



ВЛИЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОЕВ СИСТЕМЫ Ag–Cu–Zn–Ni–Mn

Чл.-кор. НАН Украины **В. Ф. ХОРУНОВ**, **С. В. МАКСИМОВА**, д-р техн. наук,
Б. В. СТЕФАНИВ, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследовано влияние палладия на структуру, интервалы плавления и технологические свойства сплавов системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn. Установлено, что легирование палладием позволяет повысить прочностные свойства паяных соединений и незначительно уменьшить угол смачивания.

Ключевые слова: пайка, алмазно-твердосплавный инструмент, бескадмиевые припои, структура, интервал плавления, контактный угол смачивания, индукционный нагрев, температура фазовых превращений, палладий, серебряный припой, прочность соединений

Для пайки различных материалов широко применяют припои на основе серебра, содержащие кадмий. Учитывая негативное влияние кадмия на здоровье человека, были проведены исследования для определения возможности разработки припоев без кадмия, которые имели бы такие же или подобные характеристики смачивания и температуры плавления [1–3].

Как показал анализ литературных данных, для пайки алмазно-твердосплавного инструмента хорошо зарекомендовали себя бескадмиевые припои системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn. Типичным их представителем является американский припой ВAg-22, химический состав которого следующий, мас. %: 48...50 Ag; 15...17 Cu; 21...25 Zn; 4...5 Ni; 7...8 Mn; $T_{\text{сол}} = 680$ °C; $T_{\text{ликв}} = 699$ °C; $T_{\text{пайки}} = 699...830$ °C.

Целью настоящей работы являлось изучение технологических свойств стандартного припоя при пайке твердосплавных пластин, определение прочностных характеристик паяных соединений и оценка возможности улучшения последних за счет дополнительного легирования.

Для выплавки опытных сплавов систем Ag–Cu–Zn–Ni–Mn и Ag–Cu–Zn–Ni–Mn–Pd в лабораторных условиях использовали индукционный нагрев с помощью высокочастотного генератора типа ВЧИ4-10У4 с двухвитковым индуктором. Припои выплавляли в алундовых тиглях, причем последний размещали в графитовом тигле, т. е. фактически осуществлялся радиационный нагрев. Сначала в тигель засыпали флюс ПВ-200, загружали шихту Ag–Cu–Ni–Mn(Pd), помещенную в никелевую фольгу, а затем снова засыпали флюс. Нагрев шихты проводили до полного ее расплав-

ления и наведения жидкой ванны. Изготовленный слиток помещали в новый тигель, засыпали флюс ПВ-209 и нагревали сплав до получения жидкой ванны. В процессе охлаждения ванны до температуры 400...500 °C вводили цинк. После этого несколько раз проводили кратковременный нагрев до полного расплавления и обеспечения однородности расплава за счет индукционного и механического перемешивания.

Температурный интервал плавления сплавов определяли путем дифференциального термического анализа на установке ВДТА-8М в тиглях, изготовленных из оксида циркония. Нагревы и охлаждения проводили в атмосфере гелия со скоростью 80 °C/мин. Масса исследуемого образца составляла $1,25 \pm 0,05$ г. Образцы нагревали дважды для достижения хорошего прилегания навески ко дну тигля и обеспечения получения надежных сведений о тепловых эффектах. Термические эффекты фиксировали по кривой второго нагрева, солидус и ликвидус сплава определяли по кривой нагрева (при охлаждении сплава существенное влияние оказывает переохлаждение перед началом кристаллизации). В то же время значения тепловых эффектов лучше отражены на кривой охлаждения сплавов.

Анализ полученных данных показывает, что легирование палладием существенно влияет на температуру фазовых превращений и интервал плавления (табл. 1, рис. 1, а). Так, в сплаве системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn фиксируется только одна фаза (рис. 1, б). Температура солидуса составляет 670, ликвидуса — 710 °C. В сплаве с 2 % палладия вторая фаза при нагреве имеет не ярко выраженный термический эффект, но при охлаждении он проявляется четко (рис. 1, в). Температура солидуса составляет 660, ликвидуса — 720 °C, т. е. несколько расширяется интервал кристаллизации. Сплав с 5 % палладия также двухфазен (рис. 1, г, табл. 2).



Таблица 1. Интервалы плавления промышленного припоя (1) и исследуемых сплавов (2–4)

Номер сплава	Состав сплава	$T_{\text{сол}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{ликв}}^{\circ}\text{C}$
1	40Ag–17Cu–17Zn–26Cd	590	610
2	49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn	670	710
3	49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn–2Pd	660	720
4	49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn–5Pd	670	740

Увеличение концентрации палладия приводит к повышению температуры солидуса и ликвидуса (рис. 2).

Металлографические исследования и микро-рентгеноспектральный анализ сплавов проводили на образцах после определения температурного интервала плавления, при этом все сплавы были охлаждены до комнатной температуры с одинаковой скоростью.

Сплав системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn имеет три четко выраженные фазы (рис. 3, а). Все они кристаллизуются в близких температурных интервалах, поэтому на термической кривой не отражаются. Характерно, что первичные дендриты на основе твердого раствора содержат примерно равное количество меди, никеля, цинка, около 15 % марганца, но мало серебра (табл. 2). В близком температурном интервале кристаллизуется твердый раствор на основе серебра (74,4 %). Никель в этой фазе отсутствует, содержание меди и марганца уменьшилось в несколько раз, а цинка — вдвое. Эти две фазы участвуют в процессе кристаллизации эвтектики, типичная структура которой наблюдается на отдельных участках (табл. 2, рис. 3, а).

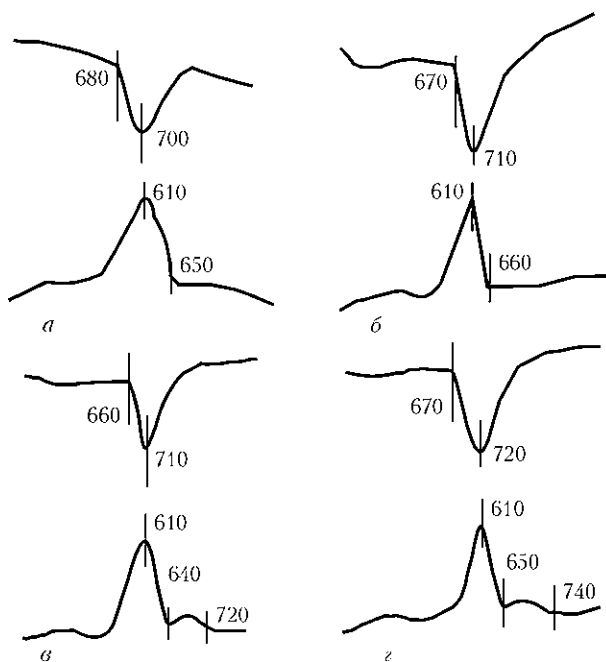


Рис. 1. Данные дифференциального термического анализа сплавов: а — Ag–Cu–Zn–Ni–Mn (аморфная фольга); б — Ag–Cu–Zn–Ni–Mn (литой); в — Ag–Cu–Zn–Ni–Mn–2Pd; г — Ag–Cu–Zn–Ni–Mn–5Pd

При легировании данной композиции палладием описанный механизм кристаллизации выражается более четко. Кристаллизация первичных дендритов (темные кристаллы на основе меди, рис. 3, б, табл. 2) не развивается, поскольку вокруг сразу кристаллизуется вторая фаза (на основе серебра). Вначале происходит отдельная кристаллизация составляющих эвтектику фаз, а затем осуществляется кристаллизация нормальной эвтектики, которая занимает большую часть шлифа. Этот механизм допускался в работе А. А. Бочвара [4],

Таблица 2. Химическая неоднородность сплавов системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn(Pd), мас. %

Исследуемый участок (фаза)	Ag	Cu	Zn	Ni	Mn
49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn					
Общий	49,885	16,894	21,024	6,592	5,607
Дендрит (темная)	4,591	28,938	27,285	24,802	14,987
Зерно (матрица светлая)	74,483	6,692	16,068	0,00	2,761
Эвтектика	58,706	15,784	21,284	1,088	3,139
49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn–2Pd					
Общий	64,541	11,082	16,919	1,044	3,430 +(2,995 Pd)
Дендрит (темная)	13,696; 11,471	43,421; 34,875	14,573; 25,190	10,905; 14,031	5,274+(12,123Pd)...7,258+(6,162 Pd)
Зерно (матрица светлая)	74,810	6,214	16,959	0,00	2,021+(0,00 Pd)
Эвтектика (полосчатая)	67,617; 52,748	9,727; 20,488	15,417; 21,156	1,291; 0,335	2,564...2,219+2,850...3,057 Pd
49Ag–16Cu–23Zn–4,5Ni–7,5Mn–5Pd					
Общий	63,603	11,371	16,723	1,932	3,239+(3,143 Pd)
Дендрит (темная)	8,122	22,072	27,821	13,127	9,753+(19,038 Pd)
Зерно (матрица светлая)	70,685	7,437	15,380	0,905	2,676+(2,919Pd)
Эвтектика (полосчатая)	60,781;59,666	13,038;12,086	17,836;14,758	1,105;2,363	2,153+(5,093Pd)...2,963+(8,166Pd)

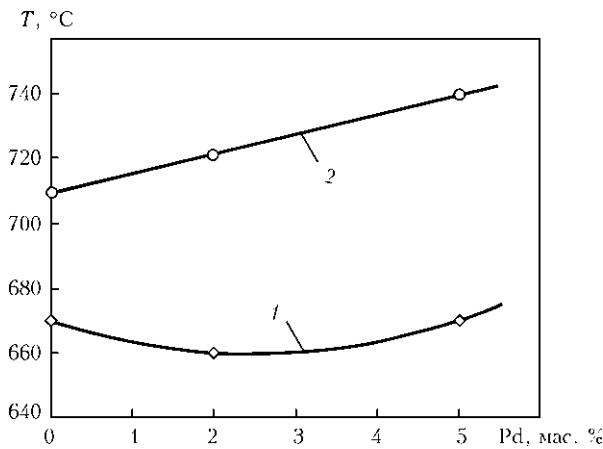


Рис. 2. Температура солидуса (1) и ликвидуса (2) сплавов в зависимости от содержания палладия

но он в большей степени характерен для органических веществ, а в металлических сплавах наблюдается редко [5]. Отметим, что в дендритах (темного оттенка) сосредоточены никель и палладий, в светлой фазе (на основе серебра) они отсутствуют (рис. 3).

При увеличении содержания палладия в сплаве количество первичных кристаллов увеличивается, хотя они и не получают большого развития, так как начинает кристаллизоваться фаза на основе серебра. Участки раздельной кристаллизации эвтектики занимают большую часть шлифа. И значительно реже наблюдаются участки нормальной эвтектики (рис. 3, в). Отметим, что в этом сплаве зерна на основе меди содержат небольшое количество никеля и палладия.

С использованием исследуемых припоев были проведены эксперименты по определению площади растекания по нержавеющей стали и твер-

Таблица 3. Площадь растекания и прочность паяных образцов на срез стали 12Х18Н10Т

Номер припоя	Система припоя	Площадь растекания, $S_{\text{сред}}, \text{мм}^2$	Среднее значение прочности $\tau_{\text{ср}}, \text{МПа}$
1	Ag-Cu-Zn-Cd	-	263,3 [6]
2	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn	704,7	342,3
3	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn-2Pd	573,0	321,3
4	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn-5Pd	971,0	359,1

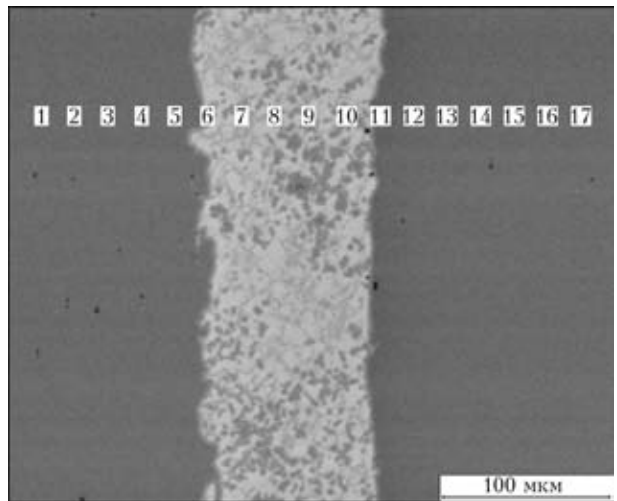


Рис. 4. Расположение точек рентгеноспектрального микроанализа паяного шва и основного металла

дославному материалу ВК8 и прочности паяных соединений при соединении этих материалов. Эксперименты проводили на нержавеющей стали по ГОСТ 23904-79 и ГОСТ 23047-75 соответственно. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Исследована структура и химическая неоднородность соединений нержавеющей стали, полученных с использованием припоя системы Ag-Cu-Zn-Ni-Mn. Структура паяного шва оказалась аналогична структуре чистого припоя: четко выявлены первичные дендриты твердого раствора, вокруг которых кристаллизуется вторая фаза и участки нормальной эвтектики, т. е. на границе соединения диффузионный обмен интенсивно не развивался. Это подтверждается как данными микрорентгеноспектрального анализа в отдельных точках (рис. 4, табл. 4), так и диаграммами распределения элементов в

поперечном сечении шва (рис. 5).

Из данных табл. 4 следует, что железо и хром — основные элементы паяемого металла в шве практически отсутствуют так же, как и отсутствует переходная зона. Массовая доля железа в основном металле у границы соединения составляет 60...70 %, а со стороны шва 0,3...0,75 %. Аналогичная си-

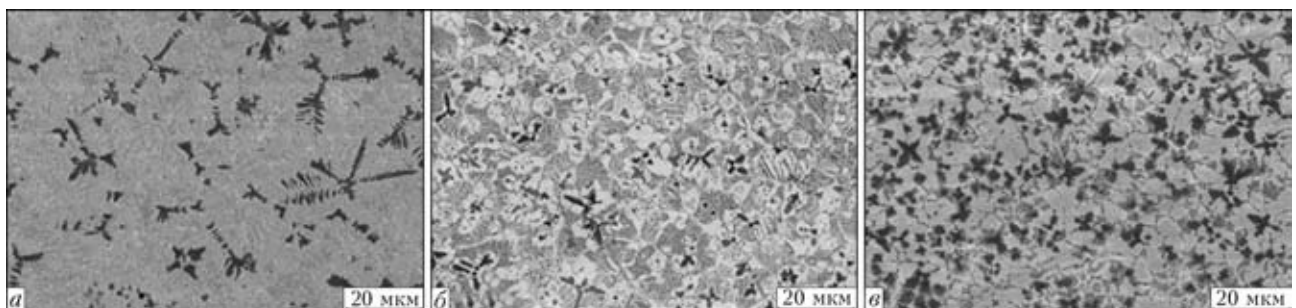


Рис. 3. Микроструктуры опытных сплавов: а — 49Ag-16Cu-23Zn-4,5Ni-7,5Mn; б — 49Ag-16Cu-23Zn-4,5Ni-7,5Mn-2Pd; в — 49Ag-16Cu-23Zn-4,5Ni-7,5Mn-5Pd

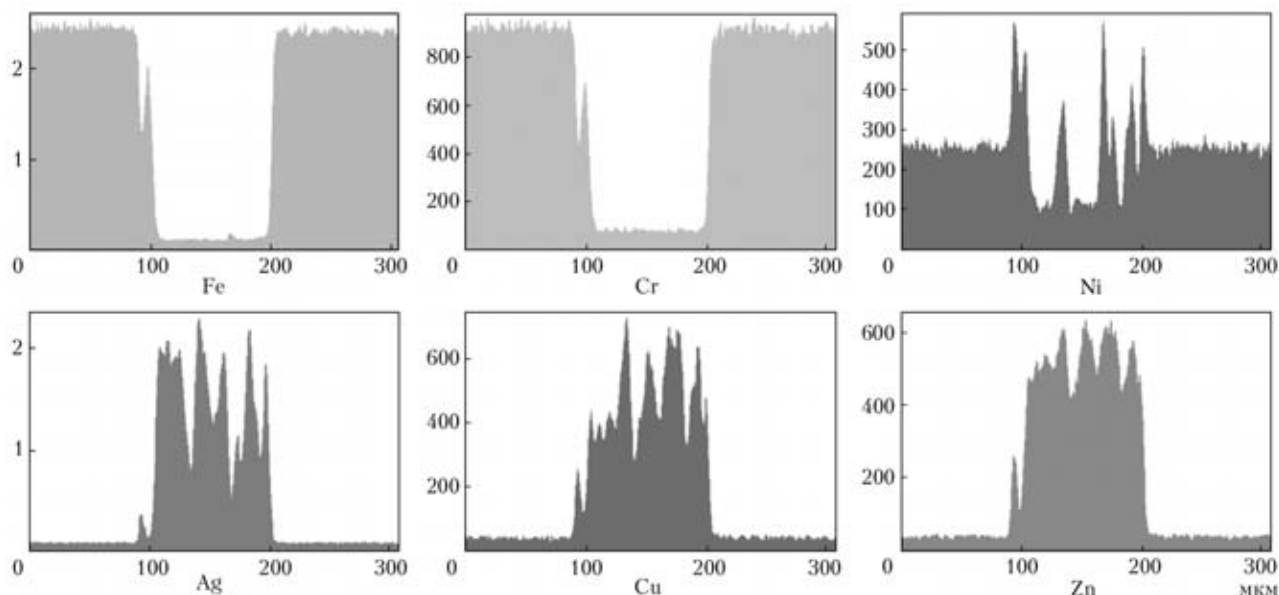


Рис. 5. Диаграммы качественного распределения элементов в металле паяного шва при использовании припоя системы Ag-Cu-Zn-Ni-Mn

туация с хромом: у границы сплавления со стороны основного металла его концентрация составляет 13,5...16,5 %, а со стороны припоя 0,18...0,4 %. Титан и кремний в шве вообще отсутствуют.

Элементы припоя присутствуют в шве и практически не обнаруживаются в основном металле (табл. 4). Так, массовая доля серебра у границы соединения со стороны шва находится в пределах 65,0...69,5 %, а со стороны основного металла в

пределах 0...0,97 %. Подобное характерно и для меди с цинком.

Для проведения экспериментов по растеканию в качестве подложки использовали пластины из твердосплавного материала ВК8 диаметром 13,5 мм и толщиной 4,5 мм и припой в виде кубиков размером 4×4×4 мм.

Образцы перед пайкой обезжировали ацетоном (спиртом), затем в центре образца устанавливали исследуемый припой и сверху по всему

Таблица 4. Содержание элементов (мас. %) в отдельных точках паяного соединения

Номер спектра	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag
1	0,6	0,43	17,08	1,80	70,51	9,58	0	0	0
2	0,5	0,38	17,06	1,89	70,62	9,54	0	0	0
3	0,57	0,77	17,6	1,84	69,54	9,68	0	0	0
4	0,7	0,30	16,7	1,33	69,9	11,08	0	0	0
5	0,66	0,52	17,04	2,02	69,45	9,62	0,70	0	0
6	0,26	0,35	13,57	3,40	59,74	17,34	2,51	2,84	0
7	0	0	0,40	0,71	0,30	3,12	13,34	17,13	64,99
8	0	0	0,24	0,67	0,65	2,13	11,33	15,52	69,46
9	0	0	0	0,37	0,23	0,74	8,90	13,40	76,37
10	0,11	0	0	0,95	0,76	4,25	11,59	15,34	67,00
11	0	0	0,18	0,79	0,75	3,24	11,65	13,79	69,60
12	0,36	0,44	16,56	2,21	70,02	9,43	0	0	0,97
13	0,26	0,71	16,95	2,09	70,91	9,06	0	0	0
14	0,5	0,41	16,99	1,44	70,71	9,95	0	0	0
15	0,6	0,59	17,33	1,71	68,70	9,81	0	0	1,26
16	0,53	0,27	17,18	1,92	70,44	9,67	0	0	0
17	0,34	0,50	17,7	1,62	69,45	9,34	0	0	1,06

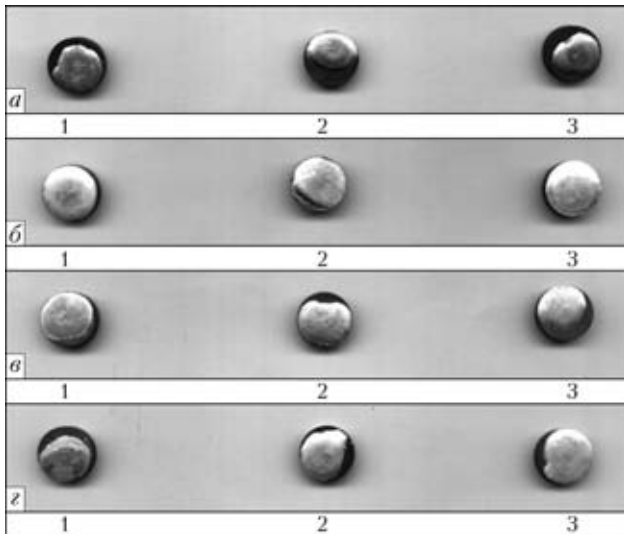


Рис. 6. Внешний вид образцов при исследовании на растекание по твердосплавному материалу ВК8 припоями № 1–4 (а–г)

периметру образца наносили флюс ПВ-209, температурный интервал активности которого находится в интервале 600...850 °С [7]. Нагрев образцов проводили с использованием высокочастотного генератора ВЧИ4-10У4 (с частотой 440 кГц) и мощностью 10 кВт. Для этих иссле-

дований применяли двухвитковый индуктор, внутрь которого устанавливали подставку из термостойкой керамики с каналом для подвода термпары, измеряющей температуру нагрева образца до полного растекания припоя. После расплавления припоя делали выдержку в течение трех секунд, после чего нагрев прекращали. Степень смачивания твердой подложки припоями определяли путем оценки площади растекания расплавленного припоя (по три образца на каждый припой) и контактного угла между подложкой и растекшейся каплей металла припоя (рис. 6). Контактный угол определяли на шлифах, вырезанных из образцов перпендикулярно плоскости смачивания (рис. 7). Данные получены с использованием программы Auto Cad.

Образцы для механических испытаний паяли на воздухе с применением высокочастотного нагрева. На твердосплавные пластины (ВК8+ВК8, ВК15+ВК15 и др.) предварительно наносили флюс в виде пасты, замешанной на воде. Затем между твердосплавными пластинами помещали навеску припоя и осуществляли нагрев до полного расплавления флюса, припоя и формирования соединения.

Прочность на срез определяли в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, используя специальное устройство (к разрывной машине Р-05). Как видно из приведенных данных в табл. 5, легирование опытного припоя палладием существенно повысило прочность соединений.

С применением припоев исследуемых систем изготовили партию долот для сверления скважин для добычи рассеянного метана, что в несколько раз увеличило длину проходки скважин [8].

Таблица 5. Результаты испытаний соединений ВК8, паяных припоями различных систем

Номер припоя	Система припоя	Площадь растекания $S_{2\text{сред}}^*$, мм ²	Контактный угол смачивания θ , град	Прочность на срез $\tau_{\text{ср}}$, МПа
1	Ag-Cu-Zn-Cd	95,3	17	245
2	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn	136,32	10	225
3	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn-2Pd	111,06	16	250
4	Ag-Cu-Zn-Ni-Mn-5Pd	112,01	13	315

* Определение площади растекания проводили с применением высокочастотного нагрева по нестандартной методике.

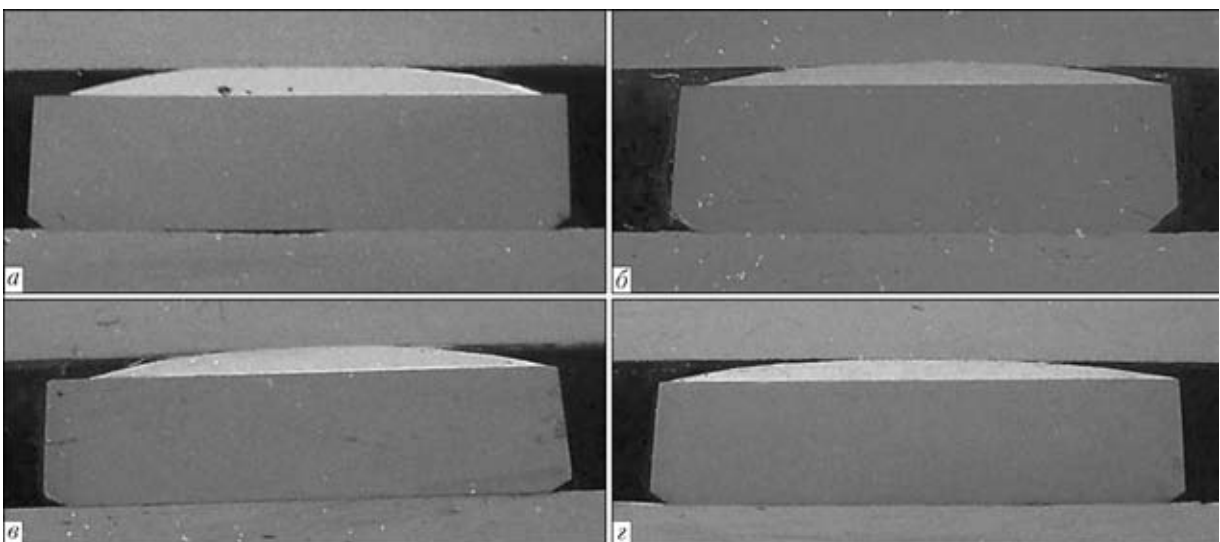


Рис. 7. Поперечное сечение образцов после испытания на растекание припоями соответственно 1–4 (см. табл. 5)



Таким образом, применение экологически чистых припоев систем Ag–Cu–Zn–Ni–Mn и Ag–Cu–Zn–Ni–Mn–Pd вместо припоев системы Ag–Cu–Zn–Cd для пайки породоразрушающего и металлорежущего инструмента позволяет не только устранить вредное воздействие кадмия на организм человека, но и получить более прочные паяные соединения.

1. Roberts P. M. Recent developments in cadmium-free silver brazing alloys // *Welding J.* — 1978. — № 10. — P. 23–30.
2. Timmins P. F. The development of Ag-based brazing alloys // *Ibid.* — 1994. — № 10. — P. 31–33.
3. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Стефанив Б. В. Влияние присадок олова на структуру и технологические

свойства припоев системы Ag–Cu–Zn // *Автомат. сварка.* — 2010. — № 7. — С. 19–24.

4. Бочвар А. А. *Металловедение.* — М.: Металлургиздат, 1956. — 495 с.
5. Таран Ю. Н., Мазур В. И. *Структура эвтектических сплавов.* — М.: Металлургия, 1978. — 312 с.
6. Петрунин И. Е., Лоцманов С. Н., Николаев Г. Ф. *Пайка металлов.* — М.: Металлургия, 1973. — 2-е изд. — 280 с.
7. Клочко Н. А. *Основы технологии пайки и термообработки твердосплавного инструмента.* — М.: Металлургия, 1981. — 200 с.
8. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Стефанив Б. В. Изготовление буровых долот для добычи рассеянного метана в шахтных выработках // *Автомат. сварка.* — 2010. — № 6. — С. 48–51.

Palladium influence on the structure, melting ranges and technological properties of Ag–Cu–Zn–Ni–Mn system alloys was studied. It is established that alloying with palladium allows improvement of strength properties of brazed joints and slightly lowering the wetting angle.

Поступила в редакцию 22.05.2012

НОВАЯ КНИГА

Проблемы современного материаловедения: Труды XVI сессии Научного совета по новым материалам Международной ассоциации академий наук (26 мая 2011 г., г. Киев). — Гомель: ИММС НАНБ, 2012. — 70 с.

В сборнике представлены доклады ведущих ученых-материаловедов стран СНГ, доложенных на сессии Научного совета МААН:

В. И. Лысак, С. В. Кузьмин. Новые пути и подходы к созданию композиционных металлических, металлокерамических и интерметаллических материалов

Е. Н. Каблов. Перспективные материалы для авиационной техники. Технологические платформы как основной механизм формирования инновационной экономики

Ю. Д. Третяков, Е. А. Гудилин. Инженерия функциональных и конструкционных материалов

Л. И. Леонтьев, Б. Р. Гельчинский. Новые перспективные материалы и технологии

Б. А. Мовчан. Электронно-лучевая технология твердо-жидкофазных медицинских субстанций с наноразмерной структурой

В. М. Бузник. Новые подходы и применения фторполимеров в конструкционном и функциональном материаловедении

В. М. Иевлев. Фотонная обработка в активации твердофазных процессов синтеза функциональных тонкопленочных материалов

О. Н. Григорьев. Ультравысокотемпературная керамика на основе боридов — получение, свойства и некоторые применения

В. Г. Гаврилюк. Водородная хрупкость металлов и перспективы разработки водородостойких сталей

С. В. Добаткин. Развитие нано- и субмикроструктурных металлических материалов, полученных деформационными методами

Ю. В. Савельев. Биологически активные полимеры и материалы на их основе

И. И. Булык, В. В. Панасюк. Водородные технологии формирования наноструктуры в ферромагнитных материалах системы самарий–кобальт

С. А. Клименко. Современные инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях механической обработки

С. Е. Кондратюк. Структурообразование, наследственность и свойства литой стали

