

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 621.791

РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ПРИПОЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ

канд. техн. наук, доц. **О.В. ШУМОВ**
(Полоцкий государственный университет)

Рассмотрены некоторые аспекты разработки многокомпонентного припоя на основе меди. На основе анализа существующих методов улучшения свойств паяных соединений, в частности, повышения их прочности, был предложен концептуальный подход к созданию эффективных плавочных материалов. Подход базируется на следующих принципах. Для достижения высокой прочности паяных соединений припоя получается путем насыщения меди легирующими элементами, которые обеспечивают высокую жидкотекучесть плавочного материала при температуре пайки и способствуют заживлению газовых и диффузионных пор, а также обеспечивают повышение энергии связи и ухудшение условий испарения легирующих элементов из поверхностных слоев при пайке. Для реализации данного подхода использована технология синтеза насыщающих слоев на поверхности медной основы за счет осаждения гальванических покрытий с легкоплавкими включениями и последующей термической обработкой. Приводятся результаты испытаний на прочность соединений, паяных припоями системы медь – фосфор, медь – цинк, медь – цинк – никель – фосфор.

Введение. Пайка металлов является высокопроизводительным технологическим процессом соединения деталей и в настоящее время широко используется в ключевых отраслях промышленности, в частности, в машиностроении, радиоэлектронике и др. [1]. Существенным преимуществом пайки является возможность соединения разнородных материалов, что благодаря расширению области применения сложнолегированных сплавов, а также композиционных материалов при изготовлении машин делает пайку перспективным методом получения неразъемных соединений деталей [2].

В настоящее время для пайки деталей из меди и ее сплавов часто используются медно-цинковые припои, которые отличаются высокими прочностью и коррозионной стойкостью, невысокой стоимостью. Вместе с тем использование медно-цинковых сплавов в качестве припоя при изготовлении конструкций ограничено из-за возникновения в паяных швах различных дефектов (например, пористости), вызывающих ухудшение физико-механических и эксплуатационных свойств паяных соединений [3, 4]. Предупреждение образования дефектов таких соединений позволяет повысить качество изделий и эффективность процессов пайки в целом.

Постановка задачи исследований. Анализ физико-механических свойств соединений деталей, полученных пайкой припоями на основе меди, показал, что высокими физико-механическими свойствами обладают соединения, выполненные медно-цинковыми припоями, дополнительно легированными элементами, образующими с медью и цинком эвтектические сплавы, в частности кремнием, фосфором, бором и т.д. [5, 6]. Вместе с тем влияние многокомпонентного легирования на прочность припоев на основе меди изучено мало, а исследование данных процессов позволит устранить многие недостатки данных припоев и повысить качество паяных соединений, в том числе их физико-механические свойства.

Цель данной работы – разработка припоя на основе меди, обеспечивающего улучшение качества паяных соединений по сравнению с медно-цинковыми.

Методика исследований. Исследования микроструктуры паяных соединений производились методами микроструктурного и микродюрметрического анализа. Припои на основе меди получали осаждением гальванических покрытий на медную основу с последующим отжигом. Покрытия системы никель – цинк – фосфор наносились на медную основу электрохимическим осаждением из электролита-суспензии при температуре 20 °С и плотности тока 5 А/дм². Необходимое значение температуры электролита поддерживалось с помощью термостата ВТ-200. Термическая обработка медной основы с покрытиями производилась в электрической печи.

Перед пайкой заготовки образцов очищались от загрязнений, окислов, остатков масла, обезжиривались. Пайка образцов проводилась в электрической печи в контейнере из коррозионно-стойкой стали с защитной атмосферой. Величина зазора между соединяемыми деталями обеспечивалась при помощи прокладок из того же материала. После пайки прокладки удалялись токарной обработкой – обтачиванием – до требуемого диаметра. После обтачивания поверхность образцов шлифовалась электрохимической обработкой до шероховатости Ra 1,6 мкм.

Прочность паяных соединений определялась на разрывной машине установки АЛАТОО в соответствии с ГОСТ 28830-90. Использовались телескопические образцы диаметром 5 мм из латуни Л62. Измерения проводились с погрешностью не более 0,1 мм. Количество дефектов и характер их распределения оценивались макро- и микроанализом. Травление микрошлифов производилось соляно-кислым раствором хлорного железа (III) [7].

Результаты и их обсуждение. На качество процесса пайки в значительной степени влияют недостатки паяных соединений, к которым относятся: непропаи и неспаи, газовая и диффузионная пористость, хрупкие прослойки в переходной зоне, трещины в металле соединяемых деталей и шве, пониженная пластичность и т.п.

Использование медно-цинковых припоев для изготовления паяных соединений имеет ряд технологических особенностей, связанных с возникновением значительной пористости и непропаев в паяных швах, что приводит к существенному снижению прочности и коррозионной стойкости соединений. Основными причинами возникновения указанных дефектов в паяных швах при пайке медно-цинковыми припоями является плохая смачиваемость соединяемых деталей припоем и испарение цинка из поверхности паяного шва при высоких температурах.

Смачиваемость поверхности деталей припоем возможно повысить при улучшении условий возникновения жидкой фазы в процессе пайки. Возникновение жидкой фазы при пайке облегчается в случае, если компоненты припоя и соединяемых деталей образуют легкоплавкие эвтектические или перитектические сплавы. Уменьшить потери металла с низкой теплотой испарения, каковым является цинк, из его сплавов при нагреве возможно за счет создания защитного слоя оксидов на поверхности детали, играющего роль барьера для атомов. При этом наиболее эффективная защита обеспечивается в случае образования тугоплавких, плотных, сплошных оксидных пленок, прочно сцепленных с основным металлом. Подобные пленки образуются оксидами алюминия, кремния, хрома, никеля. Также испарение атомов цинка уменьшается при легировании сплавов элементами, повышающими энергию связи атомов. Такими элементами могут быть кремний, марганец, никель, железо и т.п.

Исходя из указанных соображений был предложен концептуальный подход к созданию эффективного припоя для пайки деталей из медных сплавов. Подход основывается на следующих положениях. Для повышения физико-механических и технологических свойств паяных соединений медная основа подвергается диффузионному насыщению. После насыщения медная основа должна содержать легирующие элементы, которые обеспечивают высокую жидкотекучесть плавочного материала, способствуют залечиванию пор, образующихся в результате испарения из поверхностных слоев легирующих элементов. Кроме того, легирование должно осуществляться несколькими легирующими элементами, т.е. быть многокомпонентным, что способствует увеличению энергии связи атомов и ухудшает условия для их испарения из поверхностных слоев при температурах нагрева под пайку. Анализ диаграмм состояния сплавов на основе меди позволил сделать вывод, что указанным требованиям в наилучшей степени отвечают сплавы меди, легированные фосфором, никелем, цинком [8, 9].

Для проверки данных предположений были исследованы легкоплавкие сплавы систем: медь – фосфор, медь – цинк, медь – цинк – никель – фосфор. Для получения данных сплавов была использована технология синтеза многокомпонентных сплавов, заключающаяся в гальваническом осаждении на поверхность металлической основы-матрицы насыщающих слоев с мелкодисперсными легкоплавкими включениями и последующей термической обработке [10, 11].

Сплав системы медь – фосфор был получен диффузионным насыщением фосфором медной фольги. В качестве сплава системы медь – цинк использовалась медная фольга, легированная цинком. Сплав системы медь – цинк – никель – фосфор был получен осаждением гальванического покрытия системы цинк – никель – фосфор с последующим отжигом. Данные материалы были использованы в качестве припоя для соединения цилиндрических образцов из латуни.

В работе изучались физико-механические свойства паяных соединений, полученных при помощи печной пайки без флюса. При этом исследовались зависимость прочности паяных соединений от состава используемых припоев, температуры пайки и времени выдержки при температуре пайки. Так как при нагреве латунных деталей происходит интенсивное испарение цинка, то пайка производилась не в вакууме, а в восстановительной атмосфере.

После пайки образцы подготавливали для испытаний на растяжение механической и электрохимической обработкой без правки и рихтовки. Испытания проводились в приспособлениях на разрывной машине с регулируемой скоростью перемещения.

В ходе исследований было установлено, что изменение режимов пайки оказывает влияние на микроструктуру паяного соединения припоем системы медь – цинк. С увеличением выдержки с 30 до 60 минут при температуре 650 °С увеличивается толщина зоны α -фазы, а толщина двухфазной зоны $\alpha + \beta$ уменьшается. Это связано с изменением содержания цинка вследствие его испарения. При испарении цинка из паяного соединения его содержание в поверхностном слое уменьшается и происходит обогащение

поверхностного слоя медью. Также при увеличении выдержки паяного соединения при температуре пайки наблюдается уменьшение количества пор при одновременном увеличении их размеров (рис. 1). С увеличением выдержки с 30 до 60 минут при температуре 750 °С прослойки β -фазы не наблюдается. Это связано с неустойчивостью β -фазы вблизи температуры плавления, а также контактным твердым плавлением меди в цинке.

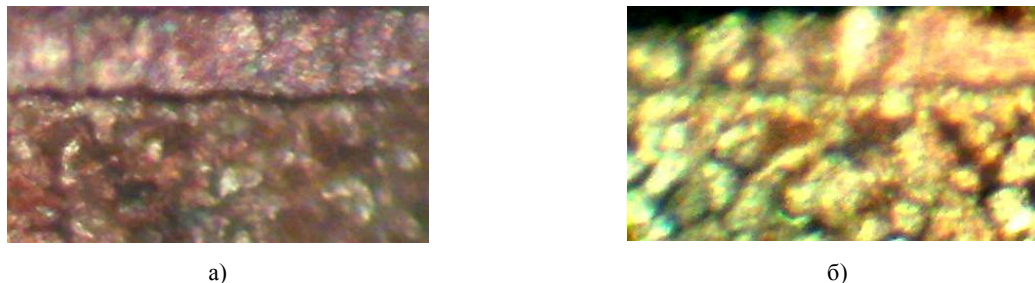


Рис. 1. Микроструктура соединений, паянных припоем, $\times 200$:
а) медь – цинк – никель – фосфор; б) медь – цинк

При пайке образцов припоем системы медь – цинк – никель – фосфор образуется меньшее количество пор с меньшей суммарной площадью (11 штук и 1,6 мм²) по сравнению с пайкой припоем медь – цинк (17 штук и 2,7 мм²). Данное снижение, очевидно, обусловлено протеканием двух процессов:

- во-первых, уменьшением температуры плавления припоя за счет легирования никелем и фосфором и повышением жидкотекучести припоя, увеличивающим способность припоя залечивать поры, образующиеся при испарении цинка;

- во-вторых, это является следствием образования более плотной пленки оксидов на поверхности припоя, обеспечивающей лучшую защиту поверхностных слоев паяного соединения от испарения атомов цинка.

Были проведены исследования микротвердости полученных паяных соединений до и после выдержки при повышенных температурах. Результаты исследований показали, что легирование припоя медь – цинк никелем и фосфором обеспечивает увеличение его микротвердости после выдержки при повышенной температуре в среднем на 14 %. Это увеличение также можно объяснить, в частности, уменьшением испарения цинка с поверхности паяного соединения при нагреве.

Результаты испытаний на прочность соединений, паянных припоями различного состава, приведены на рисунке 2.

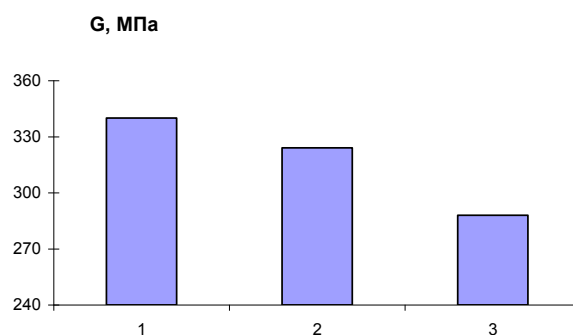


Рис. 2. Значения прочности (G) соединений, паянных припоем:
1 – медь – цинк – никель – фосфор; 2 – медь – цинк; 3 – медь – фосфор

Данные механических испытаний свидетельствуют:

- наиболее высокую прочность (340 МПа) имеют образцы, соединенные пайкой припоем системы медь – цинк – никель – фосфор;

- несколько уступают по этому показателю (324 МПа) образцы, соединенные пайкой припоем системы медь – цинк;

- наихудшие результаты (288 МПа) показали образцы после пайки припоем системы медь – фосфор.

Одной из причин меньшей прочности припоя системы медь – фосфор, очевидно, является меньшая смачиваемость поверхности деталей припоем данного типа из-за более высокой температуры плавления. Это подтверждается результатами анализа микроструктуры соединений, паянных данным припоем, и сравнительной оценкой количества дефектов. По количеству пор и их суммарной площади

(19 штук и 3,2 мм²) припой системы медь – фосфор уступает остальным припоям. Кроме того, этот припой имеет меньшую пластичность (3,1 %) по сравнению с двумя другими системами: медь – цинк – никель – фосфор и медь – цинк (5,6 и 6,3 % соответственно).

Заключение

1) предложен концептуальный подход к получению эффективного припоя на основе меди. Подход основывается на следующих принципах:

- припой получается осаждением на медную основу гальванических покрытий с легкоплавкими включениями легирующих элементов и последующей термической обработкой;

- для достижения высоких свойств паяных соединений легирующие элементы должны образовывать эвтектические или перитектические сплавы с медной основой, а также способствовать образованию барьерного слоя оксидов на поверхности паяных соединений;

2) при помощи технологии осаждения насыщающих слоев на поверхности медной основы и последующей термической обработке были получены припои систем: медь – фосфор, медь – цинк, медь – цинк – никель – фосфор.

Установлено, что максимальную прочность паяных соединений при печной пайке обеспечивает использование припоя системы медь – цинк – никель – фосфор. В припоях данной системы обнаружено уменьшение количества дефектов, образующихся в процессе пайки, в частности, снижение количества пор и их суммарной площади по сравнению с припоями двух других систем: медь – фосфор, медь – цинк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашко, С.В. Пайка металлов / С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко. – М.: Машиностроение, 1988. – 376 с.
2. Preparation of wear resistant coatings by composite deposits / К. Kurosawa [et al.] // *Hyomengijutsu*. – 1990. – Vol. 41, № 11.
3. Петрунин, И.Е. Пайка металлов / И.Е. Петрунин, С. Лоцманов, Г.А. Николаев. – М.: Металлургия, 1973. – 280 с.
4. Peters, H.-J. Coated coil: protected steel's future / H.-J. Peters // *Metal Bull. Mon.* – 1986. – Suppl. – P. 24 – 27.
5. Хряпин, В.Е. Справочник паяльщика / В.Е. Хряпин. – М.: Машиностроение, 1981. – 348 с.
6. Головачев, В.А. Высокопрочные биметаллические соединения / В.А. Головачев. – Л.: Машиностроение, 1974. – 192 с.
7. Справочник по металлографическому травлению / М. Беккерт, Х. Клеп. – М.: Металлургия, 1973. – 280 с.
8. Хансен, А. Диаграммы состояния двойных сплавов / А. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургия, 1978. – 380 с.
9. Мальцев, М.В. Металлография цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев, Т.А. Барсукова, Ф.А. Борин. – М.: Металлургия, 1960. – 372 с.
10. Шумов, О.В. Особенности синтеза никелевых покрытий / О.В. Шумов // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: сб. науч. тр. / под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. – Минск: Технопринт; Новополоцк: ПГУ, 2001. – С. 397 – 400.
11. Шумов, О.В. Повышение эксплуатационных свойств защитных покрытий / О.В. Шумов // Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: сб. науч. тр. / под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. – Минск: Технопринт; Новополоцк: ПГУ, 2001. – С. 394 – 397.

Поступила 31.05.2010

THE MANY COMPONENTS SPELTER ON THE COPPER BASE

O. SHUMOV

In this work some information about the development of the many components spelter on the copper base has been observed. The method to create the effective smelting materials has been developed on the base of the existing methods to increase the properties of the soldering joints. The method bases on the next general principles. To reach the high strength of the soldering joints the spelter is created by many components alloying of the copper with the alloying elements which affords high flowing quality of the smelting materials at the soldering temperature and favours to heal the diffusion pores and pockets, favours increasing the joint energy and decreasing the conditions of the alloying elements sublimation from the surface layers too. To realize this method the synthesis technology of the saturated layers on the copper base surface by precipitation the galvanic coatings with the easy melting includes and subsequent heat treatment has been used. Data of the strength test of the joints smelted by the copper – phosphorus, copper – zinc and copper – zinc – nickel – phosphorus spelters has been presented.