



УДК 621.791.3

ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ И МАРГАНЦА НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag–Cu–Zn–Sn И ПРОЧНОСТЬ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Ф. ХОРУНОВ, Б. В. СТЕФАНОВ, С. В. МАКСИМОВА

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ, 03680, г. Киев–150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Известно, что сплавы системы Ag–Cu–Zn–Sn являются хорошей базой для создания бескадмиевых припоев для пайки различных материалов. Однако, как следует из работ различных авторов, припой этой системы недостаточно активен при пайке твердосплавных материалов. В данной работе сделана попытка устранить эти недостатки. С использованием метода планирования эксперимента изучено влияние легирования никелем и марганцем в интервале 1...4 мас. % Ni и 2...6 мас. % Mn. Исследованы интервалы плавления сплавов, площади растекания и углы смачивания на различных подложках, прочностные свойства соединений при пайке нержавеющей сталей и твердых сплавов. Проведено исследование структуры опытных сплавов методами оптической, электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Показано, что легирование сплавов системы Ag–Cu–Zn–Sn марганцем и никелем позволило получить припои, которые обеспечивают хорошее смачивание твердосплавных материалов на уровне припоев системы Ag–Cu–Zn–Cd при соотношении присадок приблизительно (1,5...2,0) Mn:(1,0) Ni. При соотношении (1,0)Mn:(1,5...2,0)Ni технологические свойства припоя ухудшаются. Разработка экологически чистых припоев системы Ag–Cu–Zn–Sn–Ni–Mn для пайки породоразрушающего и металлорежущего инструмента позволяет отказаться от применения вредных для здоровья припоев системы Ag–Cu–Zn–Cd и существенно (на 20...50 %) повысить прочность паяных соединений. Библиогр. 5, табл. 4, рис. 7.

Ключевые слова: пайка, бескадмиевые припои, структура, интервал плавления, контактный угол смачивания, индукционный нагрев, температура фазовых превращений, никель, марганец, серебряный припой, прочность соединений

В работах [1, 2] были проведены экспериментальные исследования с целью создания нетоксичных припоев, не содержащих кадмий и обладающих теми же температурами плавления и механическими свойствами, что и припой системы Ag–Cu–Sn–Cd. Исследования включали анализ фазового состава, термический анализ, экструзию, механические испытания сплавов системы Ag–Cu–Zn–Sn. В работах авторов [3, 4] показано, что припой этой системы обеспечивают прочность паяных соединений, близкую к таковой при использовании кадмийсодержащих припоев. Однако при изучении смачивания этими припоями твердосплавных пластин оказалось, что эти характеристики недостаточны для получения качественных соединений. В работах [1, 2] отмечалось, что для успешного применения припоев системы Ag–Cu–Zn–Sn для пайки твердосплавного инструмента они должны быть дополнительно легированы марганцем и никелем.

Целью настоящей работы было изучение влияния легирования сплавов системы Ag–Cu–Zn–Sn никелем и марганцем на структуру, интервалы плавления, смачиваемость твердых сплавов и прочность паяных соединений. В качестве паяемых материалов использовали сплав ВК8 и нержавеющей сталь 12Х18Н10Т.

Для выплавки опытных сплавов систем Ag–Cu–Zn–Sn–Ni–Mn в лабораторных условиях использовали индукционный нагрев с помощью высокочастотного генератора типа ВЧИ4-10У4 (частота 440 кГц, мощность 10 кВт) с двухвитковым индуктором. В соответствии с выбранной матрицей планирования экспериментов было выплавлено пять сплавов по изложенной методике [3, 4]. Общие потери составили 0,01...0,5 %.

Температурный интервал плавления сплавов определяли с помощью дифференциального термического анализа на установке ВДТА-8М в тиглях, изготовленных из оксида циркония. Нагрев и охлаждение производили в атмосфере гелия со скоростью 80 °С/мин. Масса исследуемого образца составляла (1,25±0,05) г. Образцы нагревали дважды, чтобы достичь хорошего прилегания навески ко дну тигля и обеспечить надежные сведения о тепловых эффектах. Поэтому термические эффекты фиксировали по кривой второго нагрева.

Анализ полученных данных показывает, что присадки никеля и марганца существенно влияют на температуру фазовых превращений и величину интервала плавления. Так, в сплаве Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–1Ni фиксируются только две фазы (рис. 1). Температура солидуса составляет 630 °С, а ликвидуса — 694 °С. В сплаве Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–1Ni четко фиксируются два термических эф-

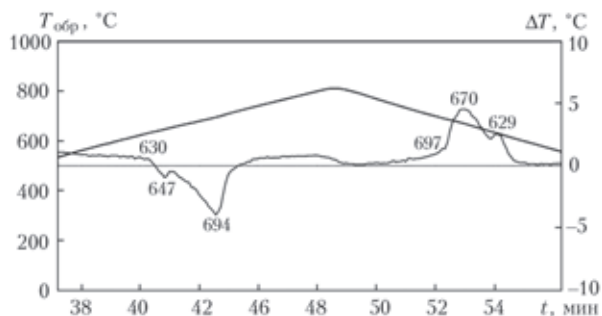


Рис. 1. Результаты дифференциального термического анализа сплава системы Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–1Ni

фекта — в интервале 671...693 °С и 640...671 °С. Температура солидуса составляет 640 °С, а ликвидуса — 693 °С. Сплав Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–4Ni также двухфазен, температура солидуса составляет 618 °С, а ликвидуса — 702 °С. В сплаве Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–4Ni вторая фаза при нагреве имеет слабый термический эффект, но при охлаждении проявляется четко (рис. 2). Температура солидуса составляет 640 °С, а ликвидуса — 720 °С. Сплав Ag–Cu–Zn–Sn–4Mn–2,5Ni также двухфазен, температура солидуса составляет 640 °С, а ликвидуса — 702 °С. Для проведения экспериментов по растеканию в качестве подложки использовали пластины из твердосплавного материала ВК8 диаметром 13,5 мм, толщиной 4,5 мм и припой в виде кубиков (4×4×4 мм).

Образцы перед пайкой обезжиривали ацетоном (спиртом), в центр образца устанавливали исследуемый припой и сверху по всему периметру образца наносили флюс ПВ209, температурный интервал активности которого равен 600...850 °С [5]. Нагрев образцов производили с помощью указанного выше высокочастотного генератора. Для исследований применялся одновитковый индуктор. Образцы располагали на керамической подставке с внутренним каналом для подвода термопары, измеряющей температуру нагрева образца. После расплавления припоя делали выдержку 3 с, после чего нагрев выключали. Степень смачивания твердой подложки припоями определяли путем оцен-

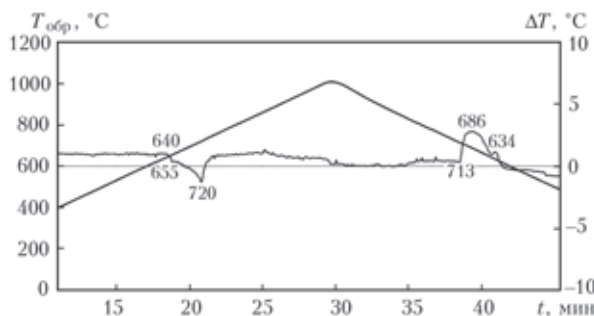


Рис. 2. Результаты дифференциального термического анализа сплава системы Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–4Ni

ки площади растекания расплавленного припоя (по три образца на каждый припой) и контактного угла, образующегося между подложкой и растекающейся каплей металла припоя.

Контактный угол определяли на шлифах, вырезанных из образцов перпендикулярно плоскости смачивания (рис. 3). С использованием программы Auto Card 2002 обчислювалась площадь растекания каждого припоя и контактный угол смачивания (табл. 1).

С использованием исследуемых припоев были проведены эксперименты по определению прочности паяных соединений образцов, изготовленных из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Образцы паяли с применением газопламенного нагрева и флюса ПВ209. Флюс предварительно наносился на место пайки в виде пасты, замешанной на воде, и высушивался до начала нагрева. После нагрева до температуры расплавления флюса в месте соединения помещали навеску припоя, и осуществляли нагрев до расплавления последнего и формирования паяного соединения. Образцы после пайки обрабатывали с целью устранения усиления и испытывали на разрыв на машине MTS-20.

Эксперименты на нержавеющей стали проводили согласно ГОСТ 23047–75. Как видно из приведенных данных (табл. 2), сплавы системы Ag–Cu–Zn–Sn, легированные никелем и марганцем, существенно повышают прочность паяных соединений на срез (с 300 до 400 МПа). Особенно возраста-

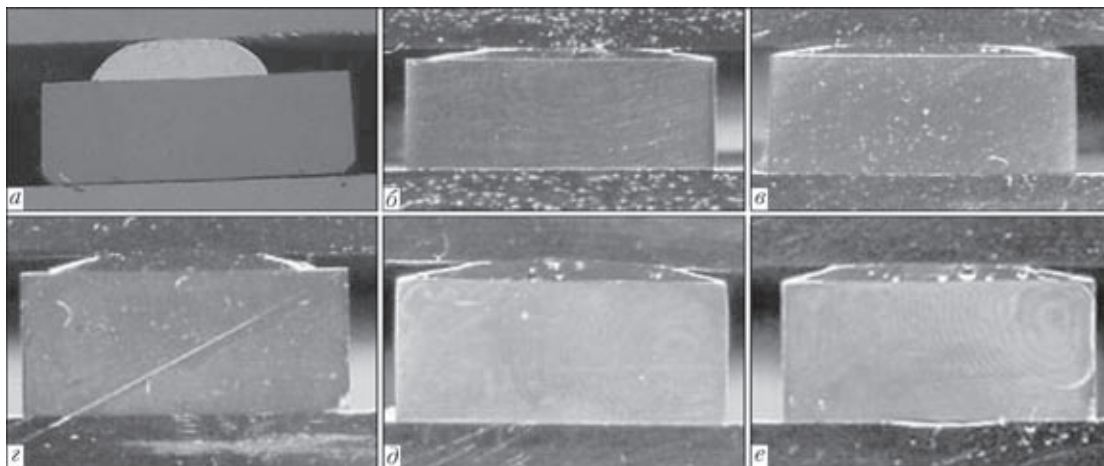


Рис. 3. Поперечное сечение образцов 1–6 (см. табл. 1) после испытания на растекание



Таблица 1. Температура плавления, контактный угол смачивания и площадь растекания по твердосплавным пластинам экспериментальных сплавов

Номер припоя	Система припоя	Контактный угол смачивания θ , град	Температура плавления, °C		Температура нагрева припоя, °C	Площадь растекания припоя* S_{cp} , мм ²
			$T_{сол}$	$T_{лик}$		
1	Ag-Cu-Zn-Sn (BAg-7)**	50	618	651	750	51
2	Ag-Cu-Zn-Sn-2Mn-1Ni	20	630	694	750	123
3	Ag-Cu-Zn-Sn-6Mn-1Ni	17	640	693	750	136
4	Ag-Cu-Zn-Sn-2Mn-4Ni	35	618	702	750	87
5	Ag-Cu-Zn-Sn-6Mn-4Ni	10	640	720	760	144
6	Ag-Cu-Zn-Sn-4Mn-2,5Ni	12	640	702	750	143

* – определение площади растекания проводили с применением высокочастотного нагрева по нестандартной методике.
 ** – интервал плавления припоя взят из стандарта США.

Таблица 2. Прочностные характеристики паяных нахлесточных соединений стали 12X18H10T

Номер припоя	Система припоя	b_{cp} , мм	B_{cp} , мм	S_{cp} , мм ²	P_{cp} , кг	τ_{cp} , МПа
1	Ag-Cu-Zn-Sn (BAg-7)	2,35	20,10	47,23	1300	275,2
2	Ag-Cu-Zn-Sn-2Mn-1Ni	2,00	20,06	40,12	1640	408,7
3	Ag-Cu-Zn-Sn-6Mn-1Ni	2,00	20,06	40,12	1400	348,9
4	Ag-Cu-Zn-Sn-2Mn-4Ni	3,00	20,06	60,18	1860	309,3
5	Ag-Cu-Zn-Sn-6Mn-4Ni	2,00	20,03	40,06	1820	454,3
6	Ag-Cu-Zn-Sn-4Mn-2,5Ni	2,00	20,06	40,12	1658	413,2

ет прочность на срез у соединения, полученного с использованием припоя № 5 (более 450 МПа).

В качестве припоев для определения прочности на срез твердосплавных пластин был выбран припой системы Ag-Cu-Zn-Sn-6Mn-4Ni, имеющий наилучшие показатели как по растеканию, так и прочностным характеристикам соединений нержавеющей стали. При определении прочности паяных соединений на срез использовали твердосплавные пластины типа ВК8 диаметром 13,5 мм и высотой 6 и 3,5 мм. Значения прочности на срез, полученные с помощью специального устройства к разрывной машине Р-05 (ИСМ НАНУ), лежат в пределах 489...524 МПа.

Как отмечалось выше, исследования проводили с использованием метода планирования эксперимента. Был осуществлен двухфакторный эксперимент и получены данные двух отзывов. Результаты обработки экспериментальных данных получены с

помощью программы «Statistica-6.0». Уравнения регрессии зависимости площади растекания и прочности соединений от содержания марганца и никеля имеют соответственно такой вид:

$$S_p = 54,1014 + 24,5059Mn + 25,061Ni - 2,7492(Mn \times Mn) + 2,8052(Mn \times Ni) - 8,0526(Ni \times Ni);$$

$$\tau_{cp} = 432,7222 - 12,3333Mn - 15,3333Ni - 2,4375(Mn \times Mn) + 17,0833(Mn \times Ni) - 10,2222(Ni \times Ni).$$

В графическом виде эти зависимости представлены на рис. 4 и 5.

Анализ полученных результатов позволяет констатировать, что лучшие значения прочности и величины площади растекания достигаются при соотношении марганца и никеля приблизительно 1,5:1 (см. табл. 1, 2). Металлографические исследования проводили на образцах после определения температурного интервала плавления, то есть все сплавы были охлаждены до комнатной температуры с одинаковой скоростью.

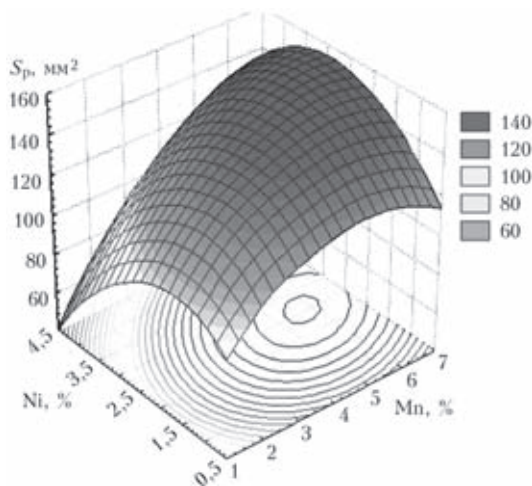


Рис. 4. Зависимость площади растекания припоя от содержания марганца и никеля

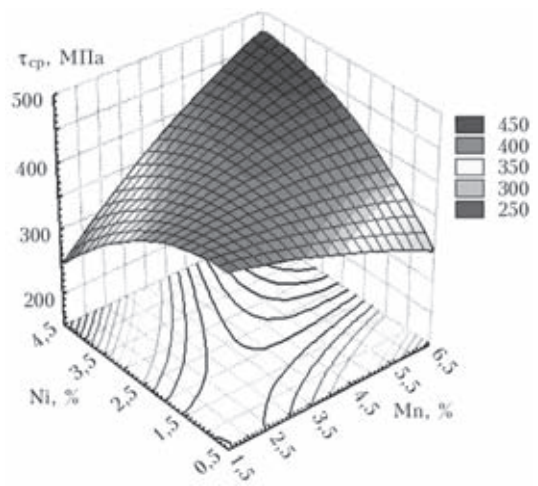


Рис. 5. Зависимость прочности припоя от содержания марганца и никеля

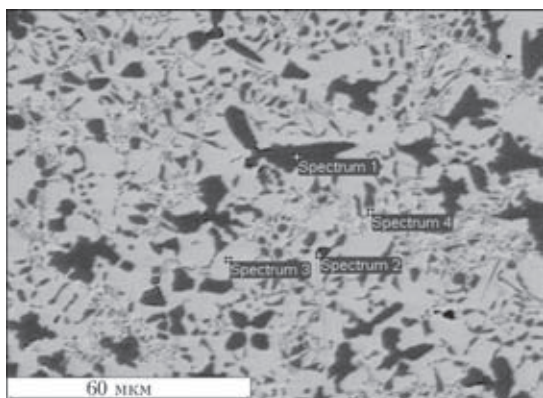


Рис. 6. Микроструктура ($\times 400$) сплава системы Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–1Ni

Таблица 3. Элементный состав структурных составляющих сплава Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–1Ni, мас. %

Номер спектра	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn
1	0,35	0,42	5,76	61,35	23,66	8,09	0,37
2	0,19	-	3,16	44,52	19,64	32,18	0,31
3	0,16	-	-	9,41	12,88	76,69	0,87
4	0,28	-	-	14,44	17,16	61,42	6,7

Таблица 4. Элементный состав структурных составляющих сплава Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–4Ni, мас. %

Номер спектра	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Sn
1	8,7	2,25	26,08	37,32	21,42	2,74	1,48
2	1,48	-	-	8,64	11,67	78,22	-
3	1,76	-	0,36	15,97	13,52	65,5	2,89

Структуру и химическую неоднородность сплавов системы Ag–Cu–Zn–Sn–Ni–Mn с разным легированием марганцем и никелем изучали с помощью оптического микроскопа МИМ-8М и сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU. Результаты исследований сплавов с соотношением (1,5)Mn:(1,0)Ni показали, что в целом их можно отнести к эвтектическим структурам с большим или меньшим количеством первичной фазы (рис. 6, 7).

Так, сплав системы Ag–Cu–Zn–Sn–2Mn–1Ni относится к эвтектической структуре с небольшим содержанием первичных дендритов на основе меди. Этот сплав имеет две четко выраженные фазы с разными температурами плавления, что подтверждается результатами ВДТА. В качестве первичной фазы, скорее всего, выступает твердый раствор на основе меди, содержащий небольшое количество серебра и олова (рис. 6). Вокруг первичных темных дендритов кристаллизуется светлая фаза на основе серебра с меньшим содержанием

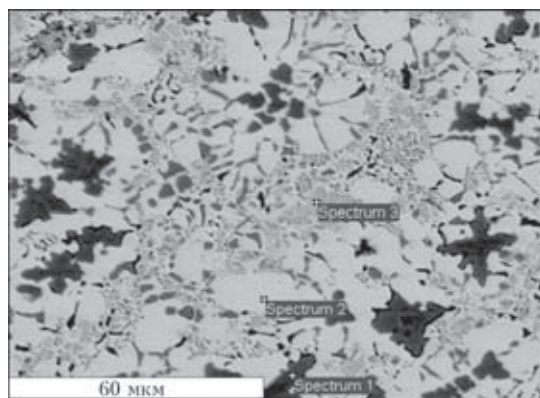


Рис. 7. Микроструктура ($\times 400$) сплава системы Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–4Ni

ем меди, цинка и олова от 0,87 до 6,7 % (табл. 3). Сплав системы Ag–Cu–Zn–Sn–6Mn–4Ni имеет такие же структурные составляющие (рис. 7, табл. 4).

Сравнение данных микрорентгеноспектрального анализа обоих сплавов показывает, что во втором сплаве заметно увеличение содержания никеля, меди и олова в твердом растворе (табл. 3, 4) на основе меди и значительно уменьшение содержания олова в эвтектике. Последнее может объяснить увеличение прочности паяных соединений.

Выводы

1. Легирование сплавов системы Ag–Cu–Zn–Sn марганцем и никелем позволило получить припои, которые обеспечивают хорошее смачивание твердосплавных материалов, нержавеющей стали и более высокие прочностные свойства паяных соединений (до 450 МПа) нержавеющей сталей и твердых сплавов (до 500 МПа).

2. Применение припоев рассматриваемой системы не требует изменения способов нагрева, состава флюсов, применения каких-либо специальных приемов и легко могут быть освоены в производственных условиях.

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. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Стефанив Б. В. Влияние палладия на структуру и технологические свойства припоев системы Ag–Cu–Zn–Ni–Mn // *Там же.* – 2012. – №9. – С. 23–28.
5. Клочко Н. А. Основы технологии пайки и термообработки твердосплавного инструмента. – М.: Металлургия, 1981. – 199 с.

Поступила в редакцию 04.02.2014