

И. Е. ПЕТРУНИН,
И. Ю. МАРКОВА,
А. С. ЕКАТОВА

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ ПАЙКИ



Москва
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
1976

УДК 621.791.3 : 620.18

Металловедение пайки. Петрунин И. Е., Маркова И. Ю., Екатова А. С. М., «Металлургия», 1976. 264 с.

В книге отражено современное состояние металловедения пайки. Рассмотрены основы теории пайки и металловедение спаев: бездиффузионных, раствороно-диффузионных, контактно-реакционных, диспергированных и спаев металлов с неметаллами. При изложении большое внимание уделено рассмотрению основных систем основной металл — припой и анализу факторов, влияющих на процесс пайки, микроструктуру и свойства паяных соединений. Подробно разобраны межфазные взаимодействия на границе твердой и жидкой фаз. Прочность паяных соединений освещена с учетом влияния физико-химических, конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов. Показаны причины снижения прочности под влиянием адсорбционного эффекта. Приведены методы испытания паяных соединений на прочность. Значительное внимание уделено методам исследования и испытания паяных соединений.

Книга предназначена для научных работников, конструкторов и технологов, работающих в области пайки, а также для студентов вузов сварочной специальности, специализирующихся в области пайки материалов. Ил. 135. Табл. 33. Список лит.: 136 назв.

© Издательство «Металлургия», 1976

П $\frac{31206-116}{040(01)-76}$ 99—76

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая книга «Металловедение пайки» является первой монографией на эту тему как в отечественной, так и в зарубежной практике. В ней сделана попытка систематизировать накопленные за последние годы многочисленные материалы по изучению межфазных взаимодействий, микроструктуры и свойств паяных соединений.

Разработке отдельных аспектов проблемы металловедения пайки посвящены исследования многих советских ученых, среди которых наибольший вклад внесли С. Н. Лоцманов, А. И. Губин, Р. Е. Есенберлин, С. В. Лашко, В. П. Фролов и др.

Авторы ставили своей целью обобщить имеющиеся теоретические и экспериментальные работы в этой области, осветить основы теории и практику металловедческих исследований, методы прочностных испытаний паяных соединений. При подготовке книги авторы использовали свой многолетний опыт в области пайки материалов.

Приведенные в книге рекомендации могут быть использованы при разработке припоев, флюсов, технологии пайки, при исследовании и испытании паяных соединений. Параграф 2 главы I, § 5 главы II, §§ 1, 2 и 3 главы IV написаны Петруниным И. Е., Марковой И. Ю. и Екатовой А. С., §§ 1 и 4 главы III — Петруниным И. Е., остальное — Петруниным И. Е. и Марковой И. Ю.

В заключение авторы считают своим долгом отметить большую помощь в подготовке книги дважды лауреата Государственной премии докт. техн. наук М. В. Поплаво-Михайлова, который сделал много полезных замечаний, позволивших улучшить книгу.

ВВЕДЕНИЕ

Пайка является одним из древнейших процессов обработки металлов. Уже в первых дошедших до нас письменных свидетельствах о ремеслах упоминается о пайке. До конца XIX столетия пайка наряду с кузнечной сваркой была основным способом соединения металлов с применением нагрева. С появлением в конце XIX столетия электрических методов сварки, разработанных русскими инженерами Н. Н. Бенардосом (1842—1905) и Н. Г. Славяновым (1854—1897), интерес к высокотемпературной пайке резко ослабел, и научно-технический прогресс того времени практически не затронул пайку, которая оставалась на уровне ремесла до тридцатых годов нашего столетия. Лишь с развитием таких новых отраслей, как самолетостроение, моторостроение, ракетостроение, радиоэлектроника, атомная техника, когда с применением сварки оказалось трудно, а в отдельных случаях невозможно решить многие технические задачи, научная мысль вновь обратилась к пайке. В наше время, когда бурными темпами развивается научно-техническая революция, когда происходит все растущее воздействие науки и техники на все стороны жизни, интерес к пайке с каждым годом возрастает.

Пайка, являясь универсальным способом соединения материалов, позволяет:

1. Соединять металлы в любом сочетании.
2. Соединять металлы в любом температурном интервале начиная от комнатной до температуры плавления паяемого металла.
3. Соединять металлы с неметаллическими материалами.
4. Получать соединения без внутренних напряжений и без коробления изделий.
5. Получать легко разъемные паяные соединения.
6. Выдерживать более точно размеры и форму изделий, что достигается отсутствием оплавления основного металла в зоне соединения.

7. Пять одновременно (за один прием) большое число изделий и, таким образом, наиболее полно отвечать условиям массового производства.

8. Обеспечивать высокую культуру производства при полной механизации и автоматизации технологического цикла получения паяного изделия.

Эти преимущества объясняют причину развертывания в технически развитых странах исследований в области пайки и увеличения числа изобретений по сравнению со сваркой.

На рис. 1, по данным В. П. Фролова, изображены кривые, характеризующие динамику изменения относительного числа изобретений по пайке и сварке:

$$\bar{N}_п = \frac{N_п}{N_{п_0}}; \quad \bar{N}_с = \frac{N_с}{N_{с_0}},$$

где $N_п$ и $N_с$ — текущие абсолютные значения числа изобретений в области пайки и сварки по годам за исследуемый период;

$N_{п_0}$ и $N_{с_0}$ — число изобретений по пайке и сварке в 1960 г.

Из приведенных кривых видно, что в 1975 г. число изобретений по сварке в четыре раза, а по пайке в пять раз выше, чем в 1960 г.

Тенденция развития этих процессов показывает, что в дальнейшем разрыв будет возрастать.

Прогресс в развитии пайки в нашей стране достигнут в результате усилий многих советских ученых, инженеров и новаторов производства, однако наибольший вклад внес лауреат Ленинской и Государственной премий Сергей Николаевич Лоцманов, которого по праву можно назвать основоположником современного процесса пайки.

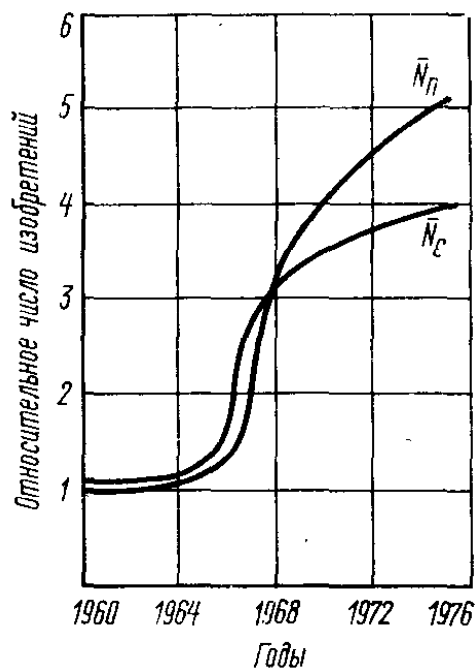


Рис. 1. Динамика изменения относительного числа изобретений в области пайки и сварки

По своей природе пайка — процесс соединения материалов в твердом состоянии с применением нагрева с целью образования между паяемыми материалами жидкой прослойки, которая после затвердевания скрепляет их. Как физико-химический процесс пайка отличается особой многогранностью и охватывает собой широкий круг явлений, протекающих в твердой, жидкой и газовой фазах: окисление и восстановление, флюсование, смачивание и капиллярное течение, адсорбцию, растворение и диффузию, плавление и кристаллизацию и др. Поэтому проблемы пайки разрабатываются на основе металловедения, теории металлургических процессов, физической химии, термодинамики, учения о прочности и др.

Раскрытие основных закономерностей механизма удаления в процессе пайки окисных и адсорбционных пленок с основного металла и расплава припоя флюсами в нейтральных и активных газовых средах, вакууме обеспечило повышение технологичности и расширило возможности механизации и автоматизации пайки.

Исследования специфики взаимодействия между паяемым металлом и расплавом припоя в зависимости от их свойств и внешних условий процесса позволили установить определяющее влияние зон спаев и центральной части шва на характеристики паяных соединений.

Основным содержанием пайки, определяющим главные признаки этого процесса, является физико-химическое взаимодействие на межфазной границе твердый паяемый материал — расплав припоя. Исследование влияния различных факторов на межфазные процессы и, как следствие, на структуру и свойства паяных соединений, установление взаимосвязи этих факторов с прочностными и другими свойствами паяных соединений составляют предмет металловедения пайки.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. ПАЙКА И ПАЯЕМОСТЬ

Пайка — это процесс соединения металлов в твердом состоянии путем введения в зазор припоя, взаимодействующего с основным металлом и образующего жидкую металлическую прослойку, кристаллизация которой приводит к образованию паяного соединения.

Пайка осуществляется при температуре ниже точек плавления паяемых материалов. Она связана с введением в зазор между соединяемыми металлами жидкой металлической прослойки (расплава припоя), которая взаимодействует с твердым паяемым металлом. Завершающая стадия образования паяного соединения — кристаллизация.

Возможность образования спая между паяемым материалом и припоем характеризуется паяемостью, т. е. способностью паяемого материала вступать в физико-химическое взаимодействие с расплавленным припоем и образовывать паяное соединение.

Однако, кроме физико-химических факторов, определяющих природу основного металла, припоя и процессов их взаимодействия, необходимо учитывать технологические факторы, определяющие свойства паяных соединений, такие как конструкция паяного соединения, режим пайки, флюсующая среда, способ нанесения припоя и др. С точки зрения физико-химических процессов прочность соединения определяется типом связей, образующихся между твердым и жидким металлами, и зависит от природы основного металла и припоя. Практически пайкой можно соединять все металлы, металлы с неметаллами и неметаллы между собой. Необходимо только обеспечить такую активацию их поверхности, при которой стало бы возможным установление между атомами соединяемых материалов и припоя прочных химических связей.

С точки зрения технологии пайки паяемость есть отношение соединяемых материалов и припоя к основным процессам, происходящим при пайке (нагрев, плав-

ление, смачивание, капиллярное течение, растворно-диффузионное взаимодействие, кристаллизация, охлаждение нагретого металла, деформации, взаимодействие металлов с газами, флюсами, шлаками и т. д.). Отсутствие паяемости или плохая паяемость с этой точки зрения характеризуются отсутствием или плохой связью в зоне спаев, нежелательными изменениями физико-химических свойств основного металла в зоне паяного соединения, склонностью основного металла к образованию горячих и холодных трещин и т. д.

Таким образом, паяемость зависит не только от физико-химической природы соединяемых материалов и припоя, но и от способа и режима пайки, от флюсующих сред, условий подготовки поверхности под пайку и сборку и т. д.

Для образования спая необходимым и достаточным является смачивание поверхности основного металла расплавом припоя, что определяется возможностью образования между ними химических связей. Смачивание принципиально возможно практически в любом сочетании основной металл — припой при обеспечении соответствующих температур, высокой чистоты поверхности (ювенильно чистые поверхности образуются при разрушении металла в вакууме или расплаве припоя) или достаточной термической или другого вида активации (облучение, термическая активация и т. д.). Смачивание характеризует принципиальную возможность пайки конкретного основного материала конкретным припоем. При физической возможности образования спая (физической паяемости) уже в какой-то мере гарантирована паяемость с технологической точки зрения при обеспечении соответствующих условий проведения процесса пайки.

Паяемость того или иного материала нельзя рассматривать как способность его подвергаться пайке различными припоями. Можно рассматривать только конкретную пару: основной материал — припой и в конкретных условиях пайки. В настоящее время паяемость определяется путем непосредственного эксперимента.

Очень важным моментом в оценке паяемости как физической, так и технологической является правильный выбор температуры пайки. Нередко при выборе температуры пайки ориентируются на температуру плавления припоя. Тогда, как известно, температура пайки нередко

является решающим фактором как в обеспечении смачивания припоем поверхности металла (принципиальная паяемость), так и дополнительным важным резервом повышения свойств паяных соединений. Кроме того, нагрев является мощным средством активации атомов взаимодействующих металлов. Так, например, распространено мнение, что железо не паяется чистым оловом, так как оно в расплавленном состоянии не смачивает основной металл. Однако показано [1], что в интервале $960\text{--}1000^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода олово хорошо смачивает поверхность железа, растекается по ней и затекает в капиллярный зазор, образуя галтели. Микроструктура шва при пайке железа оловом приведена на рис. 2. Поэтому изучение характера взаимодействия пары основной металл — припой с точки зрения оценки принципиальной паяемости в широком интервале температур позволяет обоснованно подходить к выбору припоев и режимов пайки.



Рис. 2. Микроструктура шва при пайке железа оловом

При оценке паяемости необходимо учитывать температурный интервал активности флюсов, что позволяет обеспечивать оптимальные условия протекания процесса пайки. В работе [2] температурный интервал активности рекомендуется определять как комплексную характеристику по изменению площади растекания припоя и пористости паяного шва в зависимости от температуры пайки и прочности паяного соединения.

В настоящее время не существует единой методики оценки паяемости. Ее принято оценивать следующими способами:

1. Путем определения смачивающей способности припоев (паяемость определяется качественно на основе визуального наблюдения за процессом растекания припоя), а также замером площади растекания или краевого угла смачивания.

2. Изучением течения припоев в зазорах, образованных поверхностями соединяемых металлов. Паяемость в этом случае оценивается по глубине затекания припоя в зазор горизонтального шва, по высоте подъема припоя в капиллярном зазоре при вертикальном расположении образца, а также по времени затекания.

3. Измерением усилия, действующего на образец основного металла, частично погруженный в расплав припоя.

Простейшие образцы, применяемые для оценки паяемости, приведены на рис. 3. Методы определения паяемости, отнесенные к 1-й группе, наиболее просты, поэ-

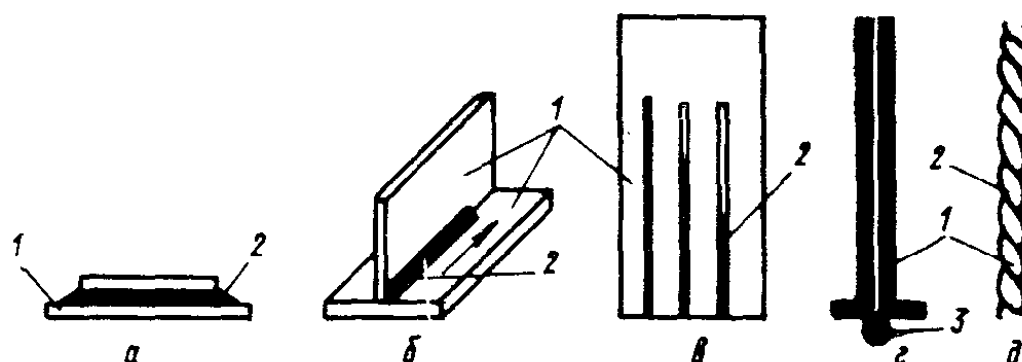


Рис. 3. Образцы для оценки паяемости. Затекание припоя в зазор, образованный:

а и *б* — плоскими пластинами; *в* — прорезями в пластине; *г* — тавровыми профилями; *д* — скрученными проволоками; 1 — основной металл; 2 — металл шва; 3 — припой

тому имеют значительное распространение. При применении этих методов на подготовленные плоские образцы наносят припой, после чего нагревают под флюсом или в искусственной газовой среде. Площадь растекания припоя определяют планиметрированием.

Растекание припоя и смачивание им поверхности основного металла оцениваются согласно ГОСТ 20486—75 на пластинах из паяемого материала размером 40×40 мм или в форме диска диаметром 40 мм. Толщина пластин берется от 1 до 3 мм.

Подготовка поверхности пластин должна соответствовать принятой технологии подготовки при пайке. Навеска припоя берется объемом 64 мм³ в форме куба. Пластина, установленная горизонтально с навеской припоя по центру, равномерно нагревается до температуры пайки, выдерживается и охлаждается в соответствии с

принятой технологией. Определение растекания припоя производится под слоем флюса или в искусственной газовой среде. При применении флюса объем его берется равным 400 мм^3 .

Измерение температуры производится термопарой в соответствии с ГОСТ 6616—61, применяются приборы по ГОСТ 7164—71 класса точности не ниже 0,5. Точность замера площади растекания должна быть не менее $0,5 \text{ мм}^2$. За площадь растекания принимается среднее из пяти значений.

Глубину затекания в капиллярный зазор низкотемпературных припоев можно определить путем замера высоты поднятия припоя над уровнем расплава по скрученным проволокам, погруженным одним концом в расплав припоя [7].

Для высокотемпературных припоев при оценке паяемости применяют различные образцы, из которых наиболее простыми являются нахлесточный (рис. 3, а) и уголкового (рис. 3, б) [8]. Паяемость в этих случаях оценивается по максимальной глубине затекания припоя в зазор. Такой метод определения паяемости дает практически ценные сведения о капиллярных свойствах припоев, однако в результате коробления образцов в процессе нагрева меняется зазор; при этом каждый эксперимент дает только одну точку на кривой

$$h = f(a), \quad (1)$$

где h — высота подъема припоя;
 a — зазор.

Паяемость можно оценивать путем определения при температуре пайки краевого угла смачивания. Краевой угол смачивания определяют, проектируя каплю жидкости на экран и непосредственно измеряя его по силуэту капли.

В отдельных работах оценка паяемости производится в процентном отношении [3]. Предполагается, что после расплавления навеска припоя приобретает форму сферы с диаметром D , и степень растекания припоя в этом случае приравнивают нулю. Полное растекание, когда краевой угол приближается к нулю, принимают за 100% (высота H растекшейся по поверхности основного металла капли расплава припоя стремится к ну-

лю). Таким образом, степень растекания припоя, или паяемость, характеризуется отношением:

$$\frac{D - H}{D} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Согласно предложенной шкале, паяемость, определенная этим способом, считается удовлетворительной, если отношение, называемое коэффициентом растекания, превышает 70—75% [2, 7]. Подобная оценка паяемости весьма условна. Она исходит из предположения, что сила тяжести и факторы внешней среды на расплавленный припой не действуют, с чем нельзя согласиться. Кроме того, приведенная формула получена исходя из предположения, что площадь растекания припоя линейно зависит от уменьшения высоты слоя расплавленного припоя, что также не правильно. Результаты таких опытов в значительной мере зависят от навески припоя, поэтому данная методика не может дать оценку, отражающую реальные условия пайки.

Основным недостатком определения паяемости существующими методами является отсутствие стабильных и надежных критериев оценки результатов эксперимента. Показателем хорошей паяемости является обычно растекание припоя тонким ровным слоем без пор и раковин. Однако это не характеризует прочность химических связей припоя с основным металлом. Поэтому для оценки паяемости до настоящего времени наиболее надежными являются механические испытания и металлографические исследования паяных образцов.

Применяемые методы оценки паяемости касаются в основном определения технологических параметров процесса пайки, не затрагивая прочности образующихся связей в зависимости от физико-химических свойств основного металла, припоя и энергетических параметров процесса пайки. Объективная оценка физической паяемости может быть получена только при разработке энергетического аспекта этой проблемы.

2. ОСНОВНЫЕ СИСТЕМЫ ПАЯЕМЫЙ МЕТАЛЛ — ПРИПОЙ

Пайка широко внедрена практически во все отрасли современной техники; с помощью пайки соединяют как металлические, так и неметаллические материалы. Пай-

ке подвергаются чистые металлы (Fe, Ni, Cu, Al, Ti, и др.) и сплавы различного состава.

Припой могут быть одно-, двух- и многокомпонентными сплавами. Таким образом, в процессе пайки во взаимодействии могут находиться два и более элементов.

При рассмотрении взаимодействия жидкого припоя с твердым паяемым металлом можно выделить следующие стадии процесса на межфазной границе.

В процессе нагрева до рабочей температуры пайки идет диффузионное взаимодействие в твердой фазе, сопровождающееся перемещением атомов основного металла и припоя через границу раздела фаз. При этом для поддержания равновесия в системе всякая граница раздела фаз [9] обладает способностью перемещаться в сторону фазы, имеющей более высокую концентрацию диффундирующего компонента. Таким образом, в начальные моменты процесса взаимодействия граница раздела твердое — жидкость будет перемещаться в сторону паяемого металла, т. е. основной металл будет растворяться в жидком припое.

В процессе выдержки при температуре пайки ($T_{п}$) происходит дальнейшее обогащение расплава припоя компонентами основного металла вплоть до его полного насыщения, что характеризуется термодинамическими условиями, определяющими переход данной системы в более равновесное состояние.

После достижения равновесия в расплаве начинается процесс изотермической кристаллизации в шве. Граница раздела фаз начинает смещаться в сторону расплава припоя. При достаточно продолжительных выдержках это может привести к полному затвердеванию расплава при температуре пайки (диффузионная пайка).

В тех случаях, когда растворно-диффузионное взаимодействие не приводит к изотермической кристаллизации сплава (кратковременные выдержки), при охлаждении соединения начнется процесс неизотермической кристаллизации сплава.

Окончательная структура и свойства паяных швов в значительной мере определяется диаграммой состояния взаимодействующих металлов. С этой точки зрения рассмотрение процесса взаимодействия на межфазной границе с учетом диаграмм фазового равновесия представляет значительный интерес для управления процессами

получения паяных соединений с заданными свойствами. В работах как отечественных, так и зарубежных исследователей показано, что состав и структура сплавов, образующихся в паяных швах, в первую очередь определяются диаграммой состояния взаимодействующих компонентов системы основной металл — припой и условиями пайки (температура, выдержка, скорость охлаждения) [10,11].

Рассмотрим взаимодействие припоя с основным металлом в соответствии с определенными типами диаграмм состояния.

Система с непрерывным рядом твердых растворов

Данный случай взаимодействия встречается в практике пайки, например, никеля медью, железа марганцем и др. После расплавления припоя в процессе последующей выдержки при температуре пайки $T_{\text{п}}$ происходит растворение основного металла в жидком припое и насыщение им припоя до концентрации C_1 . Равновесный состав жидкой части шва, отвечающий точке пересечения линии равновесного ликвидуса с изотермой пайки, достигается в капиллярных зазорах в течение секунд (рис. 4).

В первые секунды выдержки при температуре пайки состав жидкости при малых зазорах (0,1—0,15 мм) практически близок к равновесному (точка C_1 на рис. 4). При дальнейшей выдержке идет образование диффузионных зон в результате диффузии атомов припоя в основной металл.

Экспериментально установлено, что на межфазной границе состав практически близок к значению равновесного солидуса при температуре пайки (точка C_2 на рис. 4). Если при этом прекратить нагрев и охладить паяное соединение, то в шве произойдет кристаллизация жидкой прослойки. Образующийся сплав представляет собой твердый раствор, поэтому конечная структура будет однофазной, аналогичной возникающей при кристаллизации чистых металлов (рис. 5). При увеличении выдержки при температуре пайки можно достичь затвердевания в результате изотермической кристаллизации. При этом состав кристаллизующихся слоев будет отвечать равновесному солидусу при температуре пайки (точка C_2 на рис. 4). При всех других температурах изотермической

кристаллизации—от температуры плавления припоя до температуры плавления основного металла — картина будет аналогичной, за исключением изменения состава образующихся фаз и скорости достижения равновесия.

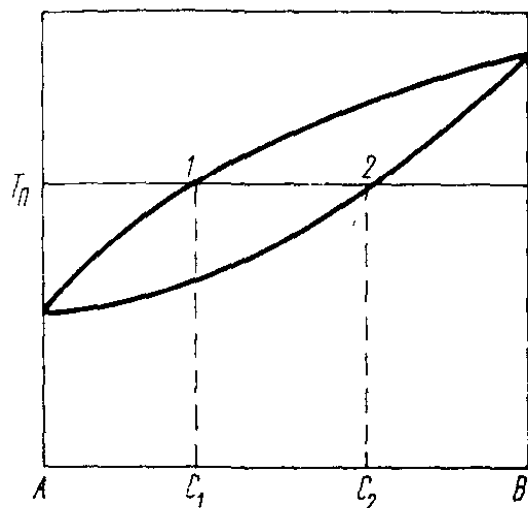


Рис. 4. Схема диаграммы состояния металлов, взаимодействующих с образованием непрерывных твердых растворов

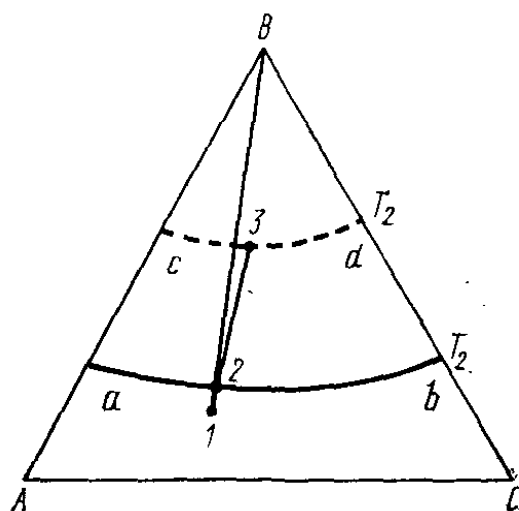


Рис. 5. Микроструктура соединения при пайке никеля марганцем. Температура пайки 1260°C , выдержка 0,5 мин в среде водорода. $\times 400$

Подобные закономерности характерны и для трехкомпонентной системы. В этом случае состав жидкой части паяного шва будет определяться следующим образом. Находят изотермическое сечение при температуре пайки (рис. 6). Предположим, что основным металлом является компонент B , а припоем — сплав состава, соответствующего точке 1. Соединяем прямой линией точку B , отвечающую основному металлу, и точку 1, отвечающую составу припоя. Состав жидкой части

Рис. 6. Схема диаграммы состояния тройной системы металлов, взаимодействующих с образованием твердых растворов (поверхность ликвидуса):

ab — ликвидус изотермического сечения; cd — солидус изотермического сечения



шва будет определяться точкой 2 (пересечение линии равновесного ликвидуса при температуре пайки с плоскостью, проходящей через точки, отвечающие составам паяемого металла и припоя). Затем проводим соответствующую коноду, концы которой связывают жидкую и твердую фазы, находящиеся в равновесии (точки 2 и 3). Точка 3 дает состав сплава, образовавшегося на поверхности основного металла в зоне спая, отвечающего равновесному солидусу.

Системы эвтектического типа

В практике пайки часто основной металл и припой взаимодействуют с образованием эвтектик при наличии или отсутствии области растворимости в твердом состоянии.

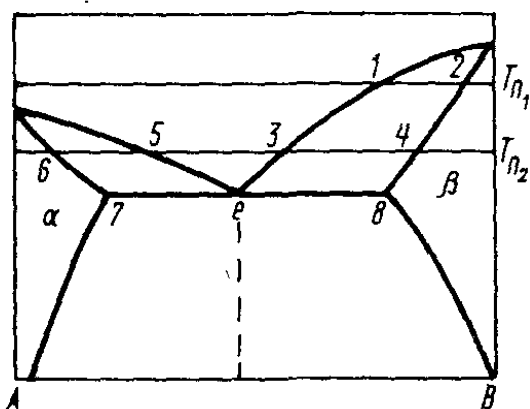


Рис. 7. Схема диаграммы состояния металлов, обладающих ограниченной взаимной растворимостью

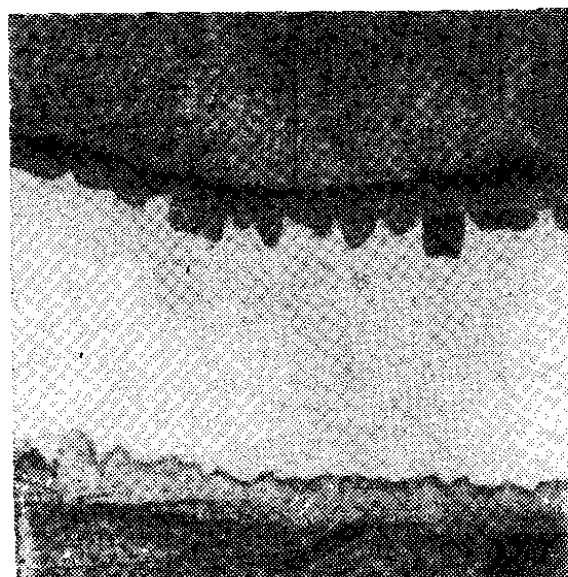


Рис. 8. Микроструктура шва при пайке меди серебром, температура пайки 800°C , выдержка 5 мин, $\times 200$

Типовая диаграмма состояния с наличием областей растворимости в твердом состоянии приведена на рис. 7. При достижении температуры пайки $T_{п1}$ (припоем служит чистый компонент A) или $T_{п2}$ (припоем может служить сплав, например, соответствующий точке e) взаимодействие между жидким припоем (A) и твердым паяемым металлом (B) будет определяться линиями ликвидус и солидус и температурой пайки. Так, при температуре $T_{п1}$ состав жидкой части шва будет определяться точкой 1, а состав основного металла на границе с зоной сплавления — точкой 2. Соответственно при $T_{п2}$

состав жидкой части определяется точкой 3, а состав сплава на границе диффузионной зоны с зоной сплавления — точкой 4. Если в качестве основного металла служит компонент A (например, при $T_{п_2}$), а припоем — сплав состава, соответствующего точке e , то мы должны для рассмотрения их взаимодействия обратиться к соответствующим, прилежащим к данному углу диаграммы состояния, линиям ликвидус и солидус. Концы коноды 6 и 5 укажут составы фаз, находящихся в равновесии при $T_{п_2}$. Рассмотрение последующих стадий взаимодействия совершенно аналогично тому, как это было в случае системы твердых растворов. Различие заключается лишь в конечной структуре сплава в паяном шве. Например, если температура пайки металла B составляла $T_{п_1}$, то при охлаждении паяного соединения в шве начинает кристаллизоваться жидкий сплав состава, соответствующего точке 1. Из него выделяются кристаллы твердого раствора на основе компонента B в форме отдельных слоев, ячеек, дендритов (в зависимости от величины зазора и условий кристаллизации). Эти кристаллы будут выпадать при снижении температуры до эвтектической. Жидкость состава, соответствующего точке e , распадется на мелкодисперсную смесь кристаллов твердого раствора на основе компонентов A (точка 7) и B (точка 8). Структура таких паяных швов, например в системе медь — серебро, представлена на рис. 8. О количестве выделившихся первичных кристаллов твердого раствора на основе паяемого металла и количестве эвтектики судить по равновесной диаграмме состояния (правило рычага) не представляется возможным из-за неравновесной кристаллизации в условиях пайки и возникновения дендритной ликвации.

При отсутствии растворимости в твердом состоянии эти закономерности сохраняются, но в качестве избыточной фазы будут выделяться чистые компоненты.

Система перитектического типа

Рассмотрим случай взаимодействия паяемого металла A с жидким припоем B (рис. 9). При $T_{п_1}$ характер взаимодействия металлов аналогичен рассмотренным ранее. При охлаждении из жидкости состава, соответст-

вующего точке 1, в первую очередь начнут выделяться кристаллы твердого раствора α на основе компонента A , и по достижении температуры образования перитектики T_p жидкость состава, соответствующего точке 3, вступит во взаимодействие с твердой фазой состава, соответствующего точке 4, с образованием фазы перитектического состава, соответствующего точке P . Кристаллизация такого сплава закончится при T_p с исчезновением жидкой фазы.

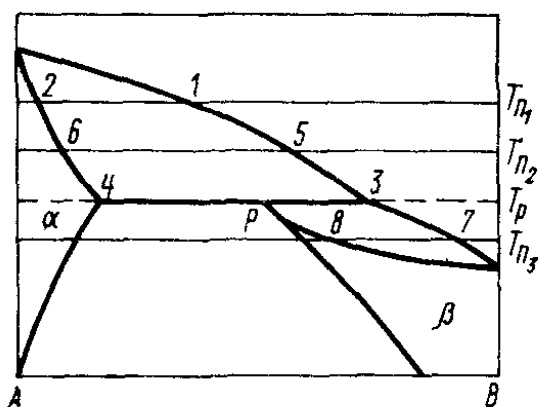


Рис. 9. Схема диаграммы состояния металлов, взаимодействующих по перитектической реакции



Рис. 10. Микроструктура шва при пайке железа медью, температура пайки 1100°C , выдержка 1 мин, $\times 200$

Если температура пайки ниже, например, $T_{п2}$, то в шве соответственно образуется жидкость состава, отвечающего точке 5. Кристаллизация такого сплава не окончится при температуре перитектики, и из оставшейся жидкости состава, соответствующего точке 3, при дальнейшем снижении температуры будут выделяться кристаллы твердого раствора β на основе компонента B .

При дальнейшем снижении температуры пайки, например при $T_{п3}$, сплав не будет претерпевать перитектической реакции. Образуется жидкость состава, соответствующего точке 7, и твердая фаза, соответствующая точке 8. При кристаллизации жидкой фазы она вся перейдет в β -фазу, соответствующую твердому раствору на основе компонента B (припоя).

Взаимодействие перитектического типа можно наблюдать при пайке железа медью. Микроструктура соединения железа медью приведена на рис. 10.

Таким образом, из рассмотрения основных типов взаимодействия расплава припоя с основным металлом можно сделать вывод, что взаимодействие сводится к растворению основного металла в расплаве припоя и достижению равновесных составов в зоне шва.

Более сложное взаимодействие происходит в случае образования химических соединений (интерметаллидов). При этом необходимо учитывать кинетические особенности образования химических соединений.

Системы с химическими соединениями

При анализе систем с химическими соединениями необходимо выделять системы с одним и несколькими химическими соединениями и системы с устойчивыми и неустойчивыми химическими соединениями.

Рассмотрим простейшую систему с одним устойчивым или конгруэнтно¹ плавящимся химическим соединением (рис. 11). Припоем и основным металлом служат соответственно металлы A и B . Рассмотрим взаимодействие при температуре $T_{п1}$, лежащей выше температуры плавления эвтектики T_{e2} , но ниже, чем температура плавления химического соединения A_mB_n . В этом случае, поскольку количество жидкости в капиллярном зазоре невелико, она прореагирует с металлом B и достигнет предельного при данной температуре состава, соответствующего точке 1, на поверхности основного металла при этом образуется твердый раствор состава 2. В процессе взаимодействия на границе раздела происходит образование интерметаллида A_mB_n , который в результате контактного плавления переходит в расплав. При охлаждении и достижении температуры T_{e2} из расплава выделится твердый раствор β на основе металла B , твердый раствор на основе A_mB_n и эвтектика $\beta + \gamma$. Наиболее благоприятная форма выделения химических соединений при пайке — мелкодисперсная. В таком виде они могут не только не снижать пластичности паяных швов, но даже повышать прочность и жаропрочность соединений.

Если температура пайки ниже температуры образования эвтектики со стороны металла B , например $T_{п2}$, то

¹ Признаком конгруэнтного плавления твердого вещества является образование жидкости того же химического состава.

картина принципиально изменится. Концы коноды 3 и 4 показывают, что в этом случае в равновесии будут находиться жидкость состава, соответствующего точке 3, и твердая фаза γ состава, соответствующего точке 4. Таким образом, на границе раздела основной металл — припой вслед за твердым раствором β на основном металле B возникнет и будет расти при температуре пайки

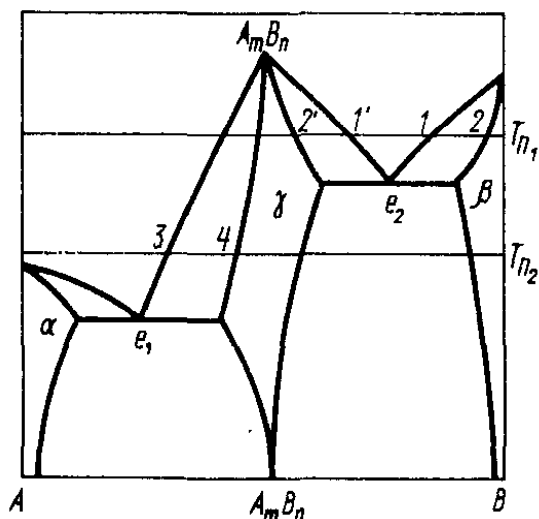


Рис. 11. Схема диаграммы состояния металлов, взаимодействующих с образованием устойчивого химического соединения

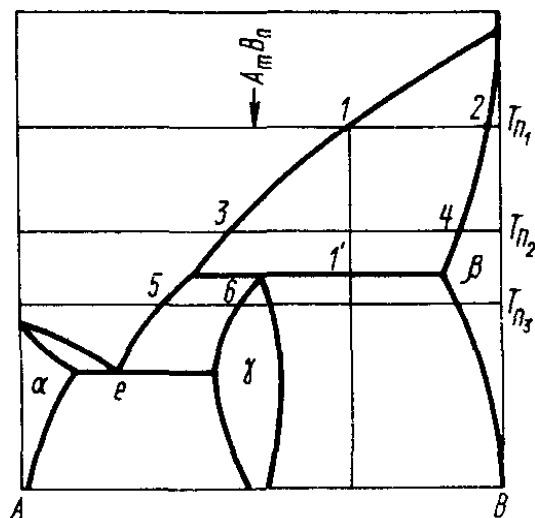


Рис. 12. Схема диаграммы состояния металлов, взаимодействующих с образованием неустойчивого химического соединения

прослойка твердого раствора на основе интерметаллида A_mB_n . При охлаждении такого сплава в зонах спаев будет наблюдаться слой твердого раствора γ на основе интерметаллида, к которому будут прикристаллизовываться кристаллы твердого раствора γ , и в последнюю очередь в центральной части шва закристаллизуется мелкодисперсная эвтектика состава, соответствующего точке e_1 , в котором одна из фаз будет являться твердым раствором на основе химического соединения. Такое выделение интерметаллидов в паяных швах способно к значительной мере охрупчивать паяное соединение, особенно при значительных толщинах хрупких прослоек.

При взаимодействии в системе с образованием одного неустойчивого (не конгруэнтно плавящегося) интерметаллида (рис. 12) условия образования химического соединения и характер его выделения в паяном шве также зависят от температуры пайки. Так, при температуре $T_{п1}$ в процессе взаимодействия жидкого припоя A с ос-

новным металлом B химического соединения не образуется. Жидкая фаза шва отвечает точке 1, на поверхности основного металла образуется твердый раствор состава, отвечающего точке 2. При кристаллизации сплава, соответствующего точке 1, по перитектической реакции (в момент достижения перитектической температуры) происходит выделение твердого раствора γ на основе химического соединения A_mB_n в форме тонкого ободка вокруг выделений твердого раствора β . Таким образом, в сплаве, отвечающем точке 1, кристаллизация закончится в точке 1' с образованием твердого раствора β и перитектики состава, отвечающего точке 6. Если пайку проводить при температуре $T_{п_2}$, то в шве образуется жидкость состава, соответствующего точке 3, кристаллизация которой не закончится при температуре образования перитектики. Оставшаяся после прохождения реакции жидкость будет продолжать кристаллизоваться с выделением первичных кристаллов твердого раствора, γ , и затем при температуре эвтектики произойдет эвтектическая кристаллизация. При этом твердый раствор на основе химического соединения войдет в мелкодисперсной форме в состав эвтектики.

Если пайка проходит при еще более низкой температуре, например $T_{п_3}$, которая ниже температуры перитектической реакции, то концы коноды 5 и 6 соединяют фазы, находящиеся в равновесии. При этом жидкость состава, соответствующего точке 5, должна находиться в равновесии с твердым раствором γ на основе химического соединения A_mB_n , которое и образуется вслед за твердым раствором β на границе раздела. Толщина образующейся прослойки будет зависеть от толщины жидкой прослойки и от времени контактирования жидкого припоя с твердым основным металлом. По достижении температуры плавления эвтектики произойдет эвтектическая кристаллизация с образованием эвтектики $\alpha + \gamma$, где твердый раствор на основе интерметаллида будет находиться в мелкодисперсной форме.

В практике пайки гораздо чаще встречаются случаи, когда во взаимодействующей системе образуется не одно, а несколько химических соединений. В этом случае возможно образование на границе раздела путем химической реакции в первую очередь соединения, не находящегося в равновесии ни с жидкой, ни с твердой фазой.

Например, при пайке меди оловом [12, 15] в первую очередь образуется фаза Cu_6Sn_5 , а не находящаяся в равновесии с жидкостью фаза Cu_3Sn (рис. 13). Бугаковым В. З. на примере взаимодействия меди с жидким цинком показано, что в первую очередь образуется фаза, имеющая максимальную теплоту образования [13], а именно фаза Cu_6Sn_5 . При дальнейшем контакте жидкости с твердым металлом образование последующих фаз

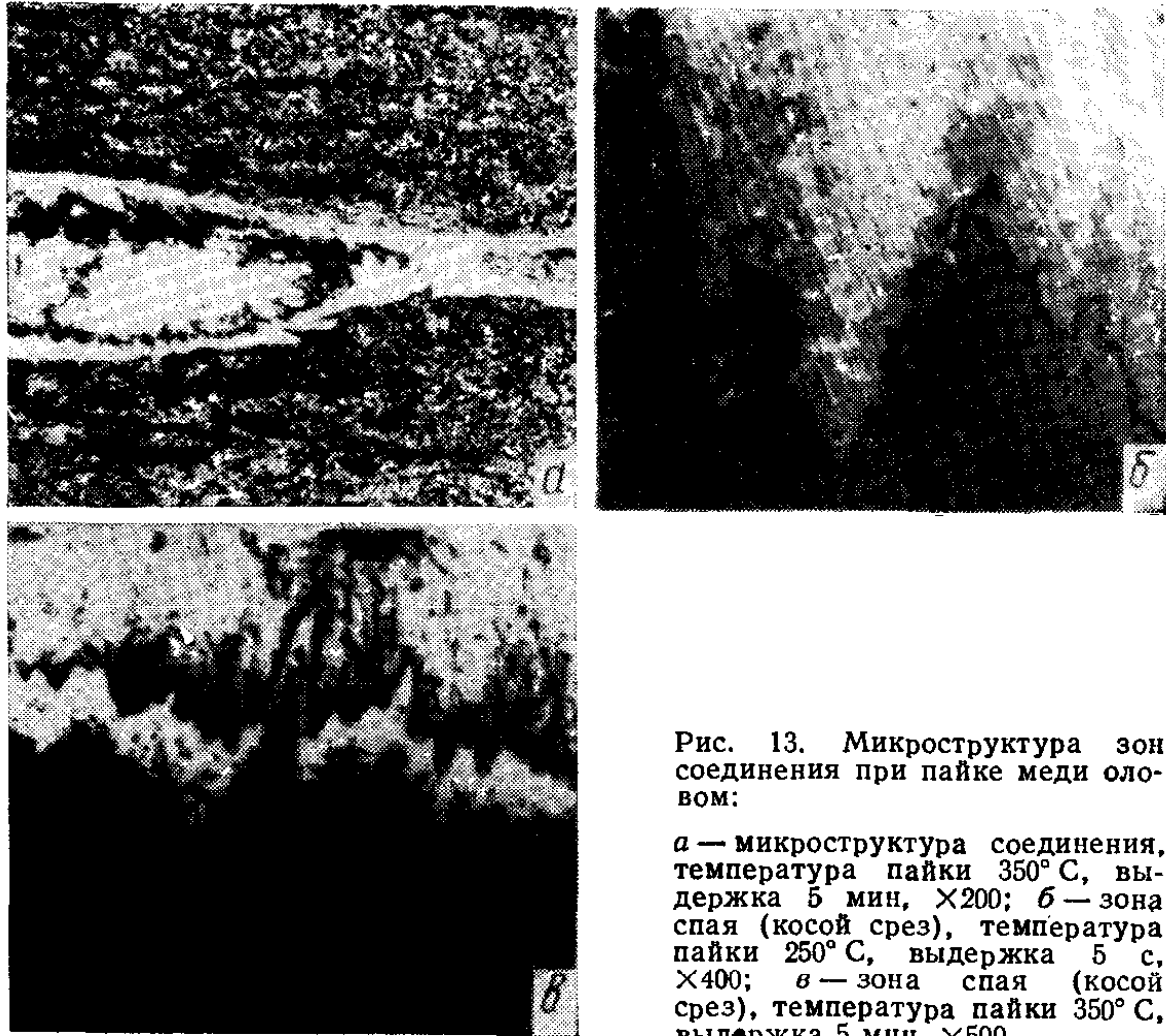


Рис. 13. Микроструктура зон соединения при пайке меди оловом:

а — микроструктура соединения, температура пайки $350^\circ C$, выдержка 5 мин, $\times 200$; *б* — зона спая (косой срез), температура пайки $250^\circ C$, выдержка 5 с, $\times 400$; *в* — зона спая (косой срез), температура пайки $350^\circ C$, выдержка 5 мин, $\times 500$

происходит путем диффузионного обмена первично образовавшейся фазы с жидкостью, с одной стороны, и основным металлом, с другой стороны.

Существуют две теории, по-разному трактующие процесс образования промежуточных фаз. Согласно теории атомной диффузии (Д. А. Прокошкин [14], Ю. М. Лахтин [15] и др.), образование химических соединений происходит после того, как концентрация диффундирующего элемента достигнет предела насыщения,

поэтому первой образующейся фазой должна быть та, которая находится в равновесии с жидким раствором при данной температуре.

С точки зрения сторонников «реакционной» диффузии (В. З. Бугаков [13], Глускин Д. Я. [16] и др.), формирование диффузионного слоя начинается с образования на поверхности твердого металла химического соединения. Образование твердого или жидкого растворов в этих случаях осуществляется путем диффузии элемента из слоя этого соединения.

3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПАЯЕМЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ТАБЛИЦЫ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Основными факторами, определяющими характер взаимодействия металлов, являются электронное строение их атомов, соотношение атомных радиусов взаимодействующих металлов, положение элементов в ряду электроотрицательности, валентность и потенциалы ионизации атомов [17].

На рис. 14—18 представлены таблицы, отражающие взаимодействие важных в техническом отношении конструкционных металлов: железа, меди, никеля, алюминия и магния с другими элементами. Приведенные данные заимствованы из работы [17] и справочника по редким металлам.¹

Систематизированные таким образом данные представляют интерес при разработке припоев, оценке активности взаимодействия основного металла с расплавом припоя и различными газами и в других случаях.

При пайке в результате взаимодействия основного металла, находящегося в твердом состоянии, с расплавом припоя образуются связи между их атомами. В твердом теле связи могут быть четырех видов — ионная, ковалентная, полярная (ван-дер-ваальсова) и металлическая. При формировании паяных соединений имеют место все эти виды связей не только потому, что разграничение на четыре вида связей условно (в реальных веществах могут проявляться одновременно связи нескольких видов), но и вследствие применения при пай-

¹ Справочник по редким металлам. Пер. с англ. М., «Мир», 1965.

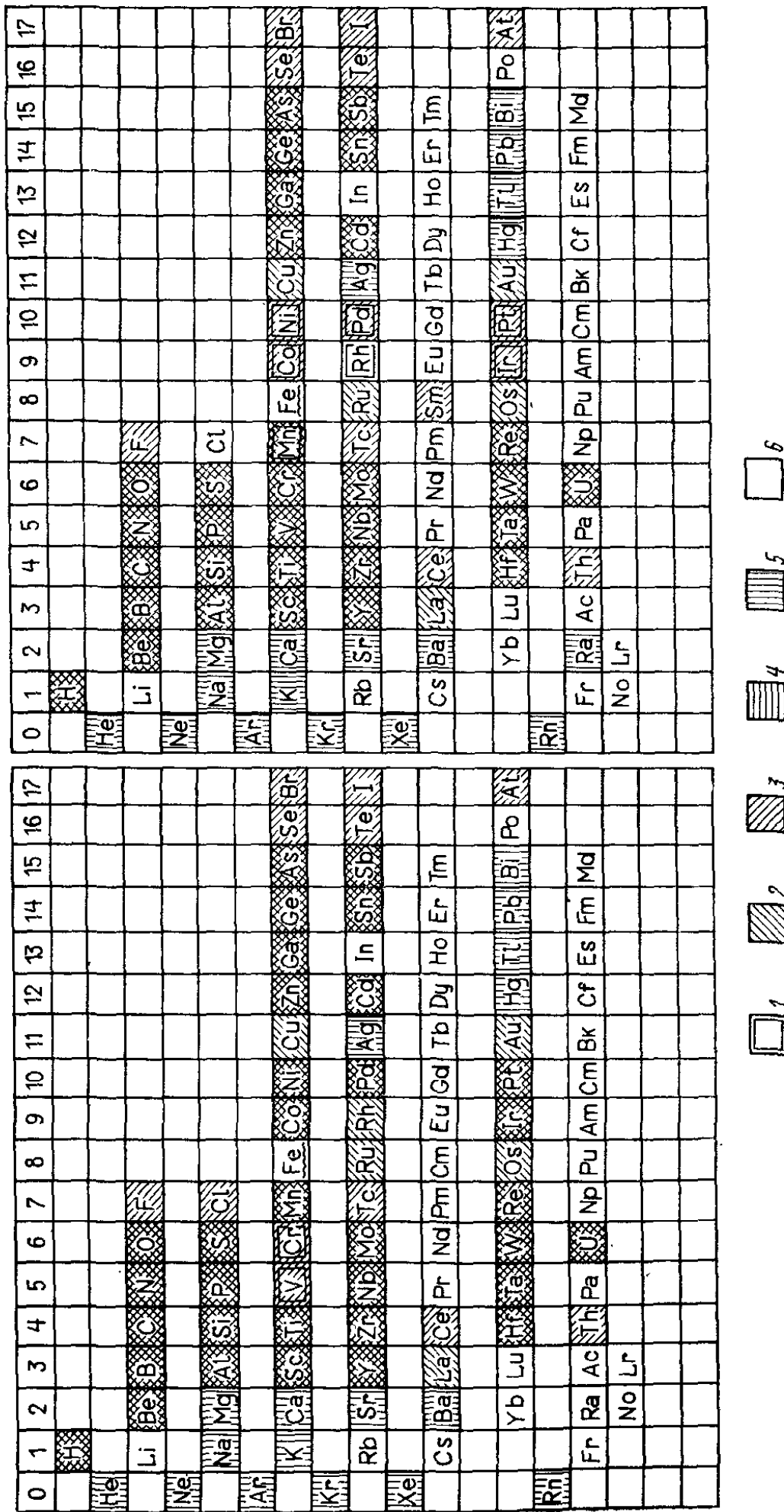


Рис. 14. Взаимодействие α -Fe (а) и γ -Fe (б) с различными элементами:

1 — элементы, образующие непрерывные твердые растворы; 2 — элементы, образующие ограниченные твердые растворы; 3 — элементы, образующие непрерывные твердые растворы; 4 — элементы, образующие эвтектические смеси; 5 — элементы не взаимодействующие; 6 — неизученные

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	H																
He																	
	Li	Be	B	C	N	O	F										
Ne																	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl										
Ar																	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ce	As	Se	Br
Kr																	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe																	
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm		
	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Rn																	
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
	No	Lr															



Рис. 15. Взаимодействие меди с различными элементами

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	H																
He																	
	Li	Be	B	C	N	O	F										
Ne																	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl										
Ar																	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ce	As	Se	Br
Kr																	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Xe																	
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm		
	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Rn																	
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
	No	Lr															



Рис. 16. Взаимодействие никеля с различными элементами

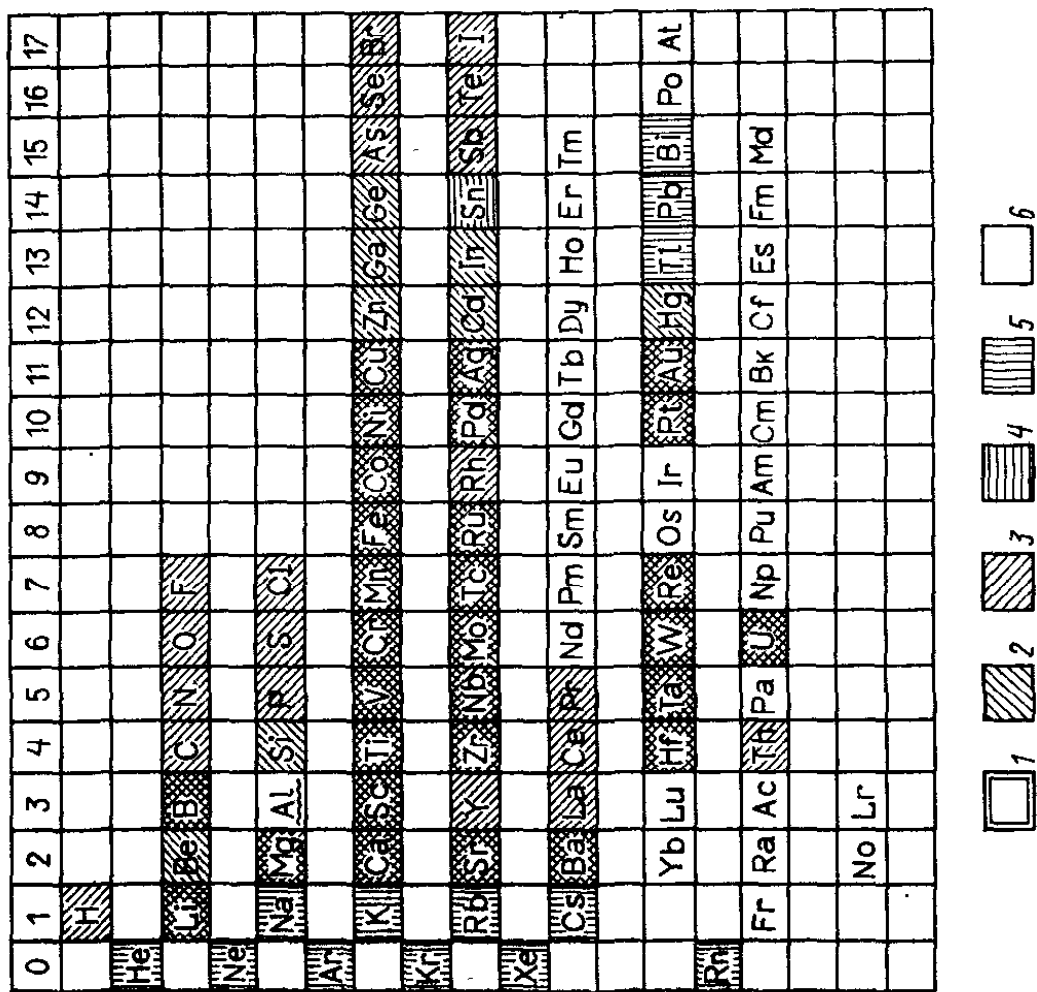


Рис. 17. Взаимодействие алюминия с различными элементами

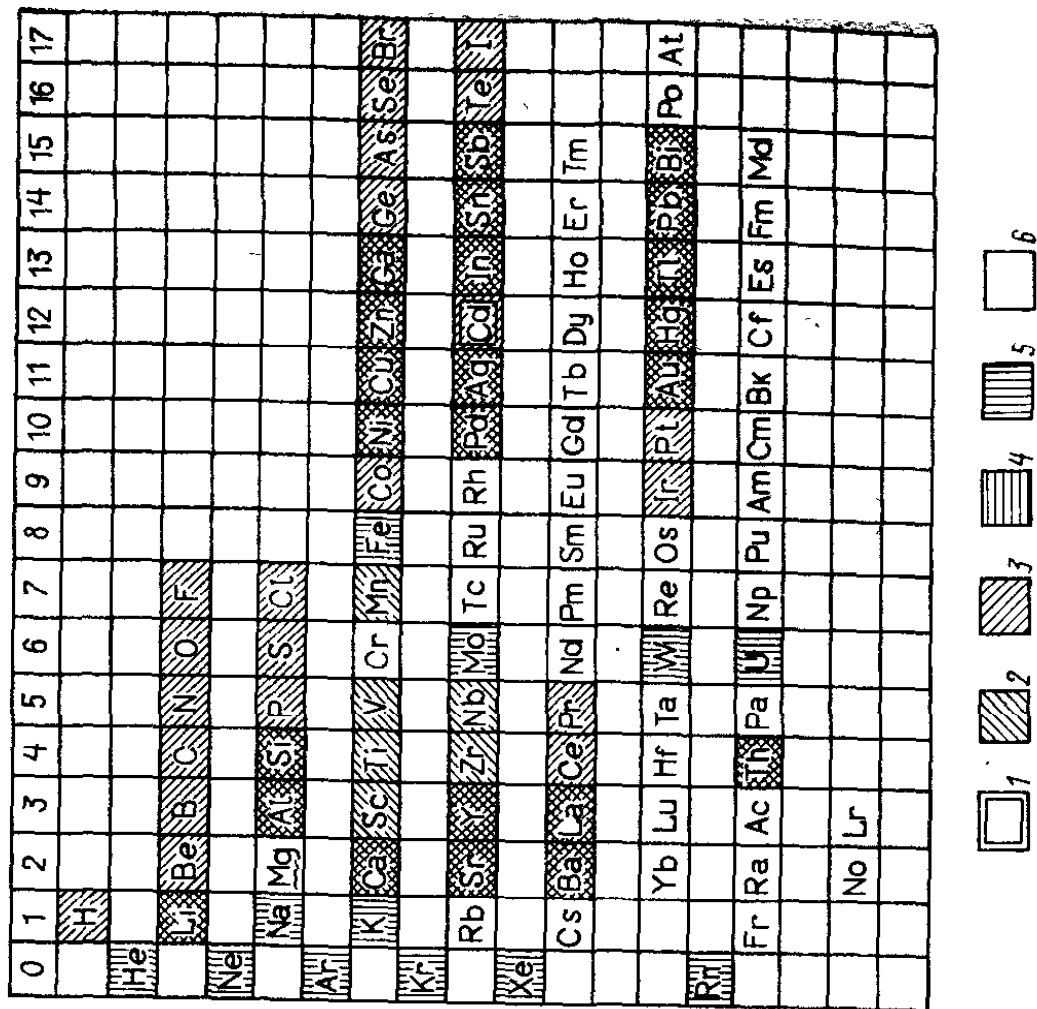


Рис. 18. Взаимодействие магния с различными элементами

ке в качестве технологических материалов большого разнообразия неметаллических материалов (флюсы, защитные среды, связующие припоев — паст и т. д.), которые вступают во взаимодействия между собой и с металлами.

Расположение атомов в кристалле твердого тела представляют в виде пространственных схем или элементарных кристаллических ячеек, под которыми понимается наименьший комплекс атомов, позволяющий при своем многократном повторении воспроизвести пространственную кристаллическую решетку. Простейшим типом решетки является куб. Повышенной плотности атомов соответствуют более плотные упаковки: объемноцентрированный куб, гранецентрированный куб, гексагональная плотноупакованная решетка.

Размеры кристаллической решетки характеризуются параметрами или постоянными решетки. Кубическую решетку определяет один параметр — длина ребра куба. Например, параметр решетки хрома (объемноцентрированный куб) $2,9 \text{ \AA}$; алюминия (гранецентрированный куб) $4,04 \text{ \AA}$. Размеры гексагональной плотноупакованной решетки характеризуются постоянным соотношением $\frac{c}{a} = 1,633$. При иных соотношениях параметров получается неплотноупакованная гексагональная решетка. В тетрагональной решетке сторона $c > a$. В зависимости от расположения атомов тетрагональная решетка может быть простой, объемноцентрированной и гранецентрированной.

Число атомов, находящихся на наиболее близком равном расстоянии от данного атома, называется координационным числом решетки. Так, в простой кубической решетке атом имеет шесть равноотстоящих соседей и, таким образом, координационное число равно 6. Центральный атом в объемноцентрированной кубической решетке имеет восемь равноотстоящих соседей и координационное число равно восьми.

В реальных условиях кристаллы в поликристаллических агрегатах имеют неправильную форму и получили название кристаллитов или зерен. Геометрическая правильность кристаллической решетки в них нарушает-

ся в результате многих причин и, в частности, из-за отсутствия атомов в отдельных узлах.

Зерно металла состоит из блоков, имеющих размер $1 \cdot 10^{-4} \text{Å}$ (1 мкм), повернутых один относительно другого на $10\text{--}20^\circ$ и представляющих собой как бы мозаичную структуру. Дробление мозаичной структуры зерна при различных видах обработки приводит к изменению свойств металла.

4. ПАЯЕМЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРИПОИ

В паяных конструкциях применяются самые различные материалы: стали, чугуны, никелевые сплавы (жаропрочные, жаростойкие, кислотостойкие), медь и ее сплавы, а также легкие сплавы на основе титана, алюминия, магния, бериллия. Ограниченное применение имеют сплавы на основе тугоплавких металлов: хрома, ниобия, молибдена, тантала и вольфрама.

Современные методы пайки конструкционных материалов, имеющих различные физико-химические свойства, обеспечивают сохранение или незначительное изменение их исходных свойств.

Конструкционные материалы нагреваются в процессе пайки до температуры ниже точки плавления. Предельно допустимую температуру нагрева при пайке можно вычислить по формуле

$$T_{\text{п}} = kt_{\text{с}}, \quad (3)$$

где $T_{\text{п}}$ — температура пайки, $^\circ\text{C}$;
 $t_{\text{с}}$ — температура начала плавления, т. е. точка солидуса конструкционного материала;
 k — коэффициент пропорциональности, значение которого рекомендуется выбирать в пределах $0,85\text{--}0,95$.

Значения температур плавления некоторых конструкционных материалов, наиболее широко применяемых в паяных изделиях, приведены в табл. 1. [18].

Наибольшее применение в качестве основного металла паяных изделий нашли стали различного состава. В углеродистых сталях, широко применяемых в производ-

Таблица 1

Температуры плавления паяемых конструкционных материалов

Материал	Марка	Температура плавления (солидус), °С	Температура плавления (ликвидус), °С
Углеродистая деформируемая сталь	08кп	1485	1525
Хромомарганцевокремнистая сталь	30ХГСА	1485	1515
Хромоникелевая сталь	40ХНМА	1485	1490
Нержавеющая хромоникелевая сталь	12Х18Н9Т (Х18Н9Т)	1400	1500
Жаропрочный никельхромовый сплав	ХН77ТЮ (ЭИ437А)	1400	1430
Жаростойкий никельхромовый сплав	ХН78Т (ЭИ435)	1380	1440
Жаростойкий и кислотостойкий чугун	—	1135	1325
Медь	МО, М1	1083	1083
Латунь	Л63	900	920
Бронза	БрОФ6,5—0,25	890	1040
Титановый сплав	BT2	1680	1710
Алюминиевомарганцевый сплав	АМц	600	655
Алюминиевомагниевого сплав .	АМг6	565	655
Дуралюмин	Д16	550	650
Силумин	АЛ5	577	627
Магниевого деформируемого сплав	МА5	482	602
Магниевого литейного сплав .	МЛ5	445	602
Цинковый сплав	ЦМ1	419	422
Бериллий (чистый)	—	1315	1315
Хром (чистый)	—	1900	1900
Ниобиевого сплав	ВН2	2430	2460
Молибденового сплав	ВМ1	2600	2620
Тантал (чистый)	—	2996	2996
Вольфрам (чистый)	—	3410	3410

Аллотропические формы железа

Форма	Температура существования формы (при медленном нагревании), °С	Кристаллическая решетка и параметр решетки, Å	Свойства
α	До 768	Центрированный куб, $2,86 \div 2,895$	Магнитно. Растворяет углерода при 0°C до $0,006\%$, при 723°C до $0,02\%$
β (немагнитное α)	768—910	Центрированный куб, $a = 2,90$	Немагнитно. Растворяет углерода до $0,02\%$
γ	910—1400	Куб с центрированными гранями, $a = 3,65 \div 3,678$	Немагнитно. Растворяет углерода до $2,0\%$
δ	1400—1539	Центрированный куб, $a = 2,925 \div 2,93$	Немагнитно. Растворяет углерода до $0,08\%$

Примечание. Модификации α и β имеют одинаковую решетку, поэтому их обычно объединяют в одну форму α .

стве паяных изделий, при нагреве под пайку железо претерпевает аллотропические превращения (табл. 2).

Структуры и структурные составляющие железоуглеродистых сплавов, согласно диаграмме состояния железо — углерод, приведены в табл. 3.

В качестве припоев для пайки применяются как однородные металлы, так и сплавы различного состава. Припой должны отвечать следующим требованиям:

1. Иметь температуру плавления ниже температуры плавления паемых металлов.

2. При температуре пайки хорошо смачивать основной металл и заполнять зазоры.

3. Обеспечивать получение прочных и коррозионно-стойких паяных соединений.

4. Иметь близкий с паемым металлом коэффициент термического расширения.

Структурные составляющие и структуры железоуглеродистых сплавов по диаграмме состояния железо — углерод

Структурная составляющая или структура	Состав, строение, свойства
Феррит	Твердый раствор углерода (и других элементов) в α -железе при содержании до 0,02% С; $HV = 80 \div 130$ кгс/мм ²
Цементит	Первичный, вторичный, третичный, эвтектический, эвтектоидный. Химическое соединение железа и углерода Fe_3C (6,67% С); $HV > 800$ кгс/мм ² . Кристаллическая решетка сложная ромбоэдрическая
Перлит	Эвтектоидная микросмесь феррита и цементита при содержании 0,8% С; $HV = 160 \div 260$ кгс/мм ² (мелкозернистый перлит имеет твердость около 160 кгс/мм ² , а крупнопластинчатый — около 260 кгс/мм ²), в зависимости от формы структурных составляющих бывает пластинчатым или зернистым
Аустенит	Твердый раствор углерода (и других элементов) в γ -железе с содержанием до 2,0% С. Аустенит при отсутствии в нем легирующих элементов имеет твердость $HV \approx 200$ кгс/мм ²
δ -раствор	Твердый раствор углерода (и других элементов) в δ -железе при содержании до 0,08% С
Ледебурит	Эвтектическая микросмесь перлита, вторичного цементита и эвтектического цементита при содержании 4,3% С (в пределах температур до 723° С). Твердость $HV \approx 600$ кгс/мм ² . В интервале температур 723—1130° С ледебурит представляет собой эвтектическую микросмесь аустенита, вторичного цементита и цементита эвтектического

5. По возможности не содержать дефицитных компонентов.

6. Иметь общедоступную технологию производства и применения.

В настоящее время в технике применяют самые разнообразные металлы в чистом виде и сплавы на их основе, которые могут подвергаться пайке. Однако наибольшее распространение получили сплавы на основе железа, меди, никеля и алюминия, для которых и разработано большинство известных припоев. Другие металлы в паяных конструкциях встречаются значительно реже, и пайка их во всех отношениях менее исследована.

Припой на основе меди

В качестве припоев широко применяют медь в чистом виде и сплавы меди с цинком, марганцем, фосфором и другими элементами.

Медь в чистом виде в расплавленном состоянии отличается высокой жидкотекучестью, хорошо смачивает поверхность сталей, твердых сплавов, никеля и никелевых сплавов; затекает в тончайшие капиллярные зазоры и дает прочные и пластичные паяные соединения.

Из припоев на основе меди наибольшее распространение получили сплавы меди с цинком.

Медноцинковые припои представляют собой двойные сплавы меди и цинка в различных соотношениях. Диаграмма состояния сплавов системы медь — цинк приведена на рис. 19. Наибольший интерес представляют сплавы, содержащие менее 39% Zn и имеющие однофазную структуру α -твердого раствора. С увеличением содержания цинка пластичность припоев снижается, вызывая охрупчивание паяных соединений.

Наряду с хорошими технологическими свойствами медноцинковые сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью. Припои, имеющие структуру α -твердого раствора, сохраняют достаточную прочность даже в условиях глубокого холода. Недостатком этих припоев является испарение цинка при пайке, что ухудшает условия работы с ними и приводит к повышению температуры плавления сплава.

Припои на основе сплавов меди с марганцем обладают сравнительно низкой температурой плав-

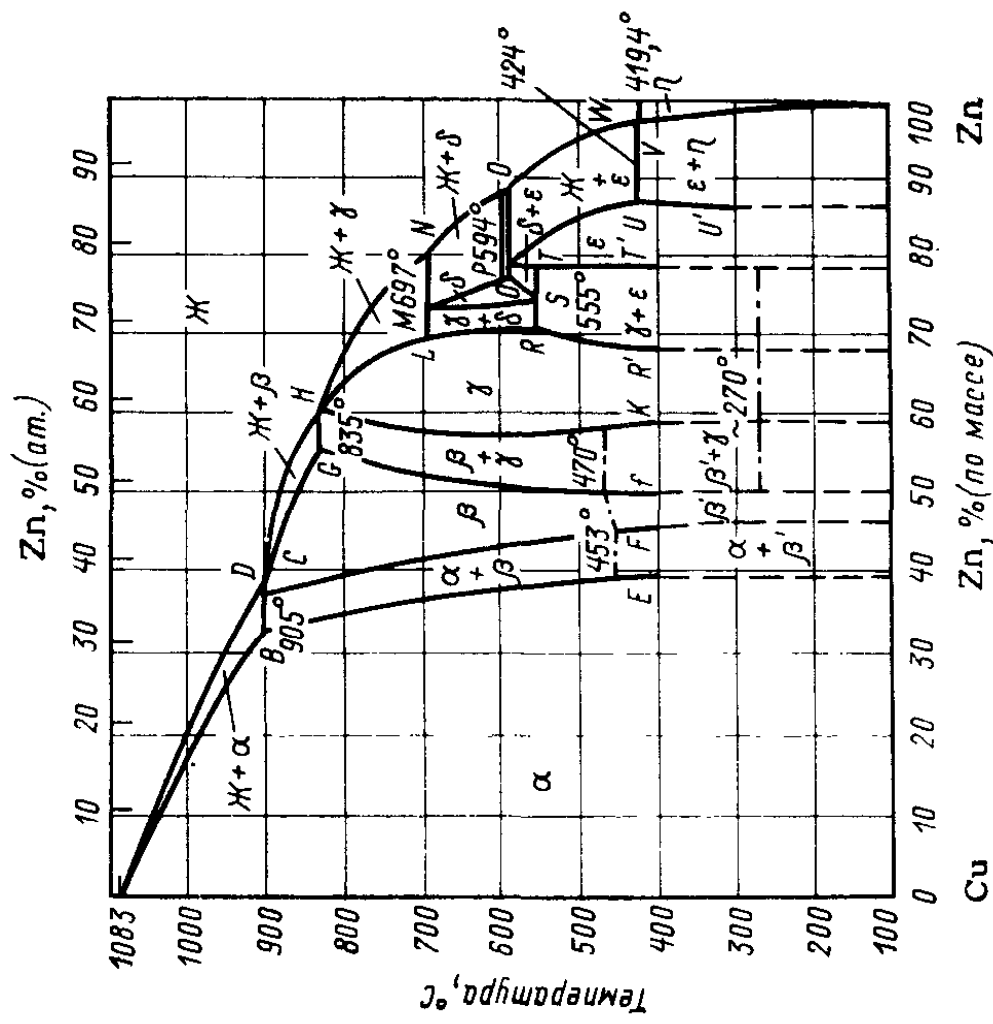


Рис. 19. Диаграмма состояния системы медь—цинк

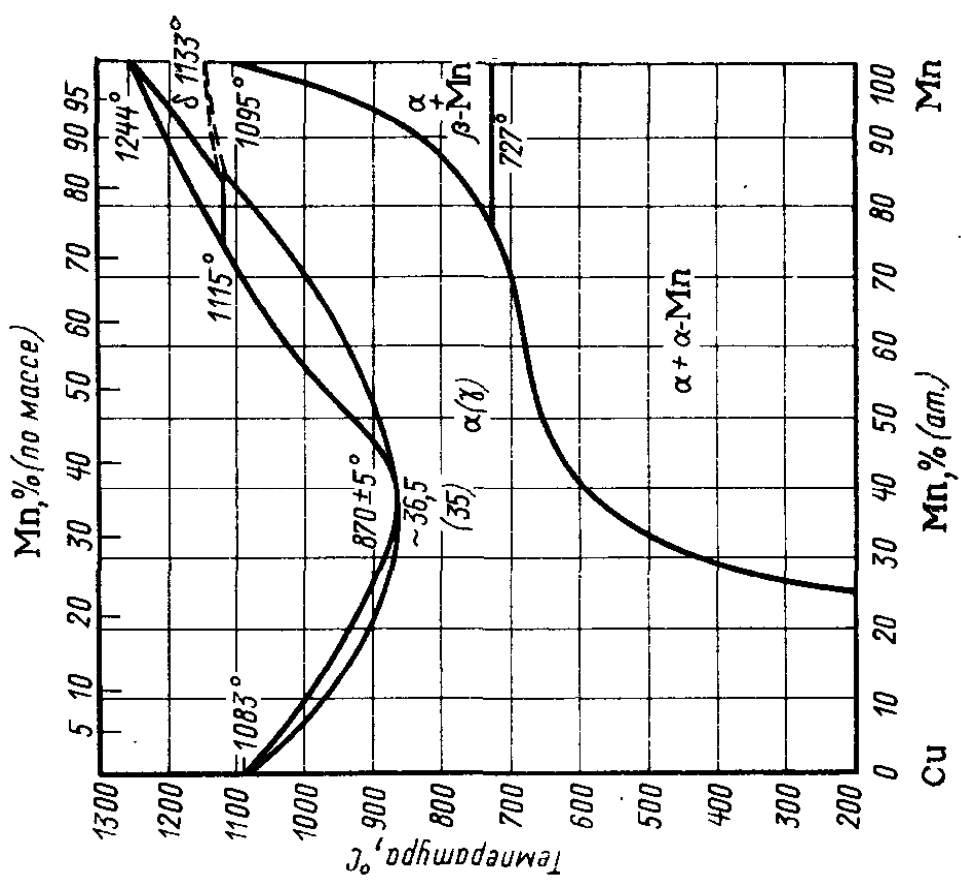


Рис. 20. Диаграмма состояния системы медь—марганец

ления, достаточно высокой прочностью и пластичностью. Припой этой системы не получили распространения, но они весьма перспективны, так как паянные ими соединения имеют более высокую по сравнению с соединениями, паянными медноцинковыми припоями, прочность при

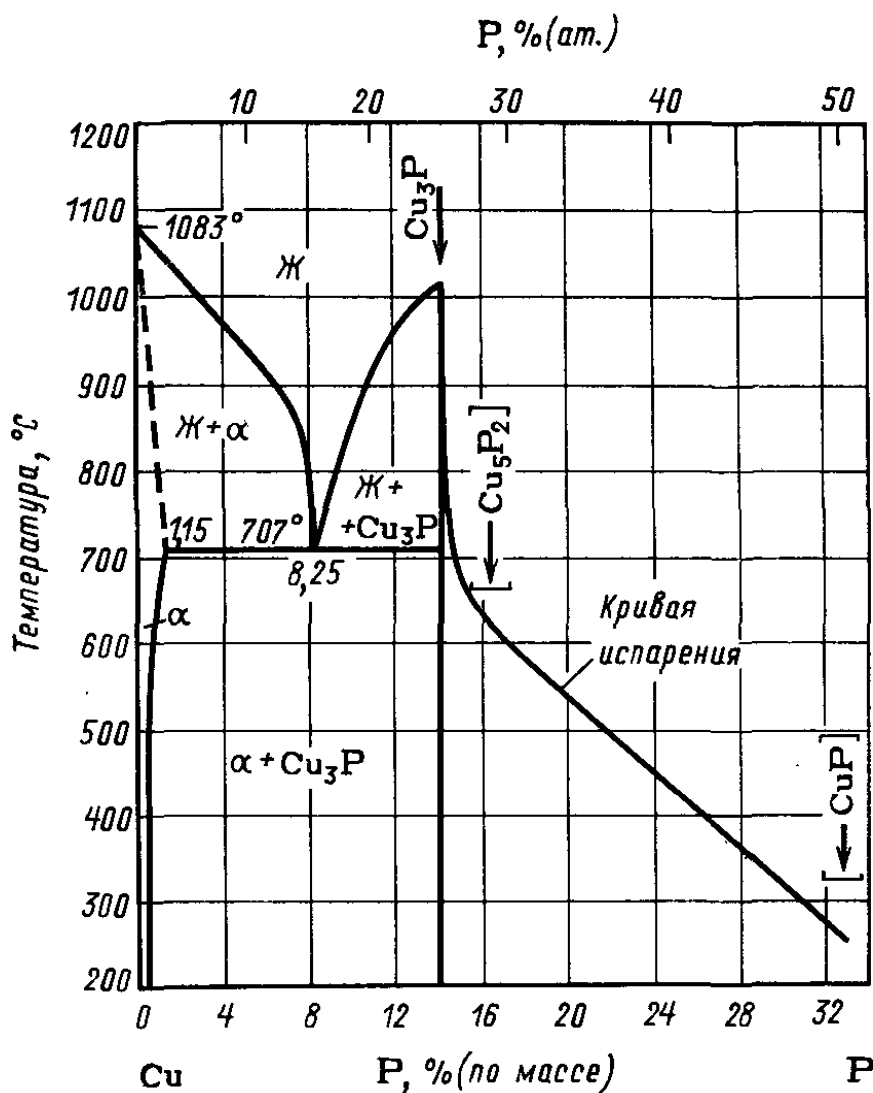


Рис. 21. Диаграмма состояния системы медь — фосфор

температуре 500—600° С. Диаграмма состояния сплавов системы медь — марганец приведена на рис. 20.

Меднофосфористые припои. Наряду с медноцинковыми и медномарганцевыми припоями применяют припой на основе сплавов меди с фосфором. Диаграмма состояния системы сплавов медь — фосфор приведена на рис. 21. Наиболее низкой температурой плавления обладает эвтектический сплав меди с 8,4% Р, однако, несмотря на легкоплавкость, его применяют редко ввиду высокой хрупкости и низкой прочности. В качестве меднофосфористых припоев чаще применяют доэвтектические

сплавы, содержащие 5—7% Р. При пайке ими сталей в результате взаимодействия железа с содержащейся в припое фосфористой медью образуется фосфористое железо Fe_3P , которое отлагается по границе с основным металлом в виде отдельного хрупкого слоя. Для предотвращения охрупчивания таких соединений сталь иногда предварительно покрывают медью.

Серебряные припои

Серебряные припои благодаря сравнительно низкой температуре плавления, хорошей жидкотекучести, высокой прочности и пластичности получили большое распро-

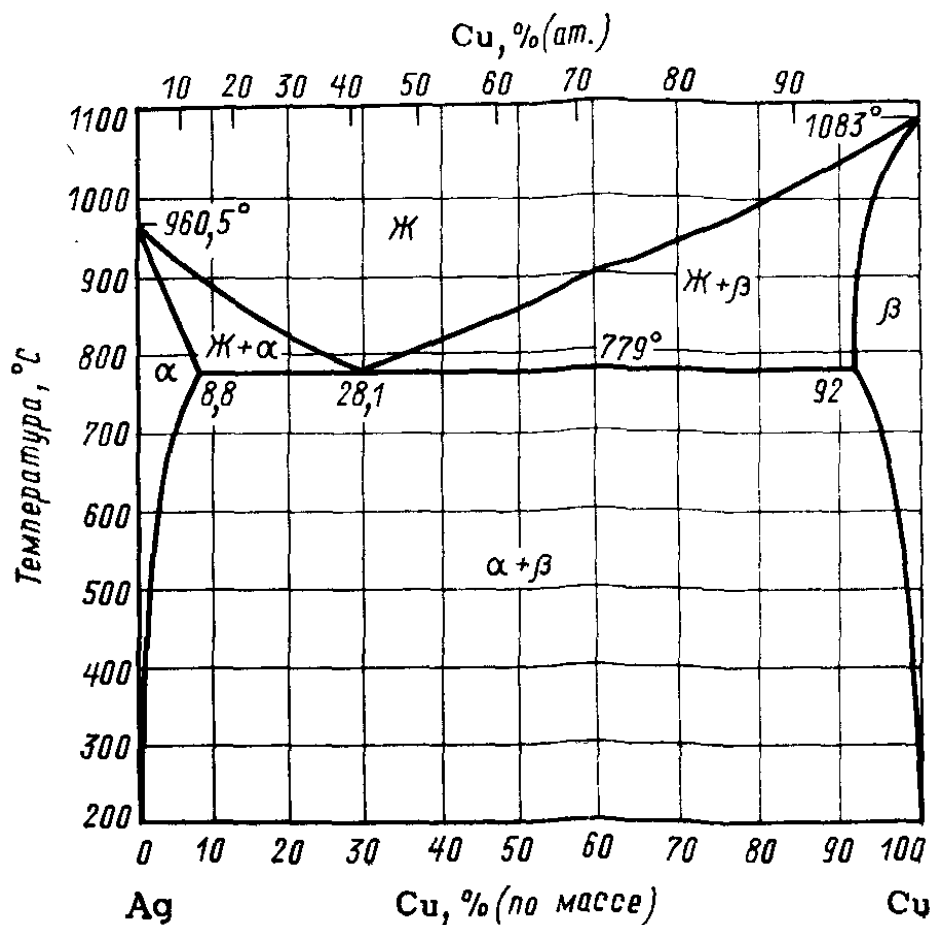


Рис. 22. Диаграмма состояния системы серебро — медь

странение. Предел прочности их 30—50 кгс/мм² при относительном удлинении 15—35%. Применение их ограничивается лишь дефицитностью серебра. В качестве серебряных припоев чаще всего употребляют сплавы серебра с медью, цинком и кадмием. С целью снижения температуры плавления, повышения прочности, экономии серебра, а также улучшения технологических

свойств серебряных припоев в них иногда вводят небольшие добавки фосфора и олова.

Серебряные припои применяют главным образом для пайки меди и ее сплавов. Для пайки сталей серебряные припои применяют в тех случаях, когда нельзя использовать другие припои из-за их высокой температуры плавления. Серебряные припои с успехом можно применять для пайки никеля и его сплавов, а также для соединения этих металлов между собой.

Серебряномедные припои обладают низким омическим сопротивлением, поэтому их применяют для пайки соединений с высокой электропроводностью. Диаграмма состояния сплавов системы серебро — медь приведена на рис. 22. При содержании 28,1% Cu эти металлы образуют эвтектику с температурой плавления 779° С.

Припои системы серебро — медь — цинк также имеют значительное распространение. Большинство стандартных серебряных припоев системы серебро — медь — цинк обладает достаточно высокой прочностью и пластичностью. Эти припои применяют для пайки ответственных изделий из сталей, меди и медных сплавов.

Припои для пайки алюминия и его сплавов

Припои для пайки алюминия и его сплавов обычно разделяют на три группы: на основе алюминия, на основе цинка и на основе олова. В состав припоев на алюминиевой основе входят кремний, медь, цинк и другие металлы.

Припои на основе системы алюминий — цинк при пайке алюминиевых сплавов обеспечивают получение соединений с удовлетворительными прочностными и коррозионными характеристиками, однако они заметно уступают соединениям, паянным припоями на основе систем алюминий — кремний и алюминий — медь — кремний. В качестве алюминиевоцинковых припоев некоторое распространение получили сплавы на основе тройной эвтектики цинк — алюминий — медь. Однако, несмотря на высокие механические и технологические свойства, их практически не применяют из-за отсутствия соответствующих флюсов. Припои на основе олова для пайки алюминия и его сплавов применяются редко из-за низкой коррозионной стойкости паянных ими соединений.

Припой для пайки магниевых сплавов

Припой на магниевой основе применяют только для пайки магниевых сплавов; при пайке ими других металлов получаются хрупкие соединения, обладающие низкой коррозионной стойкостью. В качестве магниевых припоев применяют сплавы магния с алюминием, цинком и кадмием. Магний с алюминием при содержании 32,3% Al образует эвтектику с температурой плавления 437°С. Согласно экспериментальным данным, в магниевых припоях алюминия должно содержаться не выше 25—27%, так как при дальнейшем увеличении его содержания припой сильно охрупчивается. Целесообразно вводить в эти припои не свыше 1—1,5% цинка, так как при большем его содержании увеличивается интервал кристаллизации сплава и склонность паяных соединений к трещинообразованию. Для снижения температуры плавления магниевых припоев в них вводят кадмий.

Оловянносвинцовые припои

Для низкотемпературной пайки сталей, меди, никеля и медных сплавов наиболее широко применяют припой системы олово — свинец, обладающие достаточной проч-

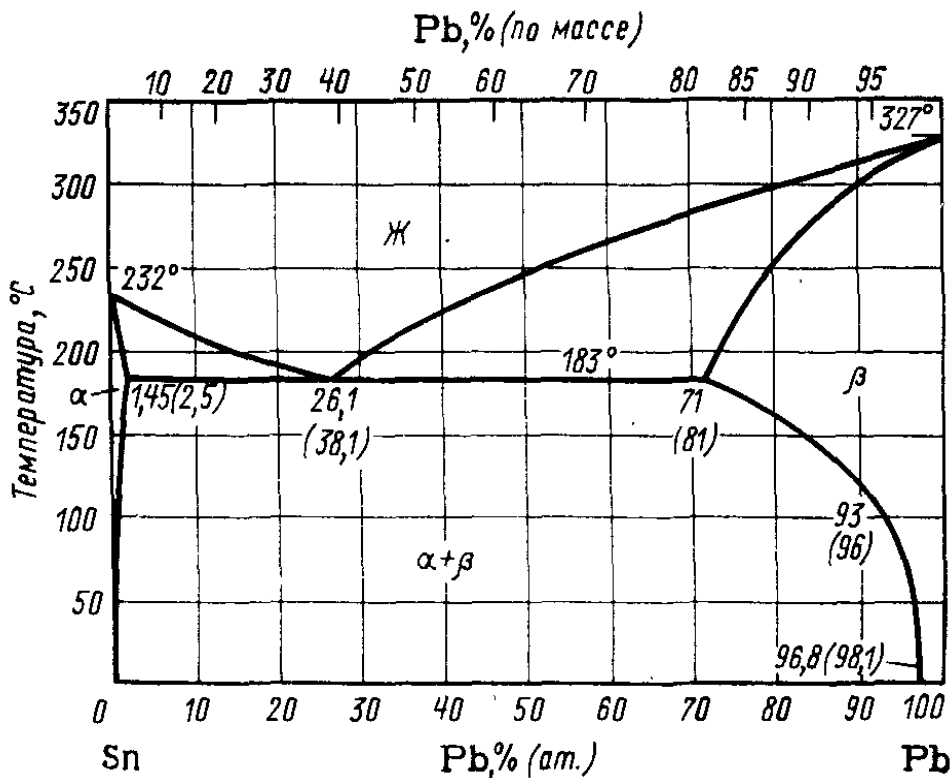


Рис. 23. Диаграмма состояния системы олово — свинец

ностью, коррозионной стойкостью и высокими технологическими свойствами. Они пластичны, хорошо сопротивляются знакопеременным нагрузкам и обладают хорошей смачивающей способностью по отношению ко многим металлам и сплавам. Диаграмма состояния системы олово — свинец приведена на рис. 23.

Свинцовые припои

Ввиду дефицитности олова его стремятся заменить в припоях другими металлами. Разработаны низкооловянистые и безоловянистые припои главным образом на основе свинца. Свинец в чистом виде в качестве припоя оказался непригодным, так как очень плохо смачивает металлы. Сплавы свинца с серебром, кадмием, цинком получили некоторое распространение. Добавка к свинцу серебра, снижая температуру плавления припоев, увеличивает их прочность и смачивающую способность.

Добавка олова в свинцовосеребряные припои улучшает их смачиваемость и растекаемость, а также повышает технологичность пайки.

Кадмиевые припои

В качестве кадмиевых припоев применяют сплавы кадмия с оловом, цинком, серебром. Основным достоинством кадмиевых припоев является более высокая по сравнению с оловянносвинцовыми припоями прочность и пластичность. Кадмиевые припои обладают повышенной температурой плавления, поэтому их можно применять для пайки деталей, работающих в условиях нагрева до 200—250° С. Однако технологические свойства кадмиевых припоев низкие, пайка ими затруднена. Кадмиевые припои применяют для пайки меди, медных сплавов, омедненной стали и алюминия.

Индиевые припои

В качестве низкотемпературных припоев применяют сплавы индия с оловом, цинком, кадмием и другими металлами. Индий наряду с низкой температурой плавления (156,4° С) обладает хорошей смачивающей способностью по отношению к металлам, стеклу, керамике,

полупроводникам. При добавлении 1—2% In, например, к стандартному свинцовосеребряному припою ПСр2,5 резко улучшается смачиваемость. Кроме того, оловянно-свинцовые припои, содержащие свыше 25% In, обладают хорошей коррозионной стойкостью в щелочах, поэтому индиевые припои, несмотря на дефицитность индия, применяют во многих областях техники, особенно при соединении металлов с неметаллическими материалами. Припой системы индий — кадмий эвтектического состава широко применяют при пайке германиевых элементов и полупроводников.

Висмутовые припои

Сплавы на основе висмута, несмотря на их низкие температуры плавления, распространения в качестве припоев не получили, так как они плохо смачивают поверхность большинства металлов, хрупки и имеют низкую прочность. Кроме того, висмут является дефицитным металлом. Особенностью припоев на основе висмута наряду с легкоплавкостью является увеличение объема при кристаллизации. Висмутовые припои применяют для пайки плавких предохранителей.

Галлиевые припой-пасты

Галлий имеет температуру плавления $29,8^{\circ}\text{C}$, поэтому галлиевые припой-пасты могут быть использованы для соединения металлов и металлов с неметаллами при незначительном нагреве. Припой-пасты на основе галлия и его сплавов при температуре $20—30^{\circ}\text{C}$ представляют пастообразную смесь галлиевого сплава с порошками металлов, являющимися наполнителями. В качестве наполнителя обычно используют порошки основного металла. Такая паста некоторое время при комнатной температуре сохраняется в твердо-жидком состоянии, а затем затвердевает подобно амальгамам, образуя сплав, температура плавления которого значительно выше температуры галлия.

Особенностью галлия и припоев-паст на его основе является увеличение объема при кристаллизации, поэтому для получения более прочных и плотных швов при пайке рекомендуется применять давление.

Недостатком галлиевых припоев-паст является нестабильная и малая прочность паяных соединений, обычно не превышающая 2—5 кгс/мм².

5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ПАЙКИ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

Процесс формирования паяного соединения весьма сложен. На ход его оказывают влияние различные факторы, вызывающие изменение свойств паяных соединений. Основными из них являются: зазор, флюсующая среда, способ нагрева, режим пайки, давление, вибрация, воздействие электрических и магнитных полей и др.

Величина зазора

Зазоры, применяемые при пайке, лежат, как правило, в пределах от сотых до десятых долей миллиметра и зависят в первую очередь от пары припой — основной металл, а также от применяемой флюсующей среды и способа пайки. Так, при пайке железа и углеродистой стали медью в газовой атмосфере рекомендуются малые зазоры порядка 0,1 мм, так как в этом случае стойкость окисной пленки на основном металле и припое невелика, жидкотекучесть меди высокая и практически не меняется в процессе пайки. Иная картина наблюдается при пайке алюминия и его сплавов припоями на основе алюминия. В этом случае зазор должен быть не менее 0,2—0,3 мм, так как окисная пленка на основном металле химически стойкая, для ее удаления требуется применять активные флюсы. Кроме того, в процессе пайки идет заметное растворение основного металла в жидком припое, что сильно меняет его жидкотекучесть. В отдельных случаях величина зазора может достигать 1 мм, например при пайке крупногабаритных конструкций из малоуглеродистой стали припоями на основе системы железо — марганец [19].

Такое значительное различие в зазорах не может не сказываться на формировании паяных соединений. Так, в ряде работ [20, 21, 22] показано, что величина зазора под пайку оказывает влияние на структуру и состав металла шва.

В работах [3, 4] установлена возможность аномально высокого в сравнении с равновесным содержания компо-

нентов основного металла при малой величине зазора (до 0,03—0,05 мм). Это объясняется увеличенным растворением основного металла в жидком припое под действием избыточной поверхностной энергии, повышенного капиллярного давления, влияния микрорельефа поверхности основного металла, контактирующего с расплавом припоя. Особенно показательно влияние зазора на формирование структуры и распределение компонентов шва при взаимодействии однокомпонентных основного металла и припоя. Эта неоднородность в структуре и распределении компонентов резко влияет на прочностные характеристики паяного соединения. При больших зазорах при пайке обычными припоями из-за вытеснения более легкоплавкой и менее прочной части сплава в центральную зону шва происходит охрупчивание соединения и снижается предел прочности, особенно при испытаниях на отрыв [21, 23].

Флюсующая среда

Как известно, флюсование в общем случае осуществляется с помощью специальных химических веществ (флюсов), газовых сред, в результате нагрева в вакууме или нейтральной среде, а также физико-механическими способами (ультразвук, трение). Каждый из указанных способов разрушения и удаления окисной пленки с поверхности основного металла и припоя оказывает специфическое воздействие на процесс формирования паяного шва.

Флюсы при высокотемпературной пайке в расплавленном состоянии значительно снижают величину поверхностного натяжения расплавленного припоя и тем самым существенно облегчают процессы смачивания и капиллярного течения. Это не может не накладывать отпечатка на структуру и свойства паяных соединений. С другой стороны, применение флюсов нередко приводит к тому, что флюсовые остатки и продукты взаимодействия их с окисными пленками образуют в шве шлаковые включения, что может привести к потере прочности, коррозионной стойкости соединения и к нарушению плотности металла шва. Этого можно избежать, если при пайке использовать газовые среды и вакуум, но вместе с тем требуются более высокие температуры нагрева. Кроме

того, активные составляющие газовых сред (водород, окись углерода и др.) могут вступать во взаимодействие с паяемым металлом и припоем, образуя нежелательные продукты реакции (гидриды, нитриды, карбиды, газообразный водород). При пайке в вакууме, как правило, наблюдается дегазация металла шва и, как следствие, более высокая его плотность. Вместе с тем в вакууме возможно заметное испарение летучих компонентов припоя, таких как марганец, цинк, кадмий и др., что может привести к пористости и изменению начального состава металла шва.

Использование ультразвука или абразивного воздействия на окислы при пайке может приводить к тому, что в металле шва появятся включения окисной пленки или частиц абразива.

Из сказанного следует, что при выборе средств удаления окислов при пайке необходимо обращать внимание на указанные моменты и учитывать нежелательное воздействие их на формирование паяного шва.

Способ нагрева

Пайка осуществляется с применением самых различных способов нагрева: газовыми горелками, в печах, соляных ваннах, токами высокой частоты и др. Влияние

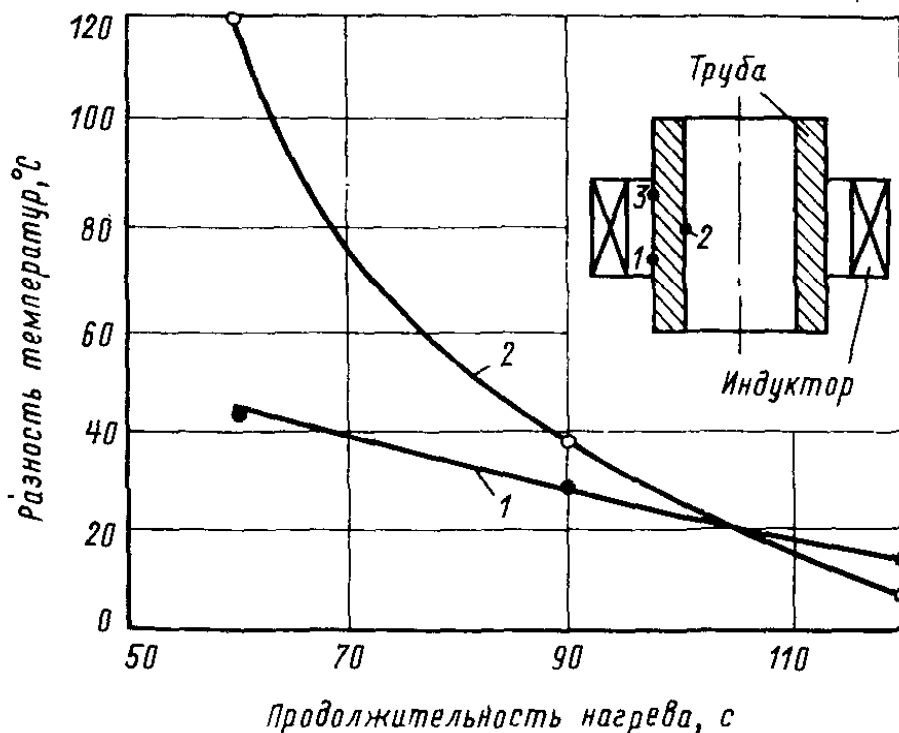


Рис. 24. Распределение температур при индукционной пайке труб встык (по В. А. Кузнецову):
1 — по толщине трубы; 2 — по длине трубы

способа нагрева в значительной степени зависит от конструктивных особенностей оборудования, характера флюсующей среды, применяемых средств механизации. Все это влияет на структуру и свойства паяных соединений. Так, при нагреве горелками газовое пламя вступает во взаимодействие с основным металлом и расплавом припоя. При менее интенсивном печном нагреве требуются более эффективные флюсующие средства с тем, чтобы удалить окисные пленки с основного металла и припоя. Индукционный нагрев, связанный с воздействием переменного магнитного поля, способствует лучшему формированию шва.

Способ нагрева в значительной мере определяет равномерность распределения тепла по сечению паяемого изделия. Распределение температур в соединении при пайке стыков труб в зависимости от выдержки и расположения относительно индуктора показано на рис. 24.

Режим пайки

Понятие режим пайки включает в себя скорость нагрева, температуру пайки, давление, время выдержки при температуре пайки и скорость охлаждения паяного соединения.

Скорость нагрева под пайку может лежать в очень широких пределах и определяется такими факторами, как характер источника нагрева, габариты и толщина стенок деталей, материал деталей и др. От скорости нагрева зависит равномерность нагрева, возникновение термических напряжений в зоне паяных соединений, структурные превращения в паяемом металле (рекристаллизация при пайке тугоплавких металлов) и др.

Различают минимальную, максимальную и рабочую температуры пайки. Рабочая температура пайки — это оптимальная температура, при которой образуется надежное паяное соединение. Она лежит в интервале между минимальной и максимальной температурами пайки.

Правильный выбор рабочей температуры пайки имеет большое значение для формирования паяного шва и получения качественных паяных соединений. На выбор температурного интервала пайки в свою очередь оказывает влияние целый ряд факторов: температура плавления припоя, характер его взаимодействия с основным

металлом, способ внесения припоя в зазор, применяемая флюсующая среда и др. Обычно рабочая температура пайки лежит выше температуры ликвидуса припоя, но в некоторых случаях она может быть равна и даже ниже температуры ликвидуса припоя (интервал твердо-жидкого состояния). Повышение температуры пайки наряду с ускорением диффузионных процессов и усилением раство-

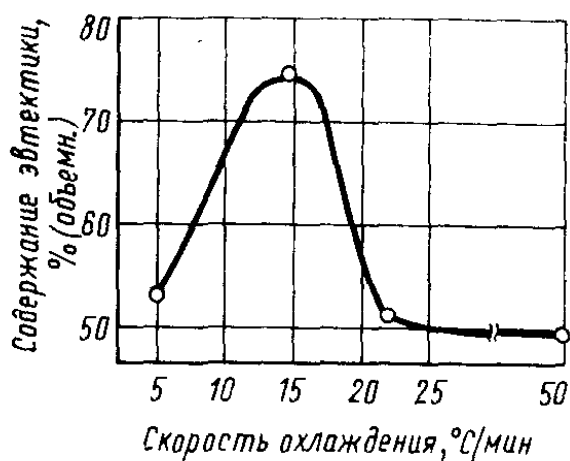


Рис. 25. Содержание эвтектической составляющей в зависимости от скорости охлаждения при пайке магния серебром

ворения основного металла в жидком припое может вызвать разупрочнение основного металла, заметную эрозию его, окисление, испарение отдельных компонентов припоя и т. д. Выдержка при диффузионной пайке достигает десятков минут и даже нескольких часов, при пайке с использованием энергии электронного луча или луча оптического кванто-

вого генератора — доли секунды, при печной пайке — десятки минут.

Скорость охлаждения после пайки также оказывает существенное влияние на формирование первичной структуры шва, распределение компонентов, пористость шва, на напряжения и, как следствие, на возникновение горячих и холодных трещин в шве и околошовной зоне. На рис. 25 показано влияние скорости охлаждения на количество эвтектической составляющей в шве при контактно-реактивной пайке магния серебром. Как показывает кривая, наибольшее содержание эвтектики в шве наблюдается при скорости 15 град/мин. Имея подобные зависимости, можно назначать скорости охлаждения, при которых содержание хрупкой составляющей в шве минимально. Варьируя скоростью охлаждения, можно добиться также совмещения цикла пайки с термообработкой паяного соединения.

Влияние термического цикла пайки на процесс формирования соединения особенно наглядно можно продемонстрировать при термоциклировании с целью интенсификации процесса пайки [24].

Влияние давления

Применение давления при пайке способствует получению более плотных швов. Приложение давления к паяемым деталям производится с целью равномерного распределения припоя, удаления неметаллических включений, уменьшения количества жидкой фазы в шве. Давление нередко применяется при контактно-реактивной пайке для выдавливания избытка образующейся жидкости, что приводит, как правило, к повышению прочности и плотности паяных соединений, особенно в случае образования хрупких фаз в паяном шве.

Влияние вибрации

За исключением случаев применения ультразвуковых колебаний с целью удаления окисной пленки с поверхности паяемого металла вибрацию при пайке обычно используют для удаления неметаллических включений и воздействия на процесс кристаллизации металла шва в целях измельчения структуры (особенно в случае образования грубозернистых столбчатых структур или иглообразных выделений). Кроме того, вибрация вызывает более равномерное распределение тугоплавких частиц в шве и способствует активизации растворно-диффузионных процессов.

Влияние электрических и магнитных полей

Этот вопрос в настоящее время изучен мало. Известно, что при воздействии электрического поля происходит заметное перераспределение компонентов в паяном шве вплоть до полного разделения их на отдельные слои, что может привести к заметному повышению температуры распая шва и к изменению прочностных характеристик соединения. Использование магнитных полей может иметь значение при пайке материалов с особыми магнитными свойствами, когда соединение должно обладать комплексом заданных свойств.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ ПАЙКИ

1. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ СПАЕВ

Процесс образования спая условно можно разделить на три стадии:

- 1) удаление окисных пленок и активация поверхности металлов;
- 2) взаимодействие в зоне контакта основной металл — расплав припоя;
- 3) кристаллизация.

Нагрев основного металла и припоя в процессе пайки приводит к понижению энергии активации¹ их атомов и, следовательно, к повышению реакционных свойств. При этом металлы могут претерпевать полиморфные превращения, т. е. переходить из одного кристаллического состояния в другое, а припой — еще и изменение агрегатного состояния. Переход припоя в жидкое состояние связан с повышением концентрации вакансий, достигающей при плавлении, как правило, критического значения. Фазовые переходы первого рода² связаны со значительным поглощением теплоты и сопровождаются обычно увеличением объема. В некоторых случаях при нагреве основного металла и припоя в зависимости от их природы возможны фазовые переходы второго рода², не сопровождающиеся заметным поглощением теплоты и изменением объема.

¹ Энергией активации называется избыточная энергия молекул по сравнению со средним ее значением. Чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре протекает химическая реакция.

² Фазовый переход первого рода связан со скачкообразным изменением внутренней энергии и плотности (испарение, плавление, сублимация, многие переходы кристаллического тела из одной модификации в другую). Фазовые переходы второго рода не связаны со скачкообразным изменением внутренней энергии и плотности, они сопровождаются скачкообразным изменением теплоемкости и термодинамических коэффициентов расширения и сжимаемости (переход в сверхтекучее состояние, переход в точку Кюри и др.).

Припой, как правило, наносят в твердом состоянии, поэтому плавление его, связанное со скачкообразным изменением внутренней энергии и плотности, имеет определяющее значение для формирования паяного соединения. В тех случаях, когда применяются припои с испаряющимися компонентами, процесс плавления и формирования соединения связан с испарением. Скорость испарения расплава, т. е. количество жидкости, переходящее в пар за 1 с, зависит от внешнего давления и скорости удаления газообразной фазы со свободной поверхности расплава:

$$v = \frac{cS}{p_0} (p_n - p), \quad (4)$$

где v — скорость испарения;
 c — постоянная;
 S — площадь свободной поверхности расплава;
 p_n — давление насыщенного пара;
 p — давление паров жидкости над ее свободной поверхностью;
 p_0 — внешнее барометрическое давление.

Внешнее давление оказывает значительное влияние и на температуру плавления. Для двухфазной равновесной однокомпонентной системы давление является функцией температуры.

Эта зависимость описывается уравнением Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{T\Delta V}, \quad (5)$$

где r — удельная теплота фазового перехода из первой фазы во вторую;
 $\Delta V = V_2 - V_1$ — разность удельных объемов фаз.

Согласно этому уравнению, зависимость температуры плавления от давления выражается соотношением

$$\frac{dT_{пл}}{dp} = \frac{T_{пл} (V_{ж} - V_{тв})}{r_{пл}}, \quad (6)$$

где $r_{пл}$ — удельная теплота плавления;
 $V_{ж}$ и $V_{тв}$ — удельные объемы жидкого и твердого тела.

Для большинства веществ $V_{\text{ж}} > V_{\text{тв}}$, и поскольку $r_{\text{пл}} > 0$, то $\frac{dT_{\text{пл}}}{dp} > 0$. Поэтому для них с увеличением внешнего давления температура плавления повышается.

Для некоторых металлов, например таких, как галлий, висмут, находящихся применение в пайке, наоборот, плотность жидкой фазы выше, чем твердой. Для них $V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} < 0$ и $\frac{dT_{\text{пл}}}{dp} < 0$, т. е. температура плавления с увеличением давления понижается.

Удельная теплота плавления, входящая в формулу (6), определяется по формуле

$$r_{\text{пл}} = U_{\text{ж}} - U_{\text{тв}} + p(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}}), \quad (7)$$

где $U_{\text{ж}}$ и $U_{\text{тв}}$ — внутренняя энергия массы вещества в жидкой и твердой фазах;

p — постоянное давление фазового перехода первого рода.

Происходящим при пайке аллотропическим превращениям и плавлению предшествует процесс активации атомов металлов, возникновение флуктуации¹ новой фазы в старой, зарождение и рост новой фазы. При переходе через точку превращения постепенно исчезают флуктуации старой фазы и понижается концентрация активированных атомов в новой фазе. Это свидетельствует о том, что период активированного состояния атомов распространяется на довольно широкий температурный интервал.

Концентрация активированных атомов в основном металле и припое по мере приближения к температуре превращения нарастает по экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (8)$$

где N — количество активированных атомов в единице объема;

N_0 — общее количество атомов в единице объема;

Q — энергия активации, кал/г-атом;

R — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град;

T — абсолютная температура.

¹ Флуктуациями называют временные, случайные отклонения в системе от состояния равновесия.

В фазовых переходах второго рода при переходе через критическую точку также происходит активация атомов металлов. Таким образом, фазовые переходы первого и второго родов способствуют повышению поверхностной энергии границы раздела основной металл — расплав припоя.

На начальной стадии взаимодействия образование общей границы твердого и жидкого металлов при пайке связано со стремлением системы снизить межфазную энергию. При этом первоначально образующиеся связи в зависимости от природы реагирующих веществ могут быть обусловлены физической адсорбцией или хемосорбцией¹ [1—3].

На границе основной металл — расплавленный припой наряду со взаимодействием металлов протекают процессы взаимодействия металлов с газами, продуктами разложения окисных и других пленок, флюсами. Поэтому наличие на поверхности металлов адсорбированных или химически связанных пленок приводит к уменьшению активности взаимодействий между атомами металлов и в итоге к снижению прочности спая. Это обстоятельство, а также то, что при удалении окисных пленок поверхностным атомам твердого и жидкого металлов сообщается дополнительная энергия активации, вынуждают обращать особое внимание на удаление окисных пленок и прослоек, разграничивающих взаимодействующие при пайке твердый и жидкий металлы.

После расплавления припоя и достижения атомами металлов требуемого уровня энергии активации начинается взаимодействие, в процессе которого происходит смачивание поверхности основного металла расплавом припоя. При этом две свободные поверхности заменяются одной границей фаз с более низкой свободной поверхностной энергией системы. На этой стадии образования спая основную роль начинают играть квантовые процессы между частицами атомных размеров.

В ходе взаимодействия атомов основного металла и расплавленного припоя возможна «коллективизация» электронов и образование металлической связи. Химическая связь образуется между атомами, обладающими

¹ Хемосорбция, или активированная адсорбция, характерна тем, что количество тепла, выделяемое при этом процессе, то же, что и при химической реакции.

дополнительной энергией, равной или большей энергии активации. Прочная связь между ними возникает, когда они находятся на расстояниях, при которых возможно перекрытие их волновых функций [4]. Процесс смачивания термодинамически выгоден, так как приводит к уменьшению энергии системы в связи с сокращением свободной поверхности. О химической природе процесса взаимодействия на границе основной металл — расплав припоя свидетельствует выделение теплоты при смачивании [5, 6].

Таким образом, природа смачивания может быть обусловлена как слабым взаимодействием (физическая адсорбция), так и хемосорбцией с образованием химической связи.

На процесс смачивания значительное влияние оказывает температура. С повышением температуры смачиваемость возрастает, что связано с уменьшением свободной энергии на границе расплав припоя — газовая среда. Одновременно при повышении температуры пайки происходит активация процесса взаимодействия в контакте основной металл — расплав припоя.

Если улучшение смачиваемости обусловлено главным образом снижением свободной энергии поверхности расплава, то возможен обратный процесс, когда при снижении температуры площадь смачивания уменьшается.

Процесс смачивания активизируется, если предварительно обработать основной металл в вакууме. Этот эффект объясняется удалением с поверхности основного металла окислов и загрязнений различного характера. По-видимому, превалирующим в этом случае фактором является изменение электронной структуры атомов поверхностного слоя основного металла, что способствует повышению активности взаимодействия с расплавом припоя.

Известны случаи, когда, несмотря на то что с основного металла окисная пленка удалена, смачивание его расплавом припоя не наступает. Так, при пайке армко-железа серебром в среде водорода для растекания припоя необходим перегрев по сравнению с температурой плавления серебра на 140 град, при пайке армко-железа алюминием в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. — на 540 град. Только при таком перегреве припой растекается и сма-

**Температуры плавления и кипения некоторых припоев
и температуры пайки ими армко-железа**

Температура, °С	Припой				
	свинец	таллий	олово	индий	галлий
Плавления припоя	327,3	303	231,9	156,2	29,8
Кипения припоя	1740	1457	2360	2000	2000
Пайки	1000	1120	1000	960	1100

чивает основной металл [8]. Наиболее высокий перегрев требуется при пайке армко-железа в среде водорода (точка росы — 50° С) при применении в качестве припоев свинца, таллия, олова, индия и галлия (табл. 4).

Таким образом, если припой после расплавления при соблюдении требований, необходимых для образования спая, не смачивает поверхность основного металла, то это еще не значит, что между ними невозможно взаимодействие. Чтобы взаимодействие наступило, необходима термическая или другая активация, которая позволила бы разорвать связи, имеющиеся в поверхностных слоях основного металла и припоя, и образовать новые общие между ними связи.

При изменении температуры или других параметров процесса пайки условия взаимодействия в контакте основной металл — припой изменяются, что в свою очередь меняет условия равновесия в зоне реакции. При этом переход атомной системы основной металл — припой в равновесие в соответствии с новыми условиями осуществляется не мгновенно, а за некоторый конечный промежуток времени. Это запаздывание атомной системы характеризуют или временем запаздывания (ретардации) или, если рассматривать обратный переход системы в первоначальное состояние, временем релаксации, под которым понимают промежуток времени, необходимый для ослабления вызванного возмущения до некоторой определенной величины после устранения внешнего воздействия [9].

При пайке очень важно получить соединение с определенными свойствами, поэтому в ходе образования спая необходимо учитывать период релаксации межфазной энергии. Например, для образования рассматриваемого

ниже «бездиффузного» спая следует так вести процесс, чтобы время контактирования основного металла с расплавом припоя было не больше времени релаксации.

Поскольку процесс пайки осуществляется при температуре, превышающей точку плавления припоя, а расплавленный металл характеризуется ближним порядком¹, то атомы жидкости, попадая в сферу действия ионов, находящихся в узлах решеток основного металла, распределяются на его поверхности в определенном порядке. В результате образуется слой, который осуществляет связь твердого металла с расплавом зоны сплавления. Увеличение продолжительности нагрева усиливает подвижность атомов, между которыми легче достигается контакт, а диффузионный обмен между атомами, если при этом не происходит образования хрупких фаз, приводит к упрочнению возникших связей.

Следует отметить, что соединение металлов в твердом состоянии, например при диффузионной сварке, осложняется наличием микрорельефа и связанной с этим трудностью обеспечения контакта по всей площади. Пайка в этом отношении менее зависима от геометрии соединяемых поверхностей, поскольку расплавленный припой создает непрерывный металлический контакт. Кроме того, жидкая прослойка расплавленного припоя вызывает стягивание соединяемых поверхностей со значительным усилием [10, 11]. В свою очередь наличие стягивающего усилия способствует интенсификации процесса смачивания и капиллярного течения припоя в зазоре.

Смачивание расплавленным припоем основного металла сопровождается растворением его в жидкой фазе и диффузией припоя в основной металл. Образование при этом твердого раствора в диффузионной зоне почти всегда сопровождается изменением периода решетки. В системах основной металл — припой, таких как медь — цинк, медь — галлий, медь — германий, серебро — кадмий, серебро — индий, серебро — олово, решетки меди и серебра растягиваются растворенными элементами. В системах серебро — цинк, серебро — галлий, наоборот, решетка оказывается сжатой [12]. Возникновение в связи с этим собственных напряжений в зоне спая может выз-

¹ Ближним порядком называется упорядоченное относительное расположение (или взаимная ориентация в жидких кристаллах) соседних частиц жидкости внутри малых ее объемов.

вать образование трещин в паяных швах, что должно учитываться при выборе припоя.

В зависимости от соотношения физико-химических свойств основного металла и припоя, а также режима и условий пайки переходный слой (спай) между ними может иметь различное строение. Если принять, что взаимодействуют чистые металлы, и в процессе флюсования с основного металла и расплава припоя удалены пленки с неметаллической связью, то в зависимости от свойств основного металла и припоя, а также режима пайки возможны спаи: «бездиффузионный», растворно-диффузионный, контактно-реакционный, диспергированный, спай — сращивание и металло-неметаллический. Схема строения и классификация спаев представлена на рис. 26.

Процесс взаимодействия основного металла и расплавленного припоя может быть зафиксирован на стадии хемосорбции, когда гетерогенной диффузией на межфазной границе можно пренебречь. Такой спай называют бездиффузионным (рис. 26, а). Необходимым условием образования бездиффузионного спаея является сокращение времени контакта твердого и жидкого металлов до значений, меньших периода ретардации диффузионных процессов. Условия образования бездиффузионного спаея:

$$t_{\text{п}} \approx t_{\text{см}}, \tau_{\text{п}} < \tau_{\text{р}},$$

где $t_{\text{п}}$ и $t_{\text{см}}$ — температуры пайки и смачивания припоем паемого металла;

$\tau_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{р}}$ — продолжительность контакта металлов и время ретардации.

Спай, возникающий в условиях протекания растворно-диффузионных процессов в зоне контакта основного металла с расплавом припоя, называется растворно-диффузионным (рис. 26, б). Условия образования растворно-диффузионного спаея:

$$t_{\text{пл.п}} < t_{\text{п}} < t_{\text{пл.о.м}}, \tau_{\text{р}} < \tau_{\text{п}} < \tau_{\text{и.к}},$$

где $t_{\text{пл.п}}$, $t_{\text{пл.о.м}}$ — температура плавления припоя и основного металла;

$\tau_{\text{и.к}}$ — продолжительность изотермической кристаллизации в шве.

Контактно-реакционным спаеом (рис. 26, в) называется прослойка сплава переменного состава, образующая-

яся на границе с основным металлом в результате контактного плавления. Условия образования контактно-реакционного спая:

$$t_{к.п.мин} \leq t_{п} < t_{пл.о.м};$$

$$\tau_p < \tau_{п},$$

где $t_{к.п.мин}$ — температура плавления наиболее легкоплавких в данной системе эвтектики или твердого раствора в системах с минимумом на кривой ликвидуса.

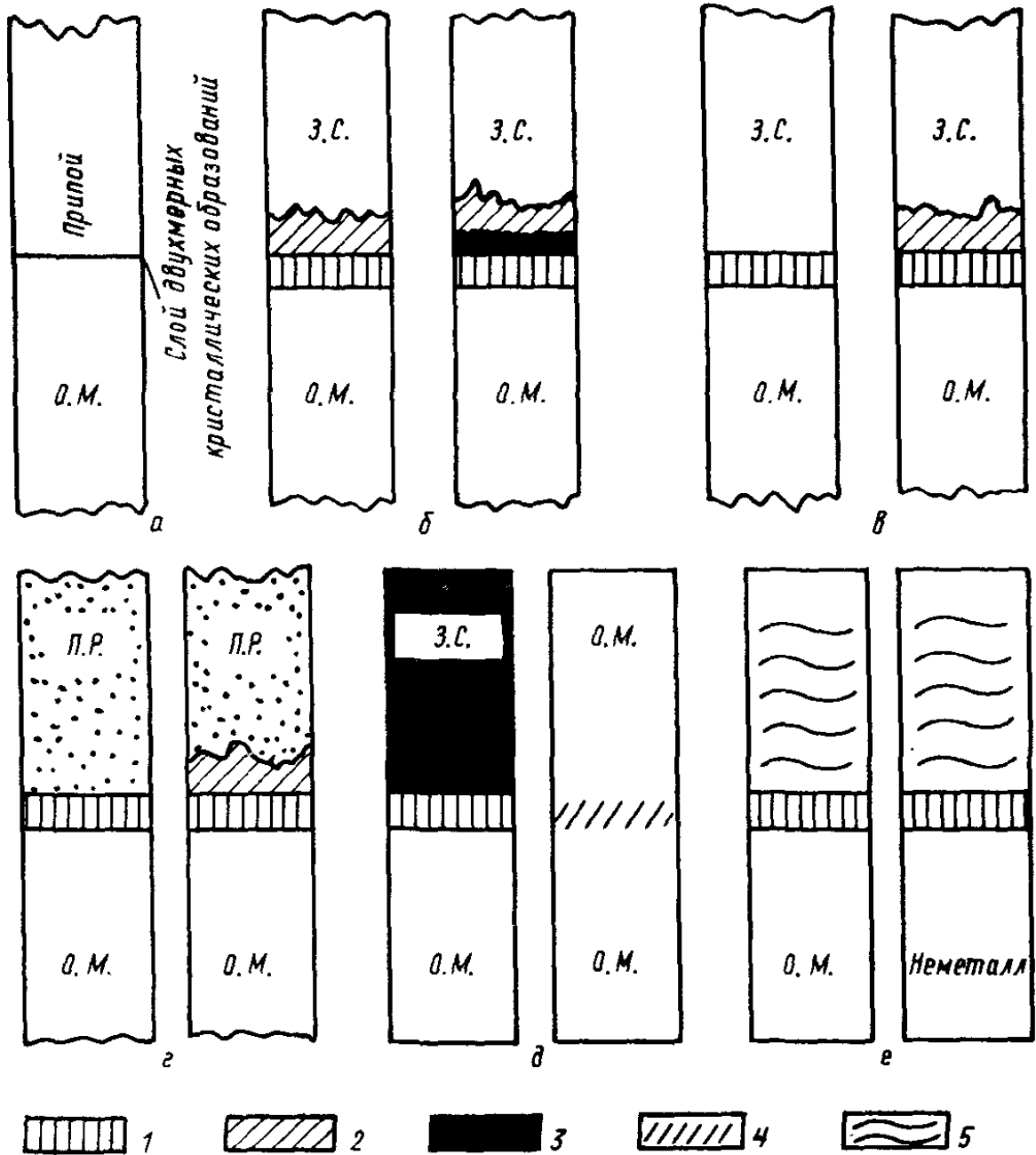


Рис. 26. Схема строения и классификация спаяв:

1 — диффузионная зона; 2 — прикристаллизованный слой; 3 — слой изотермической кристаллизации; 4 — зона сращивания; 5 — переходный слой; О. М. — основной металл; З. С. — зона сплавления; П. Р. — псевдоразтвор основного металла в припое

Спай между неславляющимися и не дающими химических соединений металлами назван диспергированным (рис. 26, з). В результате адсорбционного понижения прочности основного металла под действием расплава припоя происходит его диспергирование на частицы различных размеров. При длительных выдержках зазор может полностью перекрываться дисперсными частицами, в результате чего образуется непрерывная структурная связь в шве.

Условия образования спая:

$$t_{см} \leq t_{п} < t_{пл.о.м}; \quad \tau_p < \tau_{п} < \tau_{нс}.$$

Спай-сращивание (рис. 26, д) — вид спая, получаемый при диффузионной пайке в результате изотермической кристаллизации. Условия образования спая — сращивания:

$$t_{пл.п} < t_{п} < t_{пл.о.м};$$

$$\tau_{п} > \tau_{и.к}.$$

Спай-сращивание при отсутствии специфических для диффузионной пайки зон можно получить путем удаления жидкой фазы из зазора при приложении давления в условиях контактно-реактивной пайки сопротивлением. Этот вид спая дает непрерывную структурную связь в зоне шва.

Металло-неметаллическим спаем (рис. 26, е) называется переходная зона, образующаяся при пайке в процессе взаимодействия неметалла (керамика, графит, алмаз и др.) с металлом (припоем).

Взаимодействие между основным металлом и расплавленным припоем представляет сложный процесс. Большие отклонения от идеальной схемы и сложность определения термодинамических свойств взаимодействующих компонентов затрудняют применение термодинамических закономерностей для расчета условий фазового равновесия. Поэтому процессы взаимодействия твердых и жидких металлов при пайке исследуют обычно экспериментально.

2. СМАЧИВАНИЕ И КАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

Смачивание и капиллярное течение жидкостей по поверхности твердого или жидкого тела обусловлены наличием в них внутренних и поверхностных силовых полей. Проявление этих сил вызывает взаимодействие между молекулами внутри и на поверхности тел.

Величину работы образования новой поверхности жидкости при смачивании и капиллярном течении можно определить из соотношения

$$\Delta A = \sigma \Delta S, \quad (9)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см²;

ΔS — приращение поверхности жидкости.

Характер смачивания и капиллярного течения припоев во многом зависит от величины коэффициента поверхностного натяжения их расплавов, значения межфазного натяжения в контакте расплав флюса — расплав припоя и расплав припоя — основной металл, а также величины поверхностной энергии¹ основного металла, находящегося в твердом состоянии.

Для однокомпонентных систем коэффициент поверхностного натяжения на границе твердое тело — вакуум имеет максимальное значение, на границе жидкость — насыщенный пар — более низкое значение. Коэффициент поверхностного натяжения на границе твердое тело — жидкость имеет наименьшее значение. Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов чистых металлов при температуре плавления приведены в табл. 5.

Растекание жидкостей и смачивание ими поверхности твердого тела сопровождаются увеличением поверхности жидкости и связано с преодолением сил поверхностного натяжения. В этом случае применима формула

¹ Для жидкостей поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности, и коэффициент поверхностного натяжения совпадают не только по размерности, но и по числовому значению, поэтому между поверхностной энергией на единице поверхности и коэффициентом поверхностного натяжения жидкостей не делают различия. Поверхностная же энергия на единицу поверхности и коэффициент поверхностного натяжения твердых тел могут значительно отличаться по величине. Это связано с анизотропией в свойствах кристаллов твердых тел.

Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов чистых металлов

Металл	Коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см ²	Металл	Коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см ²	Металл	Коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см ²
Ag	930	Au	1134	Nd	680
Ba	330	Ce	680	Pb	480
Ca	420	Er	620	Pt	1740
Co	1870	Hf	1460	Re	2500
Cu	1351	La	700	Sb	384
Eu	450	Na	191	Si	860
Gd	650	Pd	1600	Sr	350
Hg	470	Rh	2050	Th	1050
Ir	2400	Sm	620	Tu	620
Li	398	Ti	1390	W	2300
Mn	1750	Y	900	Zn	810
Nb	2150	Al	914	Bi	390
Os	2600	Be	1145	Cs	60
Pr	690	Cd	558	Ga	707
Rb	90	Cr	1590	In	559
Ru	2050	Dy	640	Mg	569
Se	106	Fe	1840	Ni	1810
Sn	554	Ge	600	Ra	450
Tb	650	Ho	650	Sc	800
Tl	490	K	101	Ta	2400
V	1750	La	950	U	1300
Yb	450	Mo	2050	Zr	1400

Лапласа, отражающая первый закон капиллярности:

$$P_1 - P_2 = \sigma_{1,2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (10)$$

Из уравнения следует, что поверхностный слой жидкости, имеющий кривизну, оказывает добавочное давление по сравнению с тем, которое он испытывает при наличии плоской поверхности. Этим добавочным давлением обусловлены главным образом все капиллярные явления.

При растекании капли жидкости по плоской поверхности твердого тела, как уже отмечалось, условия ее равновесия выражаются в виде равновесия векторов сил поверхностного натяжения в точке на границе трех фаз.

Этой границей является периметр смачивания (рис. 27):

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta, \quad (11)$$

где $\sigma_{1,2}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой средой, дин/см;
 $\sigma_{2,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом;
 $\sigma_{1,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения между твердым телом и газовой средой, действующий на каплю по периметру ее основания.

Это уравнение является вторым законом капиллярности (равенство Юнга), из которого следует, что

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}. \quad (12)$$

Косинус угла θ , характеризующий смачивающую способность жидкости, называется коэффициентом смачивания. В том случае, если $\cos \theta > 0$ или $\theta < 90^\circ$, жидкость

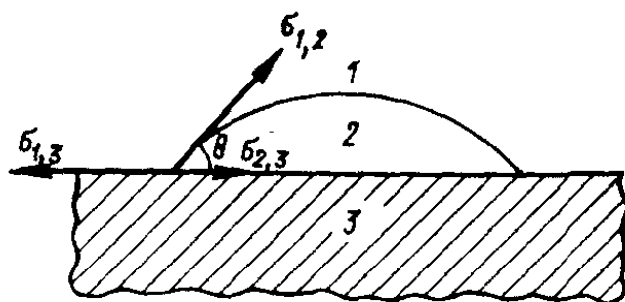


Рис. 27. Схема сил поверхностного натяжения в точке на границе трех фаз:

1 — газообразная; 2 — жидкая; 3 — твердая

смачивает поверхность твердого тела. Когда же $\cos \theta < 0$ или $\theta > 90^\circ$, жидкость практически не смачивает поверхность твердого тела. Полное смачивание поверхности твердого тела происходит при $\cos \theta = 1$ или при $\theta = 0$.

Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных припоев зависят от свойств входящих в них компонентов и их содержания. Зависимость краевого угла смачивания от температуры при пайке титановых сплавов алюминием приведена на рис. 28.

Для всех указанных сплавов при нагреве выше 800°C обеспечивается полное растекание.

Поверхностное натяжение расплавленных припоев в значительной степени зависит от состава применяемых газовых сред, так как на границе фаз протекают слож-

Значение коэффициента поверхностного натяжения олова и свинца в зависимости от состава окружающей газовой среды (по данным Р. Е. Есенберлина и С. А. Наймана)

Газовая среда	Коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см ²	
	олово	свинец
Гелий (первого состава)	496	494
Аргон технический	568	587
Двуокись углерода техническая	504	403
Азот	704	777
Фреон-12	361	690

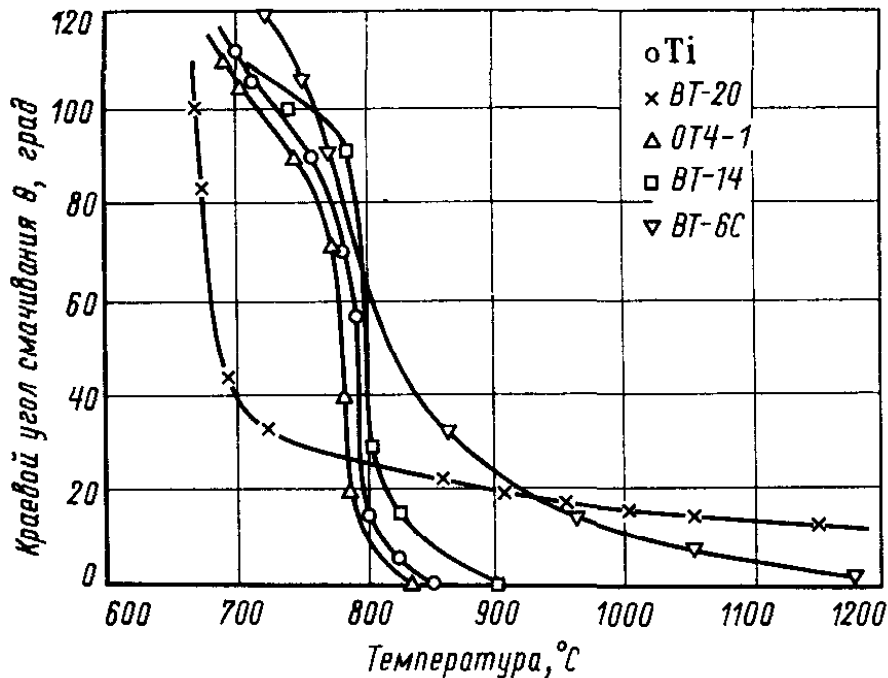


Рис. 28. Зависимость краевого угла смачивания от температуры при пайке алюминием титановых сплавов

ные физические и химические взаимодействия (табл. 6). Силы взаимодействия в твердых металлах по своей природе идентичны силам, действующим в расплавах; отличие связано лишь с различной подвижностью атомов и ионов.

В настоящее время не существует единой теории кристаллической решетки, поэтому значения поверхностной энергии твердых тел, вычисленные разными авторами, сильно различаются. Наиболее перспективным является термодинамический метод, основанный на анализе

поверхностных и объемных свойств твердых тел. На этой основе выведены уравнения, связывающие поверхностное натяжение кристалла с поверхностным натяжением собственного расплава [13, 14]. Уравнение для определения коэффициента поверхностного натяжения твердых металлов на границе с собственным расплавом, выраженное через коэффициент поверхностного натяжения расплава, имеет вид

$$\sigma_{\text{тж}} = \sigma_{\text{т}} \frac{L}{\lambda_{\text{с}}} = \sigma_{\text{ж}} \left(\frac{\rho_{\text{т}}}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{L}{\lambda_{\text{и}}}, \quad (13)$$

где $\sigma_{\text{тж}}$ — коэффициент поверхностного натяжения кристалла на границе с собственным расплавом;

$\sigma_{\text{т}}$ — коэффициент поверхностного натяжения кристалла;

$\sigma_{\text{ж}}$ — коэффициент поверхностного натяжения расплава на границе с собственным паром;

$\rho_{\text{т}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — соответственно плотность кристалла и расплава;

$\lambda_{\text{с}}$ — теплота сублимации;

$\lambda_{\text{и}}$ — теплота испарения;

L — теплота плавления.

Значения коэффициента поверхностного натяжения металлов на границе с собственным расплавом, определенные по этому уравнению, приведены в табл. 7.

Таблица 7

Значения $\sigma_{\text{ж}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$ для различных металлов, эрг/см²

Металл	$\sigma_{\text{ж}}$	$\sigma_{\text{тж}}$	Металл	$\sigma_{\text{ж}}$	$\sigma_{\text{тж}}$
Серебро . . .	927	47	Калий	101	3
Алюминий . . .	505	24	Магний	566	17
Золото	1134	44	Натрий	191	5
Висмут	389	18	Свинец	456	12
Кадмий	567	29	Платина	1819	83
Медь	1066	27	Олово	537	11
Железо	1409	46	Цинк	769	57
Ртуть	465	19			

Значения $\sigma_{ж}$ и $\sigma_{т}$ для различных металлов

Металл	Плотность, г/см ³		Коэффициент поверхностного натяжения, эрг/см ²	
	$\rho_{т}$	$\rho_{ж}$	$\sigma_{ж}$	$\sigma_{т}$
Серебро	10,5	9,4	927	1045
Алюминий	2,7	2,4	505	570
Золото	19,3	17,0	1134	1277
Висмут	9,8	10,1	389	399
Кадмий	8,6	8,0	567	624
Медь	8,9	8,3	1066	1145
Железо	7,8	6,9	1409	1582
Ртуть	14,2	13,6	465	506
Калий	0,86	0,83	101	106
Магний	1,74	1,57	566	623
Натрий	0,97	0,93	191	201
Свинец	11,3	10,3	456	496
Платина	21,5	19,0	1819	2055
Олово	7,3	7,0	537	565
Цинк	7,1	6,7	769	860

Уравнение коэффициентов поверхностного натяжения твердых металлов на границе раздела с собственным паром имеет вид

$$\sigma_{т} = \sigma_{ж} \left(\frac{\rho_{т}}{\rho_{ж}} \right)^{2/3} \frac{\lambda_{с}}{\lambda_{и}} . \quad (14)$$

Найденные по этому уравнению значения коэффициента поверхностного натяжения твердых металлов приведены в табл. 8.

Наличие в поверхностном слое жидких и твердых металлов нескомпенсированных сил, т. е. избыточной поверхностной энергии, определяет характер и интенсивность процессов взаимодействия на границе основной металл — расплав припоя.

Поверхность раздела между твердым основным металлом и расплавом припоя¹ характеризуется коэффициентом поверхностного (межфазного) натяжения.

Поверхность раздела фаз представляет собой переходный слой, толщина и состав которого определяются химическим и геометрическим несоответствием фаз.

¹ Рассматривается граница раздела между чистыми фазами.

Таблица 9

Условия смачивания армко-железа металлами, имеющими по сравнению с ним более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, мин	среда	
Кобальт	1492	2250	1490	0,5	Водород	—
Никель	1453	> 2140	1470	0,5	»	27
Кремний	1415	> 2360	1460	0,5	»	45
Бериллий	1284	2470	1350	1,0	Вакуум 5×10^{-4} мм рт. ст.	66
Марганец	1250	2150	1264	1,0	Водород	14
Медь	1083	2600	1150	1,0	»	67
Золото	1063	2850	1100	1,0	»	37
Серебро	960,8	2160	1100	1,0	»	139,2
Германий	959	> 2700	1070	1,0	»	111
Алюминий	660,1	> 1200	1270	0,5	Вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.	609,1
Сурьма	630,5	1635	740	1,0	Водород	109,5
Свинец	327,3	1740	1000	1,0	»	672,7
Таллий	303	1457	1120	0,5	»	817
Висмут	271,3	1430	1160	1,0	»	888,7
Олово	231,9	> 2360	1000	1,0	»	768,1
Индий	156,2	2000	960	1,0	»	803,8
Галлий	29,8	> 2000	1100	1,0	»	1070,2

Различие в составах фаз является причиной химического несоответствия. Геометрическое несоответствие зависит от различий в структуре и параметрах кристаллических решеток. Толщина и состав поверхности раздела определяются конфигурацией, при которой свободная энтальпия наименьшая. На толщину и состав поверхности раздела большое влияние оказывают примеси, содержащиеся во взаимодействующих фазах, и температура. Примеси, понижающие коэффициент поверхностного натяжения, адсорбируются на границе раздела и, таким образом, увеличивают ее толщину. Если примесь повышает коэффициент поверхностного натяжения, то она будет удаляться с поверхности раздела. С повышением температуры толщина пограничного слоя увеличивается.

Условия смачивания никеля металлами, имеющими по сравнению с ним более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, мин	среда	
Кремний . . .	1415	> 2360	1150*	1,0	Водород	—265
Бериллий . . .	1284	2470	1180*	1,0	Вакуум 5·10 ⁻⁴ мм рт. ст.	—104
Марганец . . .	1250	2150	1260	0,5	Водород	10
Медь	1083	> 2600	1100	1,0	»	13
Золото	1063	2850	1080	1,0	»	17
Серебро	960,8	2160	980	1,0	»	19,2
Германий	959	> 2700	1000	1,0	»	41
Лантан	826	1800	1200	1,0	»	374
Церий	640	1400	1220	1,0	»	580
Сурьма	630,5	1635	800	1,0	»	169,5
Свинец	327,3	1740	1000	1,0	»	672,7
Висмут	271,3	1430	1100	1,0	»	828,7
Олово	231,9	> 2360	700	1,0	»	468,1
Индий	156,2	2000	800	1,0	»	643,8
Галлий	29,8	> 2000	1050	0,5	»	1020,9

* Снижение температуры пайки вызвано контактным плавлением.

При пайке поверхность раздела, образующаяся между основным металлом и припоем после кристаллизации жидкой фазы, дающей спай, определяется природой взаимодействующих металлов, режимом и условиями пайки.

Режимы пайки, при которых армко-железо, никель и медь смачиваются однокомпонентными припоями в среде водорода с точкой росы —50°С и в вакууме, приведены соответственно в табл. 9—11 [15].

Как видно из данных табл. 9—11, в отдельных случаях для обеспечения смачивания основного металла припоем необходим определенный перегрев. Смачивание происходит и в тех случаях, когда основной металл и припой не сплавляются (табл. 12).

Условия смачивания меди металлами, имеющими по сравнению с ней более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, мин	среда	
Золото	1063	2850	930*	5,0	Водород	—133
Серебро	960,8	2160	810*	1,5	»	—150,8
Германий	959	> 2700	1030	6,0	»	71
Лантан	826	1800	1000	9,0	»	174
Церий	640	1400	1020	10,0	»	380
Сурьма	630,5	1635	670	1,0	»	39,5
Свинец	327,3	1740	480	8,0	»	152,7
Таллий	303	1457	980	9,0	Вакуум 5·10 ⁻⁴ мм рт. ст.	677
Висмут	271	1430	970	4,0	Водород	698,7
Олово	231,9	> 2360	380	5,0	»	148,1
Индий	156,2	2000	480	2,0	»	323,8
Галлий	29,8	> 2000	1000	3,0	»	970,2

* Снижение температуры пайки вызвано контактным плавлением.

Если припой вносить не в компактном виде, а в виде порошка, то должны измениться некоторые его физико-химические характеристики и, в частности, температура плавления. Понижение температуры плавления Δt дисперсного порошка по сравнению с температурой плавления компактного образца можно определить по формуле [16]:

$$\Delta t = \frac{2(\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2})}{\sigma_{1,3} - (\sigma_{2,3} + \sigma_{1,2})h} t, \quad (15)$$

где $\sigma_{1,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения твердого металла;

$\sigma_{1,2}$ — коэффициент поверхностного натяжения расплава;

$\sigma_{2,3}$ — коэффициент межфазного натяжения на границе твердый металл — расплав;

h — размер частицы.

Температуры пайки вольфрама некоторыми припоями в среде водорода

Припой	Температура плавления припоя, °С	Температура пайки, °С	Перегрев*, °С
Олово	231,9	930	698,1
Медь	1083	1120	37
Марганец	1250	1500	250
Серебро	960,8	1300	339,2

* Пайка производилась при точке росы — 50° С.

Механизм смачивания припоями связан или с взаимодействием их парообразной фазы с основным металлом, или с поверхностной диффузией расплавленного припоя.

Поскольку отдельные компоненты, входящие в состав припоев, имеют значительное давление насыщенного пара при температуре пайки, то, по-видимому, при смачивании имеют место оба указанных механизма.

Растекание припоя при смачивании им основного металла происходит иногда в две стадии. Первая соответствует быстрому растеканию под действием сил поверхностного натяжения, вторая характеризуется медленным растеканием.

На первой стадии жидкий металл растекается с краевым углом смачивания, близким к нулю. На этой стадии, продолжающейся доли секунды, поведение капли жидкого металла соответствует схеме равновесия жидкой капли на идеально гладкой твердой подложке (рис. 29, а). Вторая стадия наступает тогда, когда от капли растекаются потоки жидкого металла по границам зерен на поверхности стали. Схема-

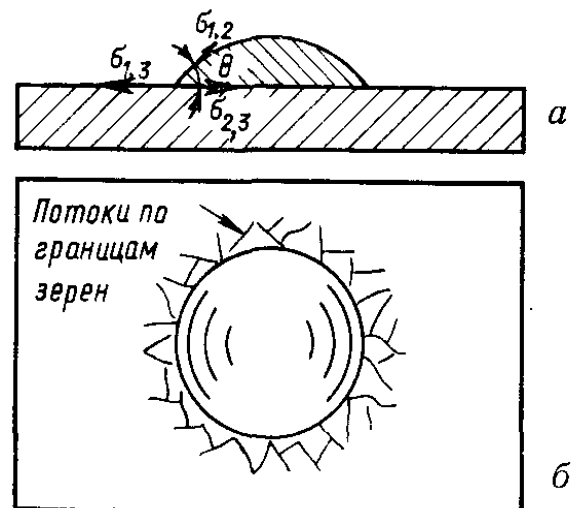


Рис. 29. Схема растекания припоя по поверхности основного металла

Сравнительные данные о растекании по меди в вакууме и водороде

Припой	Температура плавления, °С	Система медь — припой	Температура начала растекания по меди, °С	
			в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.	в водороде
Ga	29,8	Ограниченный твердый раствор	680	560
In	156,2	То же	630	430
Sn	231,8	» »	620	320
Bi	271,3	Эвтектические смеси	630	540
Sb	320,9	Ограниченный твердый раствор	680	350
Pb	327	Не взаимодействуют	650	460

точно вытекание жидкости из капли вдоль границ зерен показано на рис. 29, б.

С повышением степени вакуумирования при постоянной температуре парциальное давление кислорода в камере пайки снижается, что способствует диссоциации окислов и, следовательно, улучшению условий смачивания основного металла расплавленным припоем. В табл. 13 приведены сравнительные данные по температуре начала растекания различных припоев по меди в вакууме и водороде. Если в восстановительной среде различия между температурами начала растекания для разных припоев резкие, то в вакууме растекание всех применявшихся припоев начинается приблизительно при одинаковой температуре. Это свидетельствует о том, что в вакууме процессы взаимодействия меди с расплавленными припоями в основном определяются их свойствами, в то время как водород, являясь восстановителем, изменяет условия взаимодействия между основным металлом и припоем.

Растекаемость припоев при пайке в вакууме зависит от степени вакуумирования. Установлено [17], что наименьшая температура начала растекания (рис. 30, а) и наибольшая площадь растекания (рис. 30, б) по меди со-

Влияние степени разрежения на площадь растекания припоев по никелю, палладию и палладиевому сплаву ПдСрН10-5,5 [18]

Основной металл	Припой	Температура пайки, °С (выдержка 60 с)	Степень разрежения, мм рт. ст.			
			$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
			площадь растекания, см ²			
Никель	Серебро	980	0,45	0,50	0,50	0,50
	ПСр72	850	0,31	0,90	1,15	1,40
	ПСрМПд15	910	0,95	1,05	1,25	1,60
Палладий	Серебро	980	0,42	0,48	0,43	0,45
	ПСрМПд15	910	0,72	0,75	0,72	0,80
Сплав ПдСрН10-5,5	Серебро	980	0,47	0,50	0,48	0,51
	ПСр72	850	0,47	0,49	0,48	0,50
	ПСрМПд15	910	0,60	0,65	0,65	0,70

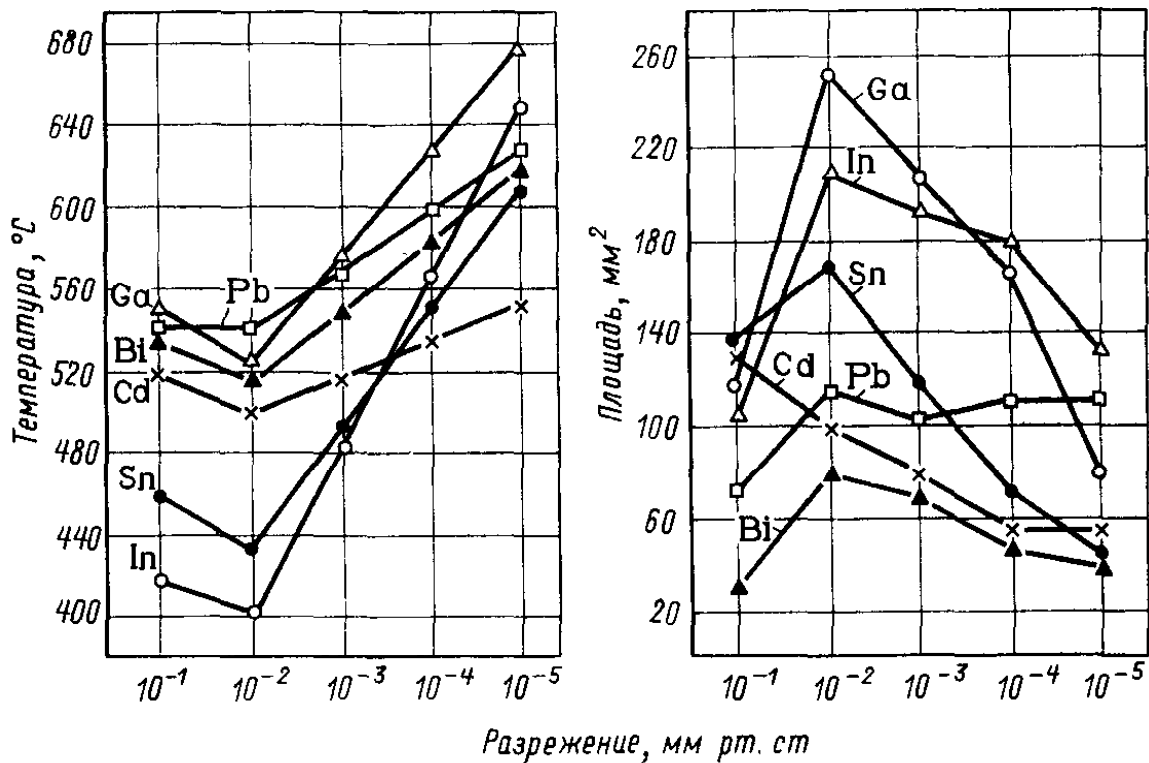


Рис. 30. Влияние степени вакуумирования на температуру начала растекания и площадь растекания при пайке меди различными припоями

ответствуют разрежению 10^{-2} мм рт. ст. При применении тех же металлов в качестве припоев при пайке армо-железа наибольшая площадь растекания (рис. 31, а)

и наименьшая температура растекания также соответствуют разрежению 10^{-2} мм рт. ст. При пайке никеля марки НП-2 индием наибольшая площадь растекания соответствует разрежению 10^{-3} мм рт. ст. В то же время при пайке никеля высокотемпературным припоем ПСр72 наибольшей площади растекания, как и при пайке этим припоем меди и армо-железа, соответствует разрежение 10^{-2} мм рт. ст. При растекании меди по армо-железу и припоя ПСр72 по меди (рис. 31, б) наблюда-

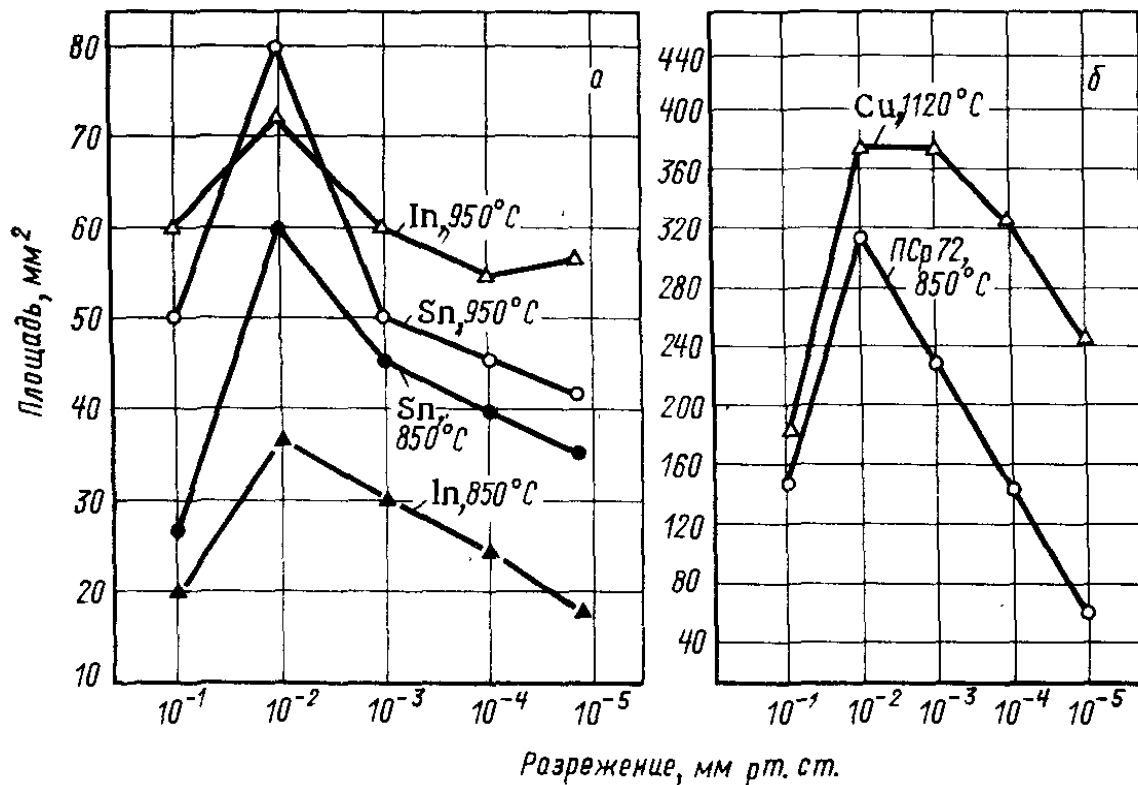


Рис. 31. Зависимость площади растекания от степени вакуумирования:

а — при пайке армо-железа оловом и индием; б — при пайке армо-железа медью и меди припоем ПСр72

ется аналогичная зависимость [17]. При изменении температуры пайки зависимость площади растекания от степени вакуумирования сохраняется.

При пайке серебра и палладия площадь растекания припоев не зависит от разрежения в камере пайки (табл. 14), что можно объяснить диссоциацией окисной пленки.

Причиной аномалии в изменении температуры начала растекания и площади растекания в зависимости от разрежения в камере пайки является взаимодействие остаточных газов с основным металлом и расплавом припоя. При определенной, зависящей от природы и парци-

ального давления газов адсорбируемости происходит наибольшее снижение межфазной энергии на границе основной металл — расплав припоя, что соответствует экстремальному изменению температуры смачивания и площади растекания [17].

При разрежении, обеспечивающем наибольшее растекание припоев, прочность соединения по сравнению с прочностью при пайке в более глубоком вакууме не снижается, наблюдается даже ее незначительное повышение.

При оценке смачивания поверхности и капиллярного течения припоев пользуются статической теорией, рассматривающей форму жидкости на поверхности твердого тела в условиях наименьшей свободной энергии системы, и динамической, рассматривающей течение жидкостей. На основе статической теории можно оценить силы, под действием которых происходит течение припоев в процессе пайки. Динамическая теория применяется для установления причин, от которых зависит заполнение шва припоем. Согласно статической теории, высота подъема жидкости в капилляре круглого сечения прямо пропорциональна ее поверхностному натяжению и смачивающей способности и обратно пропорциональна диаметру d капилляра и плотности:

$$h = \frac{4\sigma_{1,2} \cos \theta}{d\rho g}, \quad (16)$$

где ρ — плотность жидкости;
 g — ускорение силы тяжести.

В случае капиллярного течения между двумя параллельными пластинками, находящимися на расстоянии a , высота подъема жидкости определяется из того же соотношения:

$$h = \frac{2\sigma_{1,2} \cos \theta}{a\rho g}. \quad (17)$$

Таким образом, высота капиллярного поднятия жидкости в зазоре между двумя параллельными пластинками в два раза меньше, чем в капилляре круглого сечения.

Согласно динамической теории, скорость течения расплавленного припоя зависит от нахлестки и зазора, раз-

ности давлений на входе и выходе из зазора, а также от вязкости припоя [19, 20]. Эта теория не учитывает взаимодействия припоя с основным металлом в процессе пайки.

В реальных условиях в процессе заполнения зазора происходит взаимодействие припоя с основным металлом, что приводит к изменению вязкости расплава и, следовательно, к нарушению исходных условий. В процессе

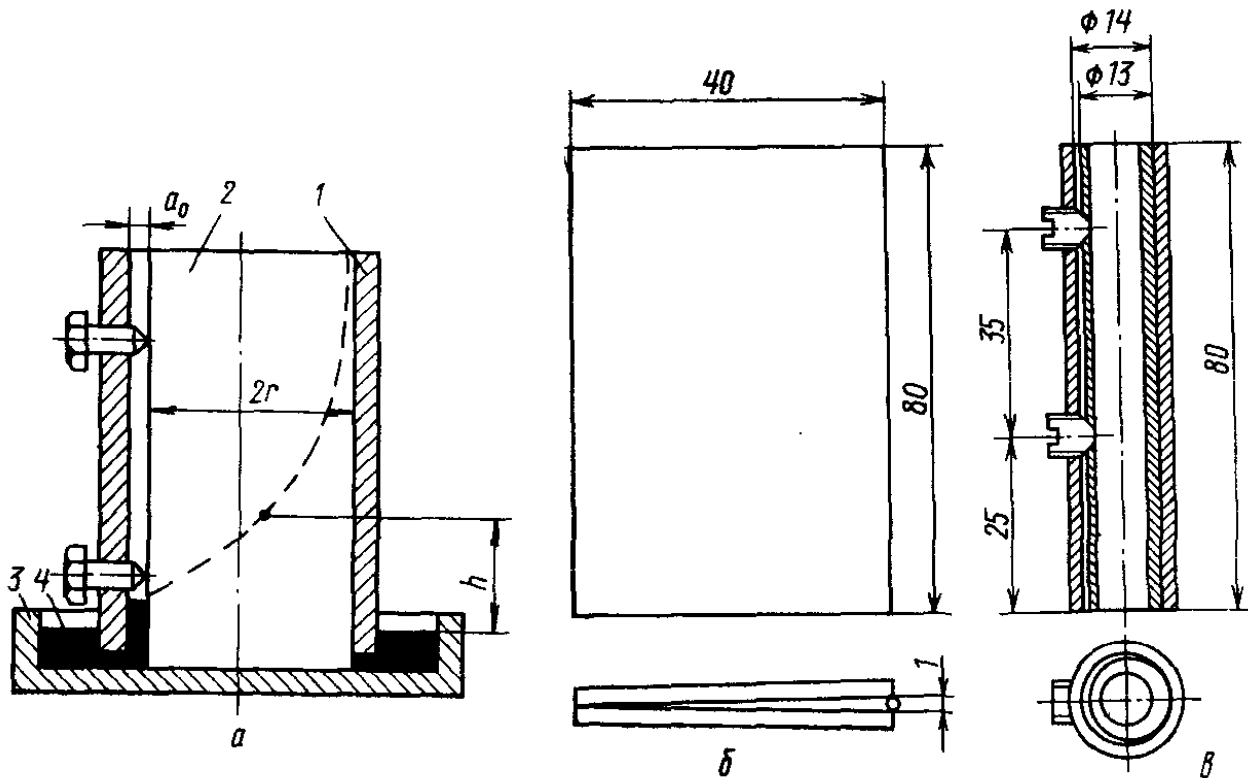


Рис. 32. Определение высоты подъема припоя в зависимости от величины зазора:

1 — втулка; 2 — стержень; 3 — чаша; 4 — расплав припоя

заполнения зазора происходит неравномерное растворение основного металла. Компоненты припоя избирательно взаимодействуют с поверхностью основного металла, что вызывает перемещение частиц припоя в направлении, перпендикулярном потоку. В случае термического переохлаждения, а также взаимодействия с основным металлом возможно образование в расплаве отдельных кристаллитов, что нарушает общую закономерность течения припоя в зазоре.

Кроме того, течение расплавленного припоя зависит от характера предшествующей обработки, состояния поверхностного слоя основного металла, величины и равномерности зазора, способа удаления окисной пленки и

т. д. Так как влияние всех этих факторов теоретически трудно учесть, то на практике высоту поднятия припоя определяют путем эксперимента.

Максимально допустимый зазор при пайке в зависимости от высоты поднятия припоя определяют по формуле (рис. 32, а)

$$a_{\max} = \frac{a_0}{2} \left[1 - \cos \frac{57,3 (\pi r - bh^n)}{r} \right], \quad (18)$$

где a_{\max} — максимально допустимый зазор в шве, соответствующий высоте h поднятия припоя;

a_0 — максимальный зазор между втулкой и стержнем;

r — радиус стержня;

b, n — постоянные (табл. 15).

Таблица 15

Значения b и n для стали Ст3 при пайке в среде водорода при отношении диаметра стержня к максимальному зазору, равном 20

Припой	Температура пайки, °С	b	n	Припой	Температура пайки, °С	b	n
Медь М00	1130	7,36	0,27	Припой на основе железа	1150	4,71	0,35
П49	1140	5,07	0,37				
				Латунь Л63	1000	7,13	0,29

Согласно ГОСТ 20485—75, для определения заполнения припоем горизонтального зазора должны применяться изготавливаемые из паяемого материала две пластины размерами 40×40 и 20×15 мм толщиной от 1 до 2 мм. Количество применяемого припоя для заполнения зазора должно составлять 150% от объема зазора. Подготовка поверхности пластин перед пайкой и способ пайки должны выбираться в соответствии с применяемой технологией. Пластины укладывают симметрично одна на другую с равномерным зазором, который может фиксироваться двумя инертными по отношению к паяемому материалу прокладками соответствующей толщины, помещаемыми вдоль больших сторон малой пластины.

Измерение и автоматическая запись температуры должны проводиться термомпарами по ГОСТ 6616—61 и приборами по ГОСТ 7164—71 класса точности не ниже 0,5. Испытанию подвергаются не менее пяти образцов. Коэффициент заполнения зазора припоем (K_3) подсчитываются (в %) по формуле

$$K_3 = \frac{S_3}{S_0} \cdot 100,$$

где S_3 — площадь, заполненная припоем, мм²;
 S_0 — площадь меньшей пластины, за вычетом площади прокладок, мм².

Коэффициент пористости $K_{п}$ подсчитывают по формуле

$$K_{п} = \frac{S_{п}}{S_3},$$

где $S_{п}$ — площадь пластины, занятая порами, мм².

Площадь пластины, занятую порами, определяют по рентгенограмме или после разделения спаянных пластин механическими средствами. Погрешность измерения должна быть не более 0,5 мм.

За значение коэффициента заполнения зазора и пористости принимают среднее арифметическое из пяти измерений.

Для определения заполнения припоем вертикального зазора применяют образцы, приведенные на рис. 32, б и в. Толщина пластин от 1 до 2 мм. Толщина стенок трубок 4 мм. Поверхность образцов подготавливают в соответствии с принятой технологией. Флюсующую среду применяют в соответствии с выбранной при пайке. Материалы прокладок, винтов и ванны, в которую погружают образцы, должны иметь температуру плавления выше температуры пайки и не должны вступать во взаимодействие с паяемым материалом и припоем. Количество припоя в ванне должно составлять 2400 мм³. При температуре пайки образцы погружают в ванну на глубину не более 5 мм. Способ измерения температуры и применяемые приборы должны быть те же, что и при определении затекания в горизонтальный зазор.

Высоту подъема припоя определяют по рентгенограмме или путем замеров и берут средний из пяти замеров.

С изменением состава атмосферы, в которой производится пайка, меняется и высота подъема припоя. Для медносеребряных припоев, легированных палладием, замена вакуума 10^{-5} мм рт. ст. на водородную среду при пайке меди увеличивает высоту подъема припоя как при малых, так и при увеличенных зазорах. Подобная же замена при применении припоя медь — золото практически не влияет на высоту подъема припоя. Как правило, водородная среда обеспечивает более благоприятные условия для течения припоев в зазоре, чем вакуум.

На капиллярное течение припоя, согласно данным Г. П. Теслина, заметное влияние оказывает форма капилляра. Для определения влияния формы капилляра на величину капиллярных сил пользуются преобразованным уравнением Лапласа.

Для круглого сечения капилляра

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R}, \quad (19)$$

где Δp — дополнительное лапласовское давление;
 σ — поверхностное натяжение;
 R — радиус мениска припоя.

Выразив значение радиуса мениска через радиус капилляра, получим

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta, \quad (20)$$

где r — радиус кривизны капилляра;
 θ — краевой угол смачивания.

Помножив дробь на π , получим

$$\Delta p = \frac{\pi}{S} \sigma \cos \theta, \quad (21)$$

где π — периметр капилляра,
 S — площадь капилляра.

Анализируя последнее выражение, можно заключить, что при неизменной площади наибольший периметр имеет треугольник. При прочих равных условиях в капиллярах треугольного сечения добавочное лапласовское давление в 2,6 раза больше, чем в капилляре, образованном двумя параллельными пластинами.

Капилляры треугольного сечения можно создать при соединении плоских криволинейных поверхностей путем нанесения накатки треугольного сечения с углом при вершине 60° .

3. ДИФфуЗИЯ В ПРОЦЕССЕ ПАЙКИ

В твердых металлах диффузия может протекать по поверхности, границам зерен и в объеме отдельных зерен. Диффузия по поверхности играет в пайке важное значение. От интенсивности диффузии атомов расплавленного припоя по поверхности основного металла зависит способность их смачивать паяемый металл. Этот вид диффузии идет не только на внешней поверхности твердого металла, но и на внутренних поверхностях дефектов, таких как раковины, поры, рыхлоты и т. п. [21, 22]. Диффузия по границам зерен в десятки и сотни тысяч раз интенсивнее, чем в их объеме.

Роль объемной диффузии увеличивается с повышением температуры. При высоких температурах коэффициент диффузии в объеме зерен практически мало отличается от коэффициента диффузии по границам зерен.

Современные теории диффузии исходят из наличия градиента концентраций или градиента химического потенциала.

В изотропной среде количество диффундирующего вещества, проходящее в единицу времени единичную площадь поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации, измеряемому по нормали к этому сечению (первое уравнение Фика) [23]:

$$m = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (22)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии;

C — концентрация диффундирующего вещества;

x — координата.

Для практических целей оказалась более удобной выведенная из второго уравнения Фика зависимость, действительная для растворов, далеких от предела насыщения:

$$C_x = C_0 \left[1 - \Phi \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (23)$$

где C_x — концентрация диффундирующего элемента на глубине x от поверхности;
 C_0 — концентрация элемента на поверхности.

Выражение $\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ представляет собой интеграл функции ошибок Гаусса и определяется по таблицам, если известны значения величин, заключенных в скобки.

На основе уравнения (23) можно вычислить коэффициент диффузии, когда C_x и C_0 определены экспериментально.

Коэффициент диффузии зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{R_0 T}\right), \quad (24)$$

где D_0 — коэффициент (предэкспоненциальный член), определяемый типом кристаллической решетки;

R_0 — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/моль·град;

T — абсолютная температура, К;

Q — энергия активации диффузий, являющаяся основной величиной, определяющей изменение коэффициента диффузии.

Уравнения Фика выведены, исходя из предположения, что среда гомогенна, поэтому при применении их для описания диффузии по границам зерен следует рассматривать только область самой границы.

Диффузия играет большую роль в процессе формирования паяного соединения. Смачивание, капиллярное течение, образование переходной зоны на границе фаз, выравнивание состава шва связаны с диффузией.

Диффузия компонентов расплавленного припоя в основной металл часто протекает одновременно с растворением в припое основного металла, причем особенно интенсивно по границам зерен. В этом случае, чтобы отразить совместное действие обоих процессов, введен термин «миграция». Таким образом, миграция включает в себя и диффузию, и растворение границ зерен основного металла. Глубина проникновения припоя по границам зерен зависит от природы взаимодействующих металлов,

температуры, скорости нагрева, напряжений в основном металле и т. д.

При формировании паяного соединения происходит:

1) диффузия в твердой фазе, предшествующая образованию зоны сплавления;

2) диффузия с момента плавления припоя до насыщения его основным металлом и образования равновесной концентрации жидкой фазы;

3) диффузия с момента установления равновесного состава жидкой фазы в шве;

4) диффузия в твердой фазе, протекающая после кристаллизации зоны сплавления.

Диффузия в твердой фазе, предшествующая плавлению припоя, зависит от интенсивности процесса флюсования, наличия контакта основного металла и припоя, температуры и продолжительности нагрева. Этот процесс активно протекает при образовании контактно-реакционного спая, а также растворо-диффузионного, когда припой применяется в виде гальванического покрытия, слоя плакирования или напыления. Диффузионные процессы в твердом состоянии имеют особое значение в случае диффузионной пайки, при которой в резуль-

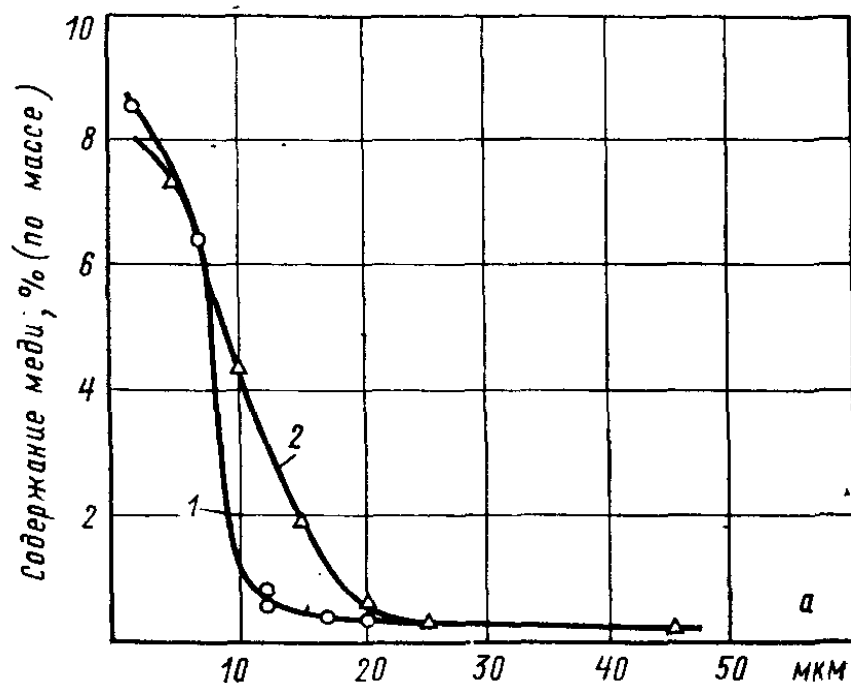
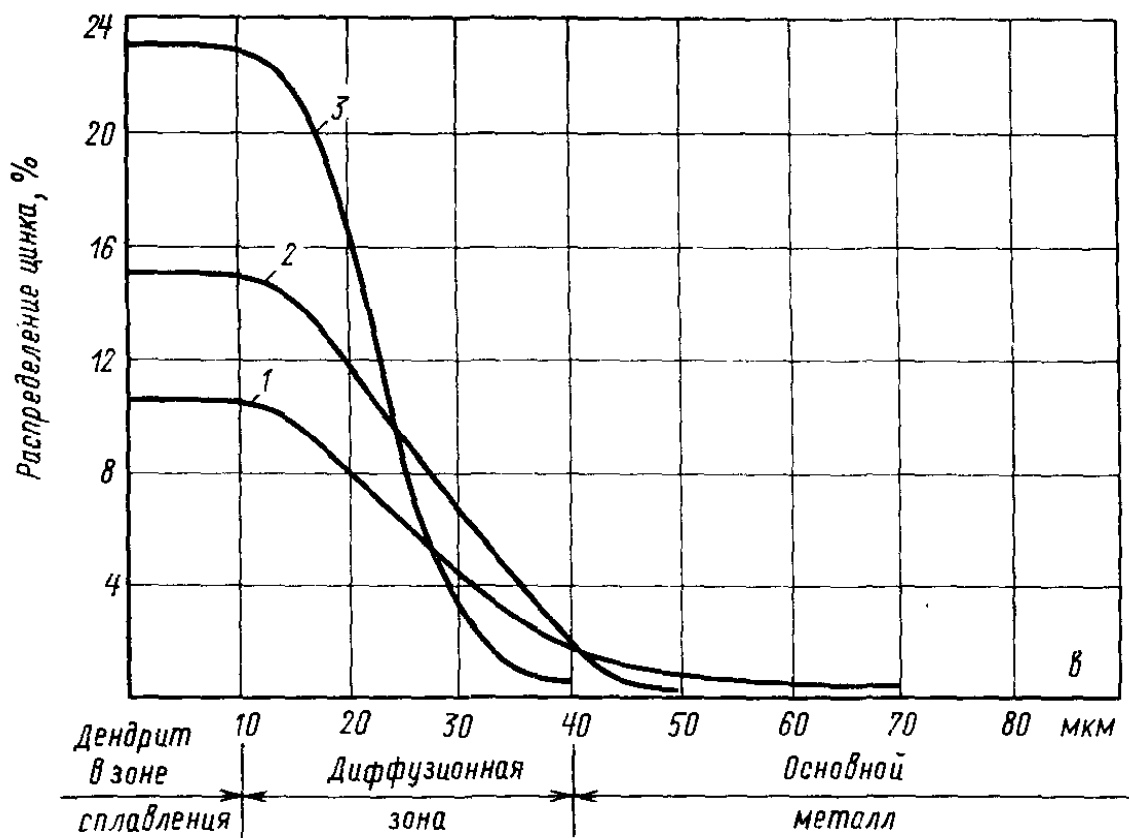
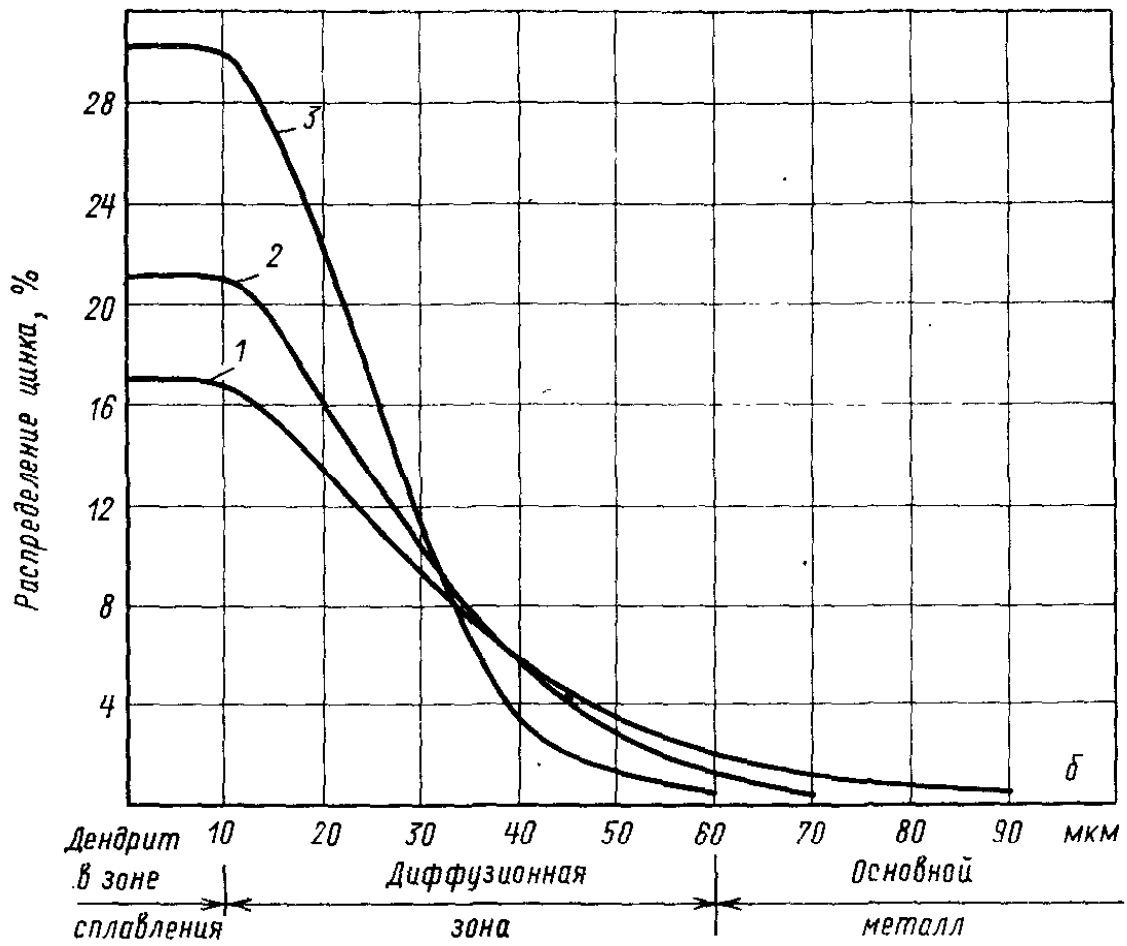


Рис. 33. Распределение в диффузионной зоне:

a — меди при пайке стали 20 по результатам микро 30 мин; *b* — цинка при пайке алюминия по результатам 3 — 550° С; *в* — цинка при пайке алюминия по результатам 1 — 610° С; 2 — 580° С; 3 — 550° С



рентгеноспектрального анализа; 1 — выдержка 5 мин; 2 — выдержка там замера микротвердости; температура пайки: 1 — 610° С; 2 — 580° С; татам микрорентгеноспектрального анализа; температура пайки:

тате длительной выдержки изменяется состав шва и повышается прочность соединения.

С момента образования жидкой фазы равновесного состава идет диффузия в основной металл. Распределение меди в диффузионной зоне при пайке стали 20 медью показано на рис. 33, а. Распределение цинка в диффузионной зоне при пайке алюминия цинком приведено на рис. 33, б и в.

Диффузионная зона при пайке сталей медью характерна проникновением по границам зерен железа жидкой меди, которая усиливает диффузию и в объеме зерен. Глубина проникновения припоя в основной металл зависит от выдержки при температуре пайки. На рис. 34 изображены кривые распределения меди в диффузионной зоне при пайке железа при температуре 1100°C с выдержкой 1 и 60 мин. Как следует из рисунка, с увеличением времени выдержки не только медь диффундирует на большую глубину, но соответственно увеличивается и максимальное содержание диффундирующего элемента в диффузионной зоне [24].

При пайке медью малоуглеродистых сталей смачивание их расплавом меди вызывает диффузию углерода в слои стали, насыщенные медью. Скорость диффузии углерода в железе на несколько порядков выше, чем в меди. Несмотря на это диффузия углерода в слоях стали, обогащенных медью, происходит с большей интенсивностью, что объясняется восходящей диффузией [25].

С повышением содержания углерода в сталях, т. е. при переходе от малоуглеродистых к высокоуглеродистым сталям, проникновение меди по границам зерен аустенита уменьшается. Ширина диффузионной зоны с повышением содержания углерода вначале несколько возрастает, затем снижается.

Влияние содержания углерода в стали на глубину проникновения меди по границам зерен основного металла и скорость роста зерен железа показаны на рис. 35 [26].

При пайке легированных сталей медью механизм миграции ее в основной металл более сложный, так как отдельные компоненты могут как ускорять, так и замедлять диффузию меди. Кроме того, легирующие элементы по-разному влияют и на процесс диффузии углерода. Например, кремний, алюминий, фосфор оттесняют угле-

род, а марганец, хром притягивают его. Поэтому в зависимости от содержания в сталях легирующих компонентов может меняться скорость диффузии углерода, а следовательно, и интенсивность проникновения меди по границам зерен аустенита. При введении легирующих

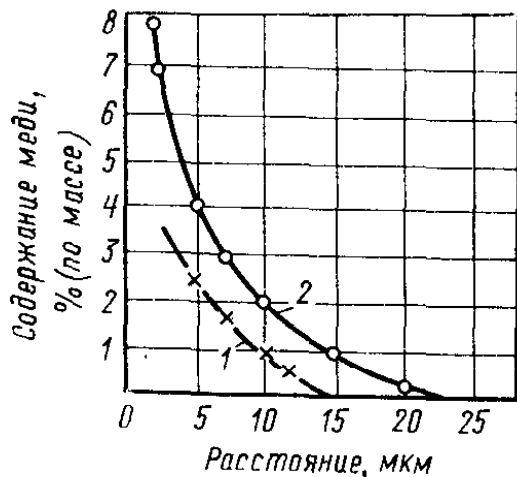
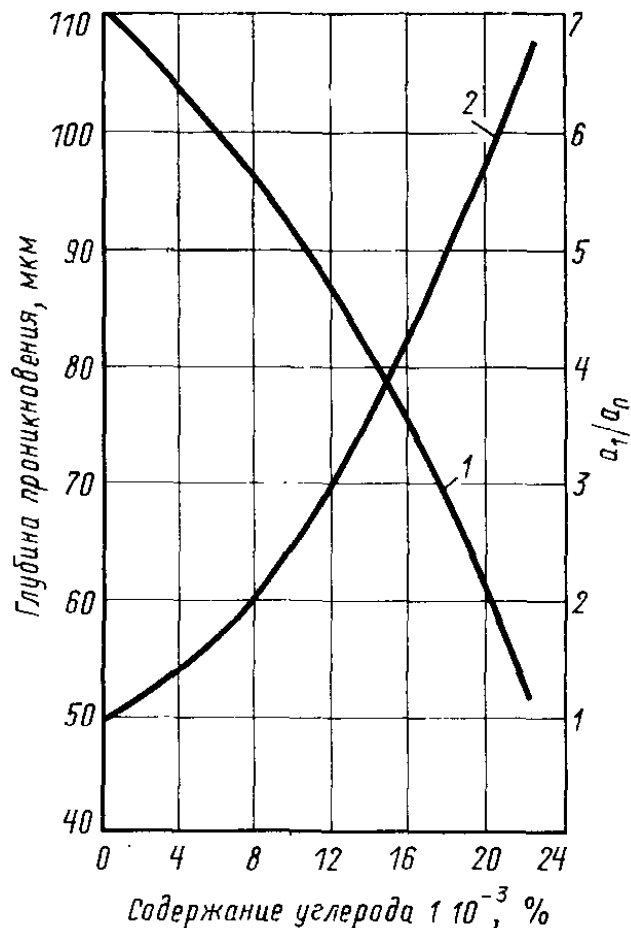


Рис. 34. Распределение меди в диффузионной зоне при пайке железа медью:

1 — выдержка при температуре пайки 1 мин; 2 — выдержка 60 мин

Рис. 35. Глубина проникновения меди по границам зерен (1) и скорость роста зерен (2) в зависимости от содержания углерода в железе, температура пайки 1150° С:

a_0 — размер зерна железа до пайки; a_1 — после пайки



компонентов в медь они будут также влиять на диффузию ее в основной металл.

На глубину диффузии компонентов припоя в основной металл в отдельных случаях решающее влияние оказывает такой технологический фактор, как величина зазора, определяющая количество жидкой фазы в шве. На рис. 36 показана зависимость длительности диффузионной пайки стали Ст3 припоем системы железо — углерод от толщины жидкой прослойки¹ [27].

¹ Кривая 1 получена расчетом по формуле [28]:

$$t = \frac{h^2}{4\beta^2 D},$$

где h — толщина прослойки жидкого металла в зазоре;
 β — безразмерный коэффициент;
 D — коэффициент диффузии

Путем повышения температуры и, следовательно, интенсификации диффузионных процессов также можно изменять свойства паяных соединений. На рис. 37 приведена зависимость прочности паяных соединений меди на срез от температуры пайки в вакууме $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. припоем ПСр2,5 и экспериментальным припоем ПСр7,5. Кривые показывают, что с повышением температуры пайки прочность соединения значительно повы-

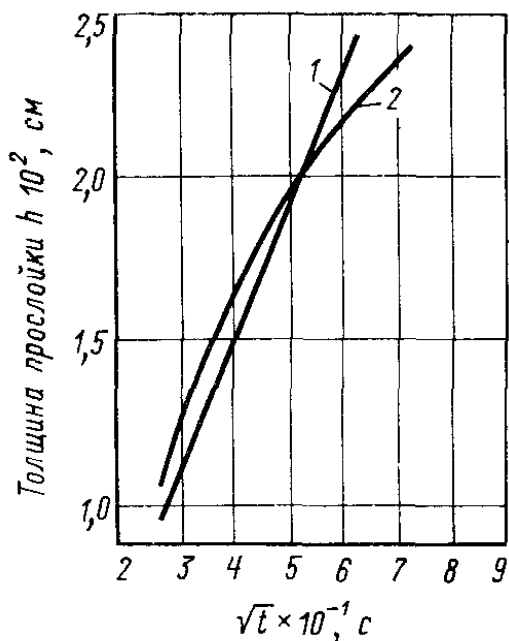


Рис. 36. Длительность диффузионной пайки армо-железа припоем системы железо—марганец—углерод в зависимости от толщины прослойки жидкой фазы:

1 — расчетная; 2 — экспериментальная

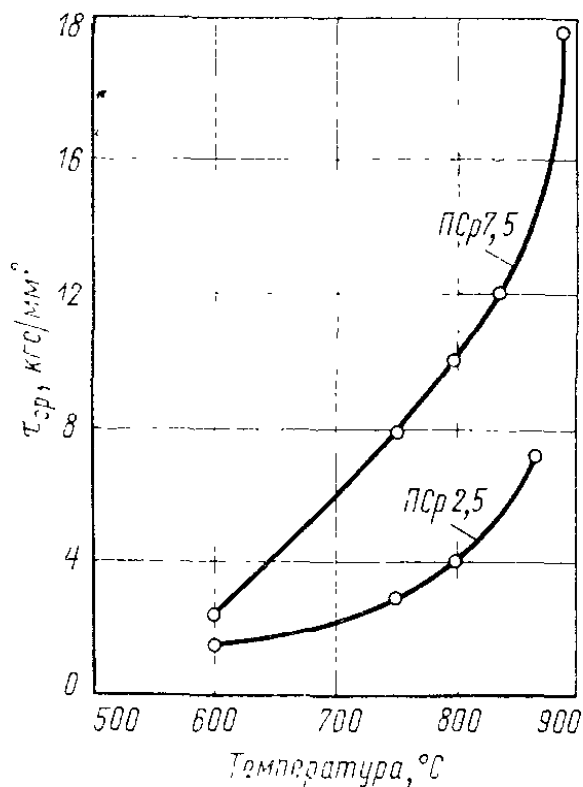


Рис. 37. Прочность паяных соединений в зависимости от температуры пайки. Основной металл — медь, припой ПСр7,5 и ПСр2,5

шается. Этот процесс, получивший название высокотемпературной пайки низкотемпературными припоями, позволяет не только обеспечить высокую прочность соединений, но и придать им специальные свойства, например стойкость в условиях глубокого холода [29].

В результате последующих процессов, протекающих на межфазной границе основной металл — расплав припоя, может образоваться один или несколько слоев интерметаллических соединений. Эти процессы следующие:

- 1) непосредственное химическое взаимодействие основного металла с расплавленным припоем;
- 2) кристаллизация интерметаллида из жидкой фазы на поверхность основного металла;

3) охлаждение соединения после пайки или последующая термообработка.

Интерметаллиды могут образоваться в объеме зоны сплавления в виде отдельных разрозненных включений, относительно равномерно распределенных в объеме шва. В этом случае они оказывают значительно меньшее влияние на свойства соединений.

В случае реакционной диффузии концентрация в диффузионной зоне равномерно изменяется только в пределах одной фазы. На границе фаз концентрация меняется скачком. При образовании нескольких интерметаллидных слоев последовательность их образования соответствует диаграмме состояния взаимодействующих металлов.

Если в процессе диффузии между основным металлом и припоем образуется одно или несколько интерметаллических соединений в виде слоев, то каждый из них растет с различной скоростью. Если в пределах отдельного слоя происходит линейное падение концентрации и разность концентраций на границах слоя ΔC при данной температуре постоянна, выражение первого уравнения диффузии примет вид

$$dm = -DS \frac{\Delta C}{x} dt, \quad (25)$$

где S — площадь элемента, в перпендикулярном направлении к которому происходит диффузия;

$\frac{\Delta C}{x}$ — падение концентрации вдоль слоя толщиной x ;

dt — продолжительность диффузии.

С другой стороны, если считать концентрацию на границе слоя постоянной, то можно принять приращение толщины слоя интерметаллического соединения пропорциональным количеству продиффундировавшего вещества, т. е.

$$dm = aSdx, \quad (26)$$

где a — коэффициент пропорциональности, по размерности отвечающий концентрации вещества;

dx — приращение толщины слоя.

Приравнивая правые части этих равенств, получим

$$D \frac{\Delta C}{x} dt = a dx \text{ или } D = \frac{\Delta C}{a} t = \frac{x^2}{2}. \quad (27)$$

Поскольку величины D , ΔC и a при данной температуре постоянны, обозначим

$$D \frac{\Delta C}{a} = p = \text{const},$$

тогда

$$x^2 = 2pt. \quad (28)$$

Следовательно, при реакционной диффузии толщина слоя интерметаллического соединения в зависимости от продолжительности пайки увеличивается по параболическому закону. Параметр параболы p характеризует скорость роста и является величиной, пропорциональной коэффициенту диффузии, с которым он совпадает и по размерности.

Если на границе основной металл — припой протекает непосредственно химическая реакция, то фаза, возникающая первой, не является наиболее легкоплавкой в данной системе, т. е. не находится в равновесии с расплавленным припоем, и природа ее уже не определяется условиями равновесия. Основную роль в этом случае начинают играть другие факторы и, в частности, теплота образования соединения.

Метод пайки, когда режим и условия процесса обеспечивают развитие диффузии между основным металлом и припоем (диффузионная пайка), имеет значительное распространение. Продолжительность выдержки при диффузионной пайке обычно исчисляют с момента возникновения равновесной концентрации в зоне сплавления до исчезновения жидкой фазы в шве при температуре пайки, т. е. временем изотермической кристаллизации. Последующая выдержка полученного соединения при температуре пайки или при другой температуре с целью повышения свойств соединения является его термообработкой, так как процесс идет в твердой фазе при отсутствии характерной для пайки жидкой прослойки в зазоре.

Длительность диффузионной пайки зависит от свойств основного металла и припоя, количества жид-

кой фазы в шве, температуры пайки, условий нанесения припоя.

С целью сокращения длительности процесса диффузионной пайки применяют термоциклирование [30]. Че-

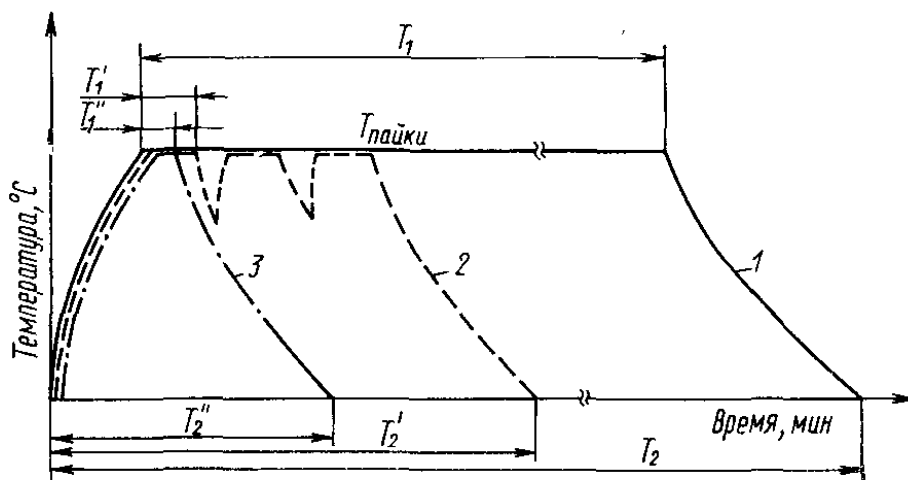


Рис. 38. Схемы цикла пайки магния серебром:

1 — диффузионная пайка; 2 — пайка с термоциклированием; 3 — пайка с припоем, нанесенным в тлеющем разряде; T_1, T'_1, T''_1 — время выдержки соответственно при диффузионной пайке; выдержка одного цикла при пайке с термоциклированием и при нанесении припоя в тлеющем разряде; T_2, T'_2, T''_2 — общее время нагрева соответственно при диффузионной пайке, с термоциклированием и при нанесении припоя в тлеющем разряде

редование расплавления и кристаллизации в зоне спая интенсифицирует ход диффузионных процессов. Процесс диффузионной пайки можно ускорить также нанесением припоя в тлеющем разряде. График режима диффузионной пайки магния серебром при применении термоциклирования и при использовании в качестве припоя покрытия, нанесенного в тлеющем разряде, приведен на рис. 38.

При нанесении припоя напылением в тлеющем разряде вследствие значительной разности потенциалов на поверх-

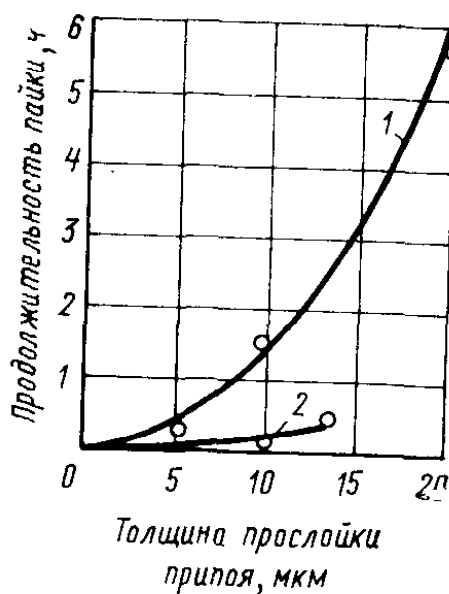


Рис. 39. Продолжительность диффузионной пайки в зависимости от толщины прослойки припоя:

1 — фольга; 2 — ионное покрытие в тлеющем разряде

ности, покрываемой припоем, образуются дефекты: вакансии, дислокации и т. п. Это способствует значительной интенсификации диффузионного взаимодействия. Как следует из рис. 38, при пайке магния с использованием припоя-покрытия, нанесенного в тлеющем разряде, общий цикл пайки сократился в 6 раз, а время выдержки при температуре пайки — в 16—20 раз [30]. Зависимость длительности пайки от толщины прослойки припоя при пайке магния серебром приведена на рис. 39

Ускорение процесса диффузионной пайки достигается введением порошка другого, более тугоплавкого, чем припой, металла, преимущественно паяемого. Это способствует значительному увеличению поверхности, по которой идет диффузия, и соответственно повышению скорости процесса. Данный способ применяется, например, при пайке меди с использованием припоев — паст на основе галлия [31], а также при пайке жаропрочных и жаростойких сплавов [32].

4. РАСТВОРЕНИЕ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА В РАСПЛАВЕ ПРИПОЯ

В процессе пайки растворение основного металла в расплавленном припое может протекать в следующих случаях:

1) когда расплав припоя не перемещается относительно поверхности основного металла в зоне спая — статические условия взаимодействия;

2) когда припой после расплавления течет в капиллярном зазоре — динамические условия взаимодействия.

Как в первом, так и во втором случае изменяются составы твердой и жидкой фаз, и на границе между ними образуется поверхность раздела. Различие состоит в том, что при динамических условиях растворения в контакт с основным металлом, не смоченным припоем, вступает расплав припоя, который уже провзаимодействовал с ним, поэтому в направлении от входной галтели к выходной интенсивность процесса растворения снижается.

Интенсивность растворения основного металла в расплаве припоя лимитируется или скоростью перехода атомов в пограничный слой, или скоростью их диффузии в расплаве припоя. Если скорость перехода атомов ос-

нового металла меньше скорости диффузии их в жидкой фазе, т. е. лимитирует интенсивность растворения, то уравнение скорости растворения в случае взаимодействия чистых металлов имеет вид [33]

$$\frac{dN}{dt} = W\rho S - \omega CS, \quad (29)$$

где N — число атомов, остающихся в расплаве припоя в единице объема (т. е. не выделяющихся вновь на поверхность твердого металла);

t — время;

W — вероятность перехода атомов основного металла в расплав припоя;

ρ — поверхностная плотность основного металла или число атомов на единице площади поверхности;

S — площадь растворяемого участка основного металла;

ω — скорость кристаллизации;

C — концентрация основного металла в расплаве припоя.

К моменту насыщения расплава припоя основным металлом между ними достигается динамическое равновесие, т. е. $W\rho - \omega C_\infty = 0$,

где C_∞ — концентрация насыщения расплава припоя основным металлом.

Подставив в уравнение (29) $CV_{ж} = N$ и приняв во внимание предыдущее равенство, получим

$$\frac{dC}{dt} = W\rho \frac{S}{V_{ж}} \left(1 - \frac{C}{C_\infty}\right), \quad (30)$$

где $V_{ж}$ — объем расплавленного припоя.

Проинтегрировав это выражение по времени и приняв концентрацию основного металла в расплаве припоя в начальный момент растворения равной нулю, получим уравнение, описывающее кинетику растворения:

$$C = C_\infty \left(1 - e^{-\frac{W\rho}{C_\infty} \frac{S}{V_{ж}} t}\right). \quad (31)$$

Если растворение основного металла лимитируется

диффузией в жидкой фазе, то уравнение скорости растворения можно записать:

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{C_{\infty} - C}{\delta} S, \quad (32)$$

где D — коэффициент диффузии атомов основного металла в жидком припое;

δ — толщина пограничного слоя жидкости, образующегося у поверхности основного металла.

Скорость изменения концентрации основного металла в припое по аналогии с предыдущим:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DC_{\infty}}{\delta} \cdot \frac{S}{V_{ж}} \left(1 - \frac{C}{C_{\infty}}\right). \quad (33)$$

Интегрируя по времени с учетом равенства концентраций основного металла в расплаве припоя в начальный момент растворения нулю, получаем кинетическое уравнение процесса растворения, лимитируемого диффузией в жидкой фазе:

$$C = C_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{D}{\delta} \frac{S}{V_{ж}} t}\right). \quad (34)$$

В этом случае, когда скорость растворения зависит и от скорости перехода атомов основного металла в расплав припоя и от скорости диффузии в жидкой фазе, кинетическое уравнение имеет вид

$$C = C_{\infty} \left(1 - e^{-\alpha \frac{S}{V_{ж}} t}\right), \quad (35)$$

где $\alpha = \frac{W_{\rho}/C_{\infty}D/\delta}{W_{\rho}/C_{\infty} + D/\delta}$ — сомножитель показателя экспоненты, называемый константой скорости растворения, для первого случая равный W_{ρ}/C_{∞} и для второго D/δ .

Константы скорости растворения меди в расплаве свинца, по данным А. Н. Парфенова, приведены в табл. 16.

Как видно из уравнений, во всех трех рассмотренных случаях [уравнения (31), (34), (35)] кинетика растворения характеризуется аналогичными зависимостями,

Константы скорости растворения меди в расплаве свинца

Температура, °С	Константа скорости растворения $\alpha \cdot 10^4$	Скорость растворения, $\times 10^4$ г/(см ² ·мин)
410	4,35	1,98—6,74
460	4,93	6,74
510	6,07	12,9

а расплав зоны сплавления насыщается по экспоненциальному закону.

Из уравнения (35) следует, что кинетика растворения основного металла в расплавленном припое определяется соотношением свойств взаимодействующих металлов, площадью контакта между ними и количеством жидкой фазы.

Согласно экспериментальным данным, процесс растворения лимитируется в большинстве случаев диффузией в жидкой фазе. Это наблюдается, например, для систем медь—свинец, медь—висмут, никель—свинец, железо—ртуть и др. При растворении олова в оловянно-свинцовых сплавах лимитирующим фактором является переход через межфазную границу.

В работе [34] была исследована кинетика растворения в олове и оловянно-свинцовых припоях тонких металлических покрытий с целью глубокого познания явлений, происходящих на межфазной границе. Проводилось принудительное разделение твердой и жидкой фаз при температуре исследования. Погружаемый в расплав припоя образец закрепляли в верхней его части зажимами из термостойкой кремнийорганической резины, расположенными на уровне зеркала расплава припоя. При извлечении образца из расплава жидкий металл удалялся, что позволяло получить поверхностные слои на образцах в том виде, в котором они существуют при температуре пайки. По данной методике была изучена кинетика растворения меди, никеля, серебра, золота, палладия и родия в олове и оловянно-свинцовых припоях в интервале температур 200—330°С при выдержке от 0,2 до 60 с. Покрытия на исследуемых образцах, нанесенные гальваническим способом на латунные

пластинки, имели толщину около 100 мкм. Перед погружением в расплав на оба конца образца на длине 2 мм наносили слой пасты, изолирующий пластину от взаимодействия с расплавом. Эти участки служили эталоном исходной толщины слоя нанесенного металла. Остальную поверхность покрывали флюсом ФКТС (15% канифоли, 3% салициловой кислоты, 1% триэаноламина, 81% этилового спирта).

Кинетику растворения и диффузии изучали методами металлографического, химического и рентгеноструктурного анализов.

Как показали исследования, кинетика роста интерметаллидных фаз в ходе растворения определяется весьма своеобразной зависимостью. На начальных стадиях процесса резко увеличивается толщина слоя до максимума, после чего наблюдается или стабилизация фазы, например в случае меди (рис. 40), или ее растворение, иногда практически полностью, как в случае золота.

Сопоставление зависимостей, приведенных на рис. 40 и 41, показывает, что чем больше скорость растворения, тем выше максимум ширины слоя промежуточной фазы и тем раньше он достигается.

Микрорентгеноспектральный анализ промежуточных фаз показал, что при взаимодействии золота, палладия и родия с оловянносвинцовыми припоями возникают химические соединения, не соответствующие условиям равновесия в этих системах при исследуемых температурах. Фактически образующиеся фазы Cu_6Sn_3 , Ni_3Sn_5 , AuSn , Pd_3Sn_2 , Rh_3Sn_2 , за исключением Ag_3Sn , имеют структуру никельарсенида, т. е. структурно однотипны. Это обстоятельство позволяет предположить, что во всех случаях имеет место однотипная низкотемпературная химическая реакция на поверхности твердого металла.

При исследовании взаимодействия никеля с оловянносвинцовыми припоями было обнаружено, что промежуточная фаза возникала только в чистом олове и припое ПОС80. В припоях ПОС61 и ПОС40 эта фаза не образуется, и растворения никеля практически не происходит. Этот факт можно объяснить тем, что скорость химической реакции зависит от концентрации веществ в поверхностном слое. В связи с этим после образова-

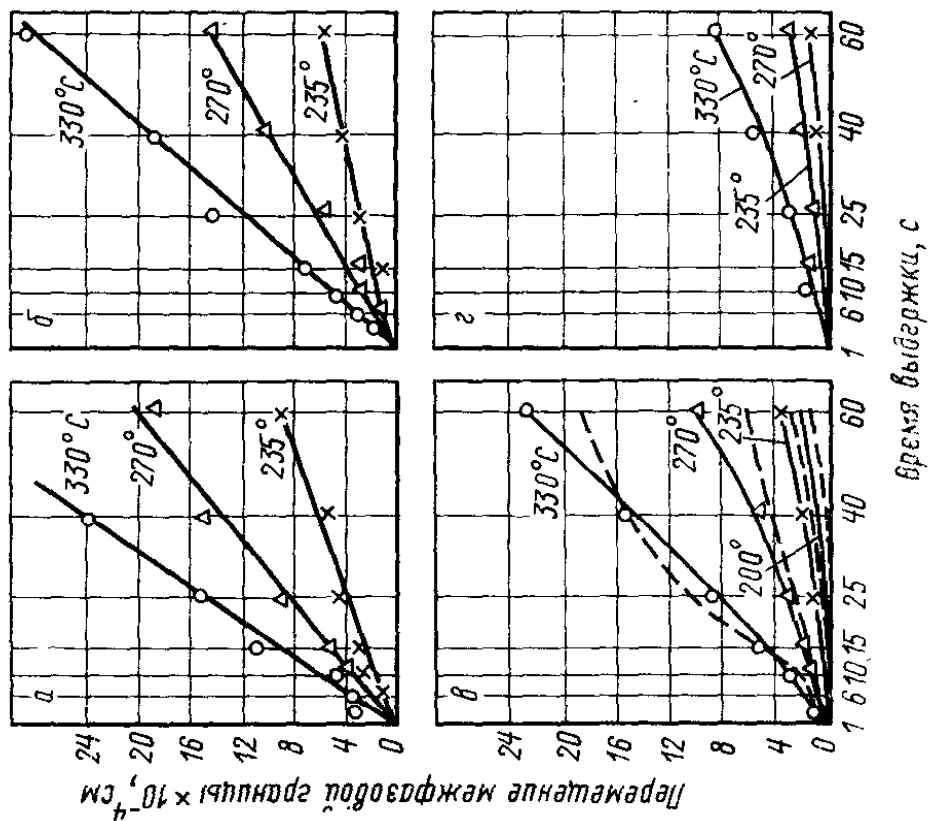


Рис. 41. Кинетика растворения меди в олове и оловянно-свинцовых припоях:
 а — чистое олово; б — ПОС 80; в — ПОС 61;
 г — ПОС 40 (пунктирные кривые соответствуют объему припоя 0,5 см³)

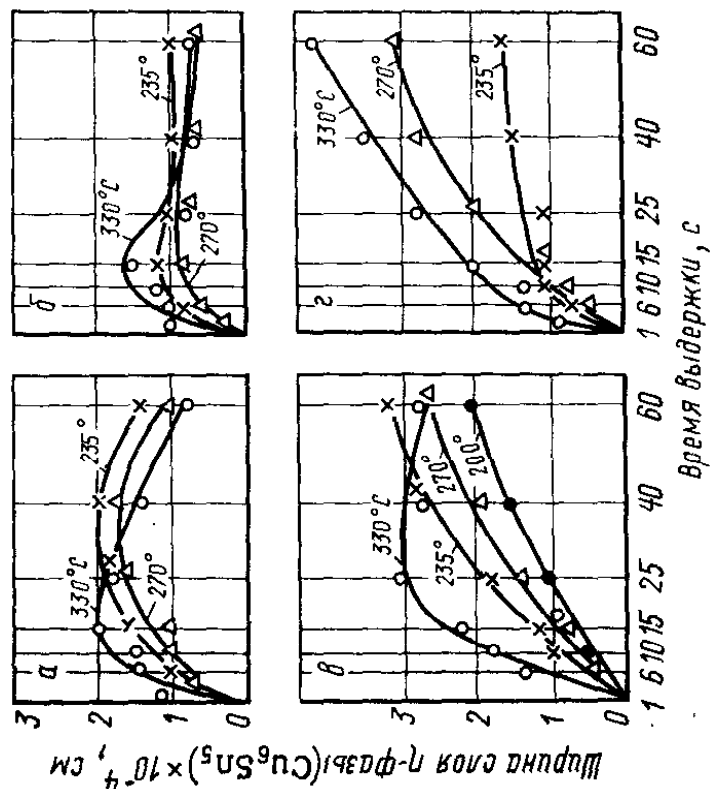


Рис. 40. Толщина прослойки интерметаллида в зависимости от состава припоя, температуры пайки и времени выдержки при взаимодействии с медным покрытием:
 а — чистое олово; б — ПОС 80; в — ПОС 61;
 г — ПОС 40

ния мономолекулярного слоя промежуточной фазы дальнейший ее рост связан с подводом реагирующего вещества (олова) через слой к поверхности раздела. В случае, если скорость подвода реагирующего вещества в зону реакции меньше той, которая необходима для образования промежуточной фазы, рост последней или вообще не происходит, или резко замедляется. Таким образом, протекание химической реакции в стационарных условиях зависит от концентрации реагирующего вещества в поверхностном слое жидкой фазы.

Концентрация олова в фазе Ni_3Sn_4 составляет 55—57% (по массе). В этих же пределах находится и концентрация олова в припое ПОС61. Поверхностно активным компонентом в системе Sn—Pb является свинец, поэтому при данной концентрации олова в припое могут не создаваться условия для стационарного протекания реакции.

Анализ результатов экспериментов показал, что растворение твердого металла в жидком протекает как последовательная реакция, определяющаяся соотношением констант скоростей образования и растворения некоторой промежуточной фазы (в данном случае химического соединения). При этом количество прореагировавшего вещества соответствует уравнению

$$Q = C_{\infty} (1 - e^{-kt}), \quad (36)$$

где Q — количество прореагировавшего вещества;
 C_{∞} — концентрация насыщения;
 k — константа скорости образования промежуточной фазы.

Только при условии, что скорость растворения промежуточной фазы много больше скорости ее образования, уравнение (36) определяет количество перешедшего в раствор твердого металла, что и было показано в работах [35—37].

Для расчета константы k по уравнению (36) методом химического анализа были определены концентрации насыщения исследуемых металлов в оловянно-свинцовых припоях.

Изучение характера растворения твердых металлов показало, что продвижение межфазной границы сопровождается равномерно чередующимися пиками и впади-

нами, например при растворении серебра в ПОС40 подобные пики и впадины наблюдаются через 350—400 мкм, или на 1 см² поверхности их находится 700—900.

При хемосорбции вокруг активного центра происходит спад хемосорбционного потенциала по закону

$$\varphi_r = \varphi_0 [1 - f(r)], \quad (37)$$

где φ_r — потенциал хемосорбции на расстоянии r от занятого центра;

φ_0 — потенциал хемосорбции на бесконечном удалении;

r — расстояние.

Следствием этого является уменьшение скорости химической реакции на поверхности по мере удаления от активного центра и волнообразный фронт растворения.

С целью предупреждения образования интерметаллидных фаз при пайке, а также интенсивного растворения основного металла в расплаве припоя наносят технологические и барьерные покрытия. На рис. 42 приведена зависимость толщины никелевого покрытия от количества жидкой фазы в шве. Полное растворение покрытия соответствует значениям, лежащим в заштрихованной области. Нарушение сплошности покрытия в отдельных случаях вызывает интенсивное растворение основного металла. На рис. 43 приведена микроструктура соединения стали X18H9T с бронзой Бр.Х08 припоем ПСр 37,5. В результате растворения никелевого покрытия в припое произошло интенсивное избирательное растворение бронзы.

Зависимость толщины молибденового барьерного покрытия от длительности выдержки¹ при пайке титана припоем ПСр МО-68 приведена на рис. 44.

¹ Кривые получены расчетом по формуле [38]

$$\delta = 2y \sqrt{D_0 \tau} e^{-\frac{Q}{2RT}},$$

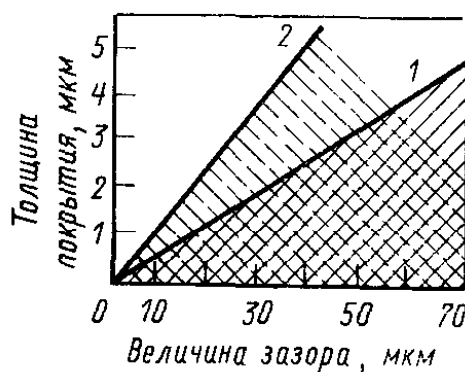


Рис. 42. Толщина растворимого никелевого покрытия в зависимости от величины зазора при пайке сталей медью:

1 — температура пайки 1150°С; 2 — 1200°С

При пайке разнородных металлов, образующих между собой твердые растворы или интерметаллические соединения, при растворении основного металла в расплаве припоя происходит перенос массы твердых металлов через жидкую прослойку. В результате диффузионного перемещения атомов более растворимого из паяемых металлов к менее растворимому на последнем

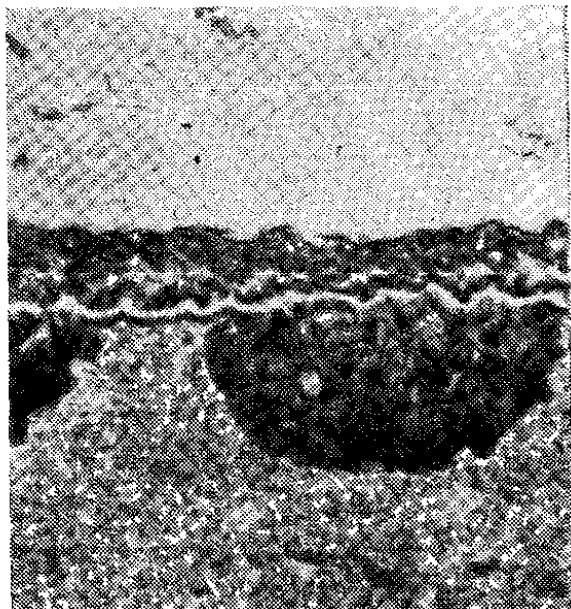


Рис. 43. Микроструктура соединения стали X18H9T с бронзой Br.X08 припоем ПСр37,5 в среде аргона с BF_3 . Температура пайки $930^\circ C$, $\times 100$

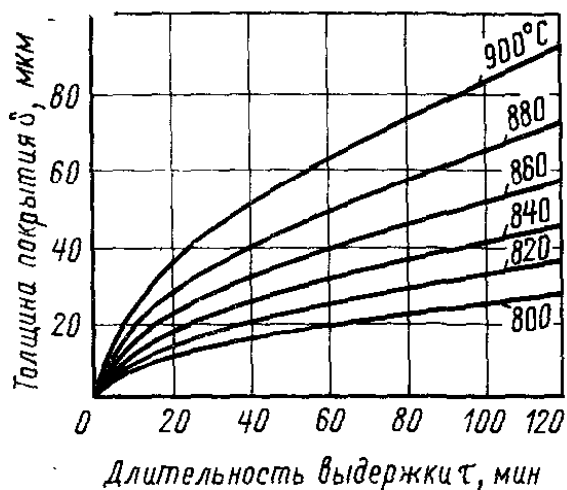


Рис. 44. Толщина барьерного молибденового покрытия в зависимости от длительности выдержки при пайке титана припоем ПСр МО-68

образуется слой твердого раствора или интерметаллического соединения. Например, при взаимодействии железа с алюминием и ниобия с кобальтом через прослойку расплава висмута на поверхности железа и ниобия образуются интерметаллиды. В случае взаимодействия железа с кобальтом и никелем в той же среде на поверхности железа отлагается слой твердого раствора. Возможен также перенос неметаллических элементов, в частности углерода, который перемещается от менее сильных к более сильным карбидообразователям.

Если при пайке разнородных металлов один из них нерастворим в расплаве припоя, а при взаимодействии они образуют между собой интерметаллическое соединение, отлагающееся на поверхности нерастворимого металла, то скорость образования интерметаллида ли-

митируется диффузией в твердой фазе, поскольку диффузия в жидкой фазе выше:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} S dt, \quad (38)$$

где dm — количество диффундирующего вещества;
 D — коэффициент диффузии более растворимого металла в интерметаллиде;
 x — толщина слоя интерметаллида;
 C — концентрация диффундирующего элемента в слое интерметаллида;
 S — площадь контакта нерастворимого металла с зоной сплавления.

Если принять, что концентрация растворенного металла за пределами слоя интерметаллида равна нулю, то в контакте с зоной сплавления концентрация в нем определится соотношением $C = \mu n$ (где μ — коэффициент пропорциональности; n — концентрация растворенного металла в зоне сплавления).

Тогда

$$dm = D\mu \frac{n}{x} S dt, \quad (39)$$

а так как $dm = a S dx$, где a — коэффициент пропорциональности, то предыдущее выражение можно записать в виде

$$\frac{dx}{dt} = D \frac{\mu}{a} \cdot \frac{n}{x}. \quad (40)$$

После решения дифференциального уравнения получим

$$x^2 = 2Dn \frac{\mu}{a} t + A. \quad (41)$$

При $t=0$ $x=0$ и, следовательно, $A=0$. Тогда уравнение, выражающее зависимость толщины слоя интерметаллида от времени выдержки при температуре пайки, примет вид

$$x^2 = 2Dn \frac{\mu}{a} t. \quad (42)$$

Таким образом, скорость роста интерметаллида при переносе массы с одного металла на другой через слой расплава зависит от коэффициента диффузии растворенного металла через слой интерметаллида и его концентрации в зоне сплавления.

При неизменной температуре пайки коэффициент диффузии и концентрация растворенного металла в зоне сплавления постоянны, тогда, обозначив $Dn \frac{\mu}{a} = p$, получим

$$x^2 = 2pt, \quad (43)$$

т. е. закономерность роста толщины слоя интерметаллида на поверхности основного металла при пайке однородных металлов в результате взаимодействия с припоем и разнородных металлов при взаимодействии между собой одинакова.

5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПРИ ПАЙКЕ

Кристаллизация при пайке протекает в соответствии с основными закономерностями затвердевания металлов и сплавов, но в связи со спецификой и условиями процесса имеет некоторые особенности:

а) наличие готовой подложки, которой служит поверхность основного металла, контактирующая с расплавом;

б) малый объем расплава и особая геометрия кристаллизующейся ванны, представляющей собой пленку жидкости незначительной толщины, помещенную между двумя поверхностями металлов, находящихся в твердом состоянии;

в) направленный теплоотвод в процессе кристаллизации;

г) отсутствие перегрева в зоне соединения, так как температура расплава в процессе пайки, как правило, близка к температуре начала затвердевания;

д) большая скорость и неравновесность процесса кристаллизации.

Все эти особенности накладывают отпечаток на процесс кристаллизации, распределение компонентов и формирование структуры паяных швов.

Образование зародышей

Процесс затвердевания жидкого металла начинается с образования центров кристаллизации, т. е. зародышей, которые при определенных размерах обретают способность к устойчивому росту. Если происходит гомогенное образование зародышей, т. е. самостоятельно в объеме расплава лишь за счет флуктуации энергии, то требуются значительные переохлаждения расплава (до сотен градусов для металлов высокой чистоты).

Расчеты показывают, что для образования зародыша критического размера необходимо затратить работу, равную трети свободной энергии поверхности кристалла:

$$A = \frac{1}{3} \sum_i S_i \sigma_i, \quad (44)$$

где S_i — поверхность i -той грани зародыша кристалла;
 σ_i — поверхностное натяжение расплава на этой грани.

Для кристаллов кубической формы

$$A = 8\sigma r_k^2, \quad (45)$$

где r_k — радиус сферы, вписанной в критический зародыш кристалла кубической формы.

Значение r_k определяется по формуле

$$r_k = \frac{2\sigma M T_0}{\rho q (T_0 - T)}, \quad (46)$$

где M — молекулярная масса зародыша кристалла;
 ρ — плотность;
 q — теплота плавления одной моли.

Из приведенных формул видно, что с увеличением переохлаждения расплава критический размер зародыша уменьшается и, следовательно, вероятность самопроизвольного возникновения зародышей кристаллов возрастает. В практике производства литья, сварки, пайки величина переохлаждения не превышает нескольких градусов, реже десятков градусов. Это свидетельствует не о самопроизвольном образовании зародышей, а о кристаллизации на готовых зародышах. Роль таких зародышей могут играть частицы нерастворимых примесей, включения

флюса, загрязнения и готовые поверхности раздела. При этом чем лучше жидкий расплав смачивает твердую поверхность, т. е. чем меньше краевой угол смачивания, тем с меньшей затратой энергии происходит образование зародышей [39]. В случае однородности или изоморфности жидкого металла и подложки затраты энергии на образование первичных кристаллов минимальны, и в этом случае практически не требуется переохлаждения расплава. При таких условиях затвердевания идет как бы достраивание кристаллических решеток основного металла. В этом случае рост кристаллов из расплава в первую очередь происходит на активных центрах кристаллов основного металла (местах выхода на поверхность винтовых дислокаций роста).

Эпитаксия

В процессе пайки имеет место ярко выраженное явление ориентированного роста кристаллов, или эпитаксия. Металлографическая картина этого явления заключается в том, что в структуре спая на границе раздела прослеживаются общие зерна и общие границы зерен, т. е. границы зерен основного металла находят продолжение в структуре паяного шва (рис. 45, а). Кроме общих границ зерен, в микроструктуре отчетливо видно продолжение линий скольжения из зерен основного металла в зерна припоя, вызванное деформацией полированной поверхности шлифа. Все это свидетельствует о том, что достраивание решеток основного металла кристаллизующимся сплавом обусловлено стремлением системы сохранить минимум свободной энергии. Это показано и прямым методом съемки обратных лауэграмм с использованием прицельной камеры [40]. Плоскости (110) общих зерен никеля и медноникелевого сплава в шве ориентированы параллельно, и угол отклонения не превышает 5° . Это явление имеет место при пайке не только, когда припой и основной металл являются изоморфными или близкими по составу и параметрам решеток, но и в случае значительного различия в составе и параметрах решеток основного металла и припоя. На рис. 10 приведена структура границы раздела шва при пайке армко-железа медью, на котором видно, как границы зерен в меди продолжают границы зерен армко-железа, несмотря на значительное

различие не только в параметрах решетки, но и в типе кристаллической решетки меди (г. ц. к.) и железа (о. ц. к.).

Необходимо отметить, что кристаллизация меди на поверхности железа происходит в наиболее благоприят-

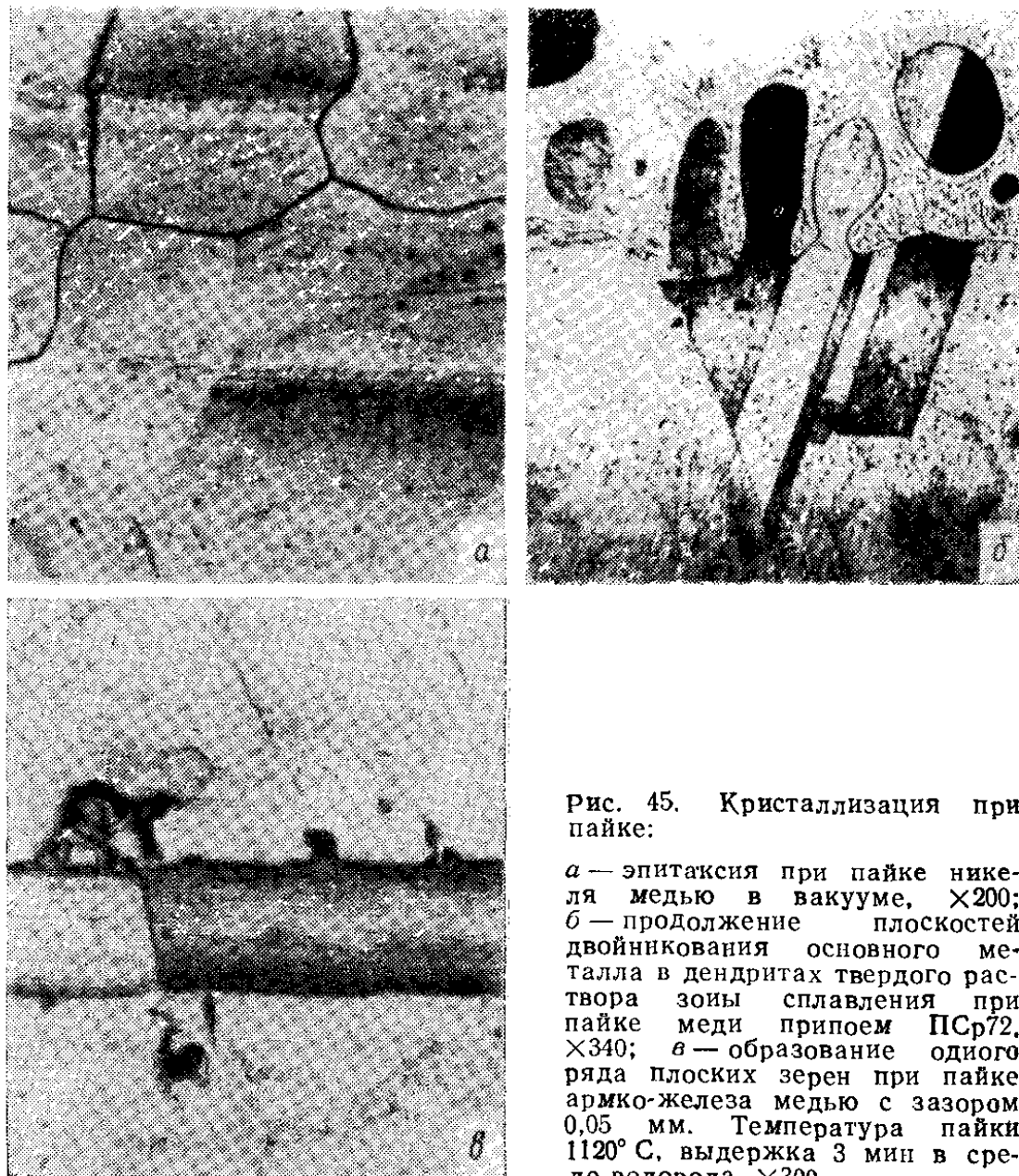


Рис. 45. Кристаллизация при пайке:

а — эпитаксия при пайке никеля медью в вакууме, $\times 200$;
б — продолжение плоскостей двойникования основного металла в дендритах твердого раствора зоны сплавления при пайке меди припоем ПСр72, $\times 340$;
в — образование одного ряда плоских зерен при пайке армко-железа медью с зазором 0,05 мм. Температура пайки 1120°C , выдержка 3 мин в среде водорода, $\times 300$

ных для эпитаксиального роста условиях. При температуре пайки медью $1100\text{—}1150^{\circ}\text{C}$ железо находится в форме γ -модификации, имеющей одинаковый с медью тип и близкие по величине параметры решетки. При охлаждении ниже температуры полиморфного превращения из γ -зерен железа образуются новые зерна α -железа. Из металлографической картины таких сплавов и прямого

изучения ориентировки решеток железа и соответствующих им кристаллов меди следует, что не только медь ориентированно кристаллизовалась на зернах γ -железа, но и зерна α -железа при перестройке решетки γ -железа ориентированно пристраивались к решетке зерен меди. Это превращение несколько осложняет металлографическую картину эпитаксии, но, как правило, границы зерен железа имеют продолжение в меди, и наоборот. Следовательно, не только основной металл оказывает влияние на формирование структуры прикристаллизованной зоны, но и зона сплавления оказывает воздействие на формирование структуры основного металла в участках, прилегающих к шву.

Ориентированная кристаллизация меди особенно отчетливо видна на зернах аустенита при пайке углеродистых сталей медью. Металлографическая картина эпитаксиального роста в этом случае видна отчетливее, видимо, потому, что сетка границ зерен аустенита четко обозначена в доэвтектоидных сталях выделениями феррита, а в заэвтектоидных — цементита.

Эпитаксиальный рост имеет место также и в случае многофазной кристаллизации сплава в паяном шве. Это отчетливо видно, например, при исследовании микроструктур соединений меди медносеребряным припоем ПСр72.

На рис. 45, б приведена микроструктура спая медь — медносеребряная эвтектика, где дендриты избыточного твердого раствора на основе меди кристаллизуются, наследуя решетку зерен основного металла. Это видно и по сохранению окраски, и по продолжению линий двойникования меди растущими дендритами. Интересно отметить, что эвтектические колонии в структуре такого шва явно ориентированно кристаллизуются на поверхности медных зерен. Об этом свидетельствует как наличие общих границ зерен и сохранение габитуса и размера зерен эвтектических колоний, подобных зерну основного металла, так и распространение линий скольжения через границу раздела из медных зерен в эвтектические колонии. Это обстоятельство также указывает на то, что серебряная фаза эвтектики является монокристалльной и ведущей кристаллизацию и именно она ориентирует рост колонии. У серебра с медью одинаковый тип решетки и довольно близкие параметры.

Несоответствие параметров решеток, сопрягающихся при эпитаксиальном росте, может достигать значительных величин (десятки процентов) и устраняется либо некоторым искажением решетки растущего кристалла и появлением дефектов в структуре кристалла, либо тем, что решетка растущего кристалла пристраивается к решетке зерен основного металла другими, но хорошо сопрягающимися плоскостями. Из микроструктуры, приведенной на рис. 45, б, видно, что из-за несоответствия параметров решетки на границе раздела шва имеется некоторое смещение в направлении границы основного металла, продолжающееся в паяном шве.

Характер кристаллизации

Для роста образовавшегося кристалла необходимо, чтобы на фронте кристаллизации постоянно поддерживалось переохлаждение. Если величина переохлаждения невелика, то устойчивым будет плоский фронт кристаллизации. С увеличением переохлаждения произойдет смена форм роста кристаллов на ячеистую, затем дендритно-ячеистую и, наконец, дендритную. Это касается затвердевания чистых металлов. В паяных же швах, как правило, происходит кристаллизация сплавов. В этих случаях необходимое для поддержания процесса роста кристаллов переохлаждение на фронте кристаллизации обусловлено возникновением так называемого концентрационного переохлаждения. При кристаллизации сплавов идет процесс перераспределения атомов для поддержания равновесных составов твердой и жидкой фаз. Этот процесс называется разделительной диффузией, он приводит к обогащению слоя расплава, прилежащего к фронту кристаллизации, компонентом, снижающим температуру расплава. Так возникает градиент концентрации этого компонента. В жидком растворе в то же время идут диффузионные процессы, направленные на выравнивание состава обогащенного слоя и более отдаленных участков.

По мере роста кристалла концентрация примеси в его наружных слоях и прилегающем слое расплава будет расти до установления характерного стационарного режима, когда количество примеси, скапливающейся у фронта кристаллизации в единицу времени, будет равно количеству примеси, диффундирующей в глубь расплава.

Для каждой скорости затвердевания характерно определенное распределение примеси. Концентрация ее экспоненциально уменьшается по мере удаления от фронта кристаллизации.

Толщина слоя перед фронтом кристаллизации, обогащенного примесью, лежит в пределах 10^{-2} — 10^{-4} см и зависит от скорости диффузии в расплаве и от скорости роста твердой фазы. Этот слой создает перед фронтом кристаллизации зону так называемого концентрационного переохлаждения, связанного с возникновением в расплаве перед фронтом кристаллизации градиента концентрации второго компонента. Существование и величина этой зоны зависят от толщины обогащенного слоя и от градиента температуры в расплаве. Концентрационное переохлаждение может исчезнуть, если градиент температуры в расплаве будет равен (или больше) градиенту температуры ликвидуса у фронта кристаллизации.

На форму роста кристаллов затвердевающего сплава величина переохлаждения оказывает решающее влияние. Гладкий фронт кристаллизации устойчив при малом термическом переохлаждении расплава перед фронтом кристаллизации. С развитием зоны концентрационного переохлаждения гладкая форма фронта кристаллизации становится неустойчивой, появляются выступы, вершины которых продвигаются через обогащенный примесью слой расплава. Возникает дополнительный диффузионный поток (параллельный фронту), что снижает концентрацию примеси в этих местах и тем самым повышает температуру кристаллизации на вершинах выступов. Все это обеспечивает устойчивость системы выступов, образуется ячеистая структура.

Если зона переохлаждения (концентрационного или термического) значительна, то ячейки выбрасывают ветви и превращаются в дендриты. Характерной чертой дендритной кристаллизации является большая скорость продвижения дендритов в расплав. При этом важно отметить, что ось дендрита и его ветви растут в определенных кристаллографических направлениях в зависимости от типа кристаллической решетки металла. Так, для металлов с о. ц. к. и г. ц. к. решетками направления преимущественного роста $\langle 100 \rangle$, для металлов с г. ц. к. решеткой $\langle 210 \rangle$.

При пайке указанные формы роста кристаллов необходимо рассматривать отдельно для капиллярных и галтельных участков шва. В капиллярной части шва из-за малого объема жидкой фазы в первые секунды выдержки при температуре пайки происходит насыщение расплава основным металлом до состояния, чрезвычайно близкого к равновесию. В галтельной же части шва объем жидкости больше и в этих участках может не произойти полного насыщения.

Как уже отмечалось, характер кристаллизации зависит в основном от двух причин: скорости затвердевания и величины концентрационного переохлаждения. Скорость роста твердой фазы определяется интенсивностью отвода скрытой теплоты кристаллизации. Для непрерывного роста твердой фазы необходимо отводить скрытую теплоту затвердевания от межфазной границы.

При пайке выделяющаяся скрытая теплота кристаллизации главным образом отводится через твердую фазу (стенки изделия) в направлении, противоположном росту кристаллов. Тепловой поток в перпендикулярном к этому направлению ничтожен и им можно пренебречь. По мере удаления от фронта кристаллизации температура расплава растет. Подобные температурные условия отвечают направленной кристаллизации металла и в отсутствие концентрационного переохлаждения приводят к устойчивому плоскому фронту кристаллизации.

Для микроструктур паяных соединений характерно наличие участка плоского фронта, отвечающего начальной стадии кристаллизации. По мере развития у фронта кристаллизации концентрационного переохлаждения возникают отдельные ячейки. При дальнейшем снижении температуры благоприятно ориентированные ячейки приобретают способность к росту и перерастают в дендриты.

Структура паяного шва в значительной мере определяется величиной капиллярного зазора [41—43]. При малых зазорах порядка сотых долей миллиметра идет направленная послойная кристаллизация. С увеличением зазора до десятых долей миллиметра (0,15—0,3 мм) идет ячеистая кристаллизация. С дальнейшим увеличением зазора до 0,5 мм получают развитие дендритные формы роста. В некоторых случаях создаются такие значительные переохлаждения, что становится возможным самопроизвольное образование зародышей перед фронтом

кристаллизации. В центральной части шва развиваются самостоятельные дендриты, не имеющие связи с основным металлом.

Интересно отметить, что при очень малых зазорах порядка 10—30 мкм в паяных швах формируется структура, подобная изображенной на рис. 45, в. Здесь важно отметить отсутствие в центральной части шва обычной границы стыка кристаллов, растущих с двух сторон от

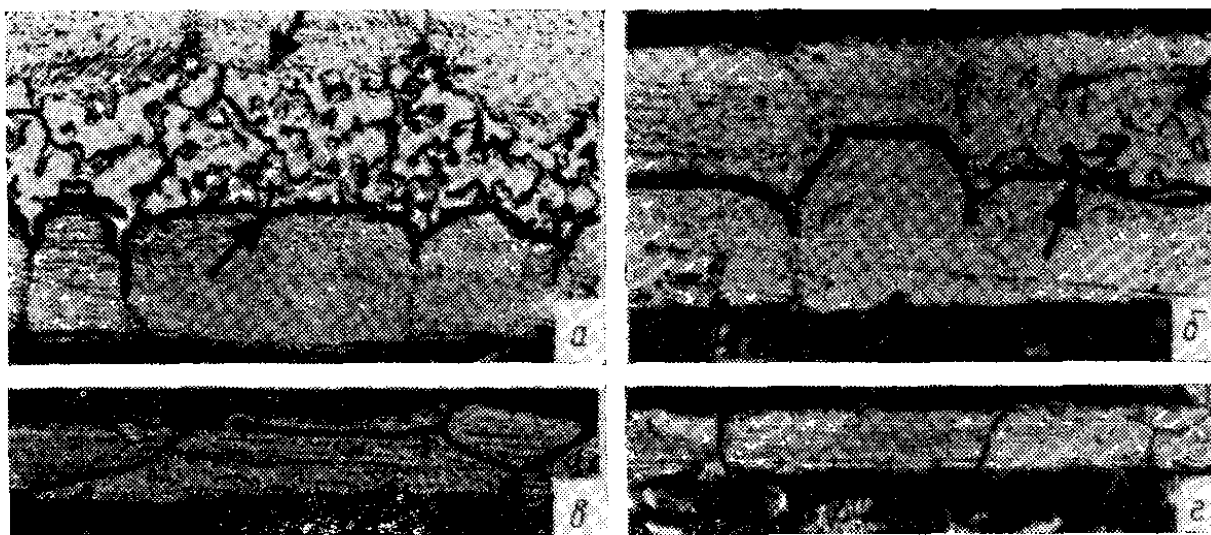


Рис. 46. Микроструктуры швов при пайке стали Ст3 припоем системы Fe—Mn—C с различными зазорами (стрелками указана эвтектическая составляющая):

а — 0,15 мм, $\times 500$; б — 0,08 мм, $\times 500$; в — 0,05 мм, $\times 250$; г — 0,03 мм, $\times 250$

зон спаев. Подобную структуру, представляющую один ряд плоских зерен, трудно объяснить с точки зрения общих закономерностей кристаллизации. Можно предположить, что она образовалась в результате одновременной кристаллизации во всем объеме пленки расплава или вследствие миграции границ зерен меди.

Микроструктуры швов, полученных при разных зазорах в случае пайки стали Ст3 припоем системы железо — углерод — марганец, приведены на рис. 46. Как следует из микроструктур, с уменьшением зазора происходит смена форм затвердевания. При развитии дендритных форм роста направленный теплоотвод приводит к тому, что преимущественный рост и развитие приобретают кристаллы, наиболее благоприятно ориентированные в направлении теплоотвода. Такие кристаллы выклинивают менее благоприятно ориентированные кристаллы. Так образуется текстура роста — явление, характерное

для паяных швов. Целенаправленное использование этого явления возможно при пайке полупроводников и других материалов, обладающих специальными свойствами в определенных кристаллографических направлениях.

Неоднородность шва

Процесс кристаллизации, как правило, приводит к неоднородности состава и свойств металла шва.

Необходимо различать макро- и микронеоднородность в паяных швах. Макронеоднородность возникает в результате неравномерного распределения компонентов в составе припоя как следствия неравномерного нагрева при пайке, недостаточного флюсования и т. д. Микронеоднородность металла паяного шва возникает в результате неравновесных условий кристаллизации. Неравновесная кристаллизация приводит к ликвационной неоднородности. Степень внутрикристаллитной ликвации сплавов зависит от скорости кристаллизации. С увеличением скорости кристаллизации внутрикристаллитная ликвация возрастает из-за подавления выравнивающей диффузии в твердом растворе. При средних скоростях кристаллизации степень внутрикристаллитной ликвации достигает максимума. При больших скоростях кристаллизации степень ликвации снижается. В некоторых работах это объясняется подавлением разделительной диффузии и явлением бездиффузионной кристаллизации [44], в других работах [45] — измельчением дендритных ячеек и увеличением площади, занятой ободком дендритных ячеек, который наиболее обеднен тугоплавким компонентом.

В интервале реальных скоростей кристаллизации, характерных для пайки (десятки и сотни градусов в минуту), состав осей дендритов определяется точкой равновесного солидуса сплава при температуре начала кристаллизации. Эта закономерность наблюдается и при кристаллизации сплавов в паяных швах в процессе реактивно-флюсовой пайки алюминия цинком [46].

Исследованиями химической неоднородности при кристаллизации паяных швов в случае реактивно-флюсовой пайки алюминия цинком установлено, что средняя концентрация алюминия в жидкой части шва составляет

42,5 и 69,6% (по массе) соответственно при температуре пайки 550 и 610° С. Согласно диаграмме состояния системы алюминий — цинк, сплавы с таким содержанием алюминия должны кристаллизоваться в виде твердых растворов цинка в алюминии. Однако в структуре таких паяных швов, помимо избыточных кристаллов твердого раствора на основе алюминия, присутствует эвтектика алюминий — цинк, что объясняется неравновесным характером затвердевания. Это означает, что независимо от температуры пайки в исследованном интервале температура конца затвердевания равна 380° С (температура эвтектики), т. е. расширяется температурный интервал затвердевания, что имеет прямое отношение к возникновению дефектов в закристаллизованном сплаве.

Таким образом, в малых и средних по величине зазорах вследствие направленной кристаллизации наблюдается так называемая зональная неоднородность в распределении компонентов в паяном шве, что приводит к ослаблению центральной части шва. Такая зональная неоднородность в паяных швах приводит в случае образования хрупкой малопрочной фазы в центральной части шва к значительному снижению прочности паяных соединений. Так, при пайке нержавеющей стали X18H10T припоем системы Cu—Ni—Zn максимальную прочность (54 кгс/мм²) имеют паяные соединения со средней величиной зазора 0,15—0,25 мм. С уменьшением и увеличением зазора прочность на срез падает в связи с неблагоприятным формированием шва при малых зазорах и образованием усадочной пористости при больших.

Важным фактором, оказывающим влияние на структуру и микронеоднородность паяных швов, является скорость охлаждения. При сравнительно малых скоростях охлаждения (80—100 град/мин — пайка алюминия цинком) избыточный твердый раствор кристаллизуется путем последовательного роста от зон спаев кристаллов ячеистой формы. Середина шва занята эвтектикой (рис. 47, а). При относительно высокой скорости охлаждения (600 град/мин) первично выделяющийся твердый раствор кристаллизуется в виде дендритов, зарождающихся как на поверхности основного металла, так и в объеме расплава (рис. 47, б). Ликвационные явления приводят в данной системе к появлению неравновесной эвтектической составляющей, хотя сплав, образующийся

в жидкой части шва, учитывая температуру пайки и данные микрорентгеноспектрального анализа, содержит около 58% алюминия и должен кристаллизоваться в виде однофазного твердого раствора. Зависимость концентрации цинка в твердом растворе (в центральной части дендритных ячеек) и количества неравновесной эвтектической составляющей кристаллизационных зон от ско-

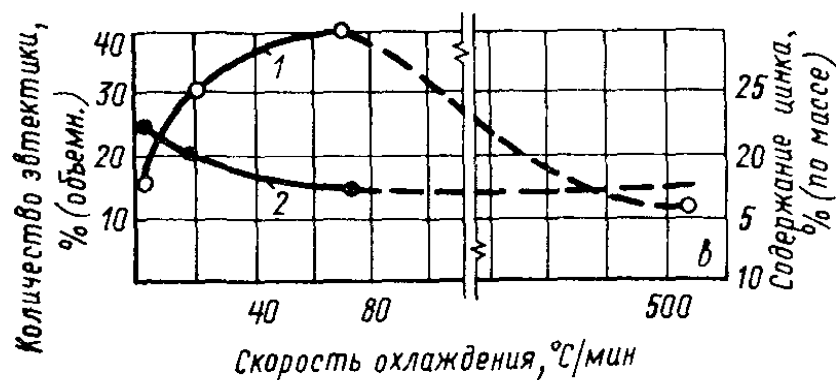
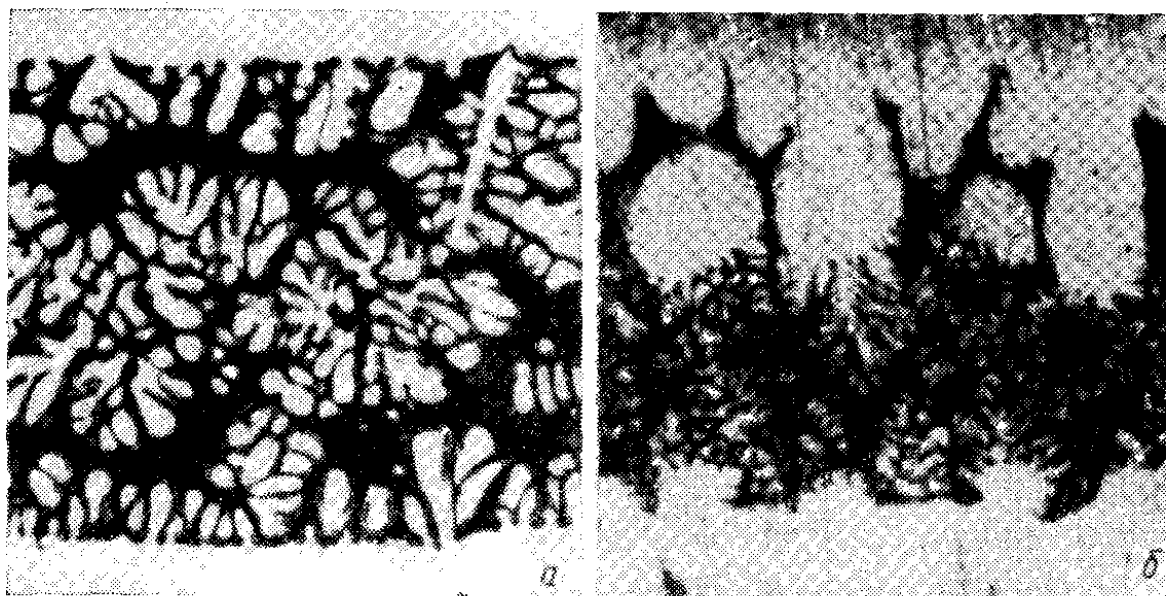


Рис. 47. Кинетика кристаллизации зоны сплавления. Пайка алюминия цинком при температуре 610°C :

а — микроструктура при охлаждении со скоростью 80 град/мин, $\times 115$;
б — микроструктура при охлаждении со скоростью 580 град/мин, $\times 115$;
в — количество эвтектики (1) и содержание цинка (2) в зоне сплавления в зависимости от скорости охлаждения

рости охлаждения паяных швов после пайки при температуре 580°C приведена на рис. 47, *в* [28].

Из рис. 47, *в* следует, что концентрация цинка в твердом растворе уменьшается по мере увеличения скорости охлаждения. Максимальная концентрация наблюдается в кристаллах твердого раствора, образующихся

при охлаждении шва с малой скоростью (5 град/мин). Это объясняется частичным прохождением выравнивающей диффузии в твердой фазе, приводящей к снижению содержания алюминия в центральных объемах кристаллов. При больших скоростях охлаждения в них фиксируется концентрация, которая близка к равновесному солидусу диаграммы состояния алюминий — цинк при 580° С.

Увеличение количества эвтектики в структуре сплава с повышением скорости охлаждения объясняется различной полнотой прохождения выравнивающей диффузии в твердой фазе. Уменьшение количества эвтектики при большой скорости охлаждения объясняется измельчением дендритных ячеек твердого раствора при одновременном увеличении их числа, в результате чего повышается суммарное содержание цинка в твердом растворе. Кривая рис. 47, в показывает, что характер изменения количества неравновесной эвтектической составляющей с увеличением скорости охлаждения в паяных швах системы алюминий — цинк такой же, как при кристаллизации сплавов в больших объемах.

Кроме химической неоднородности, в паяных швах различают физическую неоднородность, возникающую в процессе формирования паяных швов; сюда относятся поры, трещины, усадочные раковины. Причиной возникновения пористости при кристаллизации могут быть выделения газов, растворенных в металле шва, усадочные явления и др. Трещины в процессе кристаллизации возникают из-за развития термических напряжений. Если напряжения, возникшие при кристаллизации в результате высокой скорости охлаждения, разницы в коэффициентах термического расширения основного металла и припоя, разнородности паяемых металлов, превысят предел прочности металла шва, то произойдет образование горячих трещин.

Дефекты паяных швов усадочного происхождения имеют характер концентрированной усадочной раковины, как правило, возникающей в галтельной части шва. Усадочная пористость может иметь также характер рассеянных мелких раковин, расположенных в междендритном пространстве, обычно в центральной части шва. Это характерно для сплавов с широким интервалом кристаллизации.

Центральная часть шва, где концентрируются места стыка кристаллитов, растущих с двух сторон от границ раздела, является наиболее слабым его участком.

На основе изложенного видно, что процесс кристаллизации, как завершающая стадия образования паяного соединения, оказывает определяющее влияние на состав, структуру и свойства паяных швов. Поэтому целенаправленным изменением условий кристаллизации можно влиять на формирование паяных швов и, таким образом, получать паяные соединения с заданными свойствами.

ГЛАВА III

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПАЕВ

1. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ БЕЗДИФфуЗИОННОГО СПАЯ

Природа бездиффузионного спая

Металлы в твердом состоянии представляют собой множество кристаллов, разделенных межзеренными границами. Большинство металлов кристаллизуется в наиболее плотных структурах — кубической гранецентрированной, гексагональной и реже кубической объемноцентрированной решетках. В поликристаллических телах процесс образования и роста кристаллов в общей массе металла приводит к искажению пространственной решетки кристалла. Частицами, составляющими решетку кристалла, служат положительные ионы, образовавшиеся в результате отщепления от атомов валентных электронов. Последние образуют газ электронов, связывающих между собой положительные ионы.

Межкристаллитные границы трактуются в настоящее время как переходные зоны, посредством которых смежные кристаллы соединяются в единое поликристаллическое тело. Атомы переходных зон испытывают влияние решеток обоих смежных кристаллов и располагаются в слоях так, чтобы потенциальная энергия их взаимодей-

ствия между собой, с атомами соседних слоев и атомами обоих кристаллов при данных условиях была минимальной, т. е. вся система стремится занять положение, соответствующее наименьшему запасу энергии. Таким образом, расположение атомов в межкусталлитных границах отличается от расположения их в равновесной кристаллической решетке. Предполагается, что по толщине межкусталлитная прослойка состоит из набора атомных конфигураций, которые в плоскостях, контактирующих непосредственно с кристаллами, наименее отличаются от правильной решетки. Наоборот, в середине межкусталлитной прослойки конфигурации атомов в слоях наиболее отличаются от правильной решетки. Различие в структуре межкусталлитных сочленений усиливается с увеличением их толщины. Такая картина соответствует межкусталлитным прослойкам однородных веществ. Если же соединение возникает между разнородными кристаллами, что имеет место на границе основной металл — зона сплавления при пайке, то атомные конфигурации, связывающие различные по природе кристаллы, находятся в более напряженном состоянии.

Одной из важнейших энергетических характеристик металлов в твердом состоянии является энергия кристаллической решетки. Всякий кристалл обладает внутренней и поверхностной энергией. Внутренняя энергия измеряется работой, которую нужно совершить, чтобы удалить ионы кристалла на расстояния, при которых прекращается взаимодействие между ними. Эта энергия пропорциональна объему кристалла. Поверхностная энергия кристалла определяется условиями равновесия его частиц, находящихся внутри вещества и на поверхности. Поскольку на поверхности кристалла частицы его с внутренней стороны взаимодействуют с собственным веществом, а с внешней — с граничной средой, то для создания условий равновесия частицы у поверхности кристалла располагаются иначе, чем внутри. В результате образуется поверхностный слой кристалла с особыми свойствами.

Силы взаимодействия между частицами в кристалле проявляются на расстоянии 1 \AA и быстро убывают с увеличением расстояния. На расстоянии порядка 10 \AA взаимодействием между частицами можно пренебречь,

поэтому принято считать, что толщина поверхностного слоя кристалла составляет 1—10 Å. Работа перемещения внутренней частицы кристалла на поверхность превращается в потенциальную энергию частицы. Следовательно, поверхностные атомы кристалла обладают большей потенциальной энергией, чем внутрилежащие, и на поверхности сосредоточивается избыток энергии, что при определенных условиях приводит к образованию межатомных связей между металлом и граничной средой.

Основными видами химической связи в кристаллах веществ являются:

1. Ионная, или гетерополярная, обусловленная электростатическим притяжением противоположно заряженных ионов.

2. Металлическая, обусловленная наличием в кристалле коллективизированных электронов.

3. Атомная, гетерополярная или ковалентная, характеризующаяся наличием у двух связанных атомов общей пары электронов (иногда нескольких общих пар).

4. Остаточная, молекулярная или ван-дер-ваальсовая, обусловленная дипольным или дисперсионным взаимодействием нейтральных частиц или групп атомов.

Наряду с этими предельными типами связи в кристаллах существуют и переходные типы. Кроме того, в кристаллах, образованных из более чем двух элементов, что и имеет место в зоне спая в реальных условиях пайки, одновременно могут существовать связи различного типа в пределах одного и того же кристалла. В этом случае приходится говорить о преобладании в кристалле того или иного типа связи. В кристаллах типичных металлов в первую очередь характер связи определяется наличием слабо связанных с атомом электронов, которые легко переходят от одного атома к другому, образуя газ электронов. В результате в кристаллической решетке металлов частицами, связанными с определенным местом, являются не нейтральные атомы, а положительные ионы, которые образуются после потери атомом части электронов. Движение электронов в электронном газе, если на них не действуют внешние электрические силы, имеет беспорядочный характер. В этом отношении оно имеет сходство с тепловым движением. Однако, если

тепловое движение частиц при абсолютном нуле прекращается, то движение электронов сохраняется.

Металлическая связь отлична от других видов связи частиц в кристаллах. Природа ее обусловлена взаимодействием ионов с электронами, переходящими от одного иона к другому. Последнее сближает металлическую связь с ковалентной, однако в отличие от нее металлическая связь не обладает ни направленностью, ни насыщенностью, определяемой валентностью соответствующих атомов, что сближает ее с ионной связью. Степень связанности электрона в металле в определенной степени характеризуется работой выхода электрона, измеряемой наименьшей энергией электромагнитных колебаний, способной выделить электрон, или температурой, при которой начинается термоэлектронная эмиссия. Экспериментально найденные значения работы выхода электрона для некоторых металлов приведены в табл. 17.

Приведенные значения работы выхода характеризуют энергию связи электрона с атомом на поверхности металла, которая не равна энергии связи внутри металла и примерно на 2—5 В меньше потенциала ионизации.

Энергию кристалла, связанного силами металлической связи, можно представить в виде следующего выражения [1]:

$$U = -\frac{Ae^2}{\Omega^{1/3}} + \frac{B}{\Omega^{2/3}} + \frac{Ce^2}{\Omega}, \quad (47)$$

где Ω — атомный объем, т. е. объем, приходящийся на один атом.

Таблица 17

Экспериментальные значения работы выхода электрона для некоторых металлов

Металл	Работа выхода, эВ	Металл	Работа выхода, эВ
Железо	4,76	Магний	3,69
Никель	5,0	Бериллий	3,92
Медь	4,29	Цинк	4,25
Хром	3,72	Кадмий	4,08
Марганец	3,76	Свинец	4,15
Вольфрам	4,55	Барий	2,55
Серебро	4,73	Литий	2,36
Платина	6,30	Натрий	2,33
Алюминий	4,25	Калий	2,26

Первый член выражения представляет потенциальную энергию свободных электронов, второй — их кинетическую энергию, третий член — кинетическую энергию электронов, занимающих более низкие энергетические состояния. Сумма этих трех составляющих дает результирующую кривую распределения энергии в зависимости от атомного объема (рис. 48). Минимум энергии межатомного взаимодействия соответствует линейному размеру r_0 , который можно рассматривать как атомный радиус, соответствующий равенству $4/3 \pi r_0^3 = \Omega$.

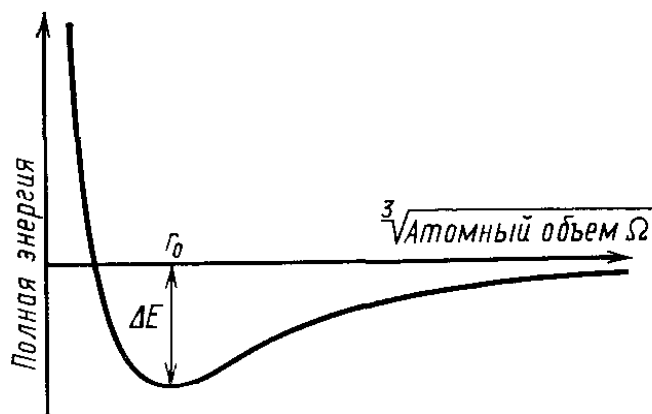


Рис. 48. Распределение энергии в зависимости от атомного объема

Характер валентной связи, удерживающей металлический атом в кристаллической решетке, варьирует от вещества к веществу, проходя подчас все стадии от ионной до металлической. Поэтому природа сил, образующих связи в контакте основной металл — расплавленный припой, в зависимости от сочетания их свойств может изменяться в широких пределах.

Процесс пайки протекает в условиях перегрева взаимодействующих твердого и жидкого металлов до определенной температуры. При этом происходит термическая активация атомов взаимодействующих металлов, что дает дополнительный вклад в активность атомов твердого и жидкого металлов и повышает их реакционную способность образования соединений не только между собой, но и с атомами веществ окружающей среды. Это требует вести процесс пайки в таких условиях, когда внешняя среда обладает возможно меньшей активностью взаимодействия с основным металлом и расплавом припоя. Однако, поскольку реальные металлы всегда содержат неметаллические примеси, а также имеют на своей поверхности окисные и адсорбционные пленки, то окружающая среда должна обладать флюсующими свойствами и связывать примесные атомы в соединения. Ус-

ловия пайки должны обеспечивать возможность их удаления из зоны взаимодействия.

Если в таких условиях ограничивать продолжительность взаимодействия твердого основного металла и расплава припоя, то можно получить спаи, в которых число прореагировавших атомов металлов будет самым различным и, следовательно, образуется целая гамма спаев: от полного неспая и до 100%-ного взаимодействия атомов, находящихся на поверхности контактирующих твердого и жидкого металлов.

Если при этом в качестве дополнительного будет поставлено требование не допустить растворно-диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами, то будут получены спаи с исчезающе малой зоной взаимодействия, названные бездиффузионными.

Связь в контакте основной металл — припой и ее прочность определяются свободной энергией атомов на поверхности взаимодействующих веществ, зависящей от степени разориентированности кристаллов основного металла и характера энергии связи.

Во всех случаях прочность бездиффузионного спая будет тем больше, чем выше ювенильность поверхности основного металла и чем более чиста окружающая среда от других, кроме расплава припоя, веществ.

Кинетика образования бездиффузионного спая

При образовании бездиффузионного спая протекает химическое взаимодействие между твердым и жидким металлом, распространяющееся по поверхности контакта между ними. О химической природе процесса образования спая свидетельствует выделение тепла при смачивании. Если процесс пайки протекает в идеальных условиях, когда с поверхности основного металла и расплава припоя удалены окисные и адсорбционные пленки, а атомы взаимодействующих металлов находятся в состоянии физической адсорбции, то скорость реакции между ними можно выразить уравнением [2]:

$$\frac{dx}{dt} = (N_0 - x) \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{S}{R}\right), \quad (48)$$

где x — число атомов, вступивших в химическую связь;

- N_0 — число контактирующих атомов на поверхности основного металла;
 ν — частота собственных колебаний атомов, принимаемая для металлов $10^{13} \cdot \text{с}^{-1}$;
 Q — энергия активации образования химических связей;
 R — постоянная Больцмана;
 T — абсолютная температура.

Энтропию активации S , входящую в уравнение (48), подсчитывают по формуле $S = R \ln \omega_1 \cdot \omega_2$ (где ω_1 — вероятность благоприятной ориентации возбужденных атомов; ω_2 — вероятность совпадения моментов возбуждения взаимодействующих атомов).

Обязательным условием образования спая является смачивание расплавом припоя основного металла и возникновение ориентационного соответствия атомов металлов на границе раздела, поэтому необходимость благоприятной ориентации можно не учитывать. При температуре пайки атомы твердого и жидкого металла находятся в состоянии термической активации, поэтому член, учитывающий энтропию:

$$\exp\left(\frac{S}{R}\right) \approx 1.$$

Тогда уравнение (47) примет вид

$$\frac{dx}{dt} = (N_0 - X) \nu \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right).$$

Проинтегрировав при $T = \text{const}$ и подставив значения $t=0$, $x=0$, $t=t_a$, $X=N$, определим время, в течение которого прореагирует N атомов:

$$t_a = -\frac{1}{\nu} \ln\left(1 - \frac{N}{N_0}\right) \exp\left(\frac{Q}{RT}\right). \quad (49)$$

Из этого уравнения можно получить выражение для определения относительной прочности бездиффузионного спая:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \exp\left[-\frac{\nu t_a}{\exp\left(\frac{Q}{RT}\right)}\right]. \quad (50)$$

Следует иметь в виду, что бездиффузионный спай является определенной стадией развития процесса взаимодействия на межфазной границе между разнородными твердым и жидким металлами, когда растворно-диффузионные процессы между ними не получили сколько-нибудь значительного развития. Увеличение выдержки при температуре пайки приведет к превращению этого вида спаев в другие.

Структура и свойства бездиффузионных спаев

Металлографические, рентгеноспектральные и рентгеноструктурные исследования спаев позволили экспериментально подтвердить возможность бездиффузионных спаев и установить их свойства.

В начальный период взаимодействия между основным металлом и припоем в плоскости контакта между ними связи возникают лишь в отдельных точках. Прочность таких точечных спаев незначительна и разрушение их происходит без значительных усилий. После разрушения на поверхности основного металла обычно не остается следов припоя. С увеличением продолжительности взаимодействия твердого и жидкого металлов при температуре пайки число образующихся связей увеличивается и прочность их возрастает. При металлографическом исследовании таких спаев можно видеть, что непрерывной связи в зоне контакта основного металла и припоя нет.

На рис. 49, а приведена микроструктура бездиффузионного спаев, ¹ полученного при напылении никеля на железо. Для сравнения приведена микроструктура шва при пайке железа никелем с обычными выдержками (рис. 49, б). Плазменное напыление производилось независимой дуговой плазмой, расстояние между срезом сопла и поверхностью основного металла выбирали таким, чтобы частицы падали в расплавленном состоянии, но без существенного перегрева. Как показывает микроструктура, между железом и никелем в случае бездиффузионного спаев имеется резкая граница раздела, а в отдельных местах отсутствует спай, т. е. соединение имеется лишь в отдельных точках.

¹ Плазменное напыление для изучения бездиффузионного спаев использовано в связи с трудностями исследования микроструктур паяных соединений, полученных низкотемпературной пайкой.

Микрорентгеноспектральный анализ бездиффузионных спаяв, полученных при пайке и напылении, показал, что на границе фаз наблюдается скачкообразное падение концентрации исследуемого компонента.

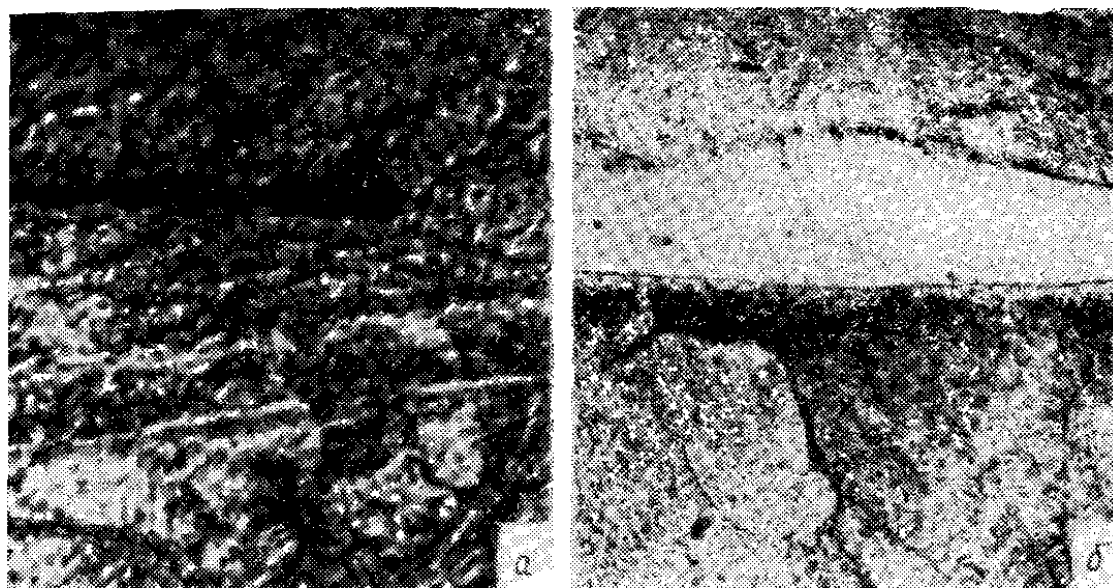
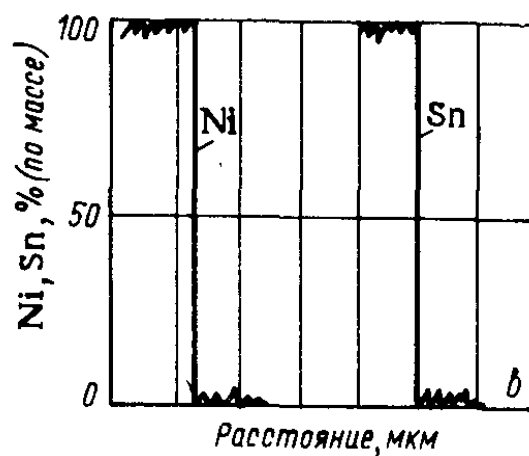


Рис. 49. Кинетика образования зоны спая при напылении и пайке:

а — микроструктура при напылении никеля на железо (бездиффузионный спай) (стрелкой указано место отсутствия спая), $\times 1150$; *б* — микроструктура при пайке железа никелем, температура пайки 1470°C , выдержка 0,5 мин в среде водорода, $\times 500$; *в* — распределение элементов в зоне бездиффузионного спая при напылении никеля на железо и при пайке железа оловом

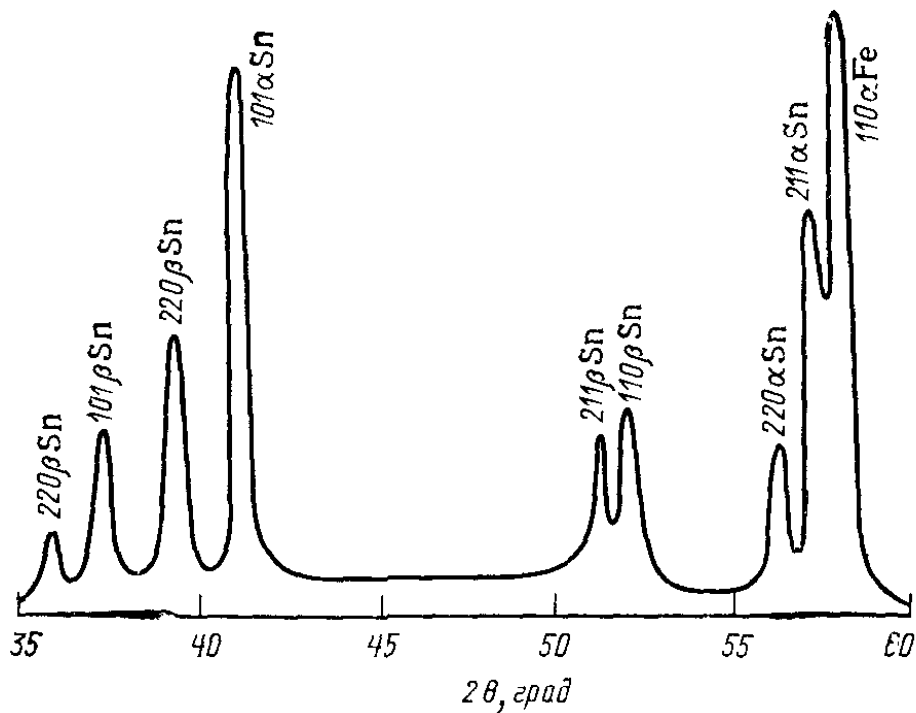


Как можно видеть из рис. 49, *в*, концентрация никеля и олова при переходе от основного металла к зоне шва резко падает со 100% до нуля.

Рентгеноструктурные исследования бездиффузионных спаяв показали, что при определенных условиях взаимодействующие однокомпонентные основной металл и припой не содержат в своем составе второго металла. В табл. 18 приведены данные по изменению периода решетки железа и олова в зоне спаяв, полученных при пайке железа оловом при температуре 500°C с различной выдержкой [3].

Изменение периода решетки железа и олова в зоне спая при пайке железа оловом

Время выдержи, с	Периоды решетки, $\text{Å} \pm 0,001$					Объем ячейки, Å^3		Количество железа в растворе, % (ат.)
	железа	олова				железа	олова	
	a	a	c	c/a	a , приведенное			
0	2,864	5,820	3,175	0,545	4,755	23,492	107,545	0
10	2,864	5,807	3,173	0,546	4,747	23,492	106,998	0,67
20	2,864	5,802	3,171	0,546	4,744	23,492	106,746	0,92
30	2,864	5,798	3,169	0,546	4,740	23,492	106,531	1,25

Рис. 50. Дифрактограмма бездиффузионного спая в системе железо—олово, полученного при 240°C

Как видно из таблицы, при выдержке до 30 с диффузия олова в железо не происходит. Диффузия железа в расплав олова не наблюдается при пайке без выдержки. Если снижать температуру пайки, то отсутствие растворения (диффузия железа в расплав олова) наблюдается и при более длительной выдержке в процессе пайки.

Экспериментально установлено, что минимальная температура, при которой можно получать бездиффузион-

ные спай между железом и оловом с применением в качестве флюса семикарбазида, составляет 240° С.

Особенностью бездиффузионных спаев является отсутствие некоторых фаз, образующихся в этой системе в равновесных условиях. Как известно, в системе железо — олово образуются интерметаллиды Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , $FeSn$ и $FeSn_2$. На рис. 50 приведена дифрактограмма бездиффузионного спая в системе железо — олово, полученного при 240° С. Как видно из дифрактограммы, в зоне спая интерметаллиды не обнаруживаются.

Бездиффузионные спай основное значение могут иметь в тех случаях, когда необходимо максимально сохранить неизменными свойства подложки, например при пайке металлов высокой чистоты и полупроводников.

2. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ РАСТВОРНО-ДИФФУЗИОННОГО СПАЯ

Кинетика образования растворно-диффузионного спая

Смачивание основного металла расплавленным припоем создает условия для растворно-диффузионных процессов по границе твердой и жидкой фаз. Поскольку на этой границе реакции идут в гетерогенной среде между металлами, находящимися в различных агрегатных состояниях, то развитие реакций связано не только с химическими превращениями, но и с переносом веществ из глубины фаз к поверхности взаимодействия, а также с удалением продуктов взаимодействия из зоны реакции. Кинетика этих реакций обусловлена диффузией. Скорость процессов взаимодействия между основным металлом и расплавленным припоем зависит от интенсивности переноса входящих в их состав компонентов в зону контакта между ними, активности взаимодействия и удаления продуктов реакции. Время формирования спая определяется скоростью прохождения этих стадий процесса. Чем медленнее протекают диффузионные процессы, тем продолжительнее время формирования спая. Растворно-диффузионный спай может быть образован металлами¹, дающими неограниченные растворы, огра-

¹ Рассматривается случай, когда основной металл и припой однокомпонентны.

ниченые растворы, эвтектические смеси и химические соединения.

В зависимости от характера и продолжительности взаимодействия на межфазной границе строение спая может быть различным. Если расплав припоя при температуре пайки не насыщается основным металлом до состава, соответствующего ликвидусу их равновесной диаграммы состояния, то изотермическая кристаллизация в шве не происходит, и спай представляет собой кристаллические образования на межфазной границе, возникающие в результате выделения избыточного компонента из расплава при охлаждении. Диффузионный слой при этом может образоваться в основном металле только после пайки в результате диффузии в твердой фазе.

С момента достижения равновесного состава жидкой фазы во всем объеме зоны сплавления начинается изотермическая кристаллизация на подложку и формирование диффузионной зоны. Спай в этом случае содержит слой изотермической кристаллизации. При длительных выдержках слой изотермической кристаллизации увеличивается, и в итоге изотермическая кристаллизация может пройти во всем объеме зоны сплавления (диффузионная пайка).

Растворно-диффузионный спай, когда основным металлом и припой образуют между собой твердые растворы, если не учитывать диффузию в твердой фазе при нагреве под пайку, начинает формироваться с момента смачивания основного металла расплавом припоя. В результате протекающего при этом растворения твердого металла в жидком припое состав зоны сплавления изменяется, достигая равновесного при данной температуре, соответствующего пересечению изотермы с линией ликвидуса. В процессе растворения одновременно идет диффузия из жидкости в твердую фазу, но поскольку скорость растворения твердого металла в жидком значительно выше, чем диффузия в твердой фазе, то диффузионная зона на поверхности основного металла не образуется. С приближением состава зоны сплавления к равновесному скорость растворения основного металла замедляется, и в основном металле начинает образовываться диффузионная зона. Наиболее активная диффузия при этом протекает по границам зерен и дефектам структуры основного металла.

При достижении равновесной концентрации жидкая фаза будет иметь состав, соответствующий пересечению изотермы с линией ликвидуса, а основной металл в контакте с зоной сплавления — с линией солидуса диаграммы состояния взаимодействующих металлов.

Соотношение компонентов в жидкой и твердой фазах в каждый данный момент взаимодействия определяется коэффициентом распределения¹

$$k = \frac{C_{ТВ}}{C_{Ж}}, \quad (51)$$

где $C_{ТВ}$ и $C_{Ж}$ — концентрации рассматриваемого компонента соответственно в основном металле и зоне сплавления.

Зависимость эффективного коэффициента распределения, по В. Дж. Пфанну, учитывающего наличие впереди фронта кристаллизации слоя, в котором содержание рассматриваемого компонента повышено, имеет вид

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-f\delta/D}}, \quad (52)$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения;
 f — скорость роста фронта кристаллизации;
 δ — толщина слоя, в котором содержание рассматриваемого компонента повышено;
 D — коэффициент диффузии в жидкости, равный для многих жидких растворов от 10^{-5} до 10^{-4} см²/с.

С момента достижения равновесного состава жидкой и твердой фаз в шве начинается изотермическая кристаллизация.

Кинетика растворно-диффузионного взаимодействия и продолжительность изотермической кристаллизации определяются процессами диффузии и растворения в зоне спая.

Если исходное количество расплава припоя в зазоре составляет Q , то после насыщения припоя основным ме-

¹ Коэффициентом распределения называется отношение концентрации компонента в твердой фазе к концентрации его в жидкой фазе. Он может выражаться через концентрацию как компонента A , так и компонента B .

таллом в результате растворения последнего количество жидкого раствора зоны сплавления составит [4]

$$\frac{Q}{1-\varphi}, \quad (53)$$

где φ — коэффициент, определяющий содержание основного металла в жидком растворе.

Количество растворившегося основного металла в расплаве припоя будет равно

$$\frac{Q}{1-\varphi} \varphi. \quad (54)$$

Чтобы связать в твердый раствор в процессе кристаллизации весь перешедший в расплав припоя основной металл, потребуется припоя

$$Q_1 = \frac{Q}{1-\varphi} \varphi (1-\psi), \quad (55)$$

где ψ — коэффициент, определяющий содержание основного металла в твердом растворе.

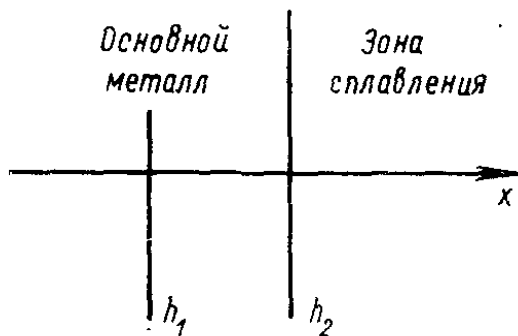


Рис. 51. Схема к расчету кинетики растворно-диффузионного спаивания

В соответствии с этим количество припоя, избыточное по сравнению с необходимым для образования твердого раствора, которое при изотермической кристаллизации диффундирует в основной металл, составит $Q_0 = Q - Q_1$.
Время t , в течение которого избыточное количество припоя продиффундирует в основной металл и, таким образом, произойдет изотермическая кристаллизация во всем объеме зоны сплавления (рис. 51), зависит от количества расплавленного припоя в зазоре, избыточного по отношению к необходимому количеству для образования твердого раствора, тогда

$$Q_0 = \int_{h_2(t)}^{h_1} C_{21}(x, \bar{t}) dx, \quad (56)$$

где C_{21} — концентрация припоя в диффузионной зоне;

h_1 и h_2 — текущие координаты соответственно границы диффузионной зоны и межфазной границы основной металл — зона сплавления.

Концентрацию припоя в диффузионной зоне можно определить из уравнения диффузии

$$\frac{\partial C_{21}}{\partial t} = D_{21}(x, t) \frac{\partial^2 C_{21}}{\partial x^2}, \quad (57)$$

где D_{21} — коэффициент диффузии припоя в основной металл, зависящий от количества (толщины слоя) твердого раствора, выделяющегося при изотермической кристаллизации на подложку.

Положение межфазной границы, изменяющееся в результате протекающего процесса изотермической кристаллизации, определяют из соотношения

$$h_2(t) = h_2(0) - vt, \quad (58)$$

где $h_2(0)$ — исходное положение межфазной границы основной металл — расплав припоя;
 v — средняя скорость кристаллизации.

Принимая, что коэффициент диффузии линейно зависит от количества выделяющегося при изотермической кристаллизации твердого раствора, общее количество которого Q_2 , получим

$$D_{21} = D_{21}(Q_2) = D_{21}^0 + \beta Q_2, \quad (59)$$

где D_{21}^0 — коэффициент диффузии припоя в основной металл при отсутствии прикристаллизованного слоя, образующегося при изотермической кристаллизации;

β — коэффициент пропорциональности.

Раскрывая значение Q_2 , получим

$$D_{21} = D_{21}^0 + \beta \bar{\rho} vt, \quad (60)$$

где $\bar{\rho}$ — плотность твердого раствора.

Решая уравнение (57), приняв найденное значение коэффициента диффузии (60) и затем подставляя полу-

ченное решение в соотношение (56), находим продолжительность изотермической кристаллизации t .

Кинетика процесса изотермической кристаллизации, начинающейся после достижения равновесного состава жидкой и твердой фаз, определяется, таким образом, соотношением скоростей диффузии припоя в основной металл и основного металла в зону сплавления. При определенном пересыщении жидкости происходит выделение из нее твердого раствора. Диффузия припоя в твердую фазу снова вызывает пересыщение и последующее выделение из жидкости твердого раствора до тех пор, пока в зоне сплавления не останется жидкой фазы и не произойдет полная изотермическая кристаллизация. В результате в момент завершения кристаллизации состав центральной части зоны сплавления соответствует солидусу равновесной диаграммы состояния. Первоначально выделявшийся при кристаллизации на подложку твердый раствор вследствие диффузии в твердой фазе с течением времени обедняется припоем, концентрация которого понижается от равновесной, соответствующей солидусу, до нуля на границе диффузионной зоны с основным металлом исходной концентрации.

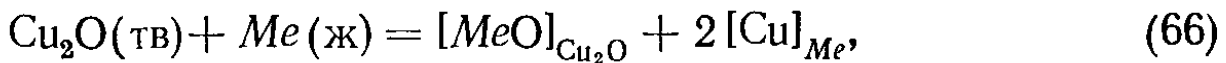
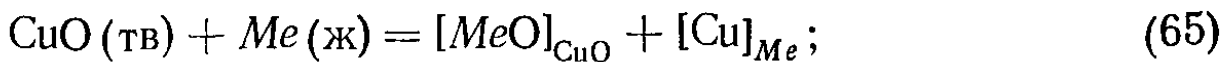
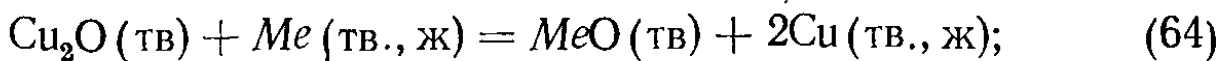
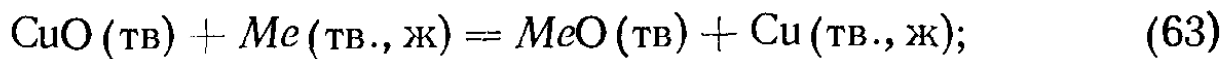
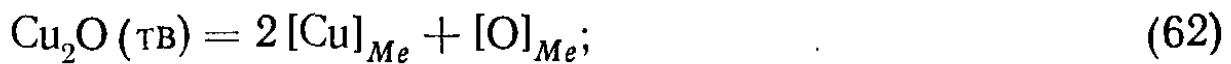
Дальнейшая выдержка при температуре пайки ведет к диффузионному выравниванию состава образовавшихся в шве сплавов и приближению их к составу основного металла.

Влияние основного металла и количества жидкой фазы на формирование спая

При образовании спая контакт расплава припоя с основным металлом на первой стадии происходит через прослойку окисной или адсорбционной пленки, разграничивающей твердый и жидкий металлы.

Поэтому начальной стадией взаимодействия при образовании спаев является взаимодействие расплава припоя с пленкой, находящейся на поверхности основного металла. Так, при пайке меди, имеющей на поверхности окисную пленку, состоящую из закиси меди Cu_2O и окиси меди CuO , возможны реакции при взаимодействии с расплавом припоя:





где Me — металл, применяемый в качестве припоя;

$[\text{Cu}]_{\text{Me}}$ — раствор меди в припое;

$[\text{MeO}]_{\text{CuO}}$ — раствор окисла металла-припоя в окиси меди;

$[\text{MeO}]_{\text{Cu}_2\text{O}}$ — раствор окисла металла-припоя в закиси меди.

Для обеспечения взаимодействия основного металла и припоя наибольший интерес представляют реакции (63) и (64), т. е. взаимодействие окиси и закиси меди с металлом-припоем. Возможность протекания этих реакций определяется изменением изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta Z(63) = \Delta Z_{\text{MeO}} + \Delta Z_{\text{Cu}} - \Delta Z_{\text{CuO}} - \Delta Z_{\text{Me}};$$

$$\Delta Z(64) = \Delta Z_{\text{MeO}} + 2\Delta Z_{\text{Cu}} - \Delta Z_{\text{Cu}_2\text{O}} - \Delta Z_{\text{Me}}.$$

Результаты расчетов показали (рис. 52 и 53), что реакции взаимодействия между окисью и закисью меди и расплавами таких металлов, как олово, кадмий, свинец и висмут, возможны с момента возникновения контакта твердого и жидкого металлов. Образование химических связей между металлическим атомом припоя и кислородом становится возможным, когда атомы металла передают свои электроны ионам кислорода окисла в процессе его диссоциации. Кислород, захватывая электроны, образует в жидком расплаве припоя комплексы, локализуя на себе валентные электроны разорванных химических связей. Таким образом, расплав припоя на первой стадии образования спая выполняет в определенной мере роль флюсующей среды. С момента возникновения металлического контакта основного металла и расплава припоя между ними начинается растворно-диффузионное

взаимодействие, характерное избирательностью процесса.

Разнородный с основным металлом припой, имея другое строение атомов, тип и параметры кристаллической решетки, находясь в процессе пайки в жидком состоянии, оказывается под воздействием атомов кристаллических решеток основного металла, вынуждающих атомы припоя занять определенное положение. В результате из расплава припоя по границе с основным металлом формируются структуры в соответствии с кристаллической

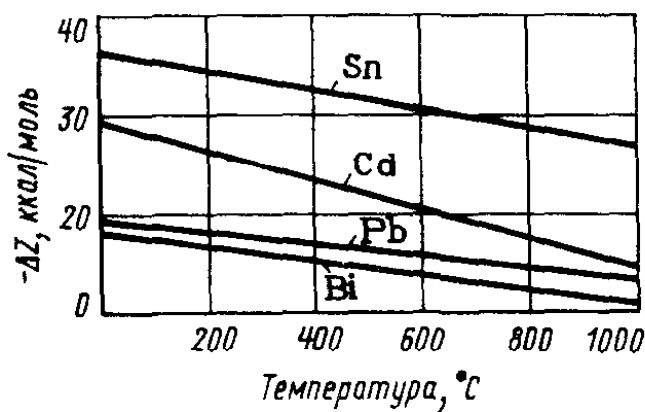


Рис. 52. Изменение изобарио-изотермических потенциалов реакций взаимодействия металлов с оксидом меди

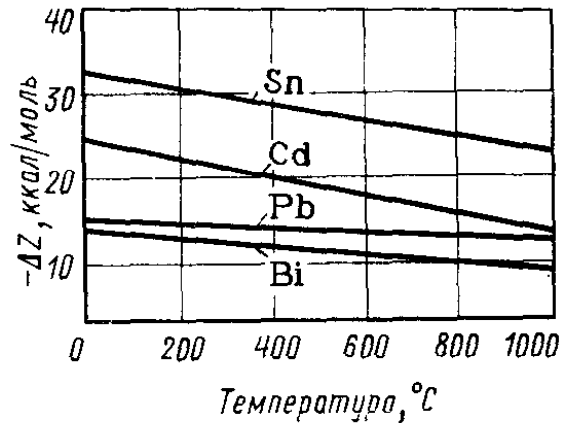


Рис. 53. Изменение изобарио-изотермических потенциалов реакции взаимодействия металлов с закисью меди

структурой основного металла. Это вынуждаемое копирование строения поверхностного слоя кристаллов основного металла атомами расплава припоя наблюдается в течение всего периода взаимодействия. Отличие состоит лишь в том, что первые стадии взаимодействия характерны интенсивной миграцией образующихся структур (комплексов атомов основного металла и припоя) в объем расплава зоны сплавления, а с момента достижения равновесного состояния жидкой фазы определяющим фактором взаимодействия на межфазной границе становится диффузия в твердую фазу.

Процесс взаимодействия металлов в твердо-жидком состоянии в зоне спая фиксируется кристаллизацией. В результате после затвердевания в зоне спая наблюдается определенное ориентационное соответствие подложки и кристаллизующейся зоны сплавления. Особенно наглядно оно выражено в случаях выраженной эпитаксии, когда ориентационное соответствие между кристал-

лами основного металла и образующимися из расплава кристаллами металла шва резко проявляется в картине микроструктур.

В результате образования совместных кристаллов в зоне спая переходный слой становится напряженным, причем эта напряженность тем выше, чем ограниченнее зона ее действия. Напряженность усиливается и распространяется на больший объем в случае возможного проникновения расплава припоя по границам зерен. Диффузия малорастворимой в основном металле примеси сопровождается образованием дислокаций, по которым в процессе канальной диффузии происходит активная миграция жидкого металла. Возникновение дислокаций обусловлено упругими напряжениями, которые релаксируются в процессе диффузии. Величину напряжений можно оценить по уравнению [5]

$$\sigma = \frac{\beta E}{1 - \nu} \left(C - \frac{1}{a} \int_0^a C dy \right), \quad (67)$$

где β — относительное изменение параметра решетки основного металла при растворении 1% (ат.) припоя;

E — модуль Юнга;

ν — коэффициент Пуассона;

C — концентрация припоя по толщине пластины основного металла;

a — толщина пластины;

y — текущая координата.

Из этого уравнения следует, что максимальные напряжения возникают в начале диффузионного процесса и составляют

$$\sigma_{\max} = \frac{\beta C_s E}{1 - \nu}, \quad (68)$$

где C_s — концентрация припоя на границе твердой и жидкой фаз.

Образующиеся при этом дислокации и малоугловые границы ускоряют процессы диффузии также и в объеме зерна.

Повышенная проницаемость границ зерен основного металла обусловлена, с одной стороны, повышенной проницаемостью самой границы, с другой — возникновением вокруг границ зерна области с повышенной диффузионной проницаемостью, которая может рассматри-

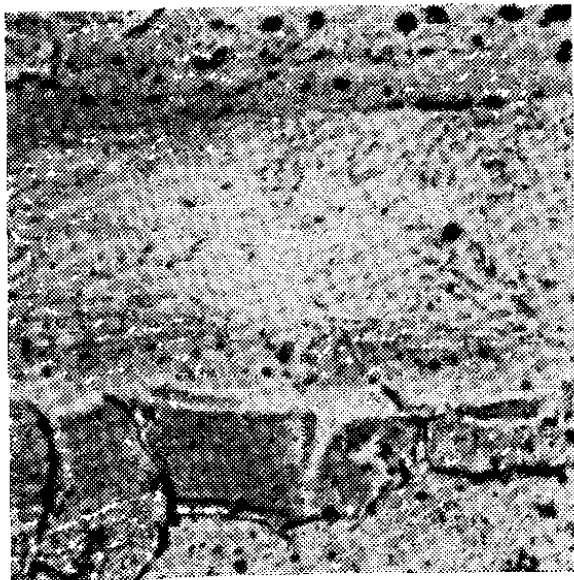
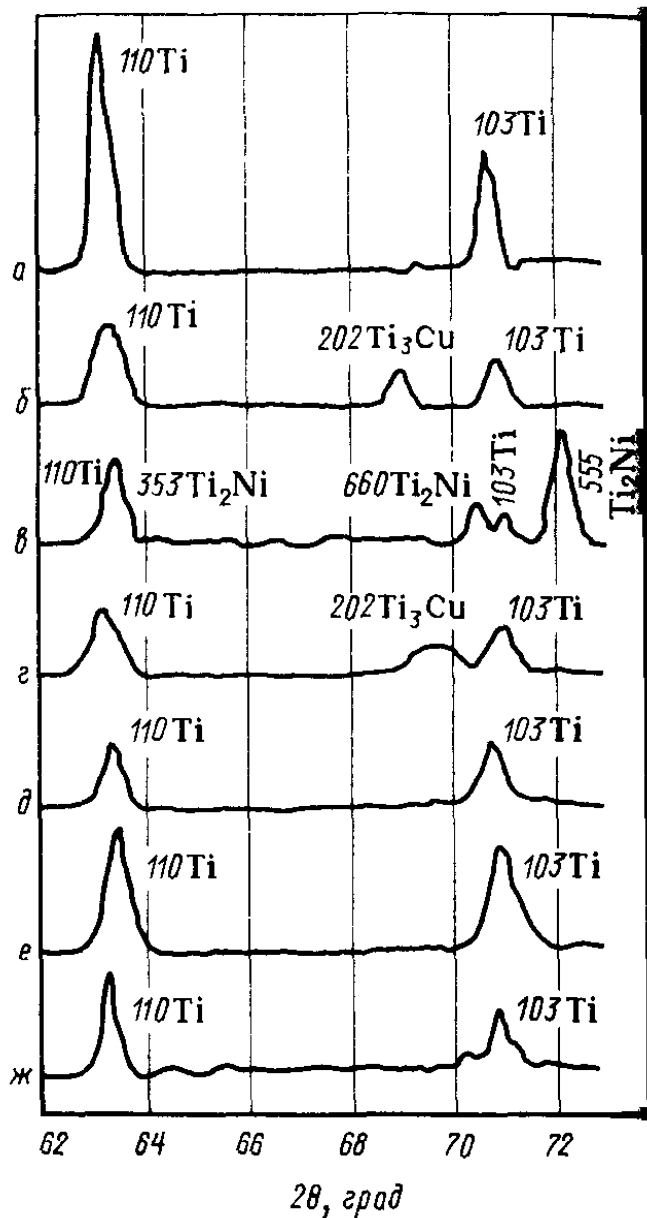


Рис. 54. Микроструктура соединения при пайке армко-железа золотом; температура пайки 1100°C , выдержка 60 с

Рис. 55. Дифрактограмма зоны спая при пайке титанового сплава ОТ4 медью, никелем и сплавами медь—никель:

a — без припоя; *б* — припой — медь; *в* — припой — никель; *г* — припой — 80% Cu+20% Ni; *д* — припой — 60% Cu+40% Ni; *е* — припой — 40% Cu+60% Ni; *ж* — припой — 20% Cu+80% Ni



ваться как диффузионная граница с существенно большей эффективной шириной.

Диффузию по границам зерен в виде своеобразных диффузионных клиньев можно наблюдать на примере пайки железа золотом (рис. 54).

Образующийся при формировании растворно-диффузионного спая диффузионный слой имеет состав и строение, зависящие от свойств взаимодействующих твердого и жидкого металлов, режима и условий пайки. В качест-

ве примера¹ рассмотрим фазовый состав диффузионной зоны при пайке титанового сплава ОТ4 с применением в качестве припоя меди, никеля и сплавов медь — никель (рис. 55).

Как следует из дифрактограммы, основной металл — сплав ОТ4 после нагрева по режиму пайки представляет собой α -твердый раствор на основе титана [6]. При применении в качестве припоя меди диффузионный слой состоит из двух фаз: α -твердого раствора и интерметаллида Ti_3Cu . При применении никеля в качестве второй фазы образуется интерметаллид Ti_2Ni . При применении медноникелевого покрытия (80% Cu и 20% Ni) дифрактограмма (рис. 55, з) имеет такой же вид, как при применении медного покрытия (рис. 55, б). При повышении содержания никеля в покрытии с 40 до 80% диффузионная зона не содержит интерметаллидов.

Параметры кристаллических решеток основного металла и образующихся в диффузионной зоне фаз приведены в табл. 19.

Следует отметить, что образование в зоне спая соединения Ti_3Cu вместо Ti_2Cu связывают с наличием примесей в титане.

Количество расплава припоя, определяемое величиной зазора, оказывает также существенное влияние на формирование спаев и паяного соединения в целом. Это влияние обусловлено интенсивностью процессов адсорбционного понижения прочности основного металла, вследствие чего активизируется процесс удаления окисных и адсорбционных пленок расплавом припоя.

Активность взаимодействия на межфазной границе определяется не только физико-химическими свойствами взаимодействующих металлов, но и продолжительностью насыщения расплава основным металлом.

Влияние количества жидкой фазы в зазоре наглядно проявляется в структуре швов — с увеличением зазора меняется и форма образующихся кристаллов, и распределение отдельных составляющих зоны сплавления. Количество жидкой фазы в зазоре оказывает в отдельных случаях решающее влияние на свойства основного метал-

¹ В случае пайки титана через прослойку меди, никеля и сплавов медь — никель образование жидкой фазы происходит в результате контактного плавления. Дальнейшее формирование спаев происходит в результате растворно-диффузионных процессов.

Параметры решетки основного металла и образующихся фаз при пайке титана

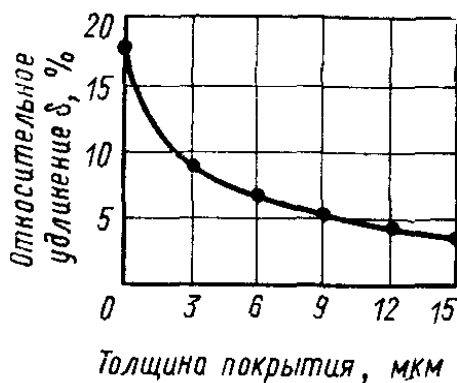
Состав покрытия	Максимальное содержание меди и никеля после нагрева, % (по массе)		Характеристика выявленных фаз						
			состав	тип решетки	параметры решетки, Å				
	Cu	Ni						a	c
Без покрытия	—	—	Ti	г. ц. у.	2,939	4,684	1,593		
Медь	14	—	Ti	г. ц. у.	2,940	4,679	1,592		
			Ti ₃ Cu	Тетрагональная	4,172	3,590	0,860		
Никель	—	19	Ti	г. ц. у.	2,930	4,700	1,604		
			Ti ₂ Ni	г. ц. к.	11,352	—	—		
20%Ni+ +80%Cu	11	2	Ti	г. ц. у.	2,938	4,677	1,592		
			Ti ₃ Cu	Тетрагональная	4,178	3,550	0,850		
60%Cu+ +40%Ni	8	3,5	Ti	г. п. у.	2,928	4,688	1,601		

ла в диффузионной зоне. Так, при пайке титановых сплавов с применением в качестве припоя медного покрытия с увеличением количества жидкой фазы резко падает пластичность основного металла в диффузионной зоне (рис. 56).

Рентгеноструктурные исследования показали, что в этом случае при толщине покрытия до 6 мкм интерметаллиды не образуются. При увеличении толщины покрытия

появляется интерметаллид Ti_3Cu и количество его возрастает. Одновременно с этим растет различие между капиллярной и галтельной частями шва.

Рис. 56. Относительное удлинение сплава ОТ4, облуженного медью, при разной толщине покрытия. Температура облуживания 980—1000° С, выдержка 30 мин, среда — аргон



Структура и свойства растворно-диффузионных спаев

При образовании растворно-диффузионных спаев возможно появление непрерывных и ограниченных твердых растворов, эвтектик и интерметаллических соединений. Характер взаимодействия твердого и жидкого металлов зависит от условий и режима пайки, следствием чего является исключительно большое разнообразие строения, структуры и свойств растворно-диффузионных спаев.

Растворение основного металла в расплаве припоя приводит к выделению избыточной фазы при затвердевании расплава, поэтому признаком растворно-диффузионных спаев является наличие прикристаллизованного слоя определенного состава.

Различный характер взаимодействия основного металла и расплава припоя при образовании растворно-диффузионных спаев наглядно можно проследить при изучении микроструктур паяных швов.

На рис. 57 приведена микроструктура шва при пайке стали Ст.3-припоем системы Fe—С—Mn, содержащим 16% марганца — компонента, способствующего интенсификации процесса растворения основного металла. Как видно из микроструктуры, в процессе пайки имелся плоский фронт взаимодействия с относительно равномерным переносом основного металла в расплав припоя. Увеличение его содержания приводит к возрастанию активности процесса растворения и изменению соответственно микроструктуры шва. Это наглядно представлено на

рис. 58, на котором приведена микроструктура шва при пайке железа марганцем. Аналогичную картину взаимодействия на межфазной границе можно наблюдать при пайке никеля медью, которые дают непрерывные растворы в жидком и твердом состояниях (рис. 59).

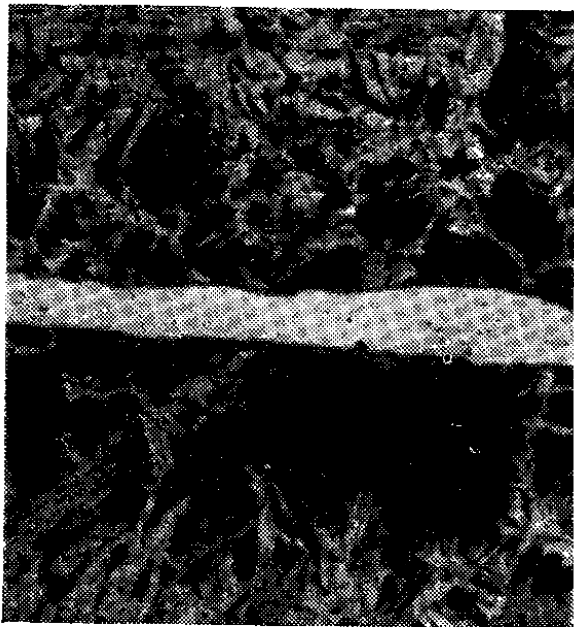


Рис. 57. Микроструктура шва при пайке стали Ст3 припоем системы Fe—C—Mn. Температура пайки 1120° С, выдержка 60 с. $\times 70$

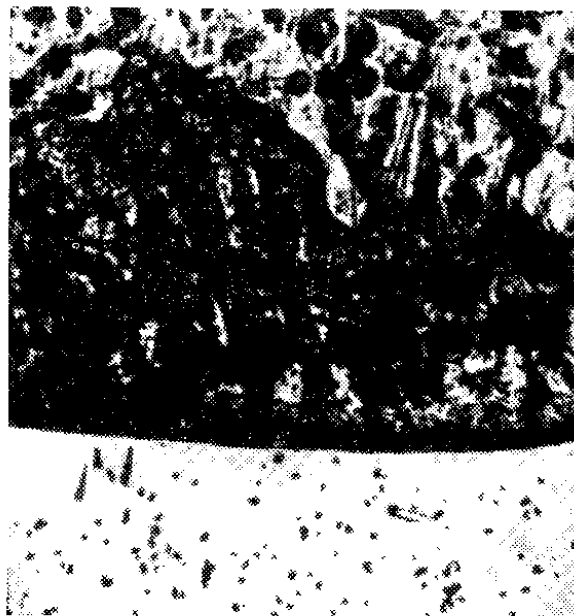


Рис. 58. Микроструктура шва при пайке железа марганцем. Температура пайки 1260° С, выдержка 1 мин в среде водорода

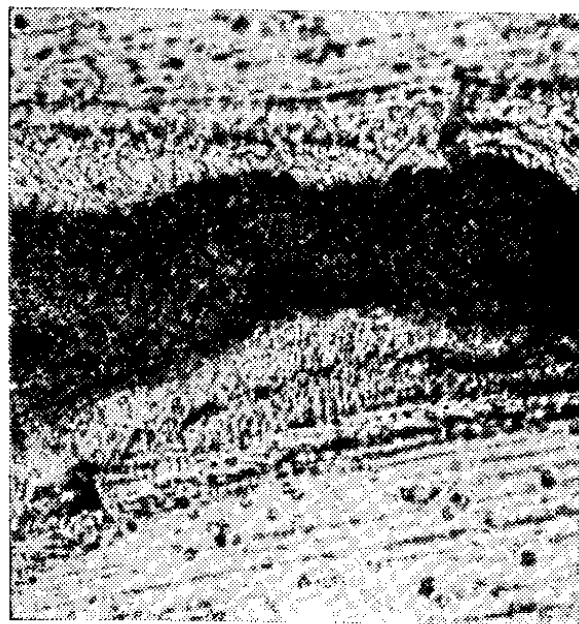


Рис. 59. Микроструктура шва при пайке никеля медью. Температура пайки 1100° С, выдержка 60 с в среде водорода. $\times 400$

Как видно из приведенных микроструктур, даже при образовании непрерывных твердых растворов образуется ослабленная центральная часть шва, играющая роль надреза. Это происходит в результате значительного интервала кристаллизации сплава, образующегося в результате взаимодействия твердой и жидкой фаз. Предотвратить подобное явление оказалось возможным путем создания многокомпонентных припоев типа твердого

раствора с узким интервалом кристаллизации на той же основе, что и паяемый металл. В результате при пайке такими припоями не образуется ослабленной зоны и достигается относительно равномерное распределение компонентов в шве [3, с. 9—17].

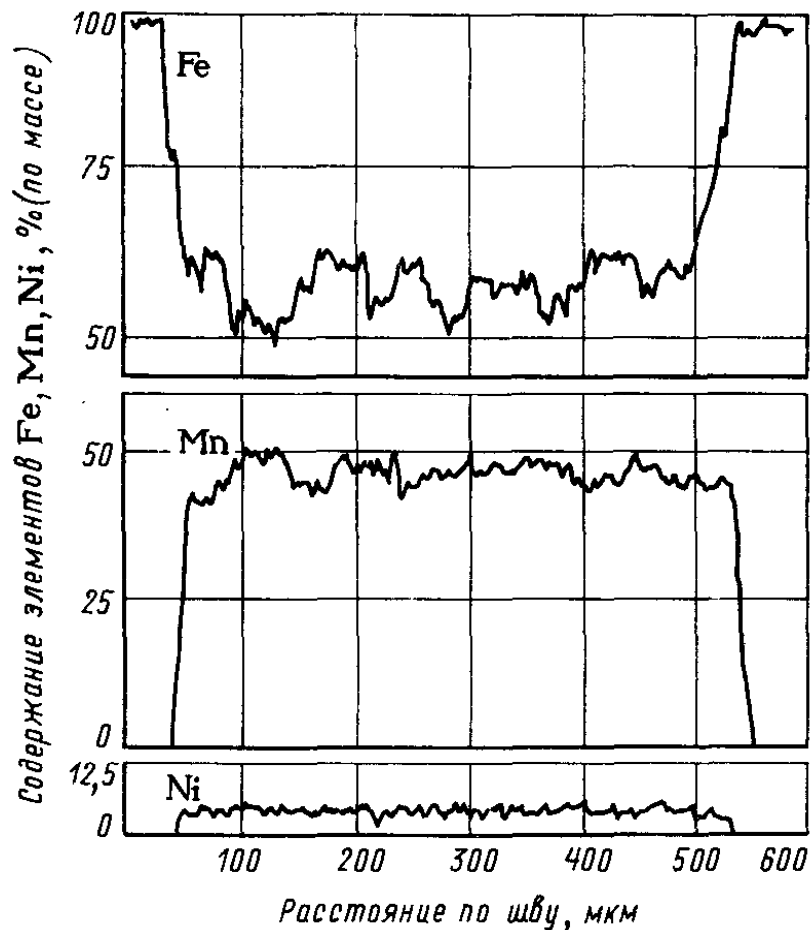


Рис. 60. Распределение железа, марганца и никеля по ширине шва при пайке стали 12Х1МФ припоем типа твердого раствора системы Fe—Mn

На рис. 60 показано распределение железа, марганца и никеля при пайке стали 12Х1МФ многокомпонентным припоем типа твердого раствора системы Fe—Mn, из которого можно видеть, что по ширине шва имеет место равномерное распределение компонентов. Необходимо отметить, что равномерное распределение компонентов в шве можно достигнуть при пайке металлами-припоями, обладающими высокой активностью диффузионного взаимодействия. Так, несмотря на то что в системах Cu—Ga, Fe—Al, Fe—Be и др. взаимодействующие металлы дают ограниченные твердые растворы, в условиях пайки происходят интенсивное растворение основного металла и активная диффузия атомов расплава припоя в основ-

ной металл. В результате даже при кратковременных выдержках исчезает резкая граница между основным металлом и зоной сплавления, а при длительных выдержках образуется непрерывная структурная связь. Процесс зарастивания зазора при этом происходит в результате локального повышения интенсивности рекристаллизационных процессов в основном металле под влиянием диффузии припая. Принято считать, что если в

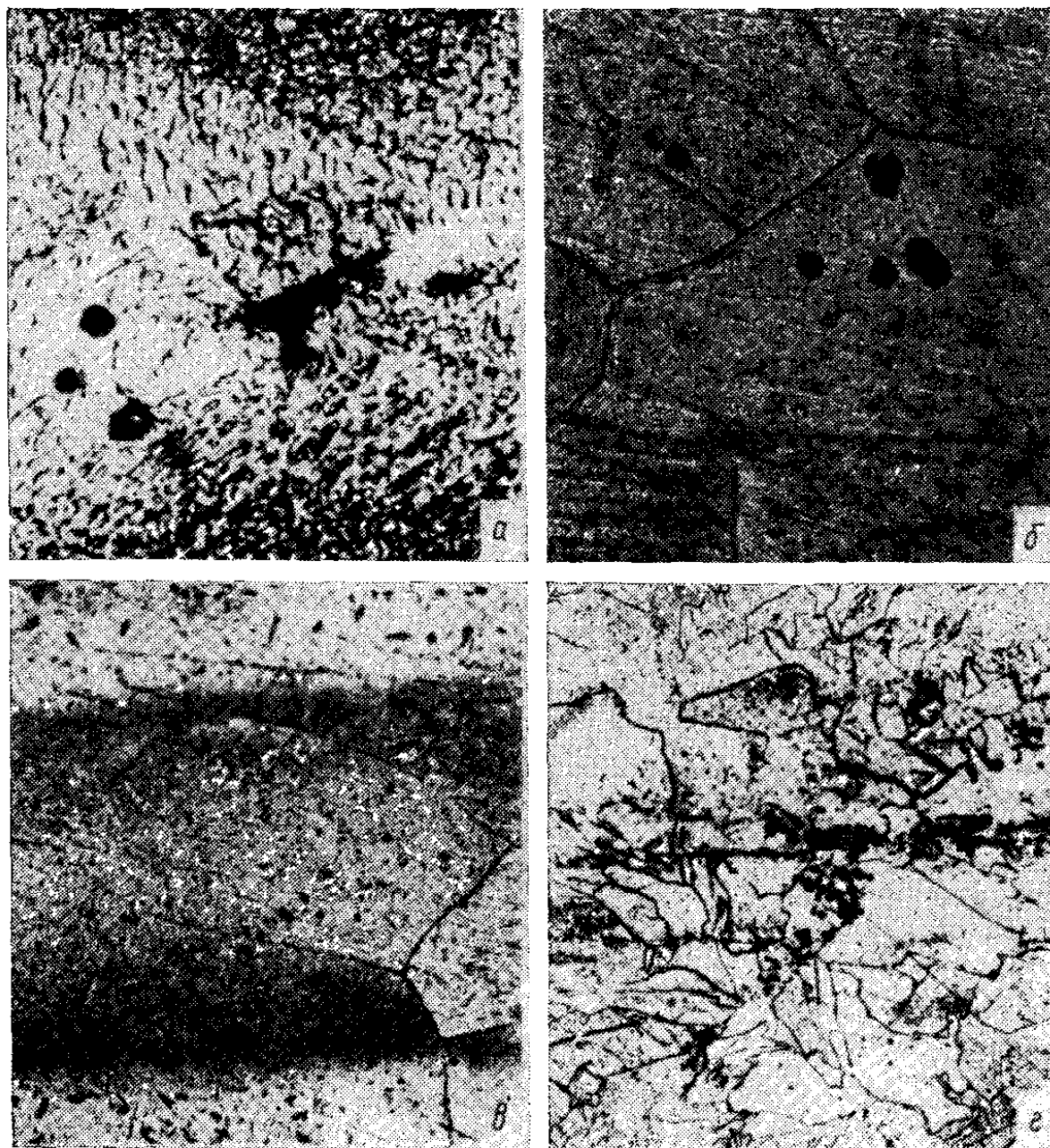


Рис. 61. Образование непрерывной структурной связи при пайке:

а — меди галлием, температура пайки 1000°C , выдержка 3 мин, $\times 650$;
б — меди галлием, температура пайки 1000°C , выдержка 1 ч, $\times 200$;
в — армко-железа алюминием, температура пайки 1290°C , выдержка 15 мин, среда — вакуум $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., $\times 150$; *г* — армко-железа бериллием; температура пайки 1350°C , время выдержки 60 с, дополнительная термообработка при 1250°C в течение 1 ч, $\times 125$

структуре присутствуют тонкодисперсные частицы второй фазы, то границы зерен имеют тенденцию удерживаться на этих частицах, что затрудняет их миграцию. Диффузия атомов Be, Al, Ga в процессе пайки железа, по-видимому, ускоряет миграцию границ зерен и процес-



Рис. 62. Микроструктура соединения при пайке никеля бериллием в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. температура пайки 1180°C , выдержка 5 с, $\times 400$

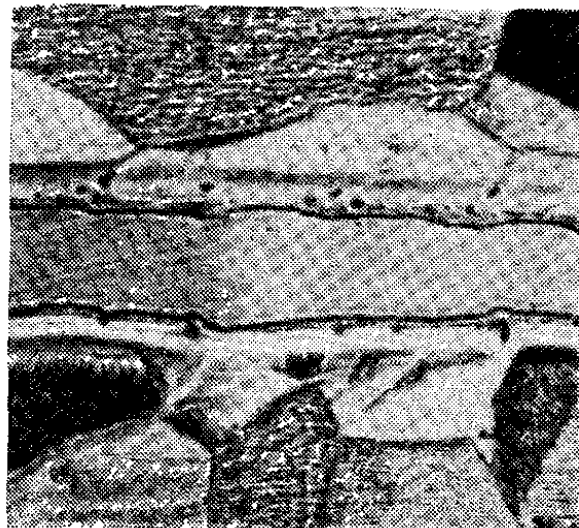


Рис. 63. Микроструктура соединения при пайке никеля германием в атмосфере водорода, температура пайки 1000°C , выдержка 60 с, $\times 400$

сы перехода деформированных зерен в термодинамическое равновесие.

На рис. 61 представлены микроструктуры шва при пайке меди галлием, выдержка 3 мин и 1 ч (рис. 61, а и б), при пайке железа алюминием (рис. 61, в) и бериллием (рис. 61, г), которые показывают, что при длительных выдержках граница основной металл — зона сплавления не просматривается.

Равномерное распределение компонентов в шве при образовании растворно-диффузионных спаев независимо от состава припоя можно достигнуть при пайке с очень малыми зазорами (менее 0,1 мм). В этом случае кристаллизация в очень узком слое происходит без разделения компонентов с образованием одного ряда плоских зерен (см. рис. 45, в и 45, г). Такая структура шва характеризуется высокой прочностью соединения.

При образовании растворно-диффузионных спаев во многих случаях можно наблюдать не равномерные растворно-диффузионные процессы на границе твердой и

жидкой фаз, а избирательные. В результате происходит или растворение отдельных зерен основного металла в расплаве припоя, как это наблюдается при пайке никеля бериллием (рис. 62), или декорирование зерен основного металла, контактирующих с расплавом припоя в результате избирательной диффузии (рис. 63).

Наиболее нежелательным процессом при взаимодействии основного металла с расплавом припоя является

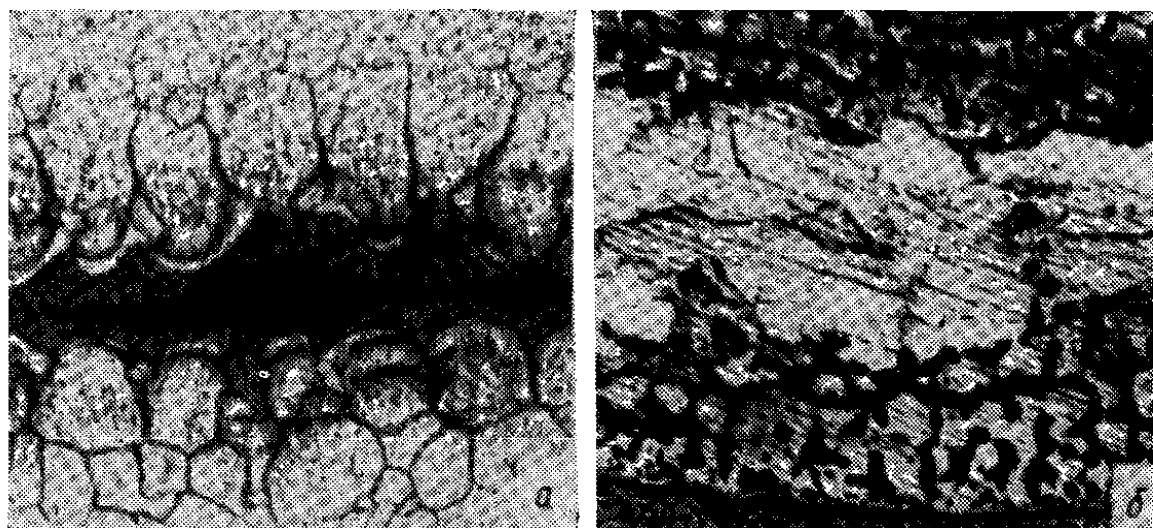


Рис. 64. Особенности взаимодействия при пайке сплава МА8 в зависимости от состава припоя:

а — микроструктура при пайке галлием, $\times 150$; *б* — микроструктура при пайке галлиевой пастой, содержащей кадмий, $\times 200$

интенсивное проникновение последнего по границам зерен. При этом происходит снижение прочности основного металла, особенно опасное при пайке тонколистовых конструкций.

На рис. 64, *а* приведена микроструктура шва при пайке магниевого сплава МА8 галлием, из которого можно видеть, что галлий интенсивно проникает по границам зерен.

Галлиевые припои используются для соединения многих металлических и неметаллических материалов при незначительном нагреве [7—9].

Припои на основе галлия обладают важной с технологической точки зрения особенностью. В виде паст, полученных при смешении жидкого галлия с порошками металлов, их легко наносят на поверхности соединяемых деталей при комнатной температуре, после чего они затвердевают.

Самопроизвольное твердение обеспечивается термодинамической неустойчивостью порошков по сравнению с компактными телами. Эта неустойчивость обусловлена большей удельной поверхностью порошков и связанными с ней значительными поверхностными искажениями, наличием малых радиусов кривизны, дефектов кристаллической решетки. Энергия, необходимая для образования поверхности порошка, освобождается в процессе затвердевания и составляет движущую силу процесса. Однако недостаток галлиевых припоев, связанный с проникновением их по границам зерен основного металла, приводит к ухудшению прочностных и других характеристик соединения. Способностью снижать проникновение припоев по границам зерен обладают небольшие добавки основного металла.

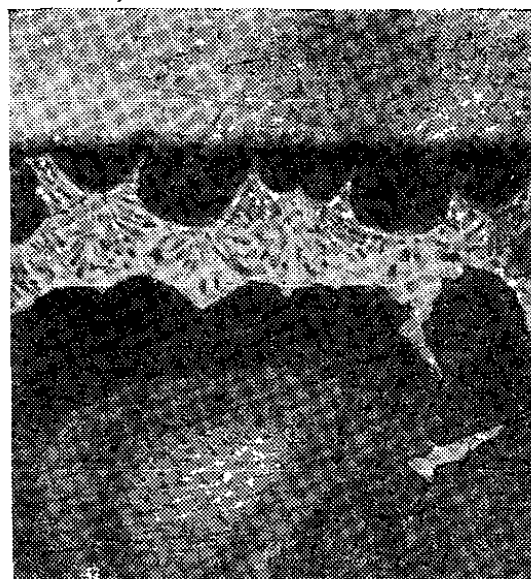


Рис. 65. Микроструктура паяного соединения. Основной металл — никель (верхний образец) и медь (нижний образец). Припой ПСр72. Температура пайки 850°C , $\times 100$

Предотвратить проникновение припоя в основной металл можно путем его легирования. Легирование галлиевой пасты кадмием позволило практически предотвратить проникновение галлия по границам зерен сплава МА8 (рис. 64, б), что можно объяснить наличием у галлия и кадмия значительной области несмешиваемости. Расплавление взаимодействующих компонентов в жидком состоянии, по-видимому, предотвращает проникновение жидкой фазы по границам зерен основного металла.

Необходимо отметить, что отдельные вводимые в состав припоев легирующие компоненты оказывают прямо противоположное действие. Так, добавки никеля в состав серебряных припоев резко усиливают их проникновение по границам зерен меди (рис. 65 и 66). Это можно объяснить характером взаимодействия меди с никелем, обладающих неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии.

Как известно, растворение основного металла в расплаве припоев приводит к их легированию и в большинстве случаев повышению прочности металла шва, однако с увеличением зазора эффект легирования сводится на нет ввиду отсутствия равномерности распределения компонентов по ширине шва. Поэтому разработка теоретических основ легирования припоев с целью резкого сни-

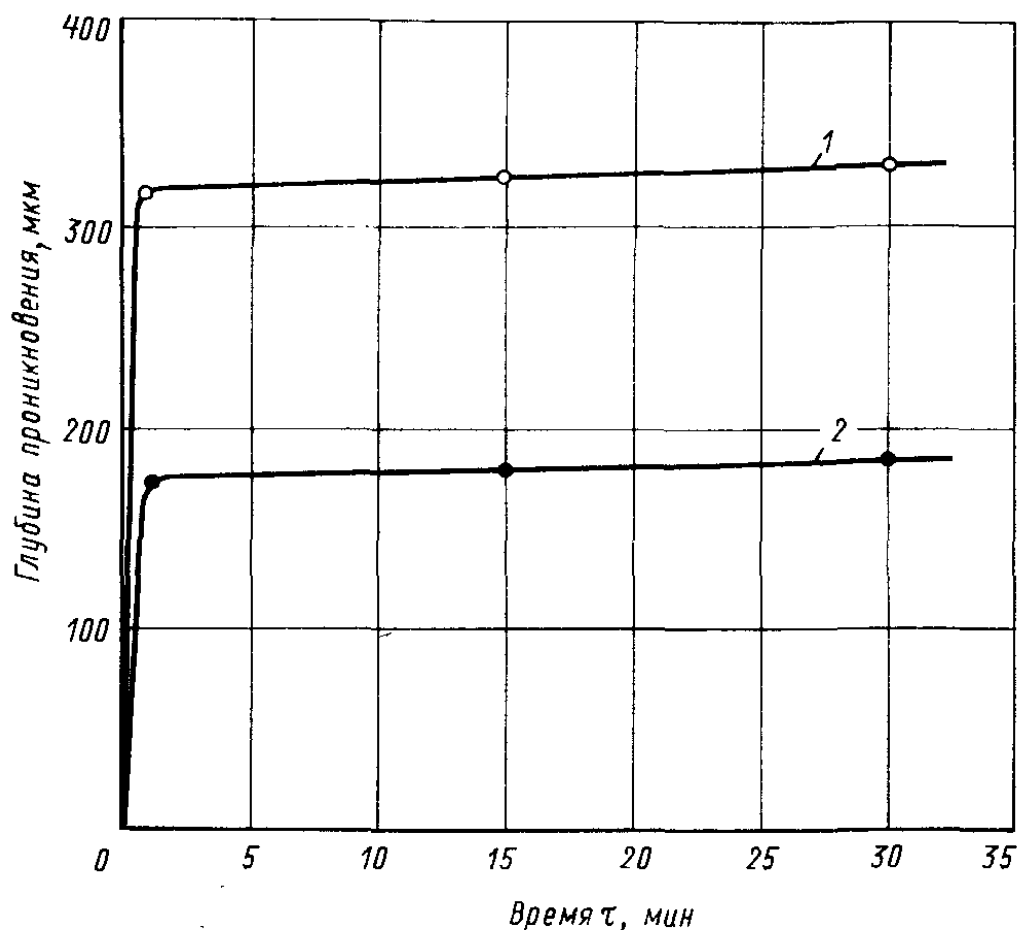


Рис. 66. Влияние никеля на глубину проникновения припоя ПСр72 по границам зерен меди. Температура пайки 850°C :
 1 — припой ПСр72 с 3% Ni; 2 — припой ПСр72 с 1% Ni

жения растворения в них основного металла в процессе пайки является главной задачей, решение которой расширит области применения пайки и повысит экономические показатели производства паяных изделий.

При образовании интерметаллидов в растворо-диффузионных спаях они могут формироваться либо в виде отдельных включений, расположенных в различных зонах шва (рис. 67), либо выделяться в виде одного или нескольких слоев по границе с основным металлом (рис. 68). Толщина интерметаллидных прослоек опреде-

ляется физико-химическими свойствами взаимодействующих металлов, режимом и условиями пайки. На рис. 69 приведены зависимости изменения толщины слоя интерметаллида в системах Ni—Ga (а) и Ni—Ga—Al (б)

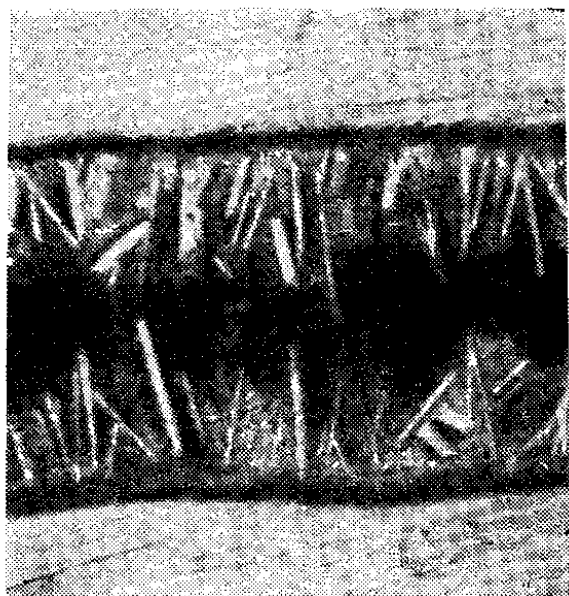


Рис. 67. Микроструктура соединения при пайке никеля медью с добавкой 5% Ti, $\times 400$

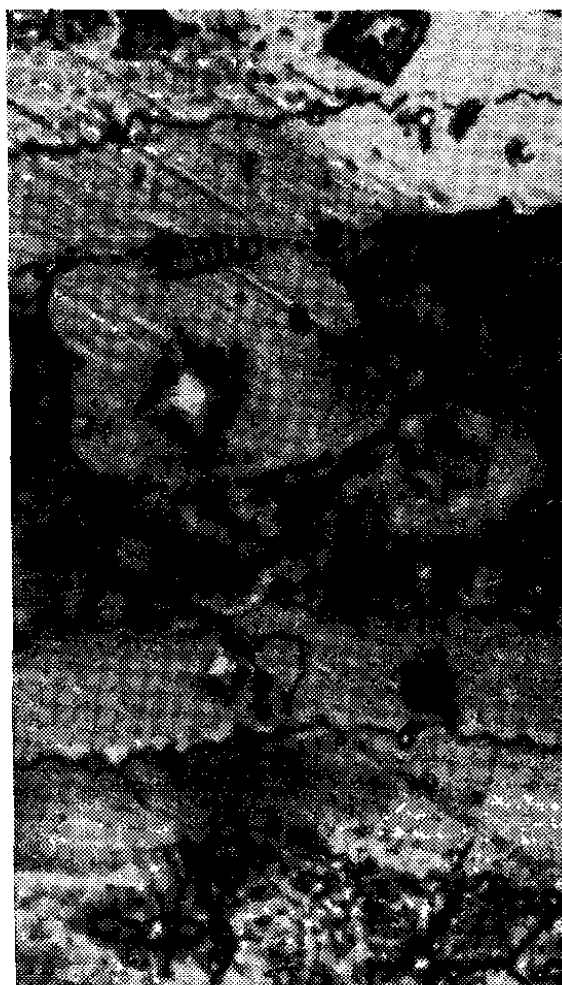


Рис. 68. Микроструктура соединения при пайке стали Ст3 эвтектикой медь—фосфор в среде водорода. Температура пайки 980°C , выдержка 5 мин, $\times 600$

в зависимости от температуры пайки и времени выдержки.

Из приведенных данных можно видеть, что с повышением температуры пайки и времени выдержки толщина слоя интерметаллида возрастает. Управление процессами химического взаимодействия в зоне спаев, предотвращение образования интерметаллидов в шве путем легирования припоя, получение соединений с заданными свойствами в системах с интерметаллидами является важной задачей, однако к настоящему времени она не получила сколько-нибудь значительной разработки.

Перспективным является применение припоев с легкоиспаряющимися компонентами. Наиболее целесообразно это при высокотемпературной пайке для снижения температуры пайки, повышения технологичности припо-

ев и уменьшения влияния режима пайки на изменение свойств основного металла. Применение припоев с испаряющимися компонентами позволяет повысить температуру распая соединения и снизить продолжительность

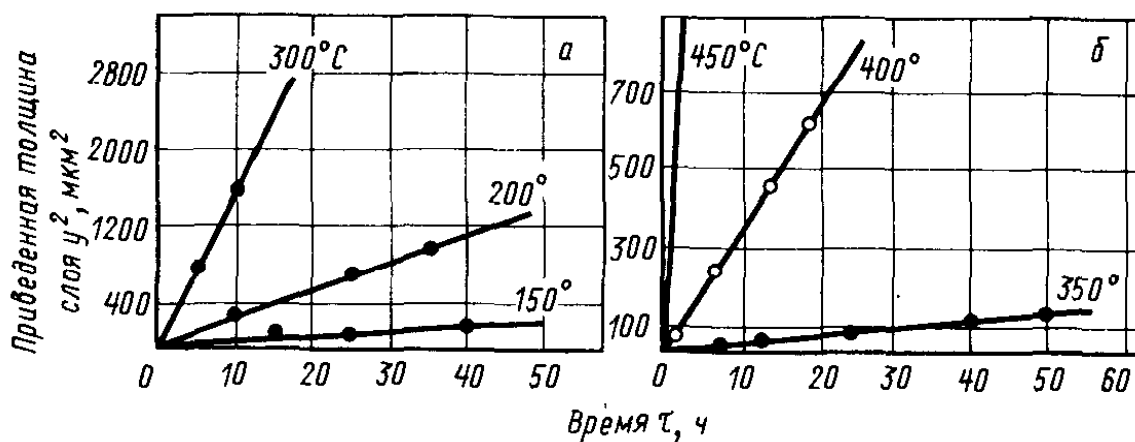


Рис. 69. Изменение толщины слоя интерметаллида в зависимости от продолжительности выдержки (по данным А. А. Абрамова)

диффузионных процессов. Это достигается путем удаления испаряющегося компонента в результате:

1. Испарения при нагреве под пайку.
2. Связывания в тугоплавкие химические соединения.
3. Растворения в основном металле или других компонентах припоя.

При пайке в вакууме, когда имеются условия для непрерывного испарения, кинетику испарения лимитируют диффузионные процессы. Коэффициенты диффузии для некоторых легко испаряющихся компонентов в припое, по данным В. В. Козлова, приведены в табл. 20.

Испарение компонентов расплавленного припоя, так же как диффузия и растворение, приводит к повышению

Таблица 20

Коэффициенты диффузии для марганца и индия, входящих в состав припоев

Припой системы	Испаряющийся компонент	Температура, °C	D , cm^2/c	D_0 , cm^2/c	Q , кал/г-атом
Ni—Mn—Cr	Mn	990—1000	$(6,3—8,8) \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	17700
Ni—Mn	Mn	900—910	$(2,4—2,8) \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	34300
Ni—In	In	800—810	$(0,8—1,2) \cdot 10^{-10}$	0,29	46500

температуры солидуса припоя. При одинаковом изменении состава припоя при испарении температура солидуса его снижается на большую величину, когда испаряющийся элемент обладает более высокой растворимостью в основном металле.

Для связывания легкоиспаряющегося компонента в тугоплавкие соединения может быть использован основной металл или специально вводимые в припой добавки. Основное требование к связующему компоненту — он не должен образовывать с легкоиспаряющимся компонентом малопрочные или хрупкие фазы.

Результаты исследования показали, что для получения припоев с испаряющимися компонентами необходима технология, исключая плавление легколетучего компонента. Наиболее рациональной для приготовления таких припоев является порошковая металлургия. Приготовление припоев с легкоиспаряющимися компонентами методом сплавления целесообразно лишь в случае высокотемпературной пайки низкотемпературными припоями, когда процесс выплавки припоя не приводит к значительной потере летучего компонента, и в связи с этим не ухудшаются свойства припоя в процессе его выплавки.

Паяные швы, образующиеся при пайке припоями с испаряющимися компонентами, характерны повышенной пористостью. Для предупреждения образования пористости пайку необходимо вести при режимах, обеспечивающих сохранение летучего компонента в процессе нагрева до температуры пайки и равномерное удаление его при температуре пайки.

3. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ КОНТАКТНО-РЕАКЦИОННОГО СПАЯ

Природа контактного плавления

Контактное плавление есть процесс перехода в жидкое состояние приведенных в контакт разнородных твердых веществ при температуре ниже их точек плавления. Как только температура в месте контакта веществ достигает определенного значения, образуется жидкая фаза. Это свойство веществ присуще как металлам, так и неметаллическим материалам.

Контактное плавление присуще эвтектическим системам и системам, образующим твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса. Поэтому это явление можно рассматривать как частный случай фазовых переходов в системах, диаграммы состояния которых имеют минимум на линии ликвидуса.

На контактное плавление оказывают влияние многие факторы:

1. Природа взаимодействующих металлов.

2. Структура металлов — выход границ зерен в зону контакта. Энергия активации атомов на границе зерен намного меньше, чем в их объеме, поэтому при контактном плавлении поликристаллов наблюдаются впадины в местах выхода границ зерен к жидкой фазе. Особенно это проявляется при незначительном растворении взаимодействующих металлов.

3. Коэффициенты диффузии взаимодействующих металлов. Так, в системе магний—серебро скорость контактного плавления значительно выше, чем в системах магний—никель и магний—медь.

4. Температура процесса. Скорость контактного плавления определяется температурной зависимостью коэффициентов диффузии в твердой и жидкой фазах и пределом растворимости взаимодействующих металлов в твердом состоянии [3, с. 28—37].

5. Напряженность состояния кристаллических решеток на поверхности взаимодействующих металлов. Известно [10], что на скорость контактного плавления оказывает влияние предшествующая деформация поверхности, термообработка, облучение и т. п.

6. Скорость диффузии металлов через жидкую прослойку.

Первой стадией взаимодействия является диффузия компонентов в объем металлов. Диффузия в твердой фазе при контактном плавлении идет до тех пор, пока концентрация второго компонента в поверхностных слоях взаимодействующих металлов не достигнет равновесного предела растворимости при данной температуре. По достижении этого момента при определенной степени насыщения начинается образование жидкости. Диффузия наиболее активно протекает в сторону компонента, обладающего большей растворяющей способностью. Например, в системе Ag—Cu диффузия идет в сторону се-

ребра, что согласуется и с диаграммой состояния серебро — медь.

Плавление наступает, когда пересыщение твердого раствора происходит в определенном объеме контактирующих металлов, большем некоторой критической величины. Влияние окружающей среды на контактное плавление сказывается на изменении состава, строения и толщины окисных пленок на поверхности металлов. При нагреве в восстановительных атмосферах пленка окислов тонкая и может быть полностью удалена, поэтому условия взаимодействия металлов более благоприятные. В нейтральных атмосферах пленка толще, при температуре контактного плавления она может являться разграничивающим слоем или плавиться и переходить в жидкое состояние, оказывая то или иное влияние на процесс контактного плавления. Удаление окисной пленки флюсом при контактном плавлении может быть более полным, но при этом не исключено взаимодействие флюса с металлами.

На контактное плавление значительное влияние оказывает дефектность структуры металлов. Так, при плавлении предварительно облученных металлов обнаружено проникновение одного компонента в другой не только в поверхностном слое, по границам зерен и блоков, но и по дефектам структуры кристаллов и дислокациям, прилегающим к этим границам. После возникновения жидкой фазы дальнейшее взаимодействие металлов происходит через слой расплава. Образование твердого раствора в поверхностном слое взаимодействующих металлов, находящихся в контакте с жидкой фазой, является процессом, непосредственно подготавливающим плавление этого слоя. Поэтому и после возникновения жидкой фазы контактное плавление рассматривается как процесс плавления пересыщенных твердых растворов, образовавшихся вследствие диффузии атомов второго компонента из жидкости и ухода атомов первого компонента в жидкую фазу [4]. Разница лишь в том, что этот процесс протекает в более узком слое и ему сопутствует растворение твердых растворов.

С момента образования жидкой фазы заканчивается первая стадия контактного плавления, связанная с взаимной диффузией компонентов и образованием твердых растворов. Первая стадия протекает в соответствии с

законами диффузии, которые для металлов справедливы, если в процессе диффузии образуются твердые растворы невысокой концентрации, имеющие решетку металла-растворителя.

Второй стадией контактного плавления является растворение твердых металлов в образовавшемся расплаве.

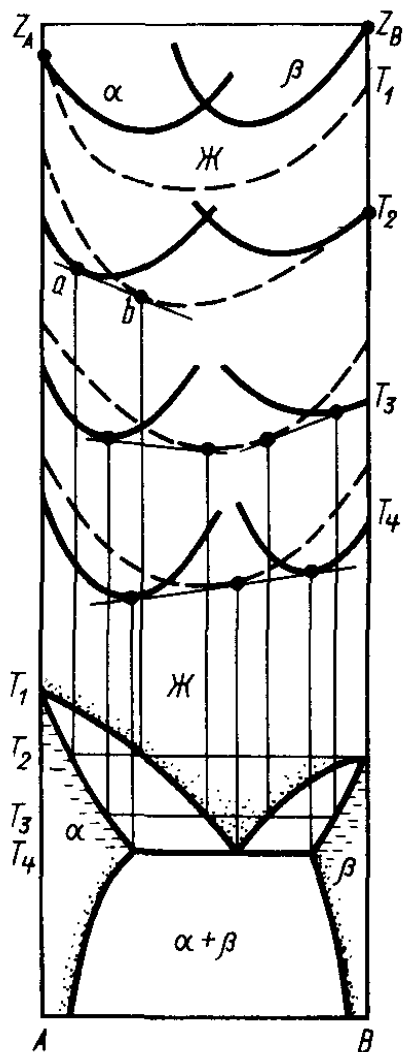


Рис. 70. Кривые свободной энтальпии жидкой и твердой фаз при температурах выше эвтектической в системах эвтектического типа

При растворении одновременно протекают два процесса — образование твердого раствора в поверхностных слоях взаимодействующих металлов вследствие диффузии из жидкой фазы и растворение образующегося твердого раствора в жидкой фазе. При больших скоростях контактного плавления скорость плавления по поверхности контакта с жидкой фазой возрастает настолько, что по границам зерен концентрация твердого раствора вследствие диффузии не достигает предела насыщения. В этом случае процесс контактного плавления сходен с растворением. Исследования образующегося при контактном плавлении сплава показывают, что состав его неоднороден и изменяется в соответствии с диаграммой состояния взаимодействующих металлов [12].

Жидкая фаза при контактном плавлении в первую очередь образуется по границам зерен и дефектам структуры. Этот процесс наиболее быстро протекает, когда взаимодействующие металлы нерастворимы в твердом состоянии. Однако в отдельных случаях, как например в системе серебро — медь, образование жидкой фазы происходит и в объеме зерен взаимодействующих металлов.

Механизм контактного плавления с термодинамической точки зрения рассматривается на основе равновесия взаимодействующих фаз. При контактном плавлении

двух металлов в случае образования эвтектик сосуществуют три фазы — твердые металлы и образующаяся жидкость. Согласно правилу фаз Гиббса, двухкомпонентная система, состоящая из трех фаз, имеет одну степень свободы, т. е. находится в равновесии только при одной температуре (эвтектической), определенном составе и объеме фаз. Этому условию соответствует эвтектическая точка. Изменение температуры вызывает исчезновение одной из фаз: снижение температуры приводит к исчезновению жидкой фазы, повышение — к исчезновению одной из твердых фаз.

Таким образом, отклонение температуры системы от эвтектической вызывает необратимый процесс изменения составов и объемов фаз до тех пор, пока не исчезнет одна из фаз и не установится равновесие между двумя оставшимися.

Для определения направления развития процесса контактного плавления при постоянной температуре и давлении наиболее удобным критерием является изменение изобарно-изотермического потенциала (рис. 70), [13, 14]. На верхних кривых приведено изменение изобарно-изотермического потенциала насыщенных растворов соответственно компонентов A и B . Кривые начинаются от точек, отвечающих значениям потенциалов чистых компонентов Z_A и Z_B (лежащих на ординатах), затем понижаются до значений, соответствующих насыщенным растворам, после чего поднимаются тем в большей степени, чем выше пересыщение растворов. Кривая изобарно-изотермического потенциала жидкой фазы при температуре T_1 (пунктирная) лежит ниже кривых изобарно-изотермических потенциалов твердых растворов, поэтому во всей области концентраций от A до B устойчиво жидкое состояние.

При понижении температуры до T_2 кривая изобарно-изотермических потенциалов α -твердых растворов пересекается с соответствующей кривой для жидкой фазы. Это свидетельствует о том, что при T_2 устойчивы малолегированные α -твердые растворы. При повышении содержания в компоненте A компонента B сосуществуют две фазы: α -твердый раствор и жидкость, составы которых определяются точками a и b , общими для кривых и проведенной к ним касательной. Дальнейшее снижение температуры до значения T_3 приводит к образованию обла-

сти β -твердых растворов и соответствующей двухфазной области не только со стороны компонента A , но и компонента B .

При эвтектической температуре (T_4) кривые для α - и β -твердых растворов и жидкой фазы имеют общую касательную, что свидетельствует о трехфазном равновесии в системе.

При понижении температуры ниже эвтектической минимумы изобарно-изотермических потенциалов α - и β -твердых растворов стремятся к чистым компонентам, а области первичных растворов сокращаются за счет развития области двухфазного состояния ($\alpha+\beta$).

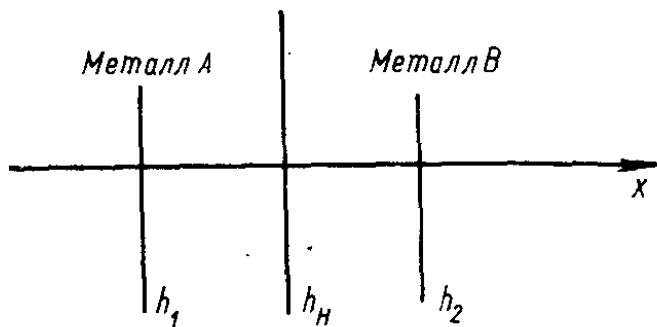


Рис. 71. Схема к расчету кинетики контактного плавления

При наличии контакта между твердыми металлами A и B в системе должны протекать процессы, уменьшающие ее свободную энтальпию. Такими процессами могут быть взаимная диффузия компонентов в твердую фазу и контактное плавление образо-

вавшихся в результате диффузии твердых растворов. При диффузии уменьшение свободной энтальпии происходит вследствие образования α - и β -твердых растворов, а при плавлении — в результате образования стабильной при данной температуре жидкой фазы. Поскольку процесс контактного плавления необратим, то для выяснения его направленности применимы методы термодинамики необратимых процессов. Основным признаком необратимых процессов является возрастание энтропии, являющейся однозначной функцией состояния системы. Общее уравнение энтропии находят из уравнения Гиббса. Зная энтропии всех фаз, участвующих в контактном плавлении, можно рассчитать изменение энтропии dS системы, которое разделяется на внешнее $d_e S$, обусловленное взаимодействием системы с окружающей средой, и внутреннее $d_i S$, обусловленное процессами, происходящими в самой системе, т. е.

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (69)$$

Анализ контактного плавления методами термодинамики необратимых процессов [11] показал следующее:

1) движущими силами процесса контактного плавления, вызывающими его развитие, является различие химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах;

2) контактное плавление развивается путем переноса масс через границы раздела фаз А и Ж, В и Ж, поэтому должны существовать потоки¹ компонентов из жидкой в твердую фазу. Следовательно, на границе раздела фаз будет происходить образование твердых растворов;

3) процесс протекает, пока не исчезнет хотя бы одна из твердых фаз, например В. После этого процесс может идти только в сторону установления таких составов фаз А и Ж, при которых химические потенциалы компонентов равны между собой.

Если исходить из осредненного значения коэффициентов диффузии взаимодействующих металлов, не учитывать изменение их объема при переходе из твердого состояния в жидкое, то уравнение диффузии для металлов А (1) и В (2) можно записать в следующем виде [15]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{21}, \frac{\partial C_{21}}{\partial x} \right) = \frac{\partial C_{21}}{\partial t}; \quad (70)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{12} \frac{\partial C_{12}}{\partial x} \right) = \frac{\partial C_{12}}{\partial t}, \quad (71)$$

где

x — координата;

D_{21} и D_{12} — коэффициенты диффузии;

C_{21} и C_{12} — концентрация компонентов в диффузионной зоне;

t — время.

Рассматривая процесс контактного плавления относительно единичной площади контакта взаимодействующих металлов, определим долю металлов А и В в единице объема расплава (рис. 71):

$$\frac{h_{II} - h_1(t)}{h_2(t) - h_1(t)}, \quad \frac{h_2(t) - h_{II}}{h_2(t) - h_1(t)}, \quad (72)$$

¹ В термодинамике неравновесных процессов причины, вызывающие необратимые явления, называются силами, каждая из которых вызывает соответствующий поток, т. е. процесс переноса массы, энергии и др.

где h_n — значение координаты начального положения стыка контактирующих металлов (до плавления);

$h_1(t)$ — текущее положение границы первого металла и жидкой фазы;

$h_2(t)$ — текущее положение границы второго металла и жидкой фазы.

Скорость передвижения границ металлов A и B при контактном плавлении зависит от количества продиффузировавшего металла, а также от доли металлов A и B в единице объема жидкой фазы:

$$\alpha = h_1(t) = f_1(C_{21}, h_n - h_1(t), h_2(t) - h_n); \quad (73)$$

$$\beta = h_2(t) = f_2(C_{12}, h_n - h_1(t), h_2(t) - h_n), \quad (74)$$

где α и β — скорости перемещения границ твердой и жидкой фаз соответственно металлов A и B .

Соотношения (73) и (74) являются системами дифференциальных уравнений для определения $h_1(t)$ и $h_2(t)$, причем C_{12} и C_{21} в выражения (73) и (74) входят при условии, что $x = h(t)$, т. е.

$$C_{12} = C_{12}[h_2(t), t]; \quad C_{21} = C_{21}[h_1(t), t]. \quad (75)$$

Примем, что f_1 и f_2 линейные функции:

$$f_1(x, y, z) = \alpha_0 + \alpha_1 x + \alpha_2 y + \alpha_3 z; \quad (76)$$

$$f_2(x, y, z) = \beta_0 + \beta_1 x + \beta_2 y + \beta_3 z. \quad (77)$$

Тогда системы (73) и (74) перепишем в виде

$$h_1(t) = \alpha_0 + \alpha_1 C_{21}[h_1(t), t] + \alpha_2 \frac{h_n - h_1(t)}{h_2 - h_1} + \alpha_3 \frac{h_2(t) - h_n}{h_2 - h_1}; \quad (78)$$

$$h_2(t) = \beta_0 + \beta_1 C_{12}[h_2(t), t] + \beta_2 \frac{h_n - h_1(t)}{h_2 - h_1} + \beta_3 \frac{h_2(t) - h_n}{h_2 - h_1}. \quad (79)$$

При $t=0$ равенства (78) и (79) будут иметь следующий вид:

$$h_1(0) = \alpha_0 + \alpha_1 C_{21}(h_n, 0) + \alpha_2 \frac{-h_1(0)}{-h_1(0) + h_2(0)} + \alpha_3 \frac{-h_2(0)}{-h_1(0) + h_2(0)}; \quad (80)$$

$$h_2(0) = \beta_0 + \beta_1 C_{12}(h_n, 0) + \beta_2 \frac{-h_1(0)}{-h_1(0) + h_2(0)} + \beta_3 \frac{-h_2(0)}{-h_1(0) + h_2(0)}. \quad (81)$$

Уравнения (80) и (81) являются уравнениями для определения начальных скоростей $h_1(0)$ и $h_2(0)$, так что можно приближенно записать:

$$\left. \begin{aligned} h_1(t) &= h_n + h_1(0)t \\ h_2(t) &= h_n + h_2(0)t \end{aligned} \right\} h_1(0) < 0, \quad h_2(0) > 0. \quad (82)$$

Если в уравнениях диффузии D_{12} и D_{21} не постоянны, а зависят от концентрации металлов A и B в жидкой фазе, то

$$D_{21} = D_{21}^{(0)} + \gamma_1 [h_n - h_1(t)] + \gamma_2 [h_2(t) - h_n]; \quad (83)$$

$$D_{12} = D_{12}^{(0)} + \delta_1 [h_n - h_1(t)] + \delta_2 [h_2(t) - h_n], \quad (84)$$

где $\gamma_1, \gamma_2, \delta_1, \delta_2$ — некоторые коэффициенты.

Делая замену времени $\theta_{ij} = \int_0^t D_{ij}(\tau) d\tau$, получим

$$C_{21} = C_{21} \left[x, \int_0^t D_{21}(\tau) d\tau \right], \quad (85)$$

$$C_{12} = C_{12} \left[x, \int_0^t D_{12}(\tau) d\tau \right], \quad (86)$$

где τ — переменная интегрирования.

Подставляя выражения (83)—(86) в соотношения (78) и (79), получаем интегро-дифференциальные уравнения для определения h_1 и h_2 .

С достаточной степенью точности можно ограничиться приближенной формулой (82), приняв, что $\gamma_1, \gamma_2, \delta_1,$

δ_2 — малые величины. Тогда коэффициенты D_{12} и D_{21} можно считать постоянными и, следовательно, значения h_1 и h_2 определять по уравнениям (78) и (79).

Условия образования и классификация контактно-реакционных спаев

Контактно-реакционный спай образуется в двух случаях:

1) при пайке разнородных металлов, когда процесс идет без припоя и при температурах ниже точек плавления взаимодействующих металлов;

2) когда взаимодействующие металлы образуют с прослойкой третьего металла эвтектические сплавы, ограниченные твердые растворы с эвтектикой или непрерывные твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса.

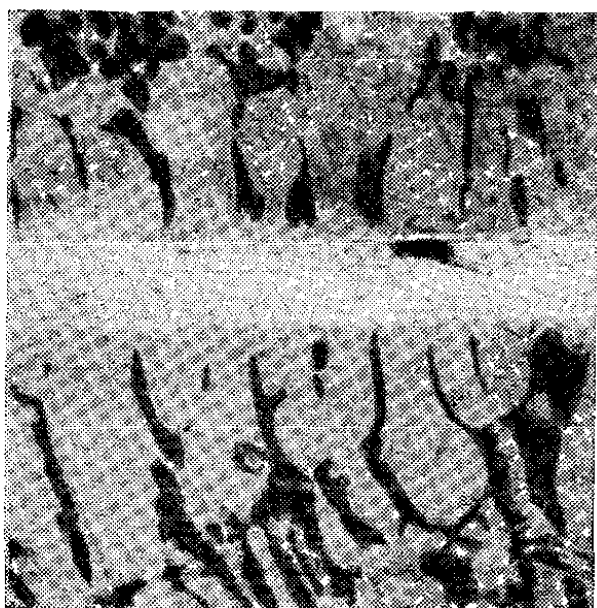


Рис. 72. Микроструктура зоны сплавления при пайке железа через прослойку титана, температура 880°C , выдержка 60 с, вакуум 10^{-4} мм рт. ст., $\times 150$

Развитие процесса взаимодействия в зоне спаев происходит в направлении увеличения количества жидкой фазы в шве.

Если взаимодействующие металлы образуют ограниченные твердые растворы с эвтектикой или не обладают растворимостью в твердом состоянии, то пайка при минимальной температуре приводит к образованию в шве сплава эвтектического состава. Если контактно-реактивная пайка производится при температурах выше эвтектической, то в этом случае при кристаллизации расплава образуется избыточный компонент в виде твердого раствора, отлагающегося на поверхности взаимодействующих металлов (рис. 72). Как видно из микроструктуры, на поверхности железа и на прослойке титана (не полностью расплавившейся), вводимой в качестве второго

металла, выделяются избыточные компоненты разного состава.

При отсутствии растворимости металлов в твердом состоянии контактное плавление при температурах выше эвтектической приводит к образованию прикристаллизованных слоев основного металла.

В системах с неограниченной растворимостью в твердом состоянии независимо от температуры пайки в шве образуются твердые растворы различного состава.

При образовании контактно-реакционного спая изотермическая кристаллизация происходить не может, что является особенностью этого вида спаев.

В процессе образования контактно-реакционного спая при температуре пайки между приведенными в контакт металлами *A* и *B*, обладающими ограниченной растворимостью, протекают диффузионные процессы массопереноса в твердой фазе (рис. 7). В итоге в них образуются диффузионные слои с переменной концентрацией диффундирующих компонентов. В результате пересыщения и взаимодействия образующихся в диффузионных зонах твердых растворов возникает жидкая фаза состава *Б* со стороны компонента *A* и состава *З* со стороны компонента *B*.

Если пайка ведется при эвтектической температуре, то состав образующейся жидкости точно соответствует эвтектике. При более высоких температурах энергетически более выгодным становится образование жидкости, соответствующей по составу точке пересечения линии ликвидус равновесной диаграммы состояния с изотермой температуры пайки.

Поскольку диффузия в жидкой фазе на несколько порядков выше, чем в твердой, то следующей после образования жидкой фазы стадией будет взаимодействие между жидкостями составов *З* и *Б*. Дальнейшее взаимодействие связано с диффузией компонента *B* из жидкости состава *З* в металл *A* и соответственно компонента *A* из жидкости состава *Б* в металл *B*. Возникающие при этом диффузионные зоны растворяются в жидкой фазе. При температуре пайки процесс этот протекает до тех пор, пока один из взаимодействующих металлов полностью не расплавится. Скорость контактного плавления взаимодействующих металлов при постоянной температуре пайки определяется диффузией в жидкой и твердой фа-

зах, составом жидкостей в точках 3 и 5 и характером их взаимодействия. Таким образом, направление процессов при формировании контактно-реакционного спая прямо противоположно направлению процессов, протекающих при формировании растворно-диффузионного спая. Увеличение времени выдержки приводит не к исчезновению жидкой фазы, как это имеет место для растворно-диффузионного спая, а к возрастанию ее количества.

В практике пайки стремятся максимально ограничить толщину прослойки второго металла при соединении однородных металлов, поскольку образующаяся при контактом плавлении эвтектическая составляющая хрупкая. С этой целью для нанесения второго металла наиболее часто используют гальваническое или термовакуумное напыление. Так, например, успешно осуществлена пайка бронзы БрХ08 со сталями Х18Н10Т, ЭИ811, ЭИ835 через марганцевое покрытие (10—30 мкм), наносимое испарением в вакууме [16, с. 71—75].

Контактно-реактивная пайка алюминиевых сплавов, обладающих значительной химической активностью, успешно обеспечивается при термовакуумном напылении, допускается плакирование поверхности [16, с. 51—59]. Надежным способом нанесения равномерных тонких (10 мкм) покрытий на магниевые сплавы является ионное напыление в тлеющем разряде.

Во всех случаях уменьшение прослойки металла, обеспечивающего контактное плавление, способствует повышению прочности. Так, при пайке магниевого сплава МА8 уменьшение прослойки никеля с 0,1 до 0,02 мм повысило прочность в три раза. Минимальная толщина прослойки зависит от способности контактирующих металлов образовывать жидкость, от температуры пайки, свойств окисной пленки, имеющейся на поверхности металлов.

Предложен метод регулирования количества жидкой фазы при контактно-реактивной пайке, состоящий в том, что в качестве второго металла берут сплав на неактивной по отношению к паяемому металлу основе, но содержащий активный компонент в ограниченном количестве. В процессе пайки активный компонент расходуется постепенно, что дает возможность более строго регулировать количество образующейся жидкой фазы и получать более прочные соединения.

Контактно-реактивную пайку следует осуществлять при обеспечении непрерывного поджатия контактирующих пар, чтобы не допустить прекращения контактного плавления. Нагрев ведут в средах, обеспечивающих удаление с поверхности металлов окисных пленок и предупреждающих дальнейшее окисление.

В то же время отмечается, что окисная пленка не оказывает решающего значения на процесс контактного плавления [17]. Контактное плавление, например, магния имеет место даже при сильном окислении поверхности. Однако наличие окислов на поверхности металлов вызывает необходимость перегрева при контактном плавлении, особенно когда количество второго металла взаимодействующей пары незначительно.

Значительное ускорение контактного плавления происходит в результате обработки поверхности взаимодействующих металлов быстрыми частицами (ионная бомбардировка в тлеющем разряде) [10, с. 67—71], что объясняется образованием различного рода дефектов (дислокаций, вакансий, пор, микротрещин и т. п.) в поверхностных и более глубоких слоях.

Образование новых фаз в зоне сплавления при контактно-реактивной пайке возможно в следующих случаях:

- 1) в результате фазовых переходов в твердой фазе на границе с зоной сплавления;
- 2) при реакционном взаимодействии контактирующих металлов;
- 3) при выделении интерметаллидов из жидкости в процессе кристаллизации.

При достаточно длительном взаимодействии больших объемов металлов в зоне сплавления образуются соединения в соответствии с равновесной диаграммой состояния. Если время контактирования взаимодействующих металлов ограничено, то характер структурообразования зависит и от других факторов, таких как теплота образования соединения, условия равновесия системы при данной температуре, структура подложки и т. д. [18]. Так, в системе магний — медь (рис. 73) при температуре 510°C в среде аргона высокой чистоты жидкость появляется через 3—4 с после приведения в контакт нагретых образцов. Закристаллизовавшаяся жидкость, образовавшаяся при выдержках до 5 с, состоит из эвтектики $\text{Mg}+$

+Mg₂Cu и чистого магния. Соединения Mg₂Cu в первых порциях жидкости нет [19]. При увеличении времени выдержки закристаллизовавшаяся жидкость состоит из химического соединения Mg₂Cu, прикристаллизовавшегося к чистой меди, эвтектики Mg+Mg₂Cu и чистого магния, прикристаллизовавшегося к магниевому образцу (рис. 74)

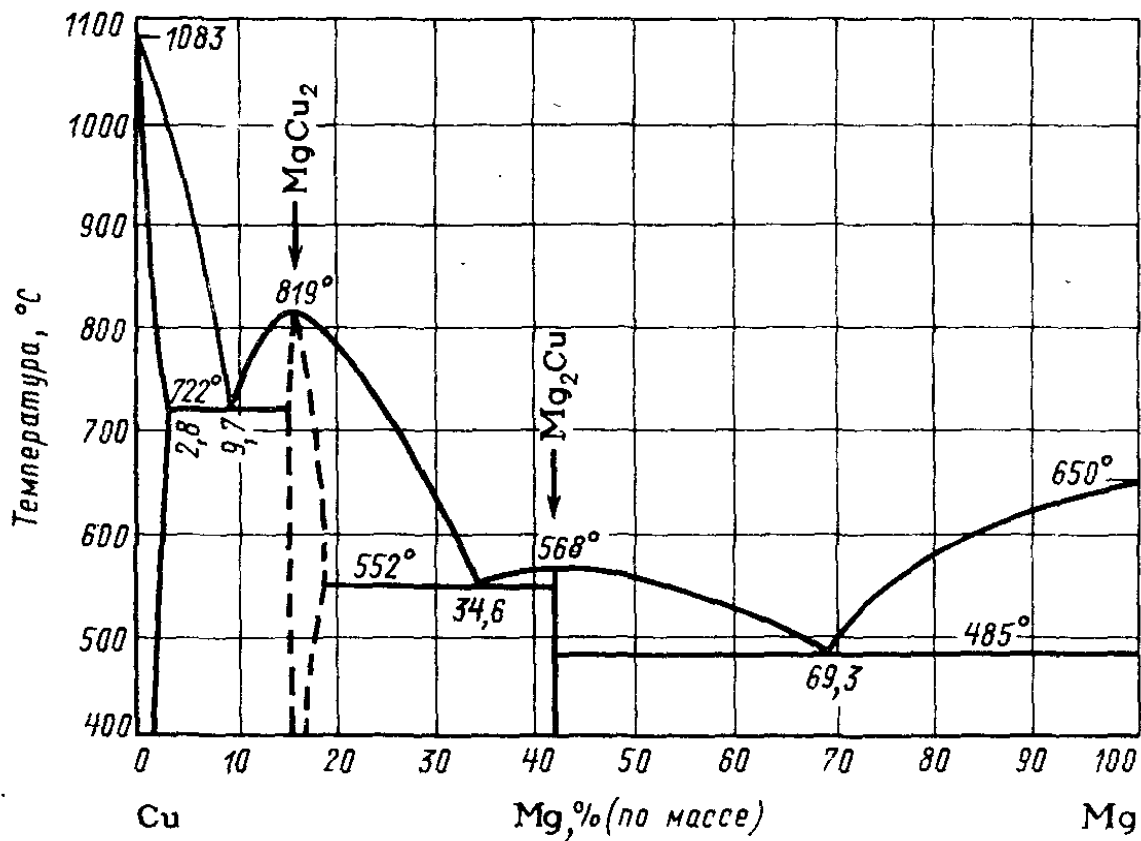


Рис. 73. Диаграмма состояния системы магний—медь

Ширина слоя интерметаллического соединения Mg₂Cu с увеличением времени выдержки имеет линейную зависимость в координатах $\delta - \sqrt{t}$. Это свидетельствует о том, что рост слоя интерметаллида происходит по параболическому закону $\delta = k \sqrt{t}$. В начальный момент образования интерметаллида наблюдается отклонение от прямой, что, по-видимому, связано с кинетикой процесса.

Характеристики соединения, получаемого при контактном плавлении сопротивлением с применением давления, имеют отличительные особенности. Спай-срачивание имеет своеобразное строение, зависящее от особенностей формирования соединения [20, 21]. В условиях контактно-реактивной пайки сопротивлением с уда-



Рис. 74. Структурообразование при контактном плавлении магния с медью. Температура пайки 510°C , выдержка 15 с

лением жидкой фазы прилагаемое давление способствует приведению в соприкосновение очищенных активированных поверхностей основного металла, в результате чего происходит их сращивание.

Преимуществом такого метода пайки является получение высокопрочных соединений, а также максимальное сохранение свойств паяемого металла в условиях высокотемпературного нагрева. Это объясняется высокой скоростью процесса — время пайки, например, для магниевых сплавов составляет доли секунды.

Отличительной особенностью образования спая-сращивания при контактно-реактивной пайке является наличие центральной зоны сращивания и галтельных участков, обогащенных сплавом, образовавшимся при контактном плавлении.

Структура и свойства контактно-реакционных спаев

При контактном плавлении образуется зона сплавления, состав которой определяется соответствующей диаграммой состояния.

В случае образования жидкой фазы по границам зерен контактирующих металлов отдельные зерна как бы постепенно оплавляются, при этом жидкая фаза может иметь выход в форме клина, внедренного в массу растворенного металла. Подобное явление в системе медь — серебро наблюдается при температуре, близкой к температуре плавления серебра. При эвтектической температуре контактное плавление распространяется сравнительно равномерным фронтом. С повышением температуры контактного плавления увеличивается растворимость взаимодействующих металлов в первоначально образовавшемся расплаве, в результате чего при кристаллизации избыточное против эвтектического содержание компонента выделяется в виде дендритов в зоне сплавления или в виде прикристаллизованного слоя к основному металлу (рис. 75, б и в). Если температура в процессе контактного плавления сохранялась эвтектической, то после кристаллизации в зоне сплавления избыточное количество компонента не выделяется (рис. 75, а).

Механизм образования жидкой фазы в объеме зерен металлов можно продемонстрировать на системе сереб-

ро — медь. Первоначальное образование жидкости происходит в диффузионной зоне со стороны серебра. Продиффундировавшие в серебро атомы меди объединяются, образуя включения (рис. 76). С увеличением времени выдержки количество образующегося твердого раствора

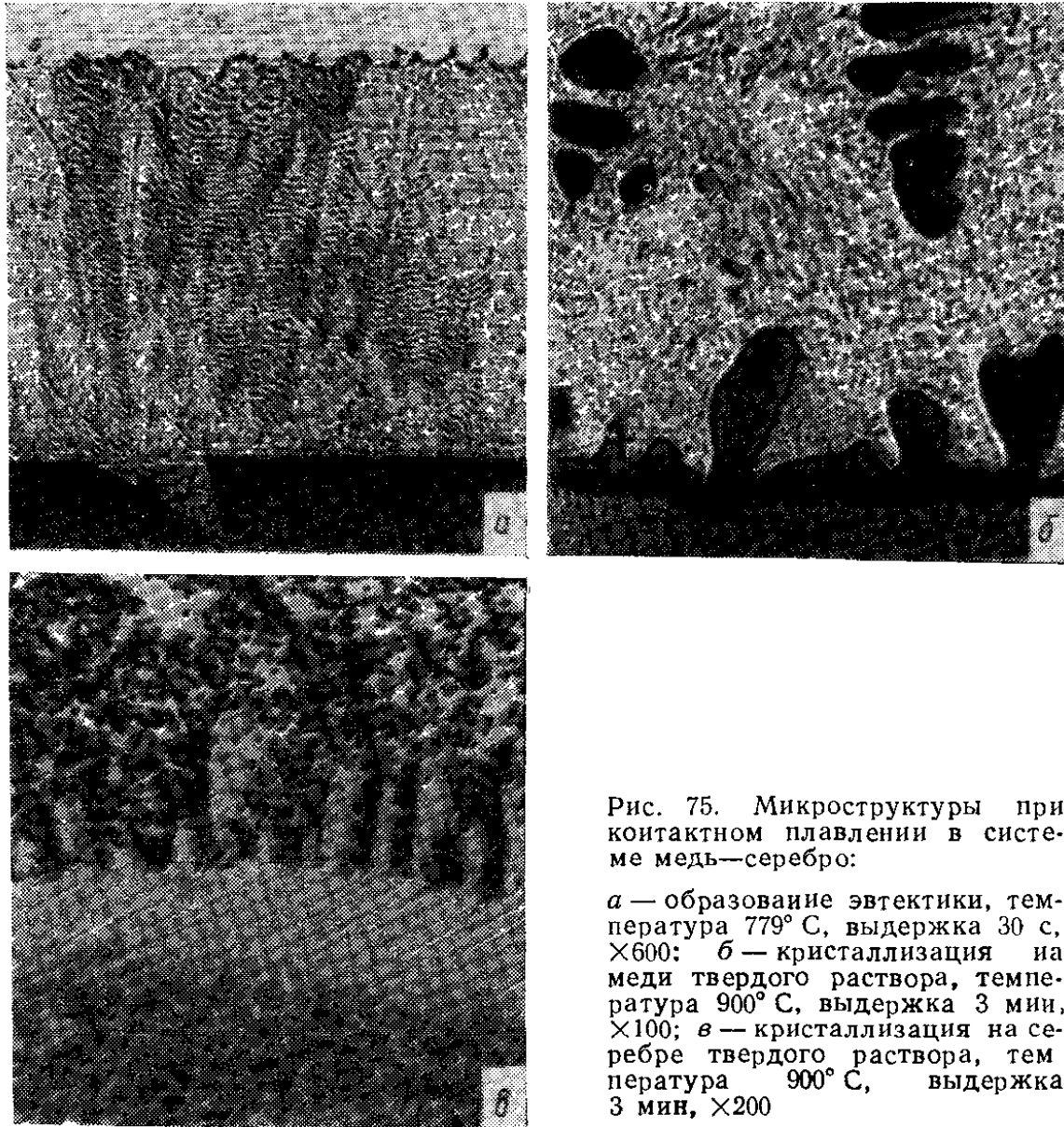


Рис. 75. Микроструктуры при контактном плавлении в системе медь—серебро:

а — образование эвтектики, температура 779°C , выдержка 30 с, $\times 600$; *б* — кристаллизация на меди твердого раствора, температура 900°C , выдержка 3 мин, $\times 100$; *в* — кристаллизация на серебре твердого раствора, температура 900°C , выдержка 3 мин, $\times 200$

на основе серебра увеличивается. При достижении насыщения взаимодействие их приводит к образованию жидкости (шаровидные включения в зернах серебра, рис. 77). Если процесс осуществляется при эвтектической температуре, то образующаяся жидкость имеет эвтектический состав. Под действием сил поверхностного натяжения капли жидкости принимают шарообразную форму. Когда размер включений жидкости в диффузионной зоне увеличится настолько, что достигнет внеш-

ней поверхности образца, произойдет ее растекание по поверхности контакта взаимодействующих металлов. Скорость плавления взаимодействующих металлов не

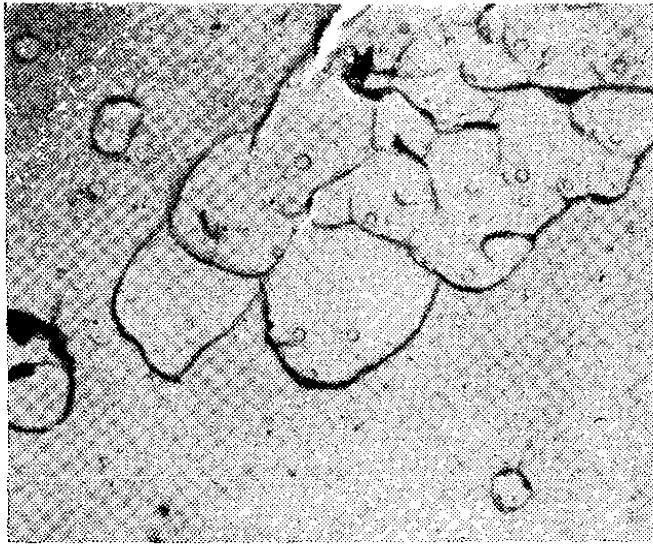


Рис. 76. Зона спая при контактно-реактивной пайке меди с серебром. Температура пайки 779°C , без выдержки, $\times 2200$

одинакова и определяется составом образующейся жидкой фазы. На рис. 78 приведена зависимость скорости контактного плавления серебра и меди от выдержки, из которой следует, что скорость плавления серебра более чем в два раза превышает скорость плавления меди.

При контактном плавлении в системе серебро — медь наблюдается явление, названное эффектом сфероидизации.

В процессе контактного плавления этих металлов атомы меди интенсивно диффундируют в твер-

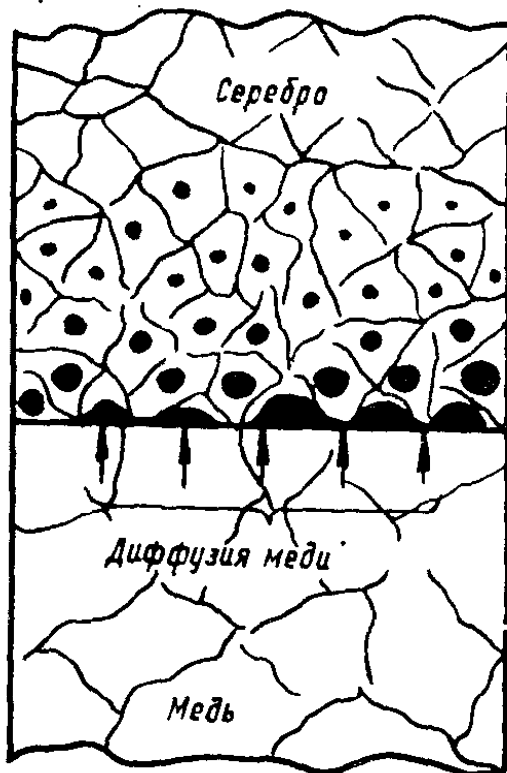


Рис. 77. Схема образования жидкой фазы при контактном плавлении меди с серебром

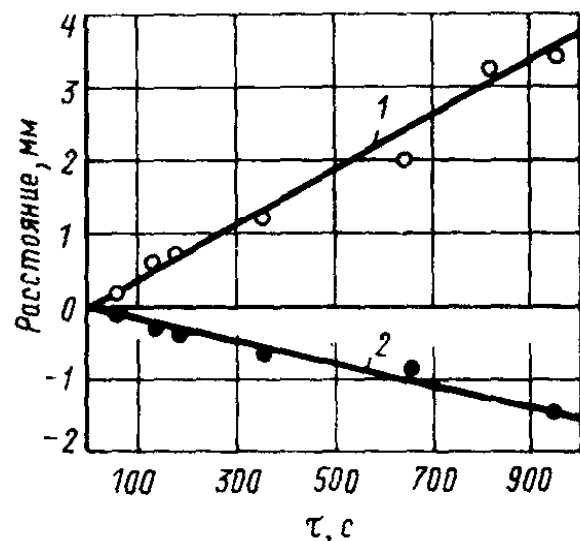


Рис. 78. Рост зоны сплавления в зависимости от выдержки при контактном плавлении меди с серебром, температура процесса 800°C , перемещение границы раздела:

1 — со стороны серебра; 2 — со стороны меди

дое серебро. С увеличением выдержки количество про-диффундировавшей меди и, следовательно, количество образовавшегося в диффузионной зоне сплава серебро — медь увеличивается. Концентрация меди достигает значений, соответствующих насыщенным твердым раство-рам на основе меди и серебра, которые плавятся, и в ре-зультате в диффузионной зоне образуются включения микрокапель расплава.

Плавление захватывает определенную микрообласть, одновременно переходящую в жидкое состояние. Под

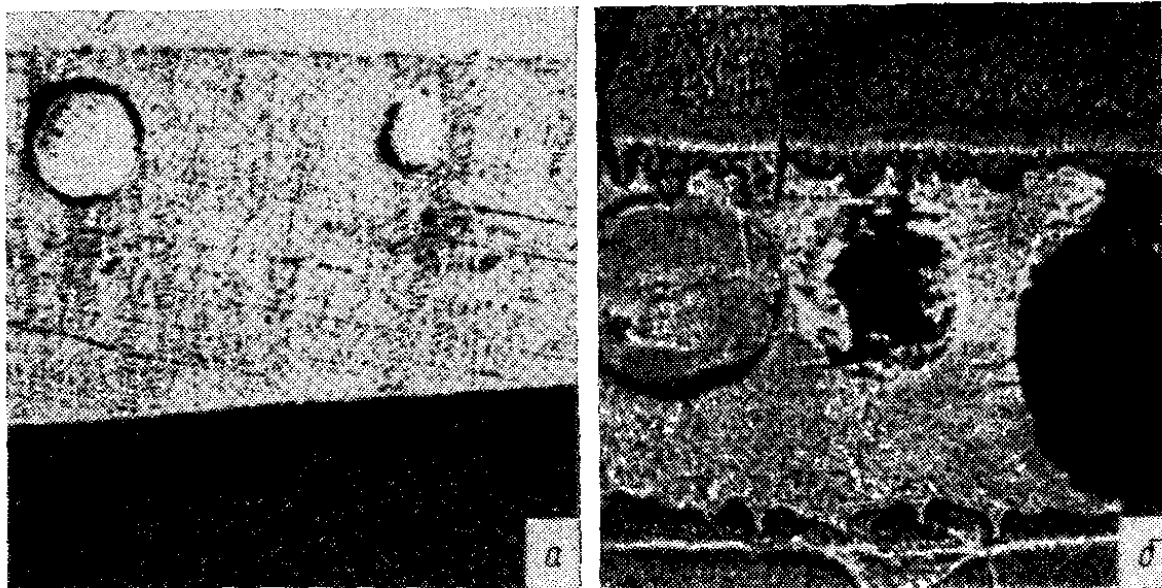


Рис. 79. Микроструктура соединения при контактно-реактивной пайке ме-ди с серебром в среде водорода:

а — образование сфероидов, $\times 300$; *б* — поры на месте сфероидов, $\times 300$

действием сил поверхностного натяжения микрокапли жидкого металла принимают форму шара. Если при об-разовании микрокапли она окисляется с поверхности или покрывается пленкой шлака в результате вытеснения последнего из собственного объема, то это приводит к обособлению ее и возникновению сфероида (рис. 79, *а*). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что состав сфероидов соответствует эвтектике серебро — медь.

Ввиду наличия градиента концентрации компонентов в сфероиде и в расплаве зоны сплавления через шлако-вую пленку происходит диффузионный перенос массы из объема микрокапли в зону сплавления. Вследствие это-го на месте сфероида образуются необычные поры, со-державшие металлический остаток (рис. 79, *б*). Распре-

деление компонентов в сфероиде и остатке поры показано на рис. 80.

Эффект сфероидизации при контактном плавлении проявляется в системах эвтектического типа и в системах, образующих твердые растворы с минимумом на кривой ликвидус. Для предупреждения порообразования в результате сфероидизации в состав припоя вводят ком-

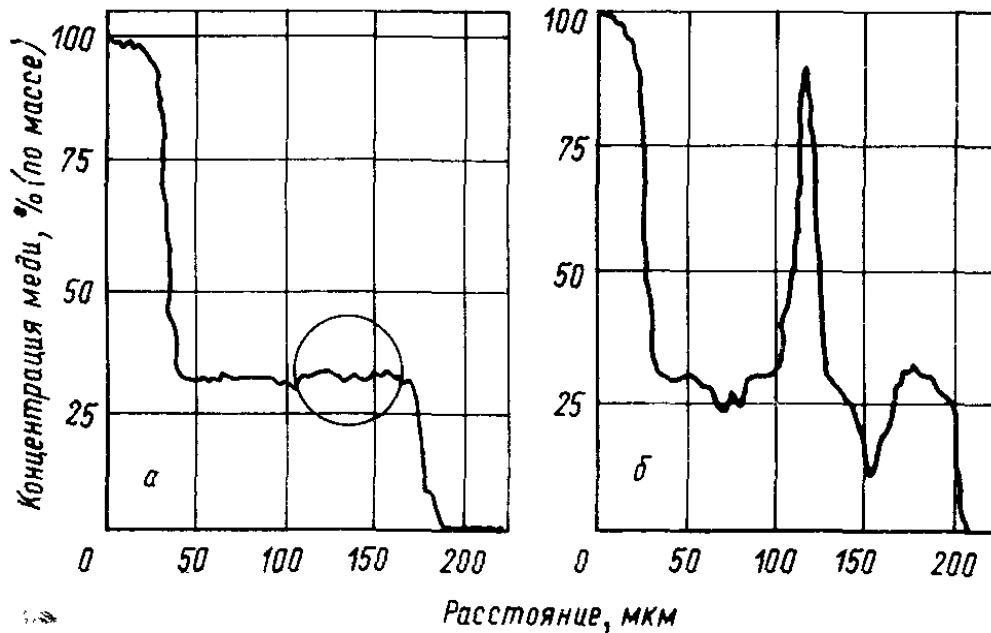


Рис. 80. Распределение компонентов в сфероиде (а) и остатке поры (б)

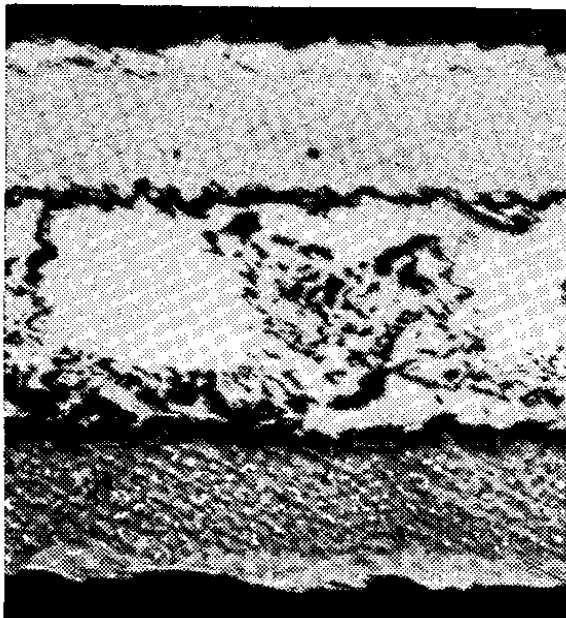


Рис. 81. Микроструктура соединения при пайке меди, покрытой никелем, припоем ПСр72. Пайка в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. при температуре 800°C , $\times 300$



Рис. 82. Микроструктура зоны сная со стороны никеля при контактном плавлении в системе Mg—Ni. Температура 540°C , выдержка 5 мин, $\times 400$

поненты, предупреждающие образование сфероидов, или на основной металл наносят барьерные покрытия. Так, при пайке меди припоем ПСр72 для предупреждения порообразования медь покрывают слоем никеля толщиной 25 мкм (рис. 81).

В тех случаях, когда взаимодействующие металлы дают интерметаллические соединения, кинетику их образования можно наблюдать при контактном плавлении. Так, в системе магний — никель при больших объемах взаимодействующих металлов образуются интерметаллиды Mg_2Ni и $MgNi_2$. В области, прилегающей к никелю, в результате реакционного взаимодействия образуется интерметаллидная фаза $MgNi_2$, которая в процессе контактного плавления постепенно оттесняется образующейся одновременно с ней эвтектикой магний — Mg_2Ni . Химическое соединение $MgNi_2$ наблюдается в виде цепочки (рис. 82).

При анализе микроструктур в системе $Mg-Ag$ (рис. 83) со стороны серебра можно видеть образование интерметаллидов в виде прослойки на границе с серебром ($MgAg$) и в виде столбчатых образований (Mg_3Ag), примыкающих к слою первично выделившегося химического соединения. Со стороны магния выделяется твердый раствор на основе магния. Распределение компонентов по ширине шва показано на рис. 83, б.

В системе магний — медь при больших объемах контактирующих металлов и выдержках менее 5 с (температура $510^\circ C$) химические соединения в виде самостоятельных фаз не обнаруживаются. При увеличении выдержки до 15 с со стороны меди образуется слой химического соединения Mg_2Cu .

Диффузионные зоны микрорентгеноспектральным анализом не обнаруживаются.

При пайке с использованием контактного плавления, когда количество второго металла, вводимого в виде прослойки, незначительно, процесс контактного плавления имеет свою специфику. Так, при пайке магния через прослойку серебра в зоне сплавления образуется эвтектика на основе твердого раствора серебра в магнии и химического соединения Mg_3Ag и дендриты твердого раствора на основе магния (рис. 84).

Со стороны магния, по данным микрорентгеноспектрального анализа и по замеру микротвердости, образу-

ется твердый раствор предельной концентрации. Это соответствует структурообразованию для больших объемов взаимодействующих металлов. Сплошные прослойки интерметаллидов в виде самостоятельных фаз, вызывающих охрупчивание шва, в этом случае отсутствуют.

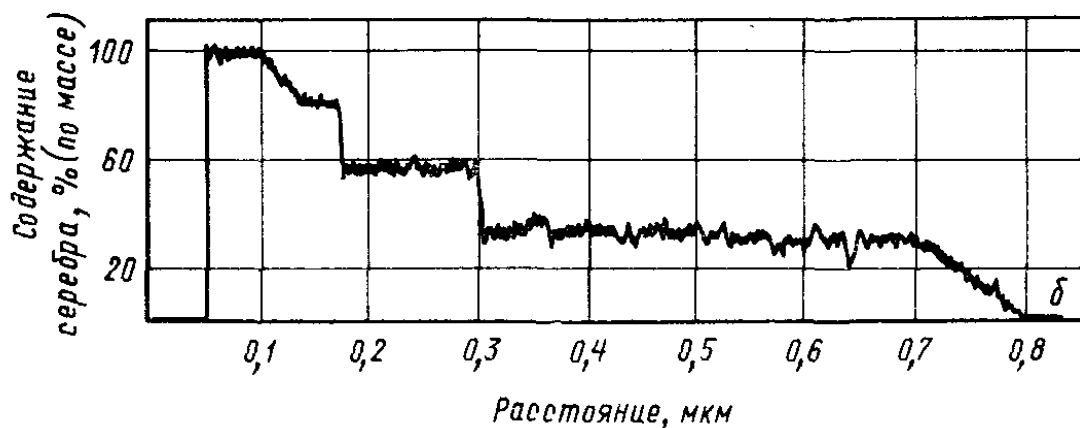
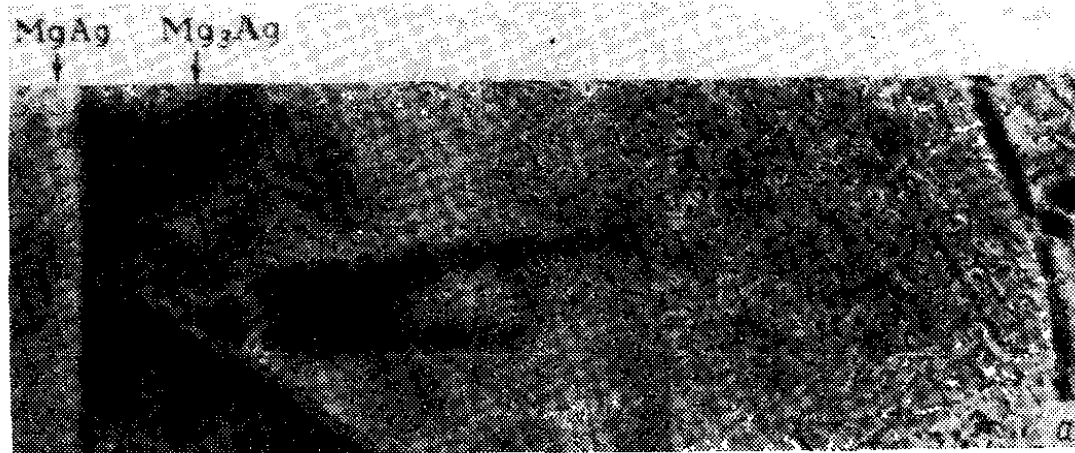


Рис. 83. Микроструктура соединения (а) при увеличении 200 и распределение серебра (б) при контактном плавлении магния с серебром. Температура 520°C , выдержка 5 мин, среда — аргон

При пайке магния с использованием в качестве припоя прослойки никеля незначительной толщины в зоне сплавления образуется эвтектика на основе магния и интерметаллида, наиболее богатого магнием (Mg_2Ni). В центральной части шва наблюдается выделение мелкодисперсного интерметаллида Mg_2Ni . Твердые растворы со стороны магния не обнаруживаются.

Во всех случаях пайки с использованием контактного плавления существует критическая толщина прослойки второго металла, применяемого для образования

жидкой фазы. При этом значительную роль играет способ введения прослойки между соединяемыми металлами. Ввиду незначительной толщины прослойки второго металла необходимо вводить ее таким способом, при котором происходит ее наименьшее окисление. При пайке металлов, активно взаимодействующих при нагреве с газами (Ti, Al, Mg), наиболее целесообразно наносить



Рис. 84. Микроструктура паяного соединения при контактно-реактивной пайке магния серебром. Температура пайки 520°C , время выдержки 10 мин, $\times 150$

покрытия в вакууме или в нейтральной среде, например в тлеющем разряде. Покрытия, полученные путем напыления в термовакуумной камере, позволяют использовать для контактного плавления пленки толщиной 10—20 мкм.

При растворимости взаимодействующих металлов фронт контактного плавления плоский, диффузии по границам зерен и в объеме зерна мало различаются.

При отсутствии растворения контактное плавление происходит преимущественно по границам зерен, что приводит к их «размыванию» и образованию ячеистого фронта кристаллизации.

В образовании зоны сплавления прослеживается определенная направленность. В системах Ag—Cu, Mg—Cu, Mg—Ag эта направленность зависит от соотношения количеств взаимодействующих компонентов. Так, во всех случаях взаимодействия магния с серебром, медью, никелем образование зоны сплавления преимущественно направлено в сторону магния, что согласуется

и с диаграммой состояния взаимодействующих металлов.

Известно, что из кристаллов с меньшей энергией связи уходит большее количество частиц, чем из кристаллов с большей энергией связи. Поэтому на направление контактного плавления будет влиять диффузионный поток, который будет устремлен в сторону компонента с большей скрытой теплотой плавления. Направление диффузионного потока зависит от ориентировки зерен. Для металлов, имеющих гексагональную решетку, в частности для магния, наблюдается анизотропия при контактном плавлении. С большей скоростью происходит плавление по плоскости базиса, чем по плоскости, перпендикулярной ей. Считается, что по плоскости базиса, более густо усеянной атомами, облегчается контакт разнородных атомов [22].

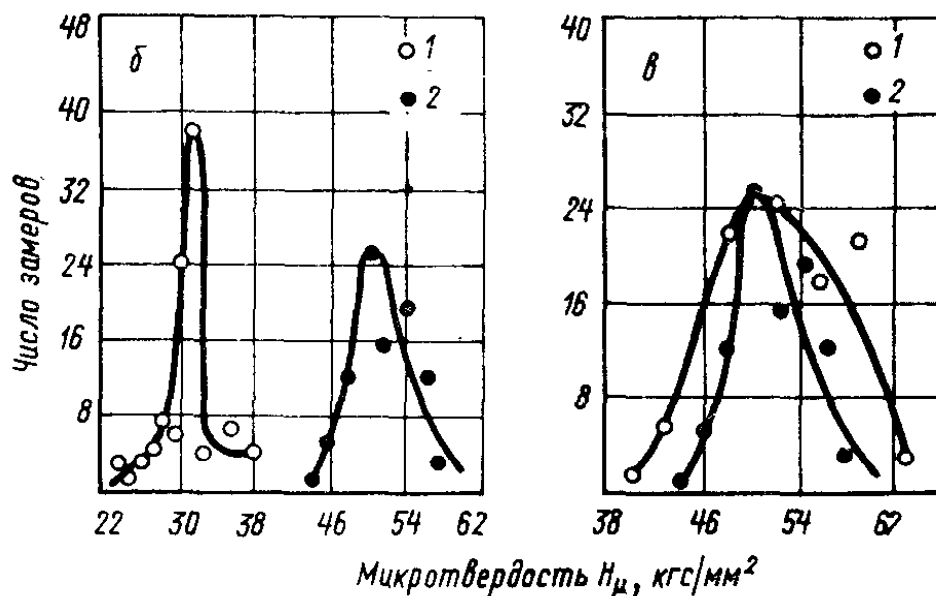
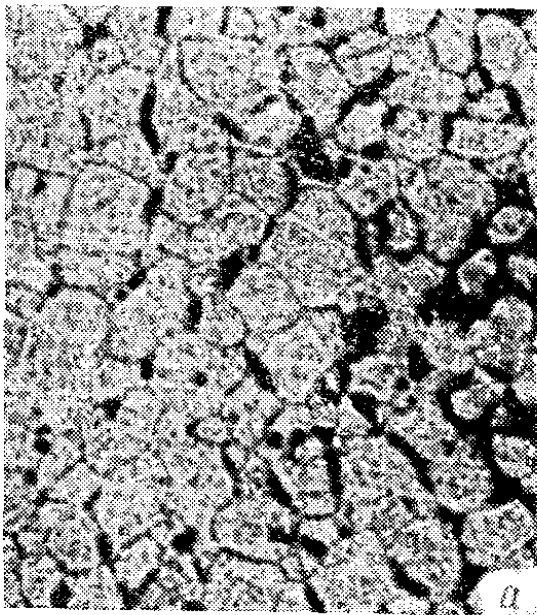


Рис. 85. Микроструктура и микротвердость шва при контактно-реактивной пайке сплава МА8 сопротивлением с удалением жидкой фазы:

a — микроструктура соединения, $\times 200$; *б* — распределение микротвердости при пайке через прослойку серебра; *в* — распределение микротвердости при пайке через прослойку никеля; 1 — паяный шов; 2 — основной металл — сплав МА8

Структура и свойства шва резко меняются при применении контактно-реактивной пайки с удалением избытка жидкой фазы. В микроструктуре в этом случае не выявляется зона шва (рис. 85, а). Сравнительную оценку зон шва можно получить методом замера распределенной микротвердости (рис. 85, б и в).

Как видно из приведенных данных при пайке магниевого сплава МА8 с применением в качестве второго металла серебра и никеля во всех случаях распределение микротвердости в основном металле и в зоне соединения имеет разный характер. Микрорентгеноспектральный анализ зоны соединения при пайке с удалением избытка жидкой фазы не обнаруживает в зоне шва компонентов припоя.

4. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ ДИСПЕРГИРОВАННОГО СПАЯ

Кинетика образования спая

Возможность взаимодействия металлов при пайке обычно анализируется на основе диаграмм состояния, однако образование сплавов или отсутствие взаимодействия между контактирующими основным металлом и расплавом не всегда является критерием для суждения о возможности или невозможности возникновения между ними спая. В системах Fe—Ag, Fe—Pb, W—Mn и др., в которых взаимодействующие металлы между собой не растворяются ни в жидком, ни в твердом состоянии, при пайке, как оказалось, образуются прочные связи. Это свидетельствует о том, что способность металлов к взаимодействию оценивать по диаграммам состояния не достаточно. Для этого необходим более глубокий анализ свойств металлов, не ограничивающийся оценкой способности их образовывать общие фазы.

Характер взаимодействия металлов при пайке определяется их активностью, которая зависит не только от природы и строения основного металла и припоя, но и от внешних факторов, активизирующих процесс. Например, в системах Fe—Ag, Fe—Pb, W—Mn, W—Sn при температуре, незначительно превышающей температуру плавления легкоплавкого металла указанных пар, смачивание отсутствует. При определенном перегреве в ус-

ловиях, предупреждающих окисление, легкоплавкие металлы этих систем смачивают тугоплавкие металлы и активно растекается по их поверхности (табл. 18). Одновременно со смачиванием происходит диспергирование основного металла вследствие адсорбционного понижения его прочности.

Эффект снижения прочности основного металла возрастает по мере уменьшения межфазной энергии, так как последняя определяет работу образования первичных зародышевых сдвигов. Поскольку процесс этот имеет кинетический характер, то наибольшее влияние расплавы оказывают при длительной выдержке. В этом случае наряду с растеканием расплава припоя по поверхности основного металла большое значение имеет его впитывание стенками образующихся на поверхности основного металла трещин. Чем меньше расплав впитывается основным металлом, тем на большее расстояние он течет по основному металлу и тем протяженнее образующаяся в результате адсорбционного эффекта трещина.

При очень сильном снижении поверхностной энергии в тех случаях, когда растворимость основного металла в расплаве мала, он может обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию. Для пайки случай самопроизвольного диспергирования основного металла представляет собой интерес. Условия для самопроизвольного диспергирования возникают, когда под влиянием адсорбционного эффекта свободная поверхностная энергия твердого тела понижается до чрезвычайно малых величин (десятых долей эрг/см² и ниже). При исчезающе малой истинной растворимости основного металла в расплаве припоя, которую он имеет при образовании диспергированного спая, по мере проникновения припоя в объем твердого металла будет происходить его разрушение по границам микроблоков. С увеличением выдержки в процессе пайки количество дисперсных частиц будет возрастать, что в итоге может привести к перекрытию зазора дисперсными частицами. Процесс образования диспергированного спая определяется кинетикой диспергирования.

Если расплав металла I, являющийся припоем, оказывает на основной металл II адсорбционное воздействие и если эти металлы не сплавляются и не образуют химическое соединение, то результатом их взаимодей-

ствия будет - диспергирование и перенос частиц металла II в металл I. Примем, что дисперсные частицы имеют шарообразную форму со средним диаметром d . Обозначим коэффициент диффузии припоя в основной металл через D , тогда для концентрации припоя C_{12} (металла I) уравнение будет иметь вид [4, с. 183—186]

$$\frac{\partial C_{12}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_{12}}{\partial x^2} . \quad (87)$$

Если исходить из того, что процесс диспергирования заканчивается, когда весь зазор заполнен дисперсными частицами, образующими кубическую упаковку, то единичный объем дисперсных частиц будет составлять $\frac{\pi}{6}$, а находящийся между ними объем расплава $\left(1 - \frac{\pi}{6}\right)$ от всего объема, образовавшегося после заполнения зазора.

Так как первоначальный единичный объем расплава металла I известен, то (рис. 86)

$$V_0 - \frac{1}{\rho_1} \int_{h_2(t^*)}^{h_3} C_{12}(x, t^*) dx = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) V_1, \quad (88)$$

где t^* — продолжительность процесса диспергирования;
 V_1 — единичный объем по ширине зоны сплавления после диспергирования (после заполнения зазора дисперсными частицами);
 ρ — плотность расплава припоя.

Объем V_1 определяется из соотношения

$$\frac{V_1}{d^2} = h_2(t^*) - h_1,$$

откуда

$$V_1 = d^2 [h_2(t^*) - h_1]. \quad (89)$$

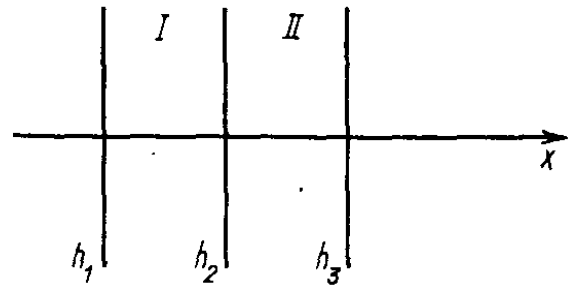


Рис. 86. Схема к расчету кинетики диспергированного спая:

I — припой; II — основной металл

Подставляя уравнение (89) в (88), получим

$$V_0 - \frac{1}{\rho_1} \int_{h_2(t^*)}^{h_2} C_{12}(x, t^*) dx = \left(1 - \frac{\pi}{6}\right) d^2 [h_2(t^*) - h_1]. \quad (90)$$

Если скорость образования дисперсных частиц известна, то уравнение (90) позволяет определить продолжительность диспергирования, а если продолжительность диспергирования известна, то можно оценить величину зазора между поверхностями паяемых металлов, контактирующих с зоной сплавления после диспергирования.

Структура и свойства диспергированных спаев

При соединении металлов припоями, которые не дают с ними растворов ни в жидком, ни в твердом состоянии и не вступают в химические реакции, процесс пайки имеет специфику. Нагрев основного металла и припоя в условиях, обеспечивающих удаление с их поверхности окисной пленки, не приводит к растеканию припоя после расплавления. Для того чтобы обеспечить смачивание основного металла расплавом припоя, необходим значительный перегрев. Это свидетельствует о том, что только при определенной термической активации твердого и жидкого металла между ними происходит химическое взаимодействие. Перегрев, необходимый для смачивания железа и вольфрама расплавами Sn, Tl, Pb, Ag, Cu, Mn, указан в табл. 21.

Изменение количества жидкой фазы в шве при образовании диспергированных спаев может быть только в результате диффузии атомов припоя по границам зерен и блоков, а также дефектам структуры. Одновременно в результате адсорбционного понижения прочности основного металла под действием расплава припоя происходит его диспергирование. Размер дисперсных частиц определяется физико-химическими свойствами основного металла и расплава. Наиболее крупные частицы при диспергировании вольфрама наблюдаются при пайке марганцем. При пайке вольфрама серебром происходит диспергирование на частицы коллоидных размеров, которые микрорентгеноспектральным анализом не обнаруживаются. Характер разрушения поверхностного слоя

Перегрев, необходимый для образования диспергированного спая при пайке железа и вольфрама

Основной металл			Припой			Температура смачивания, °C
символ	температура плавления, °C	температура кипения, °C	символ	температура плавления, °C	температура кипения, °C	
Fe	1535	1300	Tl	303	1457	1120
			Pb	327,3	1740	1000
			Ag	960,8	2160	1100
W	3400	5400	Cu	1083	2600	1120
			Mn	1260	2150	1500
			Ag	960,8	2160	1300
			Sn	231,9	2360	930

основного металла, контактирующего с жидкой фазой, различен. Как видно на рис. 87, при взаимодействии вольфрама с марганцем происходит как бы скалывание поверхностного слоя основного металла на глубину по-

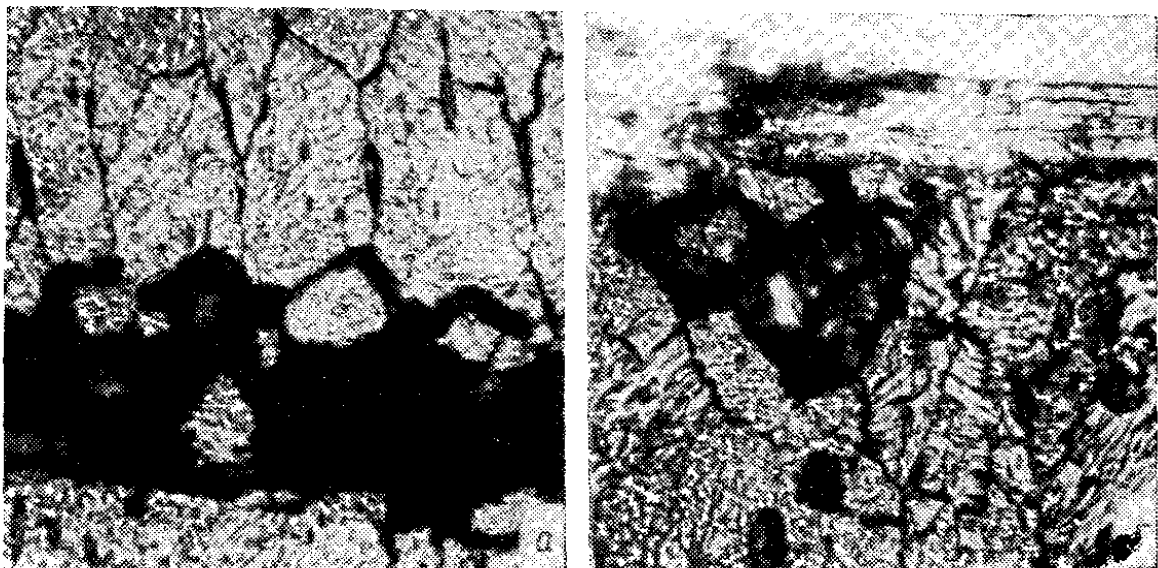


Рис. 87. Диспергирование основного металла под действием расплава припоя:

а — микроструктура соединения при пайке вольфрама марганцем, температура пайки 1500° C, выдержка 1 мин, $\times 1000$; *б* — микроструктура зоны спая вольфрама с оловом, температура пайки 930° C, выдержка 60 с, $\times 1350$

рядка 0,005 мм (рис. 87, а). При взаимодействии вольфрама с оловом разрушение основного металла происходит избирательно (рис. 87, б). По-видимому, образование дисперсных частиц происходит в местах, где произошло наибольшее снижение поверхностной энергии или где имелся повышенный уровень локальных собственных напряжений. В последнем случае большую роль играет проникновение расплава в объем металла по границам зерен или дефектам структуры. Первой стадией

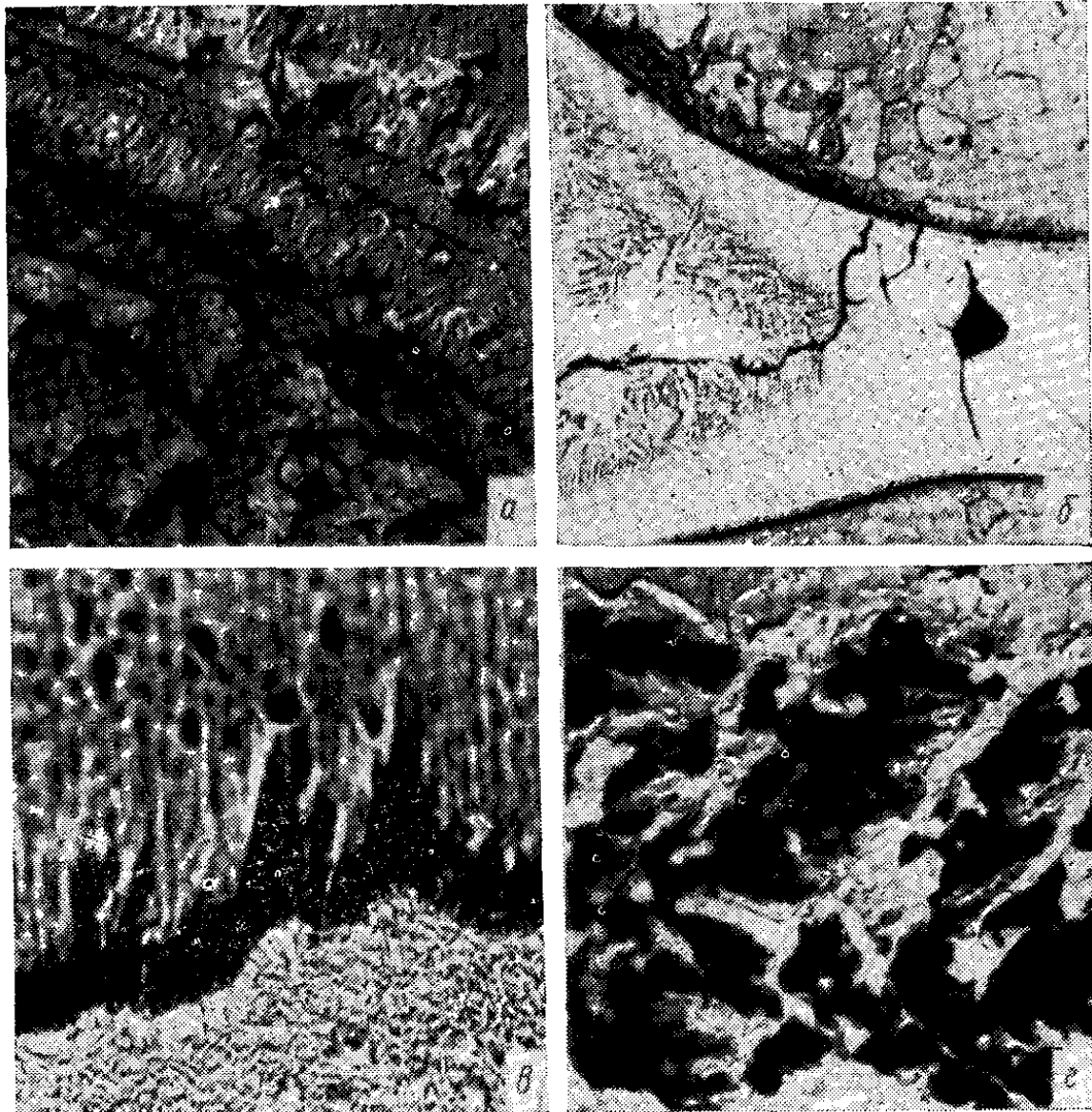


Рис. 88. Влияние характера диспергирования на микроструктуру шва:

а — микроструктура зоны спая при пайке армко-железа серебром, температура пайки 1100° С, выдержка 60 с в водороде, $\times 2200$; *б* — микроструктура соединения при пайке армко-железа висмутом, температура пайки 1160° С, выдержка 60 с в водороде, $\times 100$; *в* — микроструктура зоны спая при пайке вольфрама медью, температура пайки 1120° С, выдержка 60 с в водороде, $\times 1200$; *г* — микроструктура соединения при пайке вольфрама сплавом Си—Мп, температура пайки 1160° С, выдержка 2 мин в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., $\times 3700$

этого процесса является образование клиновидных внедрений, затем происходит распространение расплава по границам зерен на значительную глубину.

Особенности диспергирования и размеры образующихся частиц можно оценить по характеру кристаллизации жидкой фазы в шве. На рис. 88 приведены микроструктуры швов, полученные при пайке железа серебром и висмутом и вольфрама медью, оловом и сплавом медь—марганец.

Как показывает рис. 88, а, диспергирование армко-железа под действием серебра происходит на частицы разной дисперсности, о чем можно судить по неоднородности состава прикристаллизованного слоя. При пайке карбонильного железа серебром диспергирование происходит на частицы коллоидных размеров, в результате чего в зоне спаев выделяется прикристаллизованный слой однородного состава. Тонкодисперсный переход частиц основного металла в расплав припоя наблюдается также при пайке армко-железа висмутом (рис. 88, б). Эти частицы, согласно работе [23], не растворимы ни в твердом, ни в жидком состоянии. В случае пайки вольфрама медью в зоне спаев выделяются однородные прослойки, по характеру напоминающие интерметаллидные образования. Рентгеноструктурный анализ показал, что это выделения дисперсных частиц вольфрама (рис. 88, в). При пайке вольфрама оловом дисперсные частицы выделяются как на подложку, так и по границам отдельных зерен олова.

Представляет интерес микроструктура шва, образующегося при применении в качестве припоя не чистых металлов, а сплавов, которые не сплавляются с вольфрамом и не образуют с ним химических соединений. Из рис. 88, г видно, что в этом случае совершенно меняется микроструктура зоны сплавления. Выделения тугоплавкой фазы в зоне шва напоминают дендриты.

На процесс диспергирования, структуру и состав дисперсных частиц большое влияние оказывает наличие в основном металле примесей и способ производства металла. Так, диспергирование более чистого по примесям карбонильного железа происходит активнее, образуются частицы более тонкой дисперсности по сравнению с армко-железом. Вольфрам, полученный спеканием вольфрамового порошка, диспергирует по-разному в зависимости

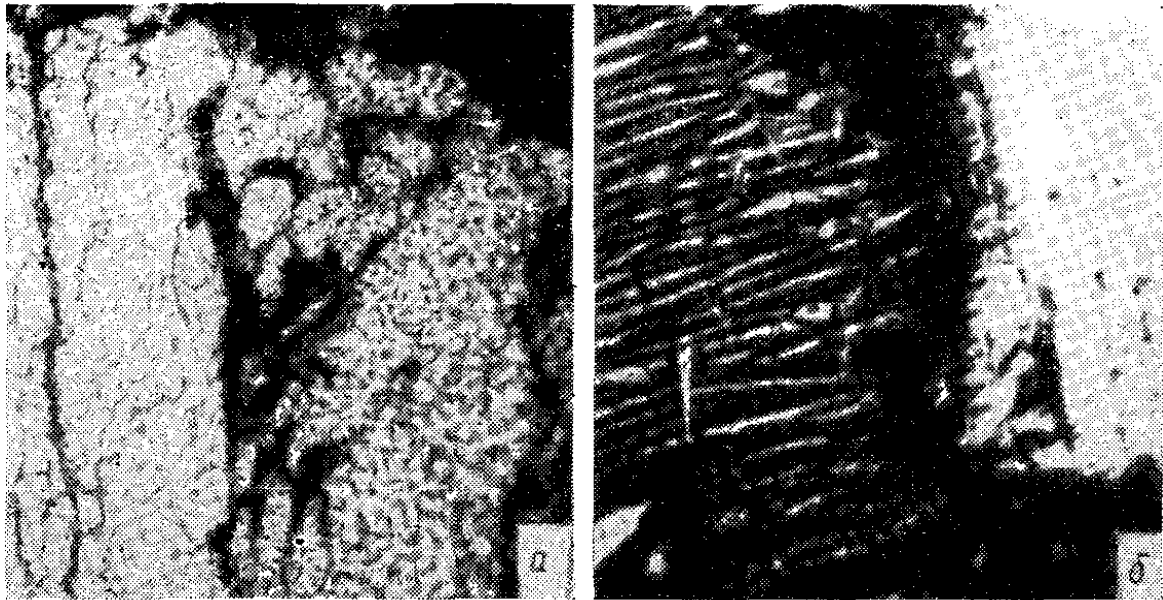


Рис. 89. Характер диспергирования в зависимости от текстуры основного металла при пайке вольфрама марганцем в среде водорода, температура пайки 1500°C , выдержка 60 с:

а — проникновение припоя по границам зерен, $\times 1000$; *б* — дисперсные частицы в галтельной части шва, при пайке вольфрама марганцем, температура пайки 1500°C , выдержка 60 с, $\times 340$

от направления слоев, контактирующих с расплавом припоя. На рис. 89, *а* видно, что если слои расположены перпендикулярно межфазной границе, то расплав активно проникает в вольфрам, расслаивая его.

Наследственные слои, образовавшиеся при пресовании вольфрама, можно видеть и в шве после кристаллизации (рис. 89, *б*).

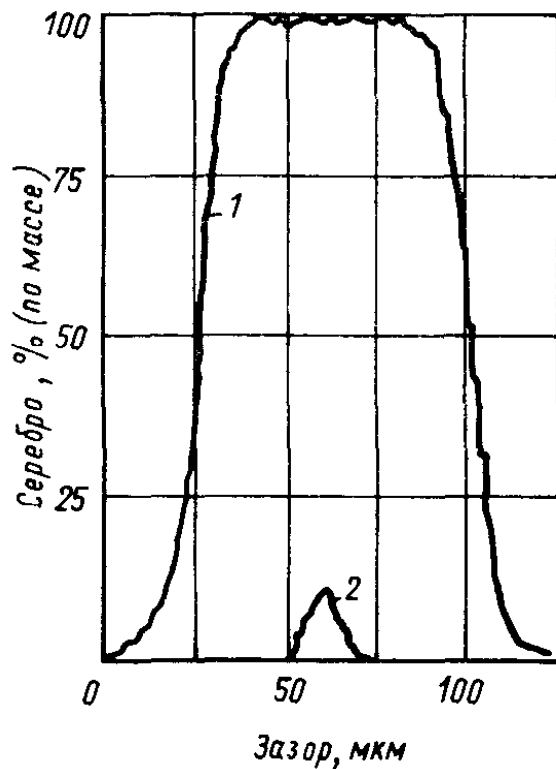


Рис. 90. Распределение серебра по ширине шва при пайке вольфрама серебром с выдержкой 60 с (1) и 15 мин (2)

В процессе пайки железа и вольфрама приведенными в табл. 21 припоями происходит накопление в шве дисперсных частиц и одновременно по границам зерен и блоков основного металла идет диффузия атомов припоя. В результате количество припоя в шве уменьшается с большей скоростью. При опреде-

ленной выдержке жидкая фаза практически полностью удаляется из зазора, заполненного дисперсными частицами, и происходит образование паяного соединения с непрерывной структурной связью в зоне шва. Прочность такого соединения определяется уже не прочностью припоя, а прочностью материала, образующегося при спекании дисперсных частиц основного металла. В отличие от паяных соединений, полученных диффузионной пайкой, температура расплавления таких соединений определяется не температурой пайки, а степенью удаления из шва остатков припоя. Распределение припоя по ширине шва при пайке вольфрама серебром с выдержками 1 и 15 мин показано на рис. 90.

Использование явления диспергирования твердых металлов под действием не сплавляемых с ними расплавов припоев открывает в пайке новые возможности получения высокопрочных соединений. Особого внимания заслуживают вопросы, связанные с образованием прочных химических связей между металлами, которые, согласно существовавшим ранее представлениям, не образуют между собой сплавов. Изучение этих вопросов позволит глубже раскрыть природу сплавов.

5. МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ СПАЕВ МЕТАЛЛОВ С НЕМЕТАЛЛАМИ

Природа спаев металлов с неметаллами

Природа сил связи, обеспечивающих при пайке соединение металлов с неметаллами, к настоящему времени мало изучена. Имеется ряд гипотез, объясняющих причины взаимодействия расплавов металлических припоев с неметаллами и высокой прочности образующихся спаев.

При взаимодействии в процессе пайки расплавов металлических припоев с окисными системами смачиваемость окисла припоем и адгезия возрастают с повышением сродства металла к кислороду. Химически активные к кислороду металлы — Ti, Zr, Al, Si, Mn — образуют малые краевые углы смачивания на поверхности окислов Al_2O_3 , BeO, UO_2 , MgO и др. Химическое взаимодействие между расплавами припоев и окислами тем активнее, чем менее прочной является связь между атомами

металла и кислорода в окисле. Зависимость коэффициента смачивания оловом, медью, никелем и железом окисных систем: MgO—NiO, MgO—CoO, Al₂O₃—Cr₂O₃ от изменения состава приведена на рис. 91 [24].

Приведенные на рис. 91 данные показывают, что с уменьшением прочности связи кислорода в окисле и понижением его термодинамической стабильности смачи-

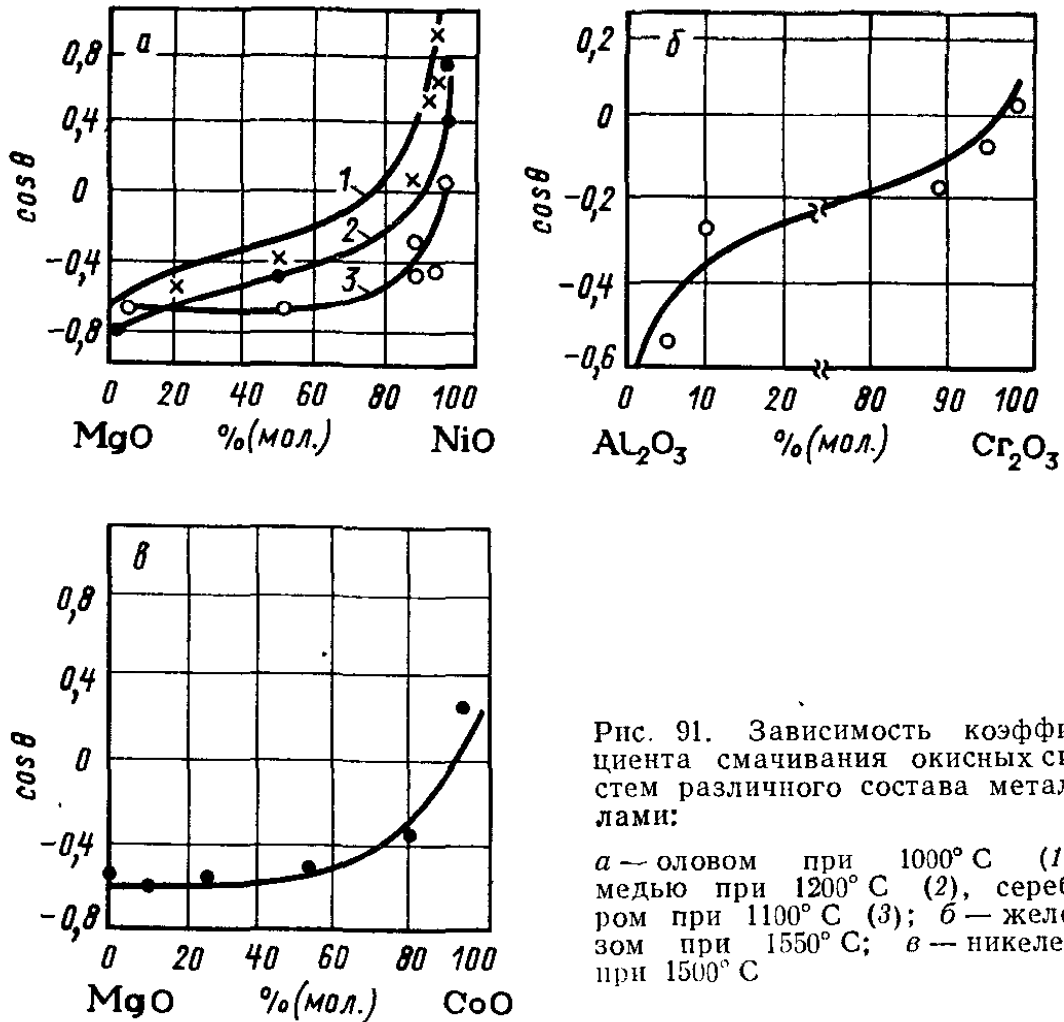
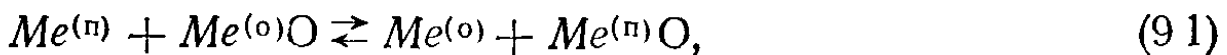


Рис. 91. Зависимость коэффициента смачивания окисных систем различного состава металлами:

а — оловом при 1000° С (1), медью при 1200° С (2), серебром при 1100° С (3); б — железом при 1550° С; в — никелем при 1500° С

ваемость металлом окислов возрастает. Взаимодействие расплава припоя с окислом протекает по реакции



где $Me^{(n)}$ и $Me^{(o)}$ — соответственно припой и металл окисла.

Исследованиями установлено, что активность взаимодействия металлов с окислами зависит от изменения термодинамического потенциала реакции окисления расплава металла (припоя) и металла окисла:

$$\Delta Z = \Delta Z^{(n)} - \Delta Z^{(o)}, \quad (92)$$

где $\Delta Z^{(п)}$ и $\Delta Z^{(о)}$ — изменения термодинамических потенциалов реакции окисления припоя и металла окисла.

Значения краевых углов смачивания и изменения термодинамических потенциалов реакций окисления припоя и металла окислов для различных систем приведены в табл. 22 [24]. Как следует из приведенных дан-

Таблица 22

Краевой угол смачивания окисла жидким металлом и разность свободных энергий образования окисла твердой фазы $\Delta Z'$ и окисла, образуемого жидким металлом $\Delta Z''$

Система	Температура смачивания, °С	Краевой угол смачивания, θ , град	$\Delta Z = \Delta Z' - \Delta Z''$, ккал/г-атом O_2	Система	Температура смачивания, °С	Краевой угол смачивания θ , град	$\Delta Z = \Delta Z' - \Delta Z''$, ккал/г-атом O_2
BeO—Ni	1500	152	82	Al ₂ O ₃ —Co	1500	125	62
BeO—Fe	1550	147	64	Al ₂ O ₃ —Cu	1100	155	82
BeO—Pb	900	132	92	Al ₂ O ₃ —Si	1450	82	25
CaO—Fe	1550	132	72	Al ₂ O ₃ —Al	1250	48	0
CoO—Sn	900	0	—7	Al ₂ O ₃ —Cr	1900	65	35
CoO—Ni	1500	58	—4	BeO—Si	1450	76	41
Fe ₃ O ₄ —Cu	1200	57	22	BeO—Cr	1900	100	48
MgO—Fe	1550	130	49	Cr ₂ O ₃ —Fe	1550	88	16
MgO—Ni	1500	152	65	Fe ₃ O ₄ —Sn	1000	52	4
MgO—Cu	1150	160	89	MgO—Si	1450	101	20
MgO—Sn	1100	139	70	NiO—Sn	1000	27	—7
NiO—Cu	1200	68	12	TiO ₂ —Sn	1450	107	13
SiO ₂ —Ni	1500	125	44	CoO—Co	1500	70	0
ThO ₂ —Ni	1500	132	86	CaO—Ni	1500	135	92
ThO ₂ —Fe	1550	111	71	SiO ₂ —Cu	1100	134	62
ZnO—Ag	1000	106	48	SiO ₂ —Sn	900	127	40
ZrO—Ni	1500	130	55	BeO—Pt	1780	125	92
ZrO ₂ —Fe	1550	111	52	ThO ₂ —Cr	1900	92	52
BeO—V	1800	35	34	SiO ₂ —Au	1100	140	75
ZrO ₂ —Si	1450	71	13	Al ₂ O ₃ —Au	1100	138	98
UO ₂ —Al	1100	46	2	UO ₂ —Cu	1100	125	80
UO ₂ —Na	500	40	39	UO ₂ —Pb	700	140	82
UO ₂ —Sn	1100	110	164	UO ₂ —Bi	700	155	85
Al ₂ O ₃ —Ni	1500	150	67	UO ₂ —Si	1420	90	26
Al ₂ O ₃ —Sn	1100	174	66	CdO—Ag	970	112	27
Al ₂ O ₃ —Fe	1550	141	53	MgO—Ag	1235	136	102
Al ₂ O ₃ —Pb	900	132	77				

ных, ΔZ уменьшается в соответствии с понижением краевого угла смачивания. Поэтому величину ΔZ можно рассматривать как показатель смачиваемости окисла расплавленным металлом.

Известно [25, 26], что кислород является сильной межфазноактивной добавкой. Малые его примеси в значительной мере способствуют улучшению смачивания окислов расплавом припоя. Как можно видеть на рис. 92,

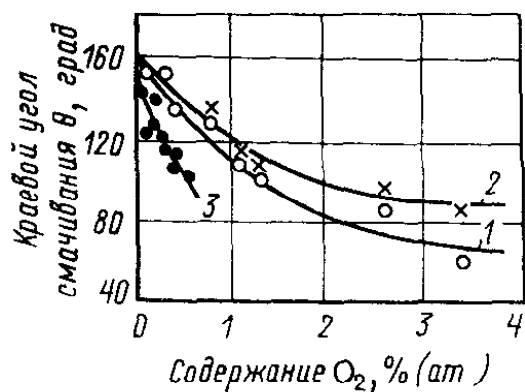


Рис. 92. Влияние кислорода, растворенного в жидком металле, на смачиваемость твердых окислов:

1 — система медь (кислород) — окись алюминия; 2 — медь (кислород) — окись магния; 3 — никель (кислород) — окись алюминия

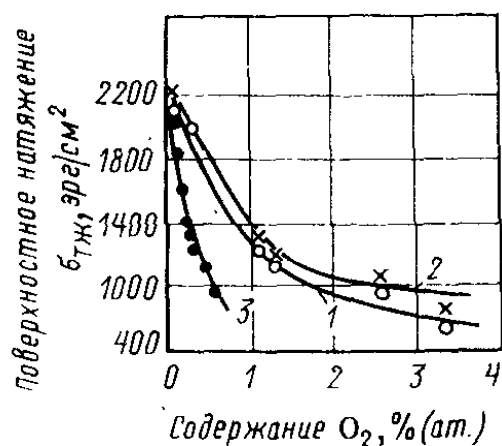


Рис. 93. Межфазное натяжение на границе раздела окисел — металл — кислородсодержащий сплав:

1 — медь (кислород) — окись алюминия (1150° С); 2 — медь (кислород) — окись магния (1150° С); 3 — никель (кислород) — окись алюминия (1500° С)

с увеличением содержания кислорода в расплаве меди краевой угол смачивания ею окислов алюминия и магния понижается. Аналогичное влияние оказывает содержание кислорода в расплаве меди на понижение межфазного натяжения при смачивании расплавом припоя окислов алюминия и магния (рис. 93). Способность кислородсодержащих металлов смачивать поверхность окисных систем стали использовать на практике для пайки керамических материалов.

Причиной повышения адгезионной активности кислородсодержащих металлов по отношению к окисным материалам является изменение характера взаимодействия. Связь металла с окислом образуется в том случае, когда валентные электроны металла связаны атомами кислорода. Положительные ионы металла, образующиеся при этом, способны давать прочную ионную

связь с ионами кислорода, находящимися на поверхности окисного материала. Роль кислорода в расплаве припоя может быть выполнена и другими металлоидными ионами (галогенами, сложными анионами типа O_4^{2-} и др.). Следовательно, в общем виде смачиваемость ионного кристалла расплавом металла будет тем интенсивнее, чем выше сродство у жидкого металла к металлоиду (сложному аниону) и чем менее прочно этот металлоид связан с паяемым металлом.

При взаимодействии расплавов металлов с графитом и алмазом характер протекающих на межфазной границе процессов может быть самым различным.

При смачивании расплавленными металлами графита и алмаза, как и при смачивании металлов и окислов металлов, факторами, определяющими получение прочного спая, являются природа сил связи и характер химического взаимодействия между ними. Как показывают многочисленные эксперименты, смачивание графита и алмаза происходит теми элементами, которые интенсивно взаимодействуют с образованием карбидов, растворяют углерод или диффундируют в твердую фазу.

В энергетическом отношении углерод и алмаз мало отличаются между собой, поэтому энергетические эффекты химических превращений этих веществ имеют близкие значения.

Выделены следующие основные виды взаимодействия расплавов металлических припоев с графитом и алмазом:

1. Образование прослойки карбидной фазы на границе раздела металл—алмаз (графит) со сравнительно малым изменением составов и объемов фаз. Этот вид взаимодействия присущ переходным металлам IV—VI групп, а также кремнию, бору и предположительно щелочноземельным металлам.

2. Растворение алмаза (графита) в жидком металле. При этом металл не растворяется и не диффундирует в твердую фазу. Этот тип взаимодействия обнаруживается у металлов VIII и отчасти VII группы периодической системы.

3. Диффузия и внедрение металла в решетку твердой фазы. Эта реакция наблюдается при взаимодействии графита с щелочными металлами. В графит

диффундирует также бор. Для алмаза подобного вида взаимодействия не обнаружено.

При взаимодействии алмаза (графита) с элементами, инертными к углероду, смачиваемость достигается в результате дисперсионного взаимодействия. При этом между ними проявляются силы адгезии.

В случае растворения металлом алмаза (графита) или образования между ними карбидов на границе спая

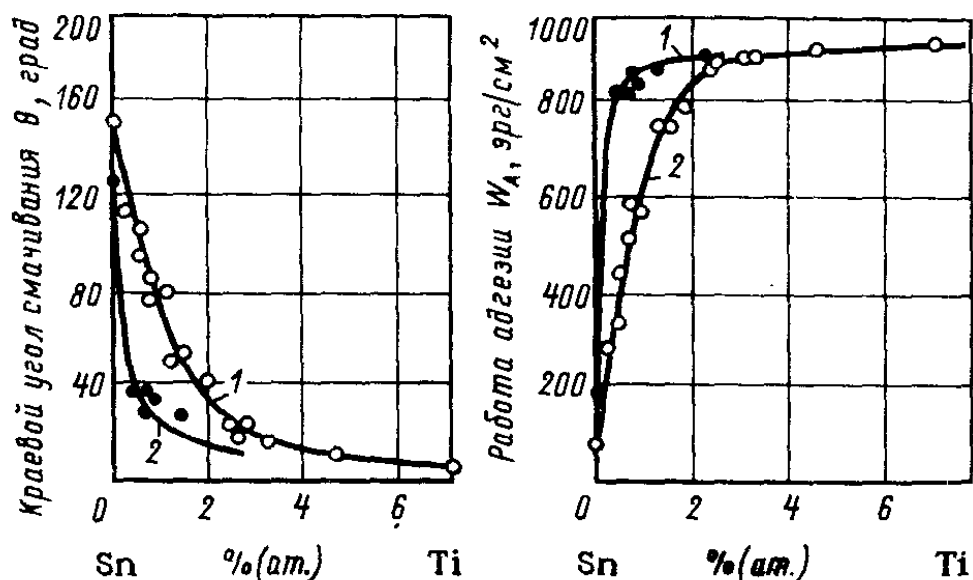


Рис. 94. Концентрационные зависимости краевого угла смачивания и работы адгезии оловотитановых сплавов на графите (1) и алмазе (2). Температура смачивания 1150° С

протекают процессы карбидообразования и растворения.

Сравнение интенсивности взаимодействия между графитом (алмазом) и металлами позволило составить ряды по степени убывания адгезионной активности:

- для четвертого периода Ti, Cr(V), Mn, Fe, Co, Ni;
- для пятого периода Zr, Nb, Mo, Pd;
- для шестого периода W, Pt.

Наиболее активным компонентом припоев для пайки графита (алмаза) является титан. Влияние титана в сплаве с оловом на снижение краевого угла смачивания при пайке графита и алмаза показано на рис. 94. Приведенные данные показывают, что наиболее эффективно на снижение краевого угла смачивания и увеличение работы адгезии действуют малые добавки титана.

При взаимодействии углерода с металлами, образующими ковалентные связи (Si, Al, B, Be), растекание

расплавов припоев по поверхности основного материала происходит в результате карбидообразования на границе раздела. Об адгезионной активности элементов по отношению к алмазу и графиту можно судить по данным, приведенным на рис. 95.

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
	H																
He																	
	Li ⁺	Be ⁺	B ⁺	C	N	O	F										
Ne																	
	Na ⁺	Mg ⁺	Al ⁺	Si ⁻	P	S	Cl										
Ar																	
	K ⁺	Ca ⁺	Sc ⁺	Ti ⁺	V ⁺	Cr ⁺	Mn ⁺	Fe ⁺	Co ⁺	Ni ⁺	Cu ⁻	Zn ⁻	Ga ⁻	Ge ⁻	As ⁻	Se	Br
Kr																	
	Rb ⁺	Sr ⁺	Y ⁺	Zr ⁺	Nb ⁺	Mo ⁺	Tc ⁺	Ru ⁺	Rh ⁺	Pd ⁺	Ag ⁻	Cd ⁻	In ⁻	Sn ⁻	Sb ⁻	Te ⁻	I
Xe																	
	Cs ⁺	Ba ⁺	La ⁺	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm		
		Yb	Lu	Hf ⁺	Ta ⁺	W ⁺	Re ⁺	Os ⁺	Ir ⁺	Pt ⁺	Au ⁺	Hg ⁻	Tl ⁻	Pb ⁻	Bi ⁻	Po	At
Rn																	
	Fr ⁺	Ra ⁺	Ac ⁺	Th ⁺	Pa ⁺	U ⁺	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md		
		No	Lr														

Рис. 95. Адгезионная активность элементов по отношению к алмазу и графиту:

(+) — значительная активность, краевой угол меньше 90°;
 (—) — слабая активность, краевой угол больше 90°

Особенности, состав и структура спаев металлов с неметаллами

В производстве наиболее часто применяют пайку металлов с керамикой, стеклом, кварцем, полупроводниками, графитом. При применении металлических припоев в соединении основного металла с неметаллом образуются два вида спаев: металлический — между основным металлом и припоем и металло-неметаллический между припоем и неметаллическим материалом.

Соединение керамики с металлом. Известны способы пайки керамики с металлами: по предварительно металлизированному слою, без спекания металлизационного слоя, стекло-припоями (глазурью) и др. [27, 28]. Ниже приведены составы металлизационных паст, % (по массе), для керамики различных марок:

22—хс	1) 80 Мо; 20 Мп; 2) 80 Мо; 10 Мп; 10 TiH ₄ ; 3) 75 Мо; 20 Мп; 5 Si; 4) 75 Мо; 20 Мп; 5 Мо ₂ В ₅
М—7	1) 75 Мо; 20 Мп; 5 стекло (С48—2); 2) 80 Мо; 10 Мп; 10 TiH ₄ ; 3) 75 Мо; 20 Мп; 5 Si; 4) 80 Мо; 14 Мп; 6 ферросилиция
Сапфирит	1) 75 Мо; 20 Мп; 5 V ₂ O ₅ ; 2) 80 Мо; 20 стек- ла (MnO — Al ₂ O ₃ — SiO ₂)
Стоал	1) 75 Мо; 20 Мп; 5 стекла (С48—2); 2) 80 Мо; 14 Мп; 6 ферросилиция
А-995	70 Мо; 20 Мп; 10 МоВ ₄
Поликор, ГМ	95 W; 5 V ₂ O ₅

Образование связей между керамикой и металлом (или металлическим покрытием, наносимым вжиганием) происходит в результате химических реакций по границе миграции стеклофазы.

В процессе вжигания во влажной азотно-водородной среде (3:1) при температуре 1300—1600° С молибдено-марганцевой пасты (80% Мо и 20% Мп) происходит окисление марганца до окиси марганца, вступающей во взаимодействие с керамикой с образованием алюмината марганца MnO·Al₂O₃ (марганцевой шпинели), который при нагреве находится в размягченном состоянии. При достижении температуры 1400° С, когда начинается заметное спекание частиц молибдена, размягченная шпинель соединяет металлизующий слой с керамикой (рис. 96).

Активная роль в образовании связей между керамикой и металлом отводится стеклофазе. Стеклофаза является более легкоплавкой составляющей керамики. Кроме окислов алюминия, в ее составе имеются окислы других металлов, у которых менее прочная связь с атомами кислорода, что способствует более активному смачиванию керамики металлом (рис. 97). При отсутствии

стеклофазы в составе керамики ее специально вводят в состав металлизирующей пасты.

Соединение металла с керамикой обеспечивается посредством переходного слоя (спая): Замер микротвердости свидетельствует о наличии плавного перехода

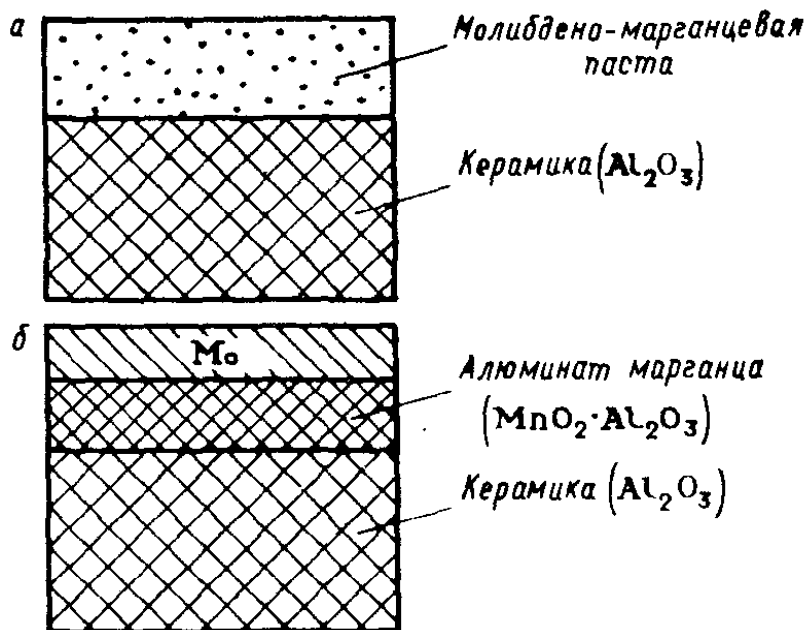


Рис. 96. Схема образования спая при взаимодействии Мо—Мп пасты с керамикой (на основе Al_2O_3):

а — исходное состояние; б — после вжигания в азотно-водородной смеси

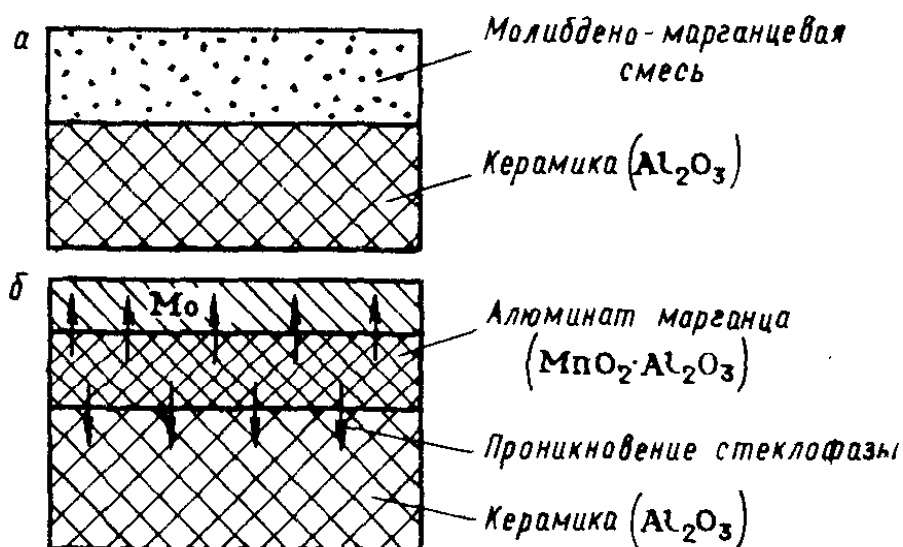


Рис. 97. Схема образования спая при взаимодействии Мо—Мп пасты с керамикой на основе Al_2O_3 , содержащей стеклофазу:

а — исходное состояние; б — после вжигания в азотно-водородной смеси

свойств керамики и металлизационного покрытия (рис. 98). Предполагается, что в образовании переходного слоя участвуют SiO_2 и V_2O_3 . Реакции между окислами керамики и окислами металлизационного покрытия про-

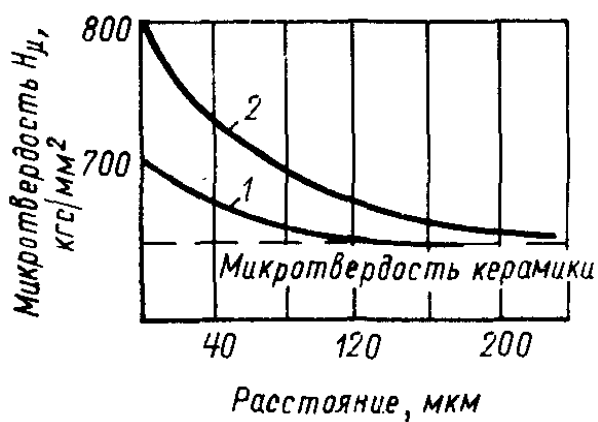
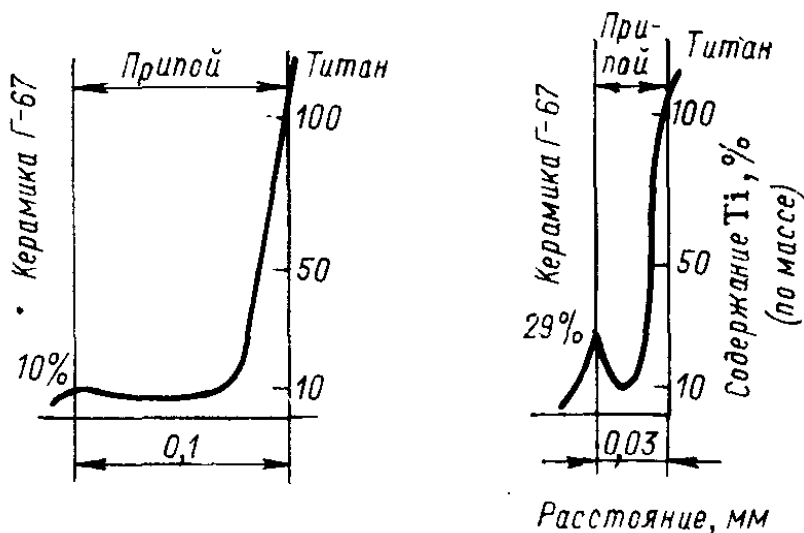


Рис. 98. Изменение микротвердости спая керамики с металлом:

1 — после термообработки по режиму металлизации молибденом; 2 — металлизированного керамического образца

Рис. 99. Распределение титана в соединении керамики с титаном, припой ПСр72



текают тем легче, чем более основными являются окислы этих металлов [30].

При соединении керамики с титаном на границе раздела припой — керамика для образования прочного спая требуется определенное содержание титана (до 20—30%), что обеспечивается регулированием толщины прослойки припоя и режимом пайки. Положительная роль титана в образовании связи между керамикой и металлическим припоем подтверждена результатами прочностных испытаний и микрорентгеноспектральным анализом. Распределение титана в зоне спая керамики с припоем показано на рис. 99.

Свойством активно взаимодействовать с керамическими материалами наряду с титаном обладает цирконий, поэтому их вводят в состав припоев для пайки керамики в качестве активных составляющих.

При соединении керамики со сталью X18H10T с использованием припоя Ti(50%) — Cu(50%), по данным

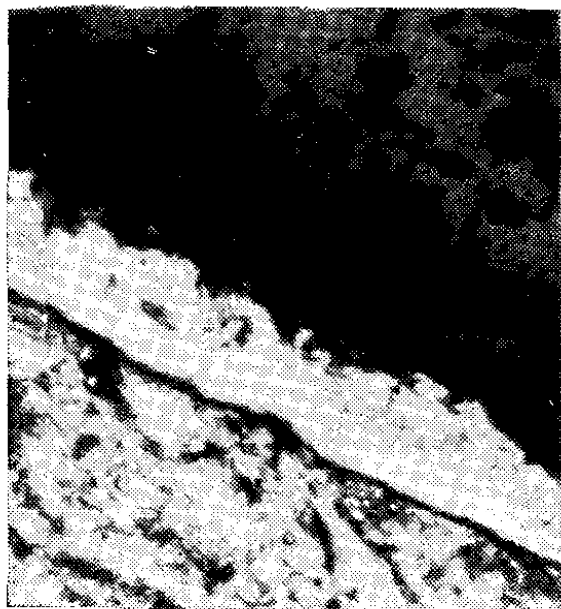


Рис. 100. Микроструктура соединения керамики (микролит) со сталью X18H10T припоем системы Ti—Cu (50 и 50%) (по В. Д. Кожевникову). Температура пайки 980° С, выдержка в вакууме 10^{-4} мм рт. ст в течение 5 мин, $\times 300$

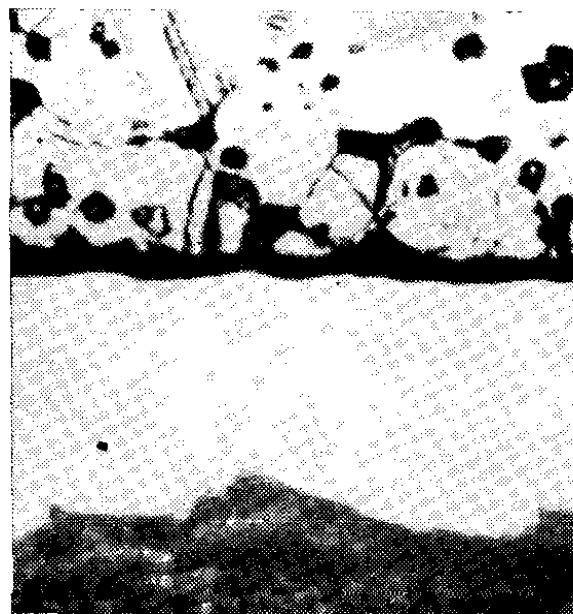


Рис. 101. Микроструктура соединения керамики (микролит) с коваром припоем системы Ti—Cu (50 и 50%) (по В. Д. Кожевникову). Температура пайки 1100° С, выдержка в вакууме 10^{-4} мм рт. ст в течение 5 мин, $\times 200$

В. Д. Кожевникова (рис. 100), образуется ряд переходных слоев в зонах спаев. Замер микротвердости паяемых материалов и образовавшихся при пайке слоев показывает, что на границе керамики и припоя возникает слой с промежуточными свойствами между зоной сплавления и керамикой. Ниже приведена микротвердость (кгс/мм²) в зоне соединения при пайке стали X18H10T с керамикой:

Сталь X18H10T	232
Диффузионная зона на границе сталь X18H10T и зона сплавления	436
Зона сплавления	550—600
Переходная зона:	
керамика — зона сплавления	784—1035
Керамика (микролит)	2250—2780



Рис. 102. Микроструктура соединения керамики, металлизированной хромом, с коваром (по В. Д. Кожевникову). Температура пайки 1010°C , выдержка в вакууме 10^{-4} мм рт. ст в течение 5 мин, $\times 300$

Характер взаимодействия ковара с керамикой при применении припоя Ti (50%) — Cu (50%) представлен на рис. 101. Аналогично пайке керамики со сталью X18H10T в данном случае наблюдается переходный слой на границе керамики и зоны сплавления.

Микроструктура соединения ковара (H29K17) с керамикой, металлизированной хромом (припой ПМ-17), представлена на рис. 102. Данные микротвердости (кгс/мм^2), приведенные ниже, свидетельствуют о наличии переходного слоя на границе керамики и зоны сплавления:

Ковар (H29K17)	230—250
Слой на границе ковар — зона сплавления	307—325
Зона сплавления	252—254
Переходный слой:	
керамика — зона сплавления	929—1069
керамика (микролит)	2250—2780

При пайке керамики с коваром с использованием припоев Ti — Cu (50% и 50%) и ПМ-17 происходит образование переходных слоев на границе керамики с металлизационным покрытием (рис. 103). Микротвердость зон шва представлена в табл. 23.

Пайка керамики с металлами стеклоприпоем — наиболее старый способ, связанный с применением специальных составов высокотемпературных и низкотемпературных стекол. Стеклоприпои представляют собой смеси окислов металлов с необходимыми коэффициентами температурного расширения и температурой размягчения. При пайке стеклоприпоем образуется тонкая пленка окислов, которая способствует хорошему сцеплению припоя с керамикой и металлом. Для пайки в окислительной атмосфере пригодны стеклоприпой систем SiO_2 — ZnO —

Микротвердость в зоне соединения при пайке керамики с коваром

Соединяемые материалы	Микротвердость, кгс/мм ²				
	ковара	диффузионной зоны на границе ковара с зоной сплавления	зоны сплавления	переходной зоны Мо—Мп, покрытие—керамика	керамики (микролита)
Керамика — ковар, ПМ-17	222	394—405	250—280	957	2250—2780
Керамика — ковар, Ti(50%)—Cu(50%)	222	307—325	252—254	957	2250—2780

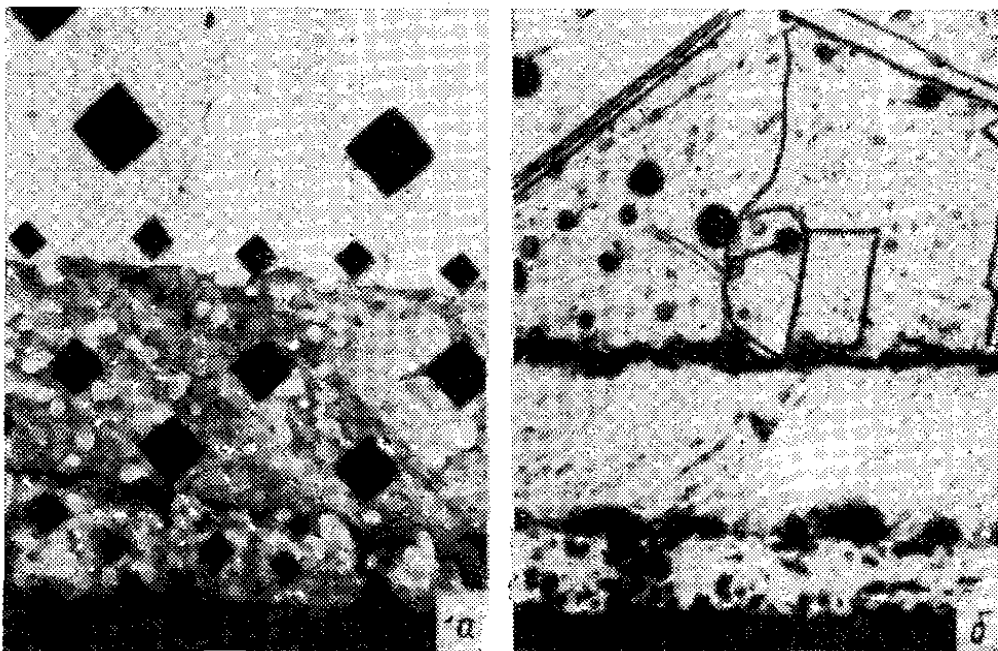


Рис. 103. Микроструктура соединения керамики, металлизированной Мо—Мп покрытием, с коваром (по В. Д. Кожевникову):
 а — припой системы Ti—Cu, температура пайки 980° С; б — припой ПМ-17, температура пайки 1000° С

V_2O_3 — PbO и V_2O_5 — V_2O_3 — ZnO. При пайке в восстановительной атмосфере стеклоприпой не должны содержать легковосстанавливаемых окислов, поэтому применяются стеклоприпои на основе SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MnO, MgO и BaO.

Соединение стекла с металлом. Соединение стекла с металлом осуществляется посредством химического взаимодействия окислов металлов с расплавленным стеклом при условии обеспечения определенного микрорельефа металлической поверхности.

Образующиеся в процессе взаимодействия стекла с металлом химические соединения создают переходный слой с плавным изменением концентрации растворенных окислов металлов.

При исследовании взаимодействия вольфрама со стеклом рентгеноструктурным анализом установлено на границе существование соединений WO_2 , $xWO_n \cdot ySiO_2$, а при соединении с коваром — Fe_2O_3 , $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$.

Предполагается, что прочность сцепления в спаях увеличивается с увеличением разницы в кислотности окисла металла и спаиваемого стекла [31].

Шероховатость поверхности увеличивает площадь соприкосновения соединяемых материалов. Помимо создаваемой заранее шероховатости, в процессе пайки на поверхности основного металла при реакции с расплавом стекла возникают микронеровности, усиливающие механическое сцепление стекла.

Пайка кварца с металлами. Соединение пайкой кварца с нержавеющей сталью, коваром и другими сплавами производится при условии введения в состав припоев титана, обеспечивающего смачивание поверхности кварца, вероятно, в результате образования химических комплексов на границе раздела [30, с. 145—150].

При пайке кварца с металлами особое внимание обращается на выбор величины зазора, поскольку толщина прослойки припоя в значительной мере определяет величину остаточных напряжений. Взаимосвязь состава припоя и зазора с величиной остаточных напряжений в шве представлена на рис. 104 [30, с. 145—150]. Из приведенных кривых видно, что наиболее резко падает прочность соединения с увеличением зазора при применении свинцовых припоев, содержащих серебро. Следует иметь в виду, что снижения внутренних напряжений в спае кварца с металлом (до 60%) можно достигнуть термической обработкой.

Пайка полупроводников с металлами. Пайкой можно успешно соединять металлы с полупроводниками, что является значительным ее преимущест-

вом перед другими способами соединения, особенно когда необходим контакт на большой площади [32, 33]. В качестве припоев применяют зонноочищенный алюминий, силумин эвтектического состава и сплав состава: 97% Ag, 2% Pb, 1% Sb. Пайку ведут в вакууме при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. [10, с. 117—120].

Механизм взаимодействия припоя с монокристаллическим кремнием носит локальный, дислокационный характер. Взаимодействие начинается в местах выхода на поверхность физических микродефектов, образующих активные центры. После стравливания припоя на кремниевых пластинах можно видеть фигуры взаимодействия в виде равносторонних треугольников, ориентация и характер расположения которых соответствуют дислокациям, выявляемым металлографическим методом. Активное взаимодействие в контакте полупроводник — расплав припоя начинается при температуре плавления эвтектики металл — полупроводник. В процессе взаимодействия отдельные треугольники объединяются, образуя спай по всей плоскости контакта полупроводника с металлом.

Температура пайки зависит от физико-химических свойств полупроводника и металла и определяется экспериментально. Для системы алюминий — кремний и серебро — кремний она соответственно равна 800 и 860° С. С повышением температуры пайки растет скорость растворения и, кроме того, могут наступить необратимые изменения физических свойств полупроводника.

Соединение графита с металлом. Пайка графита с металлом ведется припоями, являющимися активными карбидообразователями, хорошо смачивающими металл и графит [34]. Недостатком таких припоев, содержащих в своем составе титан и цирконий, является низкая коррозионная стойкость соединений в расплавах

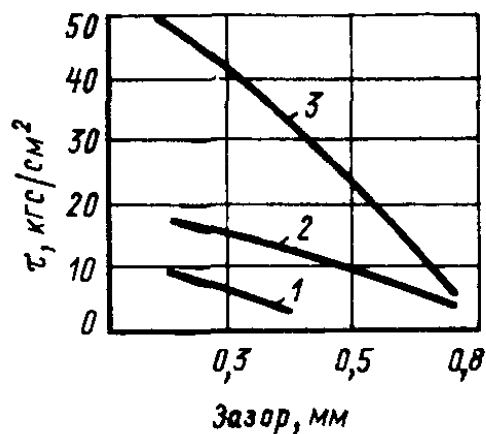


Рис. 104. Влияние зазора на величину остаточных напряжений τ в соединениях кварца с металлом при применении различных припоев:

1 — In; 2 — 50% Pb, 50% In; 3 — 92,5% Pb, 5% In, 2,5% Ag

солей. Устойчивые соединения в солевых расплавах дает припой состава, % (по массе): 35Au, 35Ni, 30Mo. Этот припой применяют для пайки молибдена с графитом и графита с графитом.

ГЛАВА IV

ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пайка обеспечивает получение бездефектных, прочных и работоспособных в условиях длительной эксплуатации паяных соединений.

В общем случае при нагружении паяного соединения силы не перпендикулярны площадке, на которую они действуют. Разложение вектора действующей силы на нормальную и касательную составляющие дает соответственно нормальное и касательное напряжения, используемые при расчетах на прочность. При механических испытаниях образцов определяемые напряжения могут быть истинными и условными в зависимости от того, отнесены они к фактическому сечению, имевшемуся в момент разрушения образца, или к исходному. Обоснованный анализ прочностных характеристик паяных изделий возможен только при учете сложного комплекса факторов, определяющих прочность паяного соединения (рис. 105).

1. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из физико-химических факторов наибольшее влияние на прочность паяных соединений оказывают характеристики основного металла и припоя. При прочих равных условиях использование более прочного паяемого материала может обеспечить получение более высокопрочных соединений. Закономерна также возможность повышения прочности соединения при увеличении прочности применяемых припоев. Однако для реализации этих возможностей и получения качественных паяных соединений не-

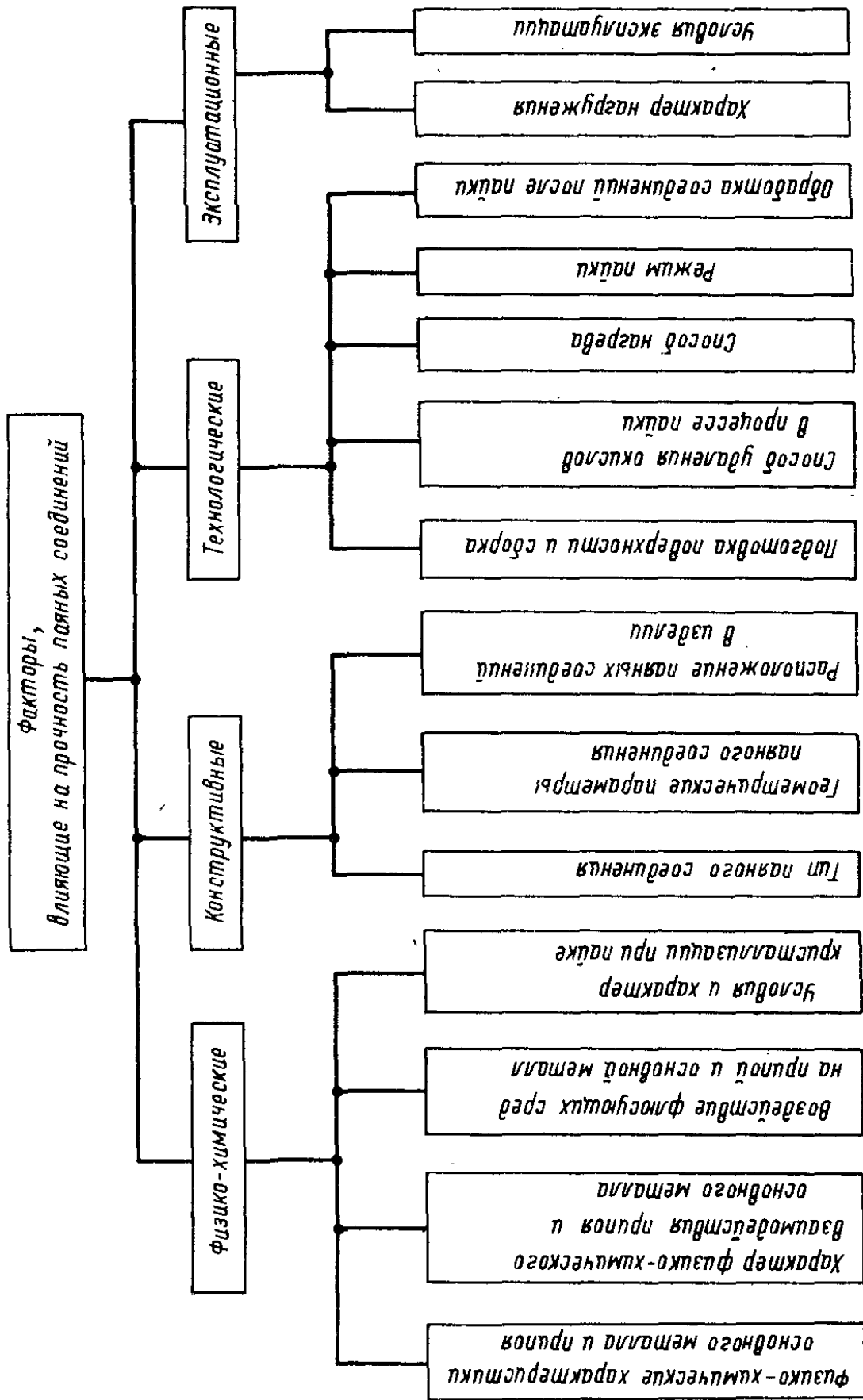


Рис. 105. Классификация факторов, влияющих на прочность паяных соединений

обходим соответствующий характер физико-химического взаимодействия припоя с основным металлом в процессе пайки.

При пайке наблюдается понижение прочности основного металла под воздействием расплавленных флюсов, припоев, условий и характера нагрева. Эффект понижения прочности и разрушение твердых металлов под действием расплавов жидких сред зависят от многих факторов.

При применении в качестве активных сред металлических расплавов воздействие их на твердые металлы может происходить вследствие:

1) уменьшения поверхностной энергии твердых металлов при адсорбции на них расплавов;

2) проникания активных молекул расплавов металлов в микротрещины на поверхности твердых металлов и расклинивания их.

Поверхностноактивные вещества, адсорбируясь на поверхностях, образованных дефектами, способствуют дальнейшему их развитию, что приводит к понижению прочности металла и повышению его деформируемости и, в конечном счете, вызывает разрушение металла;

3) образования между основным металлом и расплавом припоя твердых растворов или интерметаллических соединений, обладающих повышенной хрупкостью;

4) растворения основного металла в расплаве припоя.

Однако природа хрупкого разрушения металлов под действием расплавов не ясна. Например, жидкий галлий вызывает хрупкость алюминия, но не действует на магний. Ртуть охрупчивает цинк, но не действует на кадмий. Поэтому оценка склонности металлов к хрупкому разрушению ведется на основе экспериментальных данных. Состояние поверхностного слоя основного металла влияет на эффективность воздействия расплава. Если твердый металл предварительно подвергался механической обработке, например резанию, шлифованию, способствующим развитию деформаций, то воздействие расплава усиливается. Наоборот, если основной металл был отполирован или накатан, что влечет сглаживание поверхностных дефектов, то воздействие расплава значительно снижается. Это свидетельствует, о том, что расплавленный металл воздействует на значительный объем твердого металла. В процессе проникновения расплава в ме-

талл происходит уменьшение поверхностной энергии дефектов и их адсорбционное расклинивание. Дальнейшее взаимодействие ведет к прониканию атомов жидкого металла в решетку твердого металла или химическому взаимодействию между ними.

При разрушении поликристаллических образцов под влиянием расплавов наряду с трещинами по границам зерен наблюдаются также немногочисленные трещины и на отдельных зернах. Это свидетельствует о том, что наличие межкристаллитных границ не является необходимым условием для проявления эффекта снижения прочности и пластичности в присутствии расплавов металлов.

Таким образом, эффект понижения прочности связан с уменьшением поверхностной энергии твердых металлов, что происходит в первую очередь в тех случаях, когда диаграмма состояния взаимодействующих металлов эвтектического типа, а расплавленный металл не вступает в химическое взаимодействие с твердым, растворяясь в нем в весьма небольших количествах. В то же время роль межзеренных границ здесь остается определяющей, поскольку в условиях снижения межфазной энергии под действием расплава границы зерен являются наиболее ослабленным местом. Это объясняется тем, что граница зерен обладает значительным избытком свободной энергии ввиду нескомпенсированности молекулярных сил, что приводит к снижению прочности.

В условиях флюсовой пайки имеется адсорбционное воздействие расплавленных флюсов на основной металл. При пайке, например, армко-железа и малоуглеродистых сталей с применением в качестве флюсов тетраборнокислого натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, борной кислоты H_3BO_3 и флюсов на их основе последние могут проникать по границам зерен основного металла, создавая очаги трещин. Наиболее интенсивно проникает тетраборнокислый натрий. Борная кислота и борный ангидрид не проникают по границам зерен в том случае, если поверхность твердого металла покрыта сплошным слоем их расплавов. Если же поверхность металла была смочена ими и затем нагревалась без защиты слоем расплавленного флюса, то также происходило образование трещин. Воздействие флюсов усиливается с увеличением температуры пайки и выдержки при этой температуре [1].

Для снижения эффекта адсорбционного воздействия расплавов на основной металл в процессе пайки необходимо предусматривать следующие меры:

1) применять в изделиях конструкционные материалы, не подверженные хрупкому разрушению под действием расплавленных припоев и флюсов;

2) использовать припой и флюсы, не вызывающие адсорбционного эффекта снижения прочности основного металла;

3) применять при пайке фиксирующие приспособления, не вызывающие напряжений в основном металле;

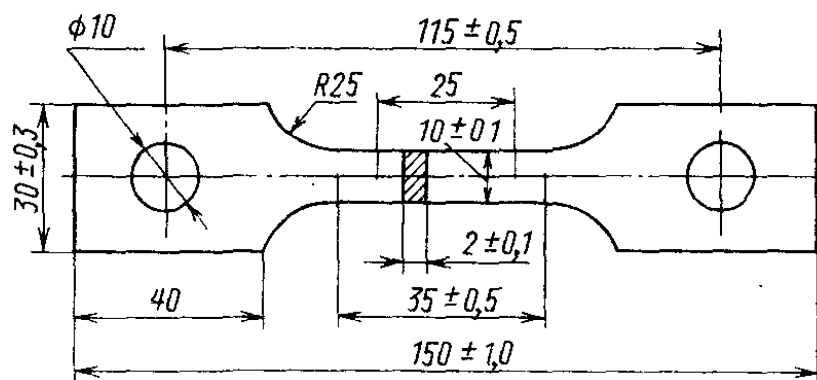


Рис. 106. Форма и размеры образца для оценки влияния расплава припоя на паяемый материал

4) максимально сокращать подпайки и перепайки. Подпайки производить более легкоплавкими припоями;

5) сводить к минимуму время контакта расплавленного припоя и флюса с основным металлом в процессе пайки;

6) наносить на поверхность основного металла барьерные покрытия, защищающие его от вредного воздействия расплавленных припоев.

Оценка влияния расплава припоя на паяемый материал по ГОСТ 20487—75 производится на основе показания влияния припоя на пластические свойства материала ($K_{\sigma} \cdot \%$). K_{σ} является отношением относительного удлинения материала образца, разрушенного в контакте с жидким припоем, к относительному удлинению материала образца, разрушенного при отсутствии контакта с припоем. Форма и размеры образца приведены на рис. 106.

При обработке поверхности образца параметр шероховатости поверхности на рабочей длине должен быть не ниже $R_z = 20$ мкм по ГОСТ 2789—73. Обработка об-

разцов должна проводиться в условиях, исключающих изменение свойств материала. При обработке на металлорежущих станках глубина резания не должна превышать 0,3 мм. Подготовка поверхности должна быть такой, которая применяется перед пайкой.

Расчетная длина образца l_0 должна быть ограничена отметками с точностью до 1% от ее величины, толщина образца с погрешностью не более 0,01 мм, длина 0,1 мм.

Толщину и ширину следует измерять не менее чем в трех местах расчетной длины образца. По наименьшему значению вычисляют площадь поперечного сечения образца с точностью до 0,1 мм².

Образец в захватах разрывной машины необходимо крепить горизонтально: прилагаемая нагрузка с погрешностью $\pm 0,1\%$, скорость приложения нагрузки 1—2 мм/мин.

Нагревательное устройство должно обеспечивать равномерный нагрев по всей длине до заданной температуры и поддержание ее постоянной в течение испытания.

Температуру замеряют в соответствии с теми же требованиями, что и при испытании на затекание припоя.

Испытанию подвергают не менее пяти образцов без припоя и не менее пяти образцов с припоем. Припой в количестве 30±5 мм³ размещают на рабочей длине образца. Условия испытания определяют принятой технологией пайки в зависимости от флюсующих средств. Для измерения температуры в конце расчетной длины образца приваривают не менее двух термопар. Отклонения от заданной температуры при нагреве до 600°С должно составлять 5, при нагреве свыше 600°С — 8°С.

Скорость нагрева от температуры начала плавления припоя до температуры испытания должна быть не менее 30 град/мин. Нагружение образцов при температуре пайки с припоем и без припоя производится со скоростью 1—2 мм/мин под действием плавно возрастающей нагрузки.

Влияние расплава на прочность паяемого материала оценивают по изменению величины временного сопротивления σ_B^T и относительного удлинения δ^T материала в контакте с припоем и без припоя. Конечную расчетную длину образца после разрыва следует определять по методике ГОСТ 1497—73, значения временного сопротивления σ_B^T и относительного удлинения δ^T вычислять

как среднеарифметическое из пяти значений по ГОСТ 6651—73.

Показатель влияния расплава припоя на временное сопротивление и относительное удлинение определяют по формулам

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_{\text{в}}^T (\text{без припоя}) - \sigma_{\text{в}}^T (\text{с припоем})}{\sigma_{\text{в}}^T (\text{без припоя})} \cdot 100;$$

$$K_{\delta} = \frac{\delta^T (\text{без припоя}) - \delta^T (\text{с припоем})}{\delta^T (\text{без припоя})} \cdot 100.$$

Испытания считаются недействительными при условиях, предусмотренных ГОСТ 9651—73, а также при разрушении образцов с нанесенным припоем по месту, где не было контакта с расплавом. В этих случаях испытания должны быть повторены.

Влияние условий и характера нагрева в первую очередь связано с образованием в процессе пайки окисных пленок.

В процессе нагрева под пайку происходит взаимодействие паяемых металлов и припоя с окружающей средой, поэтому независимо от применяемого способа флюсования¹ на их поверхности образуются пленки химических соединений различного состава. Наиболее активно взаимодействие протекает при нагреве металлов в атмосфере воздуха, когда идет интенсивное окисление основного металла и припоя, особенно до момента расплавления и растекания флюса. Влияние образующихся в процессе нагрева окисных пленок на прочность паяных соединений зависит от активности удаления их из шва в процессе флюсования и характера их распределения в шве. Из практики исследования микроструктур известно, что окисные пленки в паяном шве могут быть в виде:

- 1) сплошных или разорванных прослоек в зоне спаев;
- 2) разорванных прослоек в объеме металла шва;
- 3) сосредоточенных шлаковых включений разной формы в объеме металла шва;
- 4) дисперсных частиц, относительно равномерно распределенных в шве.

¹ Термин «флюсование» используется собирательно, как способ удаления окисных и адсорбционных пленок при пайке с флюсами, в газовых средах и в вакууме.

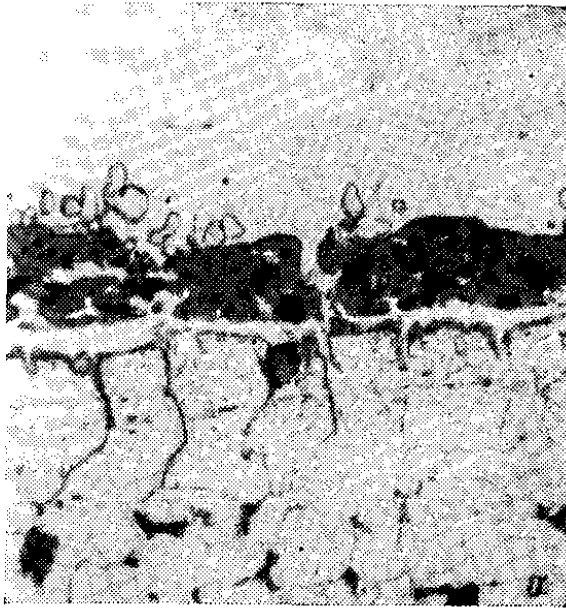


Рис. 107. Окисная пленка в зоне спая при пайке горячекатанной стали Ст3 медью в среде водорода, $\times 200$ (а) и в объеме шва при пайке предварительно окисленного армко-железа в среде водорода, $\times 600$ (б)

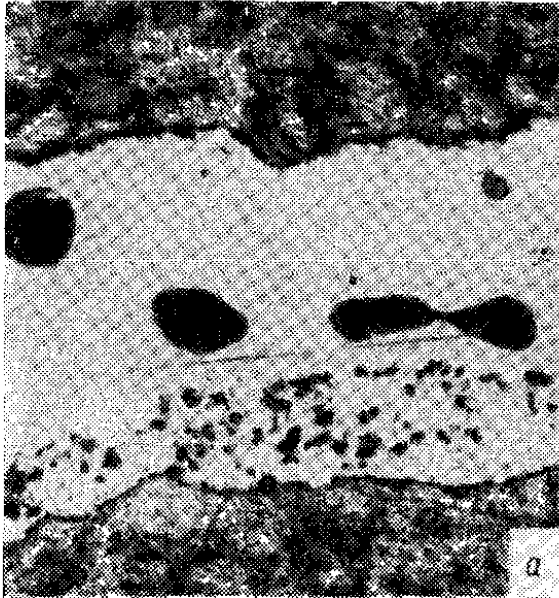


Рис. 108. Шлаковые включения в швах:

а — сосредоточенные — пайка стали Ст.3 в среде водорода. Температура пайки 1040°C , выдержка 5 с, $\times 300$; б — распределенные — пайка стали Ст.3 в водороде. Температура пайки 1120°C , выдержка 30 с, $\times 200$

Наибольшее влияние на прочность паяных соединений оказывают окисные пленки, расположенные в виде прослоек в зоне спаев (рис. 107, а) и в объеме шва (рис. 107, б). В этом случае, особенно при большой протяженности дефектных зон, они, создавая очаги «надрезов», снижают прочность паяных соединений. Наличие сосредоточенных шлаковых включений (рис. 108, а) и относительно равномерно распределенных в объеме металла

шва (рис. 108, б) практически мало влияет на прочность соединений. Влияние включений окисных пленок в шве, нарушающих его сплошность, в значительной степени зависит от расположения дефектов относительно галтельных участков шва. Наибольшее влияние они оказывают

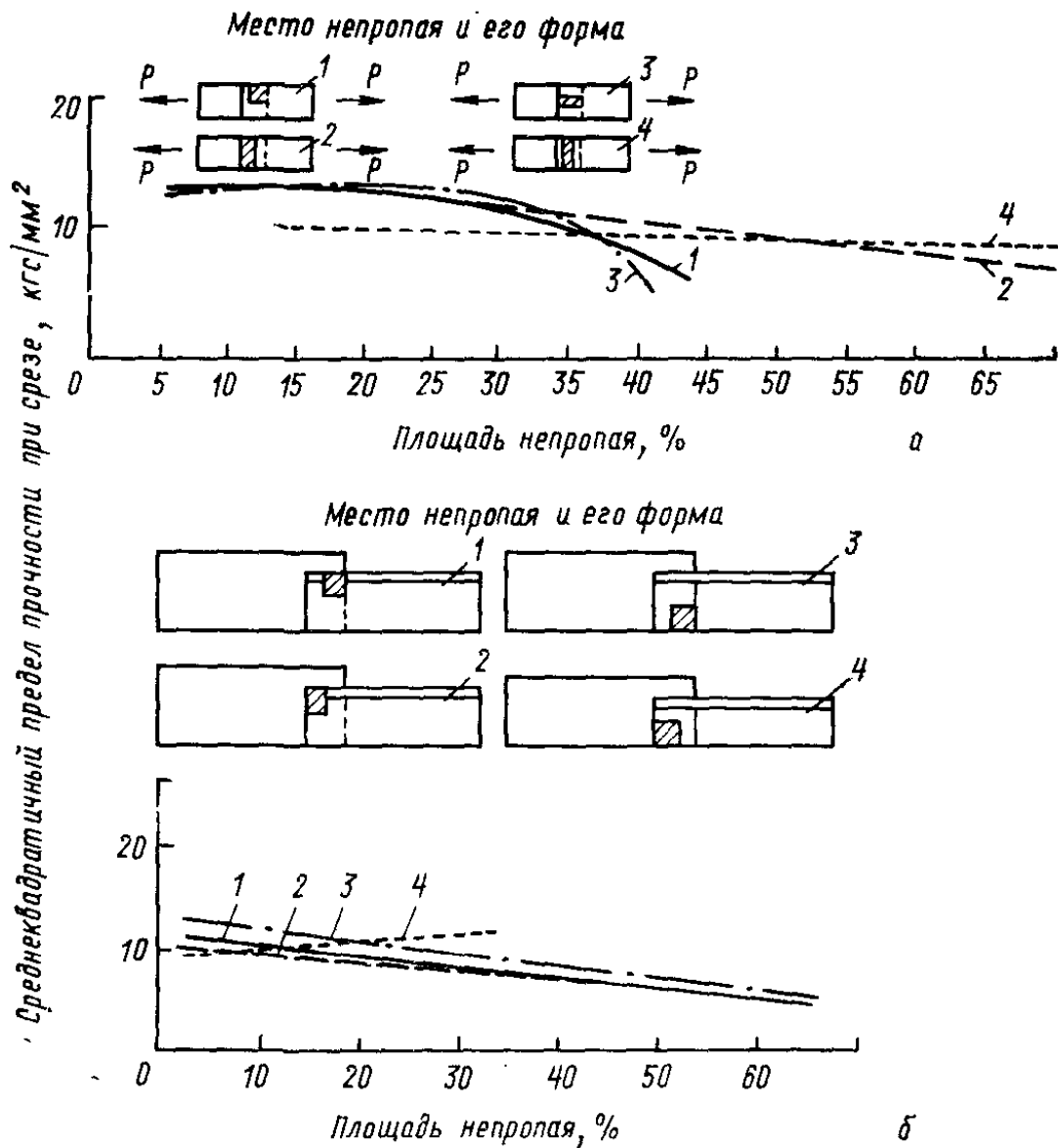


Рис. 109. Влияние расположения пленок в шве на статическую прочность паяных соединений

при выходе в галтельные участки. Так, при пайке малоуглеродистой стали ВСт. 3 высокотемпературным припоем искусственно вводимые в шов пленки, занимавшие до 60% шва, но не выходящие в галтельные участки, мало влияют на статическую прочность паяных соединений (рис. 109, а). Прослойки, выходящие в галтельные участки, резко снижают прочность соединений (рис. 109, б).

Принято, что при статических нагрузках наличие включений в паяных швах, по характеру аналогичных

пленкам, площадью до 30% от площади шва (не выходящих в галтельные участки) не оказывает заметного влияния на прочностные свойства паяных соединений [2].

Необходимо отметить, что процесс удаления окисных пленок при пайке в случае применения солевых флюсов может давать побочные явления, например проникновение флюса по границам зерен основного металла (рис 110), что вызывает значительное снижение прочности паяного соединения [3].

Условия кристаллизации оказывают большое влияние на свойства паяных соединений. Как показывает опыт применения пайки, причиной снижения прочности паяных соединений в значительной степени является, с одной стороны, избыточное количество расплава припоя в зазоре, с другой — возникновение хрупких интерметаллидных прослоек.

Дендритная ликвация при больших зазорах приводит к ослаблению центральной части шва вследствие концентрации в ней более легкоплавкой и, следовательно, менее прочной составляющей.

Известно, что кристаллизация в шве начинается на подложке — основном металле и тугоплавких частицах. Легкоплавкая фаза и неметаллические включения оттесняются в центральную часть шва. Для увеличения количества центров кристаллизации и снижения, таким образом, ликвации в шве в состав припоев иногда вводят частицы основного металла или иного более тугоплавкого металла. Увеличение числа центров кристаллизации происходит и в случае модифицирования расплава зоны сплавления [4]. Однако особенности геометрии шва и влияние масштабного фактора затрудняют равномерное распределение модификатора в расплаве зоны сплавления, что делает этот метод мало действенным.

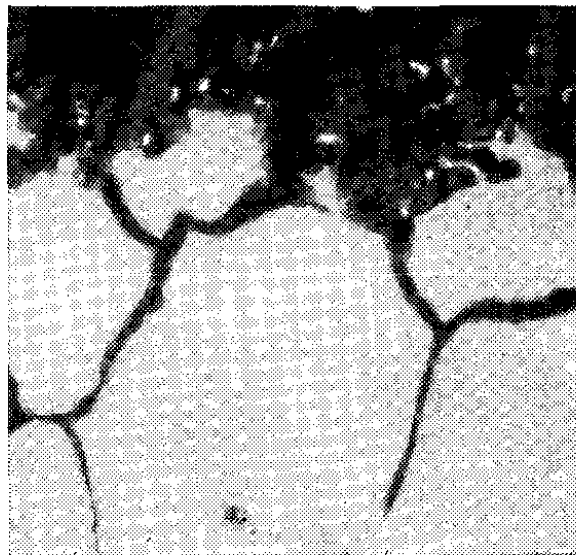


Рис. 110. Микроструктура зоны контакта армко-железа с расплавом флюса № 200. Температура нагрева 1150° С, выдержка 3 мин

Эффективный способ увеличения числа центров кристаллизации — применение вибрации в процессе кристаллизации расплава [5]. Твердые частицы в зоне сплавления под воздействием вибрации перемещаются в расплаве, в результате центральная часть шва обогащается тугоплавким компонентом. Таким образом, процесс вибрации способствует выравниванию химического состава шва по сечению, что повышает прочность соединения.

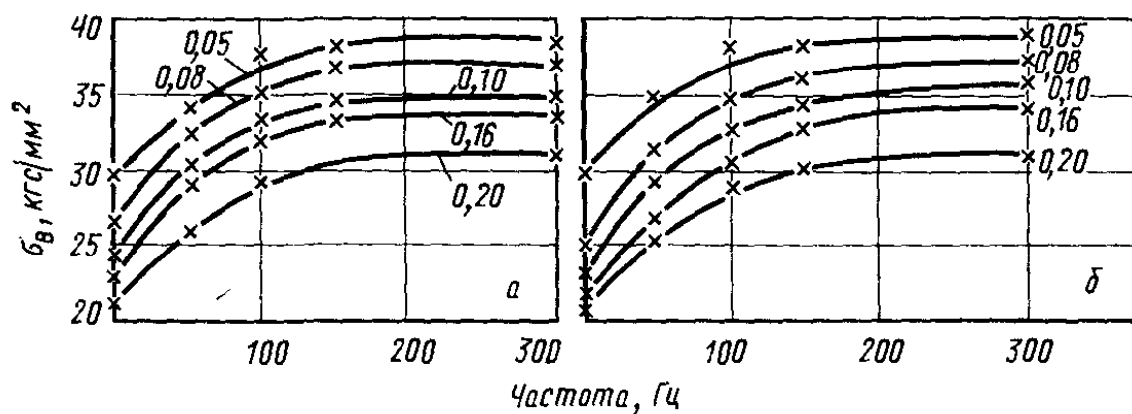


Рис. 111. Изменение прочности соединений при пайке стали X18H10T в зависимости от величины зазора и частоты вибрации в процессе пайки (по Г. П. Теслину). Цифры на кривых показывают величину зазора в мм

Известно, что возникновение и рост интерметаллидных прослоек зависят от длительности взаимодействия твердой и жидкой фаз. Применение вибрации способствует сокращению необходимого времени контактирования расплава с поверхностью основного металла и тем самым способствует измельчению возникающих интерметаллидов. Мелкодисперсные частицы тугоплавкого соединения являются дополнительными центрами кристаллизации, что в свою очередь повышает свойства соединений.

Для обеспечения колебаний одинаковой интенсивности во всех зонах шва используют частоты не выше 300 Гц.

Для управления процессом кристаллизации при наличии вибрации необходимо определить момент начала появления первых зародышей кристаллов и воздействием вибрации добиться максимально возможного выравнивания химического состава шва.

При пайке стали X18H10T припоями на никель-хром-марганцевой основе применение вибрации (амплиту-

да колебаний якоря электромагнита составляла 0,02—0,03 мм) способствует повышению прочности соединений на 30—50%. На рис. 111 представлены зависимости прочности паяных соединений от частоты вибрации и величины зазора при пайке стали X18H10T припоями Г40НХ (а) и ПЖК-35 (б). Из приведенных данных видно, что приложение вибрации частотой до 150 Гц способствует резкому повышению прочности. Дальнейшее увеличение частоты колебаний практически не влияет на повышение прочности независимо от величины зазора.

2. ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К конструктивным факторам относится в первую очередь тип паяного соединения: нахлесточное, стыковое, с фасонной разделкой кромок и др.

Стыковые паяные соединения выдерживают большие нагрузки при растяжении, но применение их ограничивается из-за трудности сборки деталей под пайку и обеспечения условий формирования шва. Кроме того, они хуже работают на изгиб. Экспериментально установлено, что при одинаковой площади соединения

$$\frac{\tau'_{\text{ср}}}{\sigma'_\text{в}} = 0,6 \div 0,7,$$

где $\tau'_{\text{ср}}$ — предел прочности на срез нахлесточного паяного соединения;

$\sigma'_\text{в}$ — предел прочности на отрыв стыкового паяного соединения.

Для фасонной разделки кромок наблюдается более сложная зависимость. Влияние конструктивных факторов сказывается также в целесообразном размещении паяных соединений по изделию.

К геометрическим параметрам паяных соединений следует отнести величину зазора, величину нахлестки при нахлесточном соединении и площадь шва при стыковом соединении.

Практикой пайки установлено, что величина зазора под пайку оказывает определяющее влияние на прочностные характеристики нахлесточных и особенно стыковых паяных соединений.

При одноосном нагружении нахлесточного соединения распределение касательных напряжений в паяном шве неравномерно (рис. 112). Коэффициент концентрации напряжений в паяном шве β равен [6]

$$\beta = \frac{\tau'_{\max}}{\tau'_{\text{ср}}} = \frac{\alpha l}{2} \left[\frac{1 + \text{ch}(\alpha l)}{\text{sh}(\alpha l)} \right], \quad (93)$$

где $\alpha = \sqrt{\frac{2Gs}{Es_0}}$;

G — модуль упругости материала прослойки при сдвиге;

E — модуль упругости материала образца при растяжении;

s — толщина паяемого материала;

s_0 — толщина прослойки припоя;

l — нахлестка;

$\tau'_{\max}, \tau'_{\text{ср}}$ — максимальное и среднее значения касательных напряжений в паяном шве.

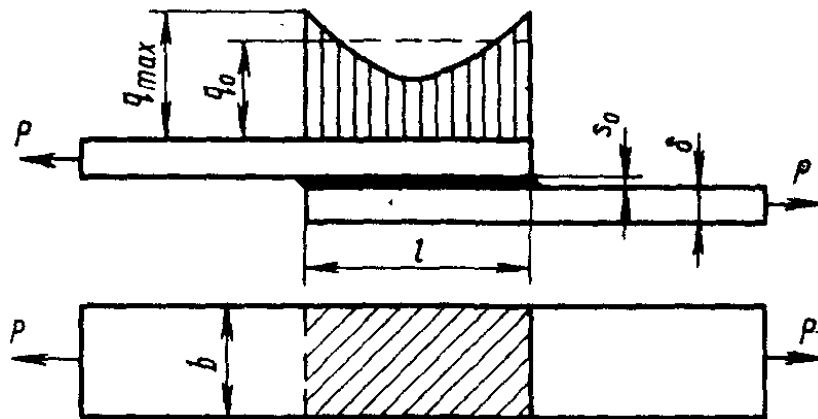


Рис. 112. Распределение касательных напряжений (q) в нахлесточном паяном шве

Неоднородное напряженное состояние паяного шва приводит к тому, что среднее значение предела прочности уменьшается с увеличением нахлестки.

На рис. 113 приведены кривые зависимости сопротивления срезу от величины зазора. Как следует из приведенных данных, при пайке медью с увеличением зазора прочность соединения падает в связи с ликвацией, недостаточным легированием и ухудшением условий заполнения зазора. Для припоя на железной основе при малых

зазорах прочность снижается в связи с ухудшением условий течения припоя в зазоре.

Иная зависимость прочности от величины зазора наблюдается в стыковых соединениях. В этом случае паяный шов при растяжении работает на отрыв. При одинаковой площади шва предел прочности σ_B такого соединения выше, чем нахлесточного. Одной из особенностей

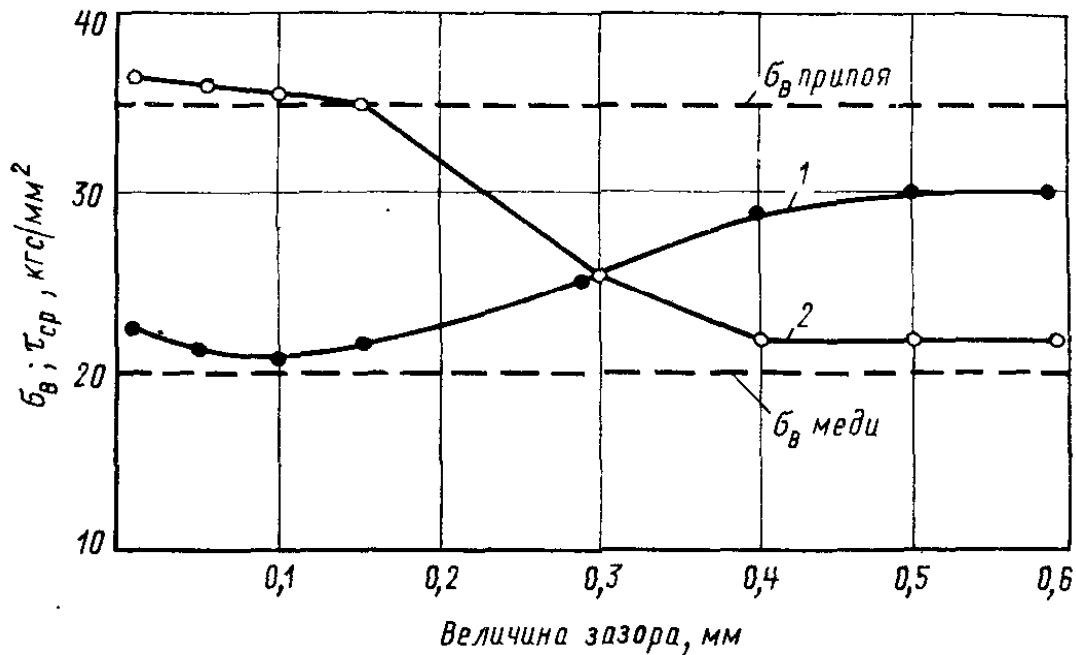


Рис. 113. Изменение прочности в зависимости от величины зазора при пайке армко-железа припоем системы Fe—Mn (1) и медью (2)

стыковых соединений является то, что при уменьшении зазора под пайку прочность повышается, достигая в некоторых случаях значений, близких пределу прочности основного металла.

На рис. 114 представлены результаты испытаний на растяжение стыковых соединений железа, паянных медью при 1100° С с выдержкой 1 мин и различной величиной исходного зазора под пайку [7].

Подобную зависимость прочности паяного соединения от зазора нельзя объяснить различной прочностью медного сплава, образующегося в шве. Состав зоны сплавления практически не зависит от величины зазора [8] и близок к предельной растворимости железа в жидкой меди (2,8% при 1100° С).

В данном случае имеет место контактное упрочнение прослойки медного сплава в шве. Оно возникает из-за одновременной деформации основного металла и метал-

ла шва при механических испытаниях. В медной прослойке возникает напряженное состояние, близкое к объемному растяжению. В условиях трехосного растяжения металла максимальные касательные напряжения, под действием которых происходит пластическая деформация и разрушение материала, меньше, чем при одноосном

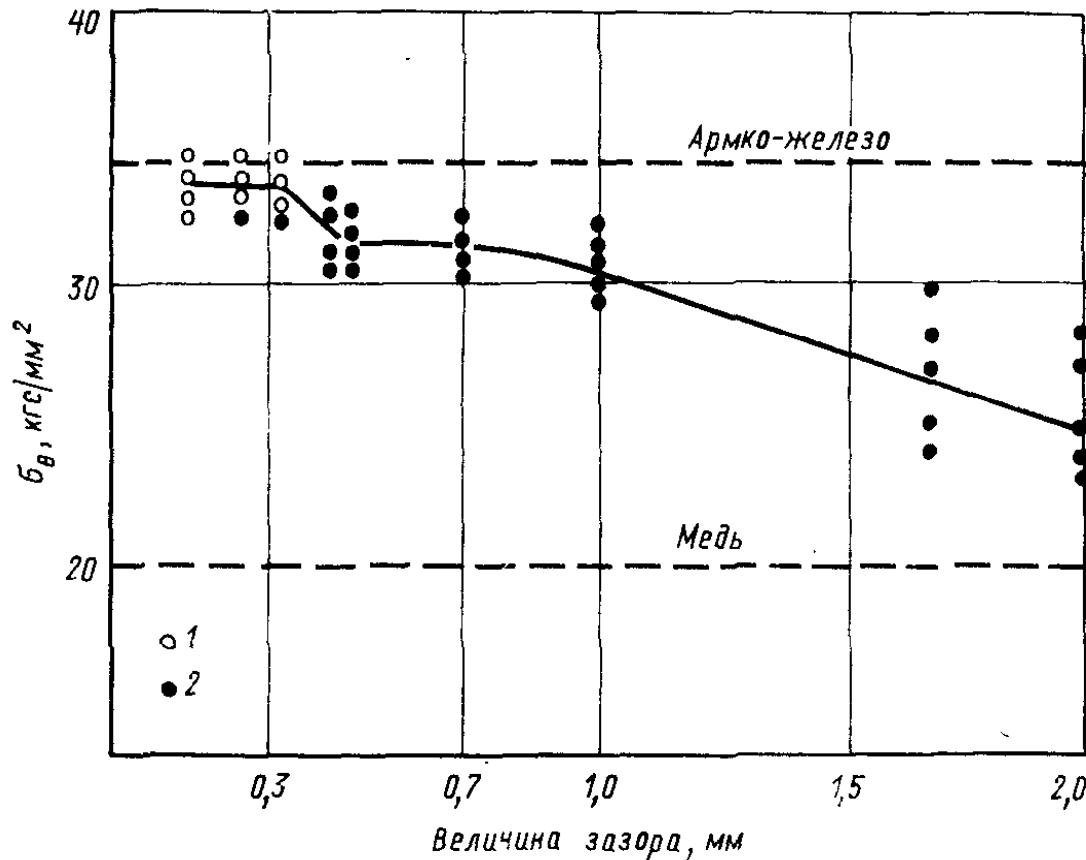


Рис. 114. Изменение прочности стыковых соединений в зависимости от величины зазора при пайке армко-железа медью:

1 — разрушение по основному металлу; 2 — разрушение по шву

растяжении, что и является причиной относительного упрочнения металла шва. Контактное упрочнение возрастает с уменьшением отношения толщины медной прослойки к диаметру образца. В результате нормальные напряжения в прослойке могут значительно превышать предел прочности ее материала, определенного при свободной деформации [9].

Получена следующая зависимость прочности соединения от механических свойств материала прослойки и ее геометрических параметров:

$$\sigma_B = \sigma_B^M \{1 + [3 \sqrt{3} \kappa (1 + \delta)^{3/2}]^{-1}\}, \quad (94)$$

где σ_B^M и δ — предел прочности и относительное удлинение материала прослойки в свободном состоянии;

λ — отношение толщины прослойки h к диаметру образца d .

Особенно чувствительно проявляется влияние зазора на прочность при испытании на отрыв стыковых соединений. Это можно объяснить большим влиянием дефектов паяных швов. Например, в интервале весьма малых зазоров порядка 0,05 мм легко образуются такие дефекты как непропаи, газовые поры. При больших зазорах облегчено образование таких дефектов, как усадочные раковины.

Указанные дефекты являются концентраторами напряжений при испытании на отрыв и снижают тем самым среднее значение прочности соединений. Механические испытания стали X18H10T, паянной припоями ПМЦ10 и Г40НХ, показали, что наименьшая прочность характерна для соединений, паянных с зазором 0,15 мм, так как при кристаллизации в таком зазоре от границ раздела растут ячеистые кристаллы. При этом усадочные и газовые поры концентрируются в середине кристаллизационных зон.

При двухфазном строении сплава, образующегося в паяном шве, величина зазора оказывает влияние на характер распределения фаз в шве. Так [10]. в случае пайки нержавеющей стали припоем системы Cu—Ni—Mn—Zn максимальной прочностью обладали образцы, паянные с зазором 0,2 мм, так как в этом случае более легкоплавкая и малопрочная вторая фаза типа β -латуни располагалась в междендритных пространствах. При уменьшении зазора она располагалась сплошной прослойкой в центральной части шва. Значение предела прочности при этом снижалось с 52 до 26 кгс/мм². С увеличением зазора предел прочности также снижался из-за возникновения дефектов типа усадочных раковин.

Оптимальная величина зазора в свою очередь зависит от точности сборки соединения под пайку. Особо важное значение для сохранения в процессе нагрева при пайке оптимальной величины зазора имеет учет коэффициентов термического расширения соединяемых материалов [11].

Геометрическая форма капилляра оказывает существенное влияние на прочность соединения. В треугольном капилляре добавочное лапласовское давление приблизительно в 2,6 раза больше при прочих равных условиях, чем у капилляра, образованного параллельными пластинами [12]. Треугольная форма капилляра достигается нанесением накатки на одну из сопрягаемых плоскостей.

Применение указанного способа подготовки поверхности под пайку способствует разделению зазора на треугольные замкнутые объемы, в которых снижаются ликвационные явления. В случае сборки сопряженных деталей с натягом в местах касания возможно диффузионное сращивание. Все это повышает прочность паяных соединений.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из важных моментов в обеспечении высокого качества паяных соединений является подготовка поверхности под пайку. Сюда включается удаление различного рода загрязнений с поверхности изделия и окисной пленки. Известно, что наличие остатков жировых загрязнений или недостаточно тщательное удаление окисной пленки нарушают условия смачивания паяемой поверхности расплавом припоя и являются причиной возникновения дефектов типа непропаев. При этом немаловажное значение имеет способ удаления окисной пленки. Ниже представлено влияние способа подготовки поверхности перед пайкой на прочность паяных соединений (кгс/мм²) на примере пайки стали Ст.3 железомарганцевым припоем [14]:

В состоянии поставки (с ржавчиной, без окалины)	22,8
В состоянии поставки (с окалиной, без ржавчины)	18,6
В состоянии поставки с окалиной (без ржавчины) обезжиренные ;	19,8
Травленные раствором серной кислоты с последующей промывкой холодной водой и сушкой	28,6
Зачищенные наждачным кругом, необезжиренные	23,1
Зачищенные наждачным кругом, обезжиренные	24,5
Зачищенные металлической щеткой, необезжиренные	19,0
Зачищенные металлической щеткой, обезжиренные	19,3
Обдутые металлическим порошком	27,5

Расплавы флюсов наряду с удалением окисной пленки способствуют снижению межфазной энергии на границе раздела основной металл — флюс — припой, что улучшает смачивание. При пайке в газовых средах, содержащих CO, H₂, N₂, возможно нежелательное их воздействие на металл с образованием на его поверхности карбидов, нитридов, гидридов, обезуглероженных зон.

Использование газовых сред обеспечивает возможность получения паяных швов с минимальными зазорами. При пайке в вакууме вследствие дегазации металла

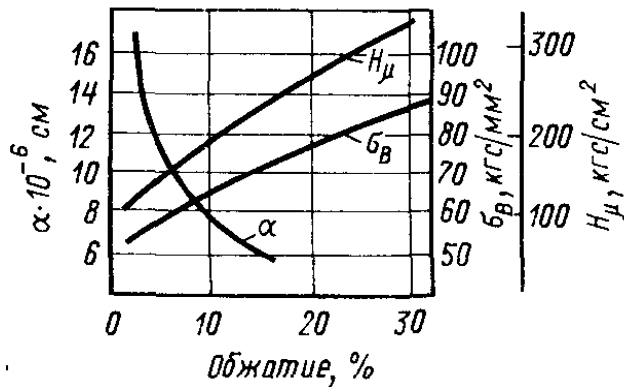


Рис. 115. Влияние предварительной деформации основного металла на свойства паяных соединений



Рис. 116. Изменение относительного удлинения титана и его сплавов в зависимости от выдержки при температуре пайки:

1 — титан ВТ1-1; 2 — сплав ОТ4; 3 — сплав ВТ5-1

шва увеличивается плотность и прочность паяных соединений. Таким образом, при выборе способа удаления окисной пленки необходимо обращать внимание на эти факторы.

Предварительная деформация основного металла (например, сплавов на основе железа) вызывает дробление структуры, образование тонкодисперсных выделений карбидов по плоскостям скольжения, накопление дефектов упаковки, что способствует упрочнению паяемого металла, а это в свою очередь влияет на прочность паяных соединений (рис. 115) [13].

Особым случаем подготовки поверхности изделия к пайке является нанесение технологических и барьерных покрытий, приводящих к заметному упрочнению паяных соединений.

Способ пайки оказывает влияние на прочность паяных соединений. Так, например, пайка в печах или солевых ваннах обеспечивает более равномерный нагрев,

чем пайка горелками или паяльником. Однако печной нагрев или нагрев в солевых ваннах может привести к снижению прочности основного металла. Этого недостатка лишены такие способы нагрева, как индукционный и сопротивлением.

Режим пайки зачастую оказывает решающее влияние на прочность паяных соединений. Как известно, в понятие режима пайки входит температура пайки, время выдержки при температуре пайки, давление, скорость охлаждения паяного соединения.

Правильный выбор температурного интервала пайки обеспечивает хорошее смачивание припоем поверхности, гарантированное заполнение зазоров, контролируемое взаимодействие припоя с основным металлом. Совокупность этих факторов обеспечивает максимальную прочность паяных соединений.

На рис. 116 приведена зависимость относительного удлинения титана и его сплавов при различной выдержке в процессе пайки. Как можно видеть из приведенных данных, наибольшая пластичность обеспечивается при кратковременных и оптимальных выдержках. Причина этого явления в снижении прочности основного металла при диффузии в него припоя. При оптимальной выдержке увеличение пластичности достигается в результате повышения равномерности распределения припоя в объеме основного металла. Дальнейшая выдержка при пайке сверх оптимальной ведет к падению пластичности в результате роста зерна основного металла. Оптимальное количество жидкой фазы в шве определяется эмпирически на основе анализа свойств паяного соединения.

Время выдержки в выбранном интервале температур пайки также определяет прочность паяных соединений. Так, при капиллярной пайке время выдержки невелико и составляет от десятков секунд до нескольких минут. Увеличенное время выдержки, например при диффузионной пайке, может привести к резкому повышению прочности соединения. Однако продолжительное время выдержки может заметно ухудшить свойства основного металла. Зависимость прочности паяного соединения на срез от выдержки при пайке припоями Fe—Mn, Fe—C—Mn и медью приведена на рис. 117.

Большое влияние на повышение прочности паяных соединений оказывает давление в процессе пайки. Это

особенно важно при пайке паяльными порошками и пастами, когда давление обеспечивает необходимую плотность металла шва.

Скорость охлаждения оказывает существенное влияние на структуру и, как следствие, прочность паяных соединений. Увеличение скорости охлаждения может приводить к измельчению структуры, перераспределению составляющих зоны сплавления или к выделению структурных составляющих, определяющих прочностные характеристики соединения. Как правило, измельчение структурных составляющих повышает прочность соединения. Влияние скорости охлаждения на прочность

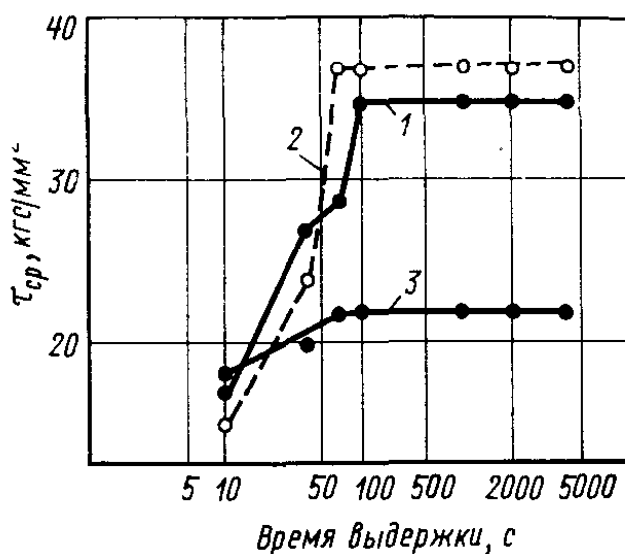


Рис. 117. Изменение прочности нахлесточных соединений в зависимости от выдержки при температуре пайки. Основной металл — сталь Ст3; припой: Fe—Mn (1), Fe—Mn—C (2), Cu (3)

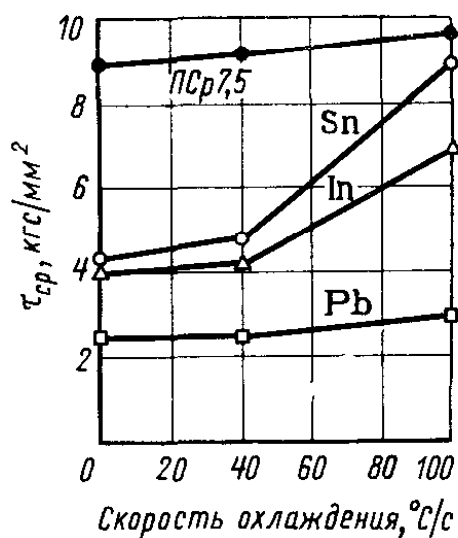


Рис. 118. Прочность паяных соединений в зависимости от скорости охлаждения. Основной металл — медь; припой — Pb, In, Sn, ПСр7,5. Температура пайки 850° С, среда — вакуум 10⁻² мм рт. ст.

соединений при пайке в вакууме меди свинцом, оловом, индием и припоем ПСр7,5 дано на рис. 118 [15].

Изменение прочности от скорости охлаждения в данном случае определяется распределением составляющих и изменением фазового состава шва.

В практике пайки для повышения механических, коррозионных и других характеристик паяного шва довольно часто используют термическую обработку паяного соединения, которая может быть применена при пайке термообрабатываемых сплавов. При пайке изделий из закаливаемых сталей термообработку совмещают

с термическим циклом пайки. Так, например, при соединении быстрорежущих инструментальных сталей с корпусом инструмента из конструкционных сталей в качестве припоя используют ферромарганец (70—80% Мп). Это позволяет сразу после пайки произвести закалку инструмента с температуры 1200—1300° С с последующим отпуском при температуре 560—580° С. Аналогичным образом совмещают пайку с закалкой и отпуском для конструкционных сталей.

Кроме того, иногда используют термодиффузионный гомогенизирующий отжиг с целью выравнивания состава и улучшения структуры и механических характеристик паяного соединения. Так, например, используют термодиффузионную обработку паяных соединений титановых рабочих колес центробежных компрессорных машин. Пайку проводят с применением в качестве припоя фольги меди или никеля (контактно-реактивная пайка) [16], что позволяет резко повысить механические характеристики паяного соединения и значительно снизить структурную и концентрационную неоднородность сплава в паяном шве. Такой обработкой можно добиться практически полного исчезновения хрупких фаз в шве.

Для обеспечения стабильности свойств паяных соединений в различных условиях эксплуатации и хранения прибегают к старению паяных соединений. Под старением подразумевают распад пересыщенных твердых растворов, упорядочение, образование новых фаз на границе контакта разнородных материалов и т. п.

Старение может происходить естественным путем, т. е. в процессе эксплуатации или хранения паяного изделия или искусственным путем при специальных режимах термообработки. При анализе свойств паяных соединений необходимо учитывать явления, происходящие в процессе старения, поскольку при этом возможно возникновение фаз, в различной степени влияющих на прочностные характеристики соединений. Например, при пайке меди и латуни низкотемпературными оловянно-свинцовыми припоями в результате старения при температуре до 170° С происходит снижение прочности соединений из-за роста слоя интерметаллида Cu_6Sn_5 в зонах спаев [17]. Сложный многостадийный распад твердого раствора в паяном шве отмечен при пайке стали X18H10T с использованием припоев ПМц10 и Г40НХ

[18]. Отмечено различие интенсивности старения в центральной и периферийной частях шва. Старение паяных швов с применением припоя ПМц10 при температурах до 500° С не вызывает существенного изменения прочности. Старение же соединений, выполненных припоем Г40НХ и особенно при температуре 500° С, приводит к резкому охрупчиванию паяных швов. В связи с этим припой Г40НХ нельзя рекомендовать для пайки стальных конструкций, работающих при температуре около 500° С.

Прочность паяных соединений определяется также влиянием дефектов, которые могут образовываться при несоблюдении оптимальных условий и режима пайки.

К наиболее типичным дефектам, снижающим прочность паяных соединений, относятся поры, раковины, трещины, шлаковые и флюсовые включения, непропаи.

Все дефекты сплошности в паяных швах могут быть разделены на дефекты, связанные с заполнением жидким припоем капиллярных зазоров, и дефекты, возникающие при охлаждении и затвердевании паяных швов [19].

Возникновение первой группы дефектов определяется особенностями движения расплава припоя в капиллярном зазоре (поры, непропаи). Другая группа дефектов появляется вследствие уменьшения растворимости газов в металлах при переходе из жидкого состояния в твердое (газоусадочная пористость). Сюда также относится пористость кристаллизационного и диффузионного происхождения. Кроме пор, к дефектам сплошности можно также отнести трещины, которые могут возникать в металле шва, в зоне спаев или в основном металле.

Большую группу дефектов составляют шлаковые и флюсовые включения.

Причиной образования непропаев, которые берут начало у границы раздела с основным металлом, может явиться неправильное конструирование паяного соединения (наличие «глухих», не имеющих выхода полостей в капиллярном зазоре), блокирование жидким припоем газа в шве при наличии неравномерного нагрева или неравномерного зазора, а также местное отсутствие смачивания жидким припоем поверхности основного металла. С повышением температуры при удалении окисных пленок

нок или загрязнений этот дефект может исчезнуть, а заблокированные газовые включения могут перейти в металл шва.

Кроме того, причиной появления заблокированных остатков газа в швах может быть неравномерность продвижения фронта жидкости при затекании припоя в зазор. Этот фронт дробится на участки ускоренного и замедленного продвижения, в результате чего могут отсекаются малые объемы газа. Таким же образом может происходить захват флюса и шлаков в шве [21].

В процессе охлаждения соединения из-за уменьшения растворимости газов происходит их выделение и образование рассеянной газовой пористости. Опыт высокотемпературной пайки алюминиевых сплавов с предварительной дегазацией припоев и флюсов показывает, что пористость металла шва при этом резко уменьшается.

Другой весьма распространенной причиной образования рассеянной пористости является возникновение так называемой усадочной пористости. Это явление характерно для случая затвердевания зон сплавления с широким интервалом кристаллизации. При наличии сравнительно малых зазоров усадочные междендритные пустоты, как правило, тянутся в виде цепочки в центральной части шва. При больших зазорах усадочные поры располагаются в шве более равномерно в междендритных пространствах.

Причиной образования пор в паяных швах может явиться эффект сфероидизации [23].

Пористость в зоне паяного шва возникает в результате нескомпенсированной диффузии атомов припоя и основного металла. Такого рода пористость возникает в системах припой — основной металл, у которых имеется заметное различие в коэффициентах диффузии, и располагается чаще всего в диффузионной зоне.

Трещины в паяных швах могут возникать под действием напряжений и деформаций металла изделия или шва в процессе охлаждения. Принято различать холодные и горячие трещины. Холодные трещины образуются при температурах до 200°C . Горячими называются трещины, образующиеся при температуре выше 200°C . Эти трещины обычно имеют кристаллизационное или полигонизационное происхождение. Если в процессе кристаллизации скорость охлаждения высока и возникающие при

этом напряжения велики, а деформационная способность металла шва мала, то возникают кристаллизационные трещины. Полигонизационные трещины в металле шва возникают уже при температурах ниже температуры солидуса после затвердевания сплава по так называемым полигонизационным границам, образующимся при встраивании дислокации в металле в ряды и образовании сетки дислокаций под действием внутренних напряжений.

Холодные трещины возникают чаще всего в зоне спаев, особенно в случае образования прослойки хрупких интерметаллидов.

Трещины в основном металле могут образоваться, как рассмотрено выше, в результате воздействия жидких припоев.

Неметаллические включения типа флюсовых или шлаковых могут возникнуть в случае недостаточно тщательной подготовки поверхности изделия к пайке или при нарушении режима пайки. При слишком длительном нагреве под пайку флюс реагирует с основным металлом с образованием твердых остатков, которые плохо вытесняются из зазора припоем. Шлаковые включения могут образоваться также из-за взаимодействия припоев и флюсов с кислородом воздуха или пламенем горелки.

Анализ влияния рассмотренных факторов на прочность паяных соединений показывает [22], что увеличенная дефектность швов наблюдается при весьма малых или увеличенных зазорах.

К эксплуатационным факторам, влияющим на прочность соединения, относятся условия нагружения паяных соединений и условия их эксплуатации. К условиям нагружения относится характер приложения нагрузки, скорость нагружения, температура. Так, стыковые паяные соединения хорошо работают при растяжении и выдерживают гораздо меньшие нагрузки при изгибе или ударе. При повышении температуры эксплуатации паяного изделия прочность соединения, как правило, падает. Однако при сравнительно невысоких температурах за счет диффузионного выравнивания и легирования состава сплава паяного шва возможно даже некоторое повышение прочности соединения.

Из практики эксплуатации стальных трубопроводов, паяных припоем на железной основе и работающих

при повышенной температуре порядка 250—300°С, известно, что прочность соединения в процессе эксплуатации растет. Средой, в которой работают паяные соединения, могут быть перегретый пар, активные газовые атмосферы, растворы, расплавы солей или металлов, т. е. среды, которые могут вступать в активное взаимодействие с металлом паяного соединения. Как правило, в результате такого взаимодействия свойства паяного соединения ухудшаются либо из-за коррозионного разрушения металла шва, либо из-за межкристаллитного проникновения компонентов среды на значительную глубину. При оценке прочности и эксплуатационной надежности паяных соединений необходимо учитывать все эти факторы.

4. ОСОБЕННОСТИ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Существование собственных напряжений¹ было открыто в 80-х годах прошлого столетия русским ученым Н. В. Калакуцким. В зависимости от параметров объема, в котором уравниваются собственные напряжения, их подразделяют на собственные напряжения первого рода, уравнивающиеся в макрообъемах, соизмеримых с размерами изделия; второго рода, уравнивающиеся в пределах одного или нескольких зерен металла, и третьего рода, уравнивающиеся в пределах кристаллической решетки металла. Собственные напряжения первого рода определяют теоретически с помощью методов сопротивления материалов, теории упругости, теории пластичности, а также экспериментально. Собственные напряжения второго и третьего рода находят опытным путем на основе анализа рентгенограмм.

В зависимости от направления в пространстве собственные напряжения могут быть линейные или одноосные, плоскостные или двухосные и объемные или трехосные: Основная особенность собственных напряжений — они образуют взаимно уравновешенную систему сил.

В паяных конструкциях собственные напряжения могут быть результатом предшествующей обработки, свя-

¹ Собственными, или внутренними напряжениями называют напряжения, существующие в материале без приложения внешних сил.

занной с деформированием металла, а также образовываться при сборке в результате неподвижного закрепления элементов паяемого изделия. Непосредственно в процессе пайки собственные напряжения могут возникнуть в результате неравномерного местного нагрева, а также структурных и фазовых превращений в металле. Значения собственных напряжений, возникающих при пайке, зависят от состава и структуры металлов, соотношения толщин соединяемых элементов конструкции, величины зазора и технологии пайки. Наибольших значений собственные напряжения достигают при пайке разнородных материалов.

При изготовлении паяных конструкций приходится соединять пайкой металлы с различными физико-химическими свойствами, а также металлы со стеклом, графитом, керамикой, полупроводниками и т. п. Так, в производстве инструмента широко применяют пайку пластинок из твердых сплавов с конструкционными сталями. Различие коэффициентов линейного расширения указанных материалов ведет к образованию в паяном шве внутренних температурных напряжений.

Ниже приведены значения коэффициентов линейного расширения ($\alpha \times 10^{-6}$ град⁻¹) металлов, применяемых в паяных конструкциях или в составе припоев:

Алюминий	23,1	Молибден	5,3
Вольфрам	4,4	Медь	16,5
Железо	11,5	Никель	13,5
Кадмий	31,0	Олово	22,5
Кремний	6,9	Свинец	28,1
Кобальт	12,5	Серебро	18,7
Магний	26,1	Цинк	39,5
Марганец	22,0	Хром	8,4

Коэффициенты линейного расширения сплавов, наиболее часто применяемых в технике, имеют значения, близкие к коэффициентам линейного расширения основы сплава. Например, коэффициенты линейного расширения алюминиевых сплавов АМц и АМг соответственно равны $23,3 \cdot 10^{-6}$ и $23,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Коэффициенты линейного расширения малоуглеродистых сталей практически не отличаются от коэффициента линейного расширения железа. Наиболее распространенная нержавеющая сталь 12Х18Н9Т имеет коэффициент линейного расширения $14,9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Чем выше различия в коэффициентах линейного расширения соединяемых металлов, тем большие остаточные напряжения возникают в шве после пайки.

В паяных конструкциях возможно образование остаточных деформаций, вызывающих продольные и поперечные усадки или сокращения отдельных элементов, а в случае асимметрии — деформаций изгиба, сопровождаемых искривлением элементов. Как правило, деформации при пайке меньше по величине, чем при сварке, и лишь при пайке разнородных материалов они могут оказаться значительными.

Следует отметить, что в конструкциях с разнородными физико-механическими свойствами паяемых металлов устранение остаточных напряжений обычными способами, например термическим отпуском, не представляется возможным.

Снижение собственных напряжений в паяных соединениях возможно путем применения припоев со сравнительно низкой температурой плавления или увеличения толщины шва. Однако следует учитывать, что увеличение зазора ведет к снижению прочности паяного соединения. Чтобы этого избежать, толщину слоя припоя при пайке инструмента увеличивают искусственно; для чего в зазор между соединяемыми пайкой поверхностями деталей помещают компенсационные прокладки из железной, медной или никелевой фольги или сетки толщиной 0,4 мм. Для этой цели обычно используют железоникелевый сплав «пермаллой», содержащий 45% Ni. Компенсационные прокладки в 1,5 раза повышают прочность твердосплавного паяного инструмента. Снижения собственных напряжений можно достичь конструктивными мероприятиями (типом — соединения) или применением гомогенизирующего отпуска при соединении однородных металлов.

Собственные напряжения, образующиеся в процессе пайки, складываясь с рабочими напряжениями, дополнительно нагружают элементы конструкции и вызывают преждевременный выход ее из строя.

При расчете на прочность необходимо исходить из того, что прочность паяного изделия определяется прочностью его наиболее слабого элемента. Таким элементом может являться паяный шов, поэтому при проектировании необходимо выбирать такой тип соедине-

ния и так его располагать, чтобы обеспечить равнопрочность всего изделия. Это можно достигнуть только при правильном выборе материалов, технологии пайки и соответствующем конструировании. Прочность паяного соединения при применении одного и того же основного металла и припоя можно регулировать величиной перекрытия соединяемых элементов, т. е. нахлесткой. Если недостаточная прочность паяных соединений не позволяет полностью использовать рабочие сечения элементов изделия, то наряду с выбором более прочного припоя и увеличением площади шва необходимо переходить на такие разновидности пайки, как пайка с применением давления, диффузионная, которые обеспечивают более высокие свойства паяных соединений.

Вопросы прочности паяных соединений в настоящее время разработаны недостаточно, поэтому при проектировании паяных конструкций и расчете их на прочность часто бывает необходимо проводить экспериментальную проверку влияния того или иного сочетания основной металл — припой, величины устанавливаемого зазора, способа и режима пайки. В отдельных случаях необходимо проводить испытания на макетных образцах, имитирующих изделие.

В сварных швах наиболее слабым участком шва является не наплавленный металл, а прилегающие к нему зоны термического влияния. При пайке в случае общего нагрева зоны термического влияния отсутствуют. Если применяется местный нагрев, то основной материал, прилегающий к паяному шву, будет несколько ослаблен. Однако это ослабление в связи с рассредоточенным нагревом менее значительное, чем при сварке, и не оказывает существенного влияния на прочность паяного соединения.

Для повышения прочности основного материала или снижения собственных напряжений в основном металле или паяном шве иногда проводят общую термическую обработку.

Прочность паяных соединений рассчитывают на основе тех же предпосылок, что и сварных. Если элемент паяной конструкции работает под воздействием продольной растягивающей силы P , то из условия равнопрочности расчет стыковых паяных соединений производят по формуле

$$\sigma'_B = \frac{P}{F} \leq [\sigma]_p, \quad (95)$$

где σ'_B — предел прочности стыкового паяного соединения;
 F — площадь поперечного сечения наиболее слабого из соединяемых пайкой элементов конструкции;
 $[\sigma]_p$ — допустимое напряжение для основного металла изделия при растяжении.

При работе элемента паяной конструкции на сжатие расчетным усилием паяного соединения будет

$$\sigma' = \frac{P}{F} \leq [\sigma]_{сж}, \quad (96)$$

где $[\sigma]_{сж}$ — допускаемое напряжение для основного металла при сжатии.

В нахлесточных паяных швах величину нахлестки определяют из соотношения

$$[\sigma]_p F = bl [\tau']_{ср}, \quad (97)$$

где l — величина нахлестки;
 b — ширина шва;
 $[\tau']_{ср}$ — допускаемое напряжение в паяном шве при срезе.

Величина нахлестки

$$l = \frac{[\sigma]_p F}{b[\tau']_{ср}}. \quad (98)$$

Протяженность нахлесточных швов телескопических соединений определяют по формуле

$$l = \frac{[\sigma']_p F}{2\pi R [\tau']_{ср}}, \quad (99)$$

где R — радиус охватываемой трубы.

При применении таврового паяного соединения в конструкциях, работающих на изгибающие усилия, напряжения на срез определяют по формуле

$$\tau'_{ср} = \frac{Q \cdot S}{IS_B}, \quad (100)$$

где Q — поперечная сила в элементе, испытывающем поперечный изгиб;
 S — статический момент площади пояса относительно центра тяжести сечения;
 I — момент инерции всего сечения;
 S_B — толщина вертикальной стенки, соответствующая ширине шва.

Обычно напряжения среза в поясных швах при поперечном изгибе незначительны и много ниже допускаемых при срезе.

В ступенчатом паяном соединении при расчете необходимо одновременно учитывать срезающие и растягивающие напряжения:

$$P = [\tau']_{cp} bl + [\sigma']_p b(a + c), \quad (101)$$

где $[\sigma']_p$ — допускаемое напряжение в паяном шве на растяжение;

a и c — толщина ступеней соединения.

При наличии в конструкции стыкового соединения с накладками расчет его производится из условия равномерного распределения нагрузки по площадям стыкового и нахлесточного швов.

Расчет прочности более сложных типов паяных соединений (рис. 119), по данным В. Р. Петухова, производится на основе тех же предпосылок. Так, при соединении труб пайкой, если поверхность спая плоская (рис. 119, I), перпендикулярная продольной оси трубы разрушающая нагрузка P направлена по оси трубы Z .

Если нормаль к поверхности раздела \hat{n} , площадь паяного шва F' , то предел прочности σ' паяного соединения при условии, что прочность на разрыв основного металла выше прочности шва, вычисляется по формуле

$$\sigma' = \sigma \cos(\hat{n}, z) + \tau_{cp} \sin(\hat{n}, z), \quad (102)$$

где τ_{cp} — предел прочности припоя на срез;

σ — предел прочности припоя на растяжение.

Если поверхность раздела кромок стыкуемых труб любая кусочно-гладкая, то, аппроксимируя эту поверхность кусками касательных плоскостей и переходя к пределу, получим

$$P = \sigma' F' = \int \int_s \left\{ \sigma \cos(\hat{n}, z) + \tau_{cp} \sin(\hat{n}, z) \right\} dF', \quad (103)$$

где n — нормаль к поверхности в рассматриваемой точке.

Эта формула может быть применена и при переменных σ и $\tau_{ср}$.

Рассчитаем по формуле (103) прочность соединений труб. Для соединений типа I площадь поверхности раздела

$$F' = \pi (R_2^2 - R_1^2) \text{ и } P = \pi \sigma (R_2^2 - R_1^2),$$

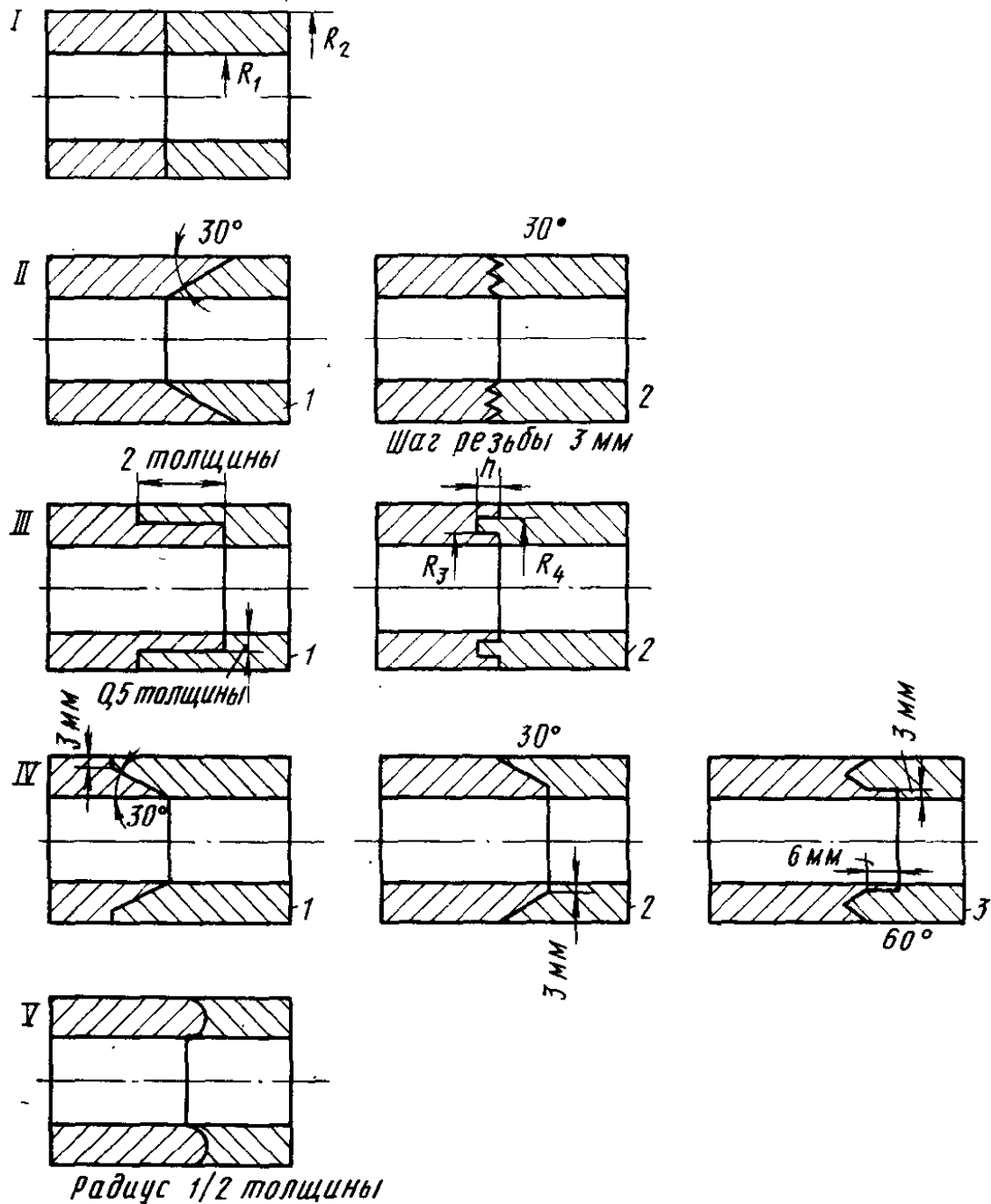


Рис. 119. Разделка концов труб при соединении их пайкой:

I — стыковое; II — косой стык; III — ступенчатое; IV — косой стык с претуплением; V — тороидальное

где R_2 и R_1 — внешний и внутренний радиусы трубы соответственно.

Для соединений типа II площадь поверхности раздела составляет

$$F' = 2\pi(R_2^2 - R_1^2) \text{ и } P = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + \sqrt{3}\tau_{\text{ср}}).$$

Первое соединение третьего типа (рис. 119, III) по стыкам имеет площадь $F'_1 = \pi(R_2^2 - R_1^2)$ и площадь телескопической части поверхности соединения $F'_2 = 2\pi(R_2^2 - R_1^2)$.

Следовательно, в данном случае

$$P = \sigma F'_1 + \tau_{\text{ср}} F'_2 = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + 2\tau_{\text{ср}}). \quad (104)$$

Второе соединение типа III характеризуется радиусами вырезов R_3 и R_4 и глубиной выреза h . Следовательно:

$$P = \pi(R_2^2 - R_1^2)\sigma + 2\pi(R_3 + R_4)h\tau_{\text{ср}}. \quad (105)$$

Для первого соединения типа IV

$$P = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + \sqrt{3}\tau_{\text{ср}}) - \pi\sqrt{3}\tau_{\text{ср}}(6R_2 - 9). \quad (106)$$

Для второго соединения типа IV

$$P = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + \sqrt{3}\tau_{\text{ср}}) - \pi\sqrt{3}\tau_{\text{ср}}(6R_1 + 9). \quad (107)$$

Для третьего соединения типа IV

$$P = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + \sqrt{3}\tau_{\text{ср}}) + \pi\tau_{\text{ср}}[36 - 9\sqrt{3} + (12 - 6\sqrt{3})R_1]. \quad (108)$$

Второе слагаемое в приведенной формуле положительное, поэтому данное соединение по прочности выгодно отличается от предыдущего.

Соединения типа V (тороидальная разделка)

$$P = \pi(R_2^2 - R_1^2)(\sigma + \tau_{\text{ср}}). \quad (109)$$

Рассмотрев приведенные типы соединений, можно сделать следующие выводы:

Соединения типа II равнопрочны, но, принимая во внимание простоту механической обработки, целесообразнее соединение 1 — косостыковое.

Соединения типа III, а также третье типа IV обладают наибольшей прочностью из всех рассмотренных, причем наиболее предпочтительным является соединение 3 типа IV.

5. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЧНОСТЬ

Механические испытания паяных изделий можно разделить на три группы: 1) лабораторные испытания паяных образцов; 2) статические и динамические испытания паяных изделий в лабораторных условиях; 3) испытания паяных изделий в эксплуатационных условиях.

Лабораторные испытания паяных соединений проводят при отработке технологии пайки, контроле механических свойств паяных изделий, при разработке новых припоев. В зависимости от степени ответственности паяемых изделий проводят лабораторные испытания отдельных узлов или полностью изделий в условиях, имитирующих эксплуатационные нагрузки. Особо ответственные паяные конструкции подвергают натурным испытаниям в условиях эксплуатации. При работе паяного соединения в конструкции в нем могут возникнуть напряжения растяжения, сжатия, сдвига и сложные напряженные состояния, когда одновременно возникают напряжения различного вида. Для паяных соединений наибольшее распространение получили испытания на срез и на отрыв. При проведении механических испытаний различают кратковременные статические испытания, длительные статические испытания, динамические испытания при ударных нагрузках, испытания на усталость.

Для паяных соединений получили распространение главным образом кратковременные статические испытания плоских и круглых образцов. Форма и размеры образцов для механических испытаний паяных соединений определяются методом испытания и конструкцией паяного изделия. Форму головок образцов выбирают в соответствии со способом крепления в захватах машины для испытания.

Испытания паяных образцов на срез проводятся обычно при приложении растягивающих или сжимающих нагрузок. При испытании на срез с приложением нагрузки на растяжение применяют плоские и круглые образ-

цы, спаянные внахлестку. Форма и размеры плоских нахлесточных образцов приведены на рис. 120. Недостатком их является несимметричное приложение нагрузки в процессе испытания, в результате чего образец по шву работает не только на сдвиг, но и на изгиб и частично на отрыв.

Более простыми в изготовлении являются образцы для испытания паяных соединений на срез при приложении к образцу нагрузки на сжатие. Форма такого образца и схема испытания

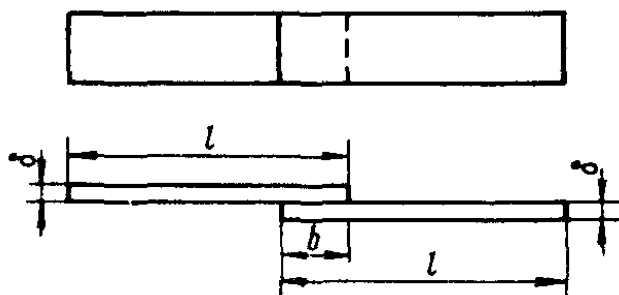


Рис. 120. Форма и размеры (мм) образца нахлесточного соединения для испытаний на растяжение при статическом нагружении

δ	$b=4\delta$	l
2,0	8,0	170
2,5—3,0	10—12	220
3,5—4,0	14—16	220
4,5—5,0	18—20	220
6,0—7,0	24—28	280

и схема испытания приведены на рис. 121. Этот метод испытания

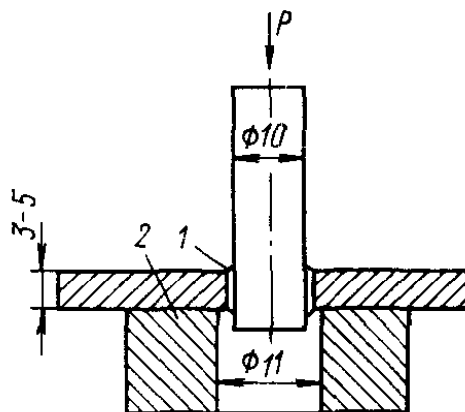


Рис. 121. Форма образца и схема испытания паяного соединения на срез при сжатии:

1 — паяный шов; 2 — кольцевая подставка

чаще применяют для образцов, паянных с применением низкотемпературных припоев, но он с успехом может быть использован и для соединений, паянных высокотемпературными припоями.

При испытании паяных образцов на срез следует иметь в виду, что толщину образца основного металла и величину нахлестки выбирают такими, чтобы разрушение при испытании происходило по паяному шву. Наличие галтельных участков в паяном соединении приводит к тому, что оно работает при нагружении не только на срез, но и на растяжение в галтельных участках. По этой причине перед испытанием иногда галтельные участки срезают фрезерованием или обработкой на токарном станке.

Для испытания стыковых паяных образцов наиболее целесообразно проводить пайку специальных заготовок

(рис. 122), которые после пайки разрезают, и из них изготавливают стыковые образцы типа гагаринских. Преимуществом таких заготовок является возможность точного соблюдения сборочных зазоров.

Испытание паяных соединений на отрыв применяют иногда при внецентренном приложении нагрузки. При этом происходит постепенное разделение (раздир) паяного соединения. Форма образца для этого вида испытания приведена на рис. 123.

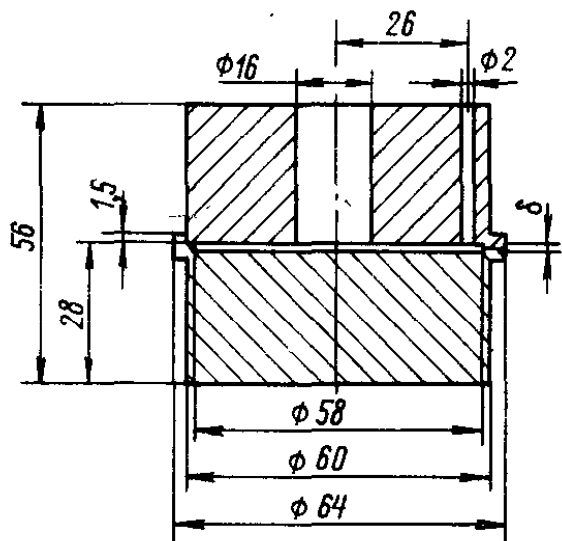


Рис. 122. Заготовка под пайку для получения стыковых образцов

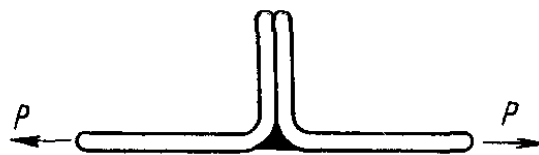


Рис. 123. Образец для испытаний паяных соединений на отрыв

Если паяемое изделие должно работать при низких температурах или в условиях глубокого холода, то испытуемые образцы помещают в криостат, устанавливаемый на обычные разрывные или другие испытательные машины. После охлаждения до заданной температуры образец подвергают механическим испытаниям непосредственно в криостате.

На длительную прочность испытывают соединения, предназначенные для эксплуатации при высоких температурах. Длительной прочностью называют сопротивление материала механическому разрушению под действием длительно приложенной постоянной нагрузки. При этих испытаниях обычно используют то же оборудование, что и при испытаниях на ползучесть. Наиболее удобными для этих целей являются стыковые образцы. Форма и размеры нахлесточных образцов для испытаний паяных соединений на длительную прочность приведены на рис. 124.

Для определения предела длительной прочности паяных соединений испытывают при различных нагрузках

большое число образцов, нагретых до заданной температуры. При этом каждый образец доводят до разрушения. Полученные данные используют для построения графика зависимости длительной прочности от времени; при помощи этого графика можно определить предел

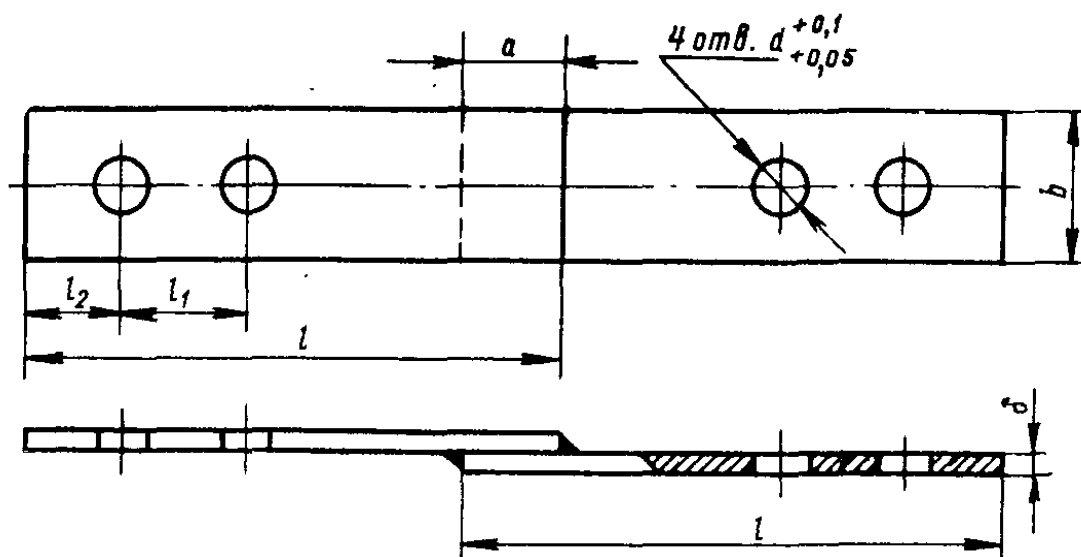


Рис. 124. Форма и размеры (мм) паяного образца для испытаний на длительную прочность:

δ	b	l_1	l_2	a	l не менее
2,0	25	16	12	8	100
2,5—3,0	30	25	20	10	125
3,0—4,0	40	25	20	10	150
5,0—6,0	50	30	25	14	200
7,0	60	30	25	14	200

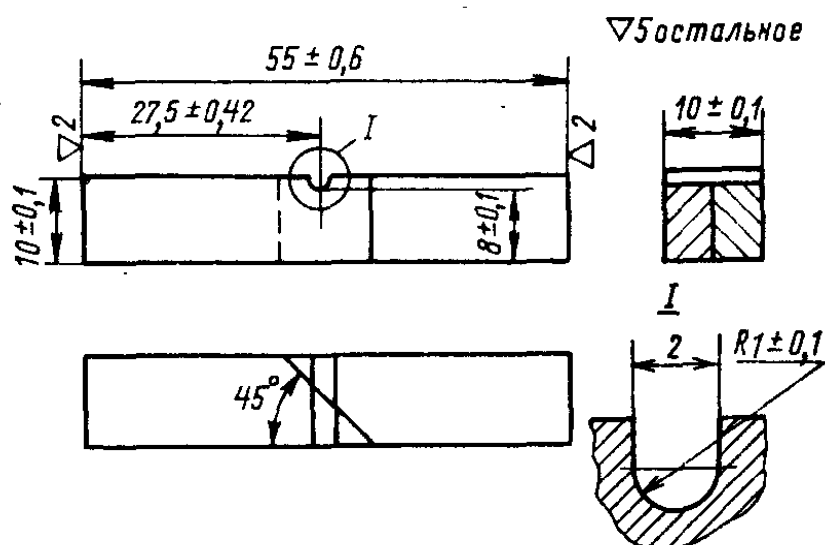


Рис. 125. Форма образца для испытаний паяных соединений на удар

длительной прочности для заданного времени и температуры.

Прочность паяных соединений при ударных нагрузках обычно определяется на маятниковых копрах. При испытании можно применять стандартные образцы без надреза, спаянные в стык посередине.

Более высокую повторяемость результатов испытания дают образцы с косостыковым паяным соединением

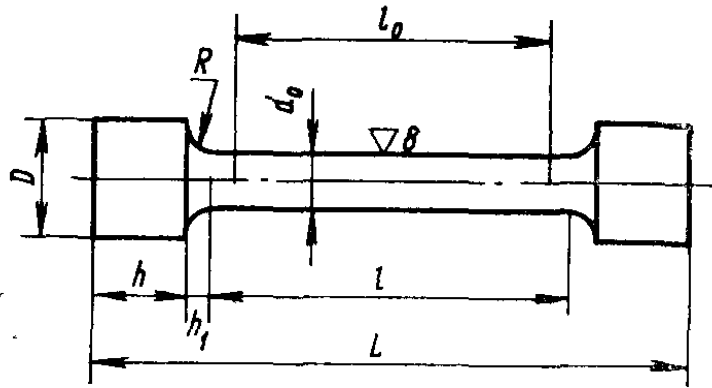


Рис. 126. Форма и размеры (мм) образца для испытания припоев на растяжение при статическом нагружении:

d_0	D	h^*	h_1	R	l_0	l	L
4	9	8	2,5	1,5	20	24	$L=l+2h+2h_1$
5	11	10	2,5	1,5	25	30	
6	12	10	2,5	1,5	30	36	

* Длина головки указана минимальная.

(рис. 125). Для испытания на удар они наиболее удачны. Ударная вязкость паяного соединения может оцениваться коэффициентом ударной стойкости [55]:

$$k = \frac{a'_H}{a_H},$$

где a'_H и a_H — соответственно ударная вязкость паяного соединения и основного металла.

Применительно к малоуглеродистым сталям паяное соединение работоспособно по отношению к ударным нагрузкам, если коэффициент ударной стойкости не ниже 0,5.

Если паяемое изделие в эксплуатационных условиях подвергается вибрационным и другим повторно-переменным нагрузкам, то паяные соединения, а иногда и сами изделия подвергаются испытаниям на усталость. В ходе испытаний определяют условный предел усталости (выносливости), т. е. наибольшее напряжение, которое может выдержать образец без разрушения при нагружении его заданное число раз (циклов). Оценка паяных соединений на усталостную прочность имеет большое значение, однако общепринятой методики этого испытания в настоящее время нет.

При разработке припоев для оценки их свойств образцы (рис. 126), изготовленные из припоя, испытывают на растяжение при статическом нагружении в условиях комнатной, повышенной и пониженной температур.

При подготовке заготовок образцов под пайку необходимо применять обработку только на станках, чтобы обеспечить по соединяемым пайкой поверхностям равномерный зазор. Не допускается готовить плоские образцы путем вырезки из листа ножницами.

При проведении механических испытаний паяных соединений следует иметь в виду, что сравнивать результаты различных испытаний можно только в том случае, если форма образцов, условия пайки, а также условия испытаний одинаковы.

ГЛАВА V

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Паяные соединения должны обладать необходимой прочностью, коррозионной устойчивостью, герметичностью, жаропрочностью, жаростойкостью, устойчивостью к вибрациям и др. Для определения столь разнообразных и часто противоречивых свойств необходимо выбрать методы исследования, обеспечивающие всестороннюю оценку паяных соединений.

1. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Микроструктурный анализ

Микроструктурный анализ позволяет изучить макро- и микро-структуру металлов и сплавов: выявить взаимное расположение структурных составляющих, распределение интерметаллидных фаз, наличие разного рода дефектов и неметаллических включений.

Отбор проб для микроисследования паяных соединений с помощью светового микроскопа производится с учетом наиболее полного отражения исследуемого свойства паяного соединения в одном образце, трудоемкости и удобства проведения металлографических исследований.

Приготовление микрошлифов. Образец для микроисследования паяного соединения обычно имеет высоту 10—20 мм и площадь поверхности, подвергаемой исследованию, до 3 см².

Вырезать образцы из паяного соединения допускается только металлорежущим оборудованием, не вызывающим деформирования зоны шва и изменения структуры в результате нагрева. При вырезке образцов из паяных соединений листовых конструкций толщиной менее 1—2 мм их предварительно закрепляют в оборудовании совместно с придающими жесткость конструкции подкладками и обрабатывают их совместно.

Для приготовления микрошлифа образец, вырезанный из паяного соединения, часто монтируют в специальные зажимы. При исследовании образцов малых размеров их помещают в формы (отрезанные от трубки кольца) и заливают серой или легкоплавкими сплавами металлов. Однако такое закрепление микрошлифа нежелательно, поскольку материал заливки оказывает влияние на результаты металлографического исследования, а также загрязняет полировальные круги. Более целесообразно в этом случае заливать образцы пластмассой.

Существует несколько методов фиксации образцов для металлографических исследований в пластмассах. Процесс фиксации образцов в пластмассы может осуществляться при комнатной или повышенной температуре (до 150—180° С).

В случае допустимости нагрева исследуемых образцов применяют бакелит или термопластические пены. Можно использовать жидкие эпоксидные смолы ЭД-5 или ЭД-6 в сочетании с отвердителем (~25%); они позволяют заливать образец при комнатной и повышенной температурах. Условия отверждения эпоксидных смол различными отвердителями приведены в табл. 24.

Образец, предназначенный для заливки, помещают в форму, засыпают порошком, например бакелитом, и нагревают под давлением.

При использовании эпоксидных смол последнее в смеси с отвердителем заливают в форму, где размещен образец. Отверждение происходит без приложения давления.

При приготовлении микрошлифов паяных соединений основное внимание должно быть обращено на получение ровной поверхности без

перепада рельефа основного металла и зоны шва. Часто паяный шов, особенно при низкотемпературной пайке, имеет меньшую прочность и твердость по сравнению с основным металлом, и для его обработки режущим инструментом требуются меньшие усилия. Для шлифования образцов применяют шлифовальные круги; обычная обработка на шлифовальных станках для этой цели непригодна, поскольку вызывает изменение в структуре металла на значительной его глубине.

В процессе шлифовки образца на шлифовальных кругах при переходе от крупнозернистого абразива к мелкозернистому необходимо тщательно мыть образец под струей воды с тем, чтобы исключить возможность переноса частиц более крупного абразива. При этом при каждом переходе направление шлифования необходимо менять на 90°. Скорость вращения горизонтальных кру-

Таблица 24

Условия отверждения смол ЭД-5 и ЭД-6

Марка отвердителя	Условия отверждения	
	температура, °С	продолжительность, ч
40 АГ или 40 АФ	20	24
А-40	20 100—150	72 8
ПЭПА (полиэтиленполиамин)	20	1

гов при приготовлении микрошлифов паяных соединений сталей и медных сплавов составляет 800—1200 об/мин, а алюминиевых и магниевых сплавов 600—800 об/мин. При шлифовании нельзя на одних и тех же кругах обрабатывать образцы из различных материалов, так как качество шлифов при этом снижается. Шлифование считается законченным на данном абразиве, когда на обрабатываемой поверхности не остается рисок от предыдущего абразива.

Полировку микрошлифов паяных соединений можно производить механическим способом или электрохимическим. Механическая полировка принципиально не отличается от шлифовки; она производится на дисках, обтянутых сукном, фетром или бархатом. Абразивный материал при полировке (окись алюминия, хрома) обычно подают в виде бедной водной суспензии (5—15 г абразива на 1 л воды), полученной после отстоя более крупных фракций.

При полировке микрошлифов образцов, паянных припоями, твердость которых значительно ниже твердости основного металла, целесообразно применять алмазную пыль, алмазную пасту или алмазные круги. В этом случае полировку ведут с применением масляных смазок.

При полировке образец вначале полируют в направлении 90° к следам рисок от шлифовки. После исчезновения рисок шлиф необходимо постепенно поворачивать в направлении, противоположном вращению диска.

Качественно подготовленный микрошлиф паяного соединения должен иметь плоскую поверхность без рисок от шлифовки, царапин и загрязнений. Нежелательны в поле шлифа «хвосты», появляющиеся в результате выкрашивания из шва или основного металла хрупких составляющих. Наиболее частым дефектом шлифов паяных соединений являются завалы на границе шва и основного металла.

Для изготовления микрошлифов применяется бумага на водоупорной основе из зеленого корунда (марка КЗ с указанием номера зернистости и марка КЗМ, ее зернистость определяется в микронах). Классификация размеров зерен абразивных корундовых материалов, применяемых для изготовления микрошлифов, приведена в табл. 25 [3].

Зернистость и размер зерна корундовых абразивов

№ зернистости	Размер зерен абразива, мкм	№ зернистости и обозначение	Размер зерен абразива, мкм
100	150—125	320	42—20
120	125—105	М-28	28—20
150	105—75	М-20	20—14
180	84—63	М-14	14—10
220	75—53	М-10	10—7
240	63—42	М-7	7—5
280	53—28	М-5	5—3,5

Приготавливая шлифы паяных соединений, необходимо учитывать различие состава и свойств основного металла, припоя и образующегося соединения. Различие в твердости зон паяного соединения при обычной механической полировке приводит к тому, что создается рельефность поверхности или дефектность в связи с неравномерной обработкой. При резком различии твердости зон паяного соединения используют алмазную полировку, что обеспечивает получение достаточно ровной поверхности шлифа и повышает производительность при его обработке в 2—3 раза. В табл. 26 приведена классификация составов паст на алмазной основе [1].

Выявить микроструктуру можно химическим или электролитическим травлением с использованием фазового контраста, а также

Таблица 26

Пасты на алмазной основе

Условные обозначения алмазной пасты	Размер зерен основной фракции, мкм	Условное название группы
АП-100 АП-80 АП-60	100—80 80—60 60—40	Крупная
АП-40 АП-28 АП-20	40—28 28—20 20—14	Средняя
АП-14 АП-10 АП-7	14—10 10—7 7—5	Мелкая
АП-5 АП-3 АП-1	5—3 3—1 <1	Тонкая

методом теплового травления. Существенным недостатком многих металлографических методов исследования является отсутствие количественного результата, что в некоторой степени восполняется счетными методами и сочетанием микроанализа с другими методами (физическим, химическим и др.).

Для исследований наиболее часто используют световые микроскопы МИМ-7 и МИМ-8. Разрешающая способность оптического светового микроскопа с применением масляного иммерсионного объектива соответствует практически 1 мкм.

Изучение структуры производится на шлифах, изготовленных перпендикулярно или под углом к плоскости спая («косой» шлиф). Первый вид шлифов общепринят как более простой. «Косые» шлифы изготавливают под небольшим углом к плоскости спая, что позволяет значительно расширить исследуемую область, которая при перпендикулярном срезе трудно поддается изучению.

Подготовленный полировкой микрошлиф вначале изучают в нетравленном состоянии при различном увеличении. Это дает возможность выявить дефекты (непропаи, раковины, поры, трещины) и неметаллические включения. При изучении нетравленного шлифа возможно частичное выявление микроструктуры, особенно при наличии значительной разности электрохимических потенциалов основного металла и припоя.

Неметаллические включения обладают меньшей отражающей способностью, чем металлы, поэтому в поле зрения микроскопа они выявляются в виде темных пятен. Чтобы отличить их от пор, которые также выявляются в виде темных пятен, слегка изменяют фокусное расстояние, поворачивая микрометрический винт микроскопа. При этом края микропор то сходятся, то расходятся, что не происходит при рассмотрении неметаллических включений.

Химическое травление. Химическое травление позволяет выявлять общую структуру, производить селективное определение фаз с учетом колебания их состава, кристаллографической ориентировки и т. п., выявлять ликвацию элементов в сплаве, дислокацию структур, проводить цветное разделение фаз и др. [2, 3].

Выявление структурных составляющих паяного соединения вследствие различия электрохимических свойств

его отдельных зон связано с некоторыми трудностями. Для выявления структуры основного металла, отдельных зон шва или отдельных фаз приходится последовательно применять несколько травителей.

В табл. 27 приведены составы реактивов и способы химического травления для выявления микроструктуры паяных соединений.

Электролитическое травление для выявления микроструктуры применяют при наличии близких электрохимических потенциалов припоя и паяемого металла. Составы электролитов и режимы электролитического травления приведены в табл. 28.

Тепловое травление. Тепловое травление целесообразно в тех случаях, когда химическое травление дает однотонную структуру шва. Подбирая составы сред, обладающих различной окисляющей способностью, и температуру травления, можно получить четкую картину структуры паяного соединения. Метод окрашивания поверхности микрошлифа при нагреве в проточном аргоне используют, например, для выявления элементов структуры паяного соединения нержавеющей стали (X18H10T, ЭИ835) с медным сплавом (БрХ08)

Тонкий анализ паяных соединений

Электронная микроскопия. Использование электронной микроскопии при исследовании паяных соединений позволяет повысить разрешающую способность при изучении элементов структуры шва до 10 \AA . В настоящее время применяют в основном электронные микроскопы просвечивающего типа (ЭМ5, УЭМВ-100 и др.). Они позволяют исследовать микроструктуру при толщинах пленок, не превышающих долей микрона. Такие пленки можно получать, изготавливая тонкие срезы массивных образцов с их последующей электрополировкой или химическим травлением (метод фольг), образованием окисных пленок либо путем снятия реплик. Для исследования паяных соединений целесообразно использовать реплики. Последние получают нанесением на исследуемую поверхность тончайших пленок различных веществ (коллодий, углерод и др.), воспроизводящих после снятия рельеф поверхности шлифа. Разрешающая способность передачи рельефа определяется используе-

Составы реактивов и способы химического травления паяных соединений [2, 3]

Основной металл	Прнпой, покрытие	Состав реактива	Способ травления	Преимущество выявление структурных составляющих
Магнийевый сплав МА8	Магний — алюминий — цинк — марганец Серебро, никель, медь	2% HNO_3 , 98% этилового спирта То же	Погружение на 5—10 с, промывка в спирте Погружение на 3—5 с, промывка в спирте	Структура основного металла и паяного шва То же
Алюминий	Al — Si, Al — Si — Cu Никелевое покрытие	2 ч. HF, 1 ч. (объемн.) HNO_3 HNO_3 концентрированная	Погружение на 10 с, промывка водой, сушка спиртом Погружение до 20 мин	То же Структура покрытия
Алюминиевый сплав Д16	Zn — Al—Cu—Co	2 ч. HF, 1 ч. HNO_3	Погружение на 5—10 с	Структура основного металла и шва
Титан	Диффузионное сращивание	2 ч. плавиковой кислоты, 1 ч. азотной кислоты	Погружение до 10 с, промывка водой, сушка спиртом	Структура соединения

	Ti — Cu, Ti — Ag, Ti — Ni	1 ч. HF, 1 ч. HNO ₃ , 1—10 ч глицерина	Погружение на 5—10 с	Структура основного металла и шва
Медь	Ag — Cu	Насыщенный раствор персульфата аммония в воде	Погружение на 5—10 с	
	Cu — Au	5 мл HNO ₃ , 15 мл уксусной кислоты, 25 мл глицерина	Погружение при 100°С	Структура шва
Медь+ковар	Cu — Ge	10%-ный раствор FeCl ₃ в воде	Прогривка в течение 10 с	Структура медного ковара и шва
	Медь или латунь	1) 4%-ный раствор HNO ₃ в спирте; 2) концентрированный раствор аммиака	Погружение на 5 с	Структура стали
Сталь малоуглеродистая	Оловянно-свинцовый	1) 4%-ный раствор HNO ₃ в спирте;	То же	Структура припоя
		2) 1% HNO ₃ , 1% CH ₃ COOH, 98% глицерина	»	Структура припоя и промежуточных фаз
			»	

Основной металл	Припой, покрытие	Состав реактива	Способ травления	Преимущественное выявление структурных составляющих
Сталь X18H10T+ +бронза БрХ08	Припой МП17 или ПМ17А	1) 15 мл H ₂ SO ₄ , 85 мл HNO ₃ 2) соляная кислота ($d=$ $=1,19$), перекись водо- рода (30%-ная) — 0,5 мл 3) 1 ч. (по объему) ам- миака (25%-ного) — 1 ч. перекиси водорода (3%- ной)	Погружение на 1—2 с Погружение на 5 с Погружение на 5 с, про- мывка водой и спиртом	Структура бронзы и шва То же » »
Сталь X18H10T+ +сталь X18H10T	Припой ПМ17 или ПМ17А	20 г хлорной меди, 80 мл аммиака (раствор приме- нять свежеприготовлен- ным)	После травления проти- рка тампоном, смоченным 50%-ным раствором азот- ной кислоты в тепловой воде	Структура шва
Сталь 10Х12НВМФА (ЭИ962)	Припой ПЖК-35	5 ч FeCl ₃ , 15 мл HCl ($d=1,19$), 50 мл H ₂ O	Погружение на 30 с, после травления освет- ление раствором хромпи- ка	Структура стали и шва

Сталь ЭИ867	Припой ПЖК-1000	40 мл HNO_3 , 40 мл уксусной кислоты, 10 мл реактива «Марбле», 10 мл HCl	Погружение на 1 мин в реактив, нагретый до 90°C	Структура шва
Нержавеющие стали с медными сплавами	Марганцевое покрытие	2 г K_2CrO_4 , 8 мл H_2SO_4 , 2 мл HCl	Погружение, протирка в течение 30 с	Структура шва и медного сплава
Керамика со сталью X18H10T	Ti (50%) — Cu (50%)	Реактив «Марбле», 20 мл HCl , 4 г CuSO_4 , 20 мл H_2O	Погружение	Структура стали и зоны сплавления
Керамика, металлизированная хромом, с коваром	ПМ-17	50% HNO_3 , 50% уксусной кислоты	Погружение	Структура покрытия, зоны сплавления
Керамика, металлизированная Mo — Мп, с коваром	ПМ-17	50% HNO_3 , 50% уксусной кислоты	Погружение	Структура покрытия, зоны сплавления

Составы электродов и режимы травления паяных соединений

Основной металл	Прнпой	Состав электролита	Плотность тока, А/см ²	Напряже- ние, В	Продлжи- тельность травления, с	Материал катода	Преимущество выявление структурных составляющих
АМГ-6	Al—Mg—Cu	80 мл H ₃ PO ₄ , 20 мл эти- лового спирта	0,5	25	30—40	Алюми- ний	Электрополирование
	Al—Ga	То же	0,1— 0,2	5—6	30	То же	Электротравление
Алюминий	Al—Zn	100 мл HClO ₄ (d = 1,12), 400 мл этилового спирта	1,8— 2,0	—	10	Алюми- ний	Структура паяного шва и промежуточных фаз Структура диффузионных зон и зоны сплавления
Сталь Х18Н10Т	Al—Ga	80 мл H ₃ PO ₄ , 20 мл эти- лового спирта	0,1— 0,2	6—8	60	Алюми- ний	Структура диффузион- ных зон и зоны сплавле- ния
Сталь ЭИ867	ПЖК 1000	30 г хлорного железа, 0,5 г хлорного олова, 1 г хлорной меди, 100 см ³ HCl 300 см ³ спирта эти- лового	0,1	10	1—2	Нержа- вующая сталь	Электротравление. Струк- тура шва и осевого ме- талла

Сталь ЭИ437А	ПЖК 1000	30 г хлорного железа, 0,5 г хлорного олова, 1 г хлорной меди, 100 см ³ соляной кислоты, 300 см ³ этилового спирта	0,1	8—10	1—2	Нержавеющая сталь	Электротравление. Травитель выявляет структуру шва
Стали ЭИ437А и ЭИ867	ПЖК 1000	10 мл соляной кислоты, 50 мл этилового спирта, 2—5 мл азотной кислоты	0,1	8—10	1—2	Нержавеющая сталь	Электротравление. Травитель выявляет структуру шва и основного материала
Сталь ЭИ835	ПЖК-35, Г40НХ, Г70НХ	10%-ный раствор щавелевой кислоты в воде	0,1	3—5	20—30	Нержавеющая сталь	Электротравление. Травитель выявляет структуру шва и основного металла
Сталь Х18Н10Т	Г40НХ, Г70НХ	10%-ный раствор щавелевой кислоты в воде	0,5	5—7	30—40	Нержавеющая сталь	Электротравление. Травитель выявляет структуру шва и основного металла
Сплавы ХН62ВМКЮ (ЭИ967) и ХН77ТЮ (ЭИ437А)	Ni—Pd	30 г FeCl ₃ , 0,5 г SnCl ₄ , 1 г CuCl ₂ , 100 мл HCl, 300 мл спирта этилового	0,1	8—10	1—2	Нержавеющая сталь	Структура шва
Сталь Х18Н10Т	Ni—Mn—Cr	10%-ный раствор щавелевой кислоты в воде	0,5	5—7	30—40	Нержавеющая сталь	Структура шва и основного металла

мым для снятия реплик веществом. Лаковые пленки дают возможность иметь разрешающую способность 200—500 Å, а платино-углеродные реплики—10—20 Å [4,5].

Проведенные исследования структур паяных швов электронномикроскопическим способом [6,7] позволяют обнаружить наличие микроскопических образований, определяющих комплекс свойств паяных соединений, в зависимости от тонкой структуры зон паяного шва.

Ионная микроскопия. Метод исследований с помощью ионного микроскопа позволяет обеспечить разрешающую способность выше, чем электронная микроскопия ($< 10 \text{ Å}$).

Ионный проектор дает возможность наблюдать отдельные атомы матрицы и примесей, вакансии в решетке и межузельные атомы; атомную структуру границ зерен; структуру ядра дислокации; эффект легирования (упорядочение, разупорядочение твердых растворов) [4].

Рентгеноструктурный анализ. В основе метода лежит различная способность элементов поглощать монохроматическое рентгеновское излучение [8,9].

Рентгеноструктурный анализ позволяет определить тип структуры и параметры решетки, размеры кристаллов, их ориентировку, наличие микродефектов и неметаллических включений, которые нельзя обнаружить обычными методами рентгеновской дефектоскопии.

Созданы установки для локального рентгеноструктурного анализа с использованием острофокусной рентгеновской трубки. Разрешающая способность при этом повышается до 40—50 мкм [10]. Применительно к исследованию структуры и свойств паяных соединений, учитывая особенности геометрии паяных швов, рентгеноструктурный анализ имеет невысокую чувствительность и точность.

Микрорентгеноспектральный анализ

Микрорентгеноспектральный анализ позволяет получать данные о микрохимической неоднородности материалов. Он определяет ориентировку монокристаллов и параметры решетки с точностью до $0,00002 \text{ Å}$.

Чувствительность метода до 10^{-11} г [11].

В основу метода положено использование спектра

рентгеновских лучей, возбуждаемых в образце при его бомбардировке быстролетающими электронами. Путем разложения излучения в спектр и определения интенсивности спектральных линий можно определить качественный и количественный состав в анализируемой точке.

Освоенные промышленностью и выпускаемые серийно приборы МАР-1 и МАР-2 (СССР), MS-46 (Франция), JXA-3 (Япония) и др. имеют минимальный размер зонда около 0,1 мкм. Электроннооптические схемы всех приборов схожи [12]. Анализировать с применением рентгеноспектрального анализа можно элементы начиная с магния, а на некоторых установках — с бериллия. Разрешающая способность метода: при количественном анализе — 2 мкм, при качественном — десятые доли микрона.

Микроанализаторы, работающие в режиме сканирования (обегания заданной площади), могут быть использованы как приборы для подсчета числа неметаллических включений, определения их размера и идентификации.

Качественный состав исследуемого образца находят по таблице в зависимости от интенсивности. Количественный состав определяют сравнением интенсивности излучения от образца и эталона. Для получения надежных данных необходимо учитывать взаимодействие характеристического рентгеновского излучения с материалом образца. В первом приближении концентрация элемента A в сплаве (C_A) определяется отношением интенсивности излучения от образца $I_{об}^A$ и $I_{эт}^A$ чистого элемента:

$$C_A = \frac{I_{об}^A}{I_{эт}^A} 100\%. \quad (110)$$

Ошибка метода может составлять от 3—5 (при определении марганца в железе) до 50—100% (при определении алюминия в железе). Для получения более точных результатов следует учитывать влияние поглощения излучения в материале образца, зависимость поперечного сечения ионизации от энергии электрона, ионизации флуоресценции.

В общем виде концентрация элемента в пробе определяется по формуле [13]

$$C_A = \frac{I_{об}^A}{I_{эт}^A} \cdot \frac{\alpha_A C_A}{\sum \alpha_i C_i} F(x) G(\sigma), \quad (111)$$

где α_i — поправка на атомный номер;
 $F(x)$ — поправка на поглощение;
 $G(\sigma)$ — поправка на флуоресценцию.

Для получения надежных данных о содержании элемента в сплаве в качестве эталонов следует применять не чистые элементы, а сплавы, близкие по химическому составу к исследуемым. Для исключения ошибок эксперимента подготовку поверхности эталона и исследуемого образца следует вести одинаково. При этом необходимо обеспечить высокое качество поверхности шлифов. Наличие неровностей вследствие недостаточно тщательной полировки шлифа или активного травления может привести к неверным результатам. Поверхность образца, микроструктура которого выявлена тепловым травлением, вследствие образования поверхностных пленок различного состава будет отличаться от состава подложки, что повлияет на результаты анализа.

При резком перепаде концентрации элементов надо учитывать влияние вторичной флуоресценции на результаты анализа [13].

В паяных соединениях микрорентгеноспектральным анализом можно определять химический состав отдельных фаз и характер распределения компонентов в зонах паяных швов. Распределение элементов определяют по интенсивности их излучения в соответствии с автоматической записью. При неравномерном распределении элемента в зоне можно определить среднее его содержание \bar{C} , % (по массе):

$$\bar{C} = \frac{C_э}{I_э - I_ф} \left(\frac{S}{l} - I_ф \right), \quad (112)$$

где $I_э$ и $I_ф$ — интенсивность излучения элемента от эталона и интенсивность фона, снимаемые с ленты потенциометра, см;
 S и l — соответственно площадь под кривой изменения интенсивности и длина ее проекции на горизонтальную ось.

Количество элемента, приходящееся на единицу площади поперечного сечения анализируемого участка, определяют из соотношения

$$Q \leq C\rho l \frac{\nu_{об}}{\nu_{л}} 10^{-3}, \quad (113)$$

где ρ — средняя плотность сплава, г/см³;
 $v_{об}$ и $v_{л}$ — соответственно скорость движения образца относительно электронного луча (мкм/с) и скорость движения ленты потенциометра (мм/с).

Высокотемпературная металлография

Этот метод позволяет шире изучить поведение металлов и сплавов при высоких температурах. Известен ряд методов исследования микроструктуры металлов и

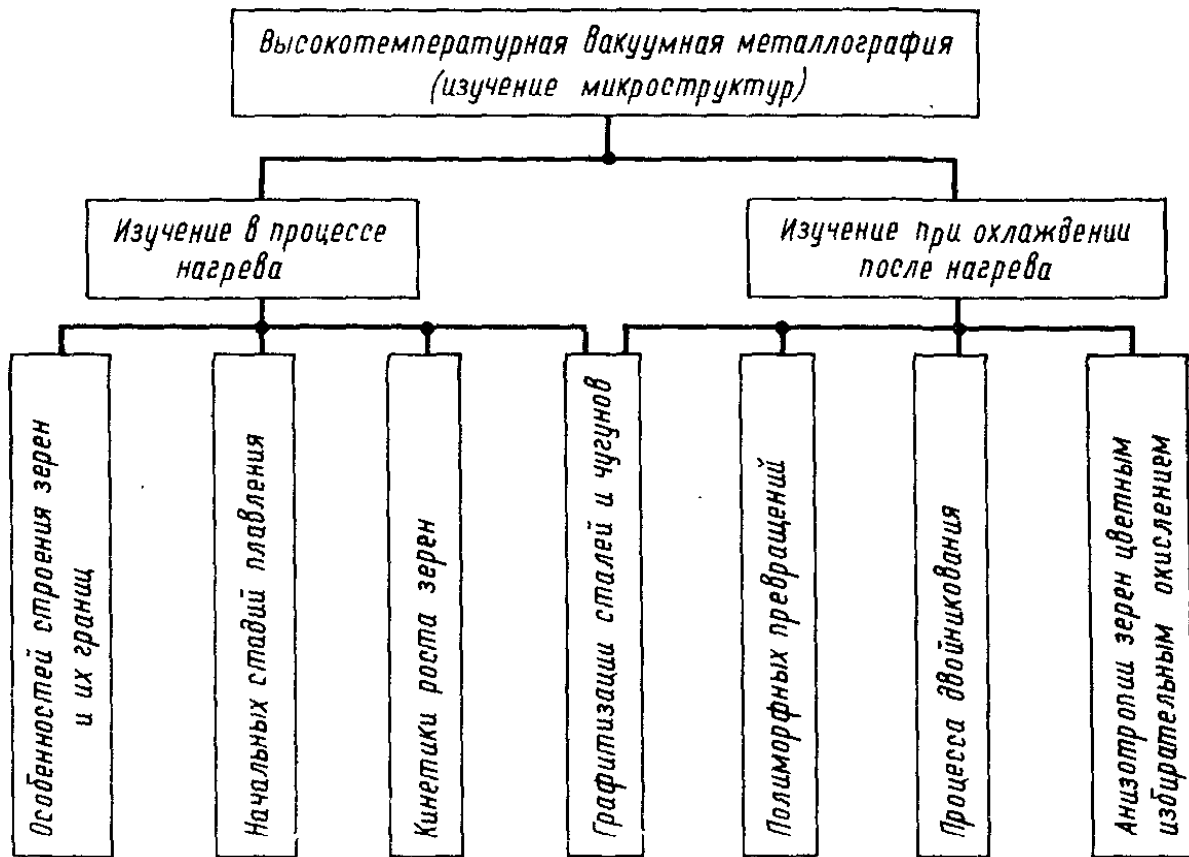


Рис. 127. Классификация методов высокотемпературной вакуумной металлографии

сплавов в интервале температур от комнатной до близкой к расплавлению. На рис. 127 дана классификация этих методов при нагреве в вакууме [14].

Исследование металлов и сплавов в вакууме основано преимущественно на избирательном испарении атомов с поверхности нагретого образца при низком остаточном давлении и деформации, происходящей при нагреве и охлаждении вследствие разности коэффициен-

тов теплового расширения отдельных фаз [5,6]. На выявление структуры оказывают влияние также такие процессы, как диффузия компонентов сплава при нагреве, образование и диссоциация окислов и др.

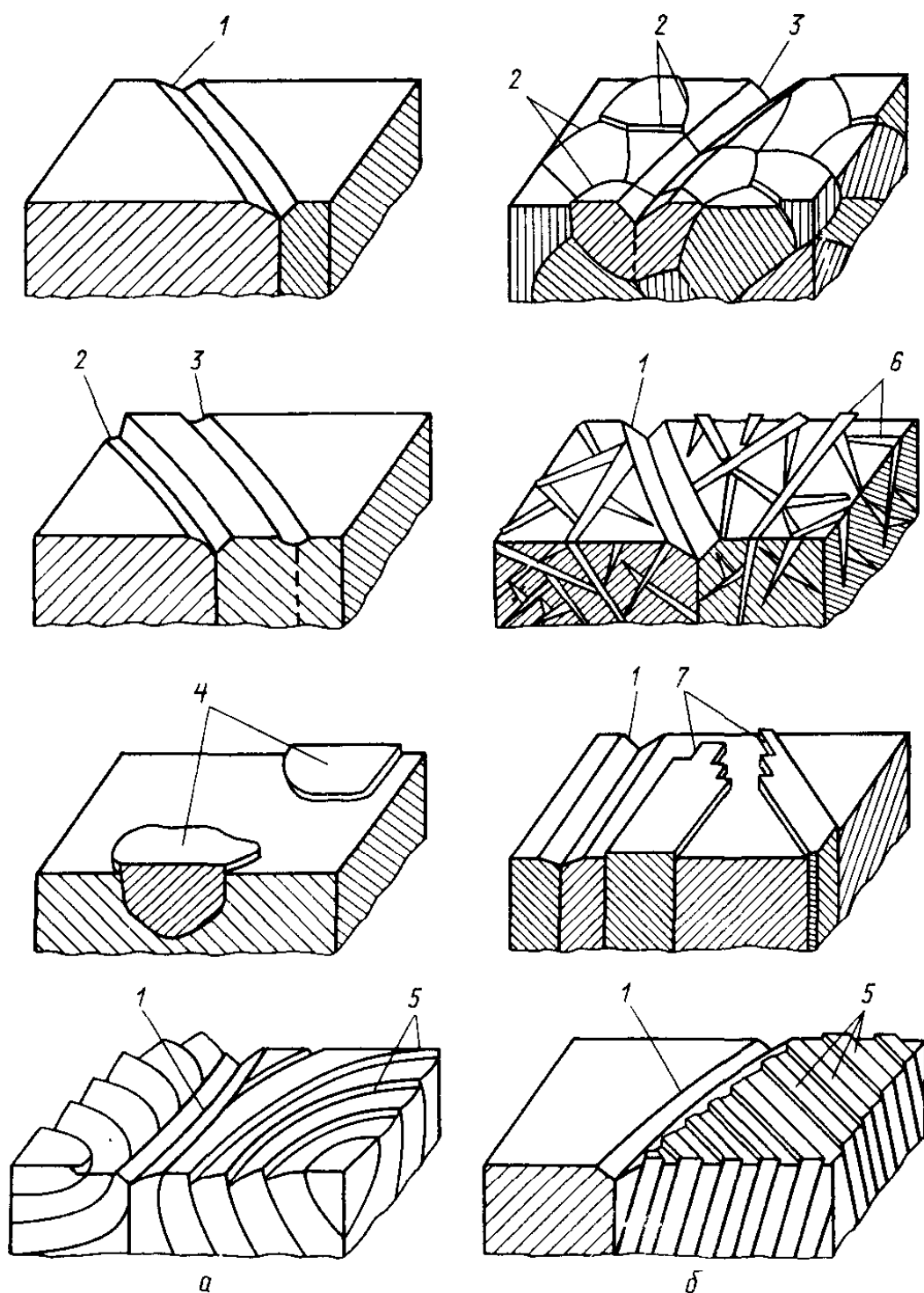


Рис. 128. Схемы рельефов, образующихся на поверхности полированных образцов металлов, подвергаемых нагреву в вакууме:

а — при нагреве; *б* — в процессе охлаждения; 1 — граница зерен; 2 — новая граница; 3 — слой старой границы; 4 — отдельные объемы, обладающие различными коэффициентами расширения при нагреве; 5 — полосчатый рельеф; 6 — плоскости сдвига; 7 — границы двойников

Наиболее характерные виды рельефов, возникающих при нагреве, приведены на рис. 128.

Обычное требование при всех методах высокотемпературной вакуумной металлографии — создание остаточного давления. Если нагрев производить в контролируемой атмосфере, содержащей нейтральные или активные среды, то на поверхности образцов возникают пленки различного состава. Это позволяет выявлять строение металла и сплава, изучать коррозионные свойства составляющих, фиксировать кинетику процесса окисления и т. д. Образованные на поверхности пленки толщиной в несколько сотен ангстремов окрашивают поверхность в различные цвета, меняющиеся при изменении температуры нагрева.

Высокотемпературная микроскопия позволяет изучать кинетику процессов, происходящих при пайке: смачивания, растекания припоев, диффузионных процессов, происходящих на поверхности, возникновения или роста фаз при контактном плавлении, рекристаллизации. С использованием высокотемпературной микроскопии можно наблюдать за изменением механических свойств (твердости, пластичности) в зависимости от степени нагрева. Этот вид исследований осуществляется с применением специальных инденторов и приспособлений для деформирования [15, 16].

Металлографически можно подсчитать количество структурных составляющих в металле шва и околошовных зонах. Для этих целей наиболее надежны методы линейного и планиметрического анализов [17]. Эти методы основаны на том, что процентное содержание структурных составляющих в объеме сплава, на площади шлифа и на длине прямой равны между собой (принцип Кавальери—Акера). Как следствие этого — отношение площади, занимаемой структурной составляющей, ко всей площади шлифа (планиметрический метод) или соотношение суммы длин отрезков, проходящих через эту составляющую, ко всей длине секущей, проведенной через шлиф (линейный анализ), дает возможность определять объемное содержание структурной составляющей в сплаве. Планиметрический метод целесообразно применять при малом содержании избыточной составляющей (до 5—10%). Относительная ошибка обоих методов мала и составляет несколько процентов.

Метод микротвердости

Микротвердость зависит от многих факторов и, в частности, от концентрации компонентов в сплаве, поэтому она может быть мерой количественной или полуколичественной оценки химического состава в микроразмерах.

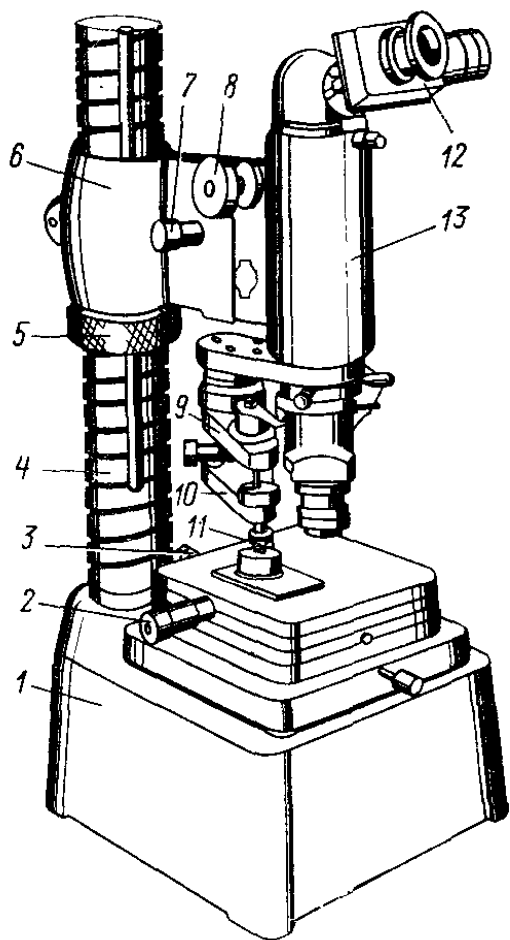


Рис. 129. Микротвердомер ПМТ-3:

1 — станина; 2 и 3 — винты предметного столика; 4 — стойка; 5 — кольцевая гайка; 6 — кронштейн; 7 — механизм микроподдачи; 8 — механизм макроподдачи; 9 и 10 — кронштейны механизма нагружения; 11 — индентор (алмазная пирамида); 12 — окулярный микрометр; 13 — тубус

Надежное количественное определение концентрации возможно только на двухкомпонентных сплавах, для которых, используя однородные эталоны, получают график зависимости микротвердости от содержания легирующего компонента в твердом растворе [18]. При этом методе особое внимание необходимо обращать на полное удаление поверхностного наклепа химическим травлением, электролитической полировкой или отжигом в вакууме. Подробное описание методики снятия поверхностного наклепа для различных материалов дано в работе [19].

Метод микротвердости позволяет идентифицировать отдельные фазы и структурные составляющие сплавов. В практике проведения подобного рода исследований

в настоящее время получили распространение приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 конструкции М. М. Хрущова и Е. С. Берковича [20, 21].

Применительно к паяным соединениям этот метод исследований, учитывая незначительность размеров шва (общая ширина шва, как правило, составляет доли миллиметра), имеет исключительное значение. Он дает

возможность оценить свойства тонких прослоек и мельчайших образований, часто определяющих механические характеристики соединений. Помимо этого, аналогично большим объемам сплавов, кристаллизующихся в неравновесных условиях, в паяных соединениях наблюдается сложное внутреннее строение, микронеоднородность ликвационного происхождения и гетерогенность структуры, исследование которых становится возможным с применением метода измерения микротвердости.

Изучение особенностей микроструктуры позволяет определять закономерности формирования паяных соединений и намечать пути повышения их свойств.

В практике исследований микротвердости применяют прибор ПМТ-3 как наиболее совершенный (рис. 129). Его используют для испытания материалов на твердость вдавливанием индентора под нагрузкой от 2 до 200 г. В качестве индентора применена алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине между противоположащими гранями 136° . Измерения окулярным микрометром на приборе ПМТ-3 можно вести с точностью до 0,15 мкм.

Один из вариантов приборов ПМТ-2 и ПМТ-3 [22] позволяет брать сверлением пробы металлов для микрохимического анализа с микроскопических участков поверхности металлографических шлифов. Для осуществления этого сквозь пустотелый шток механизма нагружения при снятой оправке с алмазной пирамиды пропускают стержень со специальным алмазным сверлом. Это сверло дает возможность брать пробу точно с намеченного участка микрошлифа.

2. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МИКРООБЪЕМАХ

При изучении свойств паяных соединений определяют микротвердость, термоэлектрические свойства, коррозионную стойкость паяных соединений, а также проводят высокотемпературный микроанализ структур.

Микротвердость в микрообъемах позволяет изучать свойства отдельных структурных составляющих или сложных соединений, которые трудно или нецелесообразно получать в больших количествах. При

этом можно определить влияние отдельных составляющих сплава при нагреве, отжиге, деформации или других изменениях состояния структуры сплава. Распределение микротвердости в зонах паяного соединения показано на рис. 130.

Высокая локальность метода позволяет оценить свойства тончайших прослоек или мельчайших выделе-

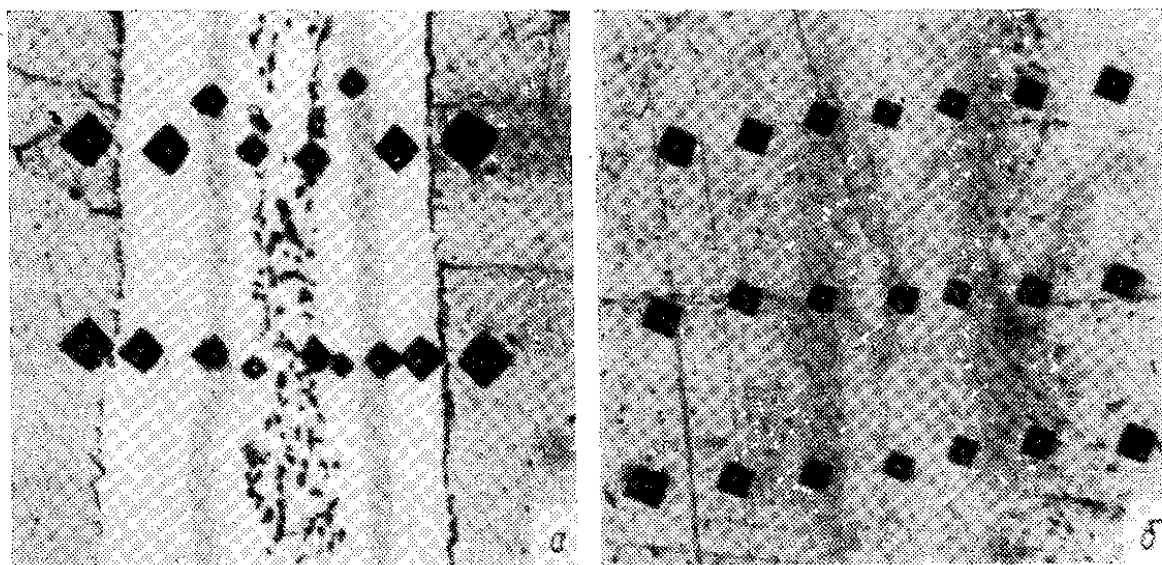


Рис. 130. Распределение микротвердости при пайке армко-железа:

а — паста на основе галлия, температура пайки 300°C , выдержка 1 ч в среде водорода, $\times 340$; *б* — паста на основе галлия, температура пайки 600°C , выдержка 15 мин в среде водорода, $\times 340$

ний, часто определяющих механические свойства соединений.

На базе прибора ПМТ-3 сконструированы приборы, позволяющие одновременно деформировать металлические образцы и замерять деформирующие усилия [23].

Для исследования микротвердости при повышенных температурах анализируемые образцы нагревают. Алмазная пирамида, если она зачеканена в стальной оправке, а не залита легкоплавким припоем, допускает нагрев до 750°C [24].

Оригинальное устройство, предназначенное для определения микротвердости абразивных материалов при нагреве в вакууме до 1300°C (нагрузки 50—300 г), приведено в работе [25]. Этот прибор может быть использован для анализа металлических материалов.

Для определения микротвердости в вакууме при нагреве от комнатной температуры до 1100°C могут быть

использованы приборы, разработанные под руководством М. Г. Лозинского [8,9].

Прибор ПМТ-3 может быть использован для определения микротвердости при минусовых температурах (до -55°C) [26]. В качестве охлаждающей среды используют охлаждающую жидкость в сочетании с жидким азотом [27]. Этот же метод дает возможность измерять микротвердость и при нагреве; интервал измерений от -200 до $+200^{\circ}\text{C}$.

Как показала практика эксперимента, использование прибора ПМТ-2 или ПМТ-3 ограничено минимальным размером отпечатка, порядка 5 мкм. При этом возможна значительная погрешность, что делает ненадежными результаты экспериментов. Для повышения разрешающей способности вместо оптического можно использовать электронный микроскоп [28]. При этом применяют четырехгранную пирамиду с квадратным основанием и углом при вершине между противоположными гранями 136° и трехгранную правильную пирамиду с углом при вершине между ребром и высотой 65° .

С измеряемой поверхности делают реплику, а с реплики, оттененной хромом, — снимки на электронном микроскопе, по которым определяют размеры отпечатков.

При использовании трехгранной пирамиды всегда получается отпечаток с острой вершиной, что делает целесообразным использование трехгранных пирамид для получения отпечатков малых размеров. В случае использования трехгранной пирамиды подсчет микротвердости осуществляется по выведенной для этих условий формуле.

Значения микротвердости некоторых металлов приведены в табл. 29.

Значения микротвердости отдельных фаз и структурных составляющих сталей и чугуна мартенсита и карбидов приведены соответственно в табл. 30—32.

Метод распределенной микротвердости. Практика изучения свойств паяных соединений показала, что в отдельных случаях общепринятая методика измерения микротвердости не дает возможности оценить специфические особенности паяного соединения. Так, при исследовании спаев, полученных путем срачивания однородных металлов (пайка магниевых сплавов [29]), обычная методика измерения микротвердости не

Микротвердость некоторых металлов

Название металла или сплава и его состояние	Нагрузка, г	Глубина проникновения пирамидки, мм	Диагональ, мм	Микротвердость, кгс/мм ²
Алюминий литой (зеркальная поверхность получена путем отливки на полированную плиту)	5	0,0030	21,9	19,0
	10	0,0040	30,0	20,0
	20	0,0060	42,3	21,0
	50	0,010	70,0	18,0
	100	0,015	107,7	16,0
Алюминий литой (шлифованный на наждачной бумаге и полированный пастой ГОИ)	5	0,0020	15,9	37,0
	10	0,0030	24,4	32,0
	20	0,0050	34,2	32,0
	50	0,0080	59,0	25,0
	100	0,011	96,0	24,0
Алюминий деформированный, затем отожженный при температуре 400°С в течение 4 ч, неполированный	5	0,003	22,0	19,0
	10	0,0038	27,0	25,0
	20	0,0057	39,6	23,0
	50	0,009	65,0	21,0
	100	0,014	97,0	19,0
Медь электролитическая (переплавленная и неполированная)	5	0,0021	15,0	35,0
	10	0,0030	21,0	42,0
	20	0,0040	30,0	41,0
	50	0,0077	53,0	32,0
	100	0,011	80,0	28,0
Медь электролитическая (переплавленная и механически отполированная)	5	0,0015	10,5	85,0
	10	0,002	14,0	94,0
	20	0,003	20,9	84,0
	50	0,005	35,1	75,0
	100	0,008	53,4	62,0
Медь электролитическая (деформированная, затем отожженная при температуре 700°С в течение 1 ч, шлифована на наждачной бумаге и электролитически отполирована)	5	0,0018	13,0	55,0
	10	0,0025	17,0	66,0
	20	0,0034	24,0	59,0
	50	0,0057	40,0	56,0
	100	0,008	59,0	53,0
Цинк литой (неполированный)	5	0,002	13,2	55,0
	10	0,0025	18,24	57,0
	20	0,004	26,5	54,0
	50	0,006	43,8	47,0
	100	0,009	63,3	46,0

Название металла или сплава и его состояние	Нагрузка, г	Глубина проникновения пирамидки, мм	Диагональ, мм	Микро-твердость, кгс/мм ²
Цинк литой (механически отполированный)	5	0,0019	13,5	51,0
	10	0,0025	17,4	61,0
	20	0,0030	24,0	64,0
	50	0,0057	40,0	58,0
	100	0,0080	60,6	51,0
Олово литое (неполированное)	2	0,003	20,0	9,0
	5	0,004	29,7	10,0
	10	0,006	44,0	9,0
	20	0,008	61,5	9,0
	50	0,014	101,4	9,0
Олово литое (механически отполированное)	2	0,003	22,0	7,0
	5	0,004	32,0	9,0
	10	0,006	45,6	9,0
	20	0,009	62,7	9,0
	50	0,014	100,0	9,0
Свинец литой (неполированный)	2	0,004	28,0	4,4
	5	0,005	39,6	5,8
	10	0,008	55,5	6,0
	20	0,011	79,8	5,8
	50	0,019	132,0	5,3
Свинец литой (механически отполированный)	2	0,0035	26,0	5,5
	5	0,0050	38,7	6,1
	10	0,0070	51,3	6,8
	20	0,011	78,3	6,0
	50	0,019	134,4	5,3
Кадмий литой (неполированный)	5	0,002	16,8	32,0
	10	0,003	23,3	34,0
	20	0,005	33,5	34,0
	50	0,007	50,1	37,0
	100	0,01	75,0	33,0
Кадмий литой (механически отполированный)	5	0,002	14,7	44,0
	10	0,003	20,2	46,0
	20	0,004	28,5	46,0
	50	0,007	49,2	38,0
	100	0,01	75,6	33,0

Название металла или сплава и его состояние	Нагрузка, г	Глубина проникновения пирамидки, мм	Диagonalь, мм	Микро-твердость, кгс/мм ²
Латунь (Л68), α -фаза (электролитически отполированная)	5	0,0017	12,0	65,0
	10	0,0020	15,6	76,0
	20	0,0030	22,5	74,0
	50	0,0050	35,4	75,0
	100	0,0075	53,0	66,0
Латунь (Л68), α -фаза (механически отполированная)	5	0,0013	9,7	94,0
	10	0,0015	11,4	144,0
	20	0,0020	15,9	144,0
	50	0,0035	25,5	143,0
	100	0,0050	36,6	139,0
Латунь, β -фаза (электролитически отполированная)	5	0,0013	9,3	108,0
	10	0,0017	12,6	118,0
	20	0,0033	16,5	136,0
	50	0,0035	26,4	135,0
	100	0,0050	37,5	132,0
Латунь, β -фаза (механически отполированная)	5	0,0012	8,4	133,0
	10	0,0015	10,8	160,0
	20	0,0019	13,2	214,0
	50	0,0031	22,0	191,0
	100	0,0045	31,0	193,0

позволяет оценить влияние различных припоев на свойства паяемых материалов. Зона срачивания имеет включения припоя в количествах, которые не обнаруживаются наиболее чувствительным методом анализа — микро-рентгеноспектральным. В этом случае может быть успешно использован метод распределенной микротвердости. В зоне срачивания делают порядка 100 отпечатков пирамиды. Далее строят кривые в координатах диаметр отпечатка — количество замеров. Полученные данные сравнивают со значениями распределенной микротвердости основного металла, что позволяет оценить свойства зоны срачивания в зависимости от используемого припоя (рис. 85).

Термоэлектрические исследования яв-

Значения микротвердости некоторых фаз и структурных составляющих

Наименование фазы или структурной составляющей	Марка стали	Микротвердость, кгс/мм ²
Феррит	08	125
	20	200—275
	30	275—315
	45	255
Сорбит (феррит с зернистыми карбидами)	20ХН	275—325
	ШХ15	215—285
	X12	295—340
	X12М	275—310
	95Х18	300—312
	(ЭИ229)	
Пластинчатый перлит	20	275—320
	30	325—345
	У7	275—330
	Чугун	300—365
Карбидная фаза	Чугун	1095—1150
	X12М	1156—1250
	X12	1156—1370
	РК18	1300
Аустенит	Тип 18-8	175
	X12М	520
	Чугун	425—495
Ледебуритная эвтектика	X12	750—850
	Чугун	1000—1125

ляются надежными методами оценки физико-химических свойств металлических систем.

Использование специального приспособления к оптической системе прибора ПМТ-3 дало возможность проводить прицельные измерения микро- т. э. д. с. на шлифах исследуемого материала (рис. 131) [30]. Микрообъемы по порядку величин соответствовали размерам, на которых измерялась микротвердость. Электрическая схема установки для измерения микротермоэлектрических свойств приведена на рис. 132.

Таблица 31

Значения микротвердости мартенсита

Наименование стали	Максимальная микротвердость мартенсита, кгс/мм ²	Микротвердость мартенсита (закалка с температуры A_{c1}), кгс/мм ²	Микротвердость мартенсита (закалка с температуры оплавления), кгс/мм ²
20	1050	725	425
30	935	725	610
У7	1010	710	910
20ХН	635	515	450
ШХ15	1040	590	800
Х12М	890	400	510
95Х18 (ЭИ229)	825—965	445	350
Чугун	1065	675—800	640

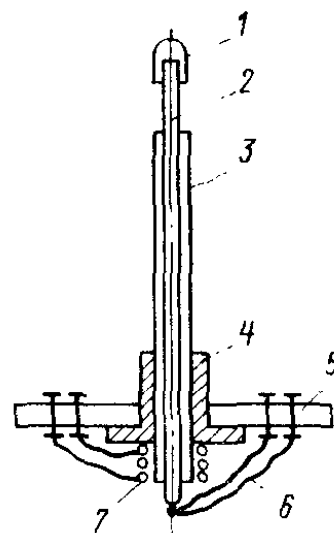


Рис. 131. Датчик прибора для определения микротермоэлектродвижущей силы; 1 — цанговый зажим; 2 — вольфрамовая игла; 3 — фарфоровая трубка; 4 — втулка; 5 — монтажная плата (текстолит); 6 — термопара; 7 — микропечь

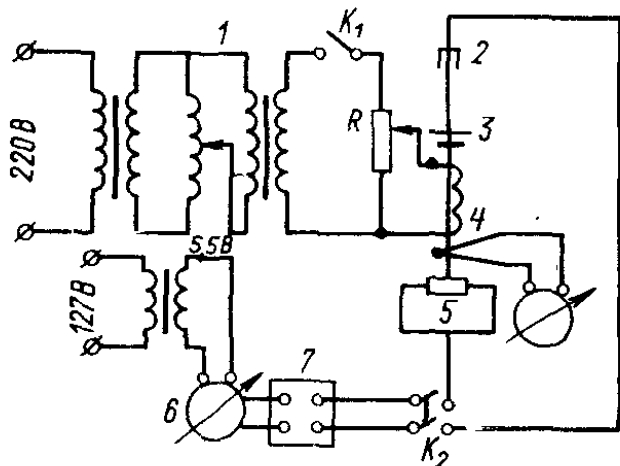


Рис. 132. Электрическая схема установки для измерения микро-т. э. д. с.

1 — феррорезонансный стабилизатор; 2 — вольфрамовая игла; 3 — микропечь; 4 — термопара; 5 — образец; 6 — гальванометр; 7 — шунт

Таблица 32

Значения микротвердости карбидов

Карбид	Микротвердость, кгс/мм ²
TiC	2850
TaC	1547
ZrC	2836
NbC	2055
VC	2094
WC	1730
Mo ₂ C	1470

Вместо втулки с алмазной пирамидой это устройство предусматривает применение иглы с контролируемым нагревом микропечью. При соприкосновении нагретого конца иглы с поверхностью шлифа возникает т. э. д. с. При прочих равных условиях величина т. э. д. с. определяется свойствами материала, с которым соприкасается

игла. Этот метод исследований используется в сочетании с микроструктурным анализом. Аналогично методу измерения микротвердости, он дает возможность производить измерение в любом месте микрошлифа. Результаты измерений показывают сравнительные величины

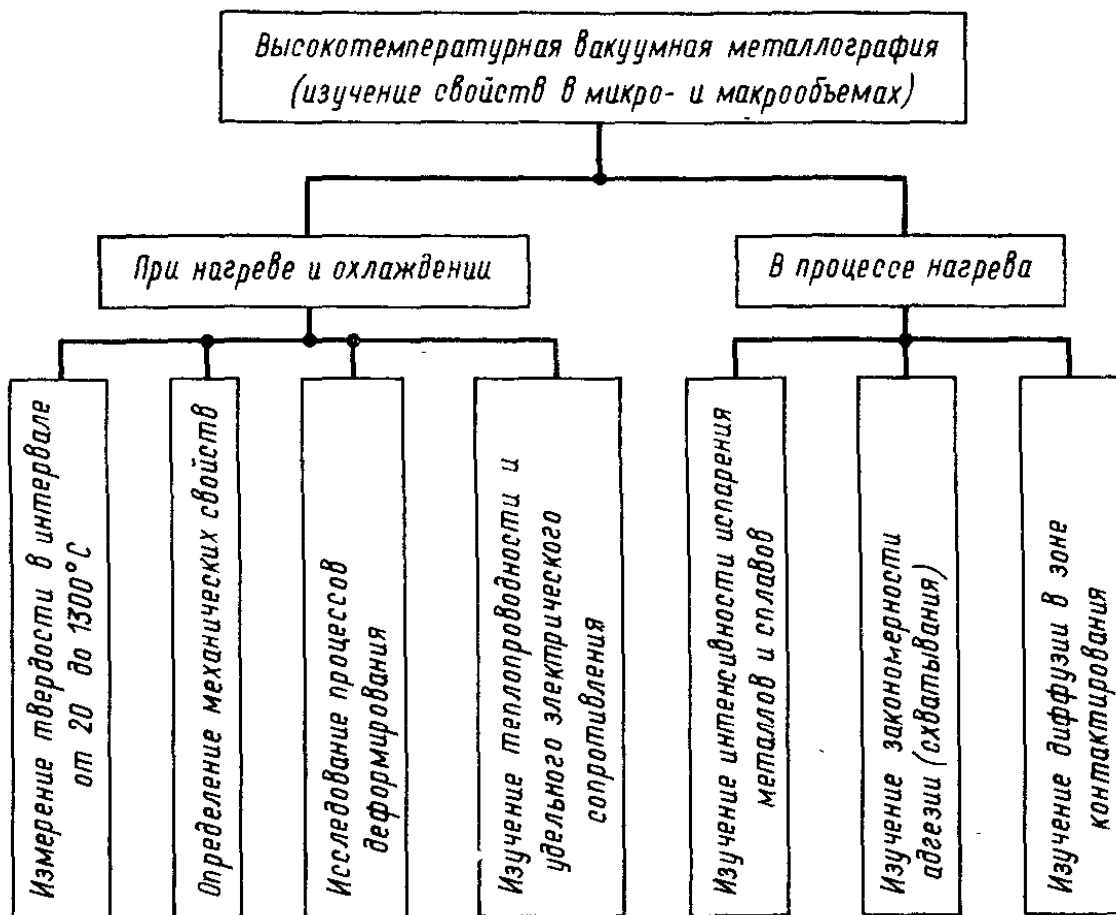


Рис. 133. Классификация методов высокотемпературной вакуумной металлографии

т. э. д. с. отдельных составляющих структуры или ликвационной неоднородности. Возможны и абсолютные измерения, для чего необходим подбор определенных пар материалов игла — образец и соответствующая градуировка.

Высокотемпературная металлография обеспечивает возможность исследования свойств металлов и сплавов при высоких температурах. Этот вид исследований осуществляется с применением специальных индентеров и приспособлений для деформирования.

Использование вакуумной техники позволяет производить ряд исследований методами, приведенными на рис. 133 [30].

Стандартные электродные потенциалы металлов
для электродных реакций $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$ при 25° С

Электрод	Потенциал, В	Электрод	Потенциал, В	Электрод	Потенциал, В
Eu/Eu ²⁺	-3,40	Lu/Lu ³⁺	-2,25	Ni/Ni ²⁺	-0,250
Li/Li ⁺	-3,045	Sc/Sc ³⁺	-2,08	Mo/Mo ³⁺	-0,20
Rb/Rb ⁺	-2,925	Pu/Pu ³⁺	-2,07	Sn/Sn ²⁺	-0,136
K/K ⁺	-2,925	Th/Th ⁴⁺	-1,90	Pb/Pb ²⁺	-0,126
Cs/Cs ⁺	-2,923	Np/Np ³⁺	-1,86	Fe/Fe ³⁺	-0,036
Ra/Ra ²⁺	-2,92	Be/Be ²⁺	-1,85	H ₂ /H ⁻	0,000
Ba/Ba ²⁺	-2,90	U/U ³⁺	-1,80	Sn/Sn ⁴⁺	+0,007
Sr/Sr ²⁺	-2,89	Hf/Hf ⁴⁺	-1,70	Bi/Bi ³⁺	+0,226
Ca/Ca ²⁺	-2,87	Al/Al ³⁺	-1,66	Sb/Sb ³⁺	+0,24
Yb/Yb ²⁺	-2,80	Ti/Ti ²⁺	-1,63	As/As ³⁺	+0,3
Na/Na ⁺	-2,714	Zr/Zr ³⁺	-1,53	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Ac/Ac ³⁺	-2,6	Np/Np ⁴⁺	-1,354	Co/Co ³⁺	+0,418
La/La ³⁺	-2,52	Mn/Mn ²⁺	-1,18	Cu/Cu ⁺	+0,521
Ce/Ce ³⁺	-2,48	Nb/Nb ³⁺	-1,1	Rh/Rh ²⁺	+0,60
Pr/Pr ³⁺	-2,47	V/V ³⁺	-1,18	Tl/Tl ³⁺	+0,723
Nd/Nd ³⁺	-2,44	Zn/Zn ²⁺	-0,762	Pb/Pb ⁴⁺	+0,784
Pm/Pm ³⁺	-2,42	Cr/Cr ³⁺	-0,74	Hg/Hg ²⁺	+0,789
Sm/Sm ³⁺	-2,41	Ga/Ga ³⁺	-0,53	Ag/Ag ²⁺	+0,779
Eu/Eu ³⁺	-2,41	Ga/Ga ²⁺	-0,456	Rh/Rh ³⁺	+0,80
Co/Co ³⁺	-2,40	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Tb/Tb ³⁺	-2,39	Cd/Cd ²⁺	-0,402	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Mg/Mg ²⁺	-2,37	In/In ³⁺	-0,342	Ir/Ir ³⁺	+1,000
Ho/Ho ³⁺	-2,32	Te/Te ⁺	-0,336	Pt/Pr ²⁺	+1,19
Am/Am ³⁺	-2,32	Mn/Mn ³⁺	-0,283	Au/Au ³⁺	+1,50
Er/Er ³⁺	-2,30	Co/Co ²⁺	-0,277	Au/Au ⁺	+1,68

Коррозионная стойкость паяных соединений наряду с прочностью является основной характеристикой паяного соединения.

Основной причиной коррозионного разрушения паяного соединения является различие электродных потенциалов паяемого металла и припоя. Стандартные электродные потенциалы металлов приведены в табл. 33.

Пайка осуществляется с использованием в качестве припоев преимущественно более легкоплавких сплавов. Следовательно, самой природой процесса заложено наличие контакта отличных по составу сплавов. При создании припоев руководствуются одним из основных

требований — обеспечением коррозионной стойкости соединений. Для этого в качестве основ припоев предпочтительно выбирают паяемые металлы. Особенно важно это соблюдать при разработке припоев для пайки металлов и сплавов с низким электродным потенциалом — алюминия и магния.

Одной из причин коррозии паяных соединений является наличие коррозионной среды, образуемой остатками флюса. Существует значительная группа флюсов, содержащих хлориды тяжелых металлов (типа 34А, 143 и т. п., используемых для пайки алюминиевых и магниевых сплавов). При использовании этих флюсов в процессе пайки происходит высаживание металла на поверхности паяемых металлов. Этот высадившийся металл создает очаги электрохимического разрушения.

Возможны две разновидности коррозионного разрушения паяных соединений без учета влияния остатков флюсов:

1. Потенциал паяемого металла более электроположительный, чем припоя, поэтому корродирует шов. Поскольку объем металла в шве незначителен, то может происходить довольно быстрое разрушение паяного соединения.

2. Потенциал паяемого металла более электроотрицателен в сравнении с металлом шва. В этом случае корродирует основной металл.

Первый тип взаимодействия припоя с основным металлом характерен для паяных соединений многих конструкционных материалов. Оценка коррозионной стойкости соединений при таком характере взаимоотношений припоя и основного металла производится при испытании паяных соединений в различных коррозионноактивных средах.

При разработке припоев обычно используют ускоренные методы испытаний — во влажной камере (при одновременном взаимодействии влаги и нагрева), с частичным или полным погружением паяных образцов в различные жидкие среды. Этот вид испытания может проводиться как в состоянии покоя, так и в движении, т. е. при перемещении жидкости или при попеременном погружении в жидкость и извлечении из нее образца в различных коррозионноактивных средах. Для этой цели используют 3%-ный раствор хлористого натрия в воде (ус-

ловное название «морская вода»); используют также различные активные среды, соответствующие конкретной активной среде, в которой эксплуатируется паяное изделие.

Для гарантии службы паяного соединения с выбранным припоем проводят длительные коррозионные испы-

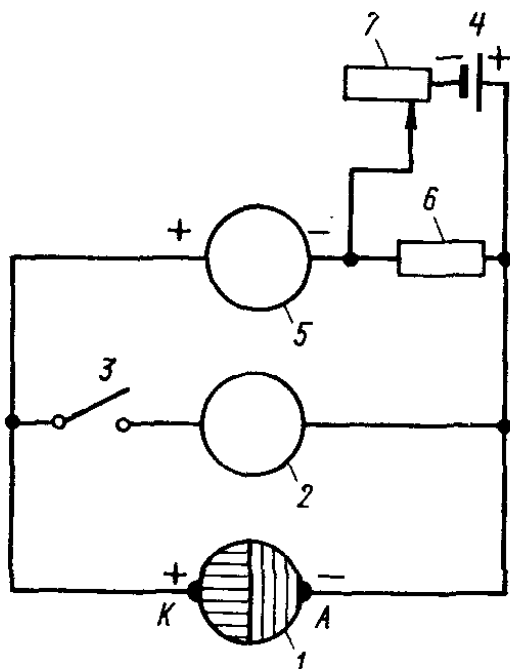


Рис. 134. Схема установки для ускоренных коррозионных испытаний электрохимическим методом:

1 — исследуемые образцы (А — анод, К — катод), 2 — нуль гальванометр; 3 — ключ; 4 — источник постоянного тока; 5 — микроамперметр постоянного тока; 6 — постоянное сопротивление; 7 — переменное сопротивление

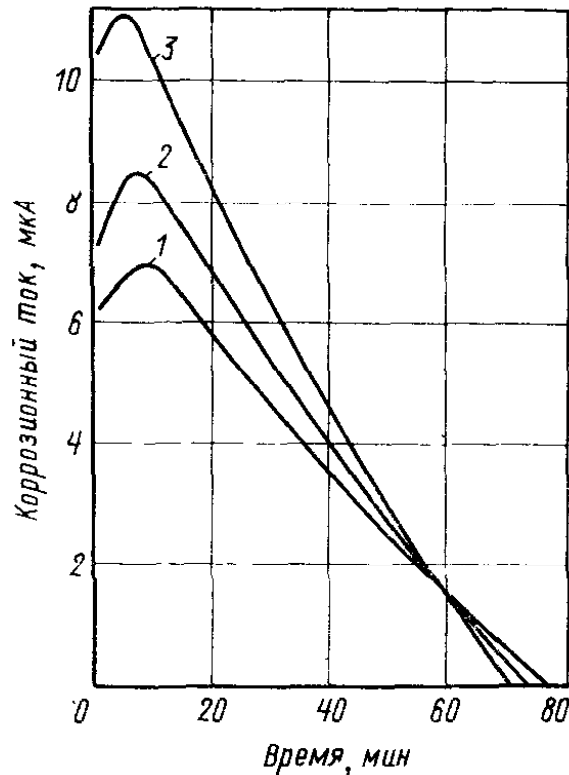


Рис. 135. Кривые, характеризующие величину коррозионных токов в контакте:

1 — цинк — припой ПОСК-51; 2 — сплав А (алюминий с 5% цинка) — припой ПОСК-51; 3 — сплав П-300 — припой ПОСК-51

тания. Критерием оценки коррозионной стойкости соединений является снижение прочности соединений в процессе испытаний. При этом наблюдается, по каким составляющим припоя или зонам происходит разрушение. Наиболее желательная структура соединения — однородная, подвергающаяся равномерному разрушению.

Ускорение процесса коррозии наблюдается в том случае, когда в шве корродируют тончайшие интерметаллические прослойки, выделившиеся по границе припоя с основным материалом.

Второй тип взаимодействия присущ главным образом паяным соединениям магниевых сплавов [31]. Проведенные ускоренные испытания паяных соединений маг-

ниевых сплавов в различных коррозионноактивных средах с использованием припоев на основе магния показали, что шов не подвергается разрушению. Эта картина наблюдается при испытании во всех применяемых средах, включая 3%-ный раствор хлористого натрия.

При этом типе взаимодействия между швом и основным металлом последний защищает шов от растворения. Значительная площадь анодного участка способствует тому, что целостность шва практически не нарушается. Коррозионную стойкость таких паяных соединений не представляется возможным оценить на основании проведения общих испытаний на коррозию паяных соединений [32].

Для количественной оценки коррозионной стойкости паяных соединений можно использовать электрохимический метод ускоренных коррозионных испытаний [33]. Схема установки приведена на рис. 134.

При этом методе определяют величины микротоков, возникающих в паре припой — основной металл. Кривые, характеризующие величины коррозионных токов в паре покрытие — припой, приведены на рис. 135.

Из полученных экспериментальных кривых путем измерения площади, заключенной между осями координат и кривой коррозионный ток — время, могут быть рассчитаны коррозионные потери анода за цикл увлажнения — высыхания, что позволяет дать сравнительную оценку скорости коррозии. Такая оценка имеет относительный характер, однако на основании данных можно ориентировочно рассчитать интенсивность коррозионного процесса за длительный период времени. Предпочтение оказывается припою, который в паре с основным металлом дает минимальный микроток.

Этот метод исследований успешно применяется и для оценки коррозионного процесса в тех случаях, когда шов является анодным участком.

Для обеспечения коррозионной стойкости паяных соединений прежде всего необходимо при пайке использовать такие припаячные материалы, которые создавали бы гальваническую пару с основным металлом при минимальной разнице потенциалов. Кроме того, необходимо создавать такие защитные покрытия, которые предотвратили бы возможность контактирования коррозионноактивных сред с паяным соединением. Это особенно важно

для материалов с низким электродным потенциалом (алюминия, магния и сплавов на их основе).

Для устранения различия в потенциалах контактирующих материалов часто используют технологические приемы. Так, например, для соединения ответственных изделий используют изотермическую выдержку изделий в процессе пайки. Помимо увеличения прочности соединений, это способствует выравниванию потенциалов контактирующих материалов в зоне паяного соединения. В ряде случаев, где нецелесообразно применять изотермические выдержки, например при пайке алюминиевых сплавов легкоплавкими припоями, на паяемый материал наносят барьерные покрытия, имеющие значительно меньшую разность потенциалов с материалом припоя.

К числу мероприятий, снижающих коррозионное разрушение паяных соединений, можно отнести замену флюсовой пайки пайкой в контролируемых средах.

В тех случаях, когда использование флюсов неизбежно, стремятся применить композиции, имеющие минимальную активность и продукты реакции которых при комнатной температуре мало химически активны (например, во флюсах на основе гидразина химически активный компонент — соляная кислота — при охлаждении переходит в связанное состояние).

Среди способов, уменьшающих активное воздействие остатков флюсов на паяемый металл, известно также использование ингибиторов коррозии [33].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К главе I

1. Г р ж и м а л ь с к и й Л. Л., П е т р у н и н И. Е. — «Сварочное производство», 1969, № 4, с. 11—13 с ил.
2. Рекомендации по выбору режима пайки в зависимости от температурного интервала активности флюсов. М., изд. ВНИИНМАШ, 1971. 14 с. с ил.
3. F a b i s h J. P. — «Welding Journal», 1964, v. 43, № 9, p. 400—407.
4. M o h l e r J. B. — «Metal Finish», 1973, v 71, № 4, p. 65—69.
5. Г у б и н А. И., К и т а е в А. М. Сварка и пайка тонкостенных трубопроводов. Изд. 2. М., «Машиностроение», 1972. 135 с. с ил.
6. H a r d i n g W. B. — «Solderability Festing Plating», 1965, v. 52, № 10, p. 971—982.
7. R u z a Z v a r a c s k y. — «Sbornik», 1956, v. 5, № 3, p. 319—414.

8. Петрунин А. И. — В кн.: Вопросы технологии машиностроения и радиотехники. М., МВиССО РСФСР, Мурманский филиал ВЗМИ, 1974, с. 28—35 с ил.
9. Попов А. А. К теории фазовых превращений, происходящих в металлических системах. Свердловск, Книжное издательство, 1957. 20 с.
10. Bredzs N., Schwartzbart H. — «Welding Journal», 1959, v. 38, № 8, p. 305—314.
11. Екатова А. С., Гржимальский Л. Л., Петрунин И. Е., Сидюхин Ю. Ф. — «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 1, с. 23—30 с ил.
12. Ильевский И. И. — «Сварочное производство», 1965, № 8, с. 39—40 с ил.
13. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. ГИТТЛ, 1949. 272 с. с ил.
14. Прокошин Д. Я. — В кн.: Химические и термические методы обработки стали, М., ОНТИ, 1938, с. 3—134 с ил.
15. Лахтин Ю. М. Физические основы процесса азотирования. М., Машгиз, 1948. 144 с. с ил.
16. Окнов М. Г. — «Металлург», 1935, т. 2, № 17, с. 17—31 с ил.
17. Корнилов И. И., Матвеева Н. М., Пряхина Л. И., Поляков Р. С. Металлохимические свойства элементов периодической системы. М., «Наука», 1966. 350 с. с ил.
18. Петрунин И. Е., Лоцманов С. Н., Николаев Г. А. Пайка металлов. М., «Металлургия», 1973. 279 с. с ил.
19. Петрунин И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М., «Высшая школа», 1972. 279 с. с ил.
20. Екатова А. С., Новосадов В. С., Петрунин И. Е., Парфенова Л. В. — В кн.: Новые материалы и технология пайки в машиностроении, ЦП НТО Машпром — Эстонское респ. правление НТО Машпром, 1971, с. 15—19 с ил.
21. Гржимальский Л. Л., Екатова А. С., Петрунин И. Е., Сидюхин Ю. Ф. — В кн.: Пайка материалов в машиностроении. Ч. I. Рига, изд. Лат. ИНТИ, 1968, с. 108—111 с ил.
22. Гостенина В. М., Дружинина И. П., Петкова Г. Н. — В кн.: Новые материалы и технология пайки в машиностроении, М., ЦП НТО Машпром — Эстонское республиканское правление НТО Машпром, с. 53—56 с ил.
23. Петрунин И. Е. — В кн.: Теоретические основы пайки металлов. М., МВиССО РСФСР, ВЗМИ, 1973, с. 9—17 с ил.
24. Маркова И. Ю., Алексеев А. С. — В кн.: Пайка в промышленности. Т. I. М., изд. МДНТП, 1970, с. 41—46 с ил.

К главе II

1. Рыкалин Н. Н., Шоршоров М. Х., Красулин Ю. Л. — «Изв. АН СССР. Неорганические материалы», 1965, т. 1, № 1, с. 29.
2. Красулин Ю. Л., Шоршоров М. Х. — «Физика и химия обработки материалов», 1967, № 1, с. 89—98 с ил.
3. Кротова Н. А., Морозова Д. П., Поляков А. М. и др. — «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 2, с. 207—215 с ил.
4. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967. 388 с. с ил.

5. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М., Гостехиздат, 1947. 552 с. с ил.
6. Райдил Э. К. Химия поверхностных явлений, М., ОНТИ, 1936. 421 с. с ил.
7. Кудинов В. В., Рыкалин Н. Н., Шоршоров М. Х. — «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 4, с. 11—13 с ил.
8. Гржимальский Л. Л., Петрунин И. Е. — «Сварочное производство», 1969, № 4, с. 11—13 с ил.
9. Постников В. С. — В кн.: Релаксационные явления в металлах и сплавах. М., Metallurgizdat, 1963, с. 15—26 с ил.
10. Покровский Г. И. Капиллярные силы в грунтах. Вып. 15. М., Госстройиздат, 1933. 20 с. с ил.
11. Никифоров Г. Д., Дьяченко В. В., Орлов Б. Д. и др. — «Сварочное производство», 1967, № 12, с. 4—7 с ил.
12. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1959. 391 с. с ил.
13. Щербаков Л. М. — В кн.: Поверхностные явления в металлургических процессах. М., Metallurgizdat, 1963, с. 59—70, с ил.
14. Щербаков Л. М., Байбаков В. С. — В кн.: Поверхностные явления в металлургических процессах. М., Metallurgizdat, 1963, с. 200—206 с ил.
15. Петрунин И. Е. Физико-химические процессы при пайке. М., «Высшая школа», 1972. 279 с. с ил.
16. Геџузин Я. Е., Овчаренко И. Н. — «Успехи физических наук», 1962, т. 76, № 2, с. 283—328 с ил.
17. Шеин Ю. Ф., Петрунин И. Е. — В кн.: Пайка материалов в машиностроении. Ч., 2. Рига, изд. Латинти, 1968, с. 78—88 с ил.
18. Картышов Н. Г., Шахватов В. И., Шеин Ю. Ф., Пикуннов В. М. — В кн.: Новые материалы и технология пайки в машиностроении. ЦП НТО Машпром — Эстонское респ. правление НТО Машпром, 1971, с. 151—155 с ил.
19. Funk E. R., Udip H. — «Welding Journal», 1952, v. 31, № 6, p. 310—316.
20. Milner D. R. — «Britisch Welding J.», 1958, v. 5, № 3, p. 90—105.
21. Миркин И. Л., Криштал М. А. Диффузия в металлических сплавах. М., изд. ЦП НТО Машпром, 1959. 57 с. с ил.
22. Блейкли Д. М. Поверхностная диффузия. Пер. с англ. М., Metallurgizdat, 1965, 60 с. с ил.
23. Герцркен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960. 564 с. с ил.
24. Екатова А. С., Сиходин Ю. Ф. — В кн.: Пайка в машиностроении. Изд. МДНТП, 1967, с. 72—82 с ил.
25. Bredzs N., Schwartzbart H. — «Welding J.», 1959, v. 38, № 8, p. 305s, 314s, ill.
26. Екатова А. С. — «Цветные металлы», 1966, № 1, с. 83—86. с ил.
27. Капитонов Г. Н., Вершок Б. А. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром, 1974, с. 76—83 с ил.
28. Долгов Ю. С., Сидохин Ю. Ф. Вопросы формирования паяного шва. М., «Машиностроение», 1973. 132 с. с ил.

29. Петрунин И. Е., Шенин Ю. Ф. — «Сварочное производство», 1971, № 5, с. 19—21 с ил.
30. Маркова И. Ю., Алексеев А. С. — В кн.: Пайка в промышленности», т. I, М., МДНТП, 1970, с. 41—46 с ил.
31. Тихомирова О. И., Пикуннов М. В. — В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 123—127 с ил.
32. Данилов Ю. П., Маркова И. Ю., Петрунин А. И. — В кн.: «Пайка в машиностроении». М., ЦП НТО Машпром, 1974, с. 251—252 с ил.
33. Никитин В. И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М., Атомиздат, 1967. 442 с. с ил.
34. Парфенов А. Н., Никифоров Г. Д., Долгов Ю. Е. — В кн.: Новые материалы и технология пайки в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром — Эстонское республиканское правление НТО Машпром, 1971, с. 28—34 с ил.
35. Уорд А., Тейлор Д. — «J. Inst. of Metals», 1956, v. 85, № 4, p. 145—152; 1957, v. 86, № 1, p. 36—43, ill.
36. Мияке М. — «Нихон Киндзоку Гаккайси», 1962, т. 26, № 6, с. 386—390 с ил.

К главе III

1. Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1967. 333 с. с ил.
2. Химия твердого состояния. Пер. с англ. Под ред. В. Гарнера. М., ИЛ, 1961. 543 с. с ил.
3. Теоретические основы пайки металлов. М., МВиССО РСФСР, ВЗМИ, 1973.
4. Петрунин И. Е., Петухов В. Р. Научные труды ВЗМИ МВ и ССО РСФСР, т. 2, М., 1973, с. 181—183. «Высшая школа», 1972. 279 с. с ил.
5. Криштал М. А., Стрелков В. И., Гончаренко И. А. — В кн.: Диффузия в металлах и сплавах. Тула, Книжное изд-во, 1968, с. 75—90 с ил.
6. Куфайкин А. Я., Штукин В. Т., Петрунин И. Е., Черницын А. И. — В кн.: Новые материалы и технология пайки в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром — Эстонское республиканское правление НТО Машпром, 1971, с. 161—167 с ил.
7. Маркова И. Ю., Петрунин И. Е. — В кн.: Новое в процессах горячей обработки металлов. М., «Машиностроение», 1971, с. 121—128 с ил.
8. Гржимальский Л. Л. Галлиевые припои. Л., Дом техники, 1974. 20 с. с ил.
9. Тихомирова О. И., Пикуннов М. В. — В кн.: Клеи и клеевые соединения. М., МДНТП, 1967, с. 123—127 с ил.
10. Пайка материалов в машиностроении. Ч. II. Рига, ЛатИНТИ, 1968.
11. Савицкая Л. К., Савицкий А. П. — В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Нальчик, Книжное изд-во, 1965, с. 454—461 с ил.
12. Берзина И. Г., Савицкая Л. К., Савинцев П. А. — В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев, Изд-во АН УССР, 1963, с. 288—293.
13. Смирнов А. А. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., «Наука», 1966, 488 с. с ил.

14. Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния. М., «Металлургия», 1969, 324 с. с ил.
15. Петрунин И. Е., Петухов В. Р. Научные труды МВиССО РСФСР, ВЗМИ, т. 1. М., 1973.
16. Лякин В. М., Ермолов В. А., Александров Ю. Г. — В кн.: Современные методы пайки в машиностроении. Л., ЛДНТП, 1967, с. 71—75.
17. Маркова И. Ю., Алексеев А. С. — Пайка в промышленности. Сб. I. МДНТП, 1970, с. 41—46 с ил.
18. Бугаков В. С., Глускин Д. Я. — ЖТФ, 1939, т. 9, вып. 14, с. 1293 с ил.
19. Поляков А. П., Петрунин И. Е. — «Труды 5-го Всесоюзного семинара по пайке». М., ЦП НТО Машпром, 1971, с. 267—268 с ил.
20. Маркова И. Ю., Ершов Л. К., Фридмар М. Л. — В кн.: Технология и оборудование высокотемпературной пайки. М., МДНТП, 1973, с. 78—80 с ил.
21. Петрунин И. Е., Ершук Л. К., Маркова И. Ю. и др. Авт. свид. № 353798. — «Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки», 1972, № 30, с. 30.
22. Рейнор Г. В. Металловедение магния и его сплавов. М., «Металлургия», 1964. 486 с. с ил.
23. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М., Физматгиз, 1962. 982 с. с ил.
24. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев, «Наукова думка», 1972. 196 с. с ил.
25. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. М., «Металлургия», 1966, 703 с. с ил.
26. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. — «Изв. АН СССР, ОТН, Metallургия и топливо», 1960, № 2, с. 53—56 с ил.
27. Ершов В. К. Металлокерамические вакуумноплотные конструкции. М., «Энергия», 1970. 160 с. с ил.
28. Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Павлова М. А. и др. — В кн.: Электронная техника. Серия I, «Электроника СВЧ», вып. 6. М-во электр. промышленности СССР. ЦНИИ Т—Э иссл. и науч. инф. 1969, с. 120—124 с ил.
29. Гладков А. С., Подвигина О. П., Чернов О. В. Пайка деталей электровакуумных приборов. М., «Энергия», 1967. 288 с. с ил.
30. Румянцев С. Г., Никифорова З. В. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром, 1974, с. 197—201 с ил.
31. Кузнецова И. Н. — «Труды ЛТИ им. Ленсовета». Вып. 51, Л., Госхимиздат, 1959, с. 109 с ил.
32. Мазель Е. З. и Пресс Ф. П. Планарная технология кремниевых приборов. М., «Энергия», 1974, 384 с. с ил.
33. Тихонов Ю. Н. Технология изготовления германиевых и кремниевых диодов и триодов. М., «Энергия», 1964. 240 с. с ил.
34. Петрунин И. Е., Лоцмаиов С. Н., Николоаев Г. А. Пайка металлов. М., «Металлургия», 1973. 279 с. с ил.

К главе IV

1. Лашко Н. Ф., Лашко С. В. Пайка металлов. М., «Машиностроение», 1967. 366 с. с ил.

2. Петрунин И. Е., Мороз П. К., Стрекалов Г. Н., Данилов Ю. Н. — В кн.: Новое в процессах горячей обработки металлов. М., «Машиностроение», 1971, с. 110—116 с ил.
3. Петрунин И. Е., Полякова В. М. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., МДНТП им. Дзержинского, 1967, с. 119—130.
4. Лоцманов С. Н., Мальцев М. В. Модифицирование алюминиевых припоев, Производственно-технический бюллетень № 7. М., МДНТП, 1959, с. 23—24 с ил.
5. Книжник Г. С., Теслин Г. П. — «Автоматическая сварка», 1967, № 1, с. 47—48 с ил.
6. Николаев Г. А., Киселев А. И. — «Сварочное производство», 1969, № 2, с. 3—4 с ил.
7. Гржимальский Л. Л., Екатова А. С., Петрунин И. Е., Сидохин Ю. Ф. — «Физика и химия обработки материалов», 1969, № 4, с. 139—144 с ил.
8. Гржимальский Л. Л., Екатова А. С., Петрунин И. Е., Сидохин Ю. Ф. — «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 1, с. 23—30 с ил.
9. Бакши О. С., Шрон Р. З. — «Автоматическая сварка», 1966, № 2, с. 20—24 с ил.
10. Долгов Ю. С., Сидохин Ю. Ф. Вопросы формирования паяного шва. М., «Машиностроение», 1973. 132 с. с ил.
11. Екатова А. С., Парфенова Л. В., Шнякин Н. С. — «Научные труды ВЗМИ МВ и ССО РСФСР», т. 1, М., 1974, с. 90—95.
12. Теслин Г. П., Рощина Л. В., Лоцманов С. Н. Пайка с применением вибрации. Л., ЛДНТП, 1967, 23 с. с ил.
13. Петрунин И. Е., Лоцманов С. Н., Николаев Г. А. Пайка металлов. М., «Металлургия», с. 1973, 279 с. с ил.
14. Стрекалов Г. Н. — В кн.: Пайка в промышленности. Ч. 2. М., МДНТП, 1970, с. 41—46 с ил.
15. Капитонов Г. Н., Гржимальский Л. Л. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром, 1974, с. 46—51.
16. Беседный В. А., Лоцманов С. Н. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., ЦП НТО Машпром, 1974; с. 227—233 с ил.
17. Медведев А. С. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1956, № 7, с. 16—24 с ил.
18. Екатова А. С., Сидохин Ю. Ф. — В кн.: Пайка в машиностроении. М., МДНТП, 1967, с. 72—82 с ил.
19. Ковалевский Р. Е., Чекарева А. А. Конструирование и технология вакуумноплотных паяных соединений. М., «Энергия», 1968. 208 с. с ил.
20. Петрунин И. Е. — «Физика и химия обработки материалов», 1970, № 6, с. 108—113 с ил.

К главе V

1. Панченко Е. П., Скаков Ю. А., Кример Б. И. и др. — «Лаборатория металлографии». Изд. 2. М., «Металлургия», 1965. 695 с. с ил.
2. Инструмент абразивный, порошки и пасты из синтетических алмазов. Киев, Гос. плановый комитет СМ УССР, 1966. 23 с. с ил.
3. Сирченко Н. Н., Белобородова Л. Б. — В кн.: Пайка в промышленности. Ч. 2. М., МДНТП, с. 89—95 с ил.

4. Смолмен Р., Ашби К. Современная металлография. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970. 207 с. с ил.
5. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. М., ИЛ, 1963. 351 с. с ил.
6. Книжник Г. С., Теслин Г. П. — «Автоматическая сварка», 1967, № 1, с. 47—48 с ил.
7. Шиняев А. Я., Бондарев В. В. — «Сварочное производство», 1963, № 10, с. 15—17 с ил.
8. Тейлор А. Рентгеновская металлография. М., «Металлургия», 1965. 663 с. с ил.
9. Горелик С. С., Расторгуев А. Н., Скаков Ю. А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М., Metallurgizdat, 1963. 256 с. с ил.
10. Мовчан Б. А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах. Киев, Укртехиздат, 1962. 340 с. с ил.
11. Биркс Л. С. Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда. Пер. с англ. Под ред. К. И. Норбутта. М., «Металлургия», 1966. 216 с. с ил.
12. Масленков С. Б. Применение микрорентгеноспектрального анализа. М., «Металлургия», 1968. 110 с. с ил.
13. Dupont R., Melford D. A. Second. Sympos. Elsevier Amsterdam, 1960. p. 358, ill.
14. Лозинский М. Г. Высокотемпературная металлография. М., Metallurgizdat, 1956. 312 с. с ил.
15. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. М., «Металлургия», 1970. 374 с. с ил.
16. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. Изд. 2. М., «Металлургия», 1969. 247 с. с ил.
17. Хрущов М. М., Беркович Е. С. Микротвердость, определяемая методом вдавливания. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1943. 60 с. с ил.
18. Хрущов М. М., Беркович Е. С. Приборы ПМТ-2 и ПМТ-3 для испытания на микротвердость. М., Изд-во АН СССР, 1950. 61 с. с ил.
19. Бокучава Г. В. — «Изв. вуз. Машиностроение», 1959, № 5, с. 184—188 с ил.
20. Маркова И. Ю., Ершов Л. К., Фридмар М. Л. — В кн.: Технология и оборудование высокотемпературной пайки. М., МДНТП, 1973, с. 78—80 с ил.
21. Глазов В. М., Крестовников А. Н. — «Заводская лаборатория», 1961, № 4, с. 416—419 с ил.
22. Вольфсон А. И., Крохв В. В. — «Обмен опытом в радиоэлектронной промышленности», 1964, № 8, с. 34—38 с ил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	4
Глава I. Общие положения	7
1. Пайка и паяемость	7
2. Основные системы паяемый металл-припой	12
3. Взаимодействие некоторых паяемых металлов с элементами таблицы Д. И. Менделеева	23
4. Паяемые конструкционные материалы и припой	28
5. Факторы, влияющие на процесс пайки и свойства соединений	40
Глава II. Основы теории пайки	46
1. Кинетика образования и классификация спаев	46
2. Смачивание и капиллярное течение	56
3. Диффузия в процессе пайки	74
4. Растворение основного металла в расплаве припоя	84
5. Кристаллизация при пайке	94
Глава III. Металловедение спаев	107
1. Металловедение бездиффузионного спая	107
2. Металловедение растворно-диффузионного спая	117
3. Металловедение контактно-реакционного спая	139
4. Металловедение диспергированного спая	163
5. Металловедение спаев металлов с неметаллами	171
Глава IV. Прочность паяных соединений	186
1. Влияние физико-химических факторов на прочность паяных соединений	186
2. Влияние конструктивных факторов на прочность пая- ных соединений	197
3. Влияние технологических и эксплуатационных фак- торов на прочность паяных соединений	202
4. Особенности напряженного состояния паяных соеди- нений	210
5. Методы испытания паяных соединений на прочность	218
Глава V. Методы исследования паяных соединений	223
1. Исследование состава и структуры паяных соединений	224
2. Исследование свойств паяных соединений в микро- объемах	243
Список литературы	256
	263

Иван Егорович ПЕТРУНИН
Ирина Юрьевна МАРКОВА
Авиэтта Сергеевна ЕКАТОВА

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ ПАЙКИ

Редактор издательства О. М. Хиврич
Художественный редактор Г. А. Жегин
Технический редактор Г. Н. Каляпина
Корректоры В. Б. Левин, Г. Д. Кудалина
Обложка художника К. И. Милаева

Сдано в набор 4/XII 1975 г. Подписано в печать 10/VI
1976 г. Т-11937. Формат бумаги 84×108^{1/32}.
Бумага типографская № 2. Усл. печ. л. 13,86.
Уч.-изд. л. 14,08. Тираж 8500 экз. Заказ 417.
Изд. № 2800. Цена 70 коп.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
600610, г. Владимир, ул. Победы, д. 18-б