные явления в металлических расплавах / [Текст] / Ю. В. Найдич. – К. : Наукова думка, 1972. – 198 с.
11. Напруження та деформації при зварюванні [Текст] : навч. посіб. / В. І. Махненко, Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, А. В. Лабарткава. – Миколаїв : НУК, 2011. – 240 с.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

12. Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов [Текст] / Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, И. А. Лавриненко, Я. Ф. Моцак. – К. : Наукова думка, 1977. – 186 с.

13. Паяння матеріалів [Текст] : навч. посіб. / В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький, Б. В. Бугаєнко, Г. В. Єрмолаєв. – Миколаїв : НУК, 2006. – 160 с.

14. **Петрунин, И. Е.** Пайка металлов [Текст] : учеб. пособие / И. Е. Петрунин, С. Н. Лоцманов, Г. А. Николаев. – М. : Металлургия, 1973. – 280 с.

15. Справочник по пайке [Текст] / под ред. И. Е. Петрунина. – М. : Машиностроение, 2003. – 480 с.

16. **Хорунов, В. Ф.** Основы пайки тонкостенных конструкций из высоколегированных сталей [Текст] / В. Ф. Хорунов. – К. : Наукова думка, 2008. – 240 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

ДОДАТОК А

ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ І ГУСТИНА ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПЛАВЛЕННЯ

Метал	Поверхневий натяг, Н/м, або поверхнева енергія, Дж/м ² (ерг/см ²)	Густина, г/см ³
ПСр 72	0,950 (950)	8,94
Мідь	1,300 (1300)	8,00
Олово	0,530 (530)	6,85
Свинець	0,440 (440)	10,70
Срібло	0,900 (900)	9,30
Золото	1,130 (1130)	16,95
Індій	0,555 (555)	7,00
Германій	0,600 (600)	5,60
Алюміній	0,860 (860)	2,36
Кремній	0,74 (740)	2,53

Примітка. Детальніше дивись Ниженко, В. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов [Текст] : справочник / В. И. Ниженко, Л. И. Флока. – М. : Metallurgia, 1981. – 208 с.

ДОДАТОК Б

ЗНАЧЕННЯ ФУНКЦІЇ $\frac{1}{H} = f\left(\frac{d}{2h}\right)$ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ
ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

$d/2h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,14	0,3568	3540	3513	3486	3459	3432	3406	3380	3354	3329
1,15	0,3304	3279	3254	3230	3206	3182	3159	3136	3113	3091
1,16	0,3069	3047	3026	3005	2984	2963	2942	2922	2902	2882
1,17	0,2863	2844	2825	2806	2788	2769	2751	2733	2715	2698
1,18	0,2681	2663	2647	2630	2614	2589	2581	2565	2549	2534
1,19	0,2518	2503	2488	2473	2458	2443	2429	2415	2401	2387
1,20	0,2373	2359	2346	2332	2319	2305	2292	2279	2266	2253
1,21	0,2240	2228	2215	2203	2191	2180	2168	2156	2144	2133
1,22	0,2122	2110	2099	2088	2077	2066	2055	2034	2034	2024
1,23	0,2013	2003	1993	1983	1973	1963	1953	1943	1933	1324
1,24	0,1914	1905	1895	1886	1877	1868	1859	1850	1842	1833
1,25	0,1824	1815	1807	1798	1790	1781	1773	1765	1756	1748
1,26	0,1740	1732	1724	1716	1708	1700	1693	1686	1678	1671
1,27	0,1664	1656	1649	1642	1635	1628	1621	1614	1606	1599
1,28	0,1592	1585	1579	1572	1565	1558	1552	1546	1539	1533
1,29	0,1527	1520	1514	1508	1502	1496	1490	1484	1478	1472
1,30	0,1466	1460	1455	1449	1443	1437	1431	1425	1419	1413
1,31	0,1407	1401	1396	1390	1385	1376	1374	1369	1364	1359
1,32	0,1354	1349	1343	1338	1333	1328	1332	1318	1314	1309
1,33	0,1304	1299	1294	1289	1284	1208	1275	1271	1267	1262
1,34	0,1257	1252	1247	1242	1237	1233	1228	1224	1220	1216
1,35	0,1212	1207	1203	1199	1195	1191	1187	1183	1179	1175
1,36	0,1171	1167	1163	1159	1155	1151	1147	1143	1140	1136
1,37	0,1132	1128	1124	1119	1115	1111	1108	1105	1101	1098
1,38	0,1095	1091	1088	1085	1081	1078	1075	1071	1068	1065
1,39	0,1061	1058	1054	1051	1047	1044	1040	1037	1033	1030
1,40	0,1027	1023	1020	1017	1014	1011	1008	1005	1001	0998
1,41	0,0995	0992	0990	0987	0980	0981	0987	0975	0972	0969
1,42	0,0966	0963	0960	0958	0955	0952	0949	0946	0943	0940
1,43	0,0937	0935	0933	0930	0927	0924	0921	0918	0916	0913
1,44	0,0911	0908	0906	0903	0901	0898	0895	0983	0890	0888
1,45	0,0885	0883	0880	0878	0876	0873	0871	0869	0867	0864
1,46	0,0861	0859	0857	0855	0853	0851	0848	0845	0843	0840
1,47	0,0838	0836	0833	0831	0829	0827	0825	0822	0820	0818
1,48	0,0816	0814	0811	0809	0807	0805	0803	0801	0799	0797

ДОДАТОК Б

Продовж. дод. Б

$d/2h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,49	0,0795	0793	0791	0789	0787	0785	0783	0781	0779	0777
1,50	0,0775	0773	0771	0769	0767	0765	0763	0761	0759	0757
1,51	0,0750	0754	0752	0750	0748	0746	0744	0743	0741	0739
1,52	0,0737	0735	0733	0732	0730	0728	0726	0725	0723	0721
1,53	0,0719	0718	0716	0714	0712	0711	0709	0707	0706	0704
1,54	0,0702	0701	0699	0697	0696	0694	0692	0691	0689	0688
1,55	0,0686	0684	0683	0681	0680	0678	0676	0675	0673	0672
1,56	0,0672	0669	0667	0666	0664	0663	0661	0660	0658	0657
1,57	0,0655	0654	0652	0651	0649	0648	0646	0645	0643	0642
1,58	0,0641	0639	0638	0636	0635	0633	0632	0631	0629	0628
1,59	0,0627	0625	0624	0622	0621	0620	0618	0617	0616	0614
1,60	0,0613	0612	0610	0609	0608	0607	0605	0604	0603	0601
1,61	0,0600	0599	0598	0596	0595	0594	0593	0591	0590	0588
1,62	0,0588	0586	0595	0584	0583	0582	0580	0579	0578	0577
1,63	0,0576	0574	0573	0572	0571	0570	0569	0567	0566	0565
1,64	0,0564	0563	0562	0561	0559	0558	0557	0556	0555	0554
1,65	0,0553	0552	0550	0549	0548	0547	0546	0545	0544	0543
1,66	0,0542	0541	0540	0539	0538	0537	0535	0534	0533	0532
1,67	0,0531	0530	0529	0528	0527	0526	0525	0524	0523	0522
1,68	0,0521	0520	0519	0518	0517	0516	0515	0514	0513	0512
1,69	0,0511	0510	0509	0508	0507	0506	0505	0505	0504	0503
1,70	0,0502	0501	0500	0499	0498	0497	0496	0495	0494	0493
1,71	0,0493	0492	0491	0490	0489	0488	0487	0486	0485	0484
1,72	0,0483	0482	0482	0481	0480	0479	0478	0478	0477	0476
1,73	0,0475	0474	0473	0472	0472	0471	0470	0469	0468	0467
1,74	0,0466	0466	0465	0464	0463	0462	0462	0461	0460	0459
1,75	0,0458	0458	0457	0456	0455	0454	0454	0453	0452	0451
1,76	0,0450	0450	0449	0448	0447	0447	0446	0445	0444	0444
1,77	0,0443	0442	0441	0441	0440	0439	0438	0438	0437	0436
1,78	0,0435	0435	0434	0433	0432	0432	0431	0430	0430	0429
1,79	0,0428	0427	0427	0426	0425	4246	0424	0423	0422	0422
1,80	0,0421	0420	0420	0419	0418	0418	0420	0416	0415	0415
1,81	0,0414	0413	0413	0412	0411	0411	0410	0410	0409	0408
1,82	0,0408	0407	0406	0406	0405	0404	0404	0403	0402	0401
1,83	0,0401	0400	0400	0399	0398	0398	0397	0397	0396	0395
1,84	0,0399	0394	0394	0393	0392	0392	0391	0390	0389	0389
1,85	0,0389	0388	0387	0387	0386	0386	0385	0384	0384	0383
1,86	0,0387	0382	0385	0381	0380	0380	0379	0379	0378	0377
1,87	0,0377	0376	0376	0375	0375	0374	0373	0373	0372	0372
1,88	0,0371	0371	0370	0370	0369	0368	0368	0367	0367	0366
1,89	0,0366	0365	0365	0364	0364	0363	0362	0362	0361	0361

Додаток Б

Продовж. дод. Б

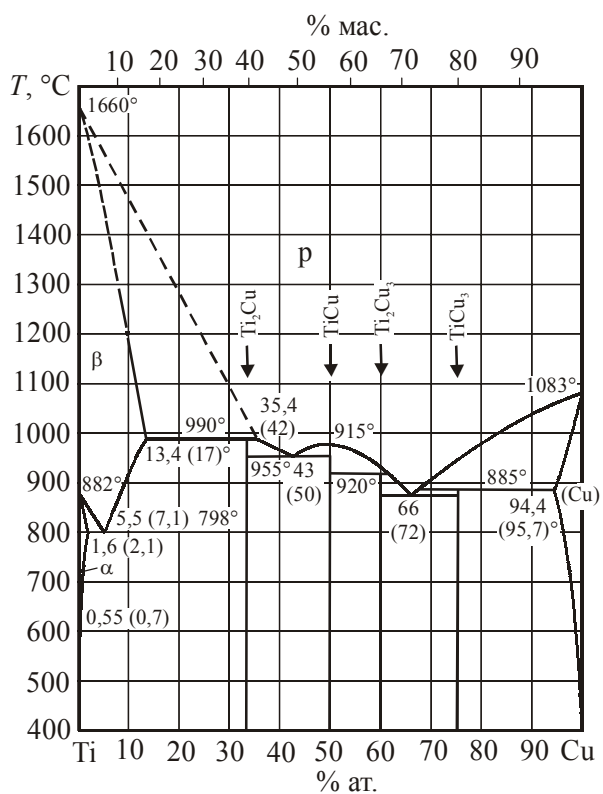
$d/2h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,90	0,0360	0360	0359	0359	0358	0358	0357	0357	0356	0356
1,91	0,0355	0355	0354	0353	0353	0352	0352	0351	0351	0350
1,92	0,0350	0349	0349	0348	0348	0347	0347	0346	0346	0345
1,93	0,0345	0344	0344	0343	0343	0342	0342	0342	0341	0341
1,94	0,0340	0337	0339	0339	0338	0338	0337	0337	0336	0336
1,95	0,0335	0335	0334	0334	0333	0333	0333	0332	0332	0331
1,96	0,0331	0330	0330	0329	0329	0328	0328	0327	0327	0327
1,97	0,0326	0326	0325	0325	0324	0324	0323	0323	0323	0322
1,98	0,0322	0321	0321	0320	0320	0317	0319	0319	0318	0318
1,99	0,0317	0317	0316	0316	0315	0315	0314	0314	3140	0349
2,00	0,0313	0313	0312	0311	0311	0311	0310	0310	3099	0309

**КОЕФІЦІЄНТ f ДЛЯ РОЗРАХУНКУ
ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ ЗА МЕТОДОМ ВІДРИВУ КІЛЬЦЯ**

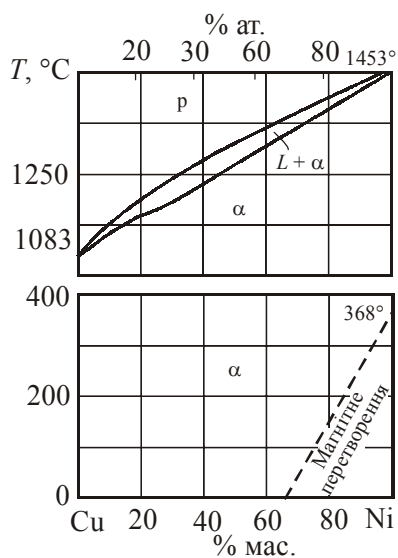
R^3/V	R/r							
	30	34	38	42	46	50	54	60
0,30	1,012	1,024	1,034	1,042	1,049	1,0540	—	—
0,35	0,986	0,999	1,008	1,019	1,026	1,0310	—	—
0,40	0,967	0,980	0,991	1,000	1,008	1,0130	1,018	1,0220
0,45	0,952	0,965	0,976	0,986	0,993	0,9993	1,004	1,0090
0,50	0,940	0,952	0,964	0,973	0,981	0,9896	0,993	0,9984
0,55	0,930	0,942	0,953	0,964	0,972	0,9776	0,984	0,9892
0,60	0,921	0,933	0,944	0,954	0,963	0,9701	0,976	0,9813
0,70	0,906	0,919	0,929	0,940	0,949	0,9563	0,962	0,9678
0,80	0,984	0,906	0,918	0,928	0,937	0,9454	0,952	0,9584
0,90	0,883	0,896	0,907	0,919	0,928	0,9367	0,943	0,9504
1,00	0,873	0,886	0,899	0,910	0,920	0,9290	0,936	0,9438
1,20	0,856	0,871	0,885	0,897	0,907	0,9154	0,923	0,9324
1,30	0,848	0,864	0,879	0,891	0,901	0,9097	0,917	0,9277
1,40	0,842	0,858	0,873	0,885	0,896	0,9043	0,913	0,9232
1,50	0,836	0,853	0,868	0,881	0,891	0,8995	0,908	0,9190
1,60	0,830	0,848	0,863	0,876	0,886	0,8947	0,904	0,9152
1,70	0,824	0,843	0,859	0,872	0,882	0,8906	0,900	0,9116
1,80	0,819	0,838	0,855	0,868	0,878	0,8867	0,896	0,9080
1,90	0,814	0,834	0,851	0,864	0,874	0,8831	0,893	0,9047
2,00	0,810	0,830	0,847	0,860	0,870	0,8798	0,890	0,9016
2,20	0,801	0,822	0,839	0,853	0,864	0,8738	0,883	0,8962

ДОДАТОК Г

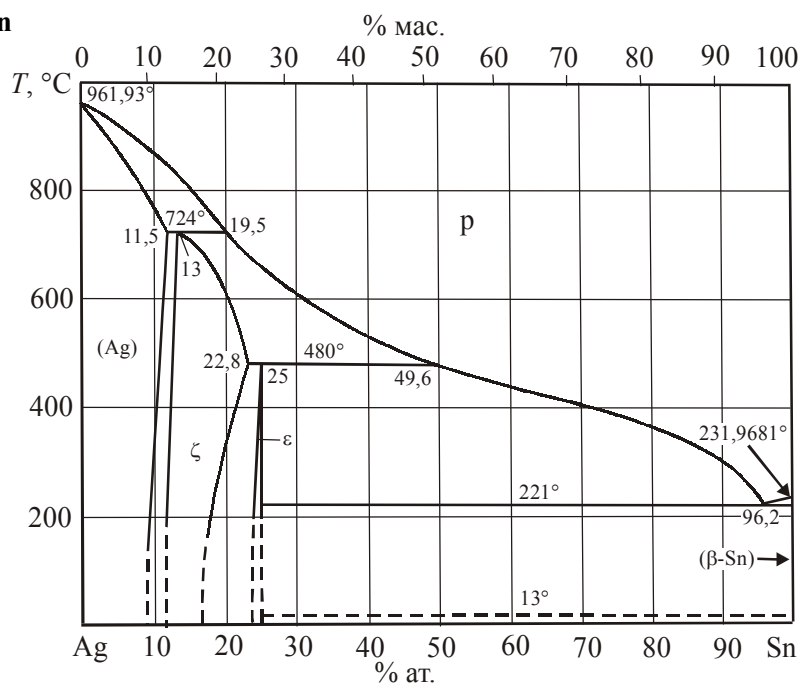
Ti-Cu



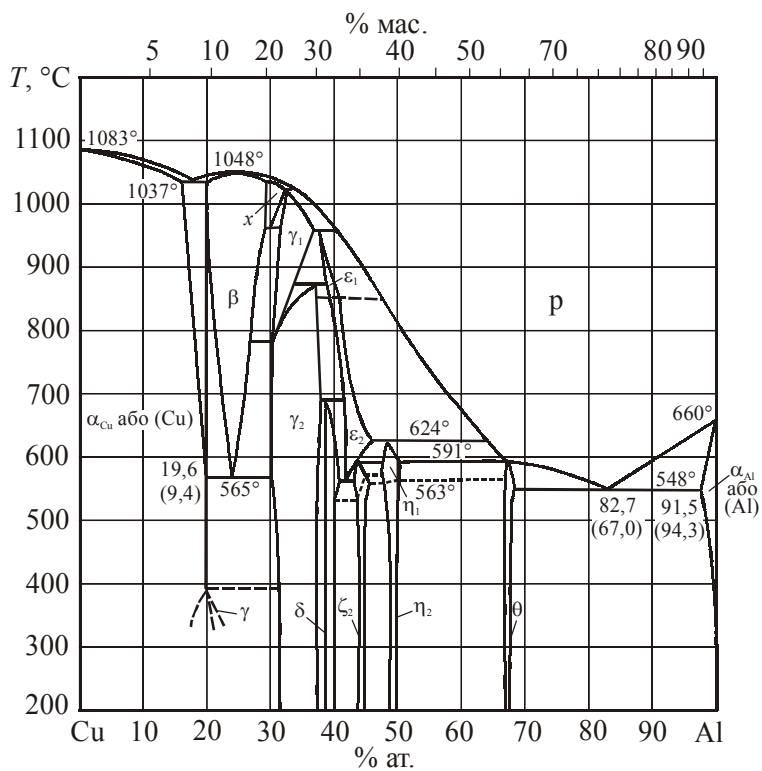
Cu-Ni

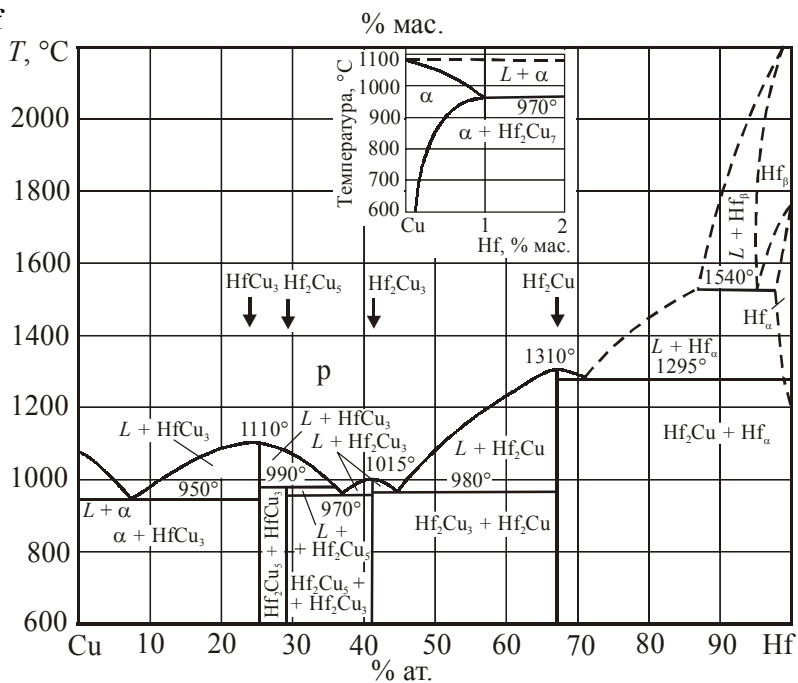


Ag–Sn

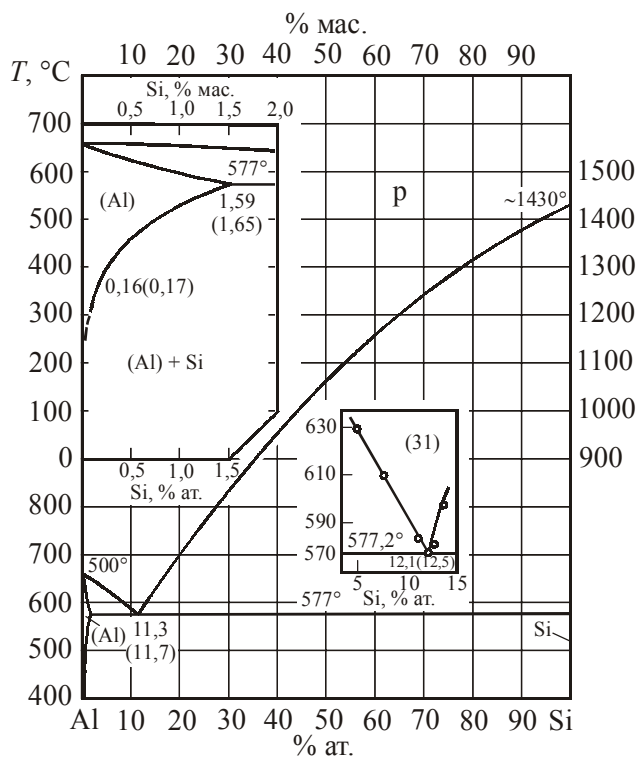


Cu–Al

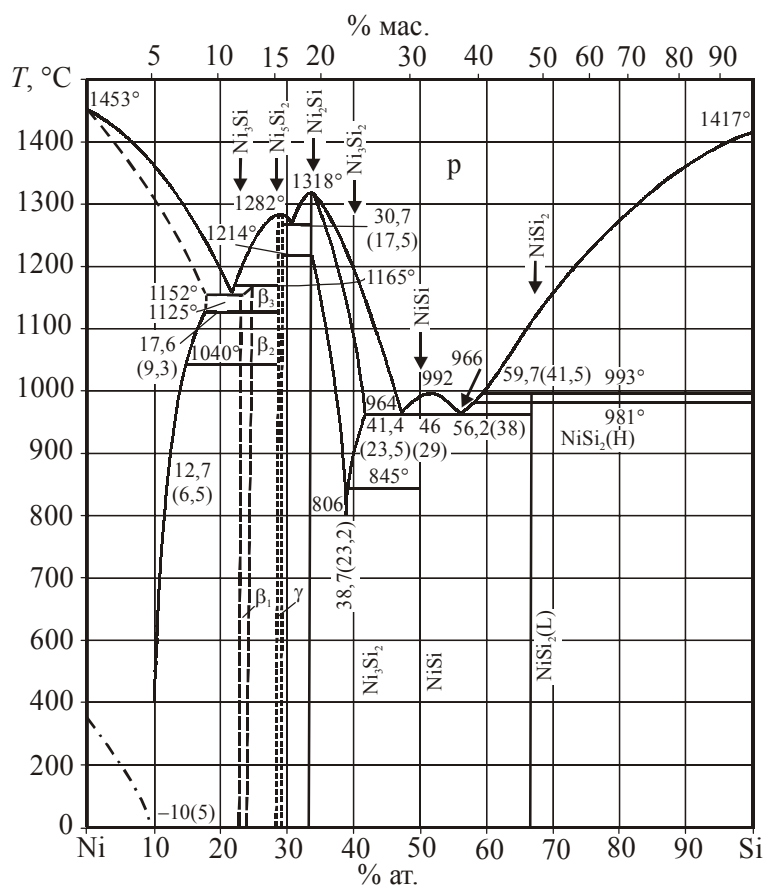


Cu–Hf

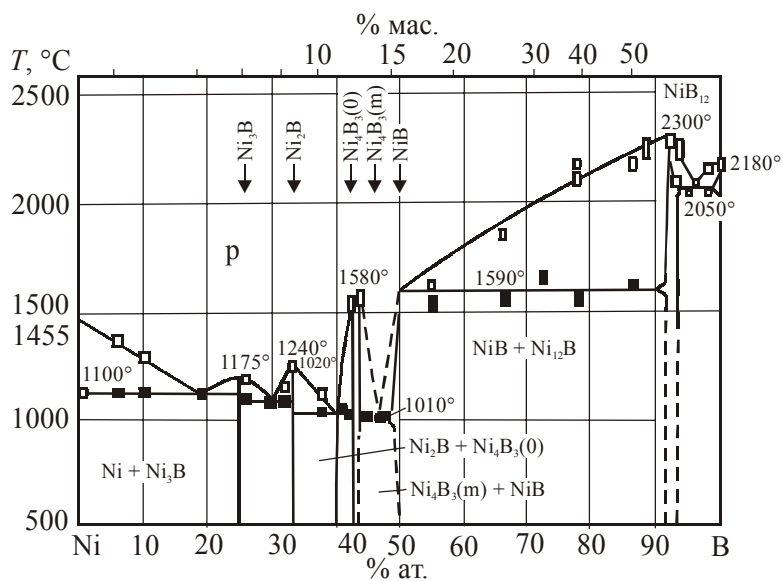
Al-Si



Ni-Si

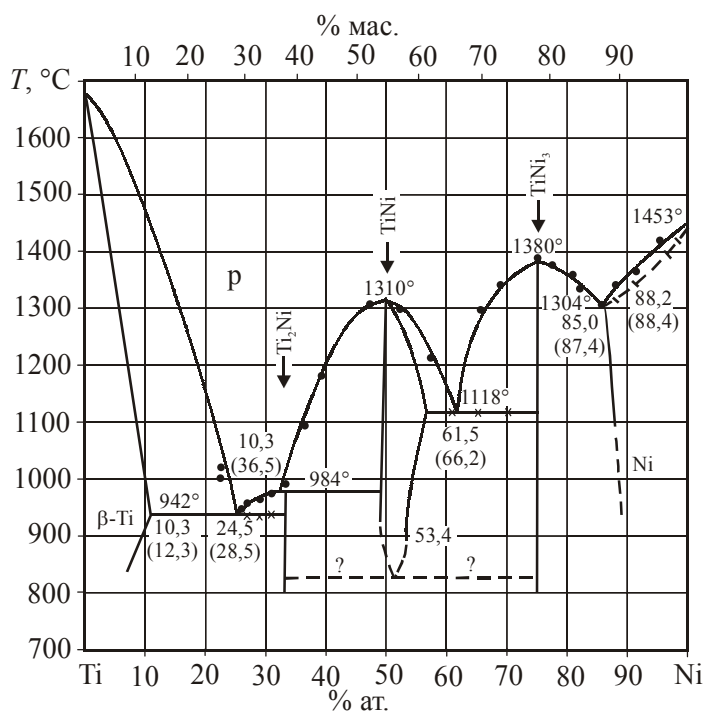


Ni-B

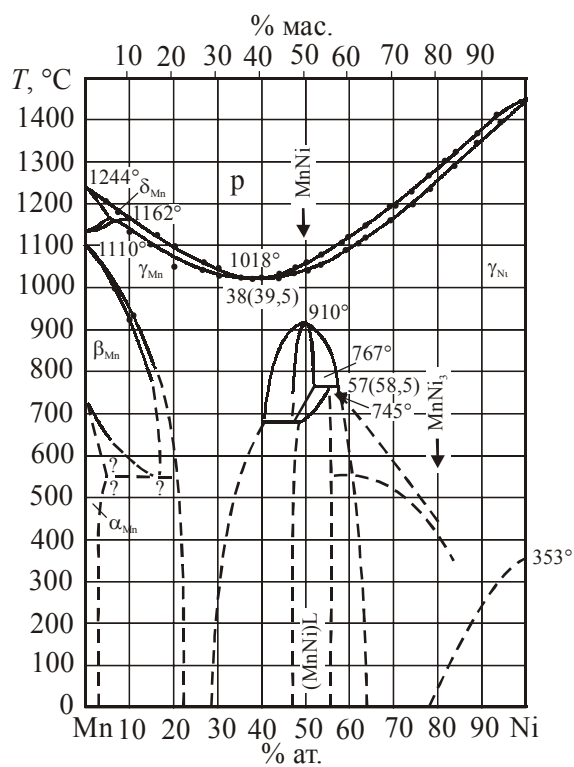


ДОДАТОК Г

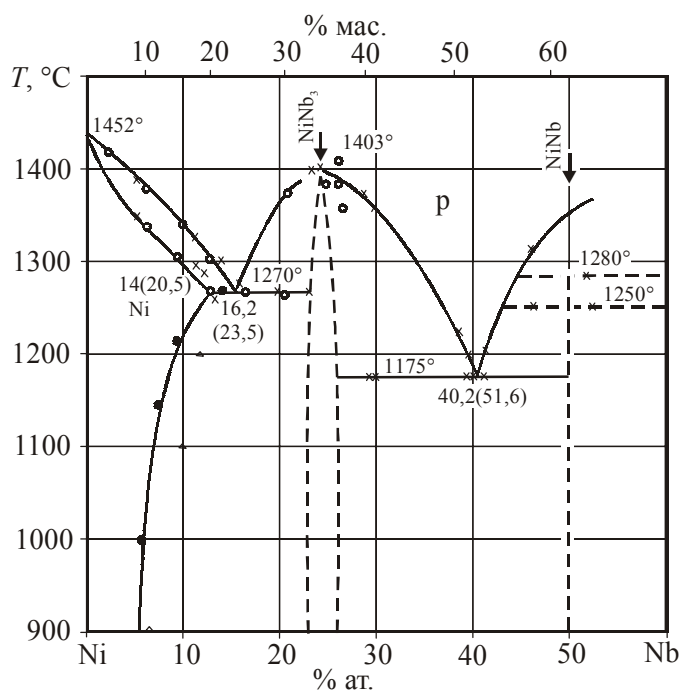
Ti-Ni



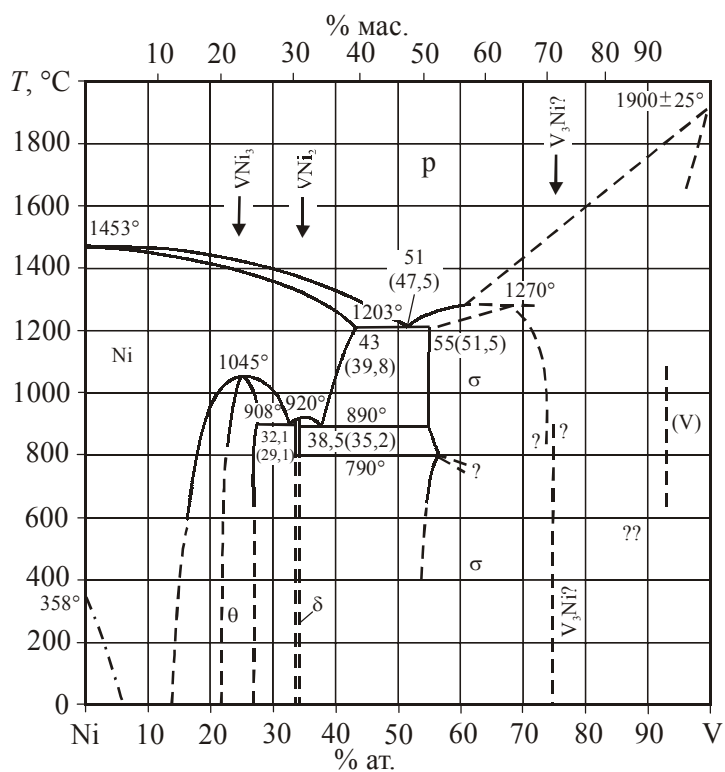
Mn-Ni



Ni-Nb

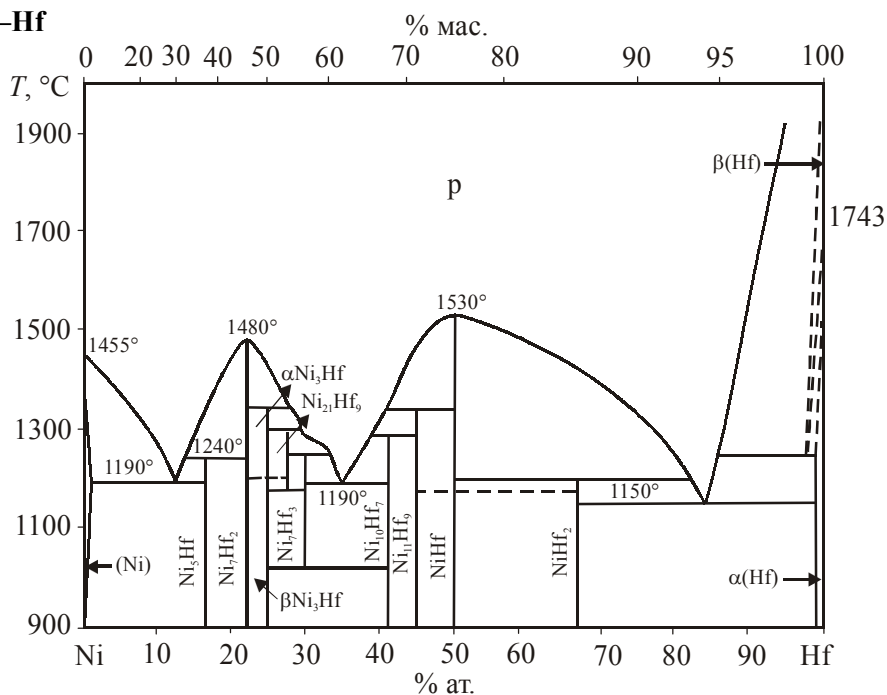


Ni-V

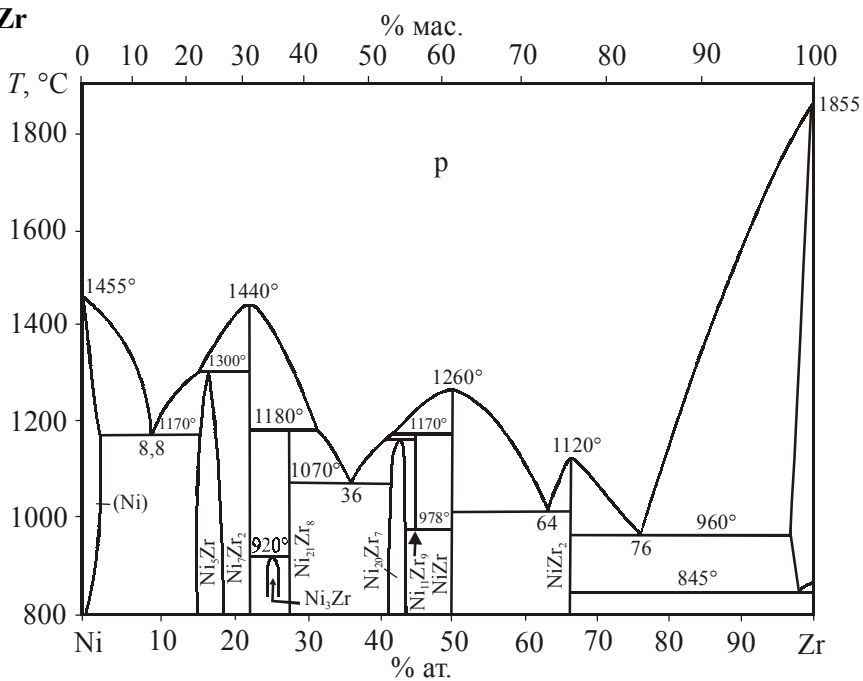


ДОДАТОК Г

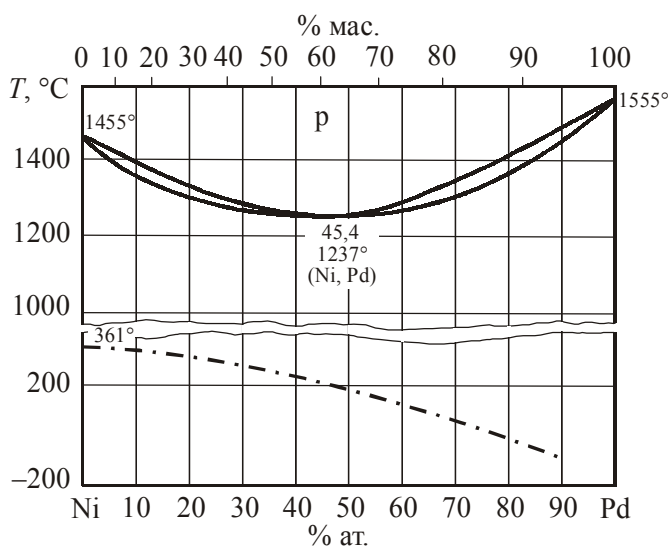
Ni-Hf



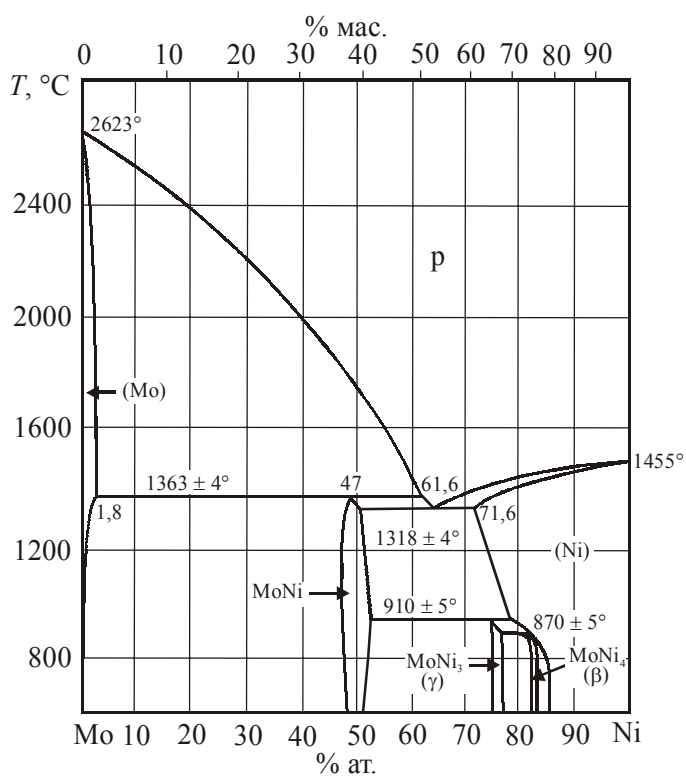
Ni-Zr



Ni-Pd

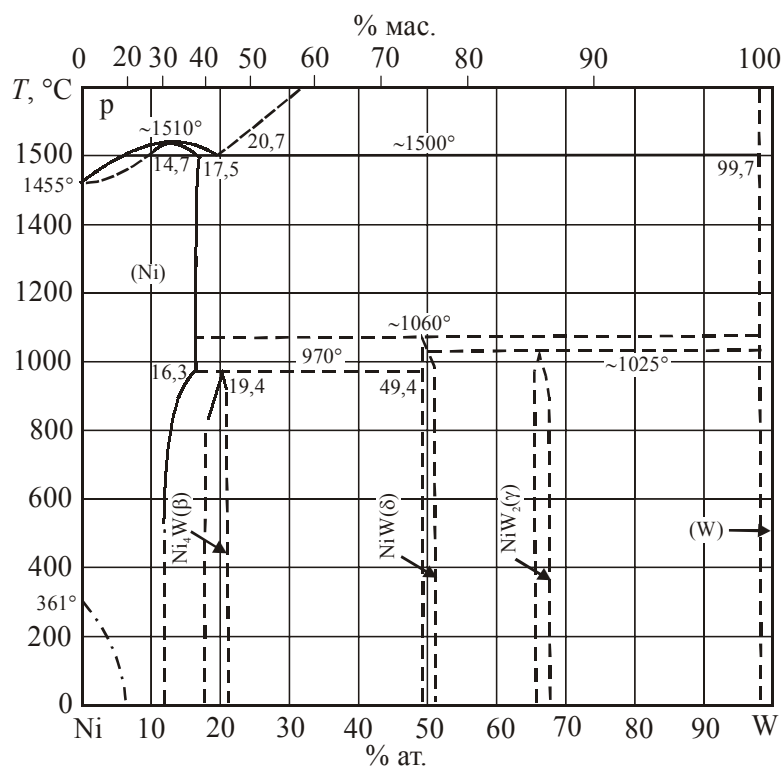


Mo-Ni

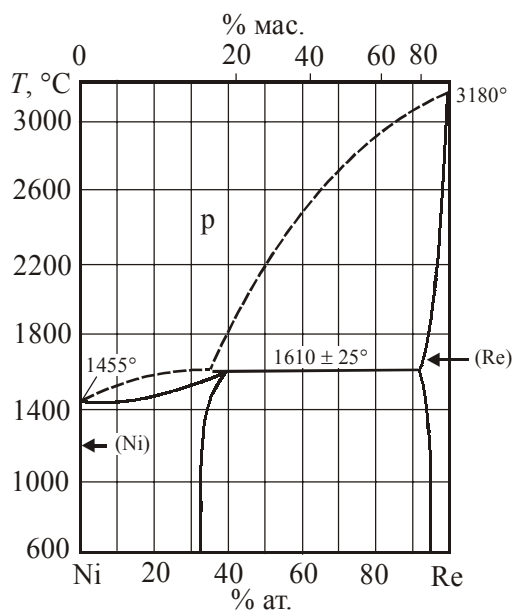


ДОДАТОК Г

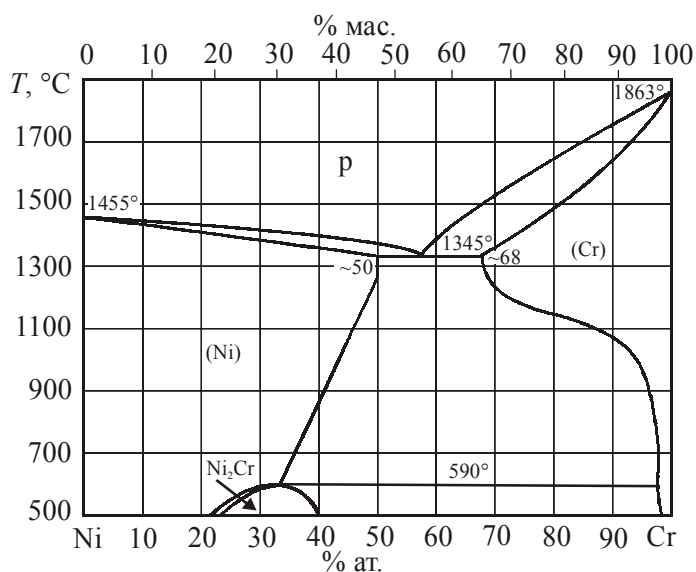
Ni-W



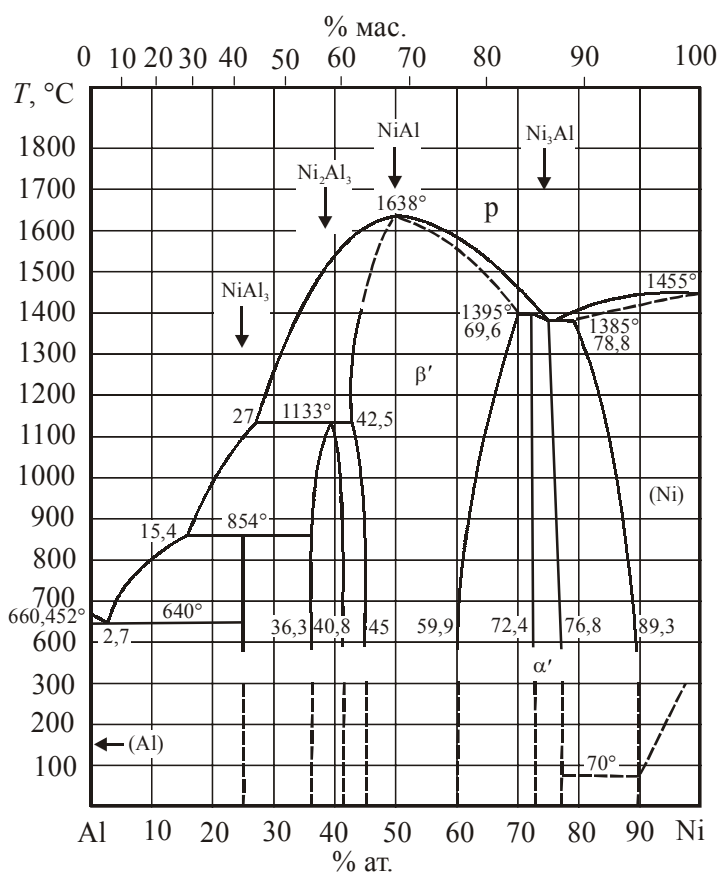
Ni-Re



Ni-Cr



Al-Ni



Навчальне видання

ЄРМОЛАЄВ Геннадій Володимирович
КВАСНИЦЬКИЙ Віктор Вячеславович
КВАСНИЦЬКИЙ Вячеслав Федорович
МАКСИМОВА Світлана Василівна
ХОРУНОВ Віктор Федорович
ЧИГАРЬОВ Валерій Васильович

ПАЯННЯ МАТЕРІАЛІВ

Підручник

За загальною редакцією В. Ф. Хорунова і В. Ф. Квасницького

Комп'ютерне складання та верстання *В. Г. Мазанко*
Коректори *Ю. О. Банкулова, М. О. Паненко*

Формат 70×100/16. Ум. друк. арк. 27,7. Тираж 350 прим. Вид. № 29. Зам. № 28.

Видавець і виготівник Національний університет кораблебудування
імені адмірала Макарова
просп. Героїв Сталінграда, 9, м. Миколаїв, 54025
E-mail : publishing@nuos.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 2506 від 25.05.2006 р.

This image shows a blank sheet of white paper with horizontal ruling lines. The lines are evenly spaced and extend across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.



This image shows a single sheet of white paper with horizontal blue ruling lines. The lines are evenly spaced and run across the width of the page. There are no margins, text, or other markings on the paper.

