



УДК 621.791.3.042

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК ОЛОВА НА СТРУКТУРУ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИПОЕВ СИСТЕМЫ Ag–Cu–Zn

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

Исследовано влияние присадок олова и силикокальция на структуру, интервалы плавления и растекаемость сплава системы Ag–Cu–Zn. Установлено, что бескадмиевые припои этой системы имеют хорошие технологические свойства и обеспечивают прочностные характеристики соединений, близкие к таковым у припоя ПСр-40.

Ключевые слова: пайка, припои, бескадмиевый припой, эвтектика, термический анализ, структура, технологические свойства

Припои на основе серебра нашли практическое применение несколько тысячелетий назад. В настоящее время на современном рынке паяльных материалов они завоевали прочные позиции. Серебро в чистом виде может применяться в качестве припоя, но для большинства припоев основой служит эвтектика системы Ag–Cu [1] с температурой плавления 779 °С, содержащая примерно 28 мас. % Cu. Добавка к сплавам системы Ag–Cu цинка ведет к образованию тройной эвтектики 56Ag–24Zn–20Cu (точка E на рис. 1) с температурой плавления, равной 665 °С [2].

Для снижения температуры плавления сплавы этой системы легируют четвертым (пятым, шестым) элементом. Широкое распространение получили припои системы Ag–Zn–Cu–Cd, которых существует огромное количество. Они в различных вариантах представлены как в каталогах всех фирм, производящих припои, так и в стандартах развитых стран [3]. Главным преимуществом припоев этой системы является то, что они имеют наименьшую температуру пайки из широкой гаммы припоев на основе серебра. Так, температура эвтектики этой четверной системы (45Ag–15Cu–16Zn–24Cd) составляет примерно 615 °С [4], в то время, как у наиболее применяемого припоя ПСр-40 температура солидуса равна 590, а ликвидуса — 610 °С. Эти припои успешно используют при пайке различных материалов, причем для широко применяемых сплавов на основе железа и меди они обеспечивают получение соединений с хорошими механическими свойствами.

Между тем вопрос о замене кадмия в припоях возник давно. Европейским парламентом и консулом Объединенной Европы принята директива о запрещении использования опасных веществ,

к которым отнесен, в частности, и кадмий. В качестве альтернативы ему выбрано олово [5, 6].

В работе [5] приведены данные о том, что в сплавах системы Ag–Cu–Zn, Ag–Cu–Zn–Cd и Ag–Cu–Zn–Sn (рис. 2) за счет присадки олова можно значительно понизить температуру солидуса и ликвидуса по сравнению с тройной системой, однако температурный интервал плавления при этом будет более высокий. Для достижения температуры солидуса сплавов примерно 630 °С необходимо, чтобы содержание серебра в сплаве Ag–Cu–Zn–Sn составляло около 55 мас. %, т. е. было несколько выше, чем в широко применяемых припоях. Это, по мнению автора работы [5], может привести к увеличению стоимости работ на 15...20 %. Позже аналогичная задача была поставлена в работе [6], причем в ней широко использовались данные [5], в частности, сведения о сплавах № 1 и 4 (табл. 1). Следует отметить, что спектр припоев, рассматриваемых в работе [7], значительно расширен. Там же приведены данные о прочностных свойствах припоев в состоянии после отливки, при этом сравнивали сплавы систем Ag–Cu–Zn, Ag–Cu–Zn–Sn, Ag–Cu–Zn–Cd.

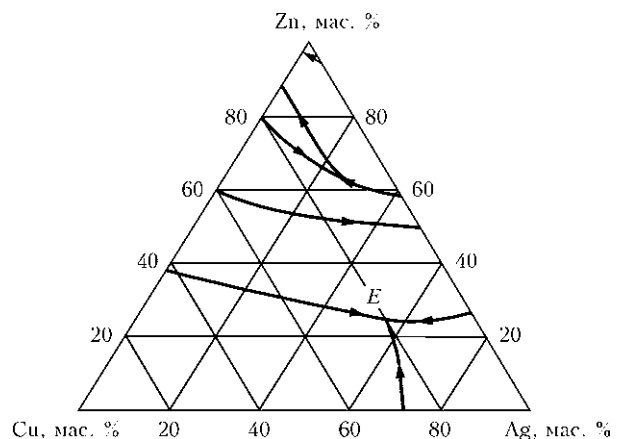


Рис. 1. Проекция поверхности кристаллизации диаграммы состояния системы Cu–Ag–Zn [2]

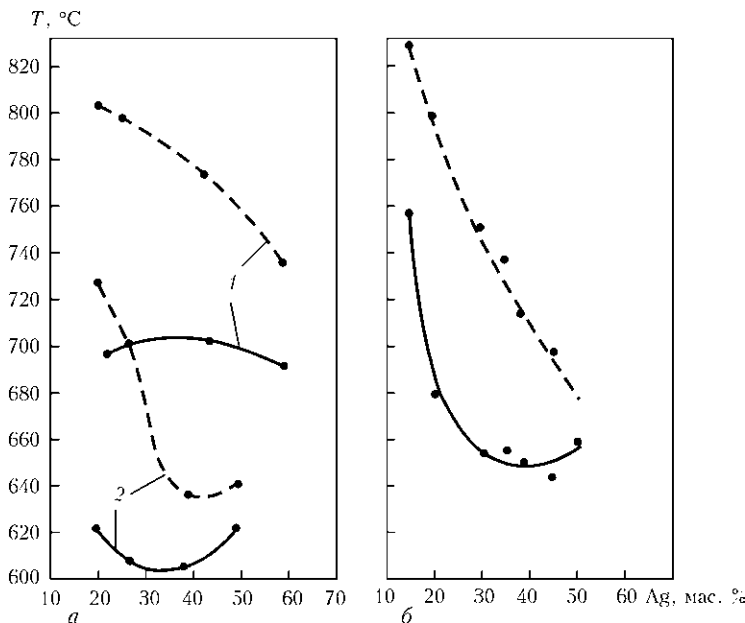


Рис. 2. Изменение температуры солидуса (сплошная кривая) и ликвидуса (штриховая) в сплавах систем Ag–Cu–Zn (1), Ag–Cu–Zn–Cd (2) (а) и Ag–Cu–Zn–Sn (б) в зависимости от содержания в них серебра

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что припои системы Ag–Cu–Zn–Sn не уступают как припою тройной системы, так и с кадмием, что очень важно с точки зрения их практического применения. При этом следует отметить следующий интересный факт. Припой № 3–5 (табл. 1) имеют близкий химический состав, который соответствует стандартному американскому припою ВAg-28. В то же время они заметно отличаются своими механическими свойствами, причем припой № 5 имеет самую низкую, а припой № 4 самую высокую прочность из всех исследованных сплавов. Объяснение этому в работе [6] не дано. Не приведены там также прочностные характеристики паяных соединений.

Судя по номенклатуре рынка рассматриваемые припои еще не потеснили кадмийсодержащие. Необходимо получить более широкие сведения о сплавах системы Ag–Cu–Zn–Sn, чтобы выявить

причину низкой популярности этих припоев на мировом рынке.

Целью настоящей работы было исследование влияния присадок олова (3...10 мас. %) в сплавы системы Ag–Cu–Zn на структуру последних, площадь растекания и прочность полученных паяных соединений стали 12Х18Н10Т, а также на те же параметры при добавлении силикокальция.

В ИЭС им. Е. О. Патона проводили исследования влияния олова на интервал плавления, структуру и прочность соединения. Шихту изготовляли из чистых материалов (серебра марки СрА-1, меди катодной М0к, цинка марки ЦВ). С учетом высокого давления насыщенного пара цинка его массовая доля в шихте была на 2 % выше, чем в припое. Припои выплавляли при высокочастотном нагреве в графитовом тигле, в качестве защиты использовали флюс ПВ200. Сначала расплавляли медь и серебро, затем нагрев прекращали, а после снижения температуры металла до 400...500 °С вводили цинк и кадмий. С целью обеспечения однородности расплава за счет индукционного и механического перемешивания несколько раз повторяли кратковременный нагрев припоя до его расплавления.

В качестве основного металла выбрана сталь 12Х18Н10Т толщиной 2 мм. Заготовки размером 100×20×2 мм паяли с применением газопламенного нагрева и флюса ПВ209. Нахлестка составляла 2 мм. Флюс предварительно наносили на место пайки в виде пасты, замешанной на воде, которую высушивали до начала нагрева. После нагрева до температуры расплавления флюса в место соединения помещали навеску припоя, а нагрев продолжали до расплавления последнего и формирования соединения. Образцы после пай-

Таблица 1. Химический состав, интервалы плавления и прочность припоев [6]

Номер припоя	Химический состав элементов, мас. %					Температурный интервал плавления, °С	Прочность на разрыв в литом состоянии, МПа
	Ag	Cu	Zn	Sn	Cd		
1	30	36	32	2	—	665...755	448
2	35	34	30	1	—	660...740	476
3 (ВAg-28)	39	31	28	2	—	645...725	473
4 (ВAg-28)	39	31	27	3	—	635...710	497
5 (ВAg-28)	40	30	28	2	—	649...710*	406
6 (ВAg-1а)	50	15	16	—	19	627...635*	457
7	40	30	28	—	—	—	441
8	45	25	30	—	—	—	425

* Данные взяты из работы [3].


Таблица 2. Результаты испытаний припоев системы Ag–Cu–Zn–Sn на растекание и прочность паяных соединений стали 12X18H10T на срез

Номер партии припоя	Системы припоя	Площадь растекания, мм ²	Прочность на срез, МПа
1	56Ag–22Cu–17Zn–5Sn	130,3	$\frac{242,7 \dots 297,9}{267,4}$
2	57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn	125,9	$\frac{267,3 \dots 288,5}{275,4}$
3	55Ag–21,5Cu–16,5Zn–7Sn	140,9	$\frac{251,4 \dots 263,9}{259,5}$
4	55Ag–20Cu–15Zn–10Sn	127,9	$\frac{158,1 \dots 214,1}{187,8}$
5	56Ag–22Cu–17Zn–5Sn–0,25SiCa	117,5	$\frac{250,3 \dots 277,2}{263,1}$
6	57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn–0,25SiCa	119,2	$\frac{284,9 \dots 298,8}{290,5}$
7	55Ag–21,5Cu–16,5Zn–7Sn–0,25SiCa	139,2	$\frac{234,5 \dots 261,2}{251,1}$
8	55Ag–21,5Cu–15Zn–10Sn–0,25SiCa	152,1	$\frac{168,4 \dots 203,0}{183,1}$

ки обрабатывали для устранения усиления, а затем испытывали на разрыв на машине MTS-20.

Эксперименты по растеканию припоев проводили согласно ГОСТ 23904–79. На пластину размером 40×40 мм укладывали навеску припоев массой (0,50±0,01) г. Флюс насыпали сверху на припой, установленный на подложке. Образцы нагревали в течение 3 мин в печи, предварительно нагретой до 700 °С. Площадь растекания каждого припоя вычисляли с помощью программы Auto-Card 2002. Состав исследованных припоев, результаты экспериментов на растекание и прочность паяных соединений приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что площадь растекания припоев с различным содержанием олова находится примерно в одних пределах, т. е. содержание олова влияет на эту характеристику незначительно, в том числе и в сплавах с силикокальцием. Некоторое увеличение площади растекания можно отметить только при содержании олова 7 мас. %. Из табл. 2 следует, что прочность соединений уменьшается с увеличением содержания олова в припое. Если прочность соединений, паяных припоем с 3 мас. % Sn, составляет 275 МПа, то с 10 мас. % Sn — 187 МПа. Кроме того, с повышением содержания олова стабильность результатов ухудшается.

Для припоев с силикокальцием сохраняется такая же тенденция: прочность соединений, паяных припоем с 3 мас. % Sn, составляет 290 МПа, а с 10 мас. % Sn — 183 МПа. Пропорционально снижается стабильность результатов испытаний. В то же время приведенные данные показывают некоторое повышение прочности соединений при присадке силикокальция в сплав с 3 мас. % Sn.

В этом случае легирование силикокальцием следует признать полезным. При значительном содержании олова влияние силикокальция нивелируется, а значит его введение нецелесообразно.

Новые данные получены при исследовании интервалов плавления и структур исследованных сплавов с различным содержанием олова. Интервалы плавления сплавов определяли на установке ВДТА-8 в атмосфере гелия. Масса исследуемого образца составляла 1,03 г, скорость его нагрева и охлаждения — 80 °С/мин. Для достижения хорошего прилегания навески ко дну тигля и обеспечения надежных сведений о тепловых эффектах образцы нагревали 2 раза. Термические эффекты фиксировали по кривой второго нагрева, причем солидус и ликвидус сплава определяли также по этой кривой (при охлаждении сплава существенное влияние оказывает переохлаждение перед началом кристаллизации). В то же время уровень тепловых эффектов лучше отражен на кривых охлаждения сплавов.

Анализ полученных данных показал, что легирование оловом существенно влияет на температуру фазовых превращений и интервал плавления. Так, в сплавах с 3 мас. % Sn состав практически однофазный (рис. 3, б). Температура солидуса составляет 640, а ликвидуса — 690 °С. При температуре 680 °С имеет место едва заметный тепловой эффект, который существенно не проявляется даже при охлаждении, т. е. содержание второй фазы незначительное. Появление теплового эффекта заметно при температуре 480...490 °С, что вряд ли можно связать с плавлением легкоплавкой составляющей. Скорее всего, это следствие фазового превращения в твердой фазе, что



Таблица 3. Химический состав (мас. %) сплавов, полученный путем термического анализа

Исследуемый участок	Ag	Cu	Zn	Sn	Si
57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn (эвтектика)					
Темная фаза	32,072	47,222	19,359	1,344	0
Светлая фаза	75,732	6,880	13,305	3,833	0,252
Эвтектика	74,127	12,133	12,948	0,711	0,085
57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn–0,25SiCa (эвтектика)					
Темная фаза	18,212	58,161	21,811	1,285	0,528
Светлая фаза	75,835	7,609	13,046	3,333	0,189
Эвтектика	73,486	7,144	13,534	5,716	0,120
56Ag–22Cu–17Zn5–Sn					
Темная фаза	15,638	59,222	22,458	2,517	0,160
Светлая фаза	74,588	9,837	11,880	3,696	0
Эвтектика	69,885/68,269	6,400/6,867	9,698/10,379	13,917/14,257	0,091/0,219
56Ag–22Cu–17Zn–5Sn–0,25SiCa					
Темная фаза	17,153	55,552	24,570	2,486	0,236
Светлая фаза	72,037	8,520	12,320	6,838	0,285
Эвтектика	58,129	18,081	14,749	7,846	0,393
55Ag–21,5Cu–16,5Zn–7Sn–0,25SiCa					
Темная фаза	17,706	60,295	20,517	1,182	0,298
Светлая фаза	77,668	3,793	10,968	7,274	0,305
Эвтектика	74,851	4,467	11,466	8,798	0,423
55Ag–21,5Cu–16,5Zn–10Sn–0,25SiCa					
Темная фаза	9,551	64,382	22,305	3,357	0,402
Светлая фаза	76,841	5,075	7,932	10,027	0,963
Эвтектика	72,816	6,234	8,343	12,312	0,290

косвенно подтверждается наличием ряда превращений в твердой фазе в системе Sn–Cu [7].

Для сплава с 5 мас. % Sn получены примерно такие же результаты, как для сплава с 3 мас. % Sn (рис. 3, а), т. е. он является практически однофазным при плавлении и кристаллизации, термический эффект имеет место при температуре

490 °С. Трудно объяснить незначительное повышение температуры ликвидуса, тем более, что на кривой охлаждения термический эффект расположен ниже, чем у сплава с 3 мас. % Sn. Прочность соединений при этом несколько снижается.

В сплаве с 7 мас. % Sn четко фиксируется наличие двух термических эффектов, возникающих

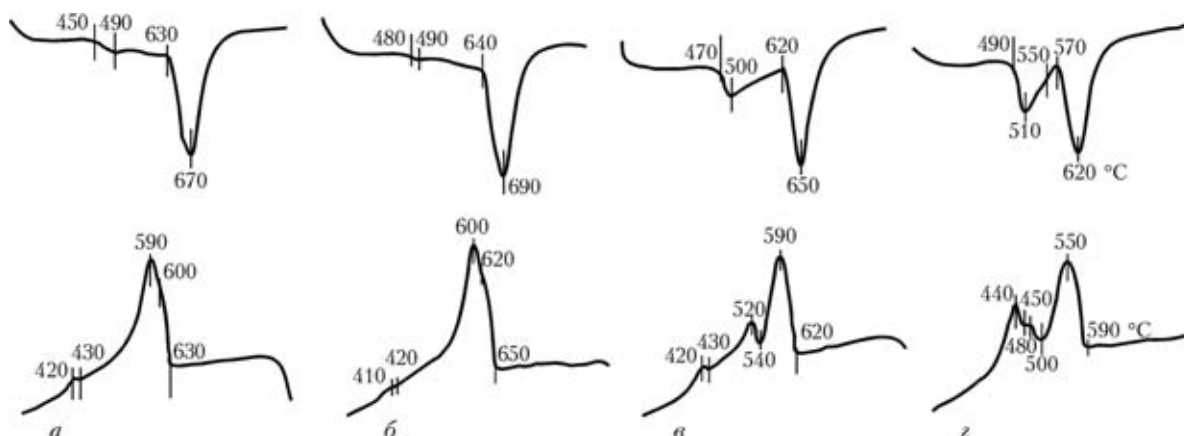


Рис. 3. Данные дифференциального термического анализа сплавов систем 56Ag–22Cu–17Zn–5Sn (а), 57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn (б), 55Ag–21,5Cu–16,5Zn–7Sn (в), 55Ag–20Cu–17Zn–10Sn (г)



при температуре 620...650 и 470...500 °С. На кривой охлаждения видно наличие третьего эффекта при температуре 420...430 °С (рис. 3, в). При этом прочность соединений, паянных этим припоем, заметно снижается.

В сплаве с 10 мас. % Sn выявлено наличие тепловых эффектов, но в более явном виде (рис. 3, з). Прочность соединений значительно снижается (примерно на 90 МПа по сравнению с соединениями, паянными припоем с 3 мас. % Sn). В сплавах с присадкой силикокальция при повышении содержания олова имеют место примерно те же закономерности, что и в сплавах без присадки этого элемента (рис. 4).

Исследование структуры и химической неоднородности сплавов с 3 мас. % Sn показало, что их можно отнести к эвтектическим структурам с большим или меньшим содержанием первичной фазы. Присадка силикокальция общий характер структуры не меняет (рис. 5, а, б). В сложной структуре трудно точно определить состав эвтектики, но можно судить о составе отдельных фаз. Темная фаза (на основе меди) содержит примерно 32 мас. % Ag, 19 мас. % Zn, 1,3 мас. % Sn (табл. 3), а светлая фаза (на основе серебра) примерно 6,8 мас. % Cu, 13,3 мас. % Zn, 3,8 мас. % Sn. Пер-

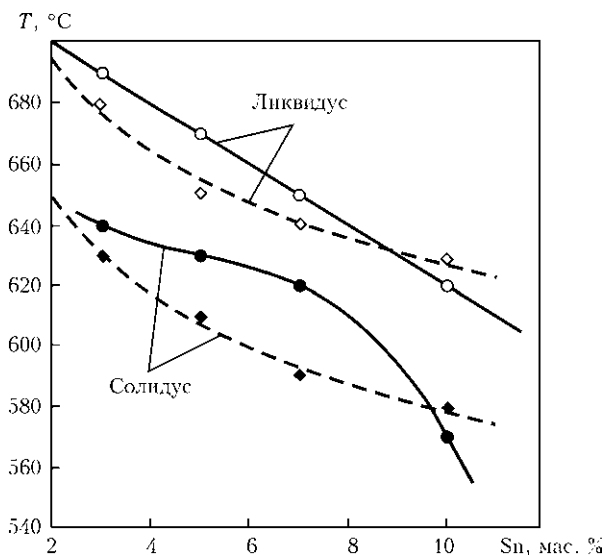


Рис. 4. Изменения температуры ликвидуса и солидуса в сплавах системы Ag–Cu–Zn–Sn (сплошная кривая) и с добавлением силикокальция Ag–Cu–Zn–Sn (SiCa) (штриховая)

вый состав находится в более высокотемпературной области, чем второй. Таким образом, первый сплав должен быть несколько более высокотемпературным и кристаллизоваться первым, это видно на рис. 5, а, б. Сплавы, содержащие олово, кристаллизуются в практически не различимых

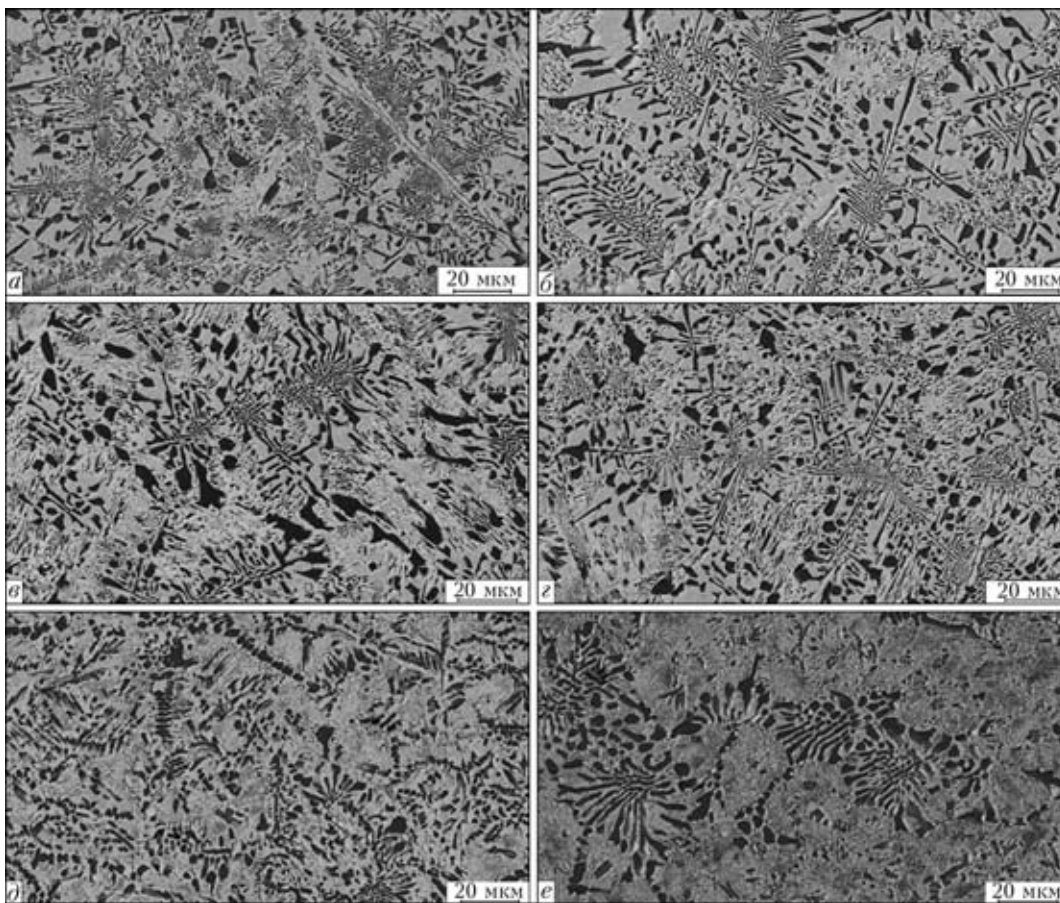


Рис. 5. Микроструктуры сплавов систем 57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn (а), 57,5Ag–22,5Cu–17Zn–3Sn–0,25SiCa (б), 56Ag–22Cu–17Zn–5Sn (в), 56Ag–22Cu–17Zn–5Sn–0,25SiCa (г), 55Ag–21,5Cu–16,5Zn–7Sn–0,25SiCa (д) и 55Ag–20Cu–15Zn–10Sn–0,25SiCa (е)



температурных интервалах (см. рис. 3, в). Можно предположить, что кристаллизация сплавов протекает следующим образом. Из жидкости выделяются первичные дендриты фазы на основе меди, вокруг которой в близком температурном интервале начинается кристаллизоваться вторая фаза, т. е. идет кристаллизация конгломератной эвтектики, а в промежутках начинается кристаллизация нормальной (пластинчатой) эвтектики. Поскольку первичных кристаллов немного, нормальная эвтектика занимает большую часть шлифа. Следует отметить, что в некоторых случаях эвтектика имеет как бы дендритный ствол, а эвтектическая колония выглядит как «эвтектический дендрит». Подобная эвтектическая кристаллизация отмечена в припое системы Ni–Mn–Cu–Si [8].

Введение силикокальция не оказывает заметного влияния на структуру припоя, а также на распределение элементов по структурным составляющим.

Как отмечалось выше, кривые, полученные с помощью высокотемпературного дифференциального анализа для сплавов с 3 и 5 мас. % Sn, очень похожи. То же можно сказать и о структуре этих сплавов (см. рис. 5, а–г). Следует отметить, что содержание олова в структурных составляющих сплавов с 5 мас. % Sn увеличивается, особенно при присадке силикокальция.

При увеличении массовой доли олова до 7 % содержание темной высокотемпературной фазы на основе меди также возрастает, структура в целом (а особенно эвтектическая составляющая) сильно измельчается, как и при 10 мас. % Sn (рис. 5, д). В то же время в сплавах с 10 мас. % Sn и присадкой силикокальция встречаются участки более крупнозернистой эвтектики (рис. 5, е). Вероятно, это зависит от условий охлаждения слитков.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что присадки олова в сплавы системы Ag–Cu–Zn влияют менее эффективно, чем кадмия. Так, минимальная достигнутая температура ликвидуса составляет примерно 650 °С даже в сплавах с 7 мас. % Sn, т. е. существенно выше, чем в сплавах с высоким содержанием кадмия.

The effect of tin and silicocalcium fillers on structure, melting temperature ranges and spreadability of alloy of the Ag–Cu–Zn system was investigated. It was found that cadmium-free brazing filler metals of the Ag–Cu–Zn system are characterised by good performance and provide strength properties of the joints close to those of brazing filler metal PSr-40.

Однако при содержании олова 7 и более 10 мас. % интервал плавления двухфазный и очень широкий, что ухудшает технологические свойства припоя. Кроме того, существенно ухудшаются прочностные характеристики соединений (см. табл. 3). Исходя из полученных результатов можно констатировать, что более приемлемыми для использования являются сплавы с 3 или максимум 5 мас. % Sn. При этом присадку силикокальция следует считать полезной.

Выводы

1. Исследованные составы экологически чистых припоев системы Ag–Cu–Zn–Sn имеют структуру, близкую к эвтектической, приемлемый интервал плавления и обеспечивают соединениям хорошие технологические свойства.

2. Применение этих припоев вместо припоев системы Ag–Cu–Zn–Cd при пайке нержавеющей сталей способствует получению сопоставимых показателей прочности при содержании олова в припоях не более 5 мас. %.

3. Припои рассматриваемой системы не требуют изменения способов нагрева, состава флюсов, использования каких-либо специальных приемов и легко могут применяться в производственных условиях.

1. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. В 3 т. Т.1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.*
2. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей и др. — М.: Наука, 1979. — 248 с.*
3. *Schwartz M. M. Brazing. — Ohio: Metals Park, 1987. — 455 p.*
4. *Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина. — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.*
5. *Roberts P. M. Recent developments in cadmium-free silver brazing alloys // Welding J. — 1978. — № 10. — P. 23–30.*
6. *Timmings P. F. The development of Ag-based brazing alloys // Ibid. — 1994. — № 10. — P. 31–33.*
7. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. В 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 1023 с.*
8. *Хорунов В. Ф. Основы пайки тонкостенных конструкций из высоколегированных сталей. — Киев: Наук. думка, 2008. — 240 с.*

Поступила в редакцию 03.03.2010