



СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ПРИПОЕВ

И. Н. ПАШКОВ, д-р техн. наук, **И. И. ИЛЬИНА**, **И. В. РОДИН**, **С. В. ШОКИН**,
С. А. ТАВОЛЖАНСКИЙ, кандидаты техн. наук (ЗАО «АЛАРМ», г. Москва, РФ)

Рассмотрены способы получения быстрозакаленных припоев в виде проволоки диаметром от 0,3 до 6 мм из труднодеформируемых материалов в пластическом состоянии. Композиции припоев на основе Cu-P, Cu-P-Sn, Cu-Zn-P-Ni и других в результате закалки приобретают структуру квазиэвтектики, содержащую пересыщенный твердый раствор с распределенными фазами фосфида меди. Приведены примеры применения быстрозакаленных припоев.

Ключевые слова: пайка, быстрозакаленные припои, проволока, лента, микроструктура, способы получения, применение

Процессы получения припоев методом закалки из расплава, с одной стороны, позволяют достигать высоких скоростей охлаждения, что приводит к кардинальному изменению структуры и свойств получаемого материала, с другой — получать продукцию в таком виде (например, волокна, чешуйки, иглы, фольги) и форме, которые трудно достижимы традиционными методами. В наибольшей мере приведенные преимущества проявляются в случае получения металлов и сплавов, хрупких по своей природе и труднообрабатываемых давлением. Кроме того, при обеспечении постоянства подачи расплава процесс получения материалов из расплава легко автоматизировать и сделать непрерывным или полунепрерывным.

Наиболее интересны с точки зрения получения длинномерных заготовок, полуфабрикатов и изделий литье способом жидкой прокатки, непрерывное литье и литье намораживанием.

Затвердевание расплавленного металла со сверхвысокими (более 10^5 К/с) скоростями охлаждения позволяет с достаточно высокой производительностью получать практически всю гамму аморфных и микрокристаллических материалов, что уже длительное время используется в зарубежной и отечественной практике. Технология быстрого затвердевания расплава на вращающемся диске-кристаллизаторе позволяет получать калиброванные АМС-припои в виде тонкой пластичной ленты толщиной 20...100 мкм и шириной 2...50 мм [1]. Производителем таких припоев в России является МИФИ-АМЕТО.

Преимуществами данного способа являются высокая химическая активность, чистота и однородность припоя, что предопределяет его высокие технологические свойства при пайке, возможность точной дозировки припоя и разнообразие

его составов, получение которых исключено другими способами, обеспечение высокого качества паяного соединения и его высокого качества и др. Недостатки способа заключаются в трудоемкости выполнения технологии и высокой цене продукции, необходимости в очень точных и фиксированных зазорах при сборке паяных соединений (оптимально 0,025...0,050 мм), значительном ограничении в выборе способов и оборудования для пайки. Использование АМС-припоев обуславливает повышенные требования к механической обработке паяемых деталей. Затруднено их применение в массовом производстве паяных конструкций, когда, например, соединяются пайкой концы прессованных трубок в состоянии поставки. Так, в производстве теплообменников, бытовых и промышленных холодильников, радиаторов и др. при сборке величина зазора может колебаться в широких пределах (от близкого к нулю до 0,7 мм), что обусловлено большими допусками по диаметру трубок.

Для решения задач по обеспечению потребителей более металлоемкой продукцией, например, проволокой (диаметром от 0,3 до 3 мм) из хрупких припоев, был рассмотрен процесс закалки припоя из расплава при одностороннем отводе тепла [2–4].

В ЗАО «АЛАРМ» (г. Москва) получил развитие способ экстракции расплава, который заключается в извлечении вращающимся кристаллизатором из ванны расплава заготовки, затвердевающей на его поверхности, отделении ее с поверхности диска-кристаллизатора и смотке на специальном устройстве в виде бухты. Таким способом можно получать проволоку или ее отрезки некруглого сечения (в виде зернышка боба) с переменным диаметром 0,3...3,0 мм.

Для получения прутков с определенным диаметром (от 3 до 6 мм) был применен способ роторной разливки расплава в желоб вращающегося кристаллизатора. Увеличение времени охлаждения затвердевшего материала на поверхности

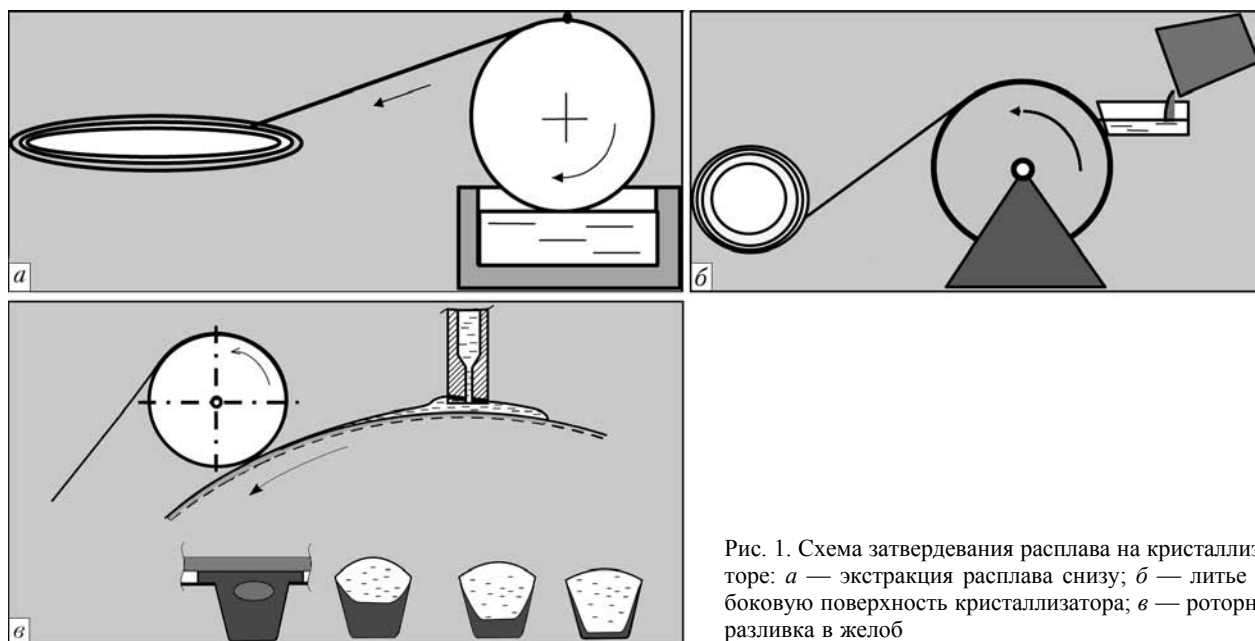


Рис. 1. Схема затвердевания расплава на кристаллизаторе: *а* — экстракция расплава снизу; *б* — литье на боковую поверхность кристаллизатора; *в* — роторная разливка в желоб

кристаллизатора одновременно с фиксацией его в желобе с помощью обкатной ленты позволило за одну технологическую операцию получить заготовку медно-фосфорных припоев трапециевидного сечения. Для получения мерной продукции сразу после ее отделения с поверхности кристаллизатора осуществляется рубка с помощью летучих ножниц. Во избежание разрушения продукции и нарушения ее непрерывности главной задачей было достижение определенной температуры продукции в момент ее отделения с поверхности диска-кристаллизатора. Данная задача решалась, с одной стороны, выбором оптимальной конструкции кристаллизатора, с другой — путем увеличения времени нахождения охлаждаемой проволоки на его поверхности. Скорость охлаждения является достаточной для формирования мелкозернистой структуры. Прутки медно-фосфорных припоев крупного сечения могут быть успешно применены вместо литых в уголок прутков, обычно получаемых на предприятиях из слитков фосфористой меди, которые трудно обеспечить достаточно прочными при диаметре менее 10 мм. Высокая производительность способа и его внешняя простота, не требующая сложного аппаратного оформления, сделали его потенциально перспективным для массового получения проволоки (прутков) труднодеформируемых материалов в пластичном состоянии [3]. На рис. 1 приведена схема затвердевания расплава на кристаллизаторе.

Использование высоких скоростей охлаждения позволяет получить высокую химическую и микроструктурную однородность в результате равномерного распределения фаз в структуре материала. При этом хрупкие фазы (фосфиды, интерметаллиды) находятся в мелкодисперсном состо-

янии, что обуславливает повышенную пластичность получаемой продукции и возможность дальнейшей ее обработки для придания необходимой формы, например, круглой проволоки с калиброванными геометрическими размерами. При пайке такими припоями образуется однородная микроструктура соединения без пор и раковин, что в свою очередь способствует улучшению качества паяного соединения.

По сравнению с традиционными способами обработки материалов давлением, быстрая закалка из расплава менее чувствительна к составу сплава, что позволяет получать довольно широкий спектр композиций припоев заданной геометрии.

Исследованы процессы получения проволоки из сплавов медь-фосфор, медь-фосфор-олово, медь-цинк-фосфор-никель на основе системы медь-фосфор и сплавов медь-цинк-олово, медь-цинк-марганец на основе системы медь-цинк. Исследования на микроанализаторе электронного микроскопа «Jeol 6400» показали, что в результате высоких скоростей охлаждения достигается метастабильное состояние структуры с размером зерна менее 10 мкм. Металлографический анализ припоя П14 указывает на то, что структура представляет собой квазиэвтектику и состоит из пересыщенного твердого раствора с распределенными фазами фосфида меди (рис. 2).

Благодаря мелкодисперсному состоянию фосфидов и равномерному характеру их распределения проволока и лента припоев на основе этой системы имеют повышенные пластические свойства, например, проволока припоя П14 выдерживает гиб с перегибом на 180° несколько раз.

Перспективными материалами с точки зрения замены серебряных припоев в процессах пайки сталей и сталей с медью являются припой П21

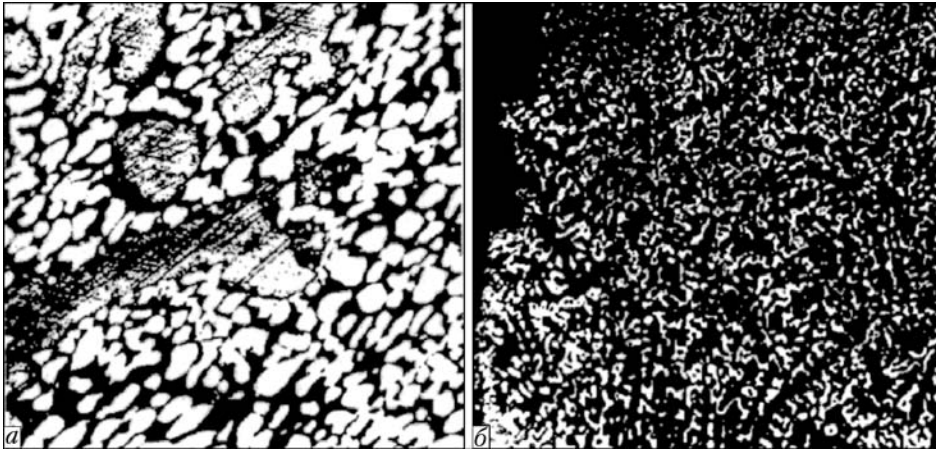


Рис. 2. Микроструктура припоя П14 (медь–фосфор–олово) в литом состоянии, $\times 200$ (а) и после закалки на диске-кристаллизаторе, $\times 400$ (б)

на основе системы медь–цинк–олово и припой П47 на основе системы медь–цинк–марганец. Указанные сплавы, вследствие наличия в них легирующих элементов, относятся к многофазным латуням. В литом состоянии они отличаются низкой пластичностью и трудно поддаются обработке давлением. Интерес к этим припоям обусловлен их относительно низкими температурами плавления, а следовательно, и пайки по сравнению с обычно используемыми латунями. Это важно при пайке сталей с медными сплавами, сталей, где нежелателен нагрев выше 900°C , а также при изготовлении твердосплавного инструмента.

Быстрая закалка из расплава позволила получить эти материалы в виде проволоки и ленты с повышенной пластичностью в результате образования метастабильной структуры [5]. Как видно из рис. 3 и данных рентгеноструктурного анализа, припой П21, полученный высокоскоростным затвердеванием расплава, имеет однофазную структуру β -латуни в отличие от трехфазной в литом состоянии.

Припой П21 имеет сложный состав из более чем пяти компонентов. Его основой является сплав медь–цинк–олово, который в литом состоянии имеет структуру, состоящую из трех фаз: α -, β - и γ -латуней. Основной вклад в придании

хрупких свойств сплаву вносит наличие γ -латуни. После горячего прессования указанного припоя в процессе получения прутков диаметром 3 мм в результате термического воздействия при температурах около 600°C и деформации материала удается получить двухфазную латунь, в которой, однако, остается присутствие хрупкой γ -фазы. Высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР) позволило зафиксировать область, в которой данный сплав имеет однофазную структуру β -латуни, что и определило более высокие пластические свойства припоя по сравнению с горячепрессованным и литым состоянием.

Как уже отмечалось ранее, быстрая закалка приводит к образованию неравновесной структуры с пересыщенными твердыми растворами, при этом структура отличается анизотропией роста кристаллов из-за одностороннего охлаждения в процессе получения припоя методом ВЗР. Пластифицирование проволоки припоя в этом случае возможно путем использования гомогенизирующих отжигов, которые приводят к перераспределению элементов без заметного роста зерна.

Преимущество быстрой закалки для данного типа сплавов заключается в том, что проволока или лента заданных размеров получается за одну технологическую операцию. При этом для быс-



Рис. 3. Микроструктура припоя П21 на основе системы медь–цинк–олово в литом состоянии, $\times 200$ (а); горячепрессованном, $\times 800$ (б) и после высокоскоростного затвердевания расплава, $\times 800$ (в)

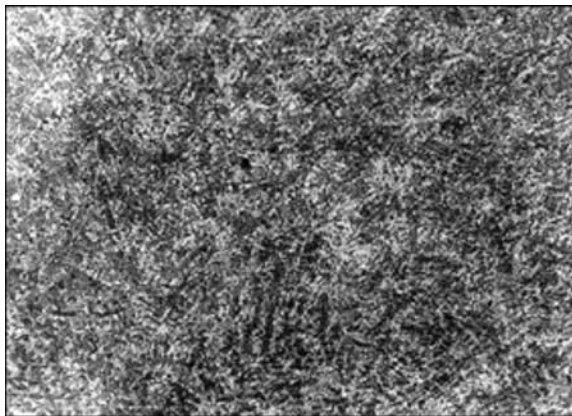


Рис. 4. Микроструктура припоев ПМФОЦр6-4-0,03 и П14 после ВЗР, $\times 500$

трой закалки характерно то, что поверхность продукции отличается низким содержанием оксидных пленок, а это в дальнейшем позитивно влияет на процессы пайки, особенно при предварительном внесении припоя в зону образования шва.

Продукцию, полученную методом ВЗР и отличающуюся специфичностью формы сечения, можно считать полуфабрикатом для производства калиброванной проволоки круглого сечения, а также проволоки, имеющей продольный паз по длине для заполнения флюсом или пастой на его основе. При этом деформацию проволоки можно проводить традиционными способами обработки сплавов давлением, как, например, волочением или фасонной прокаткой.

Комплекс проведенных в ЗАО «АЛАРМ» исследований позволил создать базовые прогрессивные технологии (совмещающие метод ВЗР, непрерывное и полупрерывное литье, волочение при необходимости совместно с флюсованием) и оборудован для производства прутков, лент, проволочных полуфабрикатов некруглого сечения, круглой калиброванной проволоки (с флюсом и без флюса) широкого сортамента. Проволока поставляется диаметром 0,3...3,0 мм; прутки с при-

веденным диаметром 1,6...6,0 мм и лента толщиной 0,4...1,0 мм и шириной 10...40 мм.

Разнообразие марок и широкая гамма сортамента припойной продукции позволили значительно расширить возможности использования труднодеформируемых припоев в различных областях промышленности и при разных способах пайки. Возможность изготовления длинномерной пластичной продукции, в том числе и малых сечений, позволяет получать закладные элементы для автоматических и механизированных способов пайки, что значительно снижает неоправданное использование дефицитных серебряных припоев.

Уникальные возможности метода ВЗР позволили скорректировать состав припоя ПМФОЦр 6-4-0,03 системы Cu-P-Sn, легированный для обеспечения процесса горячего прессования и лучшей проработки структуры малыми добавками циркония [6].

Как показало исследование, микроструктура припоев ПМФОЦр 6-4-0,03 и П14, полученных методом ВЗР, не различается. Она представляет собой квазиэвтектику и состоит из пересыщенного твердого раствора фосфора в меди с равномерно распределенными в нем дисперсными частицами фосфида меди (рис. 4). Такая структура обуславливает повышенную пластичность получаемой продукции и возможность дальнейшей ее обработки для придания необходимой формы, в том числе для закладных элементов. Проволока и лента припоев П14 и ПМФОЦр6-4-0,03 выдерживают гиб с перегибом на 180° несколько раз, в несколько раз увеличиваются значения δ при растяжении проволок, полученных методом ВЗР по сравнению с показателями прессованных прутков.

Значение σ_b для припоя П14 (МФ06-4) в быстрозакаленном состоянии соответствует 670, а для прессованного припоя ПМФОЦр6-4-0,03 — 460 МПа, а значение δ — соответственно 7,0 и 1,7 %.

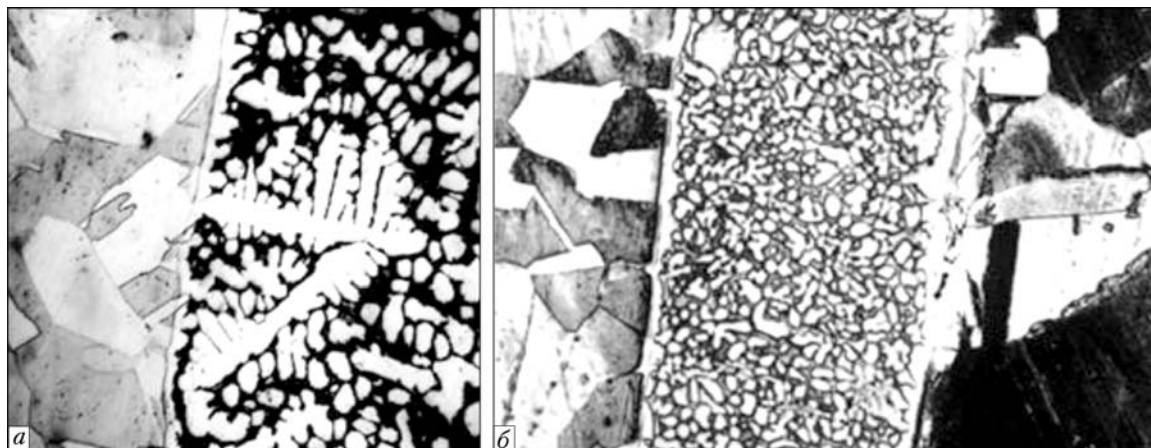


Рис. 5. Микроструктура паяного соединения меди с медью ($\times 500$): прессованным прутком ПМФОЦр6-4-0,03 (медь-шов) (а) и быстрозакаленным припоем П14 (медь-шов-медь) (б)



Высокая химическая и структурная однородность, дисперсность структуры, низкое содержание оксидных пленок на поверхности припоев, изготовленных методом ВЗР, способствуют получению однородной и мелкозернистой структуры паяного шва с меньшим количеством пор, раковин и других дефектов, что положительно сказывается на механических характеристиках соединений.

Более низкое качество поверхности литых и прессованных прутков вызывает загрязнение металла паяного шва шлаками и приводит к образованию пористости, а более грубая структура прессованных прутков — получение более грубой структуры металла шва (рис. 5, а) по сравнению со структурой, получаемой с помощью припоя, изготовленного методом ВЗР (рис. 5, б). Таким образом, как показал металлографический анализ, микроструктура паяного шва, ее дисперсность определяются при равных условиях пайки плотностью, чистотой поверхности, дисперсностью структуры припоя в состоянии поставки и не зависят от наличия в его составе циркония. Полученные нами данные хорошо согласуются с известными результатами исследований положительного влияния аморфной и микрокристаллической структуры припоев разных систем на структуру и свойства паяных соединений [1, 7].

Быстрозакаленные припои вместо серебряных припоев ПСр45, ПСр40, ПСр29,5, ПСр15, ПСрФ5-5 применяют в производстве бытовых холодиль-

ников (медные и стальные трубопроводы холодильных агрегатов), теплообменной аппаратуры, инструмента, приборостроении (в том числе соединения из латуни и сочетании латуни со сталью (припой П81)), энергетическом машиностроении, электротехнической промышленности и т. д.

1. *Аморфные* ленточные припои для высокотемпературной пайки. Опыт разработки технологии производства и применения / Б. А. Калинин, В. Т. Федотов, О. Н. Севрюков и др. // Свароч. пр-во. — 1996. — № 1. — С. 15–19.
2. *Сверхбыстрая* закалка жидких сплавов: Сб. науч. тр. / Под ред. Г. Германа. — М.: Металлургия, 1986. — 375 с.
3. *Научные* предпосылки и практика производства метастабильных материалов / В. А. Васильев, А. А. Лозован, И. Н. Пашков и др. — М.: РГТУ им. К. Э. Циолковского, 2002. — 204 с.
4. *Высокоскоростное* затвердевание расплава / В. А. Васильев, Б. С. Митин, И. Н. Пашков и др. — М.: СП «Интермет Инжиниринг», 1998. — 395 с.
5. *Быстрозакаленные* проволока и лента бессеребряных припоев: новые аспекты производства и применения. Роль процессов пайки в создании новой техники. Ч. 2 / И. Н. Пашков, И. И. Ильина, С. В. Шокин и др. — М.: ЦРДЗ, 1996. — С. 46–57.
6. *Влияние* микролегирования цирконием системы медь–фосфор–олово и технологии производства на структуру и свойства припоев ПМФОЦр6-4-0,03 и П14, а также паяных ими соединений / И. Н. Пашков, И. И. Ильина, С. В. Шокин, И. В. Родин // Пайка, современные технологии, материалы, конструкции, опыт эксплуатации паяных конструкций: Материалы конф. — М.: ЦРДЗ, 2003. — С. 86–92.
7. *Влияние* структурного состояния припоя на физико-механические свойства паяных соединений / Б. А. Калинин, А. Н. Плющев, В. Т. Федотов и др. // Свароч. пр-во. — 2001. — № 8. — С. 38–41.

Methods for production of rapidly quenched brazing filler metals in the form of 0.3...6.0 mm diameter wires of hard-to-deform materials in a plastic state are considered. As a result of quenching, the compositions of brazing filler metals based on Cu-P, Cu-P-Sn, Cu-Zn-P-Ni, etc. acquire a quasi-eutectic structure consisting of oversaturated solid solution with distributed copper phosphide phases. Examples of application of the rapidly quenched brazing filler metals are given.

Поступила в редакцию 17.01.2008