

УДК 608.3:621.791

ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРВЫХ СПОСОБОВ ПАЙКИ

А. М. ЖАДКЕВИЧ, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Рассмотрена ретроспектива развития техники пайки при изготовлении ремесленниками древнего мира и средних веков бронзовых, золотых и серебряных изделий. Описана технология пайки сложных оловянных изделий. Отмечается, что источником нагрева были горны с воздушным дутьем через трубку, а в состав флюсов входили металлические порошки металлов, карбонаты и нитраты. Состав припоев подбирался из условия минимальной температуры эвтектического превращения и одинакового цвета и блеска с паяемым металлом.

Ключевые слова: история техники, технология пайки, источники нагрева, флюсы, припой, паяные изделия

В настоящее время пайка является высокоразвитой технологией изготовления изделий различного назначения из разнообразных металлов и сплавов. Она находит применение в различных областях для соединения как мельчайших деталей, например, электронных приборов, так и узлов крупногабаритной техники в ракетостроении, энергетике и других отраслях.

В последние десятилетия интенсивно развивались научные основы пайки, значительно расширился арсенал источников нагрева. Составы припоев разрабатываются с учетом многокомпонентных диаграмм состояния сплавов. Современные достижения и возможности пайки освещаются в многочисленных публикациях в периодических изданиях, а также в монографиях и справочниках [1].

Однако, чтобы полнее и всесторонне раскрыть значение техники в истории общества, необходимо проанализировать истоки технологии, ее историческое развитие [2].

В большинстве публикаций по истории металлообработки описана технология изготовления известных по археологическим материалам паяных изделий. При этом ряд авторов В. А. Колчин, Б. А. Рыбаков, С. П. Недопака, Г. А. Вознесенская и другие [3–5] опираются на результаты металлографических исследований. Вместе с тем до настоящего времени недостаточно исследованы техника нагрева, возможности изготовления припоев и ряд других особенностей пайки сложных металлических изделий.

Целью настоящей работы является анализ технологических возможностей пайки в древнем мире с учетом ее современного состояния.

Пайка представляет собой процесс соединения металлических деталей, находящихся в твердом состоянии, посредством расплавленного присадочного металла — припоя [6]. Исходя из этого оп-

ределения, обязательными условиями пайки являются: 1) источник нагрева до температуры плавления припоя; 2) припой из сплава металлов, температура ликвидуса и солидуса которого должна быть ниже температуры плавления металлов паяемых деталей.

Пайку как одну из технологий соединения при производстве изделий из металлов историки относят к одной из древнейших [3]. Она возникла одновременно с началом изготовления изделий из искусственных металлических материалов — бронзовых, а затем железных и стальных орудий труда, оружия и предметов быта. Важнейшей предпосылкой появления пайки было овладение техникой нагрева, создание печей, горнов и других устройств для сжигания органического топлива с естественным или искусственным дутьем. На протяжении тысячелетий и вплоть до настоящего времени прогресс в области техники и технологии пайки во многом определяется способом подачи тепла в зону соединения.

Большинство археологов считают, что первыми припоями были олово и бронза из-за сравнительно низкой температуры плавления, что позволяло расплавлять их на открытом огне костра с помощью известных тогда способов дутья [3]. Действительно, археологические материалы подтверждают, что пайка появилась на рубеже медного и бронзового веков, т. е. в III–II тысячелетия до н. э. В этот период технология выплавки бронзы развивалась в местах, где, наряду с месторождениями самородной меди, древнейшие металлурги владели и технологией искусственной выплавки меди, и в то же время разрабатывались залежи оловосодержащих минералов. Часто бронзы получались при смешивании различных руд, причем в рудах, кроме соединений меди или олова, обычно содержались и другие сопутствующие металлы. Так, было замечено, что в зависимости от вида руды изменяются литейные качества сплава (лучшие отливки получаются из мышьяковистых и мышьяковисто-сурьмянистых бронз).

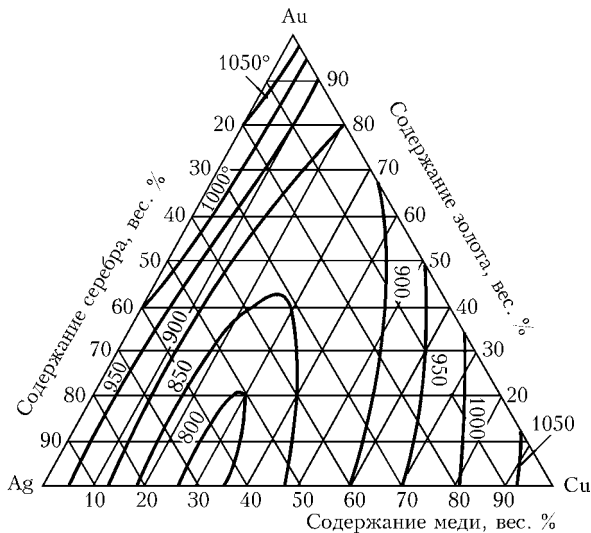


Рис. 1. Диаграмма состояния золото-серебро-медь [9]

К древнейшим очагам выплавки бронзы относят Шумерию, Вавилон, регионы Китая и Таиланда. Следует отметить, что такие государства, как Египет и Греция, где не было месторождений оловянных руд, вынуждены были завозить эти руды или сам металл и бронзу из Центральной Африки и Шумерии (Египет), стран Среднего Востока (Греция). Финикийцы добрались до Британских островов, где и открыли месторождения оловянной руды — касситерита. Таким образом, поиск компонентов бронзы являлся причиной захвата территорий, стимулом путешествий, торговли. Спрос на бронзовые украшения, оружие, предметы быта стимулировал развитие горного дела, металлургии, различных технологий обработки металлов [7].

Исследования изделий IV–III тысячелетий до н. э., найденных на территории государств Ближнего Востока (современный Иран, Сирия, Ирак, Турция), свидетельствуют о высоком уровне металлообработки. Большинство изделий из меди и бронзы отлиты в глиняные вертикальные формы (лезвия, шилья и пр.). Для упрочнения иногда применялась последующая проковка, часто с промежуточным отжигом [8]. На рубеже IV–III тысячелетий до н.э. в Шумерии существовала узкая специализация в производстве изделий из металла, что способствовало усовершенствованию технологий. Так, металлографические исследования украшений свидетельствуют о высоком качестве не только мелких отливок, но и владении техникой

филиграни, зернения, чеканки, а также применения пайки [8].

При литье, особенно пайке бронзой, состоящей из ряда легирующих элементов, требовалось обращать особое внимание на температуру нагрева. Из диаграммы состояния, например, трехкомпонентного сплава Au–Cu–Ag видно, что граница солидуса-ликвидуса может изменяться в пределах от 800 до 1050 °С (рис. 1). На фресках в гробнице египетского фараона Мереруба (2315–2190 гг. до н. э.) представлен процесс пайки (с контролем состава), при котором огонь в плавильном горне раздувают через трубки несколько человек (рис. 2). Такая техника нагрева в отличие от костра позволяла оперативно регулировать температуру.

Следует отметить, что историк техники М. Беккерт, кроме припоев из олова, оловянно-свинцовых и бронзовых, допускает применение в Египте для пайки меди серебряной проволоки [10], с чем можно согласиться.

Вполне развитой технологией производства изделий из бронзы уже в VI в. до н. э. владели сарматские племена Поволжья и Южного Приуралья. В частности, для изготовления зеркал они использовали бронзу, состоящую из ряда легирующих элементов: меди, свинца, олова, никеля, соотношение которых обеспечивало хорошие литейные свойства и высокие отражательные способности [11].

Если до начала освоения железодельного производства бронза оставалась основным металлом для производства оружия и орудий труда, то такие драгоценные металлы, как золото и серебро, в основном использовали для украшений. С самородным золотом человек познакомился еще в эпоху неолита и с того времени начал накапливать опыт, который в последующем пригодился при обработке других металлов. Разнообразные изделия IV–III-тысячелетия до н. э., выполненные шумерами и египтянами, свидетельствуют о достаточно высокой технике обработки золота.

Среди греческих городов-государств северного побережья Черного моря в VII–V вв. до н. э. выделяется Пантикапей — крупный ремесленный центр, в котором была особенно развита обработка цветных металлов. Античные образцы изделий бытового назначения и искусства, найденные при раскопках, свидетельствуют о том, что греческие тореваты (мастера художественной обработки ме-



Рис. 2. Изображение процесса пайки на фресках в гробнице фараона Мереруба

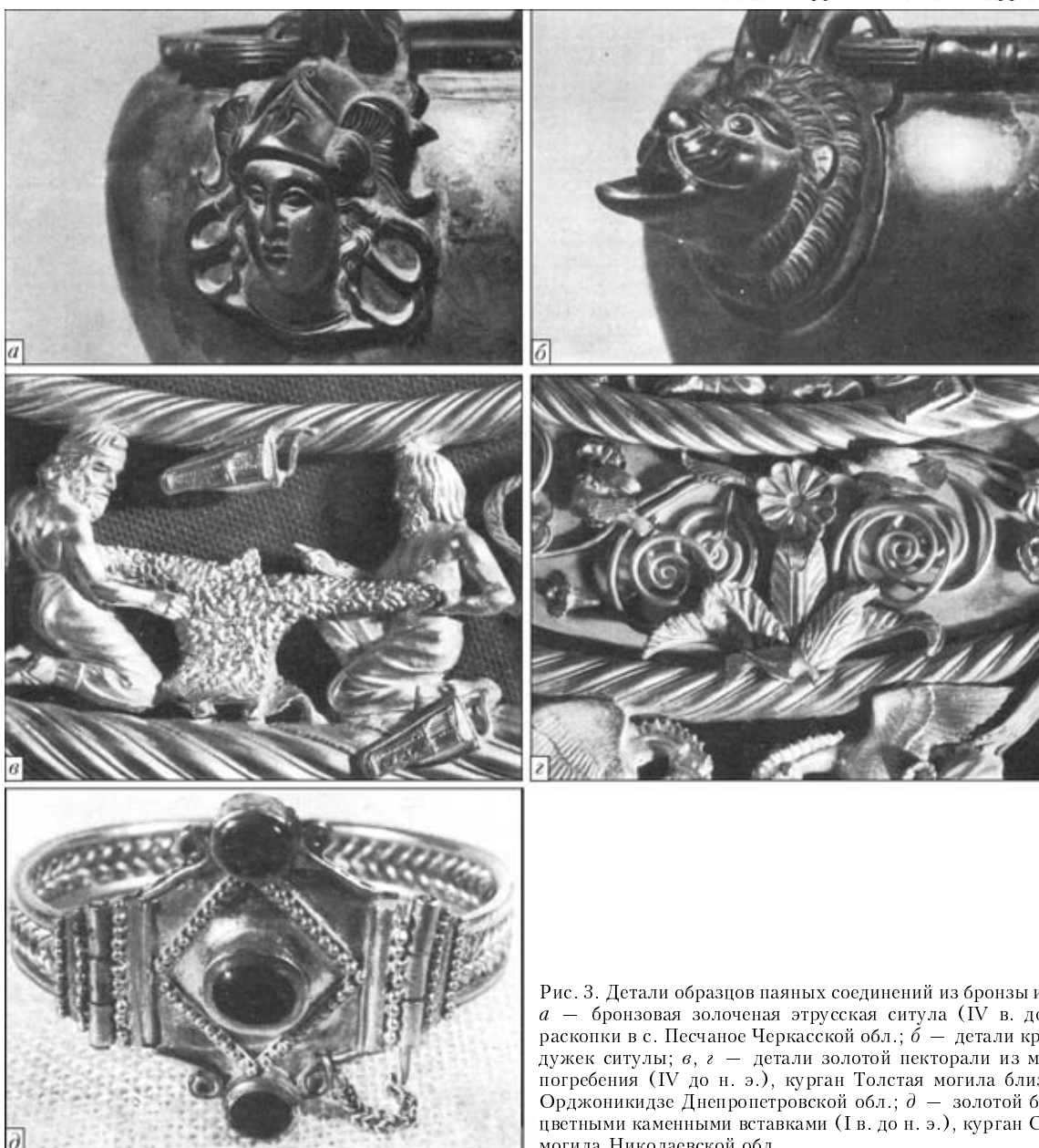


Рис. 3. Детали образцов паяных соединений из бронзы и золота: *а* — бронзовая золоченая этруская ситула (IV в. до н. э.), раскопки в с. Песчаное Черкасской обл.; *б* — детали крепления дужек ситулы; *в, г* — детали золотой пекторали из мужского погребения (IV до н. э.), курган Толстая могила близ города Орджоникидзе Днепропетровской обл.; *д* — золотой браслет с цветными каменными вставками (I в. до н. э.), курган Соколова могила Николаевской обл.

таллов) владели разнообразной техникой литья, штамповки,ковки, клепки и пайки. Так, в Музее исторических драгоценностей Украины хранится скифский короткий меч-акинак в золотых ножнах, обнаруженный в кургане близ хутора Шумейко Сумской обл. Орнаменты верхней части рукоятки и наконечник ножен выполнены в виде углубленных треугольников, заполненных зернью — мелкими золотыми шариками, припаянными к золотой основе.

В долине реки Супой у села Песчаное Черкасской области были найдены 15 бронзовых греческих ваз VI–IV вв. до н. э. Швы стенок всех ваз кованые, а литые ручки, горельефы и аппликации присоединены пайкой и клепкой, причем некоторые из деталей позолочены (рис. 3, *а, б*) [12].

В музеях Украины хранятся сотни предметов быта, ювелирных изделий и образцов оружия, украшенные в древнегреческом и скифском стиле с помощью пайки, а также декорированные мель-

чайшей зернью. Особо отличается золотая пектораль — нагрудное украшение, найденное в 1971 г. в скифском кургане вблизи Орджоникидзе Днепропетровской области (рис. 3, *в, г*). Это уникальное изделие состоит из трех ярусов: между ажурными верхним и нижним ярусами припаяны литые фигурки людей, реальных и мифических животных [12, 13].

По внешнему виду паяные соединения не отличаются от цельнолитых деталей из золота или его сплавов. Особенно сложна техника пайки зерни. На поверхности, площадь которой на некоторых изделиях достигает нескольких квадратных сантиметров, размещались припаянные шарики диаметром 0,1...1 мм (рис. 3, *д*). При этом разница температур плавления золота и припоев (сплавы золото-медь и золото-серебро) незначительна (рис. 4, 5), поэтому ювелирам приходилось точно выдерживать режим нагрева в пределах одного-двух десятков градусов. Подобная техника пайки

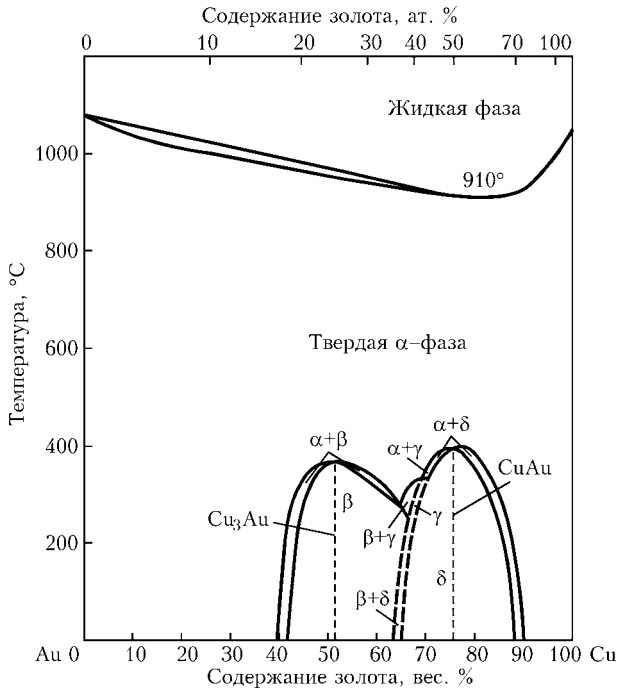


Рис. 4. Диаграмма состояния сплава золото-медь

золота описана в 60-х гг. н. э. в трудах римского ученого, писателя и государственного деятеля Гая Плиния Старшего «История природы» (37 книг), который отмечает большие трудности при соединении деталей украшений и других сложных изделий [14].

Основным способом получения монолитных соединений изделий из железа являлась кузнечная сварка и сварка заливкой [15]. При пайке применяли припой из бронзы и латуни, поскольку

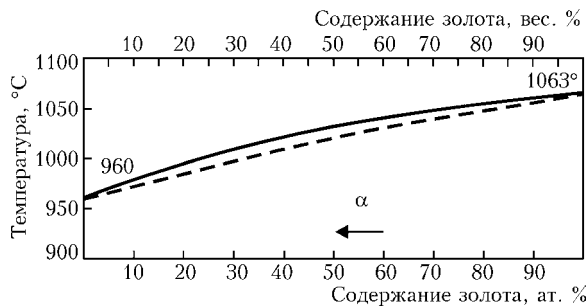


Рис. 5. Зависимость температуры плавления сплава золото-серебро от соотношения компонентов

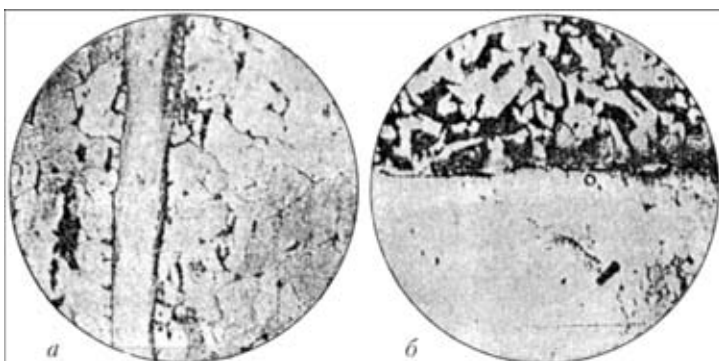


Рис. 6. Микроструктура ювелирных паяных изделий [3]: а — $\times 100$; б — $\times 50$

разница температур достаточно большая, то соблюдать режим нагрева было менее сложно, чем при пайке золота, серебра и бронзы.

Одним из древнейших очагов металлургии железа считается Закавказье. Археологи относят появление железных изделий на территории современных Дагестана, Азербайджана, Армении и Грузии ко II-I тысячелетию до н. э. В этот период местные специалисты сделали шаг в развитии металлургических и металлообрабатывающих технологий. Здесь значительно ускорился процесс замены бронзового оружия и орудий труда, начавшийся еще в VII в. до н. э. [16].

Находки из курганов Южного Приднепровья свидетельствуют о высокой технике обработки железа и бронзы киммерийскими племенами VIII-VII вв. до н. э. Интересны, например, кинжалы, состоящие из стального клинка и бронзовой рукоятки [17].

Техникой изготовления изделий из железа и бронзы отлично владели мастера Киева и Новгорода. При раскопках в слоях X-XIV вв. найдены сотни предметов быта, ювелирные украшения, оружие [14]. Из цветных металлов изготавливали перстни, бубенчики, браслеты, крестики, детали фибулы и ремней. При микроструктурных анализах этих деталей обнаружено использование пайки (рис. 6). Так, в каталоге находок на месте городища на южной окраине Новгородской земли под № 150 зарегистрированы: «Бубенчики бронзовые из двух спаянных полушарий с линейной прорезью и поперечным линейным швом, который выступает примерно посередине их высоты. Использовались как привески, детали костюма и даже как пуговицы» [18].

Несколько отличная технология применялась при пайке оловянных изделий. На протяжении многих веков олово являлось одним из основных материалов для изготовления литых пуговиц, посуды, скульптур,



Рис. 7. Грелка (?) в форме книги с гравированным декором. Мастер Рудольф Майс, Славков, 3 четв. XVII в. [19]



Рис. 8. Блюдо рукомойное «Temperantia» с кувшином. Мастер Франсуа Брио, Монбельяр, Лотарингия, ок. 1585–1590 гг. [19]



Рис. 9. Звонек, украшенный кованным орнаментом из цветов и побегов (Богемия, XVII в.), [19]

деталей приборов и игрушек. Поскольку чистое олово плохо заполняет форму, то для улучшения жидкотекучести к нему добавляют свинец (для посуды не более 3...4 %) и отливку ведут в горячие латунные, песочные и другие формы.

Поражают сложностью формы скульптуры, предметы быта, посуда, хранящиеся в Эрмитаже и других музеях мира. Многие из них изготовлены из нескольких спаянных частей (рис. 7–9) [19]. В конце XIX в. применялась следующая технология пайки оловянных изделий: «спайку производят не более легкоплавким припоем, а тем же самым сплавом, из которого изготовлена сама вещь, потому что иначе шов скоро потемнеет и станет виден. Для спайки пользуются обыкновенным медным паяльником и салом вместо паяльной воды, но при работе спаиваемые края тоже плавятся; поэтому, составив части, оловянщик аккуратно подкладывает под спаиваемое место толстый войлок, выдерживающий температуру плавления олова, чтобы расплавленный металл не вытек, а затвердел в прежней форме» [20].

Если особенности технологии нагрева при первых способах пайки можно установить на основе металлографических исследований археологических образцов и оценить с позиций современного металловедения, то о технике удаления оксидных пленок, точнее, применении флюсов, можно судить только по редким сохранившимся описаниям [14].

Одним из самых полных средневековых трактатов о технологиях металлов является сочинение монаха Свято-Галленского монастыря Феофила «*Diversarum artium schedula*» (предположительная дата написания IX–XI вв.). Сохранившийся в библиотеке Кембриджского университета рукописный экземпляр относится к XIII в., он переиздан в Париже в 1843 г. под названием «*Théophile prêtre et meine, Essaisur divers art*». Часть трактата пос-

вящена литью и пайке металлов. Преподобный Феофил рекомендует готовить флюс в виде пасты (похожей на мыло) из щелока и свежего сала хорошего поросенка, в которую добавить соль и металлическую медь. Проверка на современном научном уровне технологии, разработанной в стенах Галленского монастыря, показала, что качество соединений может соответствовать современным требованиям ювелирной промышленности. Паста из сала поросенка и щелока — неплохой флюс, который разлагает при высоких температурах оксидные пленки на поверхности меди. Очищенная медь легко сплавляется с золотом, а образовавшиеся загрязнения уходят в шлак.

В трудах Феофила указаны и другие способы и составы приготовления флюсов. Для пайки золота необходим «хризолит зеленого оттенка, который предпочтительнее других солей меди. Хризолит смешивают с кипрской медянкой и мочой безбородого мальчика. Добавляют селитру, и все растирают в ступке в порошок. Полученную смесь называют *Santerno* (бура). При пайке золота припоем с примесью одной семнадцатой части серебра такая смесь (флюс) обеспечивает блестящий шов. С другой стороны, золото, которое содержит медь, паять трудно, шов получается тусклым». П. Робертс, анализируя флюс, который применяли золотых дел мастера в Древнем Риме, расшифровывает состав: хризолитгидрат медного силиката ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); медянка — основной карбонат меди ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO}$); урина — соли аммония; сода (Ca_2CO_3) [21].

Следует отметить, что о применении сала, соды, древесной золы упоминается и в других, более поздних трактатах. Кроме того, Феофил для пайки серебра предлагает взять две части чистого серебра и одну (третью) часть меди, перетереть в ступке, затем добавить «винный камень, содрав его от

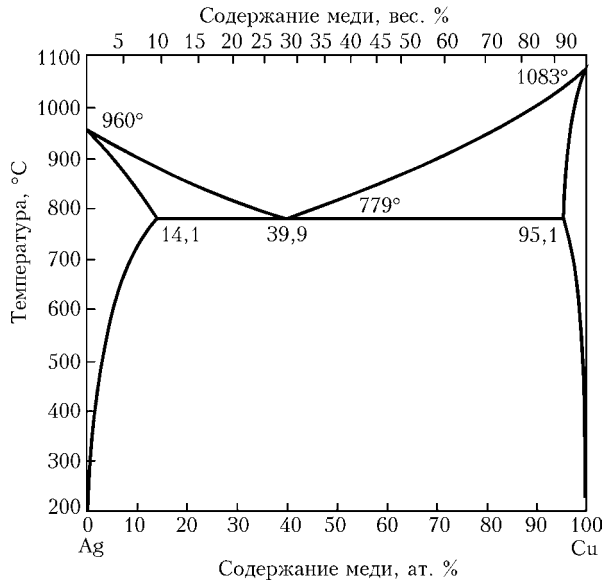


Рис. 10. Диаграмма состояния сплава серебро-медь

стенок сосудов, где долго хранилось хорошее красное вино». В эту смесь добавить соль (хлористый натрий) и нагревать на огне до тех пор, пока все не испарится, золу снова растереть. Для пайки используют водный раствор этой смеси.

Оценивая эту технологию, интересно отметить, что при таком соотношении серебра и меди образуется сплав с минимальной точкой плавления 779... 800 °С (рис. 10), а из винного камня и поваренной соли — довольно активный флюс на основе едкого калия. В целом при пайке использовали порошки, содержащие припой и флюс в оптимальном соотношении.

В течение последующих веков пайка оставалась наиболее распространенной технологией получения неразъемных соединений изделий из цветных металлов. Материалы и техника пайки совершенствовались по мере развития химии и улучшения источников нагрева. Однако основу флюсов по-прежнему составляли поташ и вещества на основе карбонатов.

Интенсивность нагрева увеличилась за счет дутья с помощью мехов и насосов. Только в XIX в. производительность пайки повысилась благодаря применению высококалорийных горючих газов и электронагрева.

Выводы

1. Первые способы пайки были разработаны в период изготовления литых изделий из самородных металлов, а затем из бронзы и железа. Нагрев

осуществлялся в горнах при сгорании твердого органического топлива и вдувании воздуха.

2. В качестве флюсов использовались минералы и органические вещества, которые образуют при нагреве соединения, очищающие поверхность от загрязнений и оксидных пленок.

3. В древнем мире были определены составы припоев, соотношение компонентов в которых соответствовало низкоплавким эвтектикам. Компоненты припоев часто вводились в состав флюсов в порошкообразном состоянии.

1. *Справочник по пайке* / Под ред. С. Н. Лоцманова, И. Е. Петрунина, В. П. Фролова. — М.: Машиностроение, 1975. — 407 с.
2. *Техника в ее историческом развитии* / Под ред. С. В. Шухардина, Н. К. Ламана, А. С. Федорова. — М.: Наука, 1979. — 413 с.
3. *Коллин Б. А. Проблемы изучения технологии древнейших производств* // Очерки технологии древнейших производств. — М.: Наука, 1975. — С. 5–13.
4. *Рыбаков Б. А. Ремесло Древней Руси*. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. — 780 с.
5. *Археология и естественные науки: Сборник*. — М.: Наука, 1967. — 650 с.
6. *Хренов К. К. Резка и пайка металлов*. — М.: Машиностроение, 1970. — 408 с.
7. *История древнего мира* / Под ред. И. М. Дьякова, В. Д. Нервовой, И. С. Свенцицкого. — М.: Наука, 1989. — Кн. 2: Рассвет древних обществ / Под ред. И. С. Свенцицкого. — 572 с.
8. *Maryon H. Metal working in the ancient world* // Amer. J. Archeol. — 1949. — № 2. — P. 93–125.
9. *Бочвар А. А. Металловедение*. — М.; Л.: Металлургиздат, 1945. — 720 с.
10. *Беккерт М. Мир металла*. — М.: Мир, 1980. — 152 с.
11. *Мошкова М. Г., Рындина Н. В. Сарматские зеркала Поволжья и Приуралья (химико-технологическое исследование)* // Очерки технологии древнейших производств. — М.: Наука, 1975. — С. 117–133.
12. *Музей исторических драгоценностей УССР*. — Киев: Мистецтво, 1984. — 191 с.
13. *Тисячна Н. Золота еволюція України* // День. — 2004. — № 94. — С. 8.
14. *Maryon H. The technical methods of the Irish smith in the bronze and early iron ages* // Proc. Royal Irish Acad. — 1938. — № 3. — P. 181–225.
15. *Корниенко А. Н. Возникновение первых способов сварки* // Автомат. сварка. — 1996. — № 1. — С. 53–57.
16. *Старожитності Кременчука: Археологічні пам'ятки території та округи міста* / О. Б. Супруненко, І. М. Кулакова, К. М. Мироненко та ін. — Полтава: ВЦ Археологія, 2004. — 160 с.
17. *Гзелишвили И. А. Железоплавильное дело в Древней Грузии*. — Тбилиси: Сакартвело, 1964. — 295 с.
18. *Авдусин Д. А. Археология СССР*. — М.: Наука, 1967. — 650 с.
19. *Большая иллюстрированная энциклопедия древностей* / Д. А. Гейдова, Я. Дудик, Л. Кибалова и др. — Прага: Артия, 1982. — 496 с.
20. *Лермонов В. В. Оловянный (Энциклопедический словарь)* / Под общ. ред. К. К. Арсеньева и Ф. Ф. Петрушевского. — СПб: Типо-Литография М. А. Эфрона, 1898. — Т. 21. — С. 898.
21. *Roberts P. M. Early evolution of brazing. Pt. 2* // Welding and Metal Fabric. — 1974. — № 12. — P. 412–416.

Retrospective development of brazing technique in manufacturing of bronze, gold and silver items by the ancient and medieval craftsmen is considered. Technology of brazing complex tin items is described. It is noted that the heat source was a furnace with air blowing through a tube, and the flux composition included metal powders, carbonates and nitrates. Braze alloy composition was selected from the condition of minimum temperature of the eutectic transformation and the same colour and luster as that of the brazed metal.

Поступила в редакцию 06.09.2004