И. Е. ПЕТРУНИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПАЙКЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ВЫСШАЯ ШКОЛА»
МОСКВА — 1972

6П4.3
П29
УДК 621.791.3

Петрунин И. Е.
П29 Физико-химические процессы при пайке. М., «Высш. школа», 1972.
280 с. с илл.

В книге отражены современные представления о сущности физико-химических процессов при флюсовании, смачивании и капиллярном течении, диффузии, растворении, кристаллизации и образовании соединения при пайке. Рассмотрены процессы удаления окисных пленок с применением флюсов, а также в нейтральных и активных газовых средах. При изложении вопросов флюсования значительное внимание уделено растворению металлов во флюсах и самофлюсованию.

Смачивание и капиллярное течение освещены с учетом существующих статической и динамической теорий течения расплавленных припоев. Показаны причины снижения прочности основного металла под действием расплавленных припоев и флюсов. Изложены основные виды взаимодействия металлов и рассмотрена природа образования спая в соответствии с принятой классификацией.

Кристаллизация при пайке рассмотрена в связи с общей спецификой образования паяных соединений в результате затвердевания тонкой прослойки расплавленного металла. Наряду с описанием кристаллизации в зоне сплавления много места отведено процессам, происходящим на границе основной металл — зона сплавления.

Книга может быть использована не только студентами вузов сварочной специальности при изучении курса «Пайка металлов» и в дипломном проектировании, но и научными работниками, конструкторами и технологами, работающими в области пайки.

3—12—6 6П4.3
79—72

Рекомендовано к изданию Министерством высшего и среднего специального образования СССР

Рецензенты: кафедры технологии сварочного производства Московского авиационно-технологического института и Киевского политехнического института; докт. техн. наук *М. В. Поплавко-Михайлов.*

Научный редактор *С. Н. Лоцманов.*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Пайка металлов приобретает с каждым годом все большее значение в самых различных областях техники. Применение ее будет постоянно возрастать в связи с внедрением в производство новых конструкционных материалов и переходом на высоколегированные стали, сварка которых вызывает значительные трудности. Поэтому наряду с разработкой припоев, флюсов, газовых сред и способов нагрева встает задача всестороннего изучения природы протекающих при пайке процессов.

В настоящее время пайка успешно применяется во всех отраслях техники. Наибольший прогресс в ее развитии достигнут в самолето- и ракетостроении, а также в атомной технике и радиоэлектронике. Наряду с широкими возможностями соединения разнородных металлов и металлов с неметаллами, осуществляемого практически при любых температурах, пайка, являясь групповым методом обработки, обеспечивает высокую производительность труда и в ряде случаев экономически более выгодна по сравнению со сваркой.

Несмотря на широкое применение в промышленности в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют работы, систематизированно освещающие процессы, протекающие при пайке. В предлагаемой книге обобщены большой литературный материал и результаты новейших исследований, проведенных в области пайки металлов.

В главе I изложены особенности пайки, показана кинетика образования спая и приведена классификация спаев по природе взаимодействия на границе основной металл — припой. Главы II и III посвящены вопросам, связанным с удалением окисных пленок с поверхностей основного металла и припоя. В главах IV, V и VI рас-

сматривается взаимодействие основного металла с припоем на границе фаз и в зоне сплавления.

В книге отражены вопросы, которым в литературе не уделялось достаточное внимание: растворение металлов во флюсах, самофлюсование, кинетика образования «бездиффузионного» и диспергированного спаев, понижение прочности металлов под действием расплавленных припоев и флюсов, контактное плавление.

Автор выражает глубокую признательность коллективам кафедр технологии сварочного производства Московского авиационно-технологического института и Киевского политехнического института за тщательное рецензирование рукописи книги.

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ПАЙКИ

Пайка металлов имеет наибольшее сходство со сваркой плавлением, но в то же время между ними имеются существенные различия, что требует самостоятельного подхода к разработке теории и совершенствованию практики пайки.

При сварке плавлением соединение происходит путем плавления в зоне сварки основного и присадочного металлов и последующей кристаллизации образовавшегося между ними сплава. При этом основной и присадочный металлы имеют примерно одинаковый состав и температуру плавления. При пайке основной металл не плавится *, он находится в твердом состоянии. Соединение образуется вследствие плавления и кристаллизации сравнительно легкоплавкого присадочного металла, называемого **припоем**. Этот признак, связанный с состоянием основного металла в процессе пайки, имеет принципиальное значение, так как характеризует природу процесса образования соединения при пайке. Поскольку при пайке силы связи возникают в контакте основной металл — расплавленный припой, которые находятся в неодинаковом агрегатном состоянии, имея разную природу, то процесс образования соединения при пайке будет иным, чем при сварке плавлением. Различия между ними усугубляются с увеличением разницы температур

* В отдельных случаях, например, при контактно-реакционной пайке происходит плавление взаимодействующих металлов в месте контакта между ними, однако оно протекает при температурах значительно ниже их точек плавления.

образования соединения и несоответствия физико-химических свойств основного металла и припоя. Из этого следует, что анализ процессов образования соединений при пайке требует учета более широкого круга факторов, чем при сварке плавлением.

Формирование шва и образование связей в контакте основной металл — присадочный металл при сварке плавлением определяются способностью металлов в расплавленном состоянии давать общие фазы и характером кристаллизации. При пайке формирование шва определяется, главным образом, процессами смачивания, капиллярного течения и растворно-диффузионными процессами на границе основной металл — расплав припоя. При этом смачивание и образование паяного шва происходят даже тогда, когда основной металл и припой не сплавляются и не образуют между собой химических соединений.

Сварка плавлением осуществляется только при температурах, лежащих выше точки плавления основного металла. Пайку можно осуществить при любых температурах *, лежащих ниже точки плавления основного металла, что делает этот процесс более универсальным. В этом отношении возможности пайки еще далеко не раскрыты ввиду ее малой изученности. Это преимущество пайки позволяет получать соединения без нарушения форм и размеров конструкции, а во многих случаях и без изменения структуры основного металла.

Несмотря на то что при сварке плавлением, как и при пайке, протекают аналогичные процессы (нагрев, флюсование, введение присадочного металла, его плавление и взаимодействие с основным металлом, кристаллизация), назначение и характер их имеют в каждом случае свою специфику, которая не позволяет распространить опыт и теорию сварки плавлением на пайку.

Перечисленные особенности и преимущества пайки привлекли к ней пристальное внимание специалистов самых различных отраслей знания как в нашей стране, так и за рубежом. В отдельных случаях это явилось, наряду с экономическими преимуществами данного процесса, причиной более высоких темпов развития механизированных и автоматизированных способов пайки металлов по сравнению с полуавтоматической и автоматической сваркой [2].

* С помощью галлиевых припоев-паст получены соединения меди пайкой при комнатной температуре [1].

Исходя из физико-химической природы процесса, пайку можно определить следующим образом.

Пайкой называется процесс соединения металлов в твердом состоянии путем введения в зазор припоя, взаимодействующего с основным металлом и образующего жидкую металлическую прослойку, кристаллизация которой приводит к образованию паяного шва.

Данное определение охватывает основные признаки всех разновидностей пайки, а именно:

1. Пайка осуществляется при температуре ниже точек плавления соединяемых металлов.

2. Процесс пайки во всех случаях связан с введением в зазор между соединяемыми металлами жидкой металлической прослойки (расплавленного припоя), которое осуществляется капиллярным течением расплава припоя в зазоре, введением припоя в зазор в виде фольги или нанесением на основной металл покрытия, образующего припой, путем контактного плавления покрытия на границе с основным металлом и т. д.

3. Соединение образуется в результате взаимодействия твердого основного металла с жидким припоем. Если условия для такого взаимодействия отсутствуют, то паяное соединение не образуется.

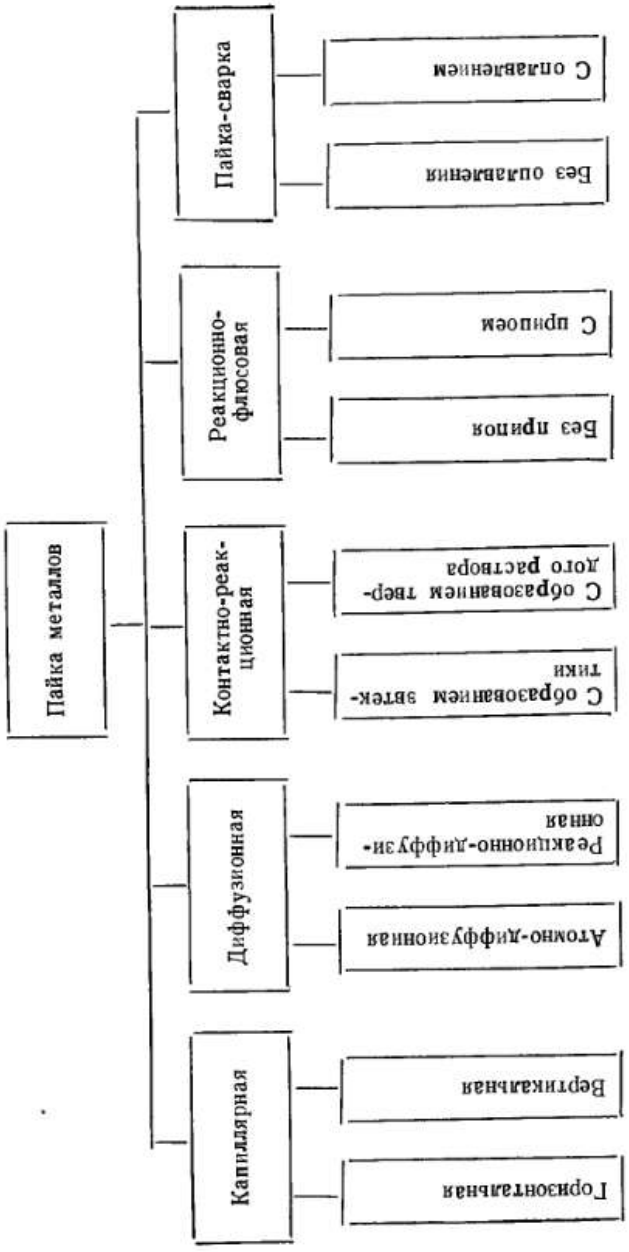
4. Завершающей стадией пайки во всех случаях является кристаллизация металлической прослойки между соединяемыми поверхностями твердых металлов.

Анализируя сущность физико-химических процессов, протекающих на границе основной металл — расплав припоя (при формировании соединения в существующих методах пайки — схема 1), можно видеть, что различия между капиллярной пайкой, диффузионной пайкой и пайкой-сваркой не носят принципиального характера. Капиллярность является общим признаком пайки.

Отличительным признаком диффузионной пайки является длительная выдержка при температуре пайки и изотермическая кристаллизация металла шва в процессе пайки. Других характерных признаков этот метод не имеет, основное назначение его — повысить температуру распая шва и прочность паяного соединения. Диффузионная пайка может быть развитием любого вида пайки, в

Схема 1

Классификация методов пайки



том числе капиллярной, реакционно-флюсовой или контактно-реакционной. В последнем случае диффузионная пайка возможна, если второй металл взаимодействующей пары вводится в виде прослойки между соединяемыми металлами.

При реакционно-флюсовой пайке происходит совмещение процессов вытеснения из флюса металла, служащего припоем, и его взаимодействия с основным металлом.

Наконец, пайка-сварка отличается от других методов пайки количеством вводимого припоя и характером формирования шва, делающим этот метод пайки похожим на сварку плавлением. При соединении разнородных металлов при пайке-сварке возможно оплавление кромки одной из деталей, изготовленной из более легкоплавкого металла.

Таким образом, различия между существующими разновидностями пайки, кроме контактно-реакционной, связаны, главным образом, со способами введения в зазор припоя, температурой процесса и временем выдержки при этой температуре. Физико-химическая же сущность процесса образования соединения, осуществляемого по любому из указанных методов, одна и та же — взаимодействие расплавленного припоя с основным металлом, характер которого определяется соотношением их свойств, режимом и условиями процесса пайки. Этот признак и положен, как увидим ниже, в основу классификации пайки.

Начальная стадия образования паяного соединения в результате взаимодействия основного металла с расплавом припоя в общем случае (при наличии растворимости между ними) показана на рис. 1*. В исходный момент взаимодействия образование раствора основного металла в расплаве припоя наблюдается только в узких слоях, непосредственно примыкающих к поверхности твердого металла. Зоны взаимодействия в этом случае

* При высокотемпературной пайке образование в шве сплава, по составу соответствующего точке пересечения изотермы температуры пайки с линией ликвидуса диаграммы состояния взаимодействующих металлов, происходит в течение нескольких секунд. Для формирования диффузионных зон требуются значительно большие выдержки. На рис. 1 диффузионные зоны, наряду с существованием расплава припоя в исходном состоянии, показаны условно.

представляют собой две прослойки, между которыми находится припой в первичном состоянии. Последующее взаимодействие на границе основной металл — расплав припоя при температуре пайки приводит к дальнейшему растворению основного металла и образованию между ними сплава во всем объеме жидкого металла, находящегося в соединительном зазоре. Охлаждение расплава приводит к выделению из него на поверхность основного металла избыточного компонента.

Рис. 1. Схема строения шва в начальный момент образования зоны сплавления

В процессе пайки в результате диффузии компонентов припоя в основной металл, а также диффузии отдельных компонентов основного металла в зону шва образуются диффузионные зоны. Возникшие при температуре пайки зоны в процессе охлаждения претерпевают различные изменения, в результате которых образуется паяный шов; наиболее типичная микроструктура шва представлена на рис. 2. Руководствуясь им, можно дать определение основным элементам паяного соединения.

Спай — переходный слой, образующийся в результате смачивания при температуре пайки и последующего взаимодействия на границе основной металл — расплав припоя. Если при температуре пайки переходный слой не образовался, то спая между основным металлом и припоем не будет. В зависимости от природы взаимодействующих металлов и условий пайки состав и строение спая могут быть различными.

Зона сплавления — прослойка сплава, заключенная между соединяемыми деталями, образующаяся в результате взаимодействия жидкого припоя с основным металлом и последующей кристаллизации.

Слой изотермической кристаллизации — прослойка постоянного состава, образующаяся при температуре пайки в результате выделения из расплава зоны сплавления на подложку твердой фазы.

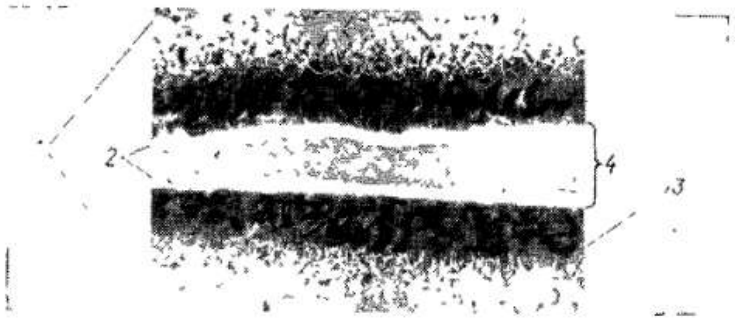


Рис. 2. Микроструктура соединения при пайке стали Ст. 3 припоем ВЗМИ-49 в атмосфере водорода; ×70

1 — основной металл; *2* — прикристаллизованные слои; *3* — диффузионные зоны; *4* — зона сплавления

Прикристаллизованный слой — прослойка переменного состава, образующаяся при затвердевании зоны сплавления в результате выделения на подложку избыточной фазы.

Диффузионная зона — граничащий с зоной сплавления слой основного металла, образовавшийся в результате диффузии компонентов припоя и основного металла.

Паяный шов — элемент паяного соединения, включающий зону сплавления и диффузионные зоны.

Паяное соединение — элемент паяного изделия, включающий паяный шов и прилегающие к нему участки основного металла.

§ 2. КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ СПАЯ

Для образования спая, т. е. возникновения связи в контакте основной металл — припой, требуется определенный комплекс физико-химических и технологических

условий: наличие сродства основного металла с выбранным припоем, соответствующий состав среды, нагрев соединяемых поверхностей и т. д. Исходя из этого, процесс образования спая условно можно разграничить на три стадии:

1) удаление окисных пленок и активация поверхности;

2) взаимодействие на границе основной металл — жидкий припой;

3) кристаллизация.

Конструкционные металлы, с которыми приходится иметь дело при производстве паяных изделий, представляют собой поликристаллические тела, состоящие из различно ориентированных кристаллитов или зерен, которые не однородны и состоят из кристаллических блоков размерами $10^{-5} \div 10^{-3}$ *см* [9]. Блоки разориентированы на малые углы, образуя мозаичную структуру зерна. Кристаллы металлов имеют различные дефекты решетки: дислокации, вакансии, дислоцированные атомы. Наличие различных искажений в кристалле повышает его энергию. Лишняя плоскость в случае краевой дислокации или сдвиг решетки при винтовой дислокации вызывают смещение ионов из мест с наименьшим запасом потенциальной энергии, следствием чего является возникновение избыточной энергии по сравнению с регулярной решеткой. Неоднородность кристаллов, наличие на них мест выхода различных дефектов являются причиной избирательной активности, так как места выхода дефектов обладают повышенным химическим потенциалом [10].

Согласно рентгенографическим исследованиям, проведенным на жидкостях, установлено, что при температурах, близких к точке кристаллизации, жидкое состояние обнаруживает значительную степень упорядоченности, сохраняя расположение атомов, свойственное кристаллической решетке. При этом размещение атомов в жидкости определяется теми же силами, что и в твердом состоянии. Переход металлов в жидкое состояние связан с повышением концентрации вакансий, достигающей при плавлении, как правило, критического значения.

Таким образом, при нагреве соединяемых металлов и припоя в условиях пайки происходит понижение

энергии активации* атомов основного металла и припоя.

В зависимости от температур, при которых протекает пайка, значение указанных факторов будет различным.

При нагреве до температуры пайки основной металл и припой могут претерпевать полиморфные превращения, т. е. переходить из одного кристаллического состояния в другое, а припой — еще и изменение агрегатного состояния. Эти фазовые переходы I рода связаны со значительным поглощением теплоты и сопровождаются, как правило, увеличением объема. В некоторых металлах при нагреве основного металла и припоя возможны также фазовые переходы II рода, не сопровождающиеся заметным поглощением теплоты или изменением объема (магнитные превращения, переходы из упорядоченного состояния в неупорядоченное). Происходящим при пайке аллотропическим превращениям и плавлению в системе основной металл — припой предшествует процесс активации атомов, возникновение флуктуаций** новой фазы в старой, зарождение и рост новой фазы. При переходе через точку превращения постепенно исчезают флуктуации старой фазы и понижается концентрация активированных атомов в новой фазе. Это свидетельствует о том, что период активированного состояния атомов распространяется на довольно широкий температурный интервал.

Концентрация активированных атомов в основном металле и припое по мере приближения к температуре превращения нарастает по экспоненциальному закону:

$$N = N_0 e^{-Q/kT},$$

где N — количество активированных атомов в единице объема; N_0 — общее количество атомов в единице объема; Q — энергия активации, *дж/г · атом* (*кал/г · атом*); k — постоянная Больцмана, равная $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ *дж/град* ($1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*); T — абсолютная температура.

В фазовых переходах II рода при переходе через критическую точку также происходит активация атомов

* Энергией активации называется избыточная энергия молекул по сравнению со средним ее значением. Чем больше энергия активации, тем медленнее при данной температуре протекает химическая реакция.

** Флуктуациями называют временные, случайные отклонения в системе от состояния равновесия.

металлов. Таким образом, фазовые переходы I и II родов способствуют повышению поверхностной энергии границы раздела основной металл — расплав припоя.

На начальной стадии взаимодействия образование общей границы твердого и жидкого металлов при пайке связано со стремлением системы снизить межфазную энергию. При этом первоначально образующиеся связи в зависимости от природы реагирующих веществ могут быть обусловлены физической адсорбцией или хемосорбцией * [11—13].

Пайка в общем случае может осуществляться в среде нейтральных или активных газов, а также на воздухе под слоем растворов или расплавов различных флюсующих веществ, с которыми металлы в зависимости от химизма флюсования могут в той или иной степени взаимодействовать. Реакции в зоне пайки при этом могут протекать по различным направлениям. Наиболее быстро протекает реакция, которая имеет наименьшую энергию активации. Если реакция не требует разрыва имеющихся в поверхностном слое основного металла и припоя связей, то в первую очередь по ним будет протекать взаимодействие. На границе основной металл — расплавленный припой могут протекать взаимодействия металлов с газами, продуктами разложения окисных и других пленок, флюсами. Поэтому наличие на поверхности металлов адсорбированных или химически связанных пленок приведет к уменьшению количества взаимодействий между атомами основного металла и расплавленного припоя и, в итоге, к снижению прочности спая. Это обстоятельство, а также сообщение поверхностным атомам твердого и жидкого металлов дополнительной энергии активации вынуждают обращать особое внимание на удаление с поверхности взаимодействующих металлов окисных пленок и прослоек, разграничивающих взаимодействующие твердый и жидкий металлы.

После удаления окисных пленок, как только температура нагрева достигнет точки плавления припоя, а атомы металлов — требуемого уровня энергии активации, начинается взаимодействие, в процессе которого происходит смачивание расплавом припоя поверхности основного металла.

* Хемосорбция, или активированная адсорбция, характерна тем, что количество тепла, выделяемое при этом процессе, то же, что и при химической реакции.

В процессе смачивания две свободные поверхности заменяются одной границей фаз между твердым металлом и расплавом припоя с более низкой свободной поверхностной энергией системы. Поэтому образовавшиеся в отдельных местах связи очень быстро распространяются по всей площади контакта основной металл — расплав припоя. На этой стадии образования спая основную роль начинают играть квантовые процессы между частицами атомных размеров. Взаимодействие между ними проявляется в притяжении или отталкивании, интенсивность и характер которых изменяются в зависимости от природы металлов и внешних условий процесса. Поскольку при пайке взаимодействие происходит, главным образом, между разнородными металлами, то возможность образования соединений между атомами металлов определяется конфигурацией их внешнего электронного слоя. В том случае, когда он близок к насыщению электронами, атом проявляет большую склонность к захвату чужих электронов. При малом количестве электронов на внешних слоях атома он легко отдает их при взаимодействии с другими атомами. С позиций классической физики электрон для перехода на орбиту другого атома должен преодолеть потенциальный барьер, имея для этого необходимую энергию активации. Величина этой энергии зависит от расстояния между атомами. При больших расстояниях она равна энергии связи электрона на соответствующей орбите (потенциалу ионизации). С сокращением расстояния между атомами энергия активации электрона уменьшается и обращается в нуль, когда орбиты перекрываются [14].

В ходе взаимодействия атомов основного металла и расплавленного припоя возможна «коллективизация» электронов и образование металлической связи. Химическая связь образуется между атомами, обладающими дополнительной энергией, равной или большей энергии активации. Прочная связь между ними возникает, когда они находятся на расстояниях, при которых возможно перекрытие их волновых функций [15]. Этот процесс термодинамически выгоден, так как приводит к уменьшению энергии системы в связи с сокращением свободной поверхности.

О химической природе процесса взаимодействия на границе основной металл — расплав припоя свидетельствует выделение теплоты при смачивании [16, 17].

Таким образом, природа смачивания может быть обусловлена как слабым взаимодействием (физическая адсорбция), так и хемосорбцией с образованием более или менее прочной химической связи.

Как показано выше, процесс взаимодействия между основным металлом и расплавом припоя* можно рассматривать как химическую реакцию на границе фаз. Скорость реакции в общем виде при условии, что с поверхности взаимодействующих металлов удалены окисные пленки, а атомы их находятся в состоянии физической адсорбции, можно выразить уравнением [18]

$$\frac{dx}{dt}=(N_0-x)\,\nu\cdot\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)\exp\left(\frac{S}{k}\right), \qquad (I.1)$$

где x — число атомов, вступивших в химическую связь; N_0 — число контактирующих атомов на поверхности основного метала; ν — частота собственных колебаний атомов, обычно принимаемая для металлов равной 10^{13} *сек*$^{-1}$; Q — энергия активации образования химических связей; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; $S=k\ln W_1W_2$ — энтропия активации, учитывающая вероятность W_1 благоприятной ориентации возбужденных атомов каждого металла друг относительно друга и вероятность W_2 совпадения моментов их возбуждения.

Поскольку при пайке происходит смачивание основного металла и возникает ориентационное соответствие частиц твердого металла и расплава, то необходимость благоприятной ориентации можно не учитывать.

При температуре пайки все атомы основного металла и припоя возбуждены, поэтому член, учитывающий энтропию,

$$\exp\left(\frac{S}{k}\right)\approx 1.$$

Тогда уравнение примет вид:

$$\frac{dx}{dt}=(N_0-x)\,\nu\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \qquad (I.2)$$

* Рассматривается взаимодействие чистых металлов.

Проинтегрировав при $T=\text{const}$ и подставив $t=0$, $x=0$, $t=t_a$, $x=N$, получим время, в течение которого прореагирует N атомов:

$$t_a=-\frac{1}{\nu}\ln\left(1-\frac{N}{N_0}\right)\exp\left(\frac{Q}{kT}\right). \qquad (I.3)$$

Из уравнения (I.3) можно получить выражение, описывающее изменение относительной прочности спая:

$$\frac{N}{N_0}=1-\exp\left[-\frac{\nu t_a}{\exp\left(\frac{Q}{kT}\right)}\right]. \qquad (I.4)$$

Таким образом, полученное соотношение позволяет приближенно оценить относительную прочность спая.

В отдельных случаях пайки, несмотря на то что с основного металла окисная пленка удалена, взаимодействие не наступает. Расплавленный припой собирается в каплю и в таком состоянии остается на поверхности основного металла, между тем, как эти же металлы в других сочетаниях, например, тот же основной металл, но с другим припоем или наоборот, при приблизительно тех же условиях и режиме пайки взаимодействуют. Это свидетельствует о том, что в указанных случаях необходим нагрев до более высоких температур. В зависимости от природы металлов перегрев может иметь значения от нескольких десятков до сотен градусов. Так, при пайке армко-железа серебром в среде водорода для растекания припоя необходим перегрев по сравнению с температурой плавления серебра в 140° С, при пайке армко-железа алюминием в вакууме $6{,}65\cdot10^{-3}$ *н/м*^{2} ($5\cdot10^{-5}$ *мм рт. ст.*) — 540° С. Только при таком перегреве в отмеченных случаях припой растекается и смачивает основной металл [19]. Наиболее высокий перегрев требуется при пайке армко-железа в среде водорода (точка росы — 50° С) при применении в качестве припоев свинца, таллия, олова, индия и галлия (табл. 1).

Таким образом, если припой после расплавления при соблюдении требований, необходимых обычно для образования спая, не смачивает поверхность основного металла, это еще не значит, что между ними невозможно взаимодействие. Чтобы взаимодействие наступило, необходима термическая или другая активация, которая поз-

Таблица 1

Температуры плавления и кипения Pb, Tl, Sn, In, Ga и температуры пайки ими армко-железа

Температура, °С	Наименование припоев				
	Свинец	Таллий	Олово	Индий	Галлий
Плавления припоя	327,3	303	231,9	156,2	29,8
Кипения припоя	1740	1457	2360	2000	2000
Пайки	1000	1120	1000	960	1100

волила бы разорвать связи, имеющиеся в поверхностных слоях основного металла и припоя, и образовать новые, общие между ними, связи.

При изменении температуры или других параметров процесса пайки условия взаимодействия в контакте основной металл — припой изменяются, что в свою очередь меняет условия равновесия в зоне реакции. При этом переход атомной системы основной металл — припой в равновесие в соответствии с новыми условиями осуществляется не мгновенно, а за некоторый конечный промежуток времени. Это запаздывание атомной системы характеризуют или временем запаздывания (ретардации) или, если рассматривать обратный переход системы в первоначальное состояние, временем релаксации, под которым понимают промежуток времени, необходимый для ослабления вызванного возмущения до некоторой определенной величины после устранения внешнего воздействия [20]. При пайке очень важно получить соединение с определенными свойствами, поэтому в ходе образования спая в некоторых случаях необходимо учитывать период релаксации межфазной энергии. Например, для образования рассматриваемого ниже «бездиффузионного» спая следует так вести процесс пайки, чтобы время контактирования основного металла с расплавом припоя было не больше времени релаксации. Продолжительность периода запаздывания диффузионных процессов $\tau_р$ приближенно можно оценить по уравнению [11]:

$$\tau_р = \tau_0 e^{-e(Q_т + Q_ж)/2RT}, \qquad (I.5)$$

где τ_0 — постоянная, имеющая размерность времени; e — постоянная, учитывающая пик межфазной энергии;

$Q_т$, $Q_ж$ — энергии активации диффузии элементов соответственно твердого основного металла и расплавленного припоя; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В тех случаях, когда продолжительная выдержка не приводит к ухудшению прочностных характеристик спая, время контактирования основного металла с расплавом припоя может быть увеличено.

Поскольку процесс пайки осуществляется при температурах, превышающих точку плавления припоя, а расплавленный металл зоны сплавления характеризуется ближним порядком*, то атомы жидкости, попадая в сферу действия ионов, находящихся в узлах решеток основного металла, распределяются на его поверхности в определенном кристаллографическом порядке. В результате взаимодействия по границе спая образуется слой, который осуществляет связь твердого металла с расплавом зоны сплавления. Увеличение продолжительности нагрева усиливает подвижность атомов, между которыми легче достигается контакт, а диффузионный обмен между атомами, если при этом не происходит образования хрупких фаз, приводит к упрочению возникших связей.

Если условия пайки благоприятны для развития растворно-диффузионных процессов, то с увеличением температуры и времени выдержки диффузионное размывание границы раздела основной металл — припой в предельном случае может привести к ее полному исчезновению, как это происходит при контакте двух смешивающихся жидкостей.

Следует отметить, что соединение металлов в твердом состоянии, например, при диффузионной сварке осложняется наличием микрорельефа и связанной с этим трудностью обеспечения контакта по площади. Пайка в этом отношении менее зависима от геометрии соединяемых поверхностей, поскольку расплавленный припой создает непрерывный металлический контакт. Кроме того, жидкая прослойка расплавленного припоя, находящаяся между соединяемыми поверхностями основного металла,

* Ближним порядком называется упорядоченное относительное расположение (или взаимная ориентация в жидких кристаллах) соседних частиц жидкости внутри малых ее объемов.

вызывает стягивание их со значительным усилием [21, 22].

Так, по Лапласу, сила F, стягивающая две соединяемые пайкой поверхности, смоченные припоем, определится из соотношения:

$$F = pS = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)\pi r_1^2, \qquad (I.6)$$

где p — давление; S — площадь; σ — коэффициент поверхностного натяжения; r_1 — наименьший радиус слоя, образованного каплей при смачивании; r_2 — радиус мениска.

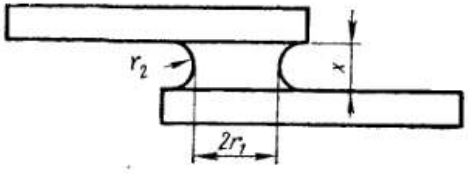


Рис. 3. Схема к расчету стягивающей силы, возникающей при смачивании припоем соединяемых пайкой поверхностей

Расчет по данной формуле показывает (рис. 3), что при температуре пайки, например, сталей медью $\sigma = 1{,}351$ *н/м* (1351 *эрг/см*^{2}) при зазоре $x = 0{,}1$ *мм* и радиусе растекшейся капли 10 *мм* стягивающая сила составит около 1 *кГ*. Наличие стягивающего усилия способствует интенсификации процесса смачивания и капиллярного течения припоя в зазоре.

Смачивание расплавленным припоем основного металла сопровождается растворением его в жидкой фазе и диффузией припоя в основной металл. Образование в связи с этим твердого раствора в диффузионной зоне почти всегда сопровождается изменением периода решетки. В системах основной металл — припой: медь — цинк, медь — галлий, медь — германий, серебро — кадмий, серебро — индий, серебро — олово, решетки меди и серебра растягиваются растворенными элементами. В системах серебро — цинк, серебро — галлий, наоборот, решетка оказывается сжатой [23]. Возникновение в связи с этим собственных напряжений в зоне спая может вызвать

образование трещин в паяных швах, что должно учитываться при выборе припоя. Иногда наибольшие напряжения возникают на границе слой прикристаллизации — центральная часть зоны сплавления, вследствие значительного различия коэффициентов теплового расширения и наличия разницы в удельных объемах сосуществующих фаз этих зон. На рис. 4 показана микроструктура соединения никеля при пайке германием, из которой можно ви-

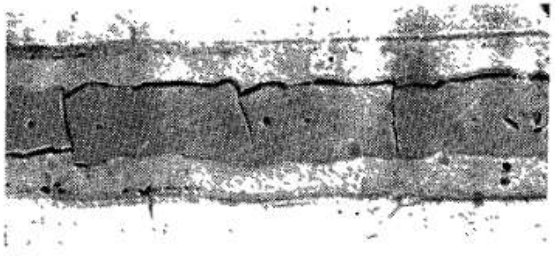


Рис. 4. Трещины в шве при пайке никеля германием, ×400

деть, что в результате собственных напряжений образовались трещины на границе прикристаллизованного слоя (твердый раствор на основе никеля) и центральной части зоны сплавления.

Таким образом, процесс взаимодействия между основным металлом и припоем при образовании спая условно можно рассматривать как трехстадийный. В итоге первой стадии взаимодействия образуется физический контакт, который выражается в смачивании расплавом припоя основного металла. Вторая стадия характерна развитием химического взаимодействия между основным металлом и расплавом припоя и образованием прочных связей. На этой стадии фактически заканчивается процесс образования спая, однако на границе основной металл — зона сплавления протекают процессы релаксационного характера, приводящие часто к снижению прочности из-за рекристаллизации или образования прослоек хрупких фаз вследствие гетеродиффузии* или реакционной диффузии. Иногда эти процессы приводят к

* Гетеродиффузией называется перемещение в веществе чужеродных растворенных атомов при наличии градиента концентрации.

повышению прочности, когда вследствие диффузии благоприятно меняется состав зоны сплавления и диффузионных зон. В случае длительного взаимодействия металлов в процессе пайки, обусловленного, например, технологическими причинами, на второй стадии получают развитие растворно-диффузионные процессы.

Третьей стадией образования спая является кристаллизация, которая фиксирует процессы взаимодействия между основным металлом и расплавом припоя на том или ином уровне их развития. Следует подчеркнуть условность этого деления, так как процесс смачивания является уже химическим взаимодействием.

§ 3. КЛАССИФИКАЦИЯ СПАЕВ

В зависимости от соотношения физико-химических свойств основного металла и припоя, а также режима и условий пайки, переходный слой (спай) между ними может иметь различное строение.

Если принять, что взаимодействуют чистые металлы и в процессе флюсования пленки с неметаллической связью с основного металла и расплава припоя удалены, то в зависимости от соотношения свойств основного металла и припоя, а также режима пайки возможны спаи: «бездиффузионный»*, растворно-диффузионный, контактно-реакционный, диспергированный.

Процесс взаимодействия основного металла и расплавленного припоя, протекающий при наименьшем перегреве и ограниченный во времени, может быть зафиксирован на стадии хемосорбции, когда процессы гетерогенной диффузии на межфазной границе развития не получили. Такой спай называют «бездиффузионным». Необходимым условием образования «бездиффузионного» спая является сокращение времени контакта твердого и жидкого металлов до значений, меньших периода ретардации диффузионных процессов. При этом в результате взаимодействия основного металла и расплава припоя в зоне контактирования возникают двухмерные кристаллические образования. В отличие от ориентированной кристаллизации (эпитаксии) для образования бездиффузионного спая между подложкой и расплавом припоя необходим обмен атомами. Условиями образования бездиффузионного спая являются:

$$T_п \approx T_{см},$$

$$\tau_п < \tau_р,$$

где $T_п$ и $T_{см}$ — соответственно температура пайки и смачивания припоем основного металла; $\tau_п$ и $\tau_р$ — длительность контакта твердого и жидкого металлов при пайке и время ретардации.

С увеличением температуры пайки или времени выдержки бездиффузионный спай превращается в растворно-диффузионный.

Смачивание основного металла расплавленным припоем создает условия для развития растворно-диффузионных процессов по границе взаимодействия. Поскольку в контакте основной металл — припой реакции идут в гетерогенной среде между металлами, находящимися в различных агрегатных состояниях, то развитие их связано не только с химическими превращениями, но и с переносом веществ из глубины фаз к поверхности, а также с удалением продуктов взаимодействия из зоны реакции. Кинетика этих реакций связана с диффузией. Скорость процесса взаимодействия между основным металлом и расплавленным припоем зависит от интенсивности переноса входящих в их состав компонентов в зону спая, скоростей взаимодействия и удаления продуктов взаимодействия. Время формирования спая определяется минимальной скоростью указанных стадий процесса.

Спай, возникающий в условиях протекания растворно-диффузионных процессов в зоне контакта твердого металла и жидкой фазы, называется растворно-диффузионным. В зависимости от природы основного металла и припоя растворно-диффузионный спай может быть образован металлами с неограниченной растворимостью, с ограниченной растворимостью, дающими эвтектические смеси и химические соединения.

* При полном подавлении гетеродиффузии на границе раздела фаз (длительность контакта основного металла и расплава припоя не превышает время ретардации диффузионных процессов) в объеме взаимодействующих металлов будет происходить самодиффузия, поэтому термин «бездиффузионный» спай является условным.

Условия образования растворно-диффузионного спая:

$$T_{пл.пр} < T_п < T_{пл.о.м},$$

$$\tau_р < \tau_п < \tau_{и.к},$$

где $T_{пл.пр}$, $T_{пл.о.м}$ — температуры плавления соответственно припоя и основного металла; $\tau_{и.к}$ — длительность изотермической кристаллизации во всем объеме зоны сплавления.

В зависимости от характера и продолжительности взаимодействия на межфазной границе строение спая может быть различным. Если припой не насыщается основным металлом до состава, соответствующего ликвидусу равновесной диаграммы состояния при температуре пайки, то изотермическая кристаллизация в шве не происходит и спай представляет собой кристаллические образования на межфазной границе, возникающие в результате выделения избыточного компонента при охлаждении и последующей диффузии в твердой фазе.

С момента достижения в шве равновесного состава жидкой фазы начинается изотермическая кристаллизация на подложку и формирование диффузионной зоны. Переходный слой (спай) в этом случае содержит еще слой изотермической кристаллизации.

При длительных выдержках при температуре пайки изотермическая кристаллизация может пройти во всем объеме зоны сплавления (диффузионная пайка).

Контактно-реакционным спаем называется прослойка сплава переменного состава, образующаяся на границе с основным металлом в результате контактного плавления. Этот вид спая возникает, когда:

1) пайка разнородных металлов идет без припоя и при температурах ниже их точек плавления;

2) взаимодействующие металлы дают эвтектические сплавы, ограниченные твердые растворы с эвтектикой или непрерывные твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса;

3) процесс формирования спая при наличии растворимости в твердом состоянии начинается с образования диффузионных зон;

4) развитие процессов взаимодействия в зоне спая происходит в направлении увеличения количества жидкой фазы в шве.

Условия образования контактно-реакционного спая:

$$T_{к.п.min} \leqslant T_п < T_{пл.о.м},$$

$$\tau_р < \tau_п,$$

где $T_{к.п.min}$ — температура плавления эвтектики или твердого раствора с наименьшей температурой плавления в системах с минимумом на кривой ликвидуса.

Если взаимодействующие металлы дают ограниченные твердые растворы с эвтектикой или не обладают растворимостью в твердом состоянии, то пайка при температуре $T_{к.п.min}$ приводит к образованию в шве сплава эвтектического состава.

В системах с ограниченной растворимостью, если контактно-реакционная пайка производится при температурах выше эвтектической, то прекращение нагрева ведет к выделению избыточного компонента в виде твердого раствора на поверхность взаимодействующих металлов.

При отсутствии растворимости взаимодействующих металлов в твердом состоянии контактно-реакционная пайка при температурах выше эвтектической приводит к образованию прикристаллизованных слоев в результате выделения из расплава при затвердевании основного металла.

В системах с неограниченной растворимостью в твердом состоянии независимо от температуры пайки в шве образуются непрерывные твердые растворы. Исходя из условий взаимодействия в шве, контактно-реакционный спай во всех случаях состоит из диффузионной зоны и слоя кристаллических образований на межфазной границе. При образовании контактно-реакционного спая изотермическая кристаллизация происходить не может, что является особенностью этого вида спаев.

В процессе пайки расплавленные припои, смачивая твердый основной металл, оказывают на него адсорбционное воздействие.

В зависимости от конкретных условий под влиянием адсорбционного эффекта твердое тело может стать более пластичным или более хрупким или обнаружить склонность к самопроизвольному диспергированию [24]. Адсорбционное понижение прочности твердых металлов под действием расплавов более легкоплавких металлов

наблюдается, когда взаимодействующие металлы дают диаграмму состояния эвтектического типа с узкой, но конечной областью растворимости. Однако и в тех случаях, когда основной металл и припой не сплавляются и не образуют химических соединений, возможно смачивание легкоплавким металлом тугоплавкого и проявление адсорбционного эффекта. Например, железо и свинец в жидком состоянии практически нерастворимы друг в друге. Вольфрам также не образует сплавов с медью, марганцем, серебром, оловом. В то же время указанные легкоплавкие металлы при пайке смачивают железо и фольфрам, затекают в капиллярные зазоры и обеспечивают формирование соединений [25]. При образовании такого спая иногда требуется высокая степень термической активации, что достигается перегревом (табл. 2).

Таблица 2

Необходимый перегрев при пайке вольфрама медью, марганцем, серебром и оловом в среде водорода с точкой росы —50° С и содержанием кислорода не выше 0,0005% по объему

Основной металл	Припой	Температура плавления припоя, °С	Температура пайки, °С	Перегрев, °С
Вольфрам	Олово	231,9	930	698,1
»	Медь	1083	1120	37
»	Марганец	1250	1500	250
»	Серебро	960,8	1300	339,2

Как видно из табл. 2, пайка медью протекает при обычном перегреве; для марганца, серебра и олова требуется значительный перегрев. По характеру частиц вольфрама в зоне сплавления можно судить о том, что в данном случае при пайке происходит не истинное растворение основного металла в припоях, а диспергирование на частицы коллоидных размеров в результате сильного снижения свободной поверхностной энергии под действием расплава припоя (рис. 5). Припои, являясь поверхностно-активными, способствуют измельчению зерен вольфрама.

В соответствии с этим спай между несплавляющимися и не дающими химических соединений металлами назван диспергированным.

При длительных выдержках соединительный зазор перекрывается дисперсными частицами. В результате в зоне паяного соединения возникает непрерывная структурная связь.

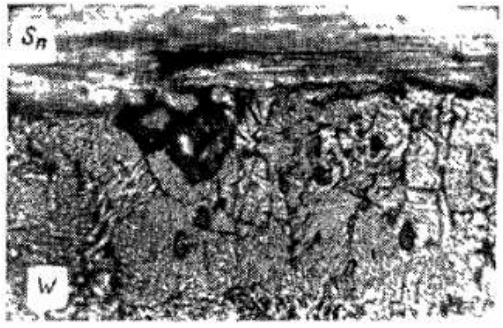


Рис. 5. Микроструктура границы основной металл — зона сплавления при пайке вольфрама оловом в среде водорода; ×1350

Взаимодействие металлов на границе фаз. Взаимодействие между основным металлом и расплавленным припоем при температуре пайки представляет сложный процесс. Большие отклонения от идеальной схемы и сложность определения термодинамических свойств взаимодействующих компонентов затрудняют применение термодинамических закономерностей для расчета условий фазового равновесия. Поэтому исследование процессов взаимодействия твердых и жидких металлов ведется обычно экспериментально.

«Бездиффузионный» спай с практически отсутствующим массопереносом между основным металлом и припоем в обычных условиях пайки получить не представляется возможным. В особых условиях, например, при напылении жидких припоев на основной металл, регулируя температуру подложки, можно получить спаи, в которых массоперенос микрорентгеноспектральным методом не обнаруживается.

Для изучения диффузионных процессов на границе твердой и жидкой фаз В. С. Новосадовым, М. Х. Шоршоровым и Ю. Л. Красулиным разработана специальная методика «жидкая клиновая проба», позволяющая путем регулирования температуры и продолжительности контактирования влиять на процессы взаимодействия в зоне контакта [26]. С применением этой методики удалось получить спаи, в которых практически полностью подавляется гетеродиффузия. Рентгеноспектральные исследо-

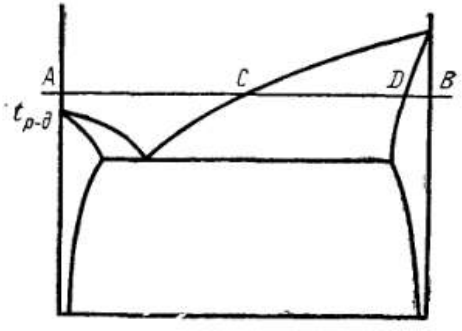


Рис. 6. Схема диаграммы состояния:
A — припой; *B* — основной металл

вания (диаметр фокального пятна ~ 2 *мкм*) показали, что можно получить спаи железа с медью с глубиной зоны гетеродиффузии за пределами чувствительности рентгеновского метода.

Растворно-диффузионный спай, когда основной металл и расплавленный припой при взаимодействии образуют между собой ограниченные твердые растворы* (рис. 6), если не учитывать диффузию в твердой фазе, начинает формироваться с момента смачивания основного металла расплавом припоя. В результате протекающего при этом растворения твердого металла в жидком припое состав зоны сплавления изменяется до тех пор, пока не достигнет равновесного при данной температуре, соответствующего пересечению изотермы с линией ликвидуса (точка *C*). В процессе растворения одно-

* При наличии неограниченной растворимости в твердом состоянии закономерности образования растворно-диффузионного спая аналогичны.

временно идет диффузия из жидкости в твердую фазу, но поскольку скорость растворения твердого металла в жидком значительно выше, чем диффузия в твердой фазе, то устойчивого диффузионного слоя на поверхности основного металла не образуется. С приближением состава зоны сплавления к равновесному (точка *C*) скорость растворения основного металла замедляется, начинает образовываться диффузионная зона. Наиболее активная диффузия при этом протекает по границам зерен и дефектам структуры основного металла. При достижении в шве равновесной концентрации жидкая фаза зоны сплавления будет иметь состав, соответствующий пересечению изотермы с линией ликвидуса, а граница основной металл — зона сплавления с линией солидуса диаграммы состояния.

Соотношение компонентов в жидкой и твердой фазах определяется коэффициентом распределения*.

$$k = \frac{C_{тв}}{C_{ж}},$$

где $C_{тв}$ и $C_{ж}$ — концентрация рассматриваемого компонента соответственно в твердой и жидкой фазах.

Зависимость эффективного коэффициента распределения по В. Дж. Пфанну, учитывающего наличие впереди фронта кристаллизации слоя, называемого диффузионным, в котором содержание рассматриваемого компонента повышено, имеет вид:

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)\, e^{-f\delta/D}}, \qquad (1.7)$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения; f — скорость роста фронта кристаллизации; δ — толщина диффузионного слоя; D — коэффициент диффузии в жидкости, равный для многих жидких растворов от 10^{-5} до 10^{-4} *см²/сек*.

С момента достижения равновесного состава жидкой и твердой фаз в шве начинается изотермическая кристаллизация.

* Коэффициентом распределения называется отношение концентрации компонента в твердой фазе к концентрации его в жидкой фазе. Он может выражаться через концентрацию как компонента *A*, так и компонента *B*.

Поскольку система основной металл — расплавленный припой неравновесна, то с увеличением выдержки при температуре пайки равновесие сдвигается в сторону получения во всем объеме зоны сплавления состава, соответствующего насыщенному твердому раствору (точка D). В результате диффузионный массоперенос на границе фаз приведет к дальнейшему обогащению зоны сплавления основным металлом и соответственно основного металла припоем. Кинетика этого процесса после достижения равновесного состава жидкой и твердой фаз определяется соотношением скоростей диффузии припоя в основной металл и основного металла в зону сплавления. При определенном пересыщении жидкости происходит выделение из нее твердого раствора. Диффузия припоя в твердую фазу снова вызывает пересыщение и последующее выделение из жидкости твердого раствора до тех пор, пока в зоне сплавления не останется жидкой фазы и не произойдет полная изотермическая кристаллизация. В результате, в момент завершения кристаллизации, состав центральной части зоны сплавления соответствует солидусу равновесной диаграммы состояния (точка D). Первоначально же выделявшийся на подложку твердый раствор вследствие диффузии в твердой фазе обедняется припоем, концентрация которого понижается от равновесной, соответствующей солидусу (точка D) до нуля на границе диффузионной зоны с основным металлом исходной концентрации.

Дальнейшая выдержка при температуре пайки $t_{р-д}$ приведет к диффузионному выравниванию состава образовавшихся в шве сплавов и приближению их к составу основного металла.

Процесс образования контактно-реакционного спая носит принципиально иной характер (рис. 7). При температуре пайки $t_{к-р}$ между приведенными в контакт металлами A и B протекают диффузионные процессы массопереноса в твердой фазе. В итоге в них образуются диффузионные слои с переменной концентрацией диффундирующих компонентов. В результате пересыщения и взаимодействия образующихся в диффузионных зонах твердых растворов возникает жидкая фаза состава D со стороны компонента A и состава E со стороны компонента B.

Если пайка ведется при эвтектической температуре, то состав образующейся жидкости точно соответствует эвтектике. При более высоких температурах энергетически более выгодным становится образование жидкости, соответствующей по составу точке пересечения линии ликвидуса равновесной диаграммы состояния с изотермой температуры пайки.

Первичная жидкость в зоне контакта возникает преимущественно по границам зерен и дефектам структуры

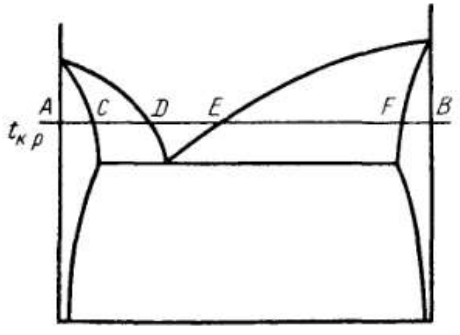


Рис. 7. Схема диаграммы состояния:
A и B — металлы, образующие контактно-реакционные спаи

металлов, однако в отдельных случаях она образуется в объеме зерен. Так, при контактно-реакционной пайке меди с серебром можно наблюдать образование жидкой фазы в диффузионной зоне в зернах серебра.

Поскольку диффузия в жидкой фазе на несколько порядков выше, чем в твердой, то следующей после образования жидкой фазы стадией будет взаимодействие между жидкостями состава D и E.

Последующее развитие процесса взаимодействия связано с диффузией компонента B из жидкости состава D в металл A и соответственно компонента A из жидкости состава E в металл B. Возникающие при этом диффузионные зоны растворяются в жидкой фазе. При температуре пайки процесс этот протекает до тех пор, пока один из взаимодействующих металлов полностью не расплавится. Скорость контактного плавления взаимодействующих металлов при постоянной температуре пайки определяется диффузией в жидкой и твердой фазах, составом

жидкостей в точках D и E и характером взаимодействия последних. Таким образом, направление процессов при формировании контактно-реакционного спая прямо противоположно направлению процессов, протекающих при формировании растворно-диффузионного спая. Увеличение времени выдержки приводит не к исчезновению жидкой фазы, как это происходит при образовании растворно-диффузионного спая, а к возрастанию ее количества.

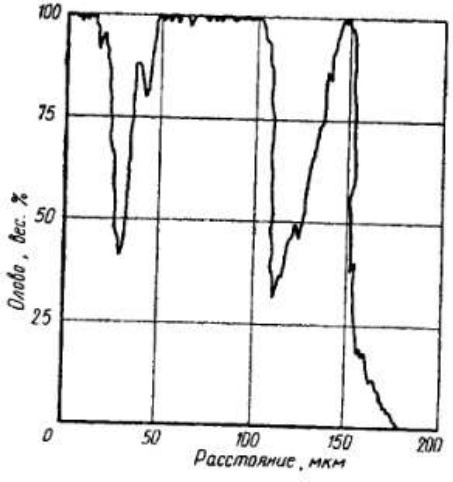


Рис. 8. Распределение олова в галтельной части шва при пайке вольфрама оловом

При диспергировании основного металла под действием расплава припоя размер частиц в зоне сплавления может быть различным. Из рис. 8, на котором показано распределение олова в галтельной части шва при пайке вольфрама оловом, можно видеть, что в зоне сплавления содержатся сравнительно крупные частицы вольфрама, обнаруживаемые при микрорентгеноспектральном анализе на установке МАР-1. При пайке вольфрама серебром отдельные частицы вольфрама в зоне сплавления микрорентгеноспектральным анализом не обнаруживаются.

При длительных выдержках происходит образование псевдораствора основного металла в расплаве припоя во

всем объеме зоны сплавления. Затвердевание зоны сплавления при температуре пайки в этом случае лимитируется интенсивностью диспергирования и процессами, способствующими удалению жидкости из соединительного зазора.

При большом количестве дисперсных частиц в шве затвердевание зоны сплавления носит характер спекания порошков в присутствии жидкой фазы (рис. 9). Как видно из рис. 9, в соединительном зазоре в местах, пере-

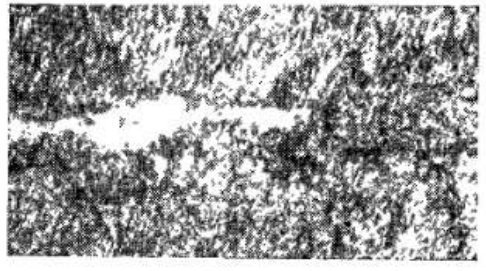


Рис. 9. Микроструктура соединения при пайке вольфрама оловом в среде водорода. Температура пайки 930° С, выдержка 1 *мин*; ×1150

крытых дисперсными частицами, произошло сращивание соединяемых металлов.

Для образования «бездиффузионного», растворно-диффузионного, контактно-реакционного и диспергированного спаев при формировании паяных соединений необходимо обеспечить определенный комплекс условий. Эти условия создаются в результате протекания на границе основной металл — припой и в зоне сплавления ряда процессов, основными из которых являются: флюсование, смачивание, капиллярное течение, диффузия, растворение, кристаллизация. Рассмотрению этих процессов посвящены последующие главы.

Глава II

ФЛЮСОВАНИЕ

§ 4. ОСОБЕННОСТИ ФЛЮСОВАНИЯ ПРИ ПАЙКЕ

Наличие окисной пленки на поверхностях основного металла и расплавленного припоя препятствует взаимодействию между ними. Для удаления пленки в процессе пайки применяют флюсы, самофлюсующие припои, контролируемые газовые среды, вакуум, физико-механические средства. Наиболее древними из этих средств являются флюсы, применение которых известно еще задолго до нашей эры.

Перед пайкой или в процессе пайки на соединяемые поверхности деталей и припой наносят флюс в виде водных, спиртовых и глицериновых растворов, паст или в порошкообразном состоянии. В определенном интервале температур он проявляет флюсующее действие.

Разнообразие физико-химических свойств металлов и сплавов, применяемых в паяных изделиях, а следовательно, различия в составе, свойствах и строении образующихся на их поверхности окисных пленок вызвали необходимость применения различных флюсующих веществ. Одни из них обладают определенной степенью универсальности, т. е. могут применяться для ряда металлов и сплавов, другие имеют узко специализированное назначение. Наиболее универсальными для высокотемпературной пайки оказались флюсы на основе тетраборнокислого натрия и борной кислоты. Для низкотемпературной пайки — флюсы на основе хлористого цинка.

Одновременно с удалением окисной пленки с поверхности взаимодействующих металлов флюс должен обеспечивать и другие условия, необходимые для протекания процесса пайки. В общем случае флюс должен отвечать следующим требованиям:

1) иметь температуру плавления на 50—100° С ниже температуры плавления припоя;

2) хорошо растекаться по поверхности основного металла и припоя с образованием сплошной пленки, защищающей их от вредного воздействия окружающей среды;

3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя, обеспечивая наиболее полное смачивание им основного металла;

4) не изменять своего состава при нагреве в интервале температур пайки;

5) сохранять флюсующие свойства на протяжении всего процесса пайки;

6) легко удаляться с поверхности деталей после пайки;

7) не вызывать коррозии.

Флюсы не удаляют посторонние вещества органического и неорганического происхождения, например, пленки жирового происхождения, загрязнения, остатки лакокрасочных покрытий и т. п. В процессе пайки они препятствуют смачиванию основного металла флюсом и припоем, вызывают непропаи, ухудшающие качество паяных соединений. Посторонние вещества с соединяемых поверхностей деталей и припоя перед пайкой удаляют химическими или механическими средствами.

В настоящее время известно весьма ограниченное количество однородных химических веществ, которые в какой-то степени удовлетворяли бы перечисленным требованиям. К таким веществам можно отнести тетраборнокислый натрий $Na_2B_4O_7$ (обезвоженная бура) и борную кислоту H_3BO_3, применяемые при высокотемпературной пайке, а также хлористый цинк $ZnCl_2$ и хлористый аммоний NH_4Cl — при низкотемпературной пайке.

Большинство же флюсов состоят из многих химических веществ. Например, флюс 34А для пайки алюминиевых сплавов, разработанный С. Н. Лоцмановым, состоит из четырех компонентов и имеет состав:

Хлористый калий (KCl)	50%
Хлористый литий ($LiCl$)	32%
Фтористый натрий (NaF)	10%
Хлористый цинк ($ZnCl_2$)	8%

При анализе композиции флюсов сложного состава можно видеть, что, с одной стороны, они содержат компоненты, которые не дают заметной реакции ни с окисной пленкой, ни с основным металлом. Эти вещества являются основой флюса, служащей для образования при пайке защитной пленки, а также растворения других составляющих флюса и продуктов флюсования. Во флюсах, составленных из галоидных солей, роль такой основы выполняют хлориды щелочных и щелочноземельных

металлов, которые хорошо растворяют в своем составе другие компоненты флюсов, а также являются носителями продуктов, образующихся в процессе флюсования.

С другой стороны, в состав флюсов сложного состава входят активные вещества. Во флюсе 34А ими являются фтористый натрий, энергично растворяющий окислы металлов, и хлористый цинк, взаимодействующий непосредственно с алюминием.

Таким образом, флюсы состоят из основы, растворителя окисной пленки и активного или основного флюсующего вещества.

В ряде случаев отдельные компоненты флюсов выполняют несколько функций. По составу флюса иногда трудно судить о роли отдельных его составляющих. Так, при высокотемпературной пайке сталей в качестве флюсов применяют стекло в порошкообразном виде.

В состав стекла, кроме окислов SiO_2, Na_2O, B_2O_3, CaO, Al_2O_3, ZnO, которые обеспечивают флюсование, вводят фториды, растворяющие окисные пленки. По составу такие флюсы напоминают сварочные.

Роль активного флюсующего вещества выполняют в них отдельные окислы, имеющие наибольшее химическое сродство к окисным пленкам основного металла и припоя. В частности, по аналогии с флюсами на основе тетраборнокислого натрия при высокотемпературной пайке с применением в качестве флюсов стекла активным флюсующим действием обладает борный ангидрид. Другие окислы, входящие в состав стекла, в частности, Na_2O, Al_2O_3, ZnO, при высокотемпературной пайке также обладают флюсующими свойствами.

Во флюсах для низкотемпературной пайки в качестве основы применяют воду, спирты, глицерин, вазелин. При приготовлении паст в качестве основы берут вазелин, машинное масло, воск, смолы и др. В пастообразные флюсы в отдельных случаях вводят в небольших количествах фториды, способствующие растворению окисной пленки. В качестве активных флюсующих компонентов, наряду с хлористым цинком и хлористым аммонием в канифольных флюсах, применяют специальные активизаторы в виде анилина $C_6H_5NH_2$, триэтаноламина $N(CH_2CH_2OH)_3$, солянокислого диэтиламина $(C_2H_5)_2NHHCl$, салициловой кислоты $HOC_6H_4CO_2H$ и других веществ.

Классификация применяемых в настоящее время флюсов по составу показана на схеме 2.

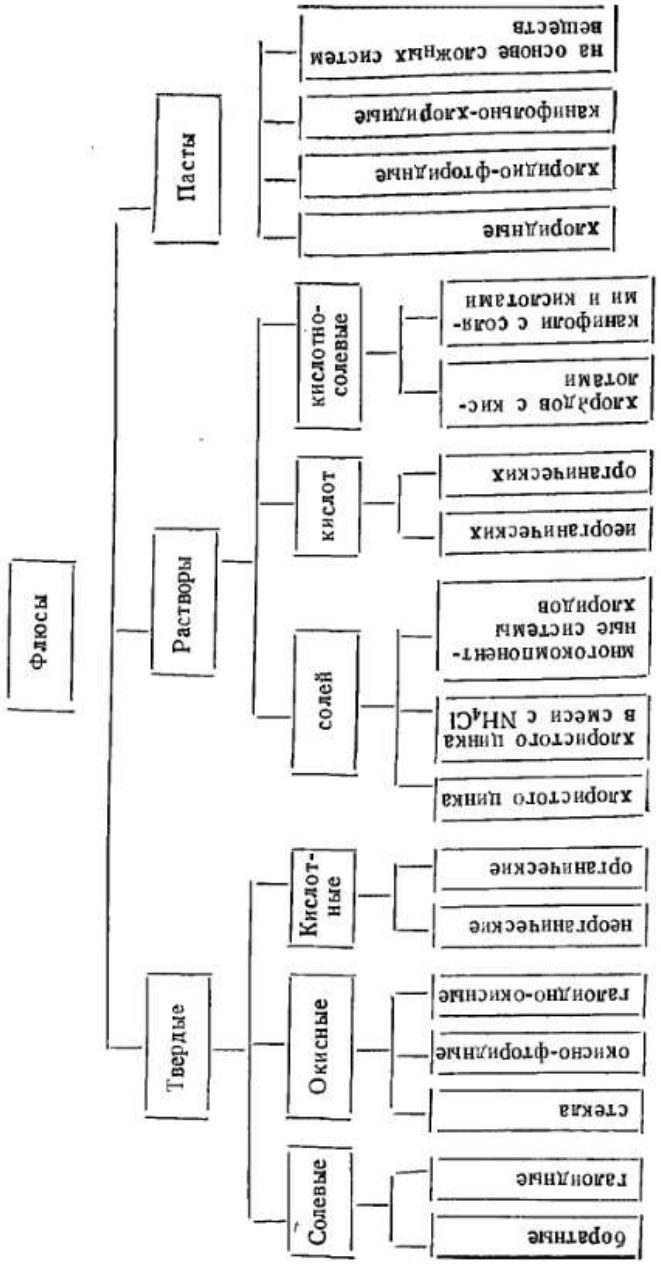
В процессе пайки флюсы могут находиться в состоянии расплавов или в виде растворов. В большинстве случаев температура пайки значительно выше температуры кипения растворителей, и они быстро испаряются, поэтому практически при флюсовании приходится иметь дело с расплавами веществ.

Флюсы, применяемые при пайке, имеют особую специфику, отличающую их от флюсов, применяемых при плавлении и сварке. Особенность эта состоит в том, что паяльный флюс последовательно «работает» на твердой поверхности основного металла одного состава, а затем на жидкой поверхности расплавленного припоя другого состава. Таким образом, паяльный флюс должен обладать флюсующими свойствами как по отношению к основному металлу, так и к припою, химический состав и свойства которых различны. Такое действие флюса может достигаться или подбором флюсующих веществ, активных к окисным пленкам основного металла и припоя, или введением нескольких флюсующих веществ, как это имеет место в окисных флюсах типа стекла.

Флюс должен иметь химическое сродство к окисным пленкам основного металла и припоя и в жидком состоянии смачивать их. При этом флюс заполняет имеющиеся микропоры и микротрещины в пленке, что обеспечивает хороший контакт с окислами и возможность развития реакций во всем объеме пленки. Поскольку на подготовленных к пайке поверхностях деталей толщина окисной пленки обычно составляет несколько микрон, то развитие реакций происходит в узком слое на границе расплав флюса — основной металл. Если учесть, что при капиллярной пайке флюс обычно заполняет зазоры порядка 0,1—0,2 *мм*, то можно представить, в каких ничтожно малых объемах протекают реакции флюсования. В этих условиях исключительно большое значение имеют равномерность нагрева соединяемых поверхностей деталей до необходимой температуры, чистота соединяемых поверхностей, а также однородность и высокое качество флюса. Недогрев отдельных мест приводит к отсутствию взаимодействия между основным металлом и флюсом и, следовательно, к сохранению на этих участках окисной пленки, что вызовет непропай.

Схема 2

Классификация флюсов



Для обеспечения качественной пайки флюс не должен содержать в расплавленном состоянии твердых частиц, а также образовывать их в процессе флюсования, так как это будет препятствовать затеканию флюса в зазор и вытеснению его из зазора припоем. В процессе перехода окисной пленки в расплав флюс должен сохранять свою жидкотекучесть и легко вытесняться расплавленным припоем. Поэтому адгезия расплавленного флюса к основному металлу должна быть меньшей, чем расплавленного припоя, что достигается соответствующей композицией флюса. Хорошее вытеснение боратных флюсов расплавленными припоями при пайке сталей объясняется влиянием борного ангидрида, который сильно снижает адгезию солевых расплавов при смачивании поверхности железа.

После смачивания основного металла флюсом и удаления с него окисной пленки образуется активная межфазная граница твердый металл — жидкий флюс, которая затем замещается расплавленным припоем в условиях, практически исключающих возможность взаимодействия с атмосферой воздуха, что обеспечивает высокое качество спая.

§ 5. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ФЛЮСОВАНИЯ

Процесс флюсования при пайке включает в себя смачивание основного металла и припоя флюсом, удаление с них окисных пленок, вытеснение флюса из соединительного зазора расплавленным припоем и защиту места пайки от окисления образовавшимся шлаком. Согласно современным представлениям солевые флюсы в расплавленном состоянии имеют ионное строение, являясь электролитически диссоциированными системами. Щелочные и щелочноземельные металлы, например, содержатся в расплавах флюсов в виде катионов: Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}. Отрицательные ионы образуют Cl^-, F^-, O^{2-} и др. Поэтому в системе основной металл — окисная пленка — флюс при температуре пайки протекают сложные электрохимические процессы.

Смачивание флюсом. Если флюс употребляется в виде раствора, то при растекании его по поверхности металла образуется пленка жидкости, которая защищает

металл от воздействия окружающей среды. Если флюс в исходном состоянии — твердое вещество, то до момента его расплавления основной металл и припой остаются не защищенными и в процессе нагрева под пайку окисляются. Только после расплавления флюса и смачивания им металлов они изолируются от действия окружающей

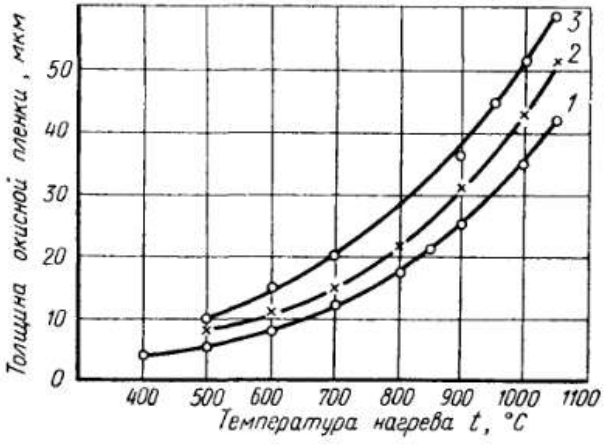


Рис. 10. Зависимость толщины окисной пленки при окислении меди от температуры и времени выдержки: *1, 2, 3* — соответственно выдержка 5, 10 и 15 *мин*

среды. Таким образом, нагрев до момента растекания флюса сопровождается взаимодействием основного металла и припоя с компонентами окружающей газовой среды и дальнейшим ростом окисной пленки. Из рис. 10 можно видеть, что нагрев при высокотемпературной пайке меди вызывает увеличение толщины окисной пленки в несколько раз.

Смачивание поверхности основного металла и припоя флюсом зависит от коэффициента поверхностного натяжения последнего. Как видно из табл. 3, флюсы обладают сравнительно низким коэффициентом поверхностного натяжения, что обеспечивает свободное растекание их в расплавленном состоянии по поверхности металлов.

Между поверхностным натяжением расплавленных солей и их внутренним строением существует определен-

Таблица 3

Поверхностное натяжение солей, входящих в состав некоторых флюсов

Наименование соли		Химическая формула	Температура, °C	Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м* (*эрг/см²*)
Тетраборнокислый натрий		$Na_2B_4O_7$	1000	0,211 (211,9)
Хлористый	калий	KCl	780	0,097 (97)
	натрий	NaCl	801	0,114 (114)
	литий	LiCl	603	0,140 (140)
	кадмий	$CdCl_2$	602	0,077 (77,2)
	барий	$BaCl_2$	962	0,171 (171)
Двухлористое олово		$SnCl_2$	307	0,097 (97)
Фтористый	цезий	CsF	692	0,107 (107)
	литий	LiF	840	0,255 (255)
	калий	KF	846	0,098 (98,4)
	натрий	NaF	1010	0,199 (199,5)

ная связь, обусловленная взаимодействием между молекулами. Чем больше величина этого взаимодействия, тем выше поверхностное натяжение. В связи с этим соли, имеющие ионную кристаллическую решетку в расплавленном состоянии, отличаются высоким значением коэффициента поверхностного натяжения по сравнению с солями, имеющими молекулярную решетку, в которых молекулы связаны слабыми ван-дер-ваальсовскими силами. Кроме характера связи в решетке, коэффициент поверхностного натяжения солей зависит от кристаллического строения, размеров ионов, температуры и других факторов. В значительной степени поверхностное натяжение солей, а следовательно, и их смачивающая способность зависят от энергии кристаллической решетки.

Хлориды щелочных и щелочноземельных металлов имеют меньшие значения поверхностной энергии кристаллической решетки, чем фториды. В соответствии с этим в расплавленном состоянии наиболее распространенные во флюсах хлориды Na, K и Li обладают меньшим поверхностным натяжением, чем фториды этих металлов.

Поверхностное натяжение расплавленных солей зависит также от радиуса ионов. С увеличением радиуса катиона при постоянном анионе, например, в хлоридах щелочных металлов, поверхностное натяжение уменьшается.

Это связано с тем, что с увеличением радиуса катиона уменьшается количество ионов, размещающихся при прочих равных условиях в поверхностном слое расплава соли, и, следовательно, снижается притяжение их ионами, находящимися внутри расплава. По той же причине поверхностное натяжение снижается с увеличением радиуса аниона при постоянном катионе.

С увеличением температуры коэффициент поверхностного натяжения расплавленных солей снижается, как правило, по линейному закону (рис. 11).

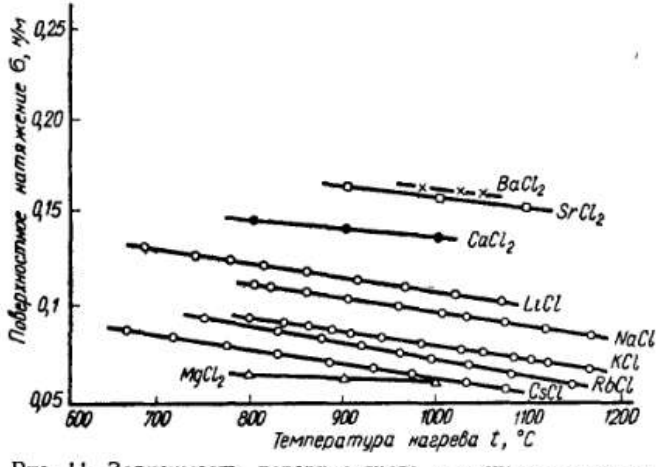


Рис. 11. Зависимость поверхностного натяжения расплавленных солей от температуры

В солевых флюсах, состоящих из нескольких веществ, поверхностное натяжение зависит от содержания отдельных компонентов. Компоненты, снижающие поверхностное натяжение, концентрируются, главным образом, на поверхности, являясь поверхностно-активными. Наоборот, компоненты с большим поверхностным натяжением являются поверхностно не активными и концентрируются на поверхности в значительно меньшей степени. Если компоненты флюса имеют приблизительно одинаковое поверхностное натяжение и между ними не образуются химические соединения, то поверхностное натяжение флюса линейно зависит от его состава.

Согласно уравнению второго закона капиллярности краевой угол смачивания θ определяется соотношением

сил поверхностного натяжения в точке на границе трех фаз (рис. 12):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}, \qquad (II.1)$$

где $\sigma_{1,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения между твердым телом и газовой средой; $\sigma_{2,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом; $\sigma_{1,2}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой средой.

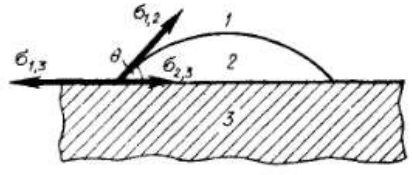


Рис. 12. Схема равновесия векторов сил поверхностного натяжения капли жидкости на поверхности твердого тела:

1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело

Из уравнения (II.1) следует, что с увеличением коэффициента поверхностного натяжения флюса краевой угол θ будет увеличиваться, а смачивание ухудшаться. Однако поверхностное натяжение жидкости не определяет однозначно ее способность смачивать поверхность твердых тел. Смачивание или несмачивание поверхности основного металла флюсом определяется физико-химическим сродством между основным металлом и флюсом, с одной стороны, и окисной пленкой на поверхности основного металла и флюсом — с другой. Окисленный металл лучше смачивается флюсами, чем неокисленный. В реальных условиях металлы всегда имеют на поверхности тонкую окисную пленку, что улучшает условия смачивания их расплавами или растворами флюсов. Это обусловлено сродством между флюсами и окисными пленками на металлах. Соли, входящие в состав флюсов, и окислы обладают близкими кристаллическими решетками.

Из табл. 4 видно, что параметры решеток солей и окислов имеют близкие значения. Кубическую гранецентрированную решетку типа хлористого натрия имеют также входящие в состав окисных пленок нитриды металлов [2].

Как видно из таблицы, окислы щелочных металлов имеют близкие значения параметров решеток с окислами никеля, магния, кадмия и одинаковый тип решетки с

Таблица 4

Типы решеток, размер ребра элементарной ячейки *a* и кратчайшее расстояние между ионами *d* для хлоридов и фторидов, входящих в состав флюсов, а также некоторых окислов металлов

Вещество	Тип решетки	Параметры, Å		Вещество	Тип решетки	Параметры, Å	
		a	*d*			*a*	*d*
LiCl	Кубич.	5,14	2,57	ZnF_2	Рутил	4,72	2,10
NaCl	гране-	5,62	2,81	MgO	Кубич.	4,21	2,10
KCl	центр.	6,28	3,14	CdO	гране-	4,70	2,35
LiF	То же	4,02	2,01		центр.		
NaF	» »	4,62	2,31	FeO	Кубиче-	—	—
KF	» »	5,33	2,67	Fe_3O_4	ская	—	—
CaF_2	Флюорит	5,45	2,36	NiO	То же	4,17	2,09
BaF_2	То же	6,19	2,68	Ni_2O	» »	4,62	2,00
CdF_2	» »	5,40	2,34	Na_2O	» »	5,55	2,40
				K_2O	» »	6,44	2,79

закисью и закисью-окисью железа, что свидетельствует о возможности взаимодействия между ними в процессе смачивания.

В зависимости от степени окисления основного металла смачиваемость его флюсами будет различной (табл. 5).

Таблица 5

Краевые углы смачивания силикатом (70% SiO_2 и 30% Na_2O) неокисленного и с различной степенью окисления железа при температуре 910° С

Состояние поверхности металла	Краевой угол θ при выдержке, *мин*				
	2	5	10	15	20
Железо металлическое	105	90	90	90	90
Вюстит FeO	91	70	63	52	52
Магнетит Fe_3O_4	70	35	25	19	19
Гематит Fe_2O_3	62	25	16	15	15

Как видно из таблицы, наихудшую смачиваемость имеет неокисленное железо. Смачиваемость окисленного железа возрастает с повышением степени окисления.

Другие неокисленные металлы также не смачиваются расплавами окисных флюсов, что можно видеть из табл. 6. При смачивании имеет значение не только наличие окисной пленки на основном металле, но и ее состав.

Таблица 6

Значения краевых углов смачивания при 700—800° С поверхности некоторых металлов, с которых удалена окисная пленка

Металл	Краевой угол смачивания θ	Металл	Краевой угол смачивания θ
Хром	154	Кобальт	138
Никель	145	Медь	130
Платина	149	Серебро	124
Молибден	146		

Расплавы окисных флюсов лучше смачивают поверхность меди, когда окисная пленка состоит из закиси меди Cu_2O. Хорошо смачивается окисная пленка молибдена, состоящая из двуокиси MoO_2; трехокись MoO_3 смачивается расплавами плохо. С увеличением толщины окисной пленки краевой угол смачивания ее расплавом окисных флюсов уменьшается, т. е. смачивание улучшается. Так, в атмосфере воздуха при прочих равных условиях краевой угол смачивания платины окисным флюсом вдвое меньше, чем в среде азота, аргона, водорода и в вакууме. При смачивании в атмосфере воздуха краевой угол особенно уменьшается в случае применения расплавов окисных флюсов, содержащих борную кислоту H_3BO_3.

Интенсивность процесса смачивания поверхности металлов расплавами флюсов приблизительно можно оценить количеством выделяемой при этом энергии.

При смачивании единицы поверхности освобождается поверхностная энергия в соответствии с уравнением *

$$W = \sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}. \qquad (II.2)$$

Из соотношения сил поверхностного натяжения на границе трех фаз (см. рис. 12) найдем, что

$$\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3} = \sigma_{1,2} \cos\theta. \qquad (II.3)$$

* Данное уравнение исходит из физической природы адсорбционных сил, обусловливающих взаимодействие на границе фаз. Им нельзя пользоваться, когда в контакте основной металл—расплав флюса происходит химическое взаимодействие.

Тогда выражение энергии, выделяющейся при смачивании, через краевой угол:

$$W = \sigma_{1,2} \cos \theta. \qquad (II.4)$$

Работа адгезии жидкости к поверхности твердого тела выражается уравнением

$$A_а = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} - \sigma_{2,3}. \qquad (II.5)$$

Подставив в уравнение (II.5) значение $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$, получим

$$A_а = \sigma_{1,2}(1 + \cos \theta). \qquad (II.6)$$

Работа сил когезии * жидкости, т. е. сцепления между частицами жидкости, выражается уравнением

$$A_к = 2\sigma_{1,2}. \qquad (II.7)$$

Подставив $\sigma_{1,2}$, получим

$$A_к = 2 \frac{A_а}{1 + \cos \theta},$$

откуда

$$\cos \theta = 2 \frac{A_а}{A_к} - 1. \qquad (II.8)$$

Таким образом, интенсивность процесса смачивания зависит от отношения сил адгезии флюса при смачивании поверхности основного металла к силам когезии частиц флюса. Если сила адгезии жидкости равна нулю, то краевой угол смачивания составит 180°, т. е. смачивания практически не будет. Если сила адгезии равна силе когезии, то наблюдается полное смачивание поверхности твердого тела расплавом.

При флюсовании происходит не только смачивание, но и затекание флюса в капиллярный зазор, образованный поверхностями соединяемых деталей. Работа, затрачиваемая на затекание жидкости в зазор, также может быть подсчитана по формуле

$$A_з = \sigma_{1,2} \cos \theta.$$

* Когезия — взаимодействие двух частей одного и того же тела, приводящее к объединению этих частиц в единое тело. Когезия является частным случаем адгезии.

Однако эта работа фактически не зависит от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой средой $\sigma_{1,2}$. Основным фактором, определяющим смачивание и затекание жидкости в капиллярный зазор, является сила сцепления между поверхностью основного металла и расплавом флюса, т. е. разность $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$. Поскольку определить значение поверхностного натяжения твердого тела $\sigma_{1,3}$ и поверхностное натяжение на границе жидкость — твердое тело $\sigma_{2,3}$ трудно, то определяют поверхностное натяжение жидкости $\sigma_{1,2}$ и краевой угол смачивания. Разность $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$ играет очень большую роль в процессе флюсования. От ее численного значения зависит возможность и характер смачивания расплавленным припоем покрытой флюсом поверхности основного металла. Если разность $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$ для основного металла и расплава флюса равна или больше $\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}$ для основного металла и расплава припоя, то припой остается в массе флюса, контакт с поверхностью основного металла не достигается и, следовательно, смачивания припоем не наступает. В этом случае расплавленный припой в капиллярный зазор не течет и, следовательно, не вытесняет из него расплав флюса.

Процесс смачивания металлов флюсами зависит от кислотно-основных свойств взаимодействующей пары окисная пленка — флюс. Смачиваемость расплавленными кислыми окисными флюсами улучшается по мере образования окислов на поверхности металла с более сильными основными свойствами. При смачивании расплавами флюсов основного характера смачивание, наоборот, улучшается с повышением кислотных свойств окисной пленки.

Наряду со смачиванием поверхности основного металла, флюс должен обеспечить смачивание поверхности твердого и расплавленого припоя. Если к моменту расплавления припой не покрыт сплошной пленкой флюса, то это свидетельствует о том, что необходимого сродства между флюсом и окисной пленкой припоя нет. На рис. 13 показаны схемы смачивания и несмачивания расплавленного припоя расплавом флюса, из которых видно, что при смачивании флюс благодаря силам поверхностного натяжения обеспечивает тесный контакт припоя с основным металлом и таким образом способствует его растеканию. Наоборот, при несмачивании расплавленный при-

пой изолируется от основного металла пленкой флюса.

Флюсующее действие расплавов и растворов флюсов проявляется в результате многих процессов, основными из которых являются:

1) химическое взаимодействие между активными компонентами флюса и окисной пленкой. Образующиеся при этом соединения растворяются во флюсе, всплывают на его поверхность или выделяются в газообразном состоянии;

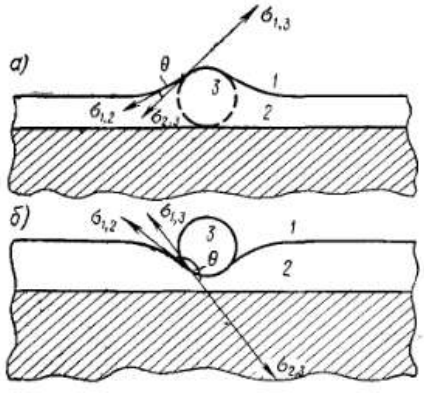


Рис. 13. Схемы смачивания расплавленного припоя 3 расплавом флюса 2: а — флюс смачивает припой; б — флюс не смачивает припой

2) диспергирование окисной пленки в результате адсорбционного понижения ее прочности под влиянием расплава флюса;

3) химическое взаимодействие между активными компонентами флюса и основным металлом, в результате чего происходит постепенный отрыв окисной пленки от поверхности металла и переход ее во флюс;

4) растворение окисной пленки во флюсе;

5) разрушение окисной пленки продуктами флюсования;

6) растворение основного металла и припоя в расплаве флюса.

Результатом этих процессов является удаление окисной пленки, приводящее к обнажению кристаллической структуры металлов.

Химизм флюсования. Из рассмотрения особенностей флюсования при пайке видно, что этот процесс связан с взаимодействием окисных пленок или непосредственно металлов с расплавами флюсов, среди которых можно выделить по механизму флюсования две основные группы — окисные флюсы и галоидные флюсы.

Окисные флюсы взаимодействуют, главным образом, с окисной пленкой, в то время как основой флюсования галоидными флюсами являются реакции с основным металлом.

К окисным относятся флюсы на основе тетраборнокислого натрия, борной кислоты и их сплавов, нашедшие наибольшее распространение при высокотемпературной пайке, а также флюсы типа стекол. При смачивании основного металла окисным флюсом протекают реакции взаимодействия между окислами, входящими в состав окисной пленки, $MeO_{(оп)}$ и окислами флюса — $MeO_{(ф)}$ по схеме:

$$MeO_{(оп)} + MeO_{(ф)} = MeO_{(оп)} \cdot MeO_{ф}.$$

В результате этих реакций образуются комплексы, способствующие разрушению окисной пленки и переносу ее в расплав флюса. О наличии реакций между окислами по указанной схеме свидетельствуют результаты химических анализов шлаков, которые позволили установить, что, кроме окислов, в составе шлаков содержатся также соединения окислов. Так, при пайке сталей, меди, латуней с боратными флюсами образуются комплексы $2FeO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3$, $CuO \cdot B_2O_3$, $CuO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ и др.

При наличии в составе окисных флюсов фторидов одновременно с химическим взаимодействием между окислами происходит растворение окисной пленки во фторидах. В отдельных случаях для повышения активности флюсов в их состав, наряду с фторидами, вводят фторбораты такие, как фторборат калия KBF_4 и фторборат натрия $NaBF_4$.

Фторборат калия разлагается при нагреве по реакции

$$KBF_4 = KF + BF_3.$$

Выделяющийся фтористый калий растворяет окислы окисной пленки, а трехфтористый бор вступает с ними в активные химические взаимодействия. Например, в случае пайки нержавеющих сталей трехфтористый бор взаимодействует с окисью хрома

$$Cr_2O_3 + 2BF_3 = 2CrF_3 + B_2O_3.$$

Борный ангидрид, выделяющийся при этой реакции, вступает во взаимодействие с окислами, образуя комплексы.

Наряду с окисными флюсами известно большое количество галоидных флюсов, при флюсовании которыми протекает обменное взаимодействие непосредственно с основным металлом. Удаление окисной пленки в этом случае происходит в результате проникания флюса через микропоры и микротрещины в окисной пленке и развития реакций под ее поверхностью. Интенсификации процесса взаимодействия флюса с основным металлом способствует диспергирование окисной пленки. Флюсование алюминиевых сплавов по этой схеме флюсами, содержащими хлористый цинк, протекает по реакции

$$2Al + 3ZnCl_2 = 2AlCl_3 + 3Zn.$$

Хлористый алюминий в момент выделения находится в газообразном состоянии, что способствует механическому разрушению (отрыву) окисной пленки. Металлический цинк, выделяющийся при этой реакции, осаждается тонким слоем на поверхность алюминия, что облегчает процесс сплавления его с припоем.

Следует иметь в виду, что пары хлористого алюминия, выделяющиеся при флюсовании, токсичны, но они интенсивно растворяются в расплавленном флюсе в процессе пайки и поэтому вредного действия не оказывают.

При высокотемпературной пайке алюминия и его сплавов возможны также реакции основного металла с другими входящими во флюс компонентами. Выделяющиеся при этих реакциях щелочные и щелочноземельные металлы являются восстановителями; окисляясь, они вступают во взаимодействие с окислами основного металла и припоя, переводя их в шлак [12].

Растворяющее действие по отношению к окислам металлов присуще в разной степени всем флюсам. Из боратов наибольшей растворяющей способностью обладает тетраборнокислый натрий (табл. 7). При температуре 760° С он растворяет в своем составе окиси цинка в четыре раза больше, чем борная кислота. Окись алюминия в тетраборнокислом натрии растворяется так же хорошо, как и окись цинка, в борной же кислоте окись алюминия совершенно не растворяется.

Растворимость окислов металлов в тетраборнокислом натрии связана с химическим взаимодействием. В тех же случаях, когда основа флюса не активна по отношению к окисной пленке основного металла, ее растворение

Таблица 7

Значения растворимости различных окислов в тетраборнокислом натрии при температурах 760 и 900° С

Наименование окисла	Химическая формула	Температура плавления окисла, °С	Растворимость при 760° С, мол. %	Растворимость при 760° С, вес. %	Растворимость при 900° С, мол. %	Растворимость при 900° С, вес. %
Окись свинца	PbO	890	21,47	23,20	36,75	37,47
Окись висмута	Bi_2O_3	860	18,22	34,07	20,50	35,75
Закись никеля	NiO	1990	7,50	2,83	9,50	3,74
Двуокись циркония	ZrO_2	~2700	—	5,97	—	—
Окись меди	CuO	1026	18,45	13,50	20,75	17,03
Трехокись вольфрама	WO_3	1473	50,48	57,65	83,55	69,36
Окись железа	Fe_2O_3	1560	1,65	2,58	2,05	3,20
Окись кадмия	CdO	1400	7,55	9,34	8,25	10,20
Двуокись титана	TiO_2	1850	18,65	8,49	20,50	9,35
Молибденовый ангидрид	MoO_3	788	57,45	56,80	62,05	60,04

практически не происходит или протекает очень медленно. При пайке процесс флюсования должен происходить в течение секунд, поэтому растворяющее действие основы флюсов по отношению к окислам основного металла не может обеспечить быстрое и надежное удаление окисной пленки. Для этого во флюс вводят специальные растворители окислов в виде фторидов щелочных и щелочноземельных металлов.

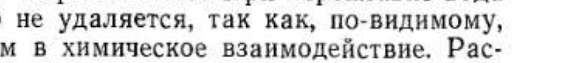
Растворяющее действие фторидов по отношению к окисным пленкам основного металла и припоя находится в прямой зависимости от природы окислов и способности их вступать во взаимодействие с другими окислами. При наличии в расплаве флюса окислов растворяющее действие фторида по отношению к исследуемому окислу снижается. Так, при наличии в расплаве криолита $3NaF \times AlF_3$ 5% окиси алюминия растворимость в нем окиси магния снижается с 11,65% до 7,02%. Это означает, что при пайке чистых металлов окисная пленка растворяется во фториде быстрее и более равномерно, чем в случае пайки сплавов.

При растворении окислов в криолите возможно химическое взаимодействие по реакции

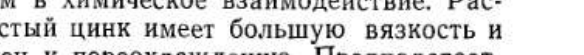
$$2Na_3AlF_6 + 3MeO \rightleftarrows 3MeF_2 + 6NaF + Al_2O_3.$$

Продукты этой реакции могут взаимодействовать между собой и с растворяемым окислом с образованием новых соединений, что также способствует удалению окисной пленки с поверхности металлов.

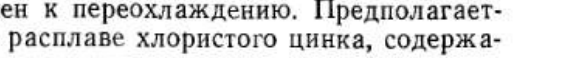
В виде водных растворов наибольшее распространение получили флюсы на основе хлористого цинка. Хлористый цинк очень гигроскопичен. При переплавке вода из него полностью не удаляется, так как, по-видимому, она вступает с ним в химическое взаимодействие. Расплавленный хлористый цинк имеет большую вязкость и значительно склонен к переохлаждению. Предполагается, что гидролиз в расплаве хлористого цинка, содержащем воду, происходит по уравнениям:



$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnOHCl + HCl,$$



$$ZnCl_2 + 2H_2O \rightleftarrows Zn(OH)_2 + 2HCl,$$

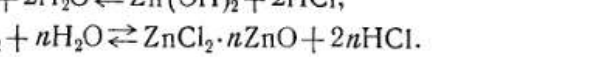


$$(n+1)ZnCl_2 + nH_2O \rightleftarrows ZnCl_2 \cdot nZnO + 2nHCl.$$

Образующиеся продукты гидролиза снижают температуру плавления соли.

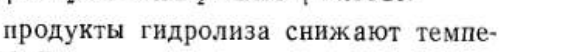
Впервые объяснение процесса флюсования при пайке с применением в качестве флюса хлористого цинка дал Д. И. Менделеев [5].

Механизм флюсования хлористым цинком можно понять, проанализировав некоторые свойства галоидных солей других металлов. Например, хлористый магний при обезвоживании разлагается с образованием окиси магния



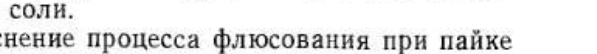
$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl.$$

При нагреве плавикового шпата, входящего в состав флюсов для высокотемпературной пайки, в парах воды образуется окись кальция и фтористый водород



$$CaF_2 + H_2O = CaO + 2HF.$$

По-видимому, хлориду цинка в условиях пайки также присущи свойства вышеприведенных хлоридов разлагаться по реакции

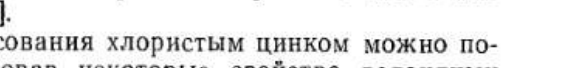


$$ZnCl_2 + H_2O = ZnO + 2HCl.$$

При нагреве происходит образование хлористого водорода, а не испарение воды, потому что соединение HCl более прочно, чем вода. Выделяющаяся при реакции окись цинка, являясь активным флюсующим веществом по отношению к железу, меди и другим металлам, свя-

зывает находящиеся на их поверхности окислы и переводит их в шлак.

Наряду с этим при флюсовании протекает реакция между основным металлом и хлористым водородом. Например, при пайке железоуглеродистых сплавов при флюсовании идет реакция:



$$2Fe + 6HCl = 2FeCl_3 + 3H_2.$$

Хлористый водород также может взаимодействовать и с окислами металлов, переводя их в легко растворимые хлориды:

$$MeO + 2HCl = MeCl_2 + H_2O.$$

Растворяясь в воде, хлористый водород образует соляную кислоту, которая повышает химическую активность флюса.

В процессе пайки возможно частичное растворение окислов основного металла в хлористом цинке, а также механическое разрушение окисной пленки выделяющимися при флюсовании газами. Таким образом, флюсование при применении в качестве флюса водных растворов $ZnCl_2$ осуществляется в результате одновременного протекания ряда химических процессов.

Иногда хлористый цинк во флюсах применяется в смеси с хлористым аммонием NH_4Cl. Двойная соль аммоний — цинк — хлорид $(NH_4)_2 \cdot [Zn \cdot Cl_4]$, имеющая температуру плавления 150° С, также используется в качестве флюса. Эта соль содержится и во флюсах, приготовляемых путем растворения цинка в неочищенной соляной кислоте с введением в раствор хлористого аммония NH_4Cl.

Следует отметить, что как при высокотемпературной, так и при низкотемпературной пайке, взаимодействие флюса с поверхностью основного металла и припоя, а также с атмосферой воздуха приводит к потере его флюсующих свойств. Поэтому при флюсовой пайке нецелесообразно применять длительные выдержки.

Электрохимизм процессов флюсования. По современным представлениям расплавы солей находятся в ионизированном состоянии, поэтому рассмотренные выше процессы флюсования являются электрохимическими. На ионное строение расплавленных солей указывает резкое уменьшение их электропроводности при температурах кристаллизации.

Электропроводность ионных кристаллов связана с наличием в них неупорядоченных ионов и незанятых мест в узлах кристаллической решетки, а электропроводность твердых окислов во флюсах типа стекол — с наличием свободных электронов и электронных «дырок». С повышением температуры количество неупорядоченных ионов и электронов увеличивается, вследствие чего с ростом температуры, как правило, уменьшается электросопротивление кристаллов солей и окислов. Неупорядоченность частиц зависит от энергетического состояния вещества. Если энергия частицы будет выше некоторого предела, определяемого потенциальным барьером, то частица может покинуть узел решетки и внедриться в соседнее междоузлие.

В расплавленном состоянии соли полностью диссоциированы на ионы, поэтому электропроводность их зависит только от подвижности ионов, которая, в свою очередь, определяется энергией активации, необходимой для перемещения иона с одного места на другое. Таким образом, в расплавленных солях носителями тока являются положительные и отрицательные ионы. При плавлении соли электропроводность ее возрастает скачками, что связано с исчезновением дальнего порядка, т. е. расположения ионов, характерного для твердого кристалла, и в связи с этим возрастанием подвижности ионов и резким снижением энергии активации.

Применяемые в качестве флюсов стекла в этом отношении отличаются от солевых расплавов, так как даже в твердом состоянии они обладают лишь ближним порядком в расположении частиц и, таким образом, не отличаются от переохлажденных жидкостей. При переходе флюсов типа стекол из твердого состояния в жидкое электропроводность их возрастает плавно.

Электропроводность солей зависит от элементов их структуры. Электропроводны только те расплавы солей, в которых элементами структуры являются ионы. Если такими элементами являются молекулы, то расплавы почти не проводят электрического тока [6].

Во флюсах, содержащих тетраборнокислый натрий $Na_2B_4O_7$ и борную кислоту H_3BO_3, которые при нагреве до высоких температур разлагаются с образованием борного ангидрида B_2O_3, электропроводность значительно ниже, чем у флюсов на основе галоидов металлов. Это

связано с тем, что в расплавленном состоянии чистый борный ангидрид незначительно проводит ток, имея сходство в этом отношении с водой.

В многокомпонентных флюсах, представляющих собой системы из многих солей, зависимость электропроводности от различных факторов носит сложный харак-

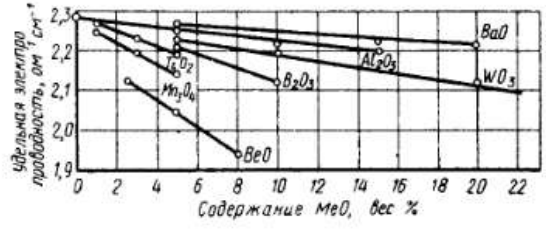


Рис 14. Влияние содержания окислов в криолите на его удельную электропроводность

тер. В этом случае электропроводность определяется константами исходных солей, свойствами образующихся в результате взаимодействия между ними химических соединений, а также возможностью образования сложных комплексных ионов.

Вводимые во флюсы фториды щелочных и щелочноземельных металлов в процессе флюсования растворяют в своем составе окислы основного металла и припоя, в связи с чем электропроводность их изменяется. Это имеет большое значение, так как электропроводность расплавов солей непосредственно связана с их вязкостью, а последняя определяет возможность растекания флюса и смачивания им поверхности основного металла. Поэтому количество фторида во флюсе должно быть таким, чтобы при растворении в нем окислов в процессе флюсования электропроводность снижалась незначительно и таким образом вязкость флюса не повышалась. Влияние содержания окислов в криолите $3NaF \cdot AlF_3$ на его электропроводность показано на рис. 14.

В процессе флюсования взаимодействия в системе основной металл — окисная пленка — флюс в зависимости от состава и свойств флюсов имеют различный характер.

При пайке с флюсами, содержащими ионы основного металла, между металлом и флюсом происходит обмен катионами При одинаковых скоростях перехода катиона

из кристаллической решетки основного металла в расплав флюса и из расплава флюса в решетку металла между ними устанавливается динамическое (подвижное) равновесие. Поскольку в этом равновесии участвуют не все частицы взаимодействующей системы основной металл — флюс, а только катионы, то в контакте основной металл — флюс должен быть добавочный фактор равновесия, которым является двойной электрический слой, образующийся в результате накопления отрицательных зарядов на поверхности металла и положительных ионов в расплаве флюса. Двойной электрический слой, образующийся в контакте основной металл — расплав соли, является причиной возникновения между ними скачка потенциала.

При пайке с применением флюсов, не содержащих катионы основного металла, происходит взаимодействие основного металла с другими находящимися во флюсе солями. В процессе такого взаимодействия между основным металлом $Me_{о.м}$ и, например галоидом, с которым он взаимодействует, $Me_c x_n$ устанавливается равновесие:

$$n Me_{о.м} + m Me_c x_n \rightleftarrows n Me_{о.м} x_m + m Me_c,$$

где x — галоид.

В зависимости от значений нормальных электродных потенциалов равновесие может смещаться в ту или другую сторону.

Процесс взаимодействия между основным металлом и солью другого металла также является токообразующим.

Как в первом, так и во втором случае перенос катионов через окисную пленку, находящуюся на поверхности основного металла, а следовательно, и изменение поверхностного слоя металла приведет к ослаблению связи между окисной пленкой и основным металлом. Кроме того, при образовании двойного электрического слоя на границе основной металл — флюс плотно примыкающая к основному металлу окисная пленка заряжается также отрицательно. Под действием разности потенциалов между флюсом и пленкой последняя отрывается от поверхности основного металла и переходит во флюс. На это указывает, в частности, снижение электрического сопротивления окислов с повышением температуры. Как видно из рис. 15, при температурах порядка 800—1000° С электрическое сопротивление окислов железа, меди, никеля, хрома и других металлов практически падает до нуля и таким образом резкое различие в электрическом сопротивлении металла и образующейся на нем окисной пленки исчезает. При образовании двойного электрического слоя окисная пленка оказывается под воздействием сил электрического притяжения со стороны флюса. Поскольку при высоких температурах при наличии слоя флюса связь между основным металлом и окисной пленкой сильно ослабевает, она может отрываться и всей массой переходить в расплав флюса, где происходят ее дальнейшие превращения (рис. 16). При выдержке 3 *мин* окисная пленка отслаивается от основного металла и находится в расплаве флюса в виде сплошного слоя. Выдержка 6 *мин* приводит к некоторому измельчению пленки. При выдержке 9 *мин* пленка находится в мелкодисперсном состоянии, снова покрывает поверхность основного металла и проникает в образующиеся на нем трещины.

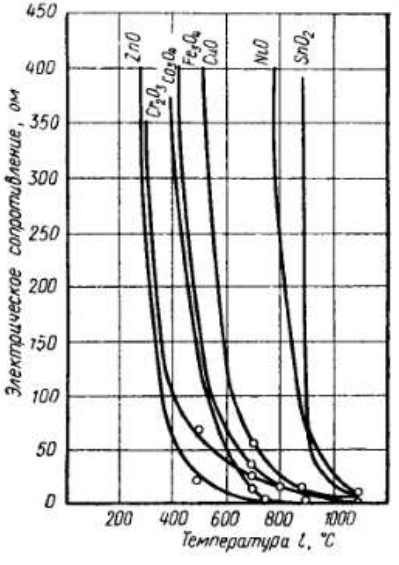


Рис. 15. Зависимость электрического сопротивления твердых окислов от температуры

При температуре пайки, наряду с взаимодействием флюса с основным металлом, происходит взаимодействие его с расплавленным припоем. Возможны три категории равновесия в контакте припой — флюс.

1. Между расплавом припоя и расплавом флюса устанавливается равновесный ионный обмен, регулируемый скачком потенциала в двойном электрическом слое.

2. Между припоем и расплавом флюса, содержащим соли компонентов, входящих в припой, более высокой и низкой валентности, устанавливается равновесие.

3. Расплавленные металл и его соль образуют неустойчивые соединения низшей валентности. Такое равновесие наблюдается при взаимодействии криолита и фтористого алюминия с алюминием:

$$nNa_3AlF_6 + AlF_3 + 2Al \rightleftarrows 3AlF + nNa_3AlF_6.$$

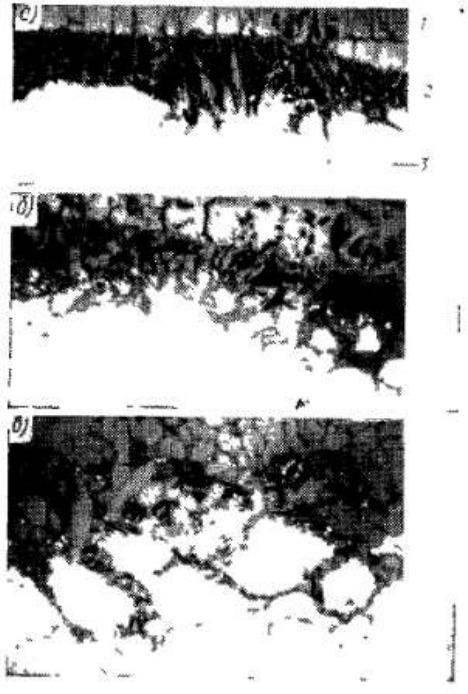


Рис. 16. Микроструктура поверхностного слоя основного металла при флюсовании армко-железа тетраборнокислым натрием при температуре 1050° С

а — выдержка 3 *мин*; *б* — выдержка 6 *мин*; *в* — выдержка 9 *мин*; *1* — окисная пленка; *2* — флюс $Na_2B_4O_7$; *3* — основной металл

В результате этих процесов происходит удаление окисной пленки с поверхности расплавленного припоя и создаются условия взаимодействия его с основным металлом.

§ 6. РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВО ФЛЮСАХ

В расплавленном состоянии однокомпонентные и многокомпонентные солевые флюсы способны растворять в своем составе металлы. Из рис. 16 видно, что основной металл интенсивно переходит в расплав флюса, который на значительную глубину проникает по границам зерен. После растекания припоя основной металл оказывается в значительной части изолирован от действия расплавленных солей и с этого момента растворению флюсом будет подвержен и расплавленный припой. Таким образом, в процессе флюсования при пайке происходит растворение в расплаве флюса основного металла и расплавленного припоя. Растворение твердого припоя в расплаве флюса незначительно, так как он обычно наносится в небольших количествах. Однако в тех случаях, когда припой применяется в виде фольги, гальванического покрытия, или слоя плакирования, растворение его в расплаве флюса и в твердом состоянии может быть заметным. После растекания припоя во всех случаях растворение его во флюсе усиливается ввиду увеличения площади контакта.

Исследование сущности процесса растворения металлов в расплавленных солях позволило установить, что в виде коллоидного раствора, т. е. в дисперсном состоянии, в расплаве существует лишь незначительное количество металла, в то время как основная часть растворенного металла входит в истинное субсоединение * с растворителем. Анализ характера взаимодействия между металлом и расплавленной солью можно сделать на основе диаграмм состояния металл — соль, которые позволяют судить о наличии в данной системе низковалентных ионов и, следовательно, о возможности образования субсоединений. При образовании субсоединений происходит изменение температуры кристаллизации расплава в то время, как наличие в расплаве соли металла в коллоидном состоянии таких изменений не вызывает. На рис. 17 показана диаграмма состояния системы $Cd - CdCl_2$, из которой видно, что взаимодействующие компоненты при определенном содержании кадмия образуют твердые растворы. Эвтектика, состоящая из смеси $CdCl_2$ и $CdCl$,

* Соединения с низшей валентностью устойчивые, как правило, лишь при высоких температурах.

образуется при содержании в расплаве 14,04 мол. % кадмия. На ветви *AB* происходит кристаллизация твердого раствора кадмия в $CdCl_2$. На ветви *BC* выделяются первичные кристаллы субхлорида кадмия, на участке *CD* — $CdCl_2$, который образуется в результате разложения субхлорида кадмия. По линии *eh* происходит кристаллизация эвтектической смеси $CdCl_2$ — CdCl. Металлический кадмий кристаллизуется на линии *MN*.

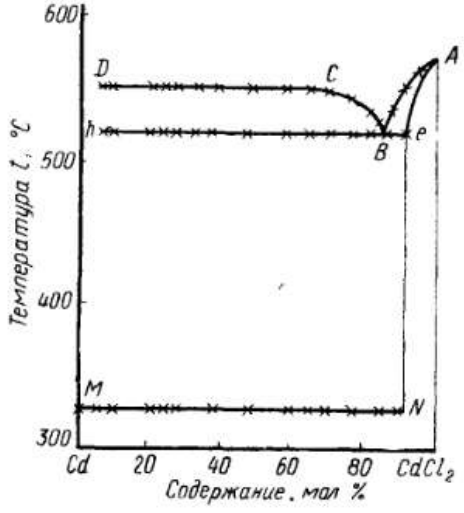


Рис 17. Диаграмма состояния системы Cd—$CdCl_2$

В виде дисперсной металлической фазы растворенный в расплавленной соли металл может образоваться только в том случае, если в расплаве соли имеется взвесь высокодисперсных частиц окислов, нитридов, карбидов и прочих, которые, обладая высоким значением поверхностной энергии, могут служить зародышами для образования в расплаве соли мельчайших капель металла. В процессе растворения металлов в расплавленных солях возможны два различных случая взаимодействия: расплавленная соль может иметь катион растворяемого металла — быть его собственной солью и не содержать катиона растворяемого металла; быть солью другого

металла. В первом случае при взаимодействии между металлом и собственной солью образуются субсоединения. Например, при взаимодействии алюминия, который во всех своих соединениях обычно трехвалентен, с расплавом собственного фторида протекает реакция с образованием субфторида алюминия:

$$2Al + AlF_3 \rightleftarrows 3AlF.$$

В случае растворения металла в солях, не содержащих катиона растворяемого металла, протекает реакция металлотермического вытеснения.

В процессе взаимодействия металла с солью при высоких температурах оба рассмотренных типа взаимодействия могут протекать одновременно.

При достижении равновесия в системе металл — расплавленная соль переход катионов металла в расплав соли не прекращается. Между ними устанавливается динамическое равновесие. Наряду с растворением металла происходит процесс выделения на поверхности металла катионов из соли.

В общем случае растворимость металлов в расплавленных солях зависит от многих факторов и, в первую очередь, от физико-химических свойств металла и расплавленной соли, условий и режима растворения, наличия примесей в растворяемом металле и расплаве соли.

Согласно имеющимся данным по растворимости металлов трех первых групп таблицы Д. И. Менделеева в их собственных расплавленных хлоридах, переход металла в расплав растет с увеличением радиуса катиона (табл. 8).

Растворимость металлов во фторидах зависит от их состава и наличия других соединений в расплаве соли.

Из табл. 9 видно, что при наличии в расплаве криолита окиси алюминия растворение алюминия в нем усиливается, что связано с образованием дисперсной металлической фазы.

Переход металла в расплав солей уменьшается с увеличением межфазного натяжения. Это связано с возрастанием энергетического барьера на границе металл — соль. Накопление отрицательных зарядов на поверхности металла и ионов металла в расплаве соли создает двойной электрический слой, который затрудняет переход ионов металла в расплав.

Таблица 8

Растворимость в собственных хлоридах некоторых металлов второй группы таблицы Д. И. Менделеева

Металл	Радиус катиона, Å	Температура, °С	Растворимость в хлориде, мол. %
Mg	0,65	900	1,2
Ca	0,99	900	16,0
Sr	1,13	900	20,0
Ba	1,35	900	30,0
Zn	0,74	500	10^{-4}
Cd	0,97	650	16,0

Таблица 9

Растворимость алюминия в различных фторидах

Растворитель	Температура, °С	Растворимость, вес. %
NaF	1020	0,085
Na_3AlF_6	1060	0,100
эвт. NaF — Na_3AlF_6	1060	0,062
$5NaF \cdot 3AlF_3$	1060	0,210
$Na_3AlF_6 + 5\% Al_2O_3$	1060	0,150

С увеличением температуры растворимость металлов в расплавленных солях возрастает. Однако в ряде случаев имеется предел возрастания растворимости с ростом температуры, а иногда после превышения некоторого температурного предела растворимость даже уменьшается.

Влияние времени выдержки на переход металла в расплав соли связано с условиями растворения. Если растворенный металл диффундирует к поверхности солевого расплава, где окисляется кислородом воздуха, то установившееся динамическое равновесие между металлом и солью сдвигается в сторону растворения металла, что усиливает его переход в расплавленную соль. То же происходит в случае пайки сталей с флюсами на основе тетраборнокислого натрия и борной кислоты. В процессе флюсования отдельные дисперсные частицы металла, перешедшие в расплав флюса, мигрируют к его поверхности, где окисляются. В результате слой флюса покрывается пленкой окислов.

При наличии примесей в металле и расплавленной соли может сильно изменяться характер процесса растворения. Если в основном металле содержатся более электроотрицательные компоненты по сравнению с основой сплава, то примеси растворяются в первую очередь в соответствии со свободной энергией образования их солей.

Согласно первому закону термодинамики для всех гомогенных и гетерогенных систем элементарный тепловой эффект

$$dQ = dU + pdV, \qquad (II.9)$$

где dU — изменение внутренней энергии системы; pdV — элементарная работа.

По второму закону термодинамики

$$\frac{dQ}{dT} \leqslant dS, \qquad (II.10)$$

где T — абсолютная температура; dS — элементарное изменение энтропии.

Знак равенства в выражении (II.10) относится к равновесиям и обратимым процессам, знак неравенства — к необратимым процессам.

Объединив соотношения (II.9) и (II.10), получим

$$dU + pdV - TdS \leqslant 0.$$

Поскольку энтальпия или теплосодержание системы $H = U + pV$ и при постоянном давлении $dH = dU + pdV$, то

$$dH - TdS \leqslant 0. \qquad (II.11)$$

Из последнего соотношения следует, что для самопроизвольного протекания реакции разность между изменением энтальпии системы и произведением абсолютной температуры на изменение энтропии будет величиной отрицательной. Если же система взаимодействующих веществ приходит в равновесие, то

$$dH - TdS = 0, \qquad (II.12)$$

т. е. для изолированных систем условием равновесия является равенство

$$dS = 0 \text{ или } S = \text{const}.$$

Для систем, в которых реакции не могут протекать самопроизвольно,

$$dH - TdS > 0. \qquad (II.13)$$

Таким образом величина

$$dG = dH - TdS,$$

называемая изобарным термодинамическим потенциалом, свободной энтальпией или функцией Гиббса *, является критерием оценки самопроизвольности или несамопроизвольности протекания реакции в системе взаимодействующих веществ.

В самопроизвольных процессах dG отрицательная величина. Когда система приходит в равновесие, свободная энтальпия системы при данных давлении и температуре принимает минимальное значение, чем и характеризуется равновесие. Кривые изменения свободной энтальпии образования хлоридов и фторидов при атмосферном давлении в зависимости от температуры показаны на рис. 18 и рис. 19. Из рис. 18, например, видно, что при растворении алюминиевых сплавов, содержащих магний в расплавах хлоридов, в первую очередь растворяется магний.

Значения свободной энтальпии образования веществ характеризуют химическую прочность соединения. Из кривых видно, что числовое значение свободной энтальпии образования соединений с низшей валентностью больше, чем с высшей, что обусловлено изменением характера связи в направлении от ионной к молекулярной. С повышением температуры значения свободной энтальпии образования хлоридов и фторидов уменьшаются. В точках плавления $П$ и кипения $К$ металлов, хлоридов и фторидов прямые претерпевают излом и приобретают иной наклон. В результате кривые свободной энтальпии образования различных хлоридов и фторидов пересекаются между собой. После точек пересечения металлы по сродству к хлору и фтору меняются местами, в результате порядок реакций замещения будет обратным. Устойчивость показанных на рис. 18 и 19 хлоридов и фторидов

* Свободная энтальпия для любого вещества при данных условиях есть максимальная часть его энергии, которая может быть превращена в механическую работу. Существует другая величина, называемая свободной энергией F, которая связана с внутренней энергией U уравнением: $F = U - TS$.

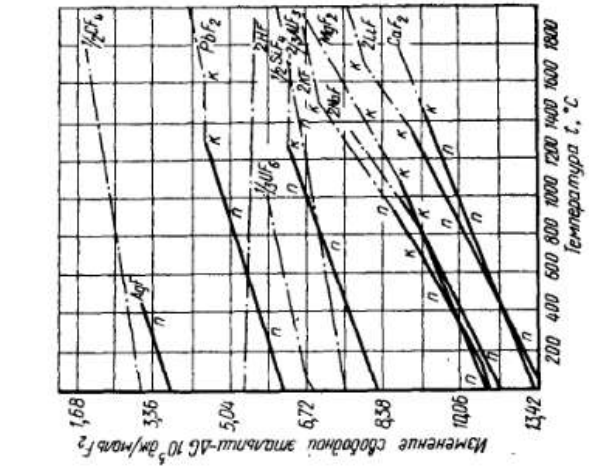


Рис. 19. Кривые изменения свободной энтальпии образования фторидов при атмосферном давлении в зависимости от температуры

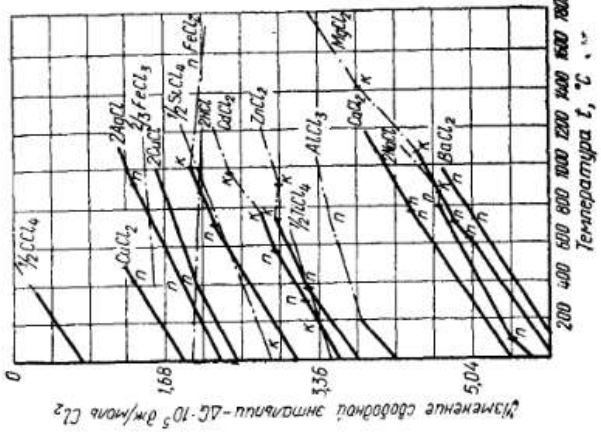


Рис. 18. Кривые изменения свободной энтальпии образования хлоридов при атмосферном давлении в зависимости от температуры

уменьшается снизу вверх. При одной и той же температуре металлы способны вытеснять из хлоридов и фторидов металлы, расположенные выше их на диаграмме, учитывая, что исходные вещества и продукты взаимодействия находятся в стандартных условиях, т. е. при давлении 0,1 *Мн/м*² (1 *ат*) и температуре 25° С *.

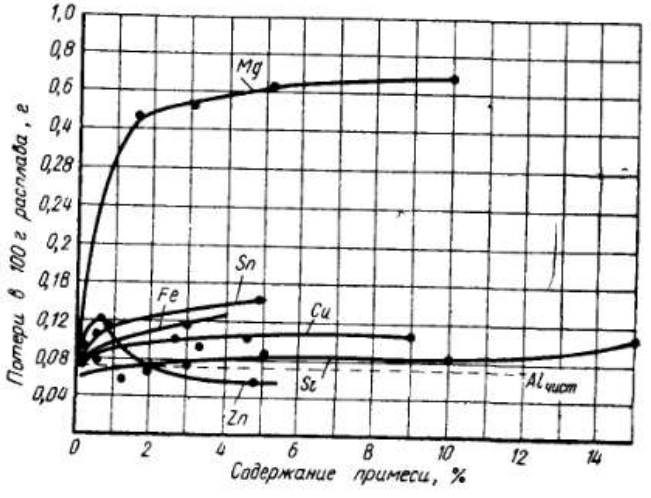


Рис. 20. Зависимость растворения алюминия в эквимолекулярной смеси NaCl—KCl от количества в нем примесей

Более электроположительные примеси в металлах усиливают их растворение в расплавах солей. На рис. 20 показаны кривые, характеризующие растворение алюминия в эквимолекулярной смеси NaCl — KCl в зависимости от количества содержащихся в нем примесей. Увеличение растворимости алюминия при наличии в нем добавок металлов с более электроположительным потенциалом связано со снижением межфазного натяжения на границе алюминий — расплав соли. Однако увеличение растворимости наблюдается только до определенного предела, после которого повышение содержания в основном металле примеси практически не влияет на процесс растворения.

* В отличие от нормальных условий — температура 0° С и давления 0,1 *Мн/м*² (1 *ат*).

При наличии в расплавленной соли примесей других солей растворимость металлов в ней уменьшается тем в большей степени, чем более электроотрицателен катион примеси. При этом если имеются смеси солей, то растворимость металлов в них будет наименьшей, когда соли находятся в эквивалентных количествах. Это соотношение отвечает образованию в твердой фазе химических соединений, а при температурах, близких к температуре кристаллизации, упорядоченный по своему внутреннему строению солевой расплав наименее способен растворять металл.

§ 7. САМОФЛЮСОВАНИЕ

Самофлюсующие припои, т. е. припои, отдельные компоненты которых выполняют роль флюсов, в процессе пайки отличаются технологичностью, обеспечивают более высокую по сравнению с обычными припоями прочность соединений и позволяют получать однородные по качеству изделия. Все это настолько повысило интерес к ним, что при разработке новых припоев стремятся придать им самофлюсующие свойства.

Применение самофлюсующих припоев наиболее желательно при пайке нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов, так как ввиду наличия на их поверхности стойких окисных пленок, содержащих окислы хрома, титана, алюминия, смачивание основного металла расплавленным припоем затруднено. Применение же для них солевых флюсов не исключает загрязнения ими металла шва, что может явиться причиной возникновения очагов коррозии. Кроме того, удаление остатков солевых флюсов часто вызывает большие затруднения.

Использование газообразных флюсов в виде фтористых соединений, добавляемых в нейтральные газовые среды, значительно снижает температуру пайки, требует соблюдения особых мер предосторожности и обходится дороже, чем солевых. К тому же газообразные флюсы очень чувствительны к загрязнениям, что снижает их активность.

Пайка нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов в восстановительных средах (водород и азотно-водородные смеси) не всегда может быть рекомендована

из-за охрупчивания припоев и обезуглероживания основного металла. Применение покрытий медью, никелем и прочими металлами, а также введение в контролируемую атмосферу метана, бензола и других содержащих углерод газов не достигает цели, так как получаемые при этом паяные соединения обладают низкой прочностью. При применении активных газовых сред и вакуума необходимо специальное дорогостоящее оборудование, требующее высококвалифицированного обслуживания. Поэтому наиболее целесообразным для нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов является применение пайки в нейтральных средах самофлюсующими припоями [7]. Использование самофлюсующих припоев упрощает технологический процесс и обеспечивает получение соединений с более высокими свойствами и при пайке других металлов.

В качестве самофлюсующих компонентов припоев нашли применение бор, фосфор, кремний, германий, барий и щелочные металлы: литий, калий, натрий (табл. 10). Для этих целей могут быть использованы также и другие щелочные и щелочноземельные металлы [8]. Количество вводимых самофлюсующих компонентов устанавливается экспериментально. Они вводятся в состав припоев от долей процента до нескольких процентов. Нижний предел лимитируется эффективностью вводимой добавки в процессе пайки. Верхний предел обычно ограничивается отрицательным влиянием флюсующей добавки на свойства припоя и паяных им соединений. Например, введение в припой системы медь — марганец более 0,2% бора приводит к снижению их пластичности и, как следствие, к охрупчиванию соединений при пайке сталей.

Наибольшее распространение получили припои с содержанием бора, кремния и лития.

На основе современных представлений самофлюсование припоев связывают с восстановительными свойствами флюсующих добавок, а также с ролью образующихся при этом окислов, которые при температуре пайки взаимодействуют с окисной пленкой основного металла, переводя ее в легкоплавкий шлак.

При анализе свойств флюсующих добавок можно видеть, что все они активны и способны непосредственно соединяться со многими простыми веществами.

Таблица 10

Составы и температуры плавления некоторых самофлюсующих припоев

Химический состав, вес. %													Температура плавления, °С
Cu	Ni	Mn	Ag	Cr	Pd	Fe	Sn	Li	Si	B	P		
—	—	15	84,8	—	—	—	—	0,2	—	—	—		930—960
26,5	1	—	72	—	—	—	—	0,5	—	—	—		840—860
—	40	—	—	—	59,7	—	—	0,2	—	0,05	—		1210—1220
98	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	—		1000—1050
32,5	—	—	62,5	—	—	—	—	—	5	—	—		870—940
54,4	35	3	—	3	3	—	—	—	1,6	—	—		1100—1120
72	10	4,2	—	—	—	12	—	—	1,8	—	—		1190—1210
—	58	—	—	—	10	—	25	—	5	—	—		1045—1082
—	56	—	—	10	24	—	—	—	10	—	—		1010—1035
—	89,5	—	—	—	—	—	—	—	—	4,5	6		1030—1080
—	78	—	—	18	—	—	—	—	—	4	—		1100
95	—	—	—	—	—	33	—	—	—	—	5		950
—	56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11		1030

При введении бора в припои в процессе их выплавки он растворяется, взаимодействует с расплавом с образованием боратов, и частично окисляется. При пайке содержащийся в припое бор вступает в дальнейшие взаимодействия, а борный ангидрид и образовавшиеся при плавлении припоя в незначительных количествах различного состава бораты вступают во взаимодействие с окисной пленкой основного металла.

В самофлюсующие припои, содержащие бор, часто порознь или одновременно вводят фосфор и кремний. Такое комплексное введение флюсующих компонентов способствует образованию в процессе пайки шлаков с низкой температурой плавления.

Фосфор в качестве флюсующего компонента нашел применение, главным образом, в припоях на медной и никелевой основе. В меди при температуре 280° С фосфора растворяется около 0,5%; при содержании 8,4% по весу он образует с медью эвтектику с температурой плавления 714° С. С никелем фосфор также образует эвтектику с температурой плавления 880° С при содержании в сплаве в количестве 11%. Свободный фосфор чрезвычайно активен и способен непосредственно соединяться со многими простыми веществами. При его окислении образуется три соединения: фосфорный ангидрид — P_2O_5, фосфористый ангидрид — P_2O_3 и четырехокись фосфора P_2O_4. С медью фосфор образует два фосфида Cu_3P и CuP_2, с никелем дает большое количество соединений различного состава, в серебре растворяется в жидком состоянии. Со многими другими металлами, входящими в состав многокомпонентных припоев, фосфор образует различного состава фосфиды. Самофлюсование припоев, содержащих фосфор, связано с активностью его к кислороду, а также с образованием в процессе пайки между окислами основного металла и соединениями фосфора легкоплавких шлаков. Приведенные теплоты образования некоторых фосфидов позволяют судить о их стойкости:

	дж/кмоль	*ккал/моль*
Фосфиды меди Cu_3P	134	32
CuP_2	85	20,3
Фосфиды железа Fe_2P	144,5	34,5
Fe_3P	147,5	35,2
Фосфиды никеля Ni_5P_2	401,8	95,9
Ni_3P	203,8	48,4

Кремний в качестве флюсующего компонента вводится в припои на основе меди, никеля, марганца, кобальта, серебра и золота в отдельных случаях до 5—10%. При высокотемпературной пайке кремний является активным восстановителем. Образующиеся при этом окислы кремния взаимодействуют с окисной пленкой с образованием аморфных сплавов типа стекол. Наряду с удалением окисной пленки образующийся в процессе взаимодействия шлак защищает расплав припоя и поверхность основного металла от окисления.

Из щелочных металлов в качестве флюсующего компонента наибольшее распространение получил литий, который вводится в припои на основе серебра, меди и никеля. Ценность введения лития в припои усиливается благодаря его сродству к кислороду, азоту, водороду и сере, что способствует повышению характеристик припоев. Литий растворяется в расплавах серебра, меди, палладия, алюминия, цинка, кадмия. С серебром и палладием литий образует твердые растворы. Небольшие добавки лития к припоям являются поверхностно-активными, способствуя снижению краевого угла смачивания при растекании на сталях. При этом добавка лития основное влияние оказывает на снижение межфазной энергии в системе основной металл — расплавленный припой. На уменьшение поверхностного натяжения припоя введение лития оказывает незначительное влияние. Зависимость краевого угла смачивания серебром стали 20 от содержания в нем лития показана на рис. 21 [9].

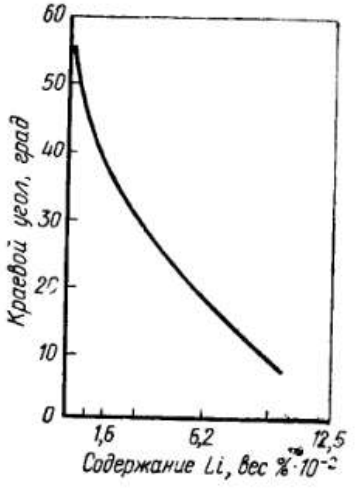


Рис. 21. Зависимость краевого угла смачивания стали 20 серебром от содержания в нем лития

На воздухе литий легко окисляется, образуя окисел состава Li_2O с температурой плавления 1427° С. Извест-

на также перекись лития состава Li_2O_2 с температурой плавления 425° С. Гидроокись лития LiOH имеет температуру плавления 445° С. Она значительно менее гигроскопична, чем едкий натр и едкий калий. Механизм самофлюсования припоев, содержащих литий, связывают с его химической активностью к кислороду, а также со способностью гидроокиси лития, которая в интервале 450—925° С находится в жидком состоянии, растворять многие окислы металлов. О химической активности лития к кислороду можно судить по приведенным в табл. 11 значениям свободной энтальпии образования окислов.

Таблица 11

Значения свободной энтальпии образования окислов

Реакция окисления	Свободная энтальпия, *дж/кмоль* (*ккал/моль*) при	
	800° С	1000° С
$2Fe + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Fe_2O_3$	—	546,8 (130,5)
$2Cr + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Cr_2O_3$	—	553,1 (132,0)
$2Al + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow Al_2O_3$	1336,6 (319,0)	1269,6 (303,0)
$6Li + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow 3Li_2O$	1351,3 (322,5)	1261,2 (301,0)

Таким образом, литий при высокотемпературной пайке легко может восстанавливать окислы железа и хрома. Что касается окислов алюминия, то при 1000° С литий не способен восстанавливать их. При 800° С, как видно из табл. 11, свободная энтальпия образования окиси алюминия несколько ниже, чем окиси лития, что свидетельствует о возможности применения лития в качестве восстановителя для окиси алюминия.

Отмеченные выше свойства гидрата окиси лития обусловливают более высокие флюсующие свойства припоев, содержащих литий, во влажной атмосфере. При

пайке в сухой атмосфере литий вводится в сочетании с другими элементами, в частности, с бором. Окислы этих элементов при сплавлении образуют легкоплавкий шлак. В зависимости от соотношения в припое содержания лития и бора между ними могут образовываться соединения различного состава, имеющие различные температуры плавления (табл. 12). Диаграмма состояния сплавов системы $Li_2O—B_2O_3$ показана на рис. 22. Реакции обра-

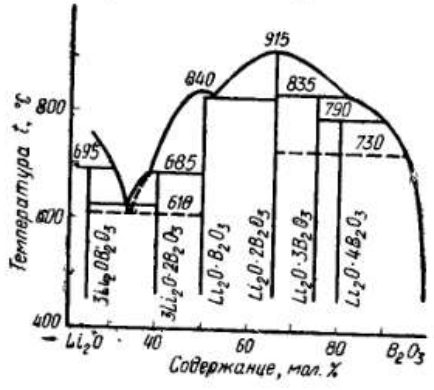


Рис. 22. Диаграмма состояния сплавов системы $Li_2O—B_2O_3$

зования пентабората, тетрабората и метабората лития при различном соотношении в припое флюсующих компонентов имеют следующий вид:

$$2LiOH + 5B_2O_3 = Li_2B_{10}O_{16} + H_2O,$$

$$2LiOH + 2B_2O_3 = Li_2B_4O_7 + H_2O,$$

$$2LiOH + B_2O_3 = 2LiBO_2 + H_2O.$$

В процессе пайки самофлюсующими припоями большое значение имеет не только температура плавления шлаков, обазующихся при взаимодействии окислов, но и их вязкость. Шлаки на основе борного ангидрида отличаются высокой вязкостью. Окись лития несколько снижает вязкость, но поскольку лития вводится в припои небольшое количество по отношению к бору, то влияние его незначительно. Снижение температуры плавления шлаков может быть достигнуто введением в припои натрия и калия и соответственно образованием при пайке их

Таблица 12

Температуры плавления боратов, образующихся при различном отношении содержания лития к бору в припоях

Отношение содержания лития к бору, ат. %	Борат лития	Температура плавления, °С	Отношение содержания лития к бору, ат. %	Борат лития	Температура плавления, °С
—	Li_2O	1430	0,33	$Li_2O \cdot 3B_2O_3$	834
1	$Li_2O \cdot B_2O_3$	849	0,25	$Li_2O \cdot 4B_2O_3$	635
0,5	$Li_2O \cdot 2B_2O_3$	917	0,20	$Li_2O \cdot 5B_2O_3$	600
			—	B_2O_3	577

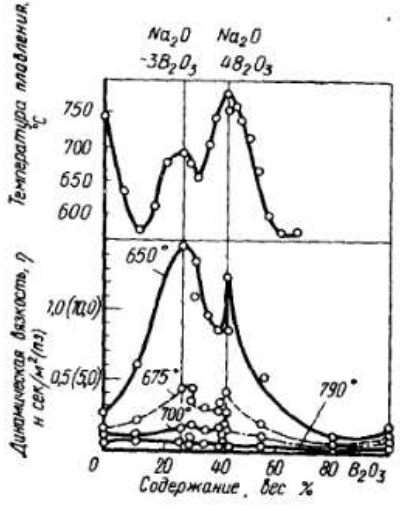


Рис. 23. Зависимость температуры плавления и вязкости сплавов системы $Na_2O—B_2O_3$ от состава

окислов. Кривые вязкости при различных температурах и температуры плавления сплавов системы $Na_2O—B_2O_3$ показаны на рис. 23.

Вязкость борного ангидрида может быть снижена также окисью кремния. Образующиеся в результате взаимодействия борного ангидрида и окиси кремния боросиликаты покрывают основной металл и расплавленный припой тонкой стеклообразной пленкой, предотвращающей окисление флюсующих компонентов, в результате последние сохраняются в припое на протяжении всего процесса пайки.

Недостатки лития как флюсующего компонента связаны с ликвацией и высокой скоростью коррозии во влажной среде припоев, содержащих литий. Это объясняется полной нерастворимостью его в никеле в жидком и твердом состоянии и в меди в твердом состоянии. Серебро как компонент припоя удерживает в твердом состоянии до 5% лития, но оно не растворяет в твердом состоянии бора. В этом отношении наиболее подходящей основой припоя мог быть палладий, который в твердом состоянии растворяет как литий, так и бор. Однако палладиевые припои интенсивно растворяют стали при температуре пайки. Для снижения активного растворяющего действия палладиевых припоев по отношению к сталям в состав их вводят никель и медь. Наличие этих компонентов ведет к вытеснению богатой литием фазы и, следовательно, к ликвации, поэтому припои указанного состава с высоким содержанием лития отличаются высокими скоростями коррозии на воздухе и во влажной среде. По этой причине содержащие литий самофлюсующие припои применяются только с низким содержанием лития. Недостатком лития как флюсующего компонента припоев является также сравнительно высокая температура плавления его окисла. Однако при взаимодействии со многими окислами (хрома, молибдена, вольфрама) окись лития образует сравнительно легкоплавкие соединения.

Литий, бор, фосфор имеют низкое давление насыщенного пара, поэтому пайку в вакууме припоями, содержащими их, производить нельзя, так как, испаряясь, они вызывают сильное разбрызгивание припоя.

Свойствами удалять окисную пленку с основного металла обладают припои не только активированные специальными добавками, но и припои, не являющиеся, в принятом понимании этого термина, самофлюсующими. Например, такой распространенный однокомпонентный припой, как медь, при температуре пайки активно удаляет окисную пленку с поверхности сталей [10]. Так, при пайке стали Ст. 3 медью в нейтральной среде азота, т. е. в условиях, когда восстановление за счет окружающей газовой среды исключается, оказалось, что окисная пленка при температуре пайки отрывается от поверхности основного металла и переходит в расплав припоя (рис. 24, *а*). При малых выдержках происходит местное проникание припоя под окисную пленку. С увеличением выдержки она полностью отслаивается. О наличии активного воздействия расплава припоя на окисную пленку свидетельствует также показанная на рис. 24, *б* микроструктура шва, полученного при пайке в вакууме пред-

варительно окисленного на воздухе армко-железа. Как видно из микроструктуры, в процессе пайки окисная пленка отслоилась и перешла в расплав припоя. Следует обратить внимание на то, что при пайке стали Ст. 3

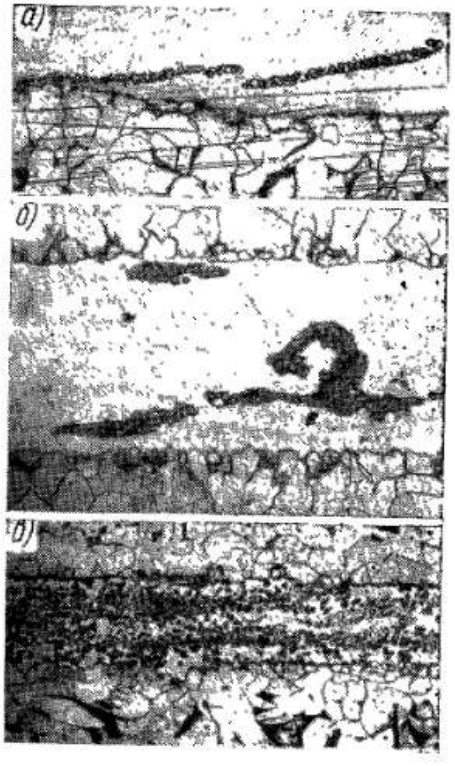


Рис. 24. Микроструктура шва при пайке медью:
а — стали Ст. 3 в азоте, температура 1 100° С, выдержка 10 *сек*; *б* — армко-железа в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ *мм рт. ст.*, температура 1100° С, выдержка 2 *мин*; *в* — стали Ст. 3 в водороде, температура 1120° С, выдержка 30 *сек*; ×200

в среде азота происходит разрушение пленки по границам зерен. При пайке в вакууме пленка на армко-железе перешла в припой и сплавилась. Расплавление пленки в припое, по-видимому, связано с отсутствием влияния га-

зовой среды и происходящей при пайке в вакууме дегазацией.

При пайке медью в восстановительной среде водорода дополнительно к действию расплава припоя прибавляется восстановление окисной пленки водородом. В итоге, как видно на рис. 24, *в*, окисная пленка, перешедшая в расплав припоя, приобрела мелкодисперсную зернистую структуру.

Исследование продуктов разрушения пленки микрорентгеноспектральным методом показало, что в состав зерен входит 89% железа и 6,6% меди; это свидетельствует о том, что отдельные зерна окисной пленки восстановились до металла и произошло насыщение их медью.

Таким образом, при пайке в нейтральных и активных газовых средах расплав меди, применяемой в качестве припоя, способствует удалению с поверхности основного металла окисной пленки.

Металлы, входящие в состав высокотемпературных припоев, растворяют кислород.

Из табл. 13 видно, что кислород интенсивно растворяется расплавленной медью. При охлаждении расплава растворенный кислород переходит в окислы.

Таблица 13

Растворимость кислорода в металлах, входящих в состав высокотемпературных припоев

Металл	Температура, °С		Температура растворения кислорода, °С	Растворимость кислорода, атом. %
	плавления	кипения		
Cu	1083	2570	1200	5,7
Ag	960,8	2200	1000	2,0
Ni	1455	2900	1200	0,044
Cr	1850	2620	1850	2,5
Co	1492	2900	1700	1,15
Fe	1537	3070	1537	0,6
Pd	1552	4000	1200	0,4
Si	1420	3240	1420	0,004
Sn	231,9	2750	1750	45,0
Pb	327,3	1740	600	0,035

Серебро, являющееся основой обширного класса серебряных припоев, по отношению к армко-железу и углеродистым сталям, так же, как и медь, обладает способ-

ностью разрушать окисную пленку, но активность процесса при этом несколько ниже. Это можно объяснить худшей способностью серебра по сравнению с медью растворять кислород, а также более низкой температурой пайки. Как видно из таблицы, серебро почти в три раза хуже растворяет кислород, чем медь.

При пайке припоями, относящимися к самофлюсующим, т. е. содержащим в своем составе специальные флюсующие добавки, интенсивность процесса удаления окисной пленки с основного металла зависит также от физико-химических свойств флюсующих добавок. Такие самофлюсующие припои, как ВПр4, ПСр72ЛМН, эвтектика Cu—P, при одинаковых условиях пайки более активно, чем медь и серебро, удаляют окисную пленку. Металлографические исследования соединений из стали Ст. 3, паянной эвтектикой Cu—P, показали, что окисная пленка переходит в шов. Наряду с этим протекает восстановление ее и реакция образования интерметаллида Fe_3P. Образование твердой и хрупкой интерметаллидной фазы не только по границе основной металл — зона сплавления, но и в шве, вследствие взаимодействия фосфора, содержащегося в припое с восстановленной окисной пленкой, является причиной низкой прочности швов при пайке сталей меднофосфористыми припоями.

При пайке армко-железа и стали Ст. 3 самофлюсующим припоем ВПр4 активно протекает процесс взаимодействия окисной пленки с содержащимися в припое флюсующими компонентами (B, Na, K, Li и P). В результате окисная пленка удаляется и образуется легкоплавкий шлак, который находится в шве в виде каплевидных включений (рис. 25).

При пайке армко-железа и стали Ст. 3 самофлюсующим припоем ПСр72МЛН, содержащим в качестве флюсующего компонента 0,4—0,6% лития, окисная пленка отделяется с поверхности основного металла и переходит в расплав припоя, где равномерно распределяется в шве. Такой характер взаимодействия припоя ПСр72ЛМН с окисной пленкой наблюдается при пайке в среде водорода, где наряду с растворением окисной пленки активно протекает процесс ее восстановления. При пайке этим припоем в нейтральной среде азота окисная пленка переходит в расплав припоя сравнительно крупными монолитами, процесс растворения ее протекает медленно, равномерного распределения окисной пленки в шве не достигается.

С повышением температуры и времени выдержки при пайке в нейтральной и восстановительной средах процесс растворения окисной пленки в расплаве припоя усиливается.

Схематично процесс самофлюсования при пайке протекает в следующей последовательности. Окисная пленка на поверхности основного металла при нагреве до тем-

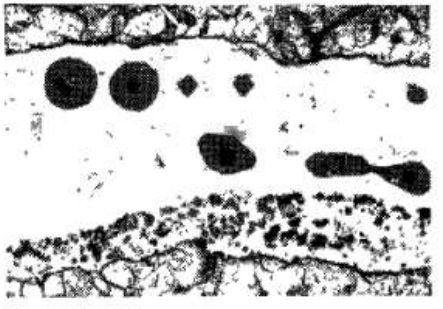


Рис. 25. Микроструктура шва при пайке стали Ст. 3 припоем ВПр4 в среде водорода

Температура пайки 1040° С, выдержка 5 *сек*; ×300

ператур пайки в условиях, исключающих дальнейшее окисление, разрушается вследствие разложения содержащихся в ней гидратов углекислых, сернокислых, фосфорнокислых и других соединений. Монолитность ее, которая обычно наблюдается при комнатной температуре, исчезает. Пленка становится рыхлой с сильно развитой поверхностью. При расплавлении припой смачивает поверхность основного металла, проникает в микропоры и микротрещины окисной пленки. В процессе смачивания проявляется эффект адсорбционного понижения прочности пленки, что также способствует ее разрушению. Поскольку состав пленки на поверхности основного металла неоднороден, то окислы избирательно взаимодействуют с расплавом припоя. Взаимодействие между окисной пленкой, расплавом припоя и окружающей газовой средой постепенно нарушает связи в контакте основной ме-

талл — окисная пленка (рис. 26, *а*). В результате этого окисная пленка отрывается и переходит в расплав припоя, где протекают процессы дальнейшего взаимодействия ее с припоем и газовой средой (рис. 26, *б*).

Как видно из рис. 26, *б*, окисные пленки с соединяемых поверхностей тяготеют к центру шва. Это явление можно объяснить физико-химическим сродством между

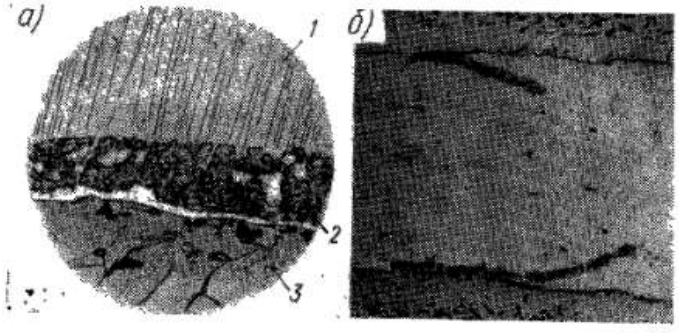


Рис. 26. Микроструктура шва при пайке горячекатанной стали Ст. 3 в состоянии поставки:

а — серебром в среде водорода, температура 1000° С, выдержка 30 *сек*; ×400; *б* — медью в среде азота, температура 1200° С, выдержка 30 *сек*, ×70; *1* — серебро, *2* — окисная пленка, *3* — сталь Ст. 3

окисной пленкой и расплавом припоя, а также растворением основного металла в расплаве припоя.

При наличии в припое флюсующих компонентов, наряду с растворением окислов, происходит процесс их непосредственного взаимодействия с активными компонентами припоя.

Вторичное действие флюсующие компоненты припоев оказывают, когда их окислы играют роль флюсов. Окислы щелочных и щелочноземельных металлов, бора, кремния, фосфора в процессе пайки взаимодействуют с окислами основного металла и припоя, образуя шлаки с низкой температурой плавления. Например, окись лития при взаимодействии с окисью хрома образует соединение

$$n_1Li_2O + n_2Cr_2O_3 = n_3Li_2CrO_4,$$

температура плавления которого 517° С, несмотря на то что окись лития имеет температуру плавления 1427° С, а окись хрома 1990° С. Известно также, что при взаимодействии борного ангидрида с окислами железа образуется легкоплавкий борат состава

$$2FeO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3,$$

а также более сложные бораты.

При рассмотрении природы самофлюсования припоев с литием особая роль отводится LiOH как растворителю окислов. Однако, говоря о флюсующей роли гидрата окиси лития, следует иметь в виду, что он неустойчив и при нагреве выше 600° С разлагается на окись лития и гидрид лития.

Учитывая количество вводимых в припой флюсующих добавок и общее количество припоя, находящегося в капиллярном зазоре, можно сделать вывод, что процесс удаления окисной пленки под действием расплава припоя связан:

1) с восстановительными свойствами основы припоя и легирующих компонентов в нем. Основа припоя или отдельные его компоненты, являясь раскислителями, взаимодействуют с окислами основного металла, восстанавливая их;

2) с флюсующей ролью окислов, образующихся при окислении раскислителя. Аналогично протекают процессы флюсования при применении окисных флюсов типа стекол;

3) с разрушением окисной пленки в результате проявления механизмов адсорбционного понижения прочности, диспергирования и последующего растворения окислов в расплаве зоны сплавления;

4) с растворением основного металла в расплаве припоя.

Глава III

УДАЛЕНИЕ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

§ 8. ХАРАКТЕРИСТИКА ГАЗОВЫХ СРЕД

Применяемые при пайке искусственные газовые атмосферы можно разделить на три типа: нейтральные, вакуум, активные.

Нейтральные газовые атмосферы в процессе пайки принято считать не вступающими в химическое взаимодействие ни с окисными пленками на поверхности металлов, ни с металлами. Роль газовой среды сводится к защите металлов от окисления. В качестве нейтральных сред нашли применение аргон Ar, гелий He и азот N_2.

Азот в чистом виде применяется при пайке меди и сталей. В потоке сухого азота окислы меди разлагаются при температуре 740—750° С вместо 2000° С при нагреве в атмосфере воздуха [1]. Следовательно, бесфлюсовая пайка меди в атмосфере азота возможна уже при температуре 750° С. Пайка сталей в атмосфере азота происходит при температуре около 1200° С *.

Вакуум — разреженное состояние газа, создаваемое путем откачки его насосами из контейнера или печи, в которой производится пайка. Как газовая среда вакуум защищает металлы от окисления и способствует удалению с их поверхности окисной пленки. При пайке в вакууме в результате разрежения парциальное давление кислорода становится ничтожно малым и, следовательно, резко уменьшается возможность окисления металлов. При высокотемпературной пайке в вакууме создаются условия для диссоциации окислов некоторых металлов.

Вакуум разделяют на низкий, средний (форвакуум) и высокий. Границей между высоким и средним вакуумом принято считать давление $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ *н/м²* (10^{-4} *мм рт. ст.*). Область давлений ниже $1{,}33 \cdot 10$ *н/м²* (10^{-1} *мм рт. ст.*) относят к низкому вакууму, который для пайки, как правило, не применяют. Средний вакуум от $1{,}33 \cdot 10$ до $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ *н/м²* (10^{-1} до 10^{-4} *мм рт. ст.*) используют для пайки сталей, бронз и никелевых сплавов. Высокий вакуум применяют для пайки таких активных

* Взаимодействие азота с металлами рассматривается в § 11.

металлов, как титан, цирконий, ниобий, тантал. При отсутствии оборудования для создания высокого вакуума пайку указанных металлов можно производить в среднем вакууме при условии предварительной промывки пространства контейнера или вакуумной печи чистым аргоном. Первой операцией такой промывки является создание вакуума $1{,}33—1{,}33 \cdot 10^{-1}$ *н/м²* ($10^{-2} \div 10^{-3}$ *мм рт. ст.*), после чего вакуумированное пространство заполняется чистым аргоном, который вновь откачивается до указанного вакуума. В результате этого парциальное давление кислорода, азота и паров воды снижается до значений, соответствующих высокому вакууму, что обеспечивает получение вакуумно-плотных и прочных паяных соединений.

Прием многократного вакуумирования с последующим напуском нейтрального газа нашел применение при пайке титановых сплавов. Большое значение при этом имеет установление количества откачиваний и заполнений нейтральным газом. Произвольный выбор этой величины вызывает или охрупчивание титана из-за неполной промывки, или излишний расход дорогостоящего инертного газа, что особенно существенно при пайке крупногабаритных конструкций. Для определения оптимального количества промывок $n_{опт}$ можно принять следующую зависимость между остаточным давлением вакуума p_V, давлением аргона p_{Ar}, концентрацией примеси в вакууме C_0 и аргоне C и коэффициентом φ, показывающим допустимое содержание примеси сверх минимального:

$$n_{опт} = \frac{\lg \dfrac{C_0}{C\varphi_{опт}}}{\lg \dfrac{p_{Ar}}{p_V}}, \qquad (III.1)$$

значение $\varphi_{опт}$ составляет 0,01—0,05.

Пайка в вакууме, наряду с обеспечением высокой прочности соединений, позволяет предупредить охрупчивание нержавеющих сталей и жаропрочных сплавов вследствие отсутствия возможности образования на их поверхности нитридов и гидридов. Существенным недостатком пайки в вакууме является сравнительная сложность и высокая стоимость оборудования.

Активные атмосферы, применяемые при пайке,

не только защищают металлы от окисления, но и способствуют удалению окисной пленки. Активные атмосферы делятся на восстановительные газовые среды и газообразные флюсы. К восстановительным средам относятся водород и газовые смеси, содержащие водород и окись углерода в качестве восстановителей окислов металлов. К газообразным флюсам условно относят газовые среды, содержащие другие активные компоненты, например, трехфтористый бор, треххлористый бор, фтористый водород, хлористый водород, фтор, хлор, способствующие удалению окислов с поверхности металлов в процессе пайки.

Водород во взаимодействие с кислородом вступает при температуре 300° С. При нагреве до 700° С водород с кислородом взаимодействует со взрывом. Очищенный от примесей других газов и паров воды водород является одним из лучших восстановителей металлов из окислов, но взрывоопасность ограничивает его применение, поэтому для пайки в чистом виде он применяется только в печах малого объема. Наиболее целесообразно применение водорода в смеси с азотом. Такие смеси значительно дешевле и менее взрывоопасны. Азотноводородные смеси, содержащие до 8% водорода, совершенно не взрывоопасны, но восстановительные свойства их по сравнению с водородом сильно снижаются.

Большое распространение в качестве восстановительной газовой среды при пайке нашел диссоциированный аммиак NH_3. В нормальных условиях его плотность 0,77 *кг/м*³. При нагреве выше 535° С в присутствии катализатора аммиак разлагается на водород и азот:

$$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2.$$

Полученная в результате диссоциации аммиака азотноводородная смесь содержит 75% водорода и 25% азота по объему. Благодаря высокому содержанию водорода она является прекрасным восстановителем металлов из окислов не только при пайке малоуглеродистых сталей, но и сталей и сплавов, содержащих легкоокисляющиеся элементы, такие, как хром, марганец, кремний и др. Однако высокими восстановительными свойствами обладает только тщательно осушенный газ. Наличие даже следов влаги вызывает обезуглероживание поверхности сталей и снижение восстановительных свойств. Образующаяся при диссоциации газовая смесь водорода с азотом не должна содержать также недиссоциированного аммиака, который взаимодействует с кислородом с образованием окиси азота, являющейся катализатором при обезуглероживании сталей.

Недостатком диссоциированного аммиака является его взрывоопасность из-за значительного содержания водорода. Для понижения содержания водорода диссоциированный аммиак частично сжигают в воздухе или смешивают с азотом. Однако полученные таким путем газовые смеси содержат значительные количества кислорода и паров воды. Перед применением их для пайки необходимо производить тщательную осушку, а также очистку от примеси кислорода.

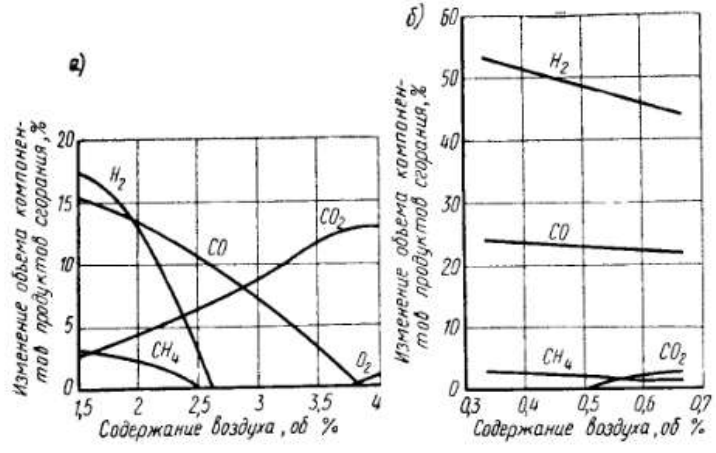


Рис. 27. Зависимость состава продуктов сгорания городского газа от количества вводимого воздуха:

а — при экзотермическом сжигании; *б* — при эндотермическом сжигании

Наряду с рассмотренными восстановительными газами и газовыми смесями при пайке нашли применение газовые атмосферы сложного состава, представляющие собой продукты сгорания углеводородов. Состав продуктов сгорания в зависимости от количества вводимого воздуха при экзотермическом сжигании городского газа показан на рис. 27, *а*.

Более высокими восстановительными свойствами обладают эндотермические атмосферы, образующиеся при

сжигании углеводородов с поглощением теплоты, при котором происходит их частичное расщепление. Зависимость состава образующихся при эндотермическом сжигании городского газа продуктов сгорания от количества вводимого при сжигании воздуха показана на рис. 27, *б*.

Газовые среды обычно содержат примеси кислорода и паров воды, которые необходимо удалять перед пайкой. Содержание в экзотермическом газе водяного пара после его удаления путем пропускания через конденсатор в зависимости от точки росы показана на рис. 28, *а*. Для сравнения на рис. 28, *б* показана зависимость между содержанием водяного пара и точкой росы в водороде.

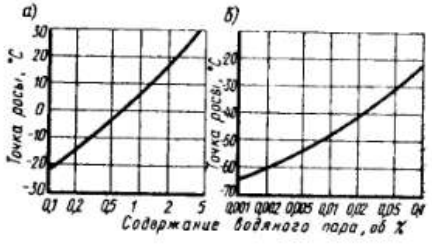


Рис. 28. Зависимость между содержанием водяного пара и точкой росы:
а — в продуктах экзотермического сжигания углеводородов; *б* — в водороде

Осушка газов производится путем пропускания их через силикагель, алюмогель или фосфорный ангидрид, которые обеспечивают точку росы соответственно —40° С; —60° С и —80° С. Примеси кислорода из восстановительных атмосфер удаляют путем пропускания газа через поглотитель, в качестве которого применяют, обычно, медную стружку. Для тонкой очистки газов от кислорода применяют титановую или циркониевую губку. Титановая губка позволяет производить очистку аргона одновременно от кислорода и азота. Тонкую очистку газов от кислорода осуществляют также каталитическим способом. В присутствии катализаторов остатки кислорода соединяются с водородом и удаляются при последующей осушке. В качестве катализаторов при окислительных реакциях применяют платину, палладий, серебро, а также окислы PtO, V_2O_5, V_2O_4, Ag_2O, Fe_3O_4 и др. Высокими каталитическими свойствами обладает предложенный Р. Е. Есинберлиным для тонкой очистки газовых сред при пайке минерал дунит, активность которого определяется присутствием в нем следов платины, осмия, иридия, а также окислов железа, никеля, хрома и других металлов. Перспективной является очистка водорода путем фильтрации его через палладиевые сплавы.

К активным газовым средам относятся также газообразные флюсы. Они применяются самостоятельно или как добавка в нейтральные и восстановительные газовые среды для повышения их активности в процессе пайки. Газообразные флюсы получают из фтористого аммония NH_4F, хлористого аммония NH_4Cl, фторбората аммония NH_4BF_4, фторбората калия KBF_4 и др. (табл. 14) [2].

Таблица 14

Физические свойства тетрафторборатов

Химическая формула	Параметры элементарных ячеек, Å			Плотность, г/см³	Температура плавления, °С
	a	*b*	*c*		
$NaBF_4$	6,25	6,77	6,82	2,53	320—322
KBF_4	7,84	5,68	7,37	2,55	530
$RbBF_4$	9,07	5,60	7,23	3,12	590
$CsBF_4$	9,43	5,83	7,65	3,47	550
NH_4BF_4	9,06	5,64	7,23	1,88	—
$TiBF_4$	9,47	5,81	7,40	4,75	—

При неполном распаде фтористого аммония и фторбората аммония протекают реакции

$$2NH_4F \rightleftarrows 2NH_3 + 2HF,$$

$$2NH_4BF_4 \rightleftarrows 2NH_3 + 2HF + 2BF_3.$$

Полный распад фтористого аммония на водород, азот и фтористый водород происходит при температуре 600—800° С. Фторборат аммония полностью разлагается на водород, азот, фтористый водород и трехфтористый бор при 850—950° С. При неполном распаде фтористого аммония и фторбората аммония аммиак при охлаждении взаимодействует с фтористым водородом. Образующийся при этом фтористый аммоний осаждается на соединяемых деталях или в газовой линии, засоряя ее. Поэто-

му при получении газообразного флюса из фтористого аммония и фторбората аммония необходимо добиваться их полного разложения.

Фторборат калия полностью разлагается при температуре 800—900° С по реакции

$$KBF_4 \rightarrow KF + BF_3.$$

При пайке с применением фторбората калия, высокой флюсующей активностью обладает как фторборат калия, так и продукты его распада.

Иногда газообразные флюсы вводят в состав защитных и восстановительных атмосфер для повышения их активности. В качестве такой добавки чаще всего используют трехфтористый бор.

§ 9. УДАЛЕНИЕ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ И ВАКУУМЕ

При пайке металлов в нейтральных газовых средах и вакууме основными процессами удаления окисных пленок с поверхности соединяемых металлов и припоя являются диссоциация, возгонка и растворение окислов в основном металле и расплавленном припое.

Диссоциировать на составные части при нагреве под пайку могут как отдельные окислы, входящие в состав окисной пленки, так и более сложные соединения, образовавшиеся в результате взаимодействия окислов металла с компонентами окружающей среды.

Возгонка или сублимация, т. е. непосредственный переход вещества из твердой фазы в газообразную, возможна при любой температуре. Этот процесс сопровождается поглощением теплоты испарения, расходуемой на преодоление сил связи между частицами твердого тела и на отрыв частиц с поверхности кристаллов. По своему значению удельная теплота испарения твердого вещества (возгонки) меньше удельной теплоты испарения жидкости на величину удельной теплоты плавления. При высокотемпературной пайке возгонка особенно значительна тогда, когда применяемые металлы или их окислы обладают большой летучестью. Процесс возгонки окислов и других соединений, находящихся на поверхности основного металла и припоя, имеет большое значение при высокотемпературной пайке в газовых средах. Как известно, реакции между твердыми веществами протекают крайне медленно. Поэтому только с переходом веществ в газообразную фазу становится возможным вынос их из зоны пайки, вследствие проточности газовых сред.

В зависимости от характера среды и физико-химических свойств основного металла и припоя основную роль в процессе удаления окисной пленки при пайке в нейтральных газовых средах и вакууме могут играть как диссоциация окислов, так и возгонка. В тех случаях, когда прочность связи элементов в окислах, которая приближенно может быть оценена по теплотам их образования, низкая, окислы наиболее легко разлагаются при нагреве. Так, окислы благородных металлов — золота, платины, серебра имеют наименьшую прочность связи элементов, поэтому они при нагреве легко диссоциируют на металл и кислород. С другой стороны, окислы таких активных металлов, как алюминий, магний, бериллий, имеют очень высокие значения теплот образования, поэтому они отличаются стойкостью при нагреве и диссоциация их протекает наиболее трудно.

При пайке в нейтральных газовых средах и вакууме процессы диссоциации, возгонки и растворения происходят одновременно. Кроме того, им сопутствует целый ряд других процессов взаимодействия, протекающих в различных средах: газообразной (атмосфера), жидкой (припой) и твердой (основной металл), поэтому удаление окисной пленки с поверхностей основного металла и припоя является весьма сложным термодинамическим и физико-химическим процессом.

В случае значительного перегрева при пайке или применения основного металла и припоев, компоненты которых обладают летучестью, удаление окисной пленки возможно путем испарения металлов и связанного с этим механического разрушения окисных пленок.

Диссоциация окисной пленки. Поверхности основного металла и припоя в атмосфере воздуха всегда покрыты пленкой окислов, адсорбированными пленками кислорода, азота, соединениями углерода, серы, фосфора и т. д. Окисные пленки на поверхности металлов имеют сложный многокомпонентный состав.

Возможность разложения окислов при заданных условиях и режиме пайки зависит от прочности связи меж-

ду атомами элементов, входящих в их состав. При нагреве до определенных температур окислы даже в атмосфере воздуха начинают диссоциировать на металл и кислород.

Таблица 15

Температура полного разложения некоторых окислов металлов в атмосферных условиях при парциальном давлении кислорода 2121 *кн/м²* (0,21 *атм*)

Наименование окисла	Химическая формула	Температура полного разложения окисла, °С
Закись золота	Au_2O	250
Окись платины	PtO_2	300
Окись серебра	Ag_2O	300
Окись ртути	HgO	440
Окись кадмия	CdO	900
Закись меди	Cu_2O	1835
Окись свинца	PbO	2348
Закись никеля	NiO	2751
Закись железа	FeO	3000
Закись марганца	MnO	3500
Окись цинка	ZnO	3817

Как видно из табл. 15, значения температур полного разложения в атмосфере воздуха окислов отдельных металлов достаточно высоки. Только для благородных металлов они лежат ниже температур их плавления. Для остальных металлов температуры разложения окислов в атмосфере воздуха значительно, а в отдельных случаях во много раз, превышают температуры их плавления. Поэтому удалить с них окисную пленку в атмосфере воздуха не представляется возможным. Чтобы создать условия для разложения окислов этих металлов при более низких температурах, необходимо наряду с нагревом уменьшать парциальное давление кислорода в окружающей газовой среде. Это достигается или заменой воздушной атмосферы искусственной, не содержащей кислорода, или вакуумированием.

Согласно закону действия масс константа равновесия обратимой реакции между металлом и кислородом

$$nMe + zO_2 \rightleftarrows m Me_{\frac{n}{m}} O_{\frac{2z}{m}}$$

определяется из соотношения:

$$K_C = \frac{C^n_{Me} C^z_{O_2}}{C^m_{Me_{\frac{n}{m}} O_{\frac{2z}{m}}}}, \qquad (III.2)$$

где C_{Me}, C_{O_2}, $C_{Me_{\frac{n}{m}} O_{\frac{2z}{m}}}$ — концентрация металла, кислорода и окисла.

Так как концентрация C любого компонента равна числу его молей n, деленному на объем системы V, то, пользуясь уравнением идеального газа, в общем виде через парциальное давление p этого компонента можно записать:

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}. \qquad (III.3)$$

Поскольку в этом выражении произведение RT при неизменной температуре есть величина постоянная, то вместо концентраций реагирующих веществ в константу равновесия подставляем пропорциональные им парциальные давления:

$$K_p = \frac{p^n_{Me} p^z_{O_2}}{p^m_{Me_{\frac{n}{m}} O_{\frac{2z}{m}}}},$$

где p_{Me}, p_{O_2}, $p_{Me_{\frac{n}{m}} O_{\frac{2z}{m}}}$ — парциальные давления паров металла, кислорода и паров окисла.

Это соотношение справедливо, когда металл и его окисел находятся в системе взаимодействующих веществ в виде насыщенных паров. Если же они присутствуют и в конденсированном состоянии, и в виде паров, то их парциальные давления при неизменной температуре будут постоянны, поскольку находятся в равновесии с конденсированными фазами. Так как постоянные величины входят в выражение константы равновесия, то в зависимости от состояния системы взаимодействующих веществ уравнение будет иметь различный вид. В том случае, ког-

да в конденсированном состоянии находится только металл,

$$K_p = \frac{p^z_{O_2}}{p^m_{Me_{\frac{n}{m}}O_{\frac{2z}{m}}}}, \qquad (III.5)$$

когда в конденсированном состоянии только окисел

$$K_p = p^n_{Me} p^z_{O_2}. \qquad (III.6)$$

Если и металл и окисел находятся в конденсированном состоянии, то

$$K_p = p^z_{O_2}. \qquad (III.7)$$

В последнем случае константа равновесия имеет такое выражение только тогда, когда металл или окисел, присутствующие в конденсированных фазах, находятся в виде самостоятельных фаз или насыщенных растворов. При ненасыщенном растворе константа равновесия является функцией концентрации в соответствии с правилом фаз. Равенство (III.7) показывает, что при неизменной температуре условия равновесия между металлом и его окислом определяются парциальным давлением кислорода. Если парциальное давление кислорода в газовой атмосфере или вакууме меньше равновесного парциального давления кислорода, образующегося при данной температуре в процессе разложения окисла, то происходит удаление окисной пленки с поверхности металла путем диссоциации. Если же парциальное давление кислорода в газовой атмосфере больше, чем равновесное давление кислорода, образующегося при диссоциации окисла, то происходит дальнейшее окисление металла. Равновесное состояние наступит, когда парциальное давление кислорода, образующегося при диссоциации окисла, будет равно парциальному давлению кислорода в газовой атмосфере, заполняющей пространство печи или контейнера, в которых производится пайка. Равновесное давление называется давлением диссоциации (упругостью диссоциации) окисла. Оно может быть определено тремя методами:

1) непосредственным измерением;

2) расчетом по данным равновесия реакций восстановления окисла водородом или окисью углерода;

3) расчетом по термофизическим и термохимическим данным.

Метод замера применим лишь для окислов, значение давления диссоциации которых допускает непосредственное измерение. К ним относятся такие окислы, как Ag_2O, PdO, HgO, Fe_2O_3, CuO, и в меньшей степени Cu_2O и Fe_3O_4. Окислы большинства металлов имеют настолько низкое давление диссоциации, что измерить его непосредственно не представляется возможным. Для таких окислов металлов давление диссоциации находится теоретически.

Реакцию диссоциации при восстановлении окисла металла окисью углерода можно представить как сумму двух одновременно протекающих реакций:

$$2CO_2 = 2CO + O_2 + \Delta G_1,$$

$$2MeO + 2CO = 2Me + 2CO_2 + \Delta G_2.$$

Суммарная реакция:

$$2MeO = 2Me + O_2 + \Delta G_3.$$

Отсюда

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2.$$

Поскольку

$$\Delta G_1 = -RT \ln K'_p, \quad K'_p = \frac{p^2_{CO} p_{O_2}}{p^2_{CO_2}};$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K''_p, \quad K''_p = \frac{p^2_{CO_2}}{p^2_{CO}};$$

$$\Delta G_3 = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{O_2}, \quad K_p = p_{O_2},$$

то

$$\ln K_p = \ln p_{O_2} = \ln K'_p + \ln K''_p,$$

откуда

$$p_{O_2} = K'_p K''_p.$$

Давление диссоциации окислов может быть вычислено также по термодинамическим уравнениям. Согласно

третьему принципу термодинамики уравнение константы равновесия имеет вид:

$$\ln K_p = \frac{1}{R}\int \frac{\Delta H^\circ}{T^2}\,dT - \Sigma i,$$

где H — изменение энтальпии; Σi — алгебраическая сумма постоянных компонентов химической реакции.

Принимая, что изменение теплоемкости при постоянном давлении ΔC_p не зависит от температуры, $\Delta H_0^\circ = \Delta H^\circ_{298}$, все газы имеют одинаковую молекулярную теплоемкость $C_p = 14{,}35$ *дж/град* $= 3{,}5$ *кал/град* и в конденсированном состоянии теплоемкость веществ равна нулю, а также, заменяя химические постоянные веществ условными постоянными, получим первое приближенное уравнение Нернста:

$$\lg K_p = -\frac{H^\circ_{298}}{4{,}575T} + 1{,}75\Delta n \lg T + \Delta i',$$

где $H\Delta^\circ_{298}$ — изменение энтальпии в результате химических реакций при 298° К; Δn — алгебраическая сумма количества молей газообразных реагентов; i' — условные химические постоянные газов, содержащихся в газовых средах при пайке (табл. 16).

Таблица 16

Условные химические постоянные i газов, содержащихся в газовых средах, применяемых при пайке

Газ	i'	Газ	i'
H_2	1,6	CH_4	2,5
CO	3,5	Cl	3,1
N_2	2,6	NH_3	3,3
CO_2	3,2	NO	3,5
H_2O	3,6	O_2	2,8

Для ориентировочных расчетов зависимость давления диссоциации от температуры выражается упрощенной формулой Нернста

$$\lg p_{O_2} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}575T} + 1{,}75 \lg T + 2{,}8.$$

На основе этой формулы построены кривые зависимости давления диссоциации окислов некоторых элементов от температуры (рис. 29). Каждая из кривых отражает равновесное состояние реакции между металлом, кислородом и окислом.

При неизменном парциальном давлении кислорода в газовой среде увеличение температуры нагрева смещает равновесие в сторону диссоциации окисла.

При постоянной температуре нагрева уменьшение парциального давления кислорода приводит к диссоциации окислов, увеличение — к окислению металла. Следовательно, полного разложения окислов металлов при пайке в нейтральных газовых средах и вакууме можно достигнуть, увеличивая температуру нагрева и уменьшая парциальное давление кислорода в газовой среде.

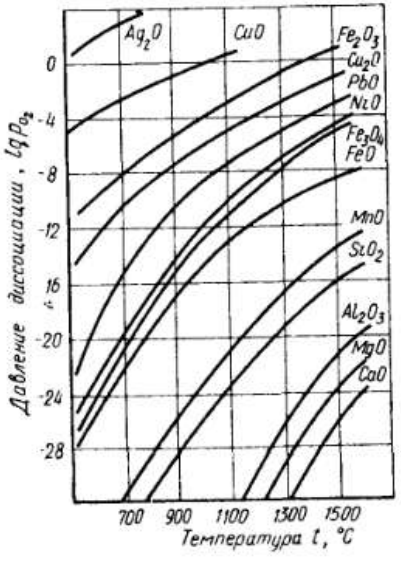


Рис. 29. Зависимость давления диссоциации окислов от температуры

Из рис. 29 видно, что металлы медь, никель, железо образуют окислы с высоким давлением диссоциации. Наоборот, окислы марганца, кремния, алюминия имеют низкое давление диссоциации и для них достаточно ничтожно малое содержание кислорода в зоне пайки, чтобы вызвать образование окислов. Поэтому безокислительный нагрев высоколегированных сталей может быть осуществлен только при очень низком парциальном давлении кислорода в окружающей газовой среде.

При изотермическом равновесии в пространстве печи или контейнера, в которых происходит пайка, связь между давлением диссоциации окисла и изобарным термодинамическим потенциалом или свободной энтальпией

системы взаимодействующих веществ при постоянном давлении выражается соотношением:

$$\Delta G = -4{,}575 T \lg p_{O_2}, \qquad (III.9)$$

где ΔG — изменение энергии системы, когда исходные и конечные продукты реакции находятся в стандартных условиях; T — абсолютная температура; p_{O_2} — давление диссоциации окисла, относящееся к парциальному давлению кислорода в газовой среде, равному 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*).

При любом исходном парциальном давлении кислорода p в зоне пайки изменение изобарного термодинамического потенциала или свободной энтальпии диссоциации окисла

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - 4{,}575 T \lg p_{O_2}. \qquad (III.10)$$

Зависимость изменения свободной энтальпии образования окислов от температуры показана на рис. 30 [3]. Изменение свободной энтальпии окислов отнесено к 1 грамм-молю кислорода, связывающего соответствующее количество металла при давлении газовой среды 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*). В точках плавления *П* и кипения *К* окислов кривые претерпевают излом.

Из рисунка видно, что с повышением температуры тепловой эффект образования окислов уменьшается, стремление к взаимодействию снижается, устойчивость окислов падает, а при определенной температуре происходит диссоциация окислов с поглощением теплоты.

Для того чтобы вызвать термическую диссоциацию окисла, необходим нагрев до температур, при которых давление его диссоциации было бы несколько выше парциального давления кислорода в нейтральной газовой среде или вакууме, где производится пайка.

Процесс диссоциации окислов складывается из трех периодов: *инкубационного, автокаталитического и периода усредненного фронта.* На первой стадии процесса диссоциации происходит выделение свободного кислорода без нарушения структурного строения окислов. Выделение кислорода постепенно приводит к обеднению окисла кислородом, в результате чего в диссоциирующем окисле образуется раствор металла или низшего окисла. При пересыщении этого раствора образуется зародыш новой фазы. Этот процесс, связанный с выделением кислорода, вызывает искажение кристаллических решеток окислов. В момент, когда искажения достигают такого уровня, что решетки уже не могут существовать, в старой форме происходит их распад с образованием новых кристаллических решеток низшего окисла или металла.

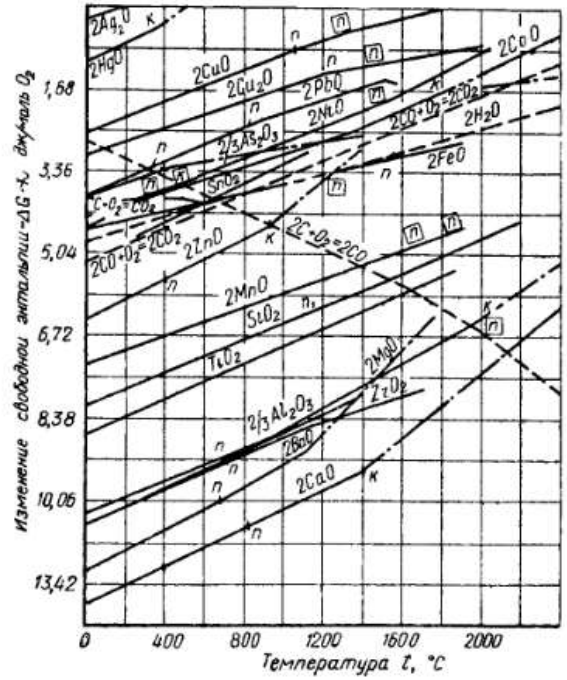


Рис. 30. Зависимость свободной энтальпии образования окислов от температуры

В начальной стадии процесса диссоциации, когда нет еще второй фазы и отсутствует межфазная граница, энергия активации химической реакции велика и соответственно скорость реакции мала. Накопление зародышей новой фазы создает межфазную границу, по которой локализуется дальнейший процесс диссоциации. Реакции подобного типа, локализующиеся пространственно, получили название топохимических. Наличие контакта двух фаз создает благоприятные условия для кристаллохимических превращений. Энергия активации в этих условиях

уменьшается и скорость реакции возрастает. Если металл образует несколько окислов, то общая закономерность, проявляющаяся при диссоциации, состоит в том, что закись термически более устойчива по сравнению с окисью при высоких температурах и менее устойчива при относительно низких температурах. Температурная граница устойчивости закиси и окиси для каждого металла своя. Для окислов железа, например, такой границей является 570° С, соответствующая равновесию эвтектоидного превращения:

$$4FeO \rightleftarrows Fe_3O_4 + Fe.$$

При температурах ниже 570° С закись железа распадается на закись-окись железа и металл. Нагрев выше 570° С приводит к образованию закиси. Таким образом, с повышением температуры образуются наиболее простые формы окислов, устойчивые при высоких температурах (табл. 17). При относительно низких температурах происходит насыщение валентностей и, как следствие, усложнение строения вещества. Если диссоциация протекает при температурах устойчивого существования низшего окисла, то давление диссоциации возрастает от низшего окисла к высшему. Так, при диссоциации окислов железа давление диссоциации возрастает от закиси к окиси:

$$(p_{O_2})_{Fe_2O_3} > (p_{O_2})_{Fe_3O_4} > (p_{O_2})_{FeO}.$$

Это свидетельствует о том, что наиболее легко протекает диссоциация высшего окисла и наиболее трудно диссоциируют низшие окислы.

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о близких значениях упругости диссоциации для закиси и закиси-окиси железа и резком возрастании равновесной упругости при диссоциации более богатой кислородом окиси железа.

Продолжительность инкубационного периода в значительной мере зависит от состояния окислов. Наличие в их кристаллах искажений и различного рода дефектов способствует более быстрой перестройке кристаллических решеток и зарождению кристаллов новой фазы.

Второй период диссоциации характерен высокими скоростями роста новой фазы, которая является катализатором протекающих реакций. Однако возрастание ско-

Таблица 17

Расчетные данные равновесной упругости кислорода при диссоциации окислов железа в *н/м²* (*мм рт. ст.*) в зависимости от температуры [4]

Реакция диссоциации	Температура, °К						
	850	900	1000	1100	1200	1400
$FeO \rightarrow Fe + \frac{1}{2}O_2$	$1,74 \cdot 10^{-21}$ ($1,31 \cdot 10^{-23}$)	$1,86 \cdot 10^{-20}$ ($8,9 \cdot 10^{-22}$)	$1,52 \cdot 10^{-16}$ ($1,14 \cdot 10^{-18}$)	$5,15 \cdot 10^{-14}$ ($3,86 \cdot 10^{-16}$)	$6,92 \cdot 10^{-12}$ ($5,2 \cdot 10^{-14}$)	$1,52 \cdot 10^{-8}$ ($1,14 \cdot 10^{-10}$)
$Fe_3O_4 \rightarrow 3FeO + \frac{1}{2}O_2$	$3,17 \cdot 10^{-21}$ ($2,38 \cdot 10^{-23}$)	$2,8 \cdot 10^{-19}$ ($2,11 \cdot 10^{-21}$)	$1,77 \cdot 10^{-15}$ ($1,33 \cdot 10^{-17}$)	$1,52 \cdot 10^{-12}$ ($1,14 \cdot 10^{-14}$)	$6,5 \cdot 10^{-10}$ ($4,9 \cdot 10^{-12}$)	$2,05 \cdot 10^{-6}$ ($1,54 \cdot 10^{-8}$)
$Fe_3O_4 \rightarrow 3Fe + 2O_2$	$1,7 \cdot 10^{-21}$ ($1,28 \cdot 10^{-23}$)	—	—	—	—	—
$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$	$2,16 \cdot 10^{-10}$ ($1,62 \cdot 10^{-12}$)	$7,15 \cdot 10^{-9}$ ($5,39 \cdot 10^{-11}$)	$2,37 \cdot 10^{-6}$ ($1,78 \cdot 10^{-8}$)	$2,72 \cdot 10^{-4}$ ($2,04 \cdot 10^{-6}$)	$1,71 \cdot 10^{-2}$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$)	$8,12 \cdot 10$ ($6,12 \cdot 10^{-1}$)

ростей образования новой фазы продолжается лишь до момента слияния растущих зародышей, которыми завершается второй период. По времени автокаталитический период диссоциации весьма непродолжителен.

Основные превращения в процессе диссоциации окислов происходят в третьем периоде. Скорость реакций при этом значительно сокращается, так как, с одной стороны, затруднена диффузия в зоне взаимодействия, с другой — при продвижении фронта реакции к центру отдельного зерна окисла происходит сокращение границы раздела фаз. На диссоциацию окислов определенное влияние оказывают процессы диффузии выделяющегося при реакции кислорода через слои твердых продуктов (внутренняя диффузия) и диффузии из газовой атмосферы через адсорбированную пленку на поверхности окислов (внешняя диффузия). Выделяющийся при диссоциации атомарный кислород адсорбируется на границе раздела фаз, ассоциируется в молекулы, после чего происходит десорбция его в окружающую газовую среду. Этот процесс в третьем периоде диссоциации затруднен, что оказывает значительное влияние на скорость разложения окислов. Завершающим этапом диссоциации окисла является образование кристаллической решетки металла.

Необходимо отметить, что обеспечить условия диссоциации окислов при пайке многих металлов не представляется возможным. Согласно расчетным данным для диссоциации окислов окисной пленки в условиях высокотемпературной пайки необходимо такое снижение парциального давления кислорода, которое практически недостижимо (табл. 18). Необычайно низкие значения давления, которые в условиях пайки недостижимы, свидетельствуют о том, что пайку железа, хрома и титана в вакууме осуществить нельзя. Однако при температуре 1100—1200° С пайка сталей и титановых сплавов протекает успешно даже при среднем вакууме. Из этого можно сделать вывод, что механизм удаления окисной пленки при пайке в нейтральных газовых средах и вакууме связан не только с диссоциацией окислов, но и с другими процессами.

Возгонка окисных пленок. При высокотемпературной пайке, наряду с диссоциацией, протекает процесс возгонки компонентов окисных пленок основного металла и припоя. Способность окислов при нагреве переходить в

Таблица 18

Значения необходимого вакуума для диссоциации окислов некоторых металлов

Наименование окисла	Химическая формула	Температура, °С	Давление при равновесии, *н/м²* (*мм рт. ст.*)
Закись железа	FeO	1150	$1{,}33\cdot10^{-8}$ (10^{-10})
Окись хрома	Cr_2O_3	1150	$1{,}33\cdot10^{-13}$ (10^{-15})
Окись хрома	Cr_2O_3	850	$1{,}33\cdot10^{-21}$ (10^{-23})
Закись марганца	MnO	1150	$1{,}33\cdot10^{-16}$ (10^{-18})
Окись кремния	SiO_2	1150	$1{,}33\cdot10^{-17}$ (10^{-19})
Двуокись титана	TiO_2	1150	$1{,}33\cdot10^{-19}$ (10^{-21})
Окись алюминия	Al_2O_3	1150	$1{,}33\cdot10^{-25}$ (10^{-27})

газообразное состояние зависит от их природы. Летучесть окислов в отдельных случаях настолько значительна, что даже используется в технологических процессах их получения. Так, окисел сурьмы Sb_2O_3 конденсируется из печных газов при обжиге сурьмянистых руд. При обжиге цинковых и свинцовых концентратов также наблюдается значительное улетучивание окислов цинка, свинца и кадмия. Аналогичное положение имеет место при плавке этих металлов. Окислы, образующиеся на металлах, применяемых в паяных изделиях в качестве конструкционных, обладают значительно меньшей летучестью, но в условиях высокотемпературной пайки они также испаряются.

Возгонка окислов наиболее активно протекает в вакууме, так как при этом обеспечиваются более благоприятные условия для перехода их в газообразное состояние. Так, в вакууме 0,0013 *н/м²* (10^{-5} *мм рт. ст.*) при температуре 1000—1200° С испаряются окислы CaO, SrO, BaO, V_2O_5 и MoO_2. Молибденовый ангидрид MoO_3 испаряется при температуре 600° С, двуокись вольфрама WO_2 — при 800° С. Окислы же таких элементов, как Be, Mg, Si, Zr, Cr, в вакууме разрежением 0,133—0,0013 *н/м²* ($10^{-3}\div10^{-5}$ *мм рт. ст.*) начинают заметно испаряться только при температурах 1600—2000° С.

Растворение окислов в основном металле. Кислород способен растворяться в твердых металлах. В количественном отношении растворимость кислорода близка к

растворимости водорода. Если содержание растворенного в металле кислорода превышает предел растворимости, то происходит образование окислов, которые также могут растворяться в твердом металле. С повышением температуры количество свободного и связанного кислорода, удерживаемого металлом, увеличивается. Это обстоятельство имеет большое значение при пайке, так как вызывает перераспределение кислорода в поверхностном слое основного металла. Так, растворимость кислорода в железе с повышением температуры до 800° С возрастает вдвое. Если при 20° С растворяется 0,05% кислорода, то при 800° С — 0,1%. Предполагается, что кислород растворяется лучше в γ-железе, чем в α- или δ-железе, при этом растворение кислорода происходит в виде закиси FeO.

В значительном количестве кислород растворяется также в твердой меди, которая с закисью меди образует эвтектику с температурой плавления 1065° С (табл. 19).

Таблица 19

Данные по растворимости кислорода в твердой меди при температурах, лежащих ниже точки образования эвтектики

Температура, °С	Растворимость кислорода, *см³/100 г*	Растворимость кислорода, вес, %	Температура, °С	Растворимость кислорода, *см³/100 г*	Растворимость кислорода, вес. %
600	5,0	0,0071	950	7,0	0,0100
800	6,6	0,0094	1050	10,9	0,0156

Из практики пайки известно, что особенно интенсивно окисная пленка растворяется в основном металле при нагреве титана и его сплавов в вакууме. Так, при разрежении 1,33—1,33 · 10^{-2} *н/м²* ($10^{-2} \div 10^{-4}$ *мм рт. ст.*) и температуре 1000° С вследствие растворения пленки улучшаются условия флюсования и обеспечивается получение качественных паяных соединений. Это обстоятельство вполне согласуется с имеющимися данными о том, что окисная пленка на титане растворяется в нем уже при 700° С [6]. Распределение кислорода между окисной пленкой и металлом в случае окисления титана при 1000° С в зависимости от времени выдержки показано на рис. 31, *а* [7]; зависимость количества поглощаемого титаном кислорода от времени при различных температурах — на рис. 31, *б*.

Таким образом, при пайке металлов в нейтральных газовых средах и вакууме удаление окисной пленки в значительной мере происходит и в результате растворения ее в основном металле. При снижении температуры, после пайки избыточное количество растворенного кислорода выделяется и переходит в окислы, но распределение их в шве будет другим, примет объемный характер, что не может уже существенно отразиться на свойствах паяных соединений.

§ 10. УДАЛЕНИЕ ОКИСНОЙ ПЛЕНКИ В АКТИВНЫХ СРЕДАХ

При пайке металлов в активных газовых средах удаление окисной пленки с поверхностей основного металла и припоя происходит в результате восстановления окислов активными компонентами сред или химического взаимодействия окислов с газообразными флюсами, продуктами которого являются летучие вещества или легкоплавкие шлаки.

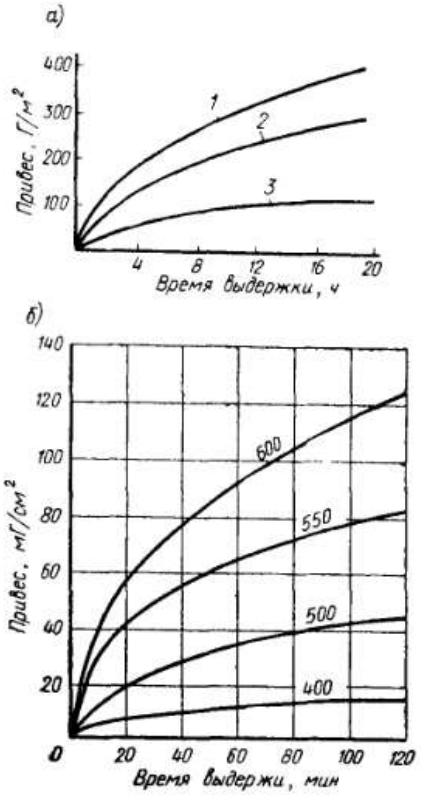


Рис. 31. Распределение кислорода между окисной пленкой и металлом при окислении титана, температура 1000° С (*а*); количество поглощаемого титаном кислорода в зависимости от выдержки при различных температурах (*б*):

1 — общий привес; *2* — привес вследствие образования окисной пленки; *3* — привес вследствие растворения кислорода в титане

Экспериментально установлено, что скорость восстановления окислов не находится в прямой зависимости от упругости кислорода при их диссоциации. Отрыв кислорода из кристаллической решетки твердой фазы при термической диссоциации и процесс восстановления подчиняются различным закономерностям. Диссоциация окиси серебра, например, наблюдается только, начиная с 300° С, восстановление же ее водородом идет уже при комнатной температуре.

Восстановление окислов. По современным понятиям восстановление складывается из адсорбции газа-восстановителя, разрушения кристаллической решетки окисла, построения новых решеток, образующихся в процессе восстановления продуктов реакции и десорбции газообразных продуктов реакции.

Однако в отличие от процессов термической диссоциации при восстановлении разрыв имеющихся в окисной пленке связей и возникновение новых в продуктах реакции сопровождаются не термическим разрушением решетки, а вследствие взаимодействия с восстановителем. Отрыв аниона от окислов восстановителем по сравнению с термическим разрушением облегчается, так как в ходе реакции выделяется энергия связи аниона с восстановителем. По этой причине восстановление окислов происходит при температурах более низких, чем процессы их диссоциации.

Согласно современной адсорбционно-автокаталитической теории процесс восстановления складывается из нескольких стадий. Первой стадией восстановления является адсорбция газа-восстановителя B на поверхности окисной пленки:

$$\mathrm{MeO}_{\text{тверд}} + B_{\text{газ}} = \mathrm{MeO}_{\text{тверд}} B_{\text{адсорб}}.$$

После этого происходит отрыв кислорода от окислов и переход его к адсорбированным молекулам восстановителя:

$$\mathrm{MeO}_{\text{тверд}} B_{\text{адсорб}} = \mathrm{Me}_{\text{тверд}} BO_{\text{адсорб}}.$$

Эта реакция сопровождается образованием новых фаз:

$$\mathrm{Me}_{\text{тверд}} BO_{\text{адсорб}} = \mathrm{Me}_{\text{тверд}} + BO_{\text{газ}}.$$

Окончательная реакция будет иметь вид:

$$\mathrm{MeO}_{\text{тверд}} + B_{\text{газ}} = \mathrm{Me}_{\text{тверд}} + BO_{\text{газ}}.$$

Последней стадией процесса восстановления является десорбция образовавшегося соединения восстановителя с кислородом с реакционной поверхности. Адсорбционная природа процесса восстановления характеризуется тем, что с окислами реагируют лишь те молекулы восстановителя, которые оказались в силовом поле решетки окисла и поэтому энергетически отличаются от молекул, находящихся в газовой фазе. Под действием силового поля решетки происходит их ориентация и деформация вплоть до отрыва отдельных атомов или их групп. Вследствие этого снижается энергия активации и происходит ускорение процесса или становится возможным его проведение при более низких температурах. В том случае, когда восстановление протекает на границе двух твердых фаз, адсорбированные молекулы восстановителя находятся под воздействием обеих решеток. При этом, если проникание восстановителя по границе фаз затруднено, то может возникнуть поверхностная миграция ионов металла и кислорода окисла, которая в итоге также приводит к взаимодействию кислорода с восстановителем и восстановлению металла. Ускорение химического взаимодействия окислов с восстановителем происходит еще и потому, что граница раздела твердых фаз, т. е. граница между исходным окислом и восстанавливаемым из него металлом в ряде случаев является катализатором и, таким образом, процесс восстановления становится автокаталитическим.

Процесс восстановления окисной пленки можно ускорить нанесением на нее специальных добавок, являющихся катализаторами, которые облегчают миграцию ионов и перестройку кристаллической решетки окисла в решетку металла. Каталитическими свойствами при реакциях восстановления окислов металлов обладают соли и окислы щелочных и щелочно-земельных металлов. На этом, например, основано применение водных растворов фторидов калия и натрия при пайке жаропрочных сплавов в восстановительных средах. Достаточно незначительного количества указанных фторидов, нанесенного на соединяемые поверхности, чтобы процесс восстановления окислов активизировался. Применение катализирующих восстановление окислов добавок особенно важно в случае пайки изделий сложной конфигурации.

Процессы восстановления окислов металлов, и в ча-

стности окислов железа, развиваются ступенчато и зонально. Ступенчатость заключается в том, что высший окисел при взаимодействии с восстановителем последовательно переходит в низший, с которым он находится в равновесии согласно диаграмме состояния металл — кислород. Это представление было сформулировано академиком А. А. Байковым в виде принципа *, состоящего в том, что восстановление окислов может идти ступенчато или по пути последовательного отщепления кислорода от высшего окисла к низшему по схеме:

$$Me_2O_3 \rightleftarrows Me_3O_4 \rightarrow MeO \rightarrow Me$$

или по пути последовательного отщепления металла от его низшего окисла к высшему:

$$MeO \rightarrow Me_3O_4 \rightarrow Me_2O_3 \rightarrow O_2.$$

Для случая восстановления окислов железа при отщеплении кислорода этот принцип может быть записан в следующем виде:

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (для температур выше 570° С)

и

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (для температур ниже 570° С).

Или в случае отщепления и удаления атомов железа:

$$FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow O_2.$$

---

* Принцип последовательности превращений имеет широкое обоснование, связанное с анализом систем, отличающихся существенными различиями их фазовых составляющих. В случаях, когда фазовые превращения не связаны с перестройками решетки и не оказывают заметного тормозящего действия на кинетические характеристики процесса, например, при восстановлении окислов вольфрама, молибдена и особенно ванадия, дающих гамму близких по свойствам окислов, возможно отсутствие в продуктах восстановления некоторых промежуточных окислов. Особенно это наблюдается в условиях высоких скоростей протекающих взаимодействий, когда не обязательно образование всей гаммы фаз, могущих возникать при медленном взаимодействии, а также в состояниях, близких к равновесным. Поэтому принципу последовательности превращений акад. А. А. Байкова не следует приписывать универсализма. Он, по-видимому, достаточно точно выполняется лишь в условиях относительно медленного роста слоя продуктов реакции, когда успевают сформироваться макрослои промежуточных окислов, по своим свойствам соответствующие фазам определенного состава [8].

Со ступенчатостью превращений в окислах тесно связана зональность процесса восстановления. Сущность ее состоит в том, что в процессе восстановления газ-восстановитель, проникая в микропоры и микротрещины в окисной пленке, восстанавливает ее по всей толщине одновременно. Зерна окислов, последовательно восстанавливаясь, образуют слои. При этом в ядре зерна располагается высший окисел, на периферии — металл, а между ними промежуточные фазы.

Если предположить, что окисная пленка на поверхности металла в начальный момент восстановления не содержит включений твердого металла, образующегося впоследствии при восстановлении, то процесс восстановления можно разделить на три периода. Первый период — инкубационный, когда адсорбированные молекулы восстановителя вступают во взаимодействие только с наиболее активными участками окисной пленки. Скорость реакции в инкубационном периоде восстановления низкая. Второй период характеризуется непрерывным возрастанием скорости процесса взаимодействия восстановителя с кислородом окислов, вследствие образования и увеличения поверхности раздела исходной и образующейся твердой фаз. В третьем периоде реакционные зоны вокруг отдельных зародышей сливаются. Поверхность, на которой происходит взаимодействие, уменьшается, что приводит к замедлению скорости восстановления [9].

В качестве восстановителей окислов в газовых средах, используемых при пайке, нашли применение водород H_2 и окись углерода CO. При повышенных температурах водород обладает более высокими восстановительными свойствами по сравнению с окисью углерода. Проведенные опыты по восстановлению магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 при 500° С и давлении до 2,66 *н/м*² (0,02 *мм рт. ст.*) показали, что водород восстанавливает их примерно в 20 раз быстрей, чем окись углерода. Восстановление тех же окислов при 800° С дало соотношение скоростей восстановления примерно равным десяти. Причиной такого различия в скоростях восстановления водородом и окисью углерода, по-видимому, является более высокая адсорбируемость водорода на поверхности окислов по сравнению с адсорбируемостью окиси углерода.

При снижении температуры, наоборот, водород является менее активным восстановителем, чем окись углерода. Так, в опытах по восстановлению брикетированной окиси железа установлено, что водород практически не восстанавливает окись железа при температуре ниже 254° С, в то время как процесс восстановления окисью углерода идет даже при 210° С. Это связано с тем, что при восстановлении водородом уже небольшие количества образующихся паров воды сильно замедляют процесс, в то время как двуокись углерода в этом отношении оказывает меньшее влияние. С повышением температуры водород проявляет себя лучшим восстановителем, так как наряду с другими факторами начинают играть роль большие коэффициенты диффузии H_2 и H_2O по сравнению с CO и CO_2 [10].

На скорость восстановления окислов металлов при обычном содержании газов-восстановителей основное влияние оказывает количество кислорода, попадающего в камеру пайки из других источников (недостаточная чистота газовой среды, подсос воздуха, выделение адсорбированного кислорода металлом и элементами печи и т. д.), и скорость удаления продуктов восстановления. Если в камеру пайки не будет поступать свежий поток газовой смеси, то концентрация кислорода и продуктов восстановления может достигнуть такого предела, что процесс восстановления окислов прекратится и реакция пойдет в обратном направлении с образованием окислов. Даже сравнительно небольшие добавки паров воды и углекислого газа (2—3%), которые не могут повысить интенсивность обратной реакции, т. е. процесса окисления восстанавливаемого металла, вызывают сильное торможение процесса восстановления.

В присутствии паров воды или двуокиси углерода скорость процесса восстановления оказывается практически равной нулю задолго до установления равновесного состава газовой фазы. Так, при 500° С в момент прекращения реакции

$$3Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O_{пар}$$

содержание паров воды составляет 16%, в то время как равновесное содержание паров воды близко к 100%.

При восстановлении магнетита окисью углерода реакция

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

перестает протекать при наличии в газе 25% двуокиси углерода, вместо приблизительно 50%, согласно условиям равновесия. Уменьшение скорости реакции в отмеченных случаях происходит в результате уменьшения количества восстановителя, адсорбированного на поверхности окислов. При наличии в газовой среде продуктов восстановления, которые, адсорбируясь на поверхности окислов, блокируют активные центры реакции, скорость восстановления резко снижается, несмотря на то что состав газовой фазы далек от равновесного. При наличии в газовой атмосфере продуктов взаимодействия затрудняется также удаление паров воды и двуокиси углерода из зоны реакции в газовую фазу. Отрицательное действие продуктов реакции особенно сильно сказывается при зарождении и развитии активных центров реакции, т. е. в инкубационный период восстановления.

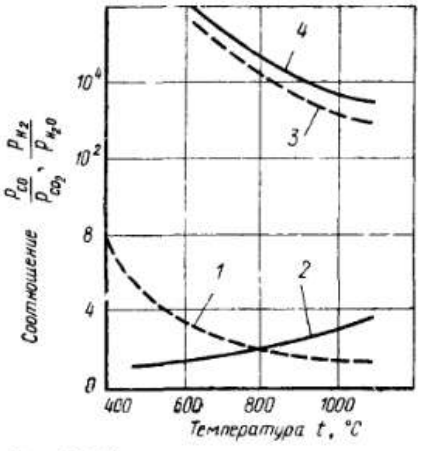


Рис. 32. Кривые равновесия атмосферы H—H_2O; CO—CO_2 с железом и хромом:

1, 2 — восстановление окислов железа водородом (*1*), окисью углерода (*2*), *3, 4* — восстановление окислов хрома водородом (*3*) и окисью углерода (*4*)

Кривые, характеризующие влияние продуктов реакций восстановления на восстановительные свойства водорода и окиси углерода при взаимодействии с окислами железа и хрома, показаны на рис. 32.

Как видно из уравнений реакций, при восстановлении окислов металлов водородом повышение концентрации паров воды в газовой атмосфере при данной температуре пайки сдвигает реакцию в сторону окисления и для осу-

ществления безокислительного нагрева в этих условиях необходимо повышение температуры.

При температурах выше 570° С, при которых происходит высокотемпературная пайка сталей, реакция между закисью железа и водородом протекает по уравнению:

$$FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O.$$

Скорость прямой и обратной реакций при одновременном взаимодействии газов и твердых веществ зависит от их концентрации. Так как концентрация твердых веществ не меняется (связана не с объемом, а с площадью) и скорость реакции зависит только от концентрации газообразных веществ, то константа равновесия приведенной реакции определится отношением:

$$K_1 = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}. \qquad (III.11)$$

Из уравнения реакций видно, что при увеличении содержания водорода или снижении влажности газовой среды реакция смещается вправо, в сторону восстановления металла, тогда как при уменьшении содержания водорода или повышении влажности газовой среды реакция смещается в сторону окисления. Константа равновесия реакции восстановления закиси железа водородом при постоянных температуре и давлении может быть найдена из уравнения, связывающего ее с изменением свободной энтальпии ΔG, которая является термодинамической функцией, позволяющей оценить возможность протекания реакции при данных условиях. Изменение ее можно определить, пользуясь величинами свободной энтальпии образования каждого из соединений, участвующих в реакции, и зная начальное и конечное состояния системы. Для элементов изменение свободной энтальпии образования принято равным нулю. Для реакции восстановления закиси железа водородом изменение свободной энтальпии

$$\Delta G = [G_{FeO} + G_{H_2}] - [G_{Fe} + G_{H_2O}], \qquad (III.12)$$

где G_{FeO}, G_{H_2}, G_{Fe}, G_{H_2O} — изобарный термодинамический потенциал (свободная энтальпия) соответствующих систем.

Если исходные и конечные продукты взаимодействия находятся в стандартных условиях, то изменение свободной энтальпии реакции

$$\Delta G^\circ = [G^\circ_{FeO} + G^\circ_{H_2}] - [G^\circ_{Fe} + G^\circ_{H_2O}], \qquad (III.13)$$

где G°_{FeO}, $G^\circ_{H_2}$, G°_{Fe}, $G^\circ_{H_2O}$ — значения изобарного термодинамического потенциала соответствующих систем, относящиеся к стандартному состоянию, т. е. к такому, когда при той же температуре и давлении в 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*) данный газ обладал бы свойствами идеального газа. Разность свободной энтальпии

$$\Delta G^\circ - \Delta G = [G^\circ_{FeO} - G_{FeO}] + [G^\circ_{H_2} - G_{H_2}] - [G^\circ_{Fe} - G_{Fe}] - [G^\circ_{H_2O} - G_{H_2O}]. \qquad (III.14)$$

Но разность энтальпии может быть представлена в виде:

$$dG = -RT \ln a$$

и

$$G^\circ - G = -RT \ln a,$$

где a — активность вещества, т. е. величина, которая будучи подставлена вместо концентрации в соотношения термодинамических функций идеального газа с его концентрацией, делает эти соотношения применимыми к данному не идеальному газу.

Подставив это значение, получим

$$\Delta G^\circ - \Delta G = -RT \ln a_{FeO} - RT \ln a_{H_2} + RT \ln a_{Fe} + RT \ln a_{H_2O}. \qquad (III.15)$$

Преобразуя это выражение в соответствии с тождеством $x \ln y = \ln y^x$, будем иметь

$$\Delta G^\circ - \Delta G = -RT \ln \frac{a_{FeO} a_{H_2}}{a_{Fe} a_{H_2O}}. \qquad (III.16)$$

При равновесном состоянии реакции произведение активностей является константой равновесия. Учитывая также, что при равновесии изменение свободной энтальпии реакции равно нулю, получим

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \qquad (III.17)$$

или в десятичных логарифмах

$$\Delta G^\circ = -2{,}303RT \lg K_p. \qquad \text{(III.18)}$$

Подставив значение $R = 1{,}987$ *кал/моль·град*, получим

$$\Delta G^\circ = -4{,}575 \lg K_p \quad \text{или} \quad \lg K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{4{,}575T}. \qquad \text{(III.19)}$$

Пользуясь этим уравнением, можно определить необходимое соотношение водорода и паров воды, при котором обеспечивается безокислительный нагрев. Если изменение свободной энтальпии равно нулю, то реагирующие вещества находятся в состоянии равновесия с продуктами реакции. Положительное значение изменения свободной энтальпии свидетельствует о том, что реакция смещается влево, т. е. идет процесс образования окисла железа, и, таким образом, при данных условиях протекание процесса в прямом направлении термодинамически невозможно. Чтобы обеспечить протекание реакции в выбранном направлении, необходимо изменять условия процесса.

Предельным условием безокислительного нагрева является равновесие в системе металл — окисел — восстановитель — продукт восстановления. Константу равновесия реакции $Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2$ можно определить, исходя из изменения свободной энтальпии этой реакции (табл. 20) [11].

При 1000° К, например, изменение свободной энтальпии системы

$$\Delta G = -47\,850 - (-46\,030) = -1820 \text{ кал/моль}$$

$$(-7{,}63 \text{ дж/кмоль}),$$

$$\Delta G = -1820 = 4{,}575T \lg K_p,$$

$$\lg K_p = -\frac{1820}{4{,}575 \cdot 1000} = 0{,}398,$$

$$K_p = 2{,}5.$$

Таким образом, условия безокислительного нагрева железа при 1000° К в среде водорода можно создать уже при отношении

$$\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} > 2{,}5.$$

Таблица 20

Свободная энтальпия образования веществ, участвующих во взаимодействии при восстановлении закиси и окиси железа водородом и окисью углерода

Температура, °К	$\Delta G^\circ_{тв}$ дж/кмоль (кал/моль)					
	$FeO_{тв, ж}$	$Fe_2O_{3\beta, \gamma}$	$CO_г$	$CO_{2г}$	$H_2O_г$
298,16	−246,16 ± 1,05 (−58 750 ± 250)	−743,3 ± 6,28 (−177 400 ± 1500)	−137,5 ± 0,08 (−32 808 ± 20)	−394,95 ± 0,13 (−94 260 ± 30)	−228,92 ± 0,08 (−54635 ± 20)
400	−239,3 (−57 100)	−715,65 (−170 800)	−146,69 (−35 010)	−395,2 (−94 320)	−224,25 (−53 520)
500	−232,6 (−55 500)	−689,26 (−164 500)	−155,78 (−37 180)	−395,5 (−94 390)	−212,39 (−52 360)
600	−225,05 (−53 950)	−663,28 (−158 300)	−164,92 (−39 360)	−395,7 (−94 440)	−214,32 (−51 150)
700	−219,56 (−52 400)	−637,72 (−152 200)	−174,01 (−41 530)	−395,96 (−94 500)	−209,12 (−49 910)
800	−213,27 (−50 900)	−612,58 (−146 200)	−183,02 (−43 680)	−396,12 (−94 540)	−203,8 (−48 640)
900	−207,0 (−49 400)	−587,86 (−140 300)	−191,99 (−45 820)	−396,3 (−94 580)	−198,4 (−47 350)
1000	−200,5 (−47 850)	−563,56 (−134 500)	−200,87 (−47 940)	−396,42 (−94 610)	−192,87 (−46 030)
1100	−194,2 (−46 350)	−539,25 (−128 700)	−209,71 (−50 050)	−396,54 (−94 640)	−187,29 (−44 700)
1200	−187,7 (−44 800)	−514,53 (−122 800)	−210,13 (−50 150)	−396,63 (−94 660)	−181,68 (−43 360)
1300	−181,01 (−43 200)	−490,23 (−117 000)	−227,27 (−54 240)	−396,71 (−94 680)	−175,98 (−42 000)
1400	−174,72 (−41 700)	−465,51 (−111 100)	−235,94 (−56 310)	−396,75 (−94 690)	−170,28 (−40 640)
1500	−167,6 (−40 000)	−441,21 (−105 300)	−244,57 (−58 370)	−396,83 (−94 710)	−164,5 (−39 260)
1600	−161,73 (−38 600)	−416,91 (−99 500)	−259,2 (−60 430)	−396,92 (−94 730)	−158,72 (−37 880)
1700	−156,29 (−37 300)	−392,6 (−93 700)	−261,71 (−62 460)	−396,88 (−94 720)	−152,94 (−36 500)
1800	−151,9 (−36 250)	−368,72 (−88 000)	−270,17 (−64 480)	−396,88 (−94 720)	−147,11 (−35 110)

Чтобы обеспечить протекание процесса восстановления окислов железа водородом при повышенной влажности газовой среды, необходимо, как это видно из кривой *1*, рис. 32, поднимать температуру в камере нагрева, чтобы компенсировать смещение равновесия влево.

Сравнение кривых *1* и *3*, характеризующих условия равновесия при нагреве железа и хрома, показывает, что для восстановления окислов хрома водородом требуется более тщательная осушка газов или высокая температура нагрева. Поскольку повышение температуры пайки не всегда целесообразно, то для улучшения условий восстановления окислов металлов идут по пути регулирования состава газовых сред.

При применении в качестве восстановителя окиси углерода восстановление закиси железа при температуре выше 570° С происходит по реакции

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2.$$

Константа равновесия этой реакции при условиях, аналогичных условиям восстановления металла из закиси железа водородом, определяется отношением:

$$K_p = \frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}. \qquad (III.20)$$

Увеличение концентрации углекислого газа при постоянной температуре смещает равновесие влево. Для того чтобы возобновить реакции восстановления железа из окислов, необходимо при уменьшении концентрации окиси углерода не повышать, как это было в случае восстановления водородом, а снижать температуру нагрева (кривая *2*, рис. 32). Это является особенностью восстановления окислов железа окисью углерода. Так, при одинаковом соотношении концентраций газов-восстановителей и продуктов восстановления, например, при $\frac{H_2}{H_2O} = 2$ и $\frac{CO}{CO_2} = 2$ при температуре 1000° С в среде водорода происходит восстановление окислов железа, а в среде окиси углерода — окисление железа. Наоборот, при температуре 600° С, при тех же соотношениях, водородная среда вызывает окисление, а окись углерода — восстановление железа из окислов.

Предельные условия безокислительного нагрева железа в смеси газов $CO - CO_2$ можно обеспечить при равновесии в системе $Fe - FeO - CO - CO_2$. При окислении железа двуокисью углерода протекает реакция

$$Fe + CO_2 \rightleftarrows FeO + CO.$$

Изменение свободной энтальпии конечных и исходных веществ реакции при температуре 1000° К составит:

$$\Delta G = (-47\,850 - 47\,940) - (-94\,610) =$$
$$= -1180 \text{ кал/моль } (-4{,}94 \text{ дж/кмоль}),$$
$$\Delta G = -1180 = -4{,}575T \lg K_p,$$
$$\lg K_p = 0{,}258 \text{ и } K_p = 1{,}82.$$

Таким образом, при соотношении газов $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} > 1{,}82$ железо при температуре 1000° К в среде $CO - CO_2$ окисляться не будет. Однако эти рассуждения сделаны без учета возможности выделения твердого углерода по реакции:

$$2CO \rightleftarrows C + CO_2.$$

Если процесс нагрева железа в среде $CO - CO_2$ протекает при низкой температуре и высоком значении отношения $\frac{CO}{CO_2}$, то возможно выделение углерода, образование избыточных количеств CO_2 и смещение равновесия влево.

По отношению к хрому окись углерода и водород ведут себя одинаково (кривые *3* и *4*, рис. 32). Восстановление окиси хрома водородом и окисью углерода происходит согласно реакциям:

$$Cr_2O_3 + 3H_2 \rightleftarrows 2Cr + 3H_2O,$$
$$Cr_2O_3 + 3CO \rightleftarrows 2Cr + 3CO_2.$$

Константа равновесия этих реакций может быть найдена, исходя из изменения свободной энтальпии образования веществ, участвующих во взаимодействии [12].

Если реакции взаимодействия окиси хрома с водородом и окисью углерода при понижении температуры сме-

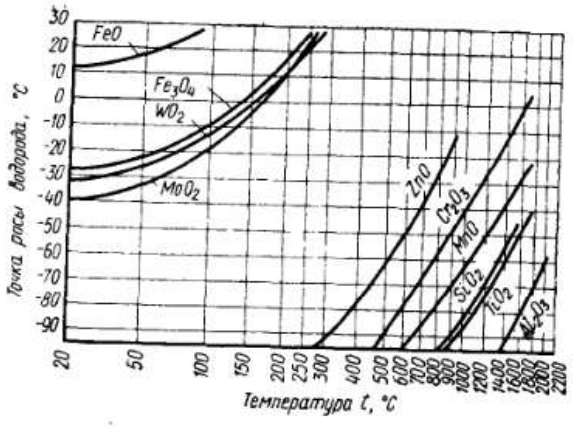


Рис. 33. Зависимость точки росы водорода от температуры обратимых реакций между окислами металлов и водородом

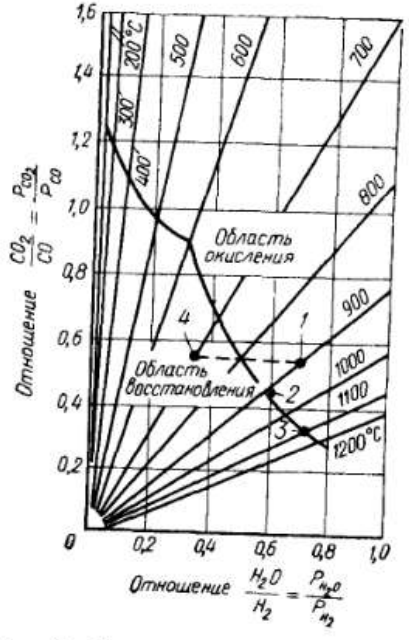


Рис. 34. Кривые равновесия газовой смеси сложного состава при взаимодействии с железом

щаются влево, т. е. в сторону окисления металла, то для создания условий восстановления в обоих случаях необходимо или повышать температуру нагрева или снижать содержание в газовой атмосфере паров воды и углекислого газа.

Практически парциальное давление водяного пара в газовой атмосфере выражают через экспериментально определяемую точку росы, т. е. температуру конденсации влаги, содержащейся в газе. Кривые зависимости точки росы водородно-водяной смеси от температуры обратимых реакций между различными окислами металлов и водородом показаны на рис. 33. Область значений точек росы, расположенных правее кривых, отвечает условиям восстановления металлов из окислов, левее — условиям окисления металлов. Так, для восстановления окисла хрома при 1000° С требуется, чтобы точка росы была не ниже —40° С. При нагреве до 1200° С достаточна точка росы —25° С.

В применяемых для пайки восстановительных средах, получаемых путем сжигания горючих газов, одновременно содержатся водород, окись углерода и продукты их окисления. В этом случае при нагреве происходят сложные взаимодействия как между газовой средой и основным металлом, так и в газовой среде. Кривая равновесия газовой смеси, содержащей водород, окись углерода и продукты их окисления, при взаимодействии с железом, показана на рис. 34 *. В зависимости от содержания продуктов окисления, т. е. от соотношений $\frac{H_2O}{H_2}$ и $\frac{CO_2}{CO}$ и температуры создаются условия окисления или восстановления окислов железа.

Наряду с процессами взаимодействия с металлом в газовой среде между компонентами среды протекает реакция:

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O.$$

Константа равновесия этой реакции:

$$K_p = \frac{p_{CO}\, p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}. \qquad \text{(III.21)}$$

* Кривая построена без учета влияния углерода, который может образовываться в данной газовой среде.

Значение константы при 1000° К можно определить через изменение свободной энтальпии системы ΔG:

$$\Delta G = (-47\,940 - 46\,030) - (-94\,610) =$$
$$= 640 \text{ кал/мол } (2{,}68 \text{ дж/кмоль}),$$
$$\Delta G = 640 = -4{,}575T \lg K_p,$$
$$\lg K_p = -\frac{640}{4{,}575 \cdot 1000} = -0{,}14,$$
$$K_p = 0{,}725.$$

Если количество взаимодействующих газов в этой системе не соответствует равновесному при данной температуре, то соотношение их изменяется по приведенной выше реакции. Данное обстоятельство необходимо учитывать при осушке газовых атмосфер, получаемых путем частичного сжигания природных или промышленных газов. Для получения устойчивых восстановительных смесей нужно одновременно с парами воды удалять двуокись углерода. В противном случае пары воды снова образуются в результате взаимодействия двуокиси углерода с водородом, так как равновесие в системе H_2—H_2O—CO—CO_2 при температурах выше 800° С практически устанавливается мгновенно [13].

Для оценки влияния газовой среды сложного состава на процесс восстановления окислов железа рассмотрим условия равновесия между металлом и газовой средой при различных соотношениях ее компонентов. Точка *1* (см. рис. 34) соответствует такому составу газовой среды, при котором происходит окисление железа при 900° С. Если снижать содержание продуктов взаимодействия в газовой среде, то при максимально допустимом содержании H_2O и CO_2 реакция восстановления при этой температуре может идти при параметрах, соответствующих точке *2*, лежащей при той же температуре ниже равновесной линии. Если в газовой смеси, соответствующей по составу точке *1*, снижать содержание только углекислого газа, то соотношение $\frac{CO_2}{CO}$ уменьшается, но условия восстановления могут быть созданы только при повышении температуры. Например, при 1100° С это будет соответствовать точке *3*. Если в газовой смеси, по составу соответствующей точке *1*, снижать только содержание паров воды, то соотношение $\frac{H_2O}{H_2}$ уменьшится и газовая смесь будет обладать восстановительными свойствами при более низких температурах. Например, при $\frac{H_2O}{H_2} = 0{,}35$ газовая смесь будет обладать восстановительными свойствами при 700° С (точка *4*).

Таким образом, при пайке железа и малоуглеродистых сталей в газовых средах, содержащих водород, окись углерода и продукты их взаимодействия с кислородом, только одновременная очистка газовой среды от углекислого газа и паров воды повышает ее восстановительные свойства. Очистка только от углекислого газа делает атмосферу восстановительной лишь при высоких температурах. Очистка только от паров воды делает атмосферу восстановительной при более низких температурах, но при этом содержание углекислого газа допускается не выше определенного предела, например, при соотношении $\frac{H_2O}{H_2} = 0{,}4$ соотношение $\frac{CO_2}{CO}$ должно быть не более 0,7.

Рассмотренные выше кривые равновесия характеризуют восстановительные свойства водорода, окиси углерода и газовых смесей, содержащих эти газы, при условии отсутствия в их составе свободного кислорода. При наличии кислорода, что практически всегда имеет место вследствие подсоса воздуха и адсорбированного кислорода на поверхностях соединяемых деталей и нагревательных элементов, восстановительные свойства газовых сред будут снижаться.

Удаление окисной пленки газообразными флюсами. В качестве газообразных флюсов при пайке нашли применение фтористый водород HF, хлористый водород HCl, трехфтористый бор BF_3 и борорганические соединения. Можно применять для этих целей также фтор F, хлор Cl и треххлористый бор BCl_3, однако распространения в качестве активных сред эти газы не нашли.

Из соединений фтора для целей пайки наибольшее значение имеет трехфтористый бор BF_3 — бесцветный газ, который гидролизуется на воздухе, образуя густой белый дым с едким удушливым запахом. Продукты гидролиза состоят из мелкодисперсной борной кислоты и

плавикой кислоты. Плотность трехфтористого бора 2,99 *г/л*, температура плавления —127° С, температура кипения —101° С. Под давлением 1013 *кн/м²* (10 *ат*) и температуре —54,4° С трехфтористый бор конденсируется в подвижную бесцветную жидкость [14]. Молекула трехфтористого бора термически устойчива и обладает плоской конфигурацией, причем атом бора находится в центре, а атомы фтора расположены по углам равностороннего треугольника. Благодаря особенностям электронной конфигурации молекулы трехфтористого бора атом бора является хорошим акцептором * электронов и, таким образом, трехфтористый бор может образовывать координационные или донорно-акцепторные соединения по схеме:

$$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:]^- + \overset{F}{\underset{F}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{B}}}}:F = [F:\overset{F}{\underset{F}{\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{B}}}}:F]^-.$$

Следствием образования донорно-акцепторных связей является ослабление связей между атомами взаимодействующих молекул и увеличение межатомных расстояний в них. Это обстоятельство имеет важное значение в условиях пайки, так как облегчает процесс разрушения окисной пленки на поверхности основного металла и припоя. Кислород, входящий в шестую группу таблицы Д. И. Менделеева, является донором по отношению к атому бора, поэтому при пайке в газовых средах, содержащих BF_3, имеются благоприятные условия для образования координационных соединений в результате взаимодействия трехфтористого бора с окислами металлов. Не исключена возможность также взаимодействия BF_3 и с другими соединениями, входящими в состав окисных пленок.

Водород и окись углерода, являющиеся восстановителями окислов металлов, при пайке в обычных условиях с трехфтористым бором не реагируют.

---

* В случае координационной связи атом или ион, представляющий электронную пару для образования соединения, называется донором, а воспринимающий эту пару — акцептором.

С отдельными окислами металлов трехфтористый бор в процессе пайки взаимодействует по реакции

$$3MgO + 3BF_3 \rightarrow 3MgF_2 + (BOF)_3.$$

При 450° С трехфтористый бор взаимодействует с окисью алюминия с выделением фторида алюминия и борного ангидрида:

$$Al_2O_3 + 2BF_3 \rightarrow 2AlF_3 + B_2O_3.$$

С окисью кремния трехфтористый бор начинает взаимодействовать уже при 350° С. При 450° С активность реакции значительно возрастает:

$$3SiO_2 + 6BF_3 \rightarrow 3SiF_4 + 2(BOF)_3.$$

При взаимодействии с окисью хрома протекает аналогичная реакция:

$$Cr_2O_3 + 3BF_3 \rightarrow 2CrF_3 + (BOF)_3.$$

При недостаточном количестве трехфтористого бора реакция идет с образованием борного ангидрида:

$$Cr_2O_3 + 2BF_3 \rightarrow 2CrF_3 + B_2O_3.$$

Фторокись бора $(BOF)_3$ газообразна и легко удаляется из зоны пайки. Твердые остатки B_2O_3 и CrF_3 образуют сравнительно легкоплавкий шлак, не препятствующий смачиванию поверхности основного металла припоем.

В процессе флюсования возможна также реакция между борным ангидридом и трехфтористым бором:

$$B_2O_3 + BF_3 \rightarrow (BOF)_3.$$

Данная реакция способствует уменьшению количества твердых продуктов, образующихся при взаимодействии трехфтористого бора с окислами металлов при пайке.

При применении газовых сред с повышенной влажностью в зависимости от количества трехфтористого бора протекают реакции:

$$3BF_3 + 3H_2O \rightarrow HF + 2HBF_4 + H_3BO_3,$$

$$4BF_3 + 3H_2O \rightarrow H_3BO_3 + 3HBF_4.$$

Образующиеся при этих реакциях продукты взаимодействия также обладают флюсующими свойствами.

Рассмотренные выше газообразные флюсы применяют при высокотемпературной пайке. Низкотемпературная пайка с применением их не протекает. Процесс взаимодействия основного металла с припоем при низкотемпературной пайке идет при добавлении к существующим активным и нейтральным газовым средам паров хлористого аммония NH_4Cl. При нагреве хлористый аммоний разлагается на аммиак и хлористый водород. Нагрев хлористого аммония в контролируемых газовых средах до 350° С к заметной убыли соли не приводит, в то время как флюсующее действие газовых сред резко возрастает. Механизм удаления окисных пленок с основного металла и припоя в этом случае, по-видимому, связан в первую очередь с взаимодействием хлористого водорода с окислами и переводом их в легкоплавкие шлаки. При температуре 450° С начинается интенсивное испарение хлористого аммония, приводящее к усилению взаимодействия продуктов его разложения с металлами. Температуры пайки некоторых металлов в активированных хлористым аммонием средах приведены в табл. 21 [15].

Таблица 21

Температура пайки армко-железа, меди и никеля в средах, активированных хлористым аммонием

Основной металл	Припой	Газовая среда, к которой добавляется NH_4Cl	Температура пайки, °С
Армко-железо	Олово	Водород	330
	Олово	Азот	420—460
	ПОС 61	Водород	420—460
	ПОС 61	Азот	440—480
Медь	Олово	Водород	280
	Олово	Азот	330
	ПОС 61	Водород	380
	ПОС 61	Азот	400—450
Никель	Олово	Водород	300—320
	Олово	Азот	300—330
	ПОС 61	Водород	320—400
	ПОС 61	Азот	320—400

Применение активированных парами хлористого аммония контролируемых газовых сред дает возможность механизировать и автоматизировать процесс низкотемпературной пайки.

§ 11. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗОВЫХ СРЕД С МЕТАЛЛАМИ

В условиях пайки взаимодействие металлов с газами может происходить в процессе подготовки элементов изделия к пайке, при нагреве, выдержке и охлаждении. Если пайка производится в атмосфере воздуха, то незащищенные от влияния окружающей среды поверхности деталей окисляются. Стали, кроме того, обезуглероживаются на различную глубину в зависимости от температуры и состава газа. При пайке в атмосфере водорода, диссоциированного аммиака, азота, аргона, гелия, продуктов сгорания естественных или промышленных газов одновременно с процессом удаления окисной пленки с поверхностей основного металла и припоя могут происходить взаимодействия металлов с компонентами газовых сред, а также с неизбежными примесями в них в виде кислорода и паров воды. Начальной стадией этого взаимодействия является адсорбция, которая происходит в условиях, когда для газов характерна большая подвижность и неупорядоченность частиц, а металлам, наоборот, свойственна жесткая закрепленность и упорядоченность частиц. Молекулы газа, хаотично перемещаясь, попадают в сферу действия положительно заряженных ионов внешней грани кристаллов металла, в результате чего они адсорбируются поверхностью, располагаясь в определенном кристаллографическом порядке.

Адсорбцию необходимо рассматривать как этап вхождения атомов газа в сферу взаимодействия атомов металла, особенность которого состоит в том, что при первоначальном контакте газ адсорбируется непосредственно на поверхности металла, а последующая адсорбция происходит на поверхности образовавшихся новых фаз. Из слоя адсорбции атомы газа уже диффундируют в кристаллическую решетку металла, а на их место в контакт с внешней поверхностью элементарных ячеек решетки металла поступают из слоя адсорбции новые атомы газа. Продиффундировавшие атомы газа распределяют-

ся среди атомов металла. Способность диффундировать в металлы присуща не всем газам. Например, инертные газы гелий и аргон в металлы не диффундируют.

Скорость диффузии в металлы водорода, азота и кислорода определяется формулой:

$$m = \frac{n}{h}\sqrt{p}\,e^{-\frac{Q}{2RT}}, \qquad \text{(III.22)}$$

где m — количество газа, диффундирующее с единицы поверхности образца на единицу длины в единицу времени при парциальном давлении p и абсолютной температуре T; n и R — константы; h — толщина образца; Q — теплота диффузии.

Приведенная зависимость не учитывает упругость паров металла. Влияние последней особенно надо учитывать при нагреве в газовых средах таких металлов, как Mg, Mn, Zn, Al, упругость паров которых при температуре плавления составляет соответственно 2,92; 1,2; 0,21; $1{,}6 \cdot 10^{-4}$ *н/м*² (2,2; 0,904; 0,16 и $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ *мм рт. ст.*) [16].

Экспериментально установлено, что диффузия газов в металлах протекает в атомарном состоянии. Водород, находящийся в металле, ионизируется и диффундирует в виде протонов. Поскольку процесс диффузии газа определяет хемосорбция, то насыщение газами металлов в значительной степени зависит от состояния их поверхности. Наличие на поверхности металлов окисных или других пленок резко замедляет диффузию газов. Следует отметить, что в процессе пайки в газовых средах, когда окисная пленка с поверхности соединяемых деталей удалена, создаются особенно благоприятные условия для насыщения металла газами. В результате диффузии в поверхностном слое металла образуется зона твердого раствора с плавным изменением концентрации. Истинное растворение является эндотермическим процессом, поэтому с повышением температуры растворимость газов в большинстве металлов возрастает. Процесс растворения обратимый. Если содержание растворенного газа превысит предел растворимости, то должен наступить этап перестройки решетки пересыщенного твердого раствора в решетку низшего химического соединения. Наступление этого этапа зависит от соотношения скоростей

поступления атомов газа из слоя адсорбции к решетке металла и диффузии их в металл. Образование общих фаз между металлом и газом в адсорбированном слое возможно и другим путем. После образования первоначального слоя адсорбированного газа возможна диффузия в него атомов из внешнего слоя элементарных ячеек кристаллической решетки металла. В результате становится возможным формирование первых кристаллических ячеек высшего химического соединения между металлом и газом. Таким образом, химическое взаимодействие между газом и металлом в этом случае протекает в зоне контакта двух сред: металла и химически активного к нему газа.

Из процессов взаимодействия газов с металлами, наряду с окислением, наибольшее внимание заслуживает наводороживание и азотирование.

Окисление металлов. Согласно электронной теории процесс окисления следует рассматривать как потерю атомами окисляющихся веществ электронов, которые переходят к атомам кислорода. Так, в случае окисления алюминия

$$4Al - 12e = 4Al^{3+},$$

$$3O_2 + 12e = 6O^{2-}.$$

Кислород расположен в периодической системе элементов Д. И. Менделеева в шестой группе перед инертными газами. У атомов кислорода последняя электронная сфера не заполнена двумя электронами, поэтому они стремятся заполнить ее и приобрести устойчивую конфигурацию.

Атомы металлов, наоборот, способны легко терять электроны, находящиеся во внешнем слое. В простейшем случае, например, в приведенном выше примере, при взаимодействии атома трехвалентного алюминия и атомов кислорода последние захватывают три электрона у атома металла, достраивая свои внешнии слои до устойчивой восьмиэлектронной структуры.

Образование первичной окисной пленки на металлах происходит практически мгновенно. Так на поверхности меди пленка толщиной около 5 Å образуется в течение нескольких секунд даже при температуре жидкого азота.

Первично образующаяся на металле окисная пленка

может иметь как аморфную, так и кристаллическую структуру. Например, в случае окисления алюминия при комнатной температуре образуется аморфная пленка толщиной 20—45 Å, приобретающая при нагреве кристаллическое строение. Первичная окисная пленка на железе, меди, цинке с самого начала имеет кристаллическое строение. С помощью электронного микроскопа в первичной окисной пленке на железе были обнаружены кристаллы размерами порядка толщины самой пленки.

Образование аморфных или кристаллических первичных пленок зависит не только от физико-химической природы окисляемого металла, но и от условий их образования. На одном и том же металле в зависимости от температуры могут образовываться как аморфные, так и кристаллические первичные пленки. Причина аморфности или кристалличности кроется в энергетических условиях на поверхности и внутри пленок.

В образовании первичной пленки определяющую роль играют энергетические условия на поверхности кристаллов окисляющихся металлов. Согласно исследованиям, проведенным на монокристаллах, обнаружено, что образующаяся на металле первичная кристаллическая пленка имеет четкие соотношения между ориентацией кристаллов металла и кристаллов пленки. Так, оси кубических решеток в закиси меди Cu_2O и в меди параллельны. Для железа также существуют ориентационные соотношения между кристаллами металла и кристаллами окисной пленки. Эти данные свидетельствуют о том, что при окислении металлам свойственна тенденция к сохранению в окисных пленках своей собственной атомной структуры. При этом, чем тоньше окисная пленка, тем полнее сходство в ориентации кристаллов металла и кристаллов пленки. При дальнейшем окислении с увеличением толщины пленки совершенство ориентации кристаллов постепенно теряется, в структуре пленки происходят превращения, в результате которых образуются обычные окислы с присущими им параметрами кристаллической решетки и плотностью.

При комнатной температуре в атмосфере воздуха вначале окисление металла идет быстро, но при достижении определенной толщины пленки процесс окисления практически заканчивается. Так, при окислении меди приблизительно через два часа толщина пленки достигает

24 Å и затем почти не изменяется. После образования первичной пленки дальнейшее окисление определяется скоростью диффузии через нее металла и кислорода. При диффузии металла зоной роста является внешняя поверхность окисной пленки, при диффузии кислорода — граница металл — окисная пленка. При соизмеримых скоростях встречной диффузии металла и кислорода зона роста будет внутри окисной пленки.

Так как окисные пленки на металлах имеют кристаллическую структуру, обладающую ионной, а также электронной проводимостью, то при диффузии через пленку перемещаются не непосредственно атомы металла, а ионы металла и свободные электроны. Возможно также образование ионов кислорода на внешней поверхности пленки вследствие ионизации проходящими со стороны металла электронами. Образующиеся при этом ионы кислорода диффундируют в сторону металла. В процессе роста окисной пленки не исключена возможность также и атомарной диффузии. Поскольку радиусы ионов металлов значительно меньше радиусов атомов, то можно предполагать, что со стороны металла через окисную пленку в основном движутся ионы и электроны. С внешней же стороны окисной пленки наиболее вероятно движение не ионов кислорода, а атомов, так как радиус аниона кислорода в два с лишним раза больше его атома.

В процессе диффузии ионы металла и кислорода перемещаются путем замещения свободных вакансий, а электроны путем замещения электронных «дырок». При высоких температурах вакансии могут также переходить с места на место, так как положительный или отрицательный ион, перемещаясь в вакантное место, создает новое положение вакансии. Таким образом, механизм роста окисной пленки на поверхности металла связывают с миграцией ионов и вакансий в кристаллической решетке окислов.

Двусторонний характер диффузии в процессе образования окисной пленки подтвержден экспериментальными данными. Так, при окислении железа и его низколегированных сплавов при температуре выше 900° С установлено, что кислород диффундирует через окисную пленку к металлу, образуя на границе с ним низшие окислы. В то же время металл диффундирует через пленку, на поверхности которой происходит наслоение высшего окисла.

В процессе образования окисных пленок закон их роста может быть различным, что в значительной степени зависит от соотношения объема окисла $V_{ок}$ и объема металла V_{Me}, из которого он образовался (табл. 22).

Таблица 22

Значения отношения $\frac{V_{ок}}{V_{Me}}$ для некоторых металлов

Наименование металла	Химический знак	$\frac{V_{ок}}{V_{Me}}$	Наименование металла	Химический знак	$\frac{V_{ок}}{V_{Me}}$
Литий	Li	0,57	Алюминий	Al	1,38
Натрий	Na	0,58	Олово	Sn	1,31
Магний	Mg	0,85	Вольфрам	W	3,50
Кальций	Ca	0,69	Кобальт	Co	1,78
Барий	Ba	0,71	Никель	Ni	1,64
Медь	Cu	1,71	Железо	Fe (FeO)	1,78
Цинк	Zn	1,57	«	Fe (Fe_2O_3)	2,10
Кадмий	Cd	1,19			

Металлы, у которых отношение объема $V_{ок}$ к объему металла V_{Me}, из которого образовался окисел, меньше единицы, т. е.

$$\frac{V_{ок}}{V_{Me}} < 1,$$

образуют пористые окисные пленки, обладающие слабыми защитными свойствами. Для таких металлов скорость роста окисной пленки определяется линейным законом:

$$\frac{dy}{d\tau} = K, \qquad (III.23)$$

где y — толщина пленки; τ — время окисления; K — константа.
Или после интегрирования.

$$y = K\tau + A,$$

где A — постоянная интегрирования, характеризующая толщину пленки в начальный момент окисления.

Таким образом, для металлов, не образующих при окислении защитной пленки, скорость роста окисной пленки пропорциональна времени окисления. Следует иметь в виду, что линейный закон роста устанавливается через некоторое время после начала окисления, когда пленка достигнет некоторой критической величины. Линейный характер роста окисной пленки наблюдается для щелочных и щелочноземельных металлов, а также таких металлов, как ванадий, молибден, вольфрам, образующих окислы, легко испаряющиеся при нагреве.

Металлы, для которых $\frac{V_o}{V_{Me}} > 1$, при окислении образуют сплошной слой окисной пленки. В этом случае с ростом пленки процесс диффузии через нее тормозится и дальнейший рост ее постепенно замедляется. Для таких металлов рост пленки происходит по параболическому закону:

$$y^2 = K\tau + A. \qquad (III.24)$$

Параболическая зависимость наблюдается при окислении железа, меди, никеля. Как и в случае линейной зависимости, параболический закон не соблюдается для начальных стадий окисления, когда пленка еще тонка.

В ряде случаев наиболее правильно рост окисной пленки описывает зависимость

$$y^n = K\tau, \qquad (III.25)$$

где показатель n может иметь значения и больше, и меньше двух, но всегда больше единицы. В частном случае n может быть равно трем (кубическая парабола).

Для некоторых металлов наблюдается логарифмический закон роста окисной пленки:

$$y = \ln K\tau. \qquad (III.26)$$

Скорость роста окисной пленки в этом случае определится из соотношения

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{K}{e^y}, \qquad (III.27)$$

где e — основание натуральных логарифмов.

При окислении на воздухе логарифмический закон роста окисной пленки установлен экспериментально: для железа в интервале температур до 375° С, для меди до 100° С, для никеля до 650° С, для алюминия и цинка от 25 до 225° С. Логарифмический закон наиболее характерен в случае окисления металлов при низких температурах.

Как уже отмечалось, скорость роста пленки зависит от температуры. С повышением ее скорость увеличивается. Зависимость скорости роста толщины пленки от температуры может быть выражена уравнением

$$\frac{dy}{d\tau} = Ae^{-\frac{Q}{RT}}, \qquad \text{(III.28)}$$

где Q — энергия активации процесса; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Пленки, образующиеся на металлах в результате окисления, делятся на тонкие, средние и толстые. Тонкими принято считать невидимые пленки от мономолекулярных до 400 Å, средними от 400 до 5000 Å и толстыми выше 5000 Å (0,5 *мкм*).

Для осуществления процесса пайки металлов большое значение имеет не только толщина, но и свойства окисных пленок. При одних и тех же толщинах прочность связи пленки с основным металлом значительно усиливается, если произойдет внутреннее окисление металла под слоем пленки. С другой стороны, способность окисной пленки взаимодействовать при нагреве с основным металлом, а также с расплавленным припоем, положительно влияет на характер протекающих при пайке процессов. Так, некоторые окислы, например, железа, титана, способны образовывать с металлами ограниченные твердые растворы, что облегчает их удаление. Плотные, прочно связанные с металлом пленки с трудом удаляются с поверхности металла, осложняя процесс пайки. Чем менее компактна окисная пленка, чем слабее ее связь с металлом, чем менее устойчива она при нагреве, тем меньше затруднений возникает в процессе удаления ее при пайке.

Взаимодействие водорода с металлами. Насыщение металла водородом возможно как в процессе подготовки к пайке, так и непосредственно при пайке. Растворение водорода в металле происходит при его плавке, обработке давлением, термообработке, травлении, нанесении гальванических покрытий и т. д. В основном металле и припое растворяется водород, содержащийся в искусственных газовых средах, а также водород, образующийся в результате диссоциации паров воды. Вода может присутствовать в виде паров в окружающей газовой среде, адсорбированной влаги на поверхностях нагревательных устройств, соединяемых металлов и припоя, в паяльных флюсах в виде кристаллизационной воды, входящей в структуру кристаллов, и конституционной, входящей в состав соединений.

При высоких температурах нагрева имеющаяся в зоне пайки вода разлагается по реакции:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 + 575{,}3 \text{ кдж } (136{,}8 \text{ ккал}).$$

Согласно принципу Ле-Шателье с повышением температуры данное равновесие должно смещаться в сторону образования свободных водорода и кислорода. Однако даже при 2000° С степень диссоциации воды составляет всего 1,8%. Поэтому при высокотемпературной пайке сталей, которая обычно протекает при нагреве не выше 1200—1300° С, значительной термической диссоциации паров воды не происходит.

Образование водорода в результате восстановления или диссоциации водяного пара может происходить в процессе пайки по реакции [17]:

$$Me + H_2O \rightarrow Me_nO_m + [H]_{Me} + H_2,$$

где $[H]_{Me}$ — растворенный в металле водород.

Это взаимодействие протекает при разных температурах, зависящих от природы и состояния металлов. Так, компактный титан реагирует с парами воды при нагреве выше 600° С, а титановая губка — выше 350° С. Наиболее активно взаимодействуют с парами воды расплавленные металлы, при этом выделяющийся водород поглощается металлом. Количество поглощаемого водорода зависит от легирующих добавок и загрязнений, воздействующих на строение решетки металла. Влияние растворимости водорода в расплавленной меди от количества содержащихся в ней примесей показано на рис. 35. Таким образом, в процессе пайки водородом в первую оче-

редь насыщается расплавленный припой. Соответствующим легированием припоя растворимость в нем водорода можно снизить.

В ходе реакций между металлами и парами воды при высоких температурах возможно образование как молекулярного, так и атомарного водорода. В молекулярном

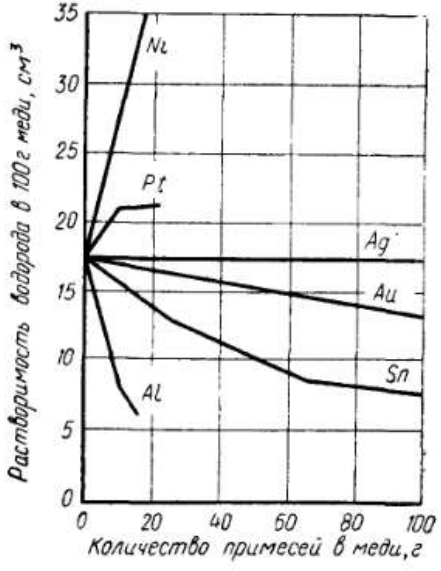


Рис. 35. Влияние примесей в меди (на 100 г меди) на растворимость в ней водорода

состоянии водород находится только в различных полостях и несплошностях, имеющихся в металле. Непосредственно в самих кристаллах водород содержится только в атомарном состоянии.

Термическая диссоциация молекул водорода

$$H_2 \rightleftarrows 2H - 440 \text{ кдж/моль } (105 \text{ ккал/моль})$$

протекает при еще более высоких температурах, чем диссоциация паров воды. Поскольку этот процесс происходит с большим поглощением теплоты, то он получает развитие только при температурах значительно выше

2000° С. При 2000° С степень диссоциации водорода составляет всего 0,1%. Следует отметить, что термическая диссоциация молекул кислорода и азота требует еще более высоких температур, что свидетельствует о том, что в условиях нагрева при пайке термическая диссоциация молекул водорода, кислорода и азота практически не происходит. Она частично может иметь место лишь при применении в качестве средств нагрева при пайке элект-

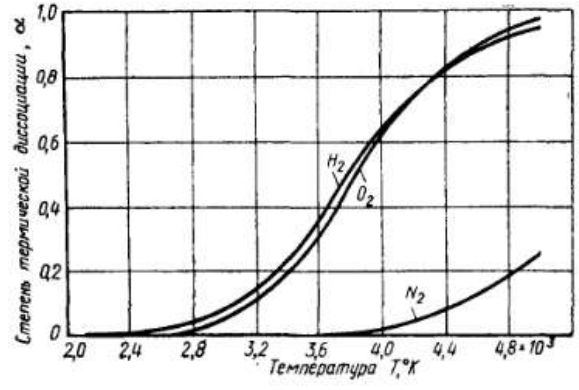


Рис. 36. Зависимость степени термической диссоциации водорода, кислорода и азота от температуры при давлении 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*)

рической дуги или плазменной горелки. Зависимость термической диссоциации молекул водорода, кислорода и азота от температуры представлена на рис. 36.

В атомарном состоянии водород может образоваться в результате взаимодействия металлов с содержащимися в некоторых флюсах кислотами, а также при травлении в кислотах и щелочах по реакции:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + 2H,$$

$$2Al + 2NaOH + 2H_2O = 2NaAlO_2 + 6H.$$

Выделяющийся при этих реакциях водород частично поглощается металлами.

При гальваническом покрытии выделяется водород, который в атомарном состоянии может диффундировать в металл.

Механизм насыщения водородом металла в зависимости от его природы и внешних условий может быть различным. В общем случае процесс взаимодействия между ними проходит следующие стадии: физическую адсорбцию, хемосорбцию, диффузию и образование химических соединений. При контакте водорода с металлами на их поверхности образуется адсорбированная пленка газа. Дальнейшее взаимодействие приводит к тому, что физическая адсорбция сменяется хемосорбцией, при которой молекулы водорода распадаются на атомы, диффундирующие в массу металла. К металлам, в которые водород легко диффундирует, относятся Al, Pb, Pd, Ir, Pt, Mo, Ta, α-W, Zr, Be, Ti, Re и Os. Диффузия водорода затруднена в металлы Cu, Ag, Au, Li, Na, K, Pb, Cs, Ba, α-Cr.

Зависимость количества m адсорбированного металлом водорода от температуры имеет вид:

$$m = Ke^{-\frac{Q}{2RT}}, \qquad \text{(III.29)}$$

где K — константа; e — основание натуральных логарифмов; Q — теплота абсорбции одного моля газа; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Растворимость водорода в металлах зависит от давления газа. При постоянной температуре количество абсорбированного водорода пропорционально давлению

$$m = K\sqrt{p}, \qquad \text{(III.30)}$$

где K — константа.

При переходе металлов в жидкое состояние растворимость резко повышается. В несколько меньшей степени она увеличивается при аллотропических превращениях. С повышением температуры растворимость водорода в жидком металле возрастает до определенного предела, после чего падает, обращаясь в нуль при температуре кипения металла.

Абсорбция водорода металлами может протекать с поглощением и выделением теплоты. В соответствии с этим первая называется эндотермической, а вторая экзотермической.

Эндотермический характер абсорбции водорода в металлы преобладает в Fe, Ni, Cu, Co, Al, Mg, Sn, Ag и Pt.

Изобары абсорбции водорода некоторыми из этих металлов при давлении 0,1 $Мн/м^2$ (1 *ат*) приведены на рис. 37 [18].

При экзотермической абсорбции водорода выделяется теплота, что при неизменном давлении газа ведет к уменьшению растворимости его в металле. Экзотермическая абсорбция происходит при растворении водорода в Pd, Ti, V, Ta, Zr, Nb, Th, Ce. Непосредственное взаимодействие газа с этими металлами при достаточной концентрации водорода приводит к образованию гидридов. Поэтому зависимость (III.30) растворимости водорода в металле в случае экзотермической абсорбции справедлива лишь в пределах физической растворимости газа. Нагрев металлов, экзотермически взаимодействующих с водородом, в средах, содержащих водород, недопустим.

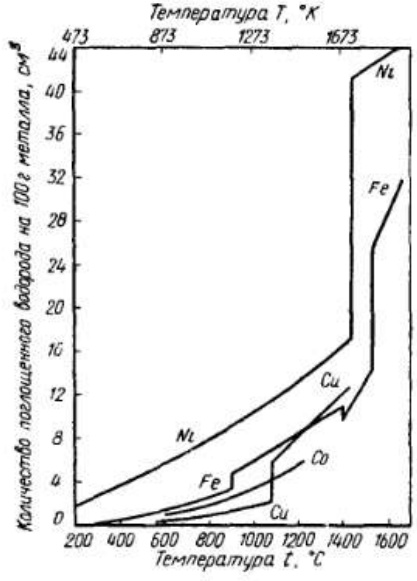


Рис. 37. Изобары адсорбции водорода никелем, железом, кобальтом и медью при давлении 0,1 $Мн/м^2$ (1 *ат*)

Водород в металлах может находиться в растворенном состоянии, адсорбированным на несовершенствах кристаллической решетки, в виде скоплений в микрополостях, адсорбированным на поверхностях микрополостей и частиц вторых фаз, а также в виде гидридов металлов.

Кристаллическая решетка и свойства металлов при растворении в них водорода сохраняются. Однако твердые растворы водорода в металлах имеют своеобразное строение. Например, в системах железо — водород, никель — водород и других водород не располагается в атомарном виде ни в узлах решетки, ни в междоузлиях, где он должен бы быть, если бы система являлась твер-

дым раствором замещения или внедрения. С повышением температуры растворимость водорода в железе увеличивается (табл. 23) [19].

Таблица 23

Значения равновесной растворимости водорода в чистом железе при давлении молекулярного водорода 0,1 *Мн/м²* (760 *мм рт. ст.*)

Температура, °С	Растворимость водорода на 100 *г* железа, *мл*	Температура, °С	Растворимость водорода на 100 *г* железа, *мл*
500	0,6	1200	8,2
700	1,8	1250	8,8
900 (α-железо)	3,0	1350	10,1
900 (γ-железо)	4,7	1400 (γ-железо)	10,5
1100	7,0	1400 (δ-железо)	10,1

При снижении температуры растворенный водород выделяется из металла. Наличие водорода в металлах снижает их пластичность, что при определенном содержании газа приводит к водородной хрупкости.

В процессе пайки наиболее вредное воздействие водород оказывает на металл шва, поскольку взаимодействие его с расплавом припоя протекает наиболее активно. Согласно исследованиям, проведенным на сварных швах в металлах, эндотермически абсорбирующих водород, интенсивная кристаллизация и быстрое охлаждение расплава приводят к образованию в нем пересыщенных твердых растворов водорода. Если концентрация водорода в жидком металле больше некоторой критической величины, при охлаждении металла пересыщение увеличивается, что приводит к выделению газа и образованию пор [20].

Наличие водорода в паяном шве может вызывать образование трещин. Однако в связи с тем, что при пайке нагрев более равномерный и металл шва находится в жидком состоянии более длительное время, чем при сварке, водород может выделяться и, следовательно, снижаться его содержание в шве. Данное обстоятельство является одной из причин значительно меньшего трещинообразования в паяных швах по сравнению со сварными.

При содержании в металле водорода выше установленного предела назначается вакуумный отжиг. Титан, например, отжигается в вакууме 0,013 *н/м²* (10^{-4} *мм рт. ст.*) при температуре 700—800° С. Вакуумный отжиг ниобия производится при температуре 1700—2000° С с той же степенью разрежения. Однако вакуумный отжиг следует применять не всегда, так как он является иногда причиной потери пластичности металлом. После отжига металл активно поглощает водород даже из паров воды, в результате чего на поверхности металла образуется хрупкий слой. Кроме того, вакуумный отжиг является дорогостоящей операцией. Поэтому для уменьшения насыщения металлов водородом целесообразно назначать такие технологические процессы их обработки, которые обеспечивали бы меньшее содержание в них водорода. Для снижения содержания водорода в паяных швах необходимо применять обезвоженные флюсы и газовые среды с наименьшим содержанием влаги; технология получения припоев должна способствовать тому, чтобы в них содержалось как можно меньше водорода. Для предупреждения поглощения водорода основным металлом в процессе его травления в растворах кислот и щелочей следует выбирать такие составы травителей, которые не вызывали бы наводороживания.

Взаимодействие азота с металлами. Основным источником азота при флюсовой пайке является окружающая атмосфера. При пайке в азотсодержащих газовых средах, наряду с удалением окисной пленки, происходит процесс взаимодействия азота с металлами. В зависимости от температуры азот может быть в молекулярном, атомарном и ионизированном состояниях. Диссоциация молекулярного азота протекает по реакции

$$N_2 \rightleftarrows 2N - 712{,}3 \text{ кдж/моль } (170 \text{ ккал/моль}).$$

Из рис. 36 видно, что диссоциация азота протекает при более высоких температурах, чем водорода, поэтому в процессе высокотемпературной пайки азот, содержащийся в газовых средах, находится в молекулярном состоянии. Растворимость азота в металлах зависит от способности последних взаимодействовать с ним с образованием нитридов. Поэтому азот хорошо растворяется в железе, хроме, марганце, ванадии, титане, молибдене, цирконии и других металлах, с которыми он образует

нитриды. В металлах, не взаимодействующих с азотом, таких, как медь, никель, серебро и золото, он практически нерастворим. С железом азот образует нитриды Fe_2N и Fe_4N. В атмосфере чистого азота нитрид Fe_2N начинает разлагаться при температуре около 550° С. При нагреве до более высоких температур разлагается и нит-

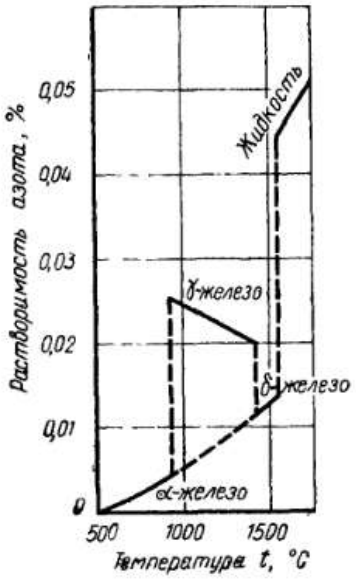


Рис. 38. Растворимость азота в железе при парциальном давлении 0,1 *Мн/м²* (1 *ат*) в зависимости от температуры

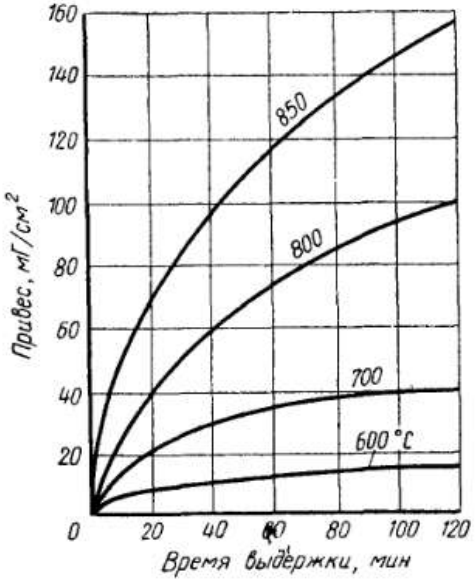


Рис. 39. Зависимость поглощения титаном азота от времени выдержки при различных температурах

рид Fe_4N. Растворимость азота в железе зависит от состояния, в котором он находится. Атомарный азот при постоянной температуре растворяется в линейной зависимости от парциального давления газа

$$m = Kp.$$

Количество растворенного в железе молекулярного азота m' пропорционально корню квадратному из парциального давления газа:

$$m' = K\sqrt{p}. \qquad \text{(III.31)}$$

Данное равенство косвенно указывает на то, что процессу растворения молекулярного азота в металле предшествует диссоциация его на атомы. В α-железе азот растворяется в меньшей степени, чем водород, но при нагреве выше 900° С растворимости этих газов в железе приблизительно равны. Зависимость растворимости азота в железе от температуры показана на рис. 38 [21].

Значения растворимости азота, показанные на рисунке, справедливы для азота, находящегося в равновесии с нитридами железа. Суммарное содержание азота выше указанных значений. Из других металлов азот при нагреве наиболее интенсивно поглощается титаном и его сплавами. Зависимость поглощения титаном азота от времени выдержки при различных температурах изображена на рис. 39. Процесс поглощения азота титаном идет с замедлением, образующийся поверхностный слой препятствует интенсивному проникновению газа в глубь металла. При комнатной температуре растворенный азот из металла не выделяется. По-видимому, он связан в более прочные соединения, чем водород. Увеличенное содержание азота в металлах существенно влияет на их механические свойства. В сталях азот вызывает резкое снижение относительного удлинения и может явиться одной из причин их старения, приводящего к повышению твердости, снижению пластичности и ударной вязкости. Если азот в железе зафиксирован в форме пересыщенного твердого раствора, то при комнатной температуре металл склонен к старению, связанному с выделением субмикроскопических частиц нитрида Fe_4N.

При высокотемпературной пайке в средах, содержащих азот, наиболее вероятно насыщение азотом расплавленного припоя. В этом отношении предпочтительны припои на основе меди, серебра и никеля, которые в чистом виде азот не растворяют.

Глава IV

СМАЧИВАНИЕ И КАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ

§ 12. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Почти все физические и химические процессы в природе связаны с взаимодействием между атомами. Величиной межатомных сил определяются физико-химические свойства газообразных, жидких и твердых тел. Процессы смачивания и капиллярного течения жидкостей по поверхности твердого или жидкого тела также обусловлены наличием в них внутренних и поверхностных силовых полей. Проявление этих сил вызывает взаимодействия между молекулами внутри и на поверхности жидкости. Изолированная молекула, находящаяся внутри жидкости на расстоянии радиуса действия молекулярных сил, притягивает окружающие молекулы и одновременно находится под воздействием этих молекул. Равнодействующая всех сил равна нулю, в результате молекула внутри жидкости находится в равновесии. При перемещении молекулы к поверхности на расстояние, меньшее радиуса действия молекулярных сил, условие ее равновесия будет другим. Со стороны молекул граничной газообразной фазы рассматриваемая молекула испытывает незначительное притяжение. Результирующая же сил одностороннего притяжения нижележащих молекул стремится втянуть ее внутрь жидкости. Другие молекулы, находящиеся на поверхности жидкости, испытывают аналогичное воздействие и таким образом образуется поверхностный слой, который оказывает давление на жидкость. Толщина этого слоя составляет приблизительно 10 Å. Свободная энергия поверхностного слоя направлена во всех точках перпендикулярно к поверхности и стремится сократить ее до минимума. Если другие силы не действуют на жидкость, она принимает форму шара, т. е. тела с наименьшей поверхностью при данном объеме. Значение поверхностной энергии жидкости и изменение под действием ее формы капли зависят от природы взаимодействующих веществ, соприкасающихся на границе раздела фаз. Чем ближе по величине значения их поверхностной энергии, тем меньше результирующая межфазная поверхностная энергия.

При решении практических задач сложно оперировать с поверхностной энергией жидкости, поэтому введено более простое понятие о коэффициенте поверхностного натяжения σ, численно равном силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины поверхностного слоя жидкости и действующей в направлении, перпендикулярном к этой линии:

$$\sigma = \frac{F}{l}, \qquad (IV.1)$$

где F — сила поверхностного натяжения, *н*; l — длина свободной поверхности жидкости, на которой действует сила поверхностного натяжения F, *м*.

Коэффициент поверхностного натяжения соответствует силе на единицу длины (*н/м*) или работе на единицу поверхности (*дж/м*²).

Величину работы ΔA образования новой поверхности жидкости можно определить из соотношения:

$$\Delta A = \sigma \Delta S, \qquad (IV.2)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения; ΔS — приращение поверхности жидкости.

Коэффициент поверхностного натяжения в системе СГС выражается в *дин/см* или *эрг/см*².

Поверхностное натяжение, или, в общем случае, межфазное натяжение обусловлено тем, что частицы жидкости испытывают преимущественное притяжение одной из фаз. В рассмотренном взаимодействии молекул основное влияние на поверхностный слой оказывает сама жидкость, в то время, как вторая фаза, в данном случае газовая атмосфера, оказывает на поверхностный слой незначительное влияние. Чем резче выражена эта асимметрия силовых полей, тем больше величина поверхностного натяжения. В тех случаях, когда различие в силовых полях проявляется в меньшей степени, поверхностное натяжение имеет низкие значения. В растворах частицы с сильными силовыми полями вытесняют на поверхность частицы с более слабыми силовыми полями. Повышение концентрации их в поверхностном слое вызывает снижение поверхностного натяжения. Если отдельные компоненты взаимодействующих систем, например легирующие элементы в сплавах, имеют силовое поле, близкое по значению силовому полю основы сплава, то эти компо-

ненты практически распределены равномерно и представляют собой растворы, свойства которых близки к идеальным.

Характер смачивания и капиллярного течения флюсов и припоев в условиях пайки во многом зависит от величины коэффициента поверхностного натяжения их расплавов, значения межфазного натяжения в контакте расплав флюса — расплав припоя и расплав припоя — основной металл, а также величины поверхностной энергии * основного металла, находящегося в твердом состоянии.

Для однокомпонентных систем коэффициент поверхностного натяжения σ на границе твердое тело — вакуум имеет максимальное значение, на границе жидкость — насыщенный пар — более низкое значение σ, на границе твердое тело — жидкость коэффициент поверхностного натяжения имеет наименьшее значение.

Смачиваемость флюсами и припоями характеризуется их способностью в расплавленном состоянии взаимодействовать с поверхностью основного металла, а флюса еще и с поверхностью припоя, результатом чего является растекание припоя.

Растекание жидкостей и смачивание ими поверхности твердого тела сопровождается увеличением поверхности, связанным с преодолением сил поверхностного натяжения. Пусть нормали в точках a и b (рис. 40 [2]) элемента рассматриваемой поверхности жидкости пересекаются в точке O_1, образуя угол φ_1, а нормали в точках b

* Для жидкостей поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности, и коэффициент поверхностного натяжения совпадают не только по размерности, но и по численному значению. Поэтому между поверхностной энергией на единице поверхности и коэффициентом поверхностного натяжения жидкостей не делают различия. Поверхностная же энергия на единицу поверхности и коэффициент поверхностного натяжения твердых тел могут значительно отличаться по величине. Это связано с анизотропией в свойствах кристаллов твердых тел. Если свойства жидкостей одинаковы во всех направлениях, т. е. жидкости изотропны, то в твердых телах расстояния между соседними атомами в кристаллах в разных направлениях неодинаковы. Поэтому и свойства кристаллов по разным направлениям различны. Аналогичная анизотропия присуща и поверхности кристалла. Кроме того, дефекты кристаллической решетки и в первую очередь дислокации и границы зерен, обладающие избыточной энергией, усугубляют различия в понятиях поверхностная энергия и поверхностное натяжение твердых тел.

и c пересекаются в точке O_2, образуя угол φ_2, тогда площадь прямоугольного элемента $abcd$ будет равна произведению сторон:

$$S = ab \cdot bc. \qquad \text{(IV.3)}$$

Под действием разности давлений между вогнутой и выпуклой сторонами поверхности элемента точки a, b, c и d переместятся по нормалям на расстояние δ_n соответ-

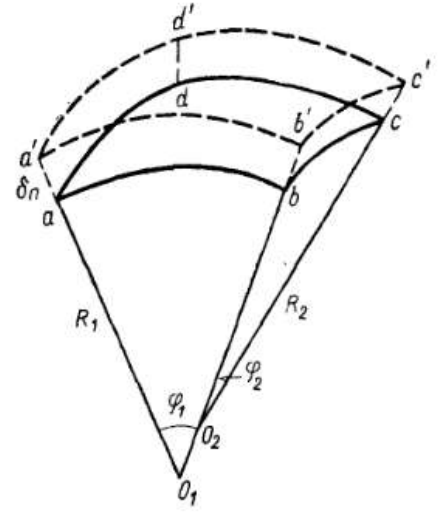


Рис. 40. Элемент криволинейной поверхности жидкости

ственно в положение a', b', c', d', образуя элемент с площадью S_1. Площадь нового элемента, выраженная через углы $\varphi_1 = \frac{ab}{R_1}$ и $\varphi_2 = \frac{bc}{R_2}$,

$$S_1 = \left(ab + \delta n \frac{ab}{R_1}\right)\left(bc + \delta n \frac{bc}{R_2}\right).$$

Пренебрегая величинами второго порядка, после перемножения получаем:

$$S_1 = ab \cdot bc\left(1 + \frac{\delta n}{R_1} + \frac{\delta n}{R_2}\right). \qquad \text{(IV.4)}$$

Приращение поверхности рассматриваемого элемента жидкости при перемещении

$$\Delta S = S_1 - S = ab \cdot bc \cdot \delta n \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right); \qquad (IV.5)$$

тогда работа преодоления сил поверхностного натяжения

$$A = \sigma_{1,2} \Delta S = \sigma_{1,2} \cdot ab \cdot bc \cdot \delta n \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \qquad (IV.6)$$

С другой стороны, эта работа может быть выражена через разность давлений между вогнутой и выпуклой стороной поверхности рассматриваемого элемента:

$$A = (p_1 - p_2)\, ab \cdot bc \cdot \delta n, \qquad (IV.7)$$

где p_1 — давление с вогнутой стороны поверхности элемента;

p_2 — давление с выпуклой стороны поверхности элемента.

Кроме сил молекулярного взаимодействия, никакие другие силы в увеличении поверхности элемента жидкости не участвуют, поэтому оба выражения работы преодоления сил поверхностного натяжения можно приравнять:

$$(p_1 - p_2)\, ab \cdot bc \cdot \delta n = \sigma_{1,2} \cdot ab \cdot bc \cdot \delta n \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

откуда

$$p_1 - p_2 = \sigma_{1,2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \qquad (IV.8)$$

Данное уравнение является первым законом теории капиллярности (формула Лапласа). Из него следует, что поверхностный слой жидкости, имеющий кривизну, оказывает добавочное давление по сравнению с тем, которое он испытывает при наличии плоской поверхности. Этим добавочным давлением обусловлены, главным образом, все капиллярные явления.

При растекании капли жидкости по плоской поверхности твердого тела, как уже отмечалось, условия ее равновесия выражаются в виде равновесия векторов сил поверхностного натяжения в точке на границе трех фаз.

Этой границей является периметр смачивания (см. рис. 12):

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{2,3} + \sigma_{1,2} \cos\theta, \qquad (IV.9)$$

где $\sigma_{1,2}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой средой, *н/м* (*дин/см*); $\sigma_{2,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения жидкости на границе с твердым телом; $\sigma_{1,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения между твердым телом и газовой средой, действующего на каплю по периметру ее основания.

Это уравнение является вторым законом теории капиллярности (равенство Юнга), из которого следует, что

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{2,3}}{\sigma_{1,2}}. \qquad (IV.10)$$

Косинус угла θ, характеризующий смачивающую способность жидкости, называется коэффициентом смачивания. В том случае, если $\cos\theta > 0$ или $\theta < 90°$, жидкость смачивает поверхность твердого тела. Когда же $\cos\theta < 0$ или $\theta > 90°$, жидкость практически не смачивает поверхность твердого тела. Полное смачивание поверхности твердого тела происходит при $\cos\theta = 1$ или при $\theta = 0$.

Как первое, так и второе уравнение капиллярности получены, исходя из предпосылки, что равновесие материального объекта рассматривается как равновесие всех приложенных к нему сил.

Поскольку в процессе пайки флюсы и припои находятся в жидком состоянии, то на них можно распространить первый и второй законы капиллярности. Однако при этом необходимо иметь в виду, что эти законы выведены для жидкостей, не взаимодействующих с твердым телом. В процессе же пайки происходят активные взаимодействия, поэтому капиллярные явления, протекающие при этом, более сложны и лишь приближенно описываются выведенными уравнениями.

Поверхностное натяжение жидкостей. Коэффициент поверхностного натяжения расплавов металлов и солей при высоких температурах определяют различными мето-

дами *, наибольшее распространение из которых получили: метод максимального давления при образовании пузырька, метод отрыва кольца и метод неподвижной капли. Более надежным, а также удобным для расплавов является метод максимального давления пузырька (метод П. А. Ребиндера).

Схема установки для измерения коэффициента поверхностного натяжения расплавленных припоев этим

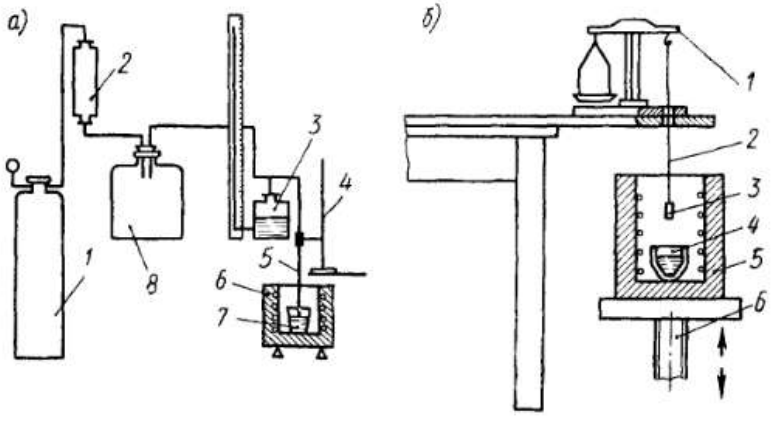


Рис. 41. Схемы установок для измерения коэффициента поверхностного натяжения припоев по методу П. А. Ребиндера (*а*) и путем отрыва образца от зеркала расплавленного припоя (*б*)

методом показана на рис. 41, *а* [1]. Через расплавленный припой, находящийся в тигле *7*, помещенном в электропечь *6*, при помощи капиллярной фарфоровой трубки *5*, укрепленной на штативе *4* и опущенной в припой на глубину 3 *мм*, пропускают аргон из баллона *1* через осушитель *2* и емкость *8*. Избыточное давление (разность между максимальным и минимальным давлением газа в пузырьке, образующемся на конце капилляра) замеряют

* При определении коэффициента поверхностного натяжения следует иметь в виду, что с термодинамической точки зрения величиной, имеющей строго определенное значение, является лишь та, которая получена при условии, когда жидкость находится в равновесии с собственным насыщенным паром.

водяным манометром *3*. Коэффициент поверхностного натяжения припоя в *эрг/см²* определяют по формуле:

$$\sigma = bp, \qquad (IV.11)$$

где p — избыточное давление, *см вод. ст.*; b — постоянная для данной капиллярной трубки.

Величину b подсчитывают по формуле

$$b = \frac{\sigma_0}{p_0} \qquad (IV.12)$$

где σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения воды при 10° С, равный 0,074 *н/м* (74,0 *эрг/см²*); p_0 — давление, определяемое опытным путем при пропускании газа через воду.

Для измерения межфазного натяжения в контакте основной металл — расплавленный припой методом отрыва кольца может быть применена установка, изображенная на рис. 41, *б*. Образец *3* основного металла подвешивают к коромыслу весов *1* на тонкой нихромовой нити *2*. Торец образца приводят в соприкосновение с зеркалом расплавленного припоя *4*, находящегося в тигле, который помещен в электропечь *5*, установленную на подъемном механизме *6*. За величину межфазного натяжения принимается отношение величины груза (на чашке весов), необходимого для отрыва образца от зеркала расплава, к периметру торца образца.

Для измерения коэффициента поверхностного натяжения вязких жидкостей, а также расплавов, имеющих высокую активность, наиболее удобен метод неподвижной капли. Данный метод связан с решением основного уравнения поверхности капли:

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = (\rho_1 - \rho_2)\, gx + \frac{2\sigma}{R_0}, \qquad (IV.13)$$

где σ — коэффициент поверхностного или межфазного натяжения; R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны элемента поверхности в рассматриваемой точке; ρ_1 и ρ_2 — соответственно плотность капли и среды, в которой она находится; g — ускорение силы тяжести; x — координата рассматриваемой точки поверхности капли; R_0 — радиус кривизны в вершине капли.

Измерение радиуса кривизны, особенно в условиях высоких температур, сопряжено с большими трудностями,

поэтому обычно замеряют координаты точек поверхности капли. Поскольку относительно вертикальной оси капля симметрична, то, определив координаты плоской кривой, являющейся меридиальным сечением ее поверхности, можно составить уравнение кривой $x=f(y)$, из которого находят

$$R_1=\frac{\left[1+\left(\frac{dx}{dy}\right)^2\right]^{3/2}}{\frac{d^2x}{dy^2}}$$

и

$$R_2=\frac{y\left[1+\left(\frac{dx}{dy}\right)^2\right]^{1/2}}{\frac{dx}{dy}}.$$

Подставив эти выражения в уравнение (IV.13), получим общее дифференциальное уравнение капли, для которого предложены различные частные решения, имеющие ограниченное применение. В общем виде уравнение аналитически не проинтегрировано. Наиболее удобная и достаточно точная методика расчета основана на приближенном графическом интегрировании основного уравнения поверхности капли [2].

Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов чистых металлов при температуре плавления приведены в табл. 24 [3].

Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов многокомпонентных припоев зависят от физико-химических свойств входящих в них компонентов и их содержания. На рис. 42 изображены изотермы коэффициентов поверхностного натяжения наиболее распространенной основы припоев системы Cu — Ag. По характеру кривых видно, что с увеличением содержания меди в припое поверхностное натяжение их возрастает, причем с повышением температуры рост протекает более интенсивно. Следует иметь в виду, что в условиях пайки поверхностное натяжение расплавленных припоев в значительной степени зависит от состава применяемых газовых сред, так как на границе фаз протекают сложные физические и химические взаимодействия (табл. 25). Так, аргон увеличивает поверхностное натяжение олова и свинца по

Таблица 24

Коэффициенты поверхностного натяжения расплавов чистых металлов

Металл	Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м* (*эрг/см²*)	Металл	Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м* (*эрг/см²*)
Ag	0,930 (930)	Al	0,914 (914)
Ba	0,330 (330)	Be	1,145 (1145)
Ca	0,420 (420)	Cd	0,558 (558)
Co	1,870 (1870)	Cr	1,590 (1590)
Cu	1,351 (1351)	Dy	0,640 (640)
Eu	0,450 (450)	Fe	1,840 (1840)
Gd	0,650 (650)	Ge	0,600 (600)
Hg	0,478 (470)	Ho	0,650 (650)
Yr	2,400 (2400)	K	0,101 (101)
Li	0,398 (398)	Lu	0,950 (950)
Mn	1,750 (1750)	Mo	2,050 (2050)
Nb	2,150 (2150)	Nd	0,680 (680)
Os	2,600 (2600)	Pb	0,480 (480)
Pr	0,690 (690)	Pt	1,740 (1740)
Rb	0,090 (90)	Re	2,500 (2500)
Ru	2,050 (2050)	Sb	0,384 (384)
Se	0,106 (106)	Si	0,860 (860)
Sn	0,554 (554)	Sr	0,350 (350)
Tb	0,650 (650)	Th	1,050 (1050)
Tl	0,490 (490)	Tu	0,620 (620)
V	1,750 (1750)	W	2,300 (2300)
Yb	0,450 (450)	Zn	0,810 (810)
Au	1,134 (1134)	Bi	0,390 (390)
Ce	0,680 (680)	Cs	0,060 (60)
Er	0,620 (620)	Ga	0,707 (707)
Hf	1,460 (1460)	In	0,559 (559)
La	0,700 (700)	Mg	0,569 (569)
Na	0,191 (191)	Ni	1,810 (1810)
Pd	1,600 (1600)	Ra	0,450 (450)
Rh	2,050 (2050)	Sc	0,800 (800)
Sm	0,620 (620)	Ta	2,400 (2400)
Ti	1,390 ((1390)	U	1,300 (1300)
Y	0,900 (900)	Zr	1,400 (1400)

сравнению с гелием. Добавка к аргону и гелию трехфтористого бора для олова является поверхностно активной и приводит к снижению поверхностного натяжения, а у свинца эта добавка практически не изменяет поверхностного натяжения. В атмосфере азота поверхностное натяжение олова и свинца возрастает. Углекислый газ срав-

нительно слабо снижает поверхностное натяжение олова, в то время как свинец в среде этого газа сильно снижает поверхностное натяжение. Примесь кислорода к газовым средам резко влияет на изменение поверхностного натяжения металлов.

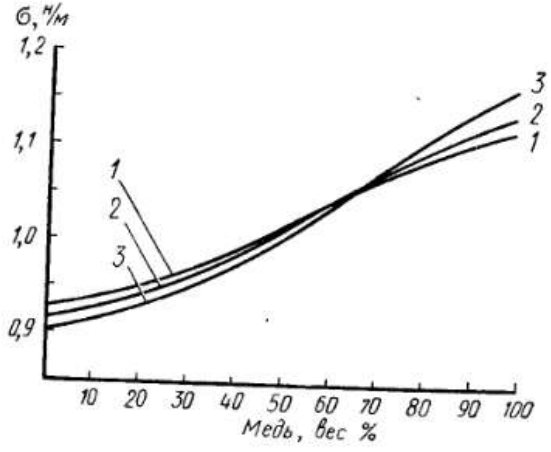


Рис. 42. Изотермы коэффициентов поверхностного натяжения системы медь — серебро при температурах 1000 (*1*), 1050 (*2*) и 1125° С (*3*)

Таблица 25

Значения коэффициента поверхностного натяжения олова и свинца в зависимости от состава окружающей газовой среды по данным Р. Е. Есинберлина и С. А. Наймана

Металл	Газовая среда	Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м* (*эрг/см²*)	Металл	Газовая среда	Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м* (*эрг/см²*)
Олово	Гелий I состава	0,496 (496)	Свинец	Гелий I состава	0,494 (494)
	Аргон техн.	0,568 (568)		Аргон техн.	0,587 (587)
	Двуокись углерода техн.	0,504 (504)		Двуокись углерода техн.	0,403 (403)
	Азот	0,704 (704)		Азот	0,777 (777)
	Фреон-12	0,361 (361)		Фреон-12	0,690 (690)

Поверхностная энергия твердых тел. Силы взаимодействия в твердых металлах по своей природе идентичны силам, действующим в расплавах; отличие связано лишь с различной подвижностью атомов и ионов.

По аналогии с жидкостями работа перемещения внутренней частицы кристалла на поверхность превращается в потенциальную энергию частицы. Следовательно, поверхностные частицы кристалла обладают большей потенциальной энергией, чем внутренние, и на поверхности сосредоточивается избыток энергии. Оценивая поверхностную энергию металлов в твердом состоянии, необходимо учитывать также избыточную энергию, вносимую дефектами решеток кристаллов.

Представления о кристаллах, как геометрически правильных системах, — идеализированы. Исходя из них, невозможно объяснить такие явления, как рост кристаллов и рекристаллизация, теплота и электропроводность, диффузионные и другие структурно-чувствительные свойства кристаллов *. Причиной расхождения между теоретической и реальной прочностью металлов оказалось несовершенство реальных кристаллов.

Условия образования металлов из жидкого состояния и последующая их обработка вызывают целый ряд отклонений (дефектов) в форме кристалла и его внутренней структуре. Дефекты делят на точечные, линейные и поверхностные. К точечным относят вакансии («дырки»), т. е. узлы решетки, в которых отсутствуют ионы и внедрения инородных ионов. Вакансии — наиболее распространенный дефект кристаллической решетки. Количество вакансий возрастает при нагреве кристалла, так как они образуются путем срыва атомов (ионов) со своих мест в результате теплового движения. Равновесное количество вакансий N' в кристалле при температуре T можно определить по формуле

$$\frac{N'}{N} = e^{-\frac{u}{kT}}, \qquad \text{(IV.14)}$$

где N — общее число узлов; u — энергия дыркообразования, по порядку величины близкая к скрытой теплоте ис-

* К структурно-чувствительным относят те свойства кристаллов, которые количественно изменяются в зависимости от дефектности структуры кристалла.

парения; k — постоянная Больцмана, равная универсальной газовой постоянной, деленной на число Авогадро.

Внедренные ионы могут располагаться в узлах решетки, где они замещают ион основного металла, или в междоузлиях. К точечным дефектам, наряду с вакансиями и внедренными ионами, относят также смещение иона в место, которое не является узлом решетки.

К линейным дефектам относят различного вида дислокации, т. е. линейные нарушения кристаллической решетки, от которых зависят большинство механических характеристик кристаллических веществ. Основными видами дислокаций являются краевые (линейные) и винтовые. Дислокационные нарушения кристаллической решетки принципиально отличаются от нарушений, вводимых вакансиями. Если вблизи линии, состоящей из вакансий, находится правильно построенный кристалл, то вокруг дислокаций возникает искажение кристалла, распространяющееся на его значительный объем. Энергию этого искажения можно определить как работу упругой деформации, необходимой для образования дислокации. Энергия краевой дислокации

$$W \approx \frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \ln \frac{r}{r_0}, \qquad \text{(IV.15)}$$

где G — модуль сдвига; b — вектор Бюргерса — вектор сдвига решетки, приводящий к дислокационному нарушению; μ — коэффициент Пуассона; r_0 — радиус ядра дислокации; r — расстояние, на которое распространяется дислокация.

Энергия винтовой дислокации

$$W \approx \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0}. \qquad \text{(IV.16)}$$

Для металлов энергия дислокации составляет порядка 10^{-13} *дж/м* (10^{-4} *эрг/см*).

Поверхностными дефектами кристаллов называют дефекты, имеющие значительную протяженность в двух измерениях и незначительную в третьем измерении. Примером поверхностных дефектов является блочная или мозаичная структура. Сущность ее заключается в том, что реальный кристалл состоит из отдельных блоков, расположенных по отношению друг к другу под углом от нескольких секунд до нескольких минут.

Места выхода дефектов обладают повышенным химическим потенциалом, что можно наблюдать после «проявления», т. е. декорирования кристалла какими-либо более крупными частицами. Так, исследование самых ранних стадий кристаллизации распыленного в вакууме золота на поверхности щелочногалоидных кристаллов показало, что дискретные кристаллики золота декорируют элементарные ступени скола и скольжения, места выхода дислокаций и точечные дефекты.

Активность кристаллов металла определяется их строением и характером связей между ними. Как уже отмечалось, поскольку поверхность твердого тела не однородна и каждая грань кристалла имеет свое поверхностное натяжение, то и величина свободной поверхностной энергии его в различных точках различна. Это имеет двоякое значение. С одной стороны, существует громадная, по сравнению с внешней поверхностью, внутренняя поверхность раздела отдельных кристаллов, влияющая на поверхностные свойства твердого тела. С другой стороны, беспорядочная ориентировка кристаллов вызывает внутренние напряжения, что, в свою очередь, изменяет условия термодинамического равновесия отдельных зерен, а следовательно, и равновесные термодинамические характеристики твердых металлов (температуру плавления, растворимость, электрохимические свойства и т. д.). Поэтому свойства реальных кристаллов, являющихся поликристаллическими агрегатами, как и поверхностные свойства твердых металлов вообще, будут осредненными свойствами отдельных зерен.

В настоящее время не существует единой теории кристаллической решетки, поэтому значения поверхностной энергии твердых тел, вычисленные разными авторами, сильно отличаются. Прямое определение поверхностной энергии твердого металла методом «суживающейся шейки» относится не к твердому, а к пластически-вязкому состоянию. Косвенные методы, такие, как определение краевого угла смачивания, теплоты смачивания или теплоты растворения, работы шлифования, работы когезии и другие, дают слишком разноречивые результаты.

Наиболее перспективным является термодинамический метод, основанный на анализе поверхностных и объемных свойств твердых тел. Для нахождения коэффициента поверхностного натяжения или удельной полной по-

верхностной энергии твердых тел этим методом могут быть использованы любые соотношения из термодинамики дисперсных систем, определяющие изменения термодинамических величин, связанные с диспергированием твердой фазы. На этой основе были выведены уравнения, связывающие поверхностное натяжение кристалла с поверхностным натяжением собственного расплава [4, 5]. Уравнение для определения коэффициента поверхностного натяжения твердых металлов на границе с собственным расплавом, выраженное через коэффициент поверхностного натяжения расплава, имеет вид:

$$\sigma_{тж} = \sigma_т \frac{L}{\lambda_с} = \sigma_ж \left(\frac{\rho_т}{\rho_ж}\right)^{2/3} \frac{L}{\lambda_и}, \qquad (IV.17)$$

где $\sigma_{тж}$ — коэффициент поверхностного натяжения кристалла на границе с собственным расплавом; $\sigma_т$ — коэффициент поверхностного натяжения кристалла; $\sigma_ж$ — коэффициент поверхностного натяжения расплава на границе с собственным паром; $\rho_т$ и $\rho_ж$ — соответственно плотность кристалла и расплава; $\lambda_с$ — теплота сублимации; $\lambda_и$ — теплота испарения; L — теплота плавления.

Значения коэффициента поверхностного натяжения металлов на границе с собственным расплавом, определенные по этому уравнению, приведены в табл. 26.

Таблица 26

Значения $\sigma_ж$ и $\sigma_{тж}$ для различных металлов
н/м (эрг/см²)

Металл	$\sigma_ж$	$\sigma_{тж}$
Серебро	0,927 (927)	0,047 (47)
Алюминий	0,505 (505)	0,024 (24)
Золото	1,134 (1134)	0,044 (44)
Висмут	0,389 (389)	0,018 (18)
Кадмий	0,567 (567)	0,029 (29)
Медь	1,066 (1066)	0,027 (27)
Железо	1,409 (1409)	0,046 (46)
Ртуть	0,465 (465)	0,019 (19)
Калий	0,101 (101)	0,003 (3)
Магний	0,566 (566)	0,017 (17)
Натрий	0,191 (191)	0,005 (5)
Свинец	0,456 (456)	0,012 (12)
Платина	1,819 (1819)	0,083 (83)
Олово	0,537 (537)	0,011 (11)
Цинк	0,769 (769)	0,057 (57)

Уравнение коэффициентов поверхностного натяжения твердых металлов на границе раздела с собственным паром имеет вид:

$$\sigma_т = \sigma_ж \left(\frac{\rho_т}{\rho_ж}\right)^{2/3} \frac{\lambda_с}{\lambda_и}. \qquad (IV.18)$$

Найденные по этому уравнению значения коэффициента поверхностного натяжения твердых металлов приведены в табл. 27.

Таблица 27

Значения $\sigma_ж$ и $\sigma_т$ для различных металлов

Металл	Плотность, *г/см³*		Теплота, *кдж/г·атом*		Коэффициент поверхностного натяжения, *н/м (эрг/см²)*	
	$\rho_т$	$\rho_ж$	плавления	испарения	$\sigma_ж$	$\sigma_т$
Серебро	10,5	9,4	11,7	249	0,927 (927)	1,045 (1045)
Алюминий	2,7	2,4	9,8	225	0,505 (505)	0,570 (570)
Золото	19,3	17,0	13,1	368	1,134 (1134)	1,277 (1277)
Висмут	9,8	10,1	8,9	193	0,389 (389)	0,399 (399)
Кадмий	8,6	8,0	5,2	107	0,567 (567)	0,624 (624)
Медь	8,9	8,3	11,1	467	1,066 (1066)	1,145 (1145)
Железо	7,8	6,9	11,5	380	1,409 (1409)	1,582 (1582)
Ртуть	14,2	13,6	2,3	59	0,465 (465)	0,506 (506)
Калий	0,86	0,83	2,4	84	0,101 (101)	0,106 (106)
Магний	1,74	1,57	7,3	262	0,566 (566)	0,623 (623)
Натрий	0,97	0,93	2,6	105	0,191 (191)	0,201 (201)
Свинец	11,3	10,3	4,9	193	0,456 (456)	0,496 (496)
Платина	21,5	19,0	22,0	520	1,819 (1819)	2,055 (2055)
Олово	7,3	7,0	6,7	325	0,537 (537)	0,565 (565)
Цинк	7,1	6,7	7,1	99	0,769 (769)	0,860 (860)

Наличие в поверхностном слое жидких и твердых металлов нескомпенсированных сил, т. е. избыточной поверхностной энергии, определяет характер и интенсивность процессов взаимодействия на границе основной металл — расплав припоя.

§ 13. ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ

Поверхность раздела между твердым основным металлом и расплавом припоя* характеризуется коэффи-

* Рассматривается граница раздела между чистыми фазами.

циентом поверхностного (межфазного) натяжения. Поскольку на поверхности раздела расположение атомов менее упорядочено, чем в объеме, то для увеличения поверхности раздела система должна совершить работу [6]

$$dA = -\sigma dS_p, \qquad (IV.19)$$

где dS_p — приращение поверхности раздела.

Из первого закона термодинамики известно, что увеличение внутренней энергии системы равно разности между теплотой, сообщенной системе из окружающей среды, и работой, совершенной системой над окружающей средой:

$$dU = \delta Q - dA, \qquad (IV.20)$$

где δQ — теплота, поглощаемая системой.
Для обратимого процесса

$$\delta Q = TdS. \qquad (IV.21)$$

Если другой работы на границе раздела твердой и жидкой фаз не совершается, а происходит лишь увеличение поверхности раздела, то, подставив в уравнение (IV.20) значение δQ, получим

$$dU = TdS + \sigma dS_p. \qquad (IV.22)$$

Энтальпия, или теплосодержание системы,

$$H = U + pV, \qquad (IV.23)$$

тогда

$$dH = dU + pdV + Vdp. \qquad (IV.24)$$

Так как изменение внутренней энергии системы dU при постоянном объеме равно количеству подведенной теплоты, то

$$dU = \delta Q_V, \qquad (IV.25)$$

где δQ_V — теплота, поглощаемая системой при изохорическом процессе.

При постоянном давлении изменение энтальпии также равняется количеству подведенной теплоты с обратным знаком:

$$dH = -\delta Q_p \qquad (IV.26)$$

Поскольку увеличение поверхности раздела происходит при постоянных объеме и давлении, то

$$dH = dU. \qquad (IV.27)$$

Изобарный термодинамический потенциал системы, взаимодействие в которой рассматривается при постоянном давлении, описывается соотношением:

$$G = H - TS, \qquad (IV.28)$$

где S — энтропия системы, *дж*/°К.
Следовательно,

$$dG = dH - (TdS + SdT). \qquad (IV.29)$$

Подставив в уравнение (IV.29) значение TdS из уравнения (IV.21) и учитывая, что при постоянной температуре $dH = dU$, получим

$$dG = \sigma dS_p. \qquad (IV.30)$$

Проинтегрировав при постоянных объеме, давлении и температуре, будем иметь

$$G = \sigma S_p$$

или, если поверхностное натяжение не зависит от величины поверхности раздела,

$$\sigma = \frac{G}{S_p}. \qquad (IV.31)$$

Так как свободная энтальпия зависит от состава, температуры и давления, то коэффициент поверхностного (межфазного) натяжения также будет зависеть от изменения этих величин.

Из соотношения (IV.31) следует, что коэффициет поверхностного натяжения на границе раздела фаз численно равен свободной энтальпии, отнесенной к единице поверхности, если обе эти величины выражены в одинаковых единицах.

Поскольку наиболее устойчива система с наименьшим значением свободной энтальпии, то любой процесс, вызывающий уменьшение межфазного натяжения на границе раздела фаз или сокращение поверхности раздела фаз будет идти самопроизвольно.

При пересечении границы раздела фаз (рис. 43) система будет стремиться принять такое положение, когда свободная энтальпия ее будет наименьшей. Это будет выражаться в уменьшении протяженности границы раздела. В положении равновесия

$$\frac{\sigma_{1,2}}{\sin\gamma}=\frac{\sigma_{1,3}}{\sin\beta}=\frac{\sigma_{2,3}}{\sin\alpha}, \qquad (IV.32)$$

или

$$\sigma_{1,2}-\sigma_{1,3}\cos\psi-\sigma_{2,3}\cos\theta=0, \qquad (IV.33)$$

где $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ — коэффициенты поверхностного натяжения фаз, имеющих общие границы.

Соотношения (IV.32) и (IV.33) справедливы для жидких тел. Для твердых тел необходим учет кристаллографической ориентации границ раздела, поскольку в твердых телах существуют не только силы, направленные вдоль границ, но и угловые силы, поворачивающие границы раздела в такое положение, при котором система будет в равновесии. Поэтому уравнение, учитывающее зависимость поверхностного натяжения от кристаллографической ориентации границы раздела твердых тел, будет иметь вид:

$$\sigma_{1,2}-\sigma_{1,3}\cos\psi-\sigma_{2,3}\cos\theta+\frac{\partial\sigma_{1,3}}{\partial\psi}\sin\psi+\frac{\partial\sigma_{2,3}}{\partial\theta}\sin\theta=0. \qquad (IV.34)$$

Это выражение обращается в уравнение (IV.33), когда коэффициент поверхностного натяжения не является функцией кристаллографической ориентации границы раздела, т. е. при применении его для жидкостей.

Поверхность раздела фаз представляет собой переходный слой, толщина и состав которого определяются химическим и геометрическим несоответствием фаз. Различие в составах фаз является причиной химического несоответствия. Геометрическое несоответствие зависит от различий в структуре и параметрах кристаллических решеток. Толщина и состав поверхности раздела определяются конфигурацией, при которой свободная энтальпия наименьшая. Для упорядоченных растворов изменение состава изотропных фаз α и β бинарного раствора компонентов *A* и *B* на поверхности раздела представлено на рис. 44, где *l* — эффективная толщина поверхности раздела (пограничного слоя).

На толщину и состав поверхности раздела большое влияние оказывают примеси, содержащиеся во взаимодействующих фазах и температурах. Примеси, понижающие коэффициент поверхностного натяжения, адсорбируются на границе раздела и, таким образом, увеличивают ее толщину. Если примесь повышает коэффициент поверхностного натяжения, то она будет удаляться с поверхности раздела. С повышением температуры толщина пограничного слоя увеличивается.

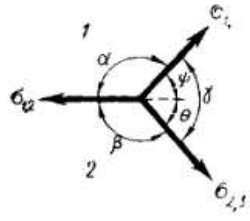


Рис. 43. Схема сил, действующих вдоль границы раздела фаз

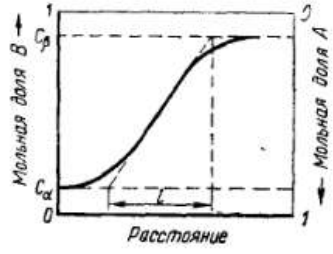


Рис. 44. Состав фаз α и β вблизи поверхности раздела фаз:

l — эффективная толщина поверхности раздела

При пайке поверхность раздела, возникающая между основным металлом и припоем, определяется природой взаимодействующих металлов, режимом и условиями пайки.

§ 14. СМАЧИВАНИЕ И РАСТЕКАНИЕ

Для образования спая необходимо, чтобы при температуре пайки расплавленный припой смачивал основной металл.

Повышение температуры пайки улучшает условия смачивания и ускоряет процессы взаимодействия припоя с основным металлом. Однако это может привести к структурным изменениям в основном металле вследствие выделения эвтектических, карбидных и других составляющих, а также снижению механических и коррозионных свойств соединения. Изменения эти особенно заметны при пайке закаленных сталей, нагрев которых выше темпе-

ратур высокого отпуска резко снижает прочность. Высокотемпературный нагрев усиливает также процессы растворения основного металла в расплавленном припое, что может вызвать образование в шве хрупких структур и ослабить связь в основном металле по границам зерен. Кроме того, при высоких температурах может происходить выгорание легирующих компонентов и изменение состава основного металла и припоя. По этим причинам температуру пайки обычно принимают не более чем на 30—50° С выше температуры плавления припоя. Однако в отдельных случаях для того, чтобы обеспечить смачивание, требуется значительный перегрев.

Таблица 28

Условия смачивания армко-железа металлами, имеющими по сравнению с ним более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, *мин*	среда	
Кобальт	1492	2250	1490	0,5	Водород	—
Никель	1453	>2140	1470	0,5	»	27
Кремний	1415	>2360	1460	0,5	»	45
Бериллий	1284	2470	1350	1,0	0,067 *н/м*² (5×10⁻⁴ *мм рт. ст.*)	66
Марганец	1250	2150	1264	1,0	Водород	14
Медь	1083	2600	1150	1,0	»	67
Золото	1063	2850	1100	1,0	»	37
Серебро	960,8	2160	1100	1,0	»	139,2
Германий	959	>2700	1070	1,0	»	111
Алюминий	660,1	>1200	1270	0,5	0,067 *н/м*² (5×10⁻⁴ *мм рт. ст.*)	609,1
Сурьма	630,5	1635	740	1,0	Водород	109,5
Свинец	327,3	1740	1000	1,0	»	672,7
Таллий	303	1457	1120	0,5	»	817
Висмут	271,3	1430	1160	1,0	»	888,7
Олово	231,9	>2360	1000	1,0	»	768,1
Индий	156,2	2000	960	1,0	»	803,8
Галлий	29,8	>2000	1100	1,0	»	1070,2

Режимы пайки по данным автора и Л. Л. Гржимальского, при которых армко-железо, никель и медь смачиваются однокомпонентными припоями в среде водорода с точкой росы —50° С и в вакууме, приведены соответственно в табл. 28, 29 и 30.

Таблица 29

Условия смачивания никеля металлами, имеющими по сравнению с ним более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, *мин*	среда	
Кремний	1415	>2360	1150*	1,0	Водород	—265
Бериллий	1284	2470	1180*	1,0	0,067 *н/м*² (5×10⁻⁴ *мм рт. ст.*)	—104
Марганец	1250	2150	1260	0,5	Водород	10
Медь	1083	>2600	1100	1,0	»	13
Золото	1063	2850	1080	1,0	»	17
Серебро	960,8	2160	980	1,0	»	19,2
Германий	959	>2700	1000	1,0	»	41
Лантан	826	1800	1200	1,0	»	374
Церий	640	1400	1220	1,0	»	580
Сурьма	630,5	1635	800	1,0	»	169,5
Свинец	327,3	1740	1000	1,0	»	672,7
Висмут	271,3	1430	1100	1,0	»	828,7
Олово	231,9	>2360	700	1,0	»	468,1
Индий	156,2	2000	800	1,0	»	643,8
Галлий	29,8	>2000	1050	0,5	»	1020,2

* Снижение температуры пайки вызвано контактным плавлением.

Как видно из этих таблиц, в отдельных случаях для обеспечения процесса смачивания основного металла расплавленным припоем необходим определенный перегрев, чтобы повысить уровень активации атомов взаимодействующих металлов.

Смачивание происходит и в тех случаях, когда основной металл и припой не сплавляются (табл. 31). Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что практически в любой системе основной металл — припой

можно обеспечить смачивание, для этого необходима лишь соответствующая активация атомов на поверхности взаимодействующих металлов.

Таблица 30

Условия смачивания меди металлами, имеющими по сравнению с ней более низкую температуру плавления

Припой	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Режим пайки			Перегрев, °С
			температура, °С	выдержка, *мин*	среда	
Золото	1063	2850	930*	5,0	Водород	−133
Серебро	960,8	2160	810*	1,5	»	−150,8
Германий	959	>2700	1030	6,0	»	71
Лантан	826	1800	1000	9,0	»	174
Церий	640	1400	1020	10,0	»	380
Сурьма	630,5	1635	670	1,0	»	39,5
Свинец	327,3	1740	480	8,0	»	152,7
Таллий	303	1457	980	9,0	0,067 *н/м*² (5×10⁻⁴ *мм рт. ст.*)	677
Висмут	271	1430	970	4,0	Водород	698,7
Олово	231,9	>2360	380	5,0	»	148,1
Индий	156,2	2000	480	2,0	»	323,8
Галлий	29,8	>2000	1000	3,0	»	970,2

* Снижение температуры пайки вызвано контактным плавлением.

Таблица 31

Режимы пайки вольфрама в среде водорода

Основной металл	Припой	Температура плавления припоя, °С	Температура пайки, °С	Перегрев,* °С
Вольфрам	Олово	231,9	930	698,1
»	Медь	1083	1120	37
»	Марганец	1250	1500	250
»	Серебро	960,8	1300	339,2

* Пайка производилась при точке росы — 50° С.

В рассмотренных случаях пайки армко-железа, никеля и меди припой применялся в компактном виде.

Если припой вносить в соединительный зазор в виде порошка, то должны измениться некоторые его физико-химические характеристики и, в частности, температура плавления. Понижение температуры плавления дисперсного порошка ΔT по сравнению с температурой плавления T массивного образца можно определить по формуле [7]:

$$\Delta T = \frac{2(\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2})}{\sigma_{1,3} - (\sigma_{2,3} + \sigma_{1,2})h} T, \qquad \text{(IV.35)}$$

где $\sigma_{1,3}$ — коэффициент поверхностного натяжения твердого металла; $\sigma_{1,2}$ — коэффициент поверхностного натяжения расплава; $\sigma_{2,3}$ — коэффициент межфазного натяжения на границе твердый металл — расплав; h — толщина частицы.

После расплавления припоя, удаления разграничивающих основной металл и припой окисных пленок и сообщения атомам твердого и жидкого металлов дополнительной энергии активации происходят смачивание и растекание припоя.

Растекание расплавленного припоя по поверхности основного металла определяется многими факторами. Среди них наибольшее влияние имеют характер взаимодействия в контакте основной металл — припой, вязкость расплава припоя и жидкотекучесть. Жидкотекучесть особое значение приобретает, когда припой сложного состава имеет широкий интервал температур кристаллизации, а пайка им происходит при температурах, лежащих ниже линии ликвидуса. Наличие в расплаве в этом случае твердой фазы, строение выпадающих кристаллов, характер их расположения могут резко изменять жидкотекучесть припоя.

Вязкость расплавленных припоев в значительной мере зависит от условий, в которых производится пайка, наличия и характера флюсования. Особенно резко вязкость изменяется при наличии окислительной атмосферы. Наряду с условиями флюсования и температурой пайки, вязкость припоев зависит от сил взаимодействия между компонентами расплава и атомной структуры расплава. Увеличение количества сильных связей ведет к

росту вязкости, слабые связи вызывают уменьшение вязкости.

Растекание припоев по основному металлу в значительной степени зависит от их компонентного состава. На рис. 45 показаны кривые, характеризующие растекаемость припоев системы медь — цинк — никель по поверхности сталей ЭИ659, Х18Н9Т и ЭИ654 в среде диссоциированного аммиака в зависимости от содержания в них олова. Растекаемость оценивается отношением площади растекания припоя F к площади основания f таблетки припоя. Как видно из рисунка, с увеличением содержания олова в припое растекаемость его возрастает особенно интенсивно по стали ЭИ659 [1].

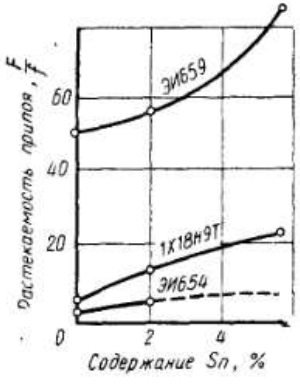


Рис. 45. Зависимость площади растекания припоев системы медь — цинк — никель в среде диссоциированного аммиака от содержания олова

Механизм растекания припоев связан или с взаимодействием их парообразной фазы с основным металлом или с поверхностной диффузией расплавленного припоя. Поскольку отдельные компоненты, входящие в состав припоев, имеют значительное давление насыщенного пара при температуре пайки, то, по-видимому, при растекании имеют место оба указанных механизма в сочетании, определяемом соотношением физико-химических свойств припоя и основного металла, а также условиями пайки.

Растекание расплава припоя по поверхности основного металла, как и всякой жидкости по поверхности твердого тела, зависит от соотношения сил адгезии припоя к поверхности основного металла, т. е. сцепления с поверхностью, и когезии, характеризуемой силами связи между частицами припоя.

Растекание будет иметь место, если работа адгезии $A_{адг}$ к поверхности основного металла равна или больше работы когезии $A_{ког}$ частиц припоя. Разность между ними называют коэффициентом растекания:

$$K_{раст} = A_{адг} - A_{ког} = \sigma_{1,2}(1 + \cos\theta) - 2\sigma_{1,2} = \sigma_{1,2}(\cos\theta - 1). \quad (IV.26)$$

Таким образом, растекаемость по поверхности основного металла расплавленного припоя определяется коэффициентом его поверхностного натяжения и краевым углом смачивания θ. Зависимость между растеканием припоя по основному металлу и его поверхностным натяжением имеет сложный характер. Так, для сплавов свинец — олово (рис. 46) в интервале от 50 до 70% содержания олова коэффициент поверхностного натяжения при температуре плавления постепенно уменьшается по линейному закону. Растекаемость же сплавов свинец — олово при флюсовании 50%-ным раствором хлористого цинка по стали приблизительно при той же температуре имеет максимум при эвтектическом (рис. 47, *а*), а по меди при доэвтектическом (рис. 47, *б*) содержании олова как при малом, так и при значительном перегреве в процессе пайки.

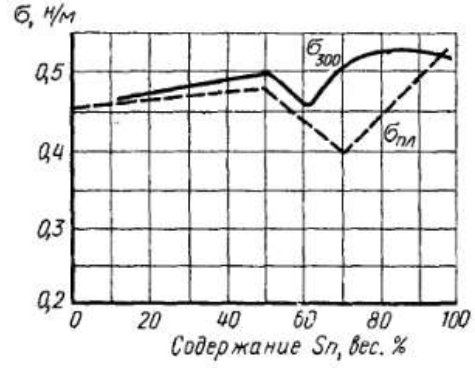


Рис. 46. Изотермы поверхностного натяжения при температуре плавления и 300° С для сплавов свинец — олово

С повышением температуры нагрева при пайке площадь растекания чистого олова приблизительно остается постоянной, а растекаемость сплавов свинец — олово эвтектического состава растет, если перегрев не превышает 40—50° С. Дальнейший перегрев сплава ведет к сниже-

нию растекаемости, что связано с усилением химического взаимодействия между припоем, флюсом, основным металлом и окружающей газовой средой.

Растекание припоя по основному металлу при пайке происходит иногда в две стадии. Первая соответствует быстрому растеканию под действием сил поверхностного натяжения, вторая характеризуется медленным растеканием. Такое вторичное растекание наблюдается, например, при пайке меди припоями, содержащими от 30

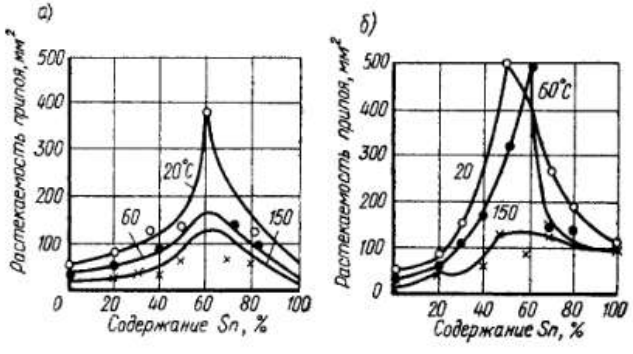


Рис 47. Растекаемость оловянносвинцовых припоев по стали и меди в зависимости от состава и температуры перегрева выше ликвидуса припоя:
а — растекаемость по стали; *б* — растекаемость по меди

до 70% олова, т. е. наиболее распространенными оловянносвинцовыми припоями ПОС-30, ПОС-40, ПОС-61. В отдельных случаях на второй стадии площадь, образованная растекающимся припоем, может несколько уменьшаться или эффект вторичного растекания совершенно прекратится. Данное обстоятельство зависит от физико-химических свойств взаимодействующей пары и температуры. Так, припой ПОС-40 при температуре 250° С имеет характерное вторичное растекание, при 300° С оно полностью отсутствует.

Между растекаемостью и краевым углом смачивания зависимость прямая: чем меньше краевой угол, тем лучше жидкость растекается по поверхности твердого тела. На рис. 48 представлена зависимость краевого угла смачивания молибдена в атмосфере водорода припоями системы медь — золото от содержания в них палладия, из

которой видно, что с увеличением легирования припоя палладием полное смачивание наступает при меньшем перегреве [8]. Зависимость краевого угла смачивания припоем ПСр72 титана, ниобия и молибдена от температуры и времени выдержки по данным Казакевича З. А. и Жемчужиной Е. А. показана на рис. 49, *а*, *б*, *в*. Из рисунка видно, что при незначительном увеличении времени выдержки краевой угол смачивания уменьшается. Дальнейшая выдержка практически не влияет на краевой угол. С увеличением температуры пайки краевой угол уменьшается и, следовательно, растекаемость припоя увеличивается.

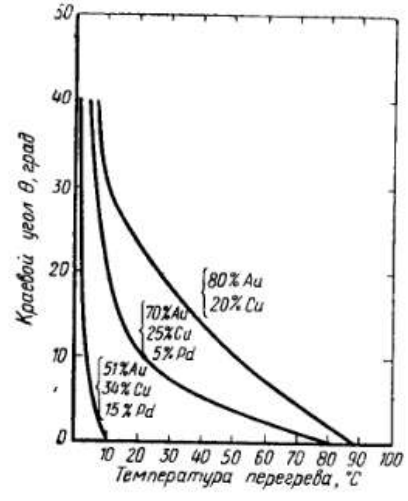


Рис. 48. Зависимость краевого угла смачивания молибдена припоями системы медь — золото от легирования палладием

Растекаемость припоев при пайке в вакууме зависит от степени вакуумирования. Как установлено автором совместно с Ю. Ф. Шеиным, наименьшая температура начала растекания (рис. 50, *а*) и наибольшая площадь растекания (рис. 50, *б*) по меди соответствуют разрежению 1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*). При применении тех же металлов в качестве припоев при пайке армко-железа наибольшая площадь растекания и наименьшая температура растекания также соответствуют разрежению 1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*). При пайке никеля марки НП-2 индием наибольшая площадь растекания соответствует разрежению $1{,}33 \cdot 10^{-1}$ *н/м²* (10^{-3} *мм рт. ст.*). В то же время при пайке никеля высокотемпературным припоем ПСр72 наибольшая площадь растекания, как и при пайке этим припоем меди и армко-железа, соответствует разрежению 1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*).

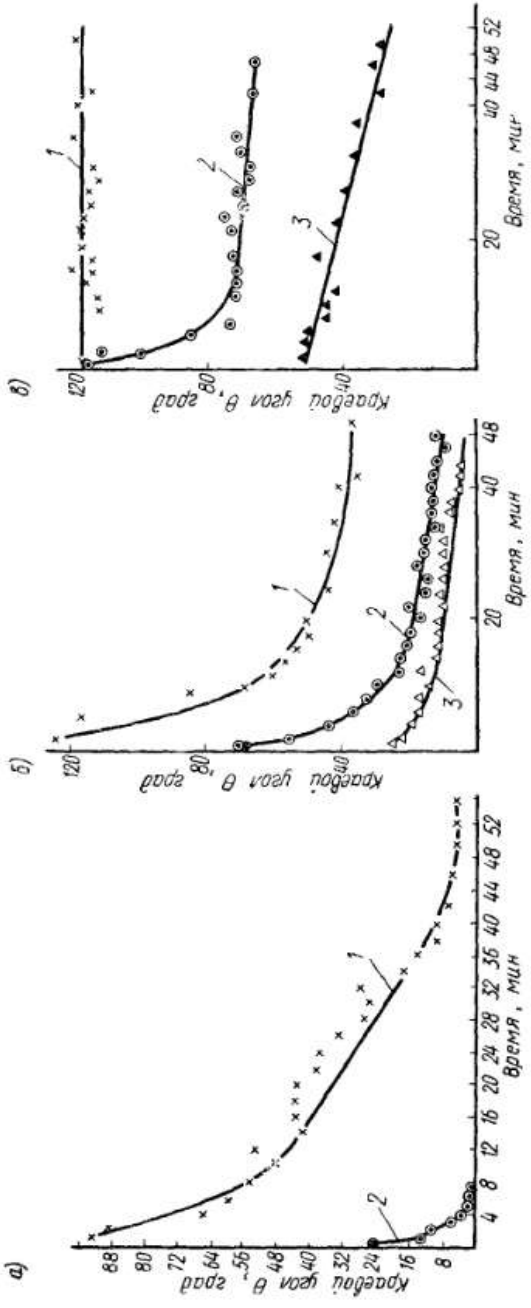


Рис. 49. Зависимость краевого угла смачивания припоем ПСр72 от температуры и времени выдержки: *а* — титана (*1* — 800° С; *2* — 850° С); *б* — ниобия (*1* — 800° С; *2* — 900° С; *3* — 1000° С); *в* — молибдена (*1* — 800° С; *2* — 900° С; *3* — 1000° С)

При пайке серебра индием и оловом при температуре 500° С площадь растекания припоев не зависит от разрежения в камере пайки.

Причиной аномалии в изменении температуры начала растекания (температуры смачивания) и площади растекания в зависимости от разрежения в камере пайки является взаимодействие остаточных газов с основным металлом и расплавом припоя. При определенной, зависящей от природы и парциального давления газов, адсорбируемости происходит наибольшее снижение межфазной энергии на границе основной металл — расплав припоя, что соответствует экстремальному изменению температуры смачивания и площади растекания.

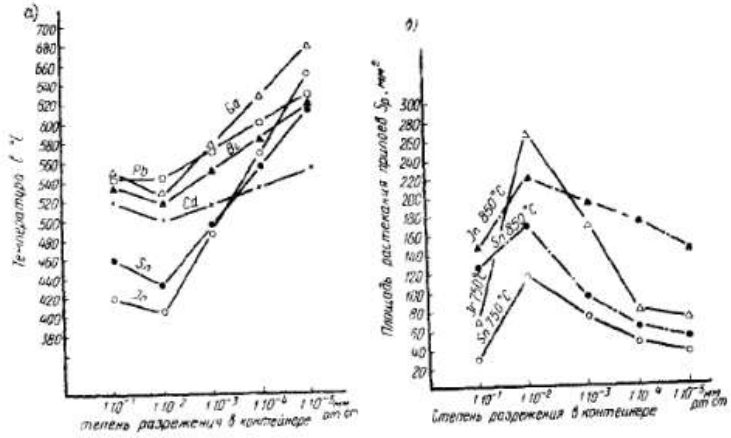


Рис. 50. Зависимость от степени вакуумирования: *а* — температуры начала растекания Ga, In, Sn, Bi, Cd, Pb по меди; *б* — площади растекания In и Sn по меди

Механические испытания паяных образцов показали, что при разрежении, обеспечивающем наибольшее растекание припоев, прочность соединения по сравнению с прочностью при пайке в более глубоком вакууме не снижается, а в большинстве случаев наблюдается даже ее повышение.

Растекание припоев по покрытию зависит от толщины покрытия. Так, при пайке припоем ПСр72 стали Х18Н9Т, подвергнутой химическому никелированию, на-

дежное растекание происходит лишь при толщине покрытия не менее 15 *мкм*.

В опытах по растеканию оловянносвинцового припоя, содержащего 60% олова, по поверхности электролитически облуженной меди с применением спиртоканифольного флюса установлена линейная зависимость между толщиной покрытия и растекаемостью припоя. При этом толстые покрытия сохраняют способность подвергаться пайке после более длительного срока хранения.

§ 15. КАПИЛЛЯРНОЕ ТЕЧЕНИЕ ПРИПОЕВ В ЗАЗОРЕ

Опытами установлено, что прямой зависимости между растеканием припоя по поверхности металла и течением его в зазоре нет. Так, припои на алюминиевой основе (34А, В62 и др.) хорошо растекаются по поверхности сплава АМг6, но не затекают в капиллярный зазор. С другой стороны, припои системы Ni — Cr — Si плохо растекаются по поверхности стали Х18Н9Т и сплава ЭИ437Б, но хорошо затекают в капиллярные зазоры [9]. Данное обстоятельство может быть объяснено активным взаимодействием расплавленного припоя с основным металлом. В капиллярном зазоре незначительное количество расплавленного припоя интенсивно насыщается компонентами основного металла, что ведет к повышению температуры плавления и потере способности течь. На поведение припоя при растекании по поверхности и течении в зазоре может влиять присутствие в расплаве отдельных кристаллических образований. Если размеры их в расплаве будут превышать величину капиллярного зазора, то течения припоя в нем не будет. Даже в условиях заполнения литейных форм при наличии в расплаве твердой фазы в виде разветвленных дендритов в количестве 20% сплав перестает течь.

Глубина затекания в зазор меняется в зависимости от состава флюса. Так, для припоя, состоящего из 50% олова и 50% свинца, при переходе от неорганического флюса на основе хлористого цинка на органические (молочная кислота, смеси смол) глубина затекания между стальными пластинками снижается приблизительно в 10 раз. Кривые, характеризующие зависимость высоты подъема припоев системы олово — свинец в капиллярном зазоре при пайке меди и бронзы с различными флюсами, изображены на рис. 51. При пайке погружением в расплавленные припои на течение в зазоре большое влияние оказывает предварительный подогрев деталей. Для тех же составов основного металла и припоя при флюсовании хлористым цинком подогрев (до температуры пайки) вызывает резкое увеличение глубины затекания.

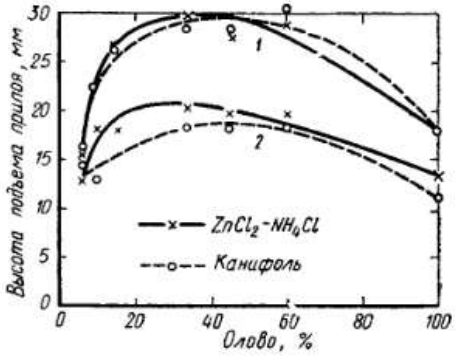


Рис 51. Зависимость высоты капиллярного поднятия припоев системы олово — свинец от состава при пайке меди *1* и бронзы *2* флюсами различного состава

При оценке смачивания поверхности и капиллярного течения припоев пользуются статической теорией, рассматривающей форму жидкости на поверхности твердого тела в условиях наименьшей свободной поверхностной энергии системы, и динамической, рассматривающей течение жидкостей. На основе статической теории можно оценить силы, под действием которых происходит течение припоев в процессе пайки. Динамическая теория применяется для установления причин, от которых зависит заполнение шва припоем. Согласно статической теории избыточное давление может быть выражено высотой столба жидкости над заданным уровнем и его плотностью. Например, если жидкость течет по капилляру диаметром d (рис. 52, *а*), то высота его подъема над заданным уровнем поверхности ванны согласно первому уравнению капиллярности определяется разностью давлений

$p_1 - p_2$ между вогнутой и выпуклой сторонами поверхности мениска. При малом диаметре капилляра свободная поверхность жидкости имеет форму сферы, тогда

$$R = \frac{d/2}{\cos\theta}.$$

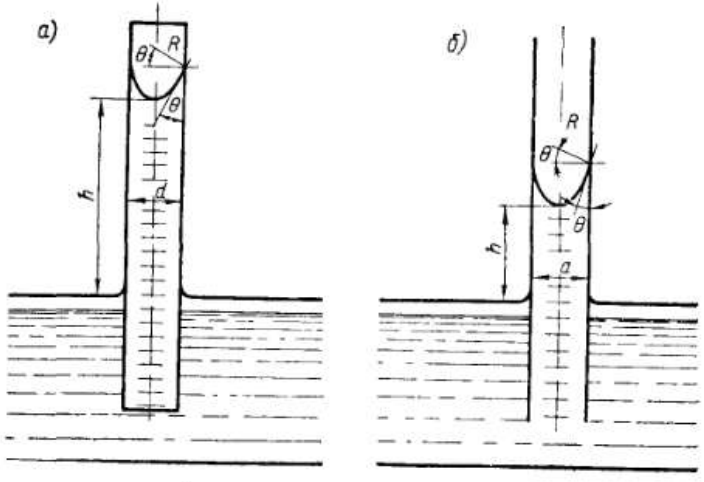


Рис. 52. Схема подъема жидкости: *а* — по капилляру круглого сечения; *б* — между параллельными пластинками

Подставив значение радиуса мениска в уравнение первого уравнения капиллярности, получим

$$p_1 - p_2 = \sigma_{1,2}\left(\frac{\cos\theta}{d/2} + \frac{\cos\theta}{d/2}\right) = \frac{4\sigma_{1,2}\cos\theta}{d}. \quad \text{(IV.37)}$$

Но разность давлений $p_1 - p_2$ уравновешивается столбом расплавленного припоя высотой h, тогда

$$h\rho g = \frac{4\sigma_{1,2}\cos\theta}{d} \text{ или } h = \frac{4\sigma_{1,2}\cos\theta}{d\rho g}, \quad \text{(IV.38)}$$

где ρ — плотность жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Следовательно, высота подъема жидкости в капилляре круглого сечения прямо пропорциональна ее поверхностному натяжению и смачивающей способности и обратно пропорциональна диаметру капилляра и плотности.

В случае капиллярного течения между двумя параллельными пластинками высота подъема жидкости определяется из тех же соотношений (рис. 52, *б*). Если расстояние *a* между пластинками мало, а ширина пластинки достаточно велика, то поверхность жидкости в зазоре примет форму цилиндра, для которого

$$R_1 = \frac{\frac{a}{2}}{\cos\theta}, \text{ а } R_2 = \infty.$$

Тогда высота подъема жидкости согласно первому уравнению капиллярности определится из соотношения:

$$p_1 - p_2 = \sigma_{1,2}\left(\frac{\cos\theta}{a/2} - \frac{1}{\infty}\right).$$

После преобразования получим

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma_{1,2}\cos\theta}{a}.$$

Разность давлений $p_1 - p_2$, как и в случае капилляра круглого сечения, уравновешивается столбом жидкости высотой h, тогда

$$h\rho g = \frac{2\sigma_{1,2}\cos\theta}{a}$$

или

$$h = \frac{2\sigma_{1,2}\cos\theta}{a\rho g}. \quad \text{(IV.39)}$$

Таким образом, высота капиллярного поднятия жидкости в зазоре между двумя параллельными пластинками в два раза меньше, чем в капилляре круглого сечения. В обоих случаях, если вес жидкости, находящейся в зазоре, превышает результирующую капиллярных сил, то эти силы не могут удержать ее и она будет стекать до такого уровня, при котором вес ее уравновешивается капиллярными силами. В условиях пайки это приводит к тому, что участки шва, расположенные выше определен-

ного уровня, остаются не заполненными припоем и соединение оказывается пропаянным не по всей площади.

Согласно динамической теории скорость течения расплавленного припоя зависит от нахлестки и зазора, разности давлений на входе и выходе из зазора, а также от вязкости припоя [10, 11]. Поскольку эта теория не учитывает наличия взаимодействия припоя с основным металлом в процессе пайки, а исходит из условия непрерывного движения не взаимодействующих жидкостей, то результаты ее значительно отличаются от получаемых экспериментальными методами.

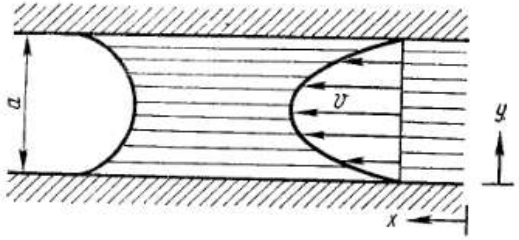


Рис. 53. Распределение скоростей при ламинарном течении жидкости в зазоре

При горизонтальном расположении шва (рис. 53) разность давлений Δp, под действием которой припой будет течь в капиллярном зазоре между параллельными пластинами, согласно первому уравнению капиллярности ($R_2=\infty$) в случае полного смачивания составит

$$\Delta p=-\frac{2\sigma_{1,2}}{a}. \qquad \text{(IV.40)}$$

Если принять, что в условиях пайки происходит ламинарное движение, то скорость течения припоя v в любой точке между соединяемыми поверхностями можно представить в виде:

$$v=\frac{1}{2\mu}\cdot\frac{dp}{dx}(y^2-ya), \qquad \text{(IV.41)}$$

где μ — вязкость припоя; a — величина зазора.

Из соотношения (IV.41) можно вывести среднюю скорость течения припоя:

$$\bar{v}=\frac{1}{12\mu}\left(\frac{dp}{dx}\right)a^2. \qquad \text{(IV.42)}$$

Подставив значение Δp из равенства (IV.40), а также заменив $\frac{dp}{dx}$ на $\frac{\Delta p}{x}$, поскольку между пластинами зазор равномерный, получим

$$\bar{v}=-\frac{1}{12\mu}a^2\frac{\Delta p}{x}, \qquad \text{(IV.43)}$$

или после подстановки

$$\bar{v}=\frac{1}{6}\cdot\frac{\sigma_{1,2}a}{\mu x}. \qquad \text{(IV.44)}$$

Время течения в зазоре для прохождения расстояния x находим интегрированием

$$t=\int\frac{dx}{\bar{v}}$$

или

$$t=\frac{3\mu x^2}{\sigma_{1,2}a}. \qquad \text{(IV.45)}$$

Откуда глубина затекания припоя в зазор

$$x=\sqrt{\frac{\sigma_{1,2}a}{3\mu}t}. \qquad \text{(IV.46)}$$

Таким образом, глубина затекания зависит от свойств припоя, величины зазора и времени пайки. Согласно данному выражению между глубиной затекания припоя и величиной зазора прямая зависимость, которая на практике не наблюдается. При прочих равных условиях наибольшая глубина затекания припоя в зазор будет при оптимальном значении зазора. Кроме того, глубина затекания, определенная по уравнению (IV.46), не ограничивается, если имеется избыток расплава припоя. В действительности же вследствие растворения основного металла в расплаве припоя физико-химические свойства его могут настолько изменяться, что течение в зазоре прекратится, несмотря на то, что у входной галтели имеется избыток припоя.

При заполнении зазора вертикального шва в условиях полного смачивания разности давлений, под действием которой припой течет в зазор, дополнительно проти-

водействует гидростатическое давление увеличивающегося столба жидкости. Тогда

$$\Delta p' = -\frac{2\sigma_{1,2}}{a} + (\rho - \rho')\, gh, \qquad \text{(IV.47)}$$

где $\Delta p'$ — разность давлений в случае вертикального расположения шва; ρ и ρ' — соответственно плотность припоя и окружающей среды; h — расстояние по вертикали от уровня расплавленного припоя.

В случае пайки в газовых средах $\rho \gg \rho'$, поэтому значением плотности среды можно пренебречь, тогда

$$\Delta p' = -\frac{2\sigma_{1,2}}{a} + \rho g h. \qquad \text{(IV.48)}$$

Аналогично предыдущему скорость течения припоя в зазоре по вертикали выразится соотношением:

$$v = \frac{1}{2\mu}\frac{dp'}{dy}(x^2 - xa). \qquad \text{(IV.49)}$$

Откуда средняя скорость

$$\bar{v} = -\frac{1}{12\mu}\left(\frac{dp'}{dy}\right)a^2. \qquad \text{(IV.50)}$$

Заменив $\frac{dp'}{dy}$ на $\frac{\Delta p'}{y}$ и подставив значение $\Delta p'$, получим

$$\bar{v} = \frac{\sigma_{1,2}a}{6\mu y} - \frac{a\rho g}{12\mu}. \qquad \text{(IV.51)}$$

Время, необходимое для затекания припоя на высоту y,

$$t = \frac{12\mu}{a^3\rho^2 g^2}\left[-a\rho g y - 2\sigma_{1,2}\ln\left(\frac{2\sigma_{1,2} - a\rho g y}{2\sigma_{1,2}}\right)\right]. \qquad \text{(IV.52)}$$

Если при горизонтальном течении в зазоре теоретически припой может течь беспредельно при наличии перепада давления Δp, то в случае вертикального шва он прекращает течение, как только вес столба уравновесит

разность давлений Δp. В этом случае перепад давлений станет равным нулю:

$$\frac{2\sigma_{1,2}}{a} - \rho g h = 0.$$

Откуда максимальная высота подъема припоя

$$h_{max} = \frac{2\sigma_{1,2}}{\rho g a}. \qquad \text{(IV.53)}$$

Течение расплавленных припоев в реальных условиях пайки, как уже отмечалось, отличается от течения идеальных жидкостей в связи с особенностями свойств припоев и своеобразными условиями заполнения ими капиллярных зазоров. Отличие расплавов припоев от обычных жидкостей состоит в том, что жидкий припой представляет собой систему, состоящую из нескольких компонентов. В процессе течения его в зазоре, образованном соединяемыми пайкой поверхностями, происходит дополнительное растворение в нем компонентов основного металла, флюса, а также элементов, входящих в состав газовых сред. Известно, что поверхностные свойства жидких растворов зависят от характера распределения в объеме и в поверхностном слое растворенных в них элементов. Если взаимодействие между атомами растворенного вещества и атомами растворителя меньше взаимодействия между атомами растворителя, то растворенные вещества будут выталкиваться из объема на поверхность. Накопление их в поверхностном слое приведет к уменьшению взаимодействия, в результате чего поверхностное натяжение с ростом концентрации растворенных веществ падает. Кроме того, под действием диффузии во всех участках раствора концентрация стремится стать равномерной. Равновесие в распределении элементов в объеме и в поверхностных слоях жидкости достигается в результате действия этих противоположных процессов.

Связь изменения коэффициента поверхностного натяжения с характером распределения растворенного вещества в объеме и поверхностных слоях может быть описана уравнением Гиббса *.

* При применении этого уравнения к неразбавленным растворам вместо концентрации растворенного вещества следует вводить его активность.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_T, \qquad \text{(IV.54)}$$

где Γ — избыток растворенного вещества в поверхностном слое; C — концентрация растворенного вещества.

Отношение $\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_T$ представляет собой изменение коэффициента поверхностного натяжения раствора в зависимости от концентрации C. Если поверхностное натяжение с увеличением концентрации растворенного вещества в растворе уменьшается, т. е. $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, то $\Gamma > 0$ и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое возрастает (положительная адсорбция). Если $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$ и концентрация в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме раствора (отрицательная адсорбция).

Количество растворенного вещества в поверхностном слое зависит от его концентрации и температуры.

Для припоев зависимость изменения коэффициента поверхностного натяжения от распределения растворенных веществ в них не исследована. Но в случае ее исследования вычисление поправки к величине σ не дало бы удовлетворительных результатов, если величину поднятия припоя в зазоре определять по первому уравнению капиллярности, которое не учитывает условий течения припоев. Между тем:

1) в процессе заполнения зазора происходит взаимодействие припоя с основным металлом, что обычно приводит к увеличению вязкости расплава и, следовательно, к нарушению исходных условий течения жидкой фазы;

2) расплав припоя в процессе заполнения зазора может охлаждаться, что наблюдается при неодинаковом нагреве паяемых деталей, поэтому условия взаимодействия основного металла с припоем будут неодинаковыми. Аналогичное положение может происходить вследствие неравномерного растворения основного металла припоем и, следовательно, неодинакового концентрационного переохлаждения;

3) при течении в зазоре припоев сложного состава компоненты его избирательно взаимодействуют с поверхностью основного металла, что вызывает перемещение

частиц припоя в направлении, перпендикулярном к потоку. Аналогично под действием припоя отдельные компоненты основного металла также избирательно диффундируют к границе раздела основной металл — припой;

4) в случае термического переохлаждения, а также взаимодействия с основным металлом возможно образование в расплаве отдельных кристаллитов, что нарушает общую закономерность течения припоя в зазоре.

Кроме того, течение расплавленного припоя в зазоре зависит от таких факторов, как характер предшествующей механической обработки, состояние поверхностного слоя основного металла, величина и равномерность зазора, способ удаления окисной пленки в процессе пайки и т. д. Так как влияние всех этих факторов теоретически трудно учесть, то на практике высоту поднятия припоя h в зазоре для каждого конкретного сочетания основной металл — припой определяют путем экспериментов, результаты которых оформляются в виде графиков

$$h = f(a), \qquad \text{(IV.55)}$$

где a — величина зазора.

Для определения этой зависимости наиболее удобным является приспособление, показанное на рис. 54. Оно состоит из втулки *1* и прижатого к ней винтами *3* цилиндрического стержня *2*, которые устанавливают чашу *4* с припоем *5* и нагревают по режиму пайки. После выдержки при температуре пайки, необходимой для прогрева и затекания припоя в зазор, приспособление охлаждают. Высоту поднятия припоя при различных зазорах (на рис. 54 показана пунктирной линией) можно установить после выполнения нескольких продольных или поперечных сечений образца. Однако эта операция трудоемка и не дает необходимой точности. Кроме того, зазоры, измеренные после пайки, не соответствуют исходным, так как взаимная диффузия и растворение основного металла в припое вызывают перемещение границы раздела между ними. При конструировании паяных соединений необходимо знать исходные значения зазора, а не те, которые получаются после пайки. Исходная величина зазора может быть определена из зависимости, устанавливающей связь зазора с соответствующей ему высотой поднятия припоя. На основе обработки экспериментальных данных получена формула для определения максимально

допустимого зазора при пайке в зависимости от высоты поднятия припоя:

$$a_{max} = \frac{a_0}{2}\left[1 - \cos\frac{57{,}3(\pi r - bh^n)}{r}\right], \qquad (IV.6)$$

где a_{max} — максимально допустимый зазор в шве, соответствующий высоте h поднятия припоя; a_0 — максимальный зазор между втулкой и стержнем; r — радиус стержня; b, n — постоянные (табл. 32).

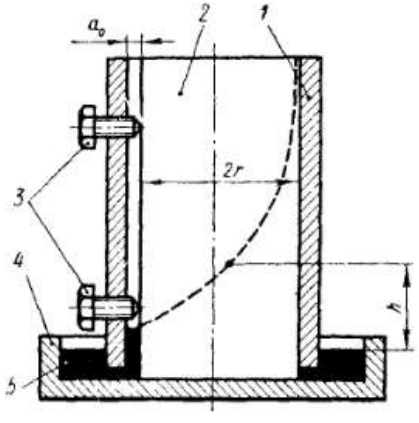


Рис. 54. Приспособление для определения зависимости высоты подъема припоя в зазоре от его величины

Таблица 32

Значения b и n для пайки стали Ст. 3 в среде водорода при отношении диаметра стержня к максимальному зазору, равном 20

Припой	Температура пайки, °С	b	n
Медь МБ	1130	7,36	0,27
ВЗМИ-49	1140	5,07	0,37
На основе железа	1150	4,71	0,35
Латунь Л-62	1000	7,13	0,29

При оценке капиллярных свойств припоев следует иметь в виду, что прямой зависимости между высотой поднятия расплавленного припоя в зазоре и краевым углом смачивания им основного металла нет. Меньшему краевому углу смачивания не всегда соответствует большая высота поднятия припоя в зазоре. Так, краевой угол смачивания при введении в медносеребряные припои индия уменьшается, однако высота подъема этих припоев в зазоре в случае пайки меди в вакууме не повышается, как этого следовало бы ожидать, а снижается. Припои, имеющие больший краевой угол смачивания, обычно лучше текут при увеличенных соединительных зазорах (0,2—0,5 *мм*).

С изменением состава атмосферы, в которой производится пайка, меняется и высота подъема припоя. Для медносеребряных припоев, легированных палладием, замена вакуума $1{,}33 \cdot 10^{-3}$ *н/м*^{2} (10^{-5} *мм рт. ст.*) на водородную среду при пайке меди увеличивает высоту подъема припоя как при малых, так и при увеличенных зазорах. Подобная же замена при применении припоя медь — золото практически не влияет на высоту подъема припоя. Как общее правило, водородная среда обеспечивает более благоприятные условия для течения припоев в зазоре, чем вакуум.

Таким образом, при оценке капиллярных свойств припоев необходим учет многих факторов, определяемых соотношением физико-химических свойств основного металла и припоя, геометрией соединения, режимом и условиями пайки.

§ 16. ПОНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИПОЕВ И ФЛЮСОВ

Понижение прочности металлов и разрушение деталей в результате воздействия на них расплавов легкоплавких металлов и сплавов известно было сравнительно давно. На это было обращено внимание в связи со случаями выхода из строя паяных изделий, деталей с металлопокрытием, а также подшипников вследствие расплавления в процессе работы антифрикционных сплавов. С развитием энергетики и использованием жидких металлов в качестве теплоносителей в теплообменных установ-

ках, работающих при высоких температурах, с явлениями разрушения деталей под действием расплавов легкоплавких металлов стали сталкиваться значительно чаще. Необходимо отметить, что эффект понижения прочности и разрушения твердых металлов под действием расплавов более легкоплавких металлов проявляется далеко не всегда, что зависит от многих факторов и прежде всего от соотношения физико-химических свойств взаимодействующих металлов. Для понижения прочности и хрупкого разрушения, например, цинка под действием ртути необходимо всего 0,1% ртути [12]. Закаленные стали, латунь ЛС59-1, литейный алюминиевый сплав АЛ9 также сильно реагируют на наличие на их поверхности расплавленных металлов. Но аустенитная сталь, медь, кадмий, свинец, деформируемый алюминиевый сплав АМЦ не реагируют на металлические покрытия при температурах несколько выше их точки плавления.

Прочность, пластичность, упругость и другие свойства металлов связаны с их кристаллическим строением. Эти свойства могут изменяться в зависимости от очень многих факторов, значительное место среди которых занимают условия внешней среды.

Внешняя среда (газообразная, жидкая и твердая) может воздействовать на твердые металлы в условиях, когда они не находятся под нагрузкой или когда происходит их нагружение и наблюдается в той или иной степени деформирование металлов. В последнем случае изменение механических свойств под действием внешней среды происходит более интенсивно.

По воздействию на твердые металлы внешние среды могут быть:

неактивными, практически не влияющими на механические свойства металлов. К таким средам относится, например, чистый сухой воздух, углеводороды;

поверхностно-активными, к которым относятся химически неактивные или мало активные среды, такие, как растворы поверхностно-активных веществ в углеводородах и иногда в воде. В этих средах происходит адсорбирование поверхностью активных молекул, что приводит к снижению усилия, необходимого для деформирования металлов. Адсорбционное понижение прочности металлов в органических средах сравнительно невелико;

диффузионно воздействующими, такими, как газы, растворяемые или поглощаемые твердыми металлами, и жидкие металлы;

химически активными, вызывающими явления электрохимической коррозии. Такие среды снижают прочность, пластичность и выносливость металлов. К ним относятся вода и водные растворы различных электролитов;

радиационными, в процессе распада которых нейтроны воздействуют на кристаллическую решетку металлов и вызывают изменение структуры и свойств металлов.

Действие этих активных сред, за исключением радиационных, начинается с адсорбции на границе раздела фаз. Взаимодействие по поверхности металла или проникание в объем металла является уже вторичным процессом, результатом которого в определенных условиях может быть хрупкое разрушение, характерное зеркальным сколом по плоскостям спайности кристаллов. В пластичных металлах часть энергии, освобождаемой при раскрытии трещины, расходуется на создание новой свободной поверхности, а другая часть — на пластическое течение металла. Поэтому в зоне разрушения, наряду с хрупким сколом, может происходить и пластическая деформация.

При применении в качестве активных сред металлических расплавов воздействие их на твердые металлы может происходить вследствие:

1) уменьшения поверхностной энергии твердых металлов при адсорбции на них расплавов;

2) проникания активных молекул расплавов металлов в микротрещины на поверхности твердых металлов и расклинивания их. Поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхностях, образованных дефектами, способствуют дальнейшему их развитию, что приводит к понижению прочности металла и повышению его деформируемости и, в конечном счете, вызывает разрушение металла (эффект Ребиндера);

3) образования между основным металлом и расплавом твердых растворов или интерметаллических соединений, обладающих повышенной хрупкостью;

4) растворения основного металла в расплаве.

Наличие на поверхности металла загрязнений, окисных пленок, а также остаточных напряжений, наклепа,

различных дефектов от субмикроскопических до макроскопических имеют очень большое значение. Если на поверхности основного металла имеются пленки с неметаллической связью, то они затрудняют доступ расплава к твердому металлу и ухудшают условия взаимодействия между ними. Способ нанесения расплавленного металла на поверхность твердого металла не оказывает заметного влияния на эффект снижения его прочности. Так, не имеет значения, наносится ли легкоплавкий металл электролитически или погружением в расплав. Состояние поверхностного слоя основного металла определяет эффективность воздействия расплава. Если твердый металл подвергался механической обработке, например, резанию, шлифованию, способствующими развитию деформаций, то воздействие расплава усиливается. Наоборот, если основной металл был отполирован или накатан, что влечет сглаживание поверхностных дефектов, то воздействие расплава значительно снижается. Это свидетельствует о том, что расплавленный металл взаимодействует со значительным объемом твердого металла. В процессе проникания расплава в металл происходит уменьшение поверхностной энергии дефектов и их адсорбционное расклинивание. Дальнейшее взаимодействие ведет к проникению атомов жидкого металла в решетку твердого металла или химическому взаимодействию между ними.

Опыты, проведенные на образцах из Zn, Cd и Sn с применением расплавов Hg, Ga и Sn — Pb, показали, что обычная диффузия в процессе воздействия расплавов на твердые металлы не играет заметной роли. Основное значение приобретают проникание расплава в дефекты на твердом металле и связанное с этим уменьшение свободной мажфазной энергии на поверхности первоначальных трещин.

При разрушении поликристаллических образцов под влиянием расплавов, наряду с трещинами по границам зерен, наблюдаются также немногочисленные трещины и на отдельных зернах. Это свидетельствует о том, что наличие межкристаллитных границ не является необходимым условием для проявления эффекта снижения прочности и пластичности в присутствии расплавов металлов. Таким образом, эффект понижения прочности связан с уменьшением поверхностной энергии твердых металлов,

что происходит в первую очередь в тех случаях, когда взаимодействующие металлы имеют диаграмму состояния эвтектического типа, а расплавленный металл не вступает в химическое взаимодействие с твердым, растворяясь в нем в весьма небольших количествах. В то же время роль межзеренных границ в этом явлении остается определяющей, поскольку в условиях снижения межфазной энергии под действием расплава границы зерен являются наиболее ослабленным местом. Это объясняется тем, что граница зерен обладает значительным избытком свободной энергии ввиду нескомпенсированности молекулярных сил. Поэтому на поверхностях с избыточной свободной энергией происходит более активная адсорбция расплава, что приводит к снижению прочности.

Для зарождения первоначальной трещины требуется слияние дислокаций, скапливающихся перед препятствием в плоскости скольжения. Границы зерен являются наиболее трудными препятствиями для сдвига, поэтому по ним наиболее вероятно возникновение трещин. Кроме того, границы зерен являются своеобразными каналами, по которым происходит диффузия атомов расплава в глубь образца. Поэтому, если в обычных условиях, особенно при наличии выраженной анизотропии механических свойств, разрушение при сравнительно низких температурах происходит по телу зерна, то при наличии адсорбционно-активной среды в виде расплавленного металла положение резко меняется. Снижение межфазной энергии по границам зерен возможно значительно бо́льшее по сравнению с зерном, поэтому энергетически более выгодным становится разрушение по границам зерен. Кроме того, под нагрузкой между зернами поликристаллических тел возникают наибольшие концентрации напряжений, что в присутствии расплава еще больше ослабляет твердый металл.

Наряду с природой твердого и жидкого металлов, на характер взаимодействия между ними влияют величина нагрузки, скорость ее приложения, особенности напряженного состояния, время контакта твердого металла с жидким, температура и т. д. С увеличением нагрузки и скорости деформирования эффективность воздействия расплава на твердый металл усиливается. Однако при очень больших скоростях деформирования при растяжении влияние расплава металла не сказывается. Это объ-

ясняется тем, что атомы жидкости не успевают мигрировать вдоль образующейся трещины и эффект исчезает. Это положение иллюстрируется данными, приведенными в табл. 33.

Таблица 33

Результаты испытания образцов из стали Х18Н9Т, покрытых латунью Л62 [13]

Скорость деформации при растяжении, *мм/мин*	Температура испытаний, °С	Механические свойства образцов					
		не покрытых латунью			покрытых латунью		
		$\sigma_в$, *Мн/м²* (*кГ/мм²*)	δ, %	ψ, %	$\sigma_в$, *Мн/м²* (*кГ/мм²*)	δ, %	ψ, %
6121	925	206 (21,0)	29,3	26,4	204 (20,8)	20,8	20,1
	950	197 (20,1)	31,1	28,4	202 (20,6)	27,3	20,0
	1000	182 (18,6)	36,6	38,1	169 (17,3)	35,0	29,7
75	925	151 (15,4)	51,6	69,4	133 (13,6)	0	0
	950	139 (14,2)	51,7	67,3	130 (13,3)	0	0
	1000	100 (10,2)	56,4	67,6	80,5 (8,2)	0	0
0,07	925	101 (10,3)	50,3	62,8	93 (9,5)	0	0
	950	80,5 (8,2)	51,3	69,4	75,5 (7,7)	0	0
	1000	62,8 (6,4)	53,4	79,0	49 (5,0)	0	0

При очень сильном снижении скорости деформирования эффект адсорбционного понижения прочности также исчезает. Это происходит потому, что в условиях очень малой скорости растяжения не накапливаются дислокации для создания концентрации напряжений, необходимой для образования зародышевой трещины. Влияние расплавов, проявляющееся при действии растягивающих нагрузок, не сказывается при действии сжимающих нагрузок.

С увеличением времени контакта воздействие расплава на твердый металл усиливается. Снижение прочности по мере снижения межфазной энергии, по-видимому, неограниченно возрастает, так как межфазная энергия определяет работу образования первичных зародышевых сдвигов или дефектов при деформировании. Поскольку этот процесс имеет кинетический характер, то наибольшее влияние расплавы будут оказывать при длительной выдержке. В этом случае, наряду с растеканием расплава по поверхности основного металла, большое значение имеет его впитывание стенками образующейся трещины.

Чем меньше расплав впитывается основным металлом, тем на большее расстояние он течет по основному металлу и тем протяженнее образующаяся трещина.

Влияние температуры на процесс адсорбционного понижения прочности металлов зависит от физико-химических свойств основного металла и припоя. При снижении температуры ниже точки плавления припоя эффект понижения прочности твердого металла практически исчезает. В то же время для некоторых металлов и сплавов действие металлических покрытий, находящихся на их поверхности в твердом состоянии, проявляется весьма заметно. Это в первую очередь относится к сталям высокой прочности. Твердое металлическое покрытие в этих случаях как бы облегчает образование поверхностной трещины, дальнейшее же распространение трещины происходит так же, как и на непокрытых образцах. При повышении температуры воздействие расплавленных металлических покрытий на твердый металл возрастает. Ряд металлов (отожженная сталь 30ХГСА, аустенитная сталь), не реагирующие на расплавленные покрытия при температуре, несколько превышающей точку их плавления, существенно изменяют свои свойства в результате действия расплавленных покрытий при повышенных температурах.

Напряжения, необходимые для проявления действия расплавленного покрытия, с увеличением температуры испытания уменьшаются. Для некоторых металлов существует верхняя температурная граница, когда действие расплавленного покрытия исчезает. Положение ее зависит от скорости деформирования металла при испытании и других факторов. Для цинка, покрытого ртутью, например, при 110—120° С, образцы, как и при комнатной температуре, разрушаются хрупко. С повышением температуры до 160° С основной металл становится очень пластичным. Для сталей эффект понижения прочности и хрупкое разрушение наблюдаются от температуры плавления нанесенных на них легкоплавких металлов до 500—600° С, когда имеют значение уже явления возврата и сталь становится более пластичной. Влияние длительности контакта стали Х18Н9Т с расплавленной латунью Л62 на величину разрушающего напряжения при различных температурах показано на рис. 55 [13]. Большое значение имеют также состав и физико-химические свой-

ства основного и расплавленного металлов. Чем больше в стали углерода, тем сильнее при данной температуре проявляется эффект ее разупрочнения. Азот в стали оказывает влияние, аналогичное углероду: чем больше в стали азота, тем больше снижаются ее прочность и пластичность под действием расплавленных металлов. По вредности влияния на механические свойства стали, отдельные металлы, входящие в состав низкотемпературных припоев, могут быть расположены в следующей последовательности: свинец, висмут, кадмий, олово. Для

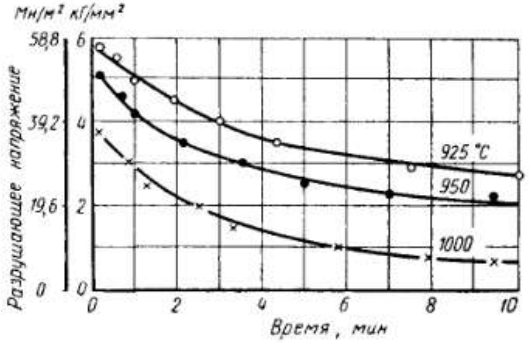


Рис. 55. Зависимость длительности контакта стали Х18Н9Т с расплавленной латунью Л62 на величину разрушающего напряжения при различных температурах

высокотемпературных припоев градация не установлена, однако адсорбционные свойства отдельных припоев известны. Так, припой ПСр-45 вызывает хрупкое разрушение стали Ст. 3. В этом припое поверхностно-активным элементом является цинк. Замена его кадмием не дает положительного результата, так как кадмий тоже поверхностно-активный. Контакт припоев ПСр-25 и ПСр-45 со сталью Х18Н9Т также снижает ее прочность. Снижение прочности и образование трещин под действием расплавленного припоя имеет место при пайке латунью Л62 сталей 20, 45, 30ХГСА, Х18Н9Т. В то же время на сплав ЭИ435 припой Л62 не действует. При пайке сталей медью также проявляется эффект адсорбционного понижения прочности. Если при испытании армко-железа при

1100° С предел текучести составляет 19,6 *Мн/м²* (2 *кГ/мм²*), то в контакте с расплавленной медью предел текучести снижается вдвое. При этом относительное сужение падает с 25% до нуля. В то же время контакт никеля с расплавленной медью практически не влияет на его предел текучести и относительное сужение. Испытание легированных сталей в контакте с жидкой медью показало, что снижение их прочности различно и зависит от содержания феррита в структуре сталей, содержания никеля и прочности стали. С уменьшением количества феррита в стали снижается ее прочность и особенно сильно падает пластичность. На аустенитных и аустенито-ферритных сталях наиболее сильно проявляется эффект адсорбционного понижения прочности под влиянием расплавленной меди, когда содержание феррита в них меньше 20% [14].

Термическая и химико-термическая обработка основного металла оказывает значительное влияние на эффект адсорбционного понижения прочности.

Как видно из табл. 34 [15], на свойства отожженного железа расплавы оказывают незначительное влияние. Цементированные и азотированные образцы значительно снижают механические свойства под действием расплавов. Причем, чем выше твердость, тем сильнее проявляется эффект снижения прочности и пластичности. При этом олово действует более интенсивно, чем свинец.

В опытах, проведенных при высоких температурах, свинец оказывает более активное воздействие на армко-железо (рис. 56, *а*), чем олово (рис. 56, *б*) [16]. Как видно из микроструктур, свинец более интенсивно разрушает основной металл.

Введением в расплавленные металлы добавок других металлов можно изменять их способность адсорбционно понижать прочность твердых металлов. Данное обстоятельство особенно необходимо учитывать при разработке припоев. На рис. 57 показана зависимость прочности цинка в контакте с ртутью, содержащей различное количество индия. Из рисунка видно, что при добавках к ртути индия прочность цинка вначале уменьшается, а затем начинает возрастать [17].

Все твердые металлы и сплавы при температурах, несколько превышающих температуру плавления нанесенных на них покрытий, подчиняются общему правилу:

Таблица 34

Влияние состояния основного металла (термообработанного в различных условиях армко-железа) на эффект снижения прочности под действием расплавов свинца и олова при температуре 400° С

Вид термообработки	Твердость по Бринеллю, *Мн/м²* (*кГ/мм²*)	Предел прочности *Мн/м²* (*кГ/мм²*)			Относительное удлинение, %		
		Образцы в контакте с			Образцы в контакте с		
		воздухом	свинцом	оловом	воздухом	свинцом	оловом
Отжиг-рекристаллизация	2254 (230)	549 (55,6)	—	545 (55,5)	26,1	—	23,1
Цементация	3528 (360)	768 (78,4)	—	592 (60,2)	18,3	—	2,6
Азотирование	4214 (430)	513 (52,2)	425 (43,2)	351 (35,9)	3,7	3,2	1,1
Азотирование	2842 (290)	656 (67,0)	635 (64,6)	606 (62,9)	21,4	25,1	14,9

если металл оказывается чувствительным к одному из расплавленных покрытий, то он обычно чувствителен также и к остальным, и, наоборот, если металл не реагирует на одно покрытие, то он не реагирует и на другие. Так, закаленные стали реагируют на олово, оловянносвинцовые припои, кадмий, свинец; латунь ЛС59-1 реагирует на олово, оловянносвинцовые припои, ртуть; медь не реагирует ни на оловянистые припои, ни на ртуть.

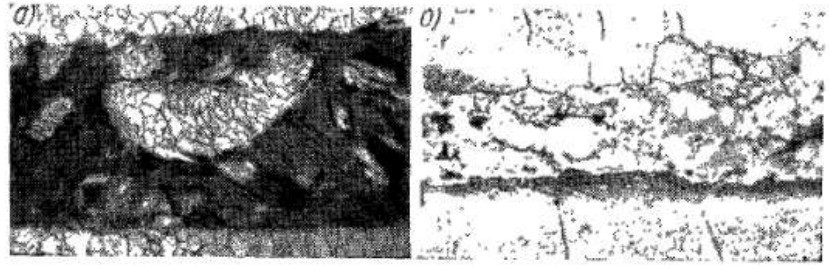


Рис. 56. Микроструктура соединений при пайке армко-железа свинцом (*а*) и оловом (*б*) в среде водорода при температуре 1000° С с выдержкой 1 *мин*; ×100

В условиях флюсовой пайки имеет место адсорбционное воздействие расплавленных флюсов на основной металл. При пайке армко-железа с применением в качестве флюсов тетраборнокислого натрия $Na_2B_4O_7$, борной кислоты H_3BO_3 и флюсов на их основе № 200 и № 201 в интервале температур от 850 до 1150° С флюсы проникают по границам зерен основного металла, создавая очаги трещин. Наиболее интенсивно проникает тетраборнокислый натрий. Борная кислота и борный ангидрид не проникают по границам зерен в том случае, если поверхность твердого металла

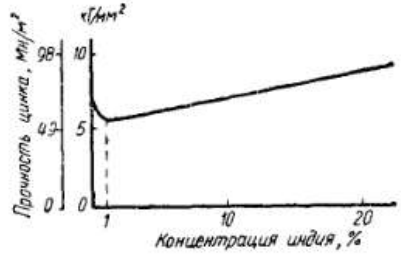


Рис. 57. Зависимость прочности цинка в контакте с ртутью от содержания в ней индия

покрыта сплошным слоем их расплавов. Если же поверхность металла была смочена ими и затем нагревалась без защиты расплавленным флюсом, то также происходит образование трещин. Причиной более интенсивного проникания по границам зерен тетраборнокислого натрия, как можно судить на основании косвенных данных, является образующаяся при разложении его окись натрия. Аналогично влияют указанные флюсы на поверхность основного металла при пайке малоуглеродистых сталей. Воздействие флюсов усиливается с увеличением температуры пайки и выдержки при этой температуре.

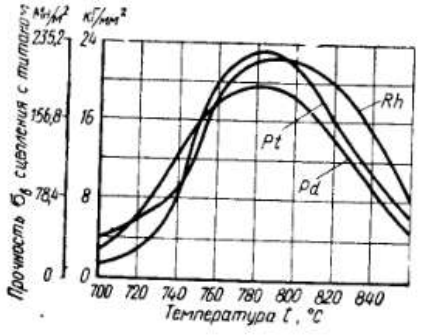


Рис. 58. Зависимость прочности сцепления с титаном покрытий Pt, Rh, Pd от температуры термообработки

Адсорбционное понижение прочности металлов под действием припоев и флюсов приводит к снижению характеристик паяных изделий, поэтому при разработке припоев, флюсов, технологии пайки, а также при конструировании паяных изделий необходимо предусматривать следующие меры:

1) применять в изделиях конструкционные материалы, не подверженные хрупкому разрушению под действием расплавленных припоев и флюсов;

2) использовать припои и флюсы, не вызывающие эффекта снижения прочности основного металла;

3) применять при пайке фиксирующие приспособления, не вызывающие напряжений в деталях;

4) максимально сокращать подпайки и перепайки. Подпайки производить более легкоплавкими припоями;

5) сводить к минимуму время контакта расплавленного припоя и флюса с основным металлом в процессе пайки;

6) наносить на поверхность основного металла барьерные покрытия, защищающие его от вредного воздействия расплавленных припоев.

При нанесении на основной металл покрытий следует учитывать, что прочность паяного соединения в этих случаях в значительной мере зависит от прочности сцепления покрытия с основным металлом. В свою очередь, прочность сцепления покрытия с основным металлом зависит от целого ряда факторов и в том числе от режима пайки. На рис. 58 показана зависимость прочности сцепления барьерных гальванопокрытий благородных металлов с титаном от температуры пайки при постоянной выдержке [18]. Как видно из рисунка, термообработка покрытия при определенных температурах способствует повышению сцепления покрытия с основным металлом и, следовательно, повышению прочности паяного соединения.

Глава V

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРЕНИЕ

§ 17. ОСНОВЫ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ

Переход вещества из одной части системы в другую в результате движения атомов называется диффузией. Существует два вида диффузии — самодиффузия и гетеродиффузия, или химическая диффузия. Самодиффузией называют тепловое перемещение атомов в чистых металлах, а также атомов металла-растворителя в твердых растворах. В некоторых случаях к самодиффузии относят перемещение атомов любого компонента системы при отсутствии градиента концентрации. Таким образом, самодиффузия происходит при постоянной концентрации веществ в телах и приводит к перемешиванию атомов в них.

Гетеродиффузией, или химической диффузией, называют перемещение в веществе чужеродных растворенных атомов при наличии градиента концентрации. Если гетеродиффузия связана с образованием в диффузионной зоне новых фаз, то такая диффузия называется реакционной.

В твердых металлах диффузия может протекать по поверхности, границам зерен и в объеме отдельных зерен. Диффузия по поверхности играет в пайке важное значение. От интенсивности диффузии расплавленных припоев по поверхности основного металла зависит способность их смачивать паяемый металл. Этот вид диффузии происходит не только на внешней поверхности твердого металла, но и на внутренних поверхностях дефектов, таким, как раковины, поры, рыхлоты и т. п. [1, 2].

При рассмотрении диффузии по границам зерен следует иметь в виду, что одновременно с ней протекает диффузия в объеме зерна и только при достаточно низких температурах диффузию по границам зерен и в их объеме можно считать происходящими независимо. Граничная диффузия зависит от состояния границ и величины зерен металла. Так, увеличение размера зерна вольфрама с 5,3 до 300 *мкм* в случае диффузии при 2400° К приводит к уменьшению коэффициента диффузии тория в вольфрам с $3{,}19 \cdot 10^{-9}$ до $1{,}13 \cdot 10^{-9}$ *см*²/*сек* [1]. Это связано с

тем, что атомы по границам зерен имеют бо́льшую подвижность, чем в объеме, ввиду повышенной концентрации вакансий. Возрастание интенсивности диффузии с уменьшением величины зерна происходит также в результате большей подвижности границ зерен в мелкозернистом металле по сравнению с крупнозернистым. Преимущественное протекание диффузии по границам зерен наглядно иллюстрируется авторадиографически. Меченые атомы по границам зерен проникают на бо́льшую глубину, чем в объеме, при этом, чем ниже температура, тем на авторадиограммах почернение больше локализуется у границ зерен. Диффузия по границам зерен в десятки и сотни тысяч раз больше, чем в их объеме. На рис. 59 изображена авторадиограмма соединения, полученного при пайке стали 30ХГСА припоем ПСр40КН с добавкой 0,1% радиоактивного кобальта. Как видно из рисунка, кобальт локализовался в контакте основной металл — зона сплавления, где сосредоточены границы разнородных зерен.

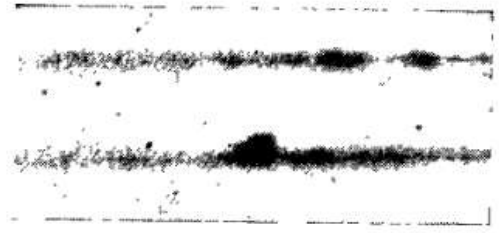


Рис. 59. Авторадиограмма шва, полученного при пайке стали 30ХГСА припоем ПСр40КН с добавкой радиоактивного кобальта (по Шлыкову О. П.)

Роль объемной диффузии увеличивается с повышением температуры. При высоких температурах коэффициент диффузии в объеме зерен практически мало отличается от коэффициента диффузии по границам зерен.

Диффузия, как теплопроводность и электропроводность, является одной из разновидностей процессов переноса. Если теплопроводность и электропроводность связаны соответственно с переносом теплоты и электричества, то диффузия связана с переносом массы. Этот пе-

ренос приобретает направленность, если в рассматриваемом теле есть различия в концентрации, температуре, напряженном состоянии и т. д.

Диффузия имеет очень большое значение в физико-химических процессах. Путем диффузионного перемещения атомов системы приходят в термодинамическое равновесие. С диффузией связано выравнивание концентрации вещества в однофазных твердых растворах и образование неравномерных концентраций при их распаде, возникновение упорядоченности или неупорядоченности в расположении атомов в фазах, обнаруживающих дальний порядок, рост зародышей при фазовых переходах [3]. Процессы рекристаллизации, отдыха, возврата, получения поверхностных слоев с особыми свойствами, спекания, пайки и другие также связаны с диффузией.

Механизм диффузии. Согласно существующим взглядам атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, совершают колебания вокруг положения равновесия. Частота этих колебаний в твердых металлах составляет около 10^{13} *сек*$^{-1}$. При определенном повышении энергетического состояния отдельных атомов они могут покидать занимаемые места в кристаллической решетке, образуя свободные от атомов узлы решетки — вакансии («дырки») и внедренные в междоузлия атомы. В настоящее время приняты три основных механизма перемещения атомов в решетке кристалла при диффузии: по междоузлиям, вакансионный и путем обмена мест между соседними атомами. Предложены и более сложные механизмы перемещения атомов, как, например, механизм диффузии по кольцу, когда происходит непосредственный обмен местами двух, четырех и более атомов при их движении по замкнутому кольцу. Подобное перемещение является более усовершенствованным механизмом парного обмена атомов местами. Однако в общепринятых теориях диффузии в металлах и сплавах кольцевой механизм диффузии не учитывается [4].

Характеризуя основные механизмы перемещения атомов в решетках кристаллов, необходимо отметить, что механизм диффузии, связанный с обменом местами между соседними атомами, требует высокой энергии термического возбуждения, а поэтому маловероятен. Если бы он имел место, то не наблюдался бы эффект Киркендолла [5]. В опытах Смигельскаса и Киркендолла (рис. 60) исследовалась диффузия в контакте медь — латунь. Первоначальная граница между ними отмечалась молибденовой проволокой. Предполагая, что при диффузии путем обмена мест возможно взаимное движение атомов в любых направлениях, следовало ожидать перемещения атомов меди в сторону латуни, а атомов цинка в сторону меди. В результате такого перемещения состав должен выравниться, а метки остаться на прежних местах. Однако опыты не подтвердили этого, расстояние *l* между проволочками уменьшилось. Оказалось, что диффузия атомов цинка, имеющего более низкую температуру плавления, происходит быстрее, чем атомов меди. Аналогичный эффект наблюдается при диффузии в системах Cu—Ni, Cu—Au, Ag—Au, Ag—Pd, Ni—Co, Ni—Au, Fe—Ni, Sn—Cu, Al—Cu.

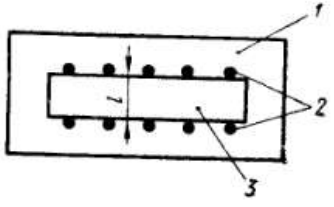


Рис. 60. Схема опыта Смигельскаса и Киркендолла:
1 — медь, *2* — молибденовые проволочки; *3* — α-латунь

Опыты Киркендолла свидетельствуют о том, что механизмы диффузии по междоузлиям и вакансионный более вероятны, чем механизм, связанный с обменом мест.

Механизм диффузии по междоузлиям свойствен сплавам внедрения, когда маленькие по размерам внедренные атомы легко могут перемещаться во всех направлениях между узлами решетки. При наличии градиента концентрации такая диффузия приводит к выравниванию состава вещества в объеме тела. Наряду с обычной диффузией по междоузлиям рассматривается еще так называемая щелевая диффузия, когда содержащиеся в небольших концентрациях атомы диффундирующего вещества находятся в термодинамическом равновесии с решеткой и диффузия их осуществляется перемещением в соседний узел. При этом атом, находящийся в узле решетки, выталкивается в междоузлие.

При диффузии в чистых металлах и сплавах замещения, в которых узлы решетки заняты атомами основного и диффундирующего металлов, определяющим является вакансионный механизм, так как процесс перемещения атома из узла в междоузлия решетки вызывает большие

искажения последней и энергетически невыгоден. Вакансионный механизм диффузии при наличии градиента концентрации также приводит к выравниванию состава вещества.

Наряду с этим известно, что диффузия может протекать и в обратном градиенту концентрации направлении, т. е. из мест с меньшей концентрацией в места с более высокой концентрацией диффундирующего вещества. Такая диффузия происходит, например, при образовании зародыша новой фазы, отличной от исходной. В этом случае градиент концентрации уже не может являться движущей силой. Аналогичное положение наблюдается при образовании интерметаллического соединения в однородном жидком или твердом растворе, когда под влиянием теплового движения в соответствии с условиями фазового равновесия диффузия вызывает неоднородность в сплаве. Диффузия, увеличивающая концентрацию какого-либо компонента в отдельных местах кристаллической решетки, называется восходящей. Она протекает в результате действия атомных сил связи и способствует восстановлению искажений в кристаллической решетке [5].

Теории диффузии. Современные теории подходят к изучению разновидностей диффузии, с одной стороны, феноменологически, не принимая во внимание атомную структуру тел, и, с другой, — рассматривая конкретную атомную модель (микроскопические теории). Феноменологическая теория, предполагающая, что диффузия протекает в результате наличия градиента концентрации, была разработана Фиком, взявшим за основу уравнения теплопроводности, выведенные Фурье. Уравнения Фика являются простейшими в теоретическом описании процессов диффузии при постоянной температуре. Они не учитывают механизм перемещения атомов диффундирующего элемента. Фик исходил из гипотезы, что в изотропной среде количество диффундирующего вещества m, проходящее в единицу времени единичную площадь поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации, измеряемому по нормали к этому сечению (первое уравнение Фика) [3]:

$$m = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (V.1)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии; C — концентрация диффундирующего вещества; x — координата.

Так как концентрация диффундирующего вещества характеризуется количеством его в единице объема, то D имеет размерность *см²/сек*. Коэффициент диффузии определяет скорость, с которой система может выравнить свою концентрацию, и равен плотности потока, выравнивающего концентрацию в системе при единичном градиенте концентрации. Коэффициент диффузии определяет кинетику процесса диффузии, его значения находят экспериментальным путем.

При нестационарном потоке скорость накопления диффундирующего вещества в данном элементарном объеме определяется разностью между приходящим и выходящим потоком за единицу времени. Если взять две единичные плоскости на расстоянии dx, то поток через первую плоскость согласно первому уравнению Фика

$$m = -D\frac{\partial C}{\partial x}, \qquad (V.2)$$

через вторую плоскость

$$m + \frac{\partial m}{\partial x} = -D\frac{\partial C}{\partial x} + \left[-\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)\right]. \qquad (V.3)$$

Принимая во внимание, что $m = -D\frac{\partial C}{\partial x}$, получим

$$\frac{\partial m}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right). \qquad (V.4)$$

Поскольку $\frac{\partial m}{\partial x}$ равно скорости изменения концентрации диффундирующего вещества с обратным знаком, т. е. $-\frac{\partial C}{\partial t}$, то

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right). \qquad (V.5)$$

Приняв коэффициент диффузии D постоянным, получим второе уравнение Фика в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \qquad (V.6)$$

В изотропной среде при наличии диффузии, протекающей в объеме вещества в трех измерениях, получим

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right). \qquad (V.7)$$

Если среда анизотропна, то коэффициенты диффузии в различных направлениях не будут одинаковы и второе уравнение Фика примет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D_x\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+D_y\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+D_z\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \qquad (V.8)$$

где D_x, D_y, D_z — коэффициенты диффузии соответственно по оси x, y, z.

Первое уравнение Фика относится к стационарному потоку. Оно справедливо, когда градиент концентрации $\frac{\partial C}{\partial x}$ достаточно мал и изменение его происходит только вдоль потока. Второе уравнение описывает нестационарный поток, когда концентрация диффундирующего вещества в ограниченной области меняется по времени.

Для практических целей оказалось более удобной выведенная из второго уравнения Фика зависимость, действительная для растворов, далеких от предела насыщения:

$$C_x=C_0\left[1-\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], \qquad (V.9)$$

где C_x — концентрация диффундирующего элемента на глубине x от поверхности; C_0 — концентрация элемента на поверхности.

Выражение $\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ представляет собой интеграл функции ошибок Гаусса и определяется по таблицам, если известны значения величин, заключенных в скобки. На основе уравнения (V.9) можно вычислить коэффициент диффузии, когда C_x и C_0 определены экспериментально.

Коэффициент диффузии зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнением

$$D=D_0\exp\left(-\frac{Q}{R_0T}\right), \qquad (V.10)$$

где D_0 — коэффициент, предэкспоненциальный член, определяемый типом кристаллической решетки; R_0 — универсальная газовая постоянная, равная 8,3143 *кдж/кмоль·град* (1,987 *ккал/кмоль·град*); T — абсолютная температура, °К; Q — энергия активации диффузии, являющаяся основной величиной, определяющей изменение коэффициента диффузии.

Как видно из зависимости (V.10), чем меньше силы взаимодействия между атомами диффундирующих элементов, тем меньше теплота диффузии и выше коэффициент диффузии, а следовательно, больше скорость диффузии.

Уравнения Фика выведены, исходя из предположения, что среда гомогенна, поэтому при применении их для описания диффузии по границам зерен следует рассматривать только область самой границы. Эти уравнения неприменимы также в случаях, когда процесс диффузии вызывает образование в решетке дефектных мест. В таких условиях в рассмотренные уравнения необходимо ввести члены, учитывающие возможность возникновения и поглощения точечных дефектов.

Теории диффузии, рассматривающие атомную структуру тел (микроскопические теории), построены на допущении, что неравновесный процесс мало отличается от конечного равновесного состояния или рассматривается как совокупность квазиравновесных состояний. Микроскопическая теория, базирующаяся на вакансионном механизме и механизме диффузии по междоузлиям, впервые была разработана Я. И. Френкелем. В общем случае, исходя из теплового движения атомов в твердом теле, она учитывает следующие виды движения [6]:

1) регулярные (в узлах решетки) и иррегулярные (в межузельном пространстве) колебания атомов около положения своего равновесия;

2) диссоциацию связанных атомов, т. е. переход их из регулярного положения в иррегулярное;

3) перемещение диссоциированных атомов между узлами решетки;

4) ассоциацию диссоциированных атомов, т. е. переход их из иррегулярного в регулярное положение;

5) перемещение вакансий в решетке.

Пользуясь равновесными характеристиками среды, в простейшем случае на основе микроскопической теории

можно легко проанализировать основной механизм диффузии — перескок атома в «дырку». Пусть потенциальная энергия v перемещающегося к вакансии атома, при условии, что все остальные атомы остаются неподвижными на своих местах, изменяется с расстоянием r по кривой, изображенной на рис. 61, где l_1 и l_2 расстояния между точками с одинаковой потенциальной энергией соответственно узла и межузельного пространства. Из рисунка следует, что перескок возможен, если атом располагает необходимой энергией колебания $\Delta v = v_2 - v_1$ для преодоления потенциального барьера между соседними узлами решетки и если по соседству с атомом имеется «дырка». Потенциальный барьер Δv определяет ту минимальную кинетическую энергию, которую должен получить от соседей рассматриваемый атом, чтобы иметь возможность перескочить в вакантное место. При перескоке атом не сразу теряет имеющуюся у него избыточную энергию колебания, поэтому, прежде чем будет достигнуто равновесное состояние, атом может многократно меняться местами с «дыркой». В простейшем случае данный механизм наблюдается при самодиффузии в чистом металле, в который введены меченые атомы с заданным первоначальным их распределением, или при химической диффузии, когда содержание второго элемента незначительно и общая система определяется характеристиками чистого металла.

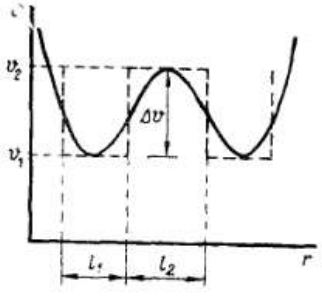


Рис. 61. Потенциальный барьер между узлами решетки при замещении вакансии соседним атомом

В двойных и многокомпонентных системах процесс диффузии может привести к образованию новых фаз. В этом случае диффузия между фазами имеет другой характер по сравнению с диффузией в одной фазе. В соответствии с этим диффузию в одной фазе называют внутренней диффузией, а процесс диффузии из одной фазы в другую — внешней.

Микроскопические теории диффузии в металлах и сплавах направлены в основном на уточнение модельных

представлений и на модификацию, в связи с этим, математического описания процесса.

Факторы, определяющие скорость диффузии. Диффузия в металлах и сплавах зависит от очень многих факторов. На скорость диффузии большое влияние оказывает состояние металла. В отожженном состоянии диффузия в металле протекает значительно медленнее. Наклеп, наоборот, усиливает диффузию, что связано с искажением кристаллической решетки и деформациями в кристаллах. Вблизи появляющихся искажений концентрация вакансий и межузельных атомов отличается от равновесной в объеме кристалла (вдали от дефектов). Поэтому в телах с деформированной кристаллической решеткой образуется некоторый избыток концентрации вакансий.

Наряду с этим увеличение числа дислокаций и протяженности границ зерен в наклепанном металле также способствует увеличению скорости диффузии, особенно при пониженных температурах пайки, так как коэффициент диффузии по границам зерен и вдоль дислокации выше, чем в объеме зерна.

Интенсивность процесса диффузии зависит от величины зерна. Чем меньше зерно, тем быстрее протекает диффузия. Это объясняется тем, что при наличии мелкозернистой структуры кристаллическая решетка более искажена, что усиливает процесс диффузии по границам зерен. В некоторых случаях эффект границ зерен не сказывается на усилении диффузии, что связывают с обогащением границ примесями, которые тормозят протекание диффузии.

Скорость процесса диффузии может меняться в зависимости от направления ее в кристалле. В металлах с кубической плотно упакованной решеткой с высокой симметрией, таких, как железо, никель, медь, алюминий, заметной анизотропии диффузии не проявляется. В этих металлах диффузия в основном имеет вакансионный механизм. В случае же диффузии в металлах, имеющих структуру с низкой симметрией, — ромбоэдрическую и гексагональную (висмут, кадмий), наблюдается резкая зависимость скорости диффузии от направления ее в кристалле. Например, коэффициент самодиффузии при 270° С в монокристалле висмута в направлении ромбоэдрической оси в миллион раз меньше, чем в перпендику-

лярном к ней направлении [7] По сравнению с ромбоэдрическими кристаллами гексагональные имеют более высокую симметрию, поэтому анизотропия диффузии в них сказывается значительно меньше

Диффузия при образовании соединения в процессе пайки протекает в твердой, жидкой и газообразной фазах

§ 18. ДИФФУЗИЯ В ПРОЦЕССЕ ПАЙКИ

Диффузия при пайке играет большую роль в процессе формирования паяного соединения. Смачивание, капиллярное течение, образование переходного слоя на границе фаз, выравнивание состава шва связаны с диффузией. Для образования спая между основным металлом и припоем в отдельных случаях достаточно смачивания основного металла расплавом припоя. Однако высокие скорости взаимодействия на границе между твердой и жидкой фазами, а также сравнительная длительность взаимодействия, обусловленная технологией пайки, не позволяют в обычных условиях завершить процесс на стадии смачивания. Поэтому диффузионный массоперенос на границе фаз за время выдержки при пайке получает значительное развитие. Лишь в особых условиях, как, например, при напылении жидких металлов на подложку или при низкотемпературной пайке без подогрева основного металла, удается получить спаи, в которых массоперенос через границу фаз микрорентгеноспектральным методом не обнаруживается. Во всех других случаях имеет место взаимная диффузия между основным металлом и припоем. Наиболее активно диффузионные процессы протекают при образовании контактно-реакционного спая.

Процесс диффузии компонентов расплавленного припоя в основной металл часто протекает одновременно с процессом растворения припоем поверхности основного металла, причем особенно интенсивно по границам зерен В этом случае, чтобы отразить совместное действие обоих процессов, проникание компонентов припоя в основной металл называют **миграцией**. Таким образом, термин «миграция» включает в себя и диффузию, и проникание расплава припоя по границам зерен основного металла Глубина проникания припоя зависит от природы взаимодействующих металлов, температуры, скорости нагрева, напряжений в основном металле и т. д. На рис. 62 показаны микроструктуры швов при пайке никеля и меди церием и армко-железа золотом, из которых можно видеть, что проникание припоя по границам зерен основного металла имеет различный характер. Если при пайке никеля расплавленный припой как бы «вымывает» границу зерен, то при пайке меди церием миграция припоя носит характер внедрения не только по границам зерен, но и непосредственно в зерна, что особенно четко проявляется в случае пайки железа золотом. Благодаря проникению расплавленного припоя по границам зерен основного металла площадь контакта основной металл — припой увеличивается, что приводит к интенсификации процесса диффузии. Повышенная проницаемость границ зерен обусловлена как повышенной диффузионной подвижностью самой границы зерна, так и возникновением вокруг границ области с повышенной диффузионной проницаемостью, что приводит к образованию своеобразных диффузионных клиньев.

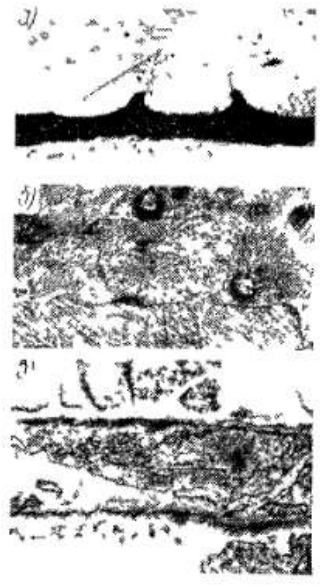


Рис 62 Микроструктура шва при пайке в водороде никеля (*а*) и меди (*б*) церием и армко-железа золотом (*в*)

Характер миграции припоя *а* — температура пайки 1220° С, выдержка 60 *сек* ×400 *б* — температура пайки 1020° С выдержка 10 *сек*, ×650 *в* — температура пайки 1100° С выдержка 60 *сек*, ×300

Скорость диффузии компонентов расплавленного припоя в основной металл в отдельных случаях сильно зависит от ориентировки зерен основного металла. На рис. 63 представлена микроструктура шва при пайке никеля германием, из которой можно видеть, что диффузионный процесс вызвал своеобразное декорирование зерен основного металла по границе с зоной сплавления

Стадии диффузии. При образовании паяного соединения диффузионные процессы условно можно разграничить на четыре стадии:

1) диффузия в твердой фазе, предшествующая образованию в шве жидкости (до момента расплавления припоя или образования жидкой фазы при контактном плавлении);

2) диффузия в расплаве припоя с момента его плавления до насыщения основным металлом и образования

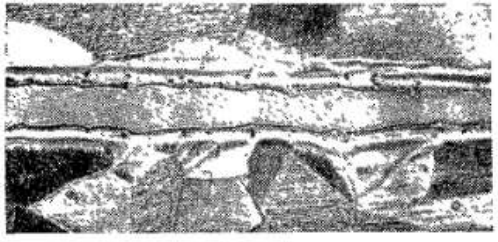


Рис. 63. Микроструктура шва при пайке никеля германием в среде водорода.
Температура пайки 1000° С, выдержка 60 *сек*, ×400

равновесной концентрации жидкости, соответствующей пересечению изотермы температуры пайки с линией ликвидуса диаграммы состояния взаимодействующих металлов;

3) диффузионные процессы в шве с момента установления равновесного состава жидкости в шве;

4) диффузия в твердой фазе в процессе термообработки паяного соединения или охлаждения после пайки.

Первая стадия характерна взаимным прониканием атомов основного метала и припоя при нагреве до температуры пайки. Она зависит от интенсивности процесса флюсования, наличия контакта основного металла и твердого припоя, температуры и времени нагрева. Диффузия в твердой фазе активно протекает при образовании контактно-реакционного спая, а также растворно-диффузионного, когда припой применяется в виде гальванического покрытия, слоя плакирования или напыления.

С момента возникновения жидкой фазы в шве ведущим процессом является растворение основного металла

в расплаве припоя и диффузия его в жидкости, в результате чего состав жидкой фазы меняется и приближается к равновесному в соответствии с диаграммой состояния.

После образования в шве жидкого раствора в соответствии с диаграммой состояния повышается роль диффузии из жидкости в твердую фазу, в результате чего состав твердой фазы (основного металла) на границе основной металл — зона сплавления также приближается к равновесному. Образовавшийся первоначально на границе основной металл — зона сплавления твердый раствор обедняется припоем вследствие диффузии в объем основного металла, и концентрация его на границе спая становится меньше равновесной. Стремление системы основной металл — зона сплавления к равновесию при данной температуре приводит к дальнейшей диффузии атомов припоя из жидкости, а поскольку жидкость при этом пересыщается основным металлом, то на поверхности основного металла происходит выделение твердого раствора, что приводит к перемещению межфазной границы и к заращиванию соединительного зазора. Состав твердого раствора, выделяющегося при изотермической кристаллизации, в шве зависит от температуры пайки. Чем она выше, тем твердый раствор более обогащен основным металлом и, следовательно, имеет более высокие механические свойства и температуру плавления. Исходя из этих соображений, процесс изотермической кристаллизации (до полного отвердевания зоны сплавления при температуре пайки) целесообразно вести при условиях, которые обеспечивали бы выделение на подложку твердого раствора, наиболее обогащенного основным металлом.

Диффузионные процессы в твердом состоянии имеют особое значение при диффузионной пайке, когда необходимо повысить прочность соединения. При этом происходит в той или иной степени диффузионное выравнивание состава шва.

Диффузия в многокомпонентных системах. В тех случаях, когда основной металл и припой являются сплавами сложного состава, диффузия отдельных компонентов основного металла и припоя носит избирательный характер. Так, при пайке стали Ст. 3 припоем на основе железа, выплавленным из чистых от углерода компонентов, образование диффузионной зоны происходит вслед-

ствие диффузии углерода из стали к границе основной металл — зона сплавления. При этом основной металл в зоне, примыкающей к диффузионной, обедняется углеродом.

Диффузионная зона при пайке сталей медью характерна проникании по границам зерен железа жидкой меди, которая усиливает диффузию и в объеме зерен. Глубина проникания припоя в основной металл зависит от времени выдержки при температуре пайки. На рис. 64 изображены кривые распределения меди в диффузионной зоне при пайке железа при температуре 1100° С с выдержкой 1 и 60 *мин*. Максимальная концентрация ме-

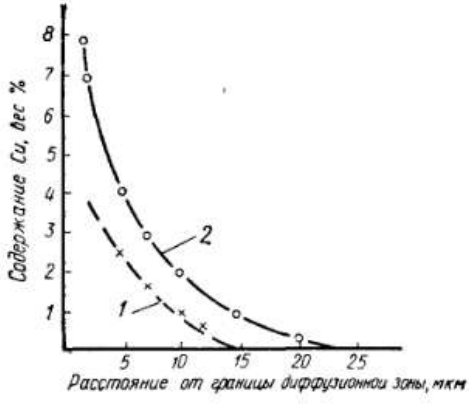


Рис. 64. Распределение меди в диффузионной зоне шва при пайке железа медью:

1 — выдержка при температуре пайки 1 *мин*; *2* — выдержка 60 *мин*

ди в диффузионном слое в этом случае, определенная методом микрорентгеноспектрального анализа, составила 8%, что близко к равновесному состоянию при данной температуре. Как видно из рисунка, с увеличением времени выдержки не только диффузия меди распространяется на большую глубину, но соответственно и максимальное содержание диффундирующего элемента в диффузионном слое увеличивается [8].

При пайке медью малоуглеродистых сталей смачивание их расплавом меди вызывает диффузию углерода в слои стали, насыщенные медью. Скорость диффузии углерода в железе очень велика, она на несколько порядков выше, чем меди. Вследствие этого концентрация углерода в слоях стали, обогащенных медью, происходит с большой интенсивностью [9].

С повышением содержания углерода в сталях, т. е. при переходе от малоуглеродистых к высокоуглеродистым сталям, проникание меди по границам зерен аустенита уменьшается. Ширина диффузионной зоны с повышением содержания углерода вначале несколько возрастает, затем снижается. Влияние содержания углерода в

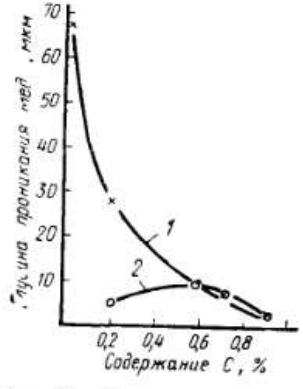


Рис. 65. Влияние содержания углерода в стали на глубину проникания меди по границам зерен основного металла (*1*) и ширину диффузионной зоны (*2*).

Температура пайки 1165° С, выдержка 5 *мин*

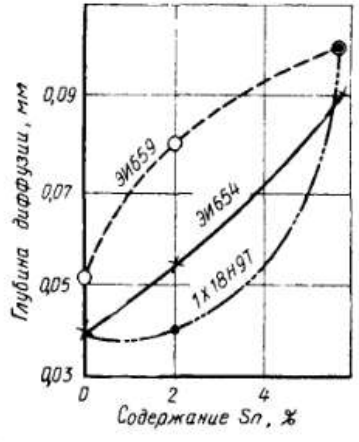


Рис. 66. Зависимость глубины диффузии в стали припоев системы медь — цинк — никель от содержания в них олова

стали при пайке в вакууме $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ *н/м*^{2} (10^{-4} *мм рт. ст*) на глубину проникания меди по границам зерен основного металла и ширину диффузионной зоны показано на рис. 65 [10].

Таким образом, при пайке железа и углеродистых сталей медью определяющим механизмом миграции припоя в основной металл является проникание его по границам зерен. Диффузия углерода в сталях к участкам, обогащенным медью, препятствует этому.

При пайке легированных сталей медью механизм миграции ее в основной металл более сложный, так как

отдельные компоненты могут как ускорять, так и замедлять процесс диффузии меди. Кроме того, легирующие элементы по-разному влияют и на процесс диффузии углерода. Например, кремний, алюминий, фосфор оттесняют углерод, а марганец, хром притягивают его. Поэтому в зависимости от содержания в сталях легирующих компонентов резко может меняться скорость диффузии углерода, а следовательно, и интенсивность проникания меди по границам зерен аустенита. При введении и в медь легирующих компонентов они будут также влиять на диффузию ее в основной металл. На рис. 66 изображены кривые, характеризующие глубину диффузии в легированные стали медного припоя, являющегося твердым раствором цинка и никеля в меди, в зависимости от содержания в нем олова. Как видно из рисунка, с изменением содержания в припое только олова глубина диффузии в основной металл меняется [18].

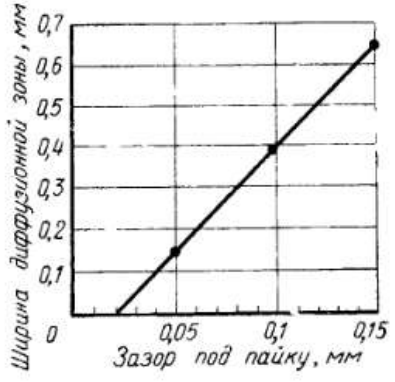


Рис. 67. Зависимость ширины диффузионной зоны от величины зазора при пайке стали Ст. 3 в водороде припоем ВЗМИ-49.
Температура пайки 1120° С, выдержка 1,5 *мин*

На глубину диффузии компонентов припоя в основной металл в отдельных случаях решающее влияние оказывает такой технологический фактор, как величина соединительного зазора, определяющая количество жидкой фазы в шве. На рис. 67 показана зависимость ширины диффузионной зоны от величины соединительного зазора при пайке стали Ст. 3 припоем ВЗМИ-49. Из рисунка видно, что с увеличением зазора до 0,15 *мм* ширина диффузионной зоны возрастает по линейному закону. В данном случае увеличение зазора сильно влияет на прочность паяного соединения. Так, при величине зазора до 0,05—0,06 *мм* (ширина диффузионного слоя до 0,2 *мм*) разрушение при испытаниях нахлесточных образцов на

разрыв происходит по основному металлу. Дальнейшее увеличение зазора при прочих равных условиях приводит к разрушению по шву.

Таким образом, на характер диффузионных процессов при пайке можно влиять изменением состава и количества припоя в шве и в результате менять свойства паяного соединения в нужном направлении. На рис. 68 по данным автора и А. Я. Куфайкина показана зависимость предела прочности и относительного удлинения

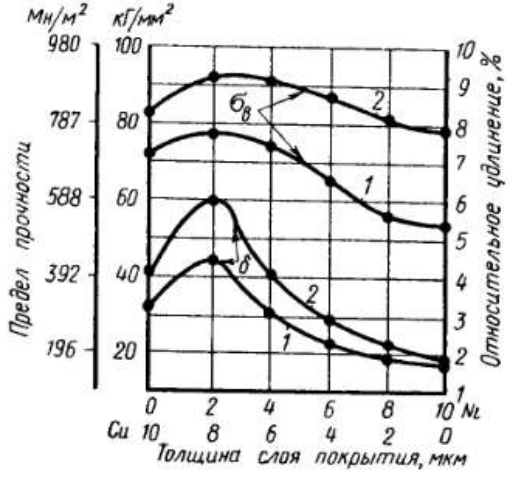


Рис. 68 Предел прочности и относительное удлинение листовых образцов сплава ОТ4, покрытых гальванически медью и никелем, после нагрева в среде аргона при 1000° С
1 — выдержка 30 *мин*, *2* — 120 *мин*

титанового сплава ОТ4 от соотношения слоев гальванически нанесенных меди и никеля, применявшихся в качестве припоя (суммарная толщина покрытия во всех случаях 10 *мкм*). Как видно из рисунка, наибольшие предел прочности и относительное удлинение достигаются при определенном соотношении компонентов в шве.

Путем повышения температуры и, следовательно, интенсификации диффузионных процессов также можно изменять свойства паяных соединений. На рис. 69 по данным автора и Ю. Ф. Шеина показана зависимость прочности паяных соединений меди на срез от темпера-

туры пайки в вакууме 1,33 *н/м²* ($1 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*) припоем ПСр 2,5 и экспериментальным припоем ПСр 7,5. Как видно из кривых, с повышением температуры пайки прочность соединения значительно повышается. Процесс высокотемпературной пайки низкотемпературными припоями позволяет не только повысить прочность соединений, но и придать им специальные свойства, например, хладостойкость в условиях глубокого холода.

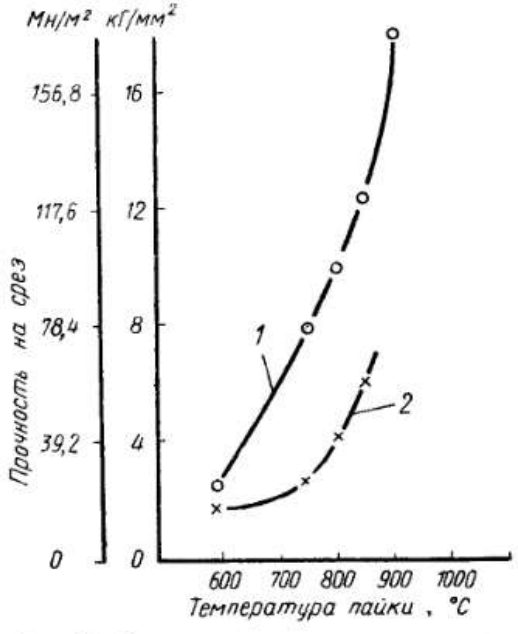


Рис. 69. Зависимость прочности на срез паяных соединений меди припоями на свинцовой основе от температуры пайки:
1 — припой ПСр 7,5; 2 — припой ПСр 2,5

Реакционная диффузия. В результате процессов, протекающих на границе основной металл — расплав припоя, может образоваться один или несколько слоев интерметаллических соединений. Образование их возможно:

1) путем непосредственного химического взаимодействия основного металла с расплавленным припоем;

2) при кристаллизации интерметаллида на поверхность основного металла из жидкой фазы;

3) в процессе охлаждения соединения после пайки или при последующей термообработке.

Интерметаллиды в процессе пайки могут образоваться в объеме зоны сплавления в виде отдельных разрозненных включений. В этом случае они оказывают значительно меньшее влияние на свойства соединений.

В случае реакционной диффузии концентрация в диффузионной зоне изменяется равномерно только в пределах одной фазы. На границе фаз концентрация меняется скачком. При образовании нескольких интерметаллических слоев последовательность их образования соответствует диаграмме состояния взаимодействующих металлов.

Если в процессе диффузии между основным металлом и припоем образуется одно или несколько интерметаллических соединений в виде слоев, то каждый из слоев растет с различной скоростью. Закон роста диффузионных слоев может быть выражен математически. В том случае, когда в пределах отдельного слоя происходит линейное падение концентрации и разность концентраций на границах слоя ΔC при данной температуре постоянна, выражение первого уравнения диффузии примет вид

$$dm = -DS\frac{\Delta C}{x}dt, \qquad (V.11)$$

где S — площадь элемента, в перпендикулярном направлении к которому происходит диффузия; $\frac{\Delta C}{x}$ — падение концентрации вдоль слоя толщиной x; dt — время диффузии.

С другой стороны, если считать концентрацию на границе слоя постоянной, то можно принять приращение толщины слоя интерметаллического соединения пропорциональным количеству продиффундировавшего вещества, т. е.

$$dm = aSdx, \qquad (V.12)$$

где a — коэффициент пропорциональности, по размерности отвечающий концентрации вещества; dx — приращение толщины слоя.

Приравнивая правые части этих равенств, получим

$$D\frac{\Delta C}{x}dt = a dx,$$

или

$$D\frac{\Delta C}{a}t = \frac{x^2}{2}. \qquad (V.13)$$

Поскольку величины D, ΔC и a при данной температуре постоянны, обозначим

$$D\frac{\Delta C}{a} = p = \text{const},$$

тогда

$$x^2 = 2pt. \qquad (V.14)$$

Следовательно, при реакционной диффузии толщина слоя интерметаллического соединения в зависимости от времени пайки увеличивается по параболическому закону. Параметр параболы p характеризует скорость роста и является величиной, пропорциональной коэффициенту диффузии, с которым он совпадает и по размерности.

Состав и толщина слоя интерметаллида зависят от природы взаимодействующих металлов, температуры пайки, времени выдержки и скорости охлаждения после пайки. В системах Fe — Sn, Cu — Cd слой интерметаллида обнаруживается только под микроскопом. В системах Fe — Al, Ag — Zn он виден невооруженным глазом. По составу интерметаллид всегда отвечает соединению, наиболее богатому легкоплавким компонентам [11].

Возникновение по границе основной металл — припой двух и более слоев интерметаллидов связано с взаимодействием первично образовавшегося слоя с основным металлом, припоем или с их сплавом. Несколько слоев интерметаллидов по границе основной металл — зона сплавления может быть в том случае, если основной металл и припой дают два или более интерметаллических соединения. На количество слоев интерметаллидов большое влияние оказывает скорость охлаждения соединения после пайки. При быстром охлаждении число слоев часто ограничивается одним. Если основной металл и припой дают несколько интерметаллидов, то последовательность

их возникновения зависит от условий равновесия между образующимися фазами и расплавом припоя. Первой появляется фаза, более богатая легкоплавким компонентом припоя и находящаяся при данной температуре в равновесии с ним. Возникновение остальных фаз происходит в результате взаимодействия первичной фазы с основным металлом. Если на границе основной металл — припой протекает непосредственная химическая реакция, то фаза, возникающая первой, не является наиболее легкоплавкой в данной системе, т. е. не находится в равновесии с расплавленным припоем, и природа ее уже не определяется условиями равновесия. Основную роль в этом случае начинают играть другие факторы и, в частности, теплота образования соединения.

Интерметаллиды обладают высокой хрупкостью, поэтому наличие в паяных соединениях интерметаллидных прослоек ведет к снижению прочности паяных изделий. Для предупреждения появления в паяных швах интерметаллидных прослоек на основной металл наносят барьерные покрытия, выбирают соответствующий режим пайки, изменяют скорости нагрева перед пайкой и охлаждения после пайки [12].

Диффузионная пайка. Диффузионные процессы при пайке используют для повышения прочности соединений. Метод диффузионной пайки, когда режим и условия процесса обеспечивают развитие диффузии между основным металлом и припоем, имеет значительное распространение. Время τ диффузионной пайки обычно исчисляют с момента возникновения равновесной концентрации в зоне сплавления до исчезновения жидкой фазы в шве при температуре пайки, т. е. время изотермической кристаллизации в шве. Последующая выдержка с целью повышения свойств соединения является фактически его термообработкой, так как процесс идет в твердой фазе при отсутствии характерной для пайки жидкой прослойки в соединительном зазоре. Для двухкомпонентной системы основной металл — припой (взаимодействие двух металлов), не образующих между собой химических соединений при температуре пайки [13]:

$$\tau = \frac{h^2}{4\beta^2 D}, \qquad (V.15)$$

где h — зазор после насыщения припоя основным метал-

лом, *см*; β — безразмерный коэффициент, зависящий от концентрации припоя в жидкой фазе и его растворимости в основном металле; D — коэффициент диффузии, *см²/сек*.

Формула (V.15) получена в предположении, что фронт диффузии и фазового превращения плоский, коэффициенты диффузии в твердой фазе постоянны и удельные объемы жидкой и образующейся из нее твердой фазы одинаковы. Номограмма для определения безраз-

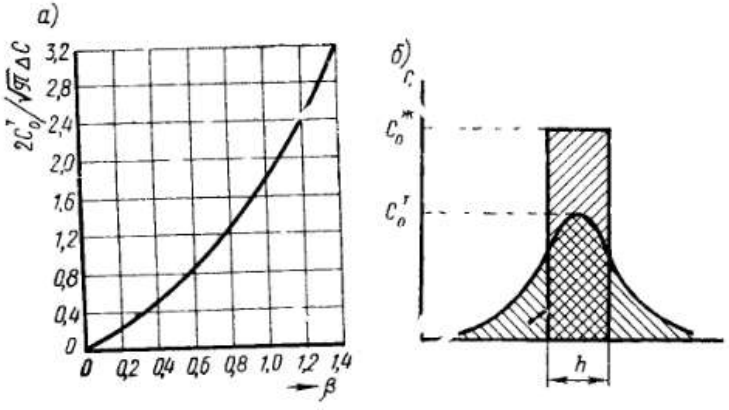


Рис. 70. Номограмма для определения константы β (*а*) и концентрация припоя в зоне сплавления в момент достижения равновесного состава жидкой фазы и после кристаллизации металла шва (*б*)

мерного коэффициента β показана на рис. 70, *а*, где по оси ординат отложено отношение предельной растворимости припоя в основном металле при температуре пайки ($C_0^т$) к величине интервала между линиями ликвидуса и солидуса диаграммы состояния основной металл — припой при той же температуре (ΔC). Схематично распределение концентрации припоя в шве с момента установления в нем равновесного состава жидкой фазы $C_0^ж$ в соответствии с диаграммой состояния взаимодействующих металлов до момента исчезновения жидкой фазы $C_0^т$ показано на рис. 70, б. Последующая выдержка при температуре пайки приведет к дальнейшему снижению содержания припоя в шве.

Длительность диффузионной пайки зависит от свойств основного металла и припоя, количества жидкой фазы в шве, температуры пайки, условий нанесения припоя. На рис. 71 по данным автора и И. Ю. Марковой показана зависимость продолжительности диффузионной пайки магния от толщины слоя припоя при нанесении припоя в виде серебряной фольги и покрытия методом ионного напыления. Как видно из рисунка, диффузионный процесс резко интенсифицируется при нанесении припоя методом ионного напыления. Эксперименты показали, что при нанесении припоя в виде фольги, гальваническом покрытии, способе плазменного или ионного напыления активность диффузионных процессов различна. Это связано главным образом с различным искажением в кристаллических решетках поверхностных слоев основного металла и припоя, вносимым в процессе обработки, предшествующей пайке. Время диффузионной пайки может быть также резко сокращено при применении термоциклирования, т. е. периодического чередования нагрева до температуры пайки с кратковременной выдержкой и охлаждения до температуры на 100—200° С ниже температуры пайки.

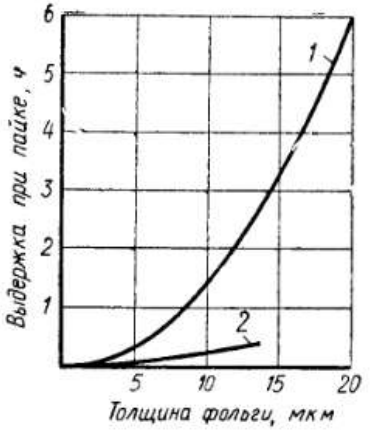


Рис. 71. Зависимость времени выдержки от толщины слоя припоя при диффузионной контактно-реакционной пайке магния серебром: *1* — серебряная фольга; *2* — ионное покрытие

§ 19. РАСТВОРЕНИЕ ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА В РАСПЛАВЕ ПРИПОЯ

Растворами называют однородные системы, состоящие из двух или более компонентов. Содержание компонента в растворе может меняться, что является отли-

чием растворов от химических соединений постоянного состава, в которых элементы входят в строго определенных количественных соотношениях.

Факторы, определяющие растворимость. Растворимость тугоплавких металлов в легкоплавких зависит от многих факторов. Экспериментально установлено, что растворимость в жидких металлах зависит от строения атома растворяемого металла. На рис. 72 изображена

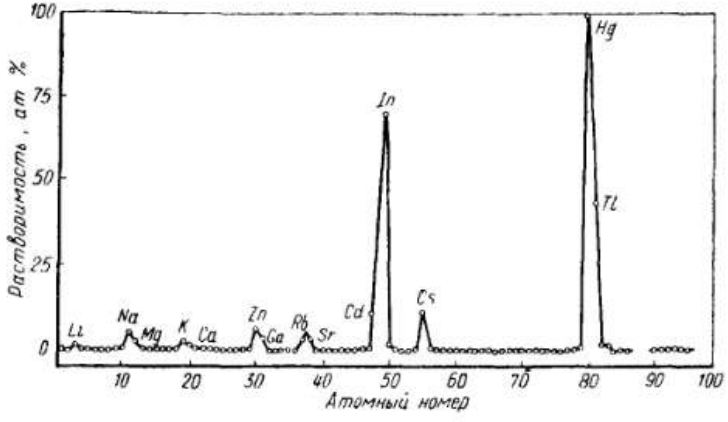


Рис. 72. Зависимость растворения металлов в ртути при 25° С от атомного номера

диаграмма, отражающая зависимость растворимости металлов в ртути от атомного номера элемента. Из диаграммы можно видеть, что растворимость является периодической функцией атомного номера. При этом для различных растворителей максимумы растворимости имеют место при одинаковых порядковых номерах элементов в таблице Д. И. Менделеева.

С повышением температуры растворимость усиливается. В тех случаях, когда основной металл является сплавом, компоненты его переходят в расплав с разной скоростью, что вызывает избирательное растворение твердого металла. Значительное влияние на растворимость оказывает состояние поверхности твердого металла и его структура. Наличие окисных пленок тормозит растворение. Однако окисные пленки не во всех случаях играют

роль поверхностного барьера. Тогда, когда они легко растворимы в расплаве или восстанавливаются, влияние их незначительно. Ориентировка зерен также влияет на скорость растворения. На рис. 73 показана микроструктура соединения при пайке никеля бериллием, из которой можно видеть, что растворимость отдельных зерен в зоне спая неодинакова. Различием в скоростях растворения в разных кристаллографических направлениях вызвано также наблюдаемое часто при пайке растворение основного металла по границам зерен. Атомы, находящиеся

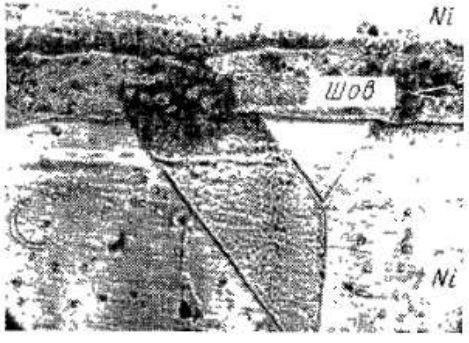


Рис. 73. Микроструктура соединения при пайке никеля бериллием в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.*

Температура пайки 1180° С, выдержка 5 *сек*; ×400

в этих зонах, имеют бо́льшую потенциальную энергию по сравнению с атомами, находящимися в объеме зерна, поэтому вероятность их перехода в расплав припоя увеличивается.

Кинетика растворения. При пайке процесс растворения основного металла в расплавленном припое может протекать:

1) когда расплав припоя не перемещается относительно твердого металла — статические условия взаимодействия (припой предварительно внесен в соединительный зазор);

2) когда припой после расплавления течет в соединительном зазоре — динамические условия взаимодействия.

Как в первом, так и во втором случае изменяются составы обеих фаз и на границе между ними образуется поверхность раздела. Различие состоит в том, что при динамических условиях растворения в соприкосновение с основным металлом, не смоченным припоем, вступает расплав припоя, который уже взаимодействовал с ним, поэтому в направлении от входной галтели к выходной интенсивность процесса заметно снижается.

Интенсивность растворения основного металла в расплаве припоя лимитируется или скоростью перехода атомов в пограничный слой или скоростью их диффузии в расплаве припоя. Если скорость перехода атомов основного металла меньше скорости диффузии их в жидкой фазе, т. е. лимитирует интенсивность растворения, то уравнение скорости растворения в случае взаимодействия чистых металлов имеет вид [14]:

$$\frac{dN}{dt}=W\rho S-\omega cS, \qquad (V.16)$$

где N — количество атомов, остающихся в расплаве припоя в единице объема (т. е. не выделяющихся вновь на поверхность твердого металла); t — время; W — вероятность перехода атомов основного металла в расплав припоя; ρ — поверхностная плотность основного металла или число атомов на поверхности единичной площади; S — площадь растворяемого участка основного металла; ω — скорость кристаллизации; c — концентрация основного металла в расплаве припоя.

К моменту насыщения расплава припоя основным металлом между ними установится динамическое равновесие, т. е.

$$W\rho-\omega c_\infty=0, \qquad (V.17)$$

где c_∞ — концентрация насыщения расплава припоя основным металлом.

Подставив в уравнение (V.16) $cv_ж=N$ и приняв во внимание предыдущее равенство, получим

$$\frac{dc}{dt}=W\rho\frac{S}{v_ж}\left(1-\frac{c}{c_\infty}\right), \qquad (V.18)$$

где $v_ж$ — объем расплавленного припоя.

Проинтегрировав это выражение по времени и приняв концентрацию основного металла в расплаве припоя в начальный момент растворения равной нулю, получим уравнение, описывающее кинетику растворения:

$$c=c_\infty\left(1-e^{-\frac{W\rho}{c_\infty}\cdot\frac{S}{v_ж}t}\right). \qquad (V.19)$$

Если растворение основного металла лимитируется диффузией в жидкой фазе, уравнение скорости растворения запишется:

$$\frac{dN}{dt}=D\frac{c_\infty-c}{\delta}S, \qquad (V.20)$$

где D — коэффициент диффузий атомов основного металла в жидком припое; δ — толщина пограничного слоя* в жидком металле, образующегося у поверхности основного металла.

Скорость изменения концентрации основного металла в припое по аналогии с предыдущим

$$\frac{dc}{dt}=\frac{Dc_\infty}{\delta}\frac{S}{v_ж}\left(1-\frac{c}{c_\infty}\right). \qquad (V.21)$$

Интегрируя по времени с учетом равенства концентрации основного металла в расплаве припоя в начальный момент растворения нулю, получаем кинетическое уравнение процесса растворения, лимитируемого диффузией в жидкой фазе:

$$c=c_\infty\left(1-e^{-\frac{D}{\delta}\cdot\frac{S}{v_ж}t}\right). \qquad (V.22)$$

В том случае, когда скорость растворения зависит и от скорости перехода атомов основного металла в расплав припоя и от скорости диффузии в жидкой фазе, кинетическое уравнение примет вид:

$$c=c_\infty\left(1-e^{-\alpha\frac{S}{v_ж}t}\right), \qquad (V.23)$$

* При анализе процессов растворения различают стадию образования «спокойного» слоя жидкости на границе с твердым металлом и стадию диффузии из пограничного слоя в область конвективных потоков.

где $\alpha = \frac{W\rho/c_\infty \cdot D/\delta}{W\rho/c_\infty + D/\delta}$ — сомножитель показателя экспоненты, называемый константой скорости растворения, для первого случая равный $W\rho/c_\infty$ и для второго D/δ.

Как видно из уравнений, во всех трех рассмотренных случаях [уравнения (V.19), (V.22), (V.23)] кинетика растворения характеризуется аналогичными зависимостями, а расплав зоны сплавления насыщается по экспоненциальному закону.

Из уравнения (V.23) следует, что кинетика растворения основного металла в расплавленном припое определяется соотношением физико-химических свойств взаимодействующих металлов, площадью контакта между ними и количеством жидкой фазы.

Согласно экспериментальным данным процесс растворения лимитируется в большинстве случаев диффузией растворенного основного металла в жидкой фазе. Это наблюдается, например, для систем медь — свинец, медь — висмут, никель — свинец, железо — ртуть и др. При растворении олова в оловянносвинцовых сплавах лимитирующим фактором является переход через межфазную границу.

Изменение состава зоны сплавления. Первоначальное насыщение расплава припоя основным металлом происходит непосредственно в момент заполнения капиллярного зазора. Так, при пайке железа медью обнаружено, что расплавленный припой насыщается железом еще до того, как он дойдет до середины капиллярного зазора. Такое интенсивное растворение основного металла в припое приводит к тому, что на входе капиллярный зазор приобретает клиновидную форму. Аналогичное положение происходит при пайке железа и малоуглеродистых сталей многокомпонентными припоями. На рис. 74 показана микроструктура шва при пайке стали Ст.3 припоем марки ВЗМИ-49. Из рисунка видно, что у входной галтели имеется клиновидность. С увеличением времени выдержки при пайке состав жидкой фазы приближается к равновесному и повышается степень равномерности распределения основного металла в зоне сплавления. Кристаллизация жидкости вновь приводит к выраженной неравномерности состава шва. На рис. 75 изображены кривые распределения основного металла по примыкающему к нему зерну зоны сплавления при пайке железа медью. Как видно из рисунка, при удалении от основного металла содержание железа в зоне сплавления падает. Максимальное содержание железа в зоне сплавления по границе с основным металлом при температуре пайки 1100° С составляет приблизительно 4%, а в центре зоны сплавления 2,5% при выдержке 1 *мин* и 3,1% при часовой выдержке. Среднее содержание железа в зоне сплавления составляет приблизительно 3%, что соответствует ликвидусу системы железо — медь при температуре 1100° С.

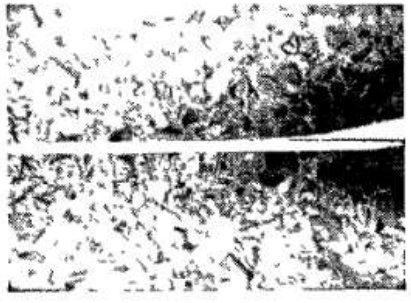


Рис. 74. Микроструктура соединения при пайке стали Ст. 3 в среде водорода припоем ВЗМИ-49.
Температура пайки 1120° С, выдержка 1,5 *мин*, ×70

При легировании железа углеродом, т. е. при переходе от железа к углеродистым сталям в случае пайки последних медью при температуре приблизительно на 30—50° С выше температуры плавления припоя, среднее содержание железа в зоне сплавления повышается до 4,7%.

Подобное интенсивное насыщение расплавленного припоя основным металлом в процессе его растворения имеет место и при пайке железа припоями сложного состава (табл. 35).

Из табл. 35 можно видеть, что почти во всех случаях железо интенсивно растворяется в расплавленном припое. Следует иметь в виду, что приведенные данные хи-

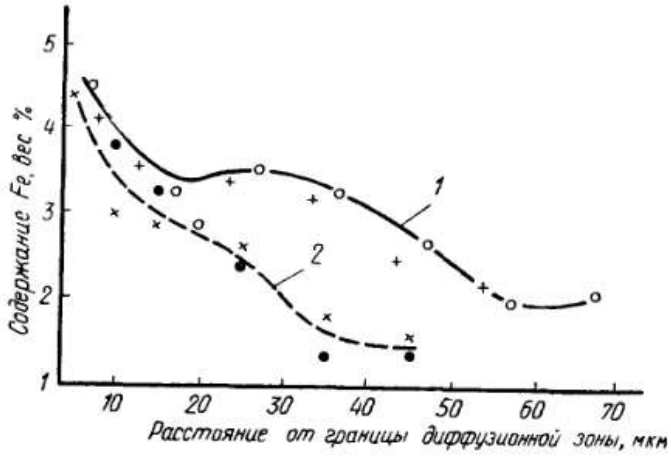


Рис. 75. Кривые распределения основного металла по зерну в зоне сплавления при пайке железа медью

Время выдержки при температуре пайки: *1* — 1 *мин*, *2* — 60 *мин*

Таблица 35

Содержание основного металла в зоне сплавления шва при пайке с индукционным нагревом малоуглеродистых сталей медью, серебряными и медноцинковыми припоями в среде, содержащей 90% водорода и 10% азота, с выдержкой 1—3 *мин* при температуре приблизительно на 30—50° С выше температуры плавления припоя (по данным Н. Бредза и Г. Шварцбарта)

Химический состав припоя, вес. %								Содержание железа, вес. %	
Ag	Cu	Ni	Mn	Zn	Cd	Sn	Прочие	в припое	в зоне сплавления шва
—	100	—	—	—	—	—	—	0,000	4,70
45	15	—	—	16	24	—	—	0,002	1,48
50	15,5	3	—	15,5	16	—	—	0,048	0,55
45	30	—	—	25	—	—	—	0,022	3,39
56	22	—	—	17	—	5	—	0,001	1,11
72	28	—	—	—	—	—	—	0,008	0,48
85	—	—	15		—	—	—	0,0030	3,28
—	57	—	—	41,5	—	1	0,5	0,040	2,00
—	52,5	—	—	46,5	—	—	1	0,070	2,34
—	51,5	—	—	43,5	—	4	0,5	0,050	3,42
—	48	10	—	41	—	—	1	0,011	4,03

мического анализа зоны сплавления шва являются осредненными и не учитывают выделения железа в результате понижения растворимости основного металла при охлаждении после пайки. Поскольку при охлаждении соединения дендриты железа осаждались на поверхность основного металла, выделяясь из пересыщенного жидкого раствора, и при химическом анализе не учитывались, то фактическое содержание железа в металле зоны сплавления при температуре пайки было выше. На количество выделяемого основного металла оказывают влияние его состав и состав зоны сплавления при температуре пайки. Так, при пайке стали, содержащей 1% углерода, медью при охлаждении шва выделяется большее количество дендритов железа, чем при пайке малоуглеродистых сталей. С другой стороны, при легировании железа никелем с увеличением содержания никеля в сплаве количество железа в зоне сплавления при пайке медью практически остается неизменным. При пайке же железа медью, легированной никелем с повышением содержания никеля в припое, по данным А. С. Екатовой и Ю. Ф. Сидохина количество железа в зоне сплавления снижается (табл. 36).

Таблица 36

Состав основного металла, вес. %		Состав припоя, вес. %		Режим пайки		Состав зоны сплавления, вес. %			
						по данным диаграммы состояния		по данным эксперимента	
Fe	Ni	Cu	Ni	температура, °С	выдержка, *мин*	Ni	Fe	Ni	Fe
96,0	4,0	100,0	—	1150	5	0,3	4,9	0,4	4,8
84,0	16,0	100,0	—	1150	5	1,3	4,7	1,4	4,6
72,0	28,0	100,0	—	—	—	2,0	4,5	2,3	4,4
100,0	—	93,8	6,2	1200	15	5,9	6,2	5,8	6,3
100,0	—	87,4	12,6	1200	15	12,0	5,4	11,8	5,9
100,0	—	78,1	21,0	1200	15	20,3	1,3	20,6	1,4

При легировании припоя компонентами, содержащимися в основном металле, во всех случаях скорость растворения основного металла в расплавленном припое будет снижаться, так как припой уже частично насыщен растворяющимся компонентом.

Способность расплавленных припоев интенсивно растворять основной металл является отрицательным свойством, так как ухудшает смачивание и капиллярное течение в зазоре, вызывает хрупкость в соединениях, по месту нанесения припоя появляется эрозия, часто наблюдаются подрезы основного металла. Однако это отрицательное свойство с успехом используют при пайке труднопаяемых металлов и сплавов. На их поверхность наносят хорошо растворяемые в припоях технологические покрытия, в качестве которых нашли применение медь, никель, серебро и др. Например, при пайке нержавеющих сталей и жаропрочных сплавов серебряными, никелевыми, медноникелемарганцовыми припоями в качестве технологического покрытия широкое распространение получили никель и медь. Назначение покрытия — улучшить процесс смачивания, поэтому в процессе пайки они должны полностью раствориться в расплавленном припое.

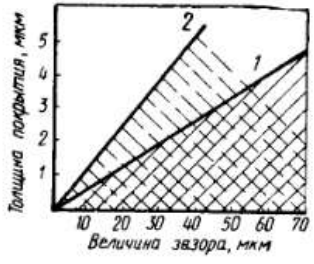


Рис. 76. Зависимость толщины растворимого никелевого покрытия от величины зазора при пайке сталей медью при температуре 1150° С (*1*) и 1200° С (*2*)

Для каждого припоя и покрытия при принятом режиме пайки с учетом плотности припоя и покрытия, а также растворимости покрытия в припое можно построить зависимости толщина покрытия — величина зазора, по которым выбрать зазор при пайке при условии, что покрытие полностью растворяется в расплавленном припое. На рис. 76 показана зависимость толщины никелевого покрытия от величины зазора при пайке сталей медью при температурах 1150 и 1200° С. Полное растворение покрытия соответствует значениям, лежащим в заштрихованной области [15]. Растворимость металла покрытия в припое можно оценить по диаграммам состояния или на основе микрорентгеновского анализа зоны сплавления.

Массоперенос через жидкую прослойку. При пайке разнородных металлов, когда они образуют между собой твердые растворы или интерметаллические соединения, при растворении основного металла в зоне сплавления

происходит перенос массы твердых металлов через жидкую прослойку. В результате диффузионного перемещения атомов более растворимого твердого металла к менее растворимому на последнем образуется слой твердого раствора или интерметаллического соединения. Например, при взаимодействии железа с алюминием и ниобия с кобальтом через прослойку расплава висмута на поверхности железа и ниобия образуются интерметаллиды. В случае взаимодействия железа с кобальтом и никелем в той же среде на поверхности железа отлагается слой твердого раствора. Возможен также перенос неметаллических элементов, в частности, углерода, который перемещается от менее сильных к более сильным карбидообразователям.

Если при пайке разнородных металлов один из них нерастворим в расплаве припоя, а при взаимодействии они образуют интерметаллическое соединение, отлагающееся на поверхности нерастворимого металла, то скорость образования интерметаллида лимитируется диффузией в твердой фазе, поскольку диффузия в жидкой фазе выше:

$$dm = -D\frac{dC}{dx}Sdt, \qquad (V.24)$$

где dm — количество диффундирующего вещества; D — коэффициент диффузии более растворимого металла в интерметаллиде; x — толщина слоя интерметаллида; C — концентрация диффундирующего элемента в слое интерметаллида; S — площадь контакта нерастворимого металла с зоной сплавления.

Если принять, что концентрация растворенного металла за пределами слоя интерметаллида равна нулю, то в контакте с зоной сплавления концентрация в нем определится из соотношения:

$$C = \mu n, \qquad (V.25)$$

где μ — коэффициент пропорциональности; n — концентрация растворенного металла в зоне сплавления.

Тогда

$$dm = D\mu\frac{n}{x}Sdt,$$

а так как $dm = aSdx$, где a — коэффициент пропорциональности, то предыдущее выражение можно записать в виде:

$$\frac{dx}{dt} = D\frac{\mu}{a} \cdot \frac{n}{x}. \qquad (V.26)$$

После решения дифференциального уравнения получим

$$x^2 = 2Dn\frac{\mu}{a}t + A. \qquad (V.27)$$

При $t=0$, $x=0$ и, следовательно, $A=0$. Тогда уравнение, выражающее зависимость толщины слоя интерметаллида от времени выдержки при температуре пайки, примет вид:

$$x^2 = 2Dn\frac{\mu}{a}t. \qquad (V.28)$$

Таким образом, скорость роста интерметаллида при переносе массы с одного металла на другой через слой расплава зависит от коэффициента диффузии растворенного металла через слой интерметаллида и его концентрации в зоне сплавления.

При неизменной температуре пайки коэффициент диффузии и концентрация растворимого основного металла в зоне сплавления постоянны, поэтому обозначив

$$Dn\frac{\mu}{a} = p,$$

получим

$$x^2 = 2pt, \qquad (V.29)$$

т. е. закономерность роста толщины слоя интерметаллида на поверхности основного металла при пайке однородных металлов в результате взаимодействия с припоем и разнородных металлов при взаимодействии между собой одинакова.

§ 20. ИСПАРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПАЙКЕ

Испарение, т. е. процесс парообразования со свободной поверхности жидкости, происходит при любой температуре. С увеличением температуры скорость испарения возрастает. Кроме того, скорость испарения зависит от давления внешней среды и проточности газовой атмосферы, контактирующей с поверхностью испаряющейся жидкости. Если проточность газовой атмосферы отсутствует и испарение жидкости происходит в ограниченном объеме, то через определенное время установится некоторая постоянная при данной температуре концентрация пара, при которой между паром и жидкостью наступит равновесие. Находящийся в равновесии с жидкостью пар называется насыщенным, а давление его — давлением или упругостью насыщенного пара.

При относительно низких температурах давление насыщенного пара металлов, с которым приходится иметь дело при пайке, мало, поэтому испарение практически не влияет на изменение состава припоя. При высоких температурах испарение протекает уже весьма интенсивно, поэтому с этим явлением приходится считаться. В сплавах элементы с большей упругостью пара испаряются в первую очередь, поэтому постепенно сплав обогащается тугоплавкими компонентами и температура кристаллизации его повышается. Поскольку испарение происходит с поверхности, то на скорость испарения металлов большое влияние оказывает скорость диффузии испаряющихся компонентов из объема к поверхности.

В процессе пайки испарение металла продолжается до тех пор, пока в системе, состоящей из основного металла, расплавленного припоя и газовой фазы, не наступит равновесие. Следует отметить, что при пайке, наряду с испарением расплавленных припоев, происходит непосредственный переход твердых металлов в газообразное состояние, т. е. процесс их возгонки или сублимации. Теплота сублимации ΔH_c приблизительно может быть определена по правилу Трутона:

$$\Delta H_c = 0{,}0235 T_{кип}, \qquad (V.30)$$

где $T_{кип}$ — температура кипения, °К.

Испарение приводит к тому, что в поверхностном слое устанавливается меньшая концентрация легко испаряющегося компонента, чем в объеме сплава. Особенно подвержены испарению такие компоненты сплавов, как марганец, цинк, кадмий, литий, фосфор и др. Зависимость давления насыщенных паров химических элементов от абсолютной температуры показана на рис. 77. Давление

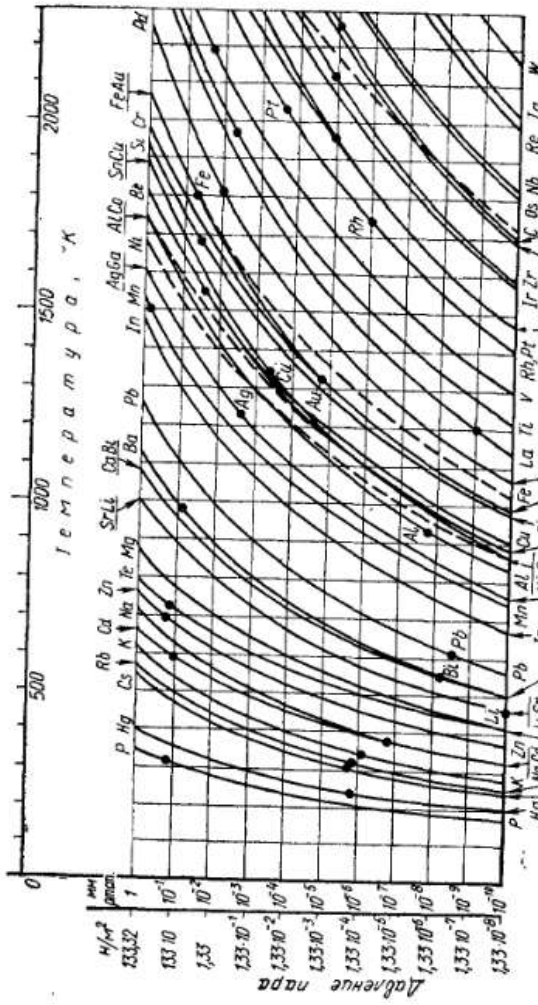


Рис. 77. Зависимость давления насыщенных паров химических элементов от температуры

насыщенного пара элементов при неизменной температуре является величиной постоянной и характеризует летучесть данного элемента. Количество испарившегося металла при постоянной температуре зависит от состояния поверхностей соединяемых деталей и припоя и объема пространства, в которых производится пайка. Равновесное состояние достигается тем быстрее, чем меньше объем камеры пайки и больше поверхность испарения. Если испарившийся металл удаляется из газовой фазы путем конденсации на охлаждаемых частях камеры пайки, химического взаимодействия, откачки или продувки системы нейтральным газом, то состояние равновесия не будет достигнуто. Испарение металлов происходит в продолжение всей выдержки, а количество испарившегося металла зависит главным образом от давления насыщенного пара элемента и времени выдержки.

Таблица 37

Температуры заметного испарения некоторых элементов в вакууме, когда давление их паров достигает 1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*) [6]

Элемент	Температура плавления, °С	Температура заметного испарения, °С		Элемент	Температура плавления, °С	Температура заметного испарения, °С	
		1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*)	13,3 *н/м²* (10^{-1} *мм рт. ст.*)			1,33 *н/м²* (10^{-2} *мм рт. ст.*)	13,3 *н/м²* (10^{-1} *мм рт. ст.*)
Cu	1083	946	1035	Sn	232	823	922
Ag	961	763	848	Pb	328	483	548
Be	1284	942	1029	V	1697	1456	1586
Mg	651	287	331	Nb	2500	2124	2355
Zn	419	211	248	Ta	2996	2407	2599
Cd	321	148	180	Sb	630	466	525
B	2000	1052	1140	Cr	1900	907	592
Al	660	724	808	Mo	2622	1923	2090
In	157	667	746	W	3382	2554	2767
Th	304	405	461	Mn	1244	717	791
C	3214	2129	2288	Fe	1535	1094	1195
Si	1410	1024	1116	Co	1478	1249	1362
Ti	1965	1134	1249	Ni	1455	1157	1257
Zr	2127	1527	1660	Pd	1555	1156	1271
				Pt	1774	1606	1744

При испарении отдельных компонентов припоя происходит повышение температуры его плавления и, как следствие, снижение жидкотекучести, поэтому испарение в значительных количествах приводит к ухудшению условий формирования паяного шва.

Из табл. 37 можно видеть, что такие металлы, как кадмий, цинк, магний, хром, марганец, медь, серебро, заметно испаряются уже при температурах, лежащих ниже их точек плавления.

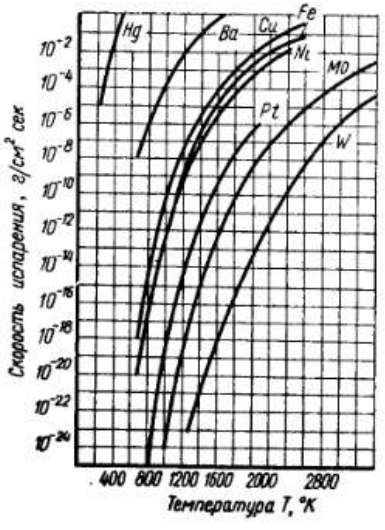


Рис. 78. Зависимость скорости испарения металлов в вакууме от температуры

Зависимость скорости испарения некоторых металлов в вакууме от температуры показана на рис. 78.

Для оценки интенсивности испарения отдельных элементов при температуре пайки можно пользоваться значениями упругости их насыщенных паров. Элементы, имеющие при данной температуре наибольшую упругость пара, испаряются в первую очередь. Точных соотношений, связывающих парциальные давления паров металлов с концентрациями сплавов, не установлено. При исследовании процесса испарения в вакууме по аргону сплавов систем свинец — сурьма, цинк — кадмий, свинец — висмут, магний — кадмий обнаружено, что до определенной температуры, называемой критической, имеет место избирательное испарение компонентов сплава, зависящее от их упругости пара. При достижении критической температуры состав конденсата полностью совпадает с составом исходного сплава, т. е. и растворитель, и растворенное вещество испаряются в равной степени. Так, для сплавов системы свинец — сурьма эта температура приблизительно равна 1200° С [17]. Аналогичную картину можно наблюдать при испарении свинца и других его сплавов. Выравнивание скорости испарения компонентов сплава с повышением температуры (рис. 79) вызвано, по-видимому, различными по величине изменениями скорости диффузии атомов легкоиспаряющегося компонента в расплаве и упругости паров труднoиспаряющегося компонента. С повышением температуры

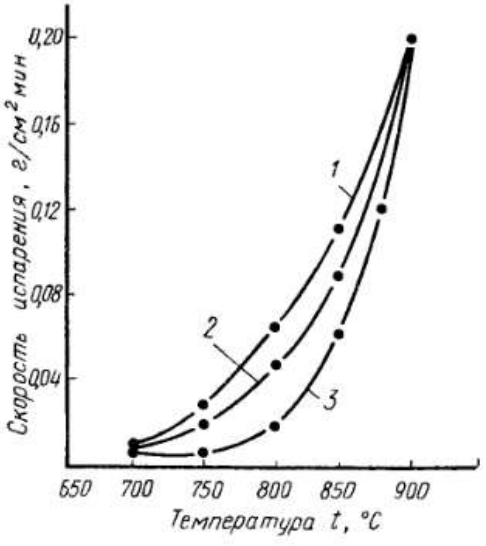


Рис. 79. Зависимость скорости испарения свинца (*1*), припоя ПСр 2,5 (*2*) и припоя ПСр 7,5 (*3*) при пайке в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.* от температуры

упругость пара труднолетучего компонента увеличивается быстрее, чем скорость диффузии атомов легколетучего компонента в жидком сплаве, что при некоторой критической температуре приводит к выравниванию скоростей испарения. Предполагается, что чем больше разница в упругостях паров компонентов сплава, тем выше необходимая для этого температура.

Испарение отдельных компонентов расплавленного припоя так же, как диффузия и растворение, приводит к повышению температуры солидуса. При одинаковом

процентном изменении состава припоя при испарении температура солидуса его повышается на бо́льшую величину, когда испаряющийся элемент обладает более высокой растворимостью в основном металле.

При пайке припоями, содержащими легкоиспаряющиеся компоненты, с уменьшением объема пространства, в котором производится пайка, смачивание основного металла припоем ухудшается. Так, двойной сплав Ni—In имеет хорошую текучесть по стали в неограниченном объеме. В ограниченном объеме его жидкотекучесть при температуре 1160° С понижается, а при дальнейшем снижении температуры совершенно прекращается. Это связано с окислением испарившегося и сконденсировавшегося компонента припоя на поверхности основного металла. То же самое наблюдается и при испарении компонентов основного металла. В тех случаях, когда летучий компонент основного металла при температуре пайки интенсивно окисляется, процесс испарения может препятствовать образованию паяного соединения. Например, при пайке латуни Л96 припоем ПСр72 при 800° С в вакууме вследствие испарения цинка поверхность основного металла покрывается окислами цинка настолько, что она не смачивается припоем. Это наблюдается даже, если латунь предварительно покрыта слоем никеля порядка 5 *мкм*.

В отдельных случаях легкоиспаряющиеся компоненты специально вводят в припои с целью снизить температуру плавления припоя, а следовательно, и температуру пайки; повысить температуру распая соединения; увеличить скорость удаления отдельных компонентов расплавленного припоя из соединительного зазора, снизив тем самым время выдержки при диффузионной пайке.

При разработке припоев в качестве легкоиспаряющихся компонентов выбирают элементы, имеющие высокое давление насыщенных паров. Этим целям удовлетворяют Zn, Mg, Bi, Sb, Pb, In, Ga (табл. 38).

Если испаряющийся компонент образует с основой припоя интерметаллиды, то прочность связи атомов элементов в интерметаллидах должна быть возможно меньшей. В соединениях прочность связи приближенно может быть оценена по теплотам образования (табл. 39).

При создании припоев с легкоиспаряющимися добавками в них необходимо вводить компоненты, которые бы

Таблица 38

Давление насыщенного пара элементов

Элемент	Температура, °С	Давление пара, *кн/м²* (*мм рт. ст.*)
Цинк	904,2	99,4 (747)
Магний	906	12,1 (91)
Висмут	850	1,33 (10)
Сурьма	900	0,745 (5,59)
Свинец	922	0,066 (0,5)
Индий	928	17 10^{-1} ($12,8\cdot10^{-3}$)
Галий	957	$15,9\cdot10^{-1}$ ($1,205\cdot10^{-3}$)

Таблица 39

Реакции образования и теплоты образования наиболее летучих интерметаллидов

Система	Химическая реакция образования интерметаллида	Теплота образования, *дж/кмоль* (*ккал/моль*)
Ni — Sb	$Ni + 2Sb \rightleftarrows NiSb_2$	74,4± 4,2 (17,7±1,0)
Ni — Sb	$Ni + Sb \rightleftarrows NiSb$	66,1± 4,2 (15,8±1,0)
Fe — Sb	$Fe + 2Sb \rightleftarrows FeSb_2$	15,1± 1,7 (3,6±0,4)
Co — Sb	$Co + 2Sb \rightleftarrows CoSb_2$	55,4± 4,2 (13,2±1,0)
Co — Sb	$Co + Sb \rightleftarrows CoSb$	41,9± 3,5 (10,0±0,8)
Fe — Al	$Fe + Al \rightleftarrows FeAl$	51,1± 4,2 (12,2±1,0)
Fe — Si	$Fe + Si \rightleftarrows FeSi$	80,5± 6,3 (19,2±1,5)
Ni — Mg	$2Ni + Mg \rightleftarrows Ni_2Mg$	71,2±10,5 (17,0±2,5)
Ni — Al	$Ni + Al \rightleftarrows NiAl$	118,7± 5 (28,3±1,2)

ускоряли испарение. В качестве таких компонентов служат элементы, которые не снижают температуру плавления припоя и имеют большее сродство с основой припоя, чем испаряющаяся добавка. При разработке испаряющихся припоев на железной и никелевой основе перспективными считают системы, приведенные в табл. 40.

Припои с испаряющимися компонентами весьма перспективны, однако они не нашли еще распространения в связи с недостаточной изученностью их свойств, а также ввиду малой разработки технологии их получения и применения.

Таблица 40

Элементы припоя, способствующие испарению

Основа припоя	Легкоиспаряющийся компонент припоя	Компонент припоя, способствующий испарению	Основа припоя	Легкоиспаряющийся компонент припоя	Компонент припоя, способствующий испарению
Ni	In	Al	Ni	In	Cr
Ni	In	Si	Fe	Sb	Si
Ni	In	Ge	Fe	Sb	Al
Ni	In	Fe	Fe	Sb	Ge

§ 21. КОНТАКТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ

Контактное плавление есть процесс перехода в жидкое состояние контактирующих разнородных твердых веществ при температурах ниже их точек плавления. Как только температура контакта достигает определенного значения, появляется жидкая фаза. Это свойство веществ присуще как металлам, так и неметаллическим материалам.

Исследование процессов контактного плавления металлов в последние годы наряду с потребностями пайки вызвано широким использованием легкоплавких металлов в качестве теплоносителей в энергетических установках, а также в связи с явлениями адсорбционного понижения прочности металлов под действием металлических покрытий. Контактное плавление нашло и самостоятельное применение в качестве метода физико-химического анализа, в частности, для определения температуры плавления эвтектик.

Контактное плавление является свойством не только эвтектических систем, но и присуще системам, образующим твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса. Поэтому контактное плавление можно рассматривать как частный случай фазовых переходов в системах, диаграммы состояния которых имеют минимум на линии ликвидуса.

Рентгенографические исследования, проведенные на смесях солей, образующих как эвтектики, так и неограниченные твердые растворы, позволили установить, что на рентгенограммах смесей порошков при температурах нагрева значительно ниже температуры контактного плавления обнаруживаются линии только компонентов, а при температурах, близких к температуре контактного плавления, линии компонентов исчезают и вместо них появляются линии твердых растворов. При этом с приближением температуры к температуре контактного плавления время образования твердого раствора уменьшается.

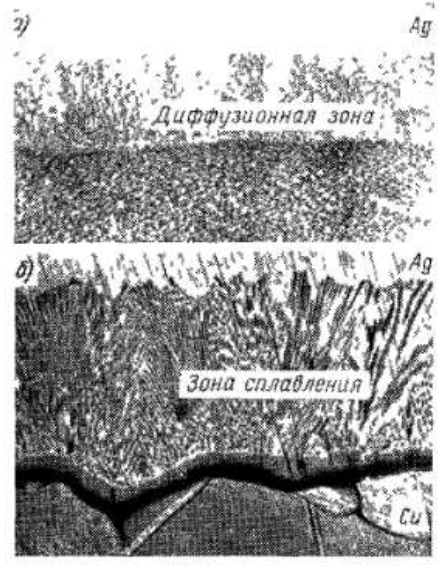


Рис. 80. Микроструктура шва в случае контактного плавления меди с серебром при эвтектической температуре в среде водорода:
а — диффузия меди в серебро; ×200; *б* — образование эвтектики, ×800

Температура контактного плавления, определяемая экспериментально, зависит от состояния поверхности контактирующих металлов, плотности физического контакта, структуры металлов и т. д. Поэтому практически определяемая минимальная температура контактного плавления в отдельных случаях может быть выше темпе-

ратуры плавления эвтектики или твердого раствора, соответствующего минимуму на диаграмме состояния.

Кинетика контактного плавления. Контактное плавление связано с диффузионными процессами. Диффузия в твердую фазу при наличии контакта взаимодействующих металлов происходит до тех пор, пока концентрация второго компонента в поверхностном слое не достигнет равновесного предела растворимости при данной температуре, после чего появляется жидкая фаза. Это наглядно можно продемонстрировать на примере контактного плавления в системе медь—серебро (рис. 80). Первой стадией взаимодействия является диффузия компонентов (рис. 80, *а*). При определенной степени насыщения начинается образование жидкости (рис. 80, *б*). Как можно видеть из рис. 80, *б*, диффузия наиболее активно протекает в сторону серебра. Диффузия серебра в медь идет менее интенсивно. Увеличение зоны сплавления в сторону серебра с его преобладающим растворением согласуется с диаграммой состояния взаимодействующих металлов.

Скорость диффузии при контактном плавлении может быть значительной. Так, в системе медь—серебро за 30 *сек* при эвтектической температуре (779° С) ширина диффузионной зоны составляет 0,65 *мм*. С увеличением времени выдержки ширина диффузионной зоны увеличивается. Вначале рост ее происходит быстро, а затем замедляется.

Характер и интенсивность контактного плавления зависят от очень многих факторов. Плавление наступает, когда пересыщение твердого раствора происходит на определенной площади контактирующих образцов, размеры которой больше некоторой критической величины. Контактное плавление в этом случае рассматривается как результат стремления взаимодействующей системы уменьшить свободную энергию и перейти в более устойчивое состояние с меньшим запасом энергии. В системе медь—серебро влияние величины площади контакта на образование контактно-реакционного спая сказывается мало. Так, при взаимном контакте протяженностью 0,15 *мм* контактное плавление уже имеет место (рис. 81). Влияние окружающей среды на контактное плавление сказывается на изменении состава, строения и толщины окисных пленок на поверхности металлов. При нагреве

в восстановительных атмосферах пленка окислов тонкая и может быть полностью удалена, поэтому условия взаимодействия металлов более благоприятные. В нейтральных атмосферах пленка толще, при температуре контактного плавления она может плавиться, переходить в жидкое состояние и оказывать влияние на процесс контактного плавления. Так, при контактном плавлении в системе медь—серебро в среде азота окисная пленка, находящаяся в расплавленном состоянии, интенсивно проникает по границам зерен меди.

Рис 81. Микроструктура соединения меди с серебром путем контактного плавления.

Контакт в точке Нагрев в водороде при 779° С, 0,5 *сек*, ×200

Удаление окисной пленки при применении флюсов может быть более полным, но при этом не исключено взаимодействие их с металлами.

На контактное плавление значительное влияние оказывает дефектность структуры металлов. Так, при плавлении предварительно облученных цинка в контакте с кадмием при температуре 280° С обнаружено проникание компонентов друг в друга не только в поверхностном слое и по границам зерен и блоков, а также по дефектам структуры кристаллов и дислокациям, прилегающим к этим границам.

После возникновения жидкой фазы в шве дальнейшее взаимодействие контактирующих металлов происходит через слой расплава. Образование твердого раствора в поверхностном слое взаимодействующих металлов, находящихся в контакте с жидкой фазой, является процессом, непосредственно подготавливающим плавление этого слоя. Поэтому и после возникновения жидкой фазы контактное плавление рассматривается как процесс плавления пересыщенных твердых растворов, образовавшихся вследствие диффузии атомов второго компонента из жидкости и ухода атомов первого компонента в жидкую фазу [19].

С момента образования жидкой фазы заканчивается первая стадия контактного плавления, связанная с вза-

имной диффузией компонентов и образованием твердых растворов. Первая стадия протекает в соответствии с законами диффузии, которые для металлов справедливы, если в процессе диффузии образуются твердые растворы невысокой концентрации, имеющие решетку металла-растворителя.

Второй стадией контактного плавления является растворение твердых металлов в образовавшемся расплаве. При растворении одновременно протекают два процесса — образование твердого раствора в поверхностных слоях взаимодействующих металлов вследствие диффузии из жидкой фазы и растворение образующегося твердого раствора в жидкой фазе. В случае образования жидкой фазы по границам зерен контактирующих металлов отдельные зерна как бы постепенно оплавляются по границам, при этом жидкая фаза может иметь выход в форме клина, внедренного в массу растворенного металла. Подобное явление в системе медь—серебро наблюдается при температурах, близких к температуре плавления серебра. При эвтектической температуре контактное плавление распространяется сравнительно равномерные фронтом.

В тех случаях, когда металлы при взаимодействии дают интерметаллические соединения, образование их можно наблюдать при контактном плавлении. Так, в системе магний — никель образуются интерметаллиды Mg_2Ni и $MgNi_2$. В области, прилегающей к никелю, в результате реакционного взаимодействия образуется интерметаллидная фаза $MgNi_2$, которая в процессе контактного плавления постепенно оттесняется образующейся одновременно с ней эвтектикой магний — никель. Со стороны магния также образуется химическое соединение Mg_2Ni, которое наблюдается на микрошлифе в виде полуразорванной сетки, что объясняется характером образующихся соединений, имеющих конгруентное* плавление.

При больших скоростях контактного плавления скорость плавления по поверхности контакта с жидкой фазой возрастает настолько, что по границам зерен концентрация твердого раствора вследствие диффузии не

* Признаком конгруентного плавления твердого вещества является образование жидкости того же химического состава.

достигает предела насыщения. В этом случае процесс контактного плавления сходен с растворением.

Исследования образующегося в контакте между взаимодействующими металлами сплава показывают, что состав шва неоднороден и изменяется с температурой в соответствии с диаграммой состояния взаимодействующих металлов [20]. В системе медь—серебро микрорентгеноспектральный анализ образцов, паяных в атмосфере водорода при температуре несколько выше эвтектической с выдержкой 3 *мин*, показал, что содержание меди в зоне сплавления на расстоянии 5 *мкм* от границы медь — зона сплавления составляет 29,5%, а на расстоянии 5 *мкм* от границы серебро — зона сплавления — 25,3%. В центре зоны сплавления состав соответствует эвтектическому. С повышением температуры контактного плавления увеличивается растворимость взаимодействующих компонентов в первоначально образовавшемся расплаве, в результате чего при кристаллизации избыточное против эвтектического содержание компонента выделяется в виде дендритов в зоне сплавления или в виде прикристаллизованного слоя к основному металлу (рис. 82, *б* и *в*). Если температура в процессе контактного плавления сохранялась эвтектической, то после кристаллизации в зоне сплавления выделения избыточного компонента не происходит (рис. 82, *а*).

Жидкая фаза при контактном плавлении в первую очередь образуется по границам зерен и дефектам структуры. Этот процесс наиболее быстро протекает, когда взаимодействующие металлы нерастворимы в твердом состоянии. Однако в отдельных случаях образование жидкой фазы происходит в объеме зерен взаимодействующих металлов.

Механизм образования жидкой фазы в объеме зерен металлов можно продемонстрировать на системе серебро—медь. Первоначальное образование жидкости происходит в диффузионной зоне со стороны серебра. Продиффундировавшие в серебро атомы меди объединяются, образуя включения (см. рис. 80, *а*). С увеличением времени выдержки количество образующегося твердого раствора на основе серебра и меди увеличивается. При достижении насыщения взаимодействие их приводит к образованию жидкости (шаровидные включения в зернах серебра, рис. 83, *а*). Если процесс осуществляется

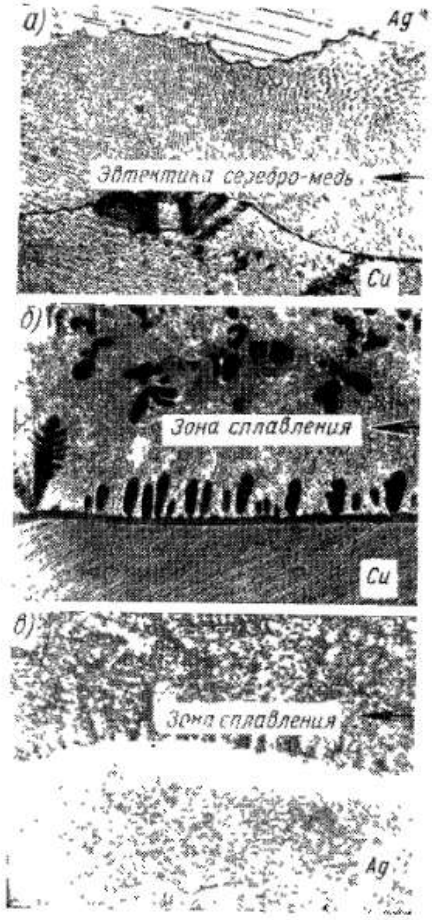


Рис. 82. Микроструктура шва при контактном плавлении в системе медь — серебро в атмосфере водорода:

а — температура 779° С, выдержка 30 *сек*, ×600; *б* — со стороны меди, температура 900° С, выдержка 3 *мин*, ×100 (кристаллизация на подложку твердого раствора на основе меди); *в* — со стороны серебра, температура 900° С, выдержка 3 *мин*, ×200 (кристаллизация на подложку твердого раствора на основе серебра)

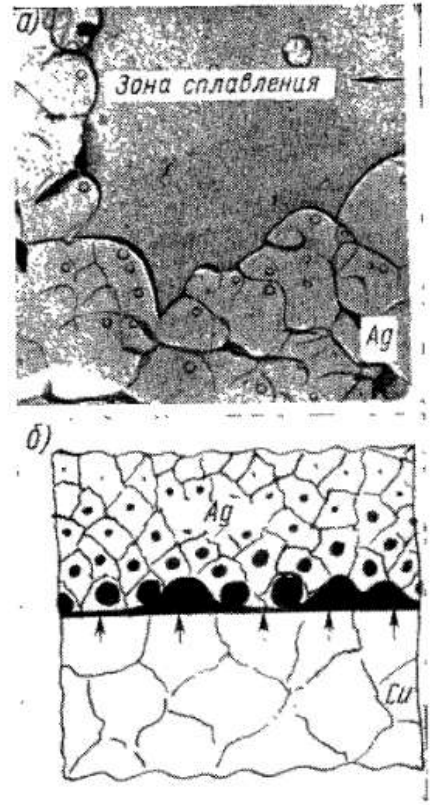


Рис. 83. Граница серебро — зона сплавления при контактно-реакционной пайке меди с серебром (*а*). Температура пайки 779° С, без выдержки; ×2200; схема образования жидкой фазы при контактном плавлении меди с серебром (*б*)

при эвтектической температуре, то образующаяся жидкость имеет эвтектический состав. Под действием сил поверхностного натяжения капли жидкости принимают шарообразную форму. Когда размер включений жидкости в диффузионной зоне увеличится настолько, что достигнет внешней поверхности образца, происходит ее растекание по поверхности контакта взаимодействующих металлов. Схематично процесс образования жидкой фазы при контактном плавлении меди с серебром представлен на рис. 83, *б*.

Движущие силы контактного плавления. Механизм контактного плавления с термодинамической точки зрения рассматривается на основе равновесия взаимодействующих фаз. При контактном плавлении двух металлов в случае образования эвтектик сосуществуют три фазы — твердые металлы и образующаяся жидкость. Согласно правилу фаз Гиббса двухкомпонентная система, состоящая из трех фаз, имеет одну степень свободы, т. е. находится в равновесии только при одной температуре (эвтектической), определенных составе и объеме фаз. Этому условию соответствует эвтектическая точка. Изменение температуры вызывает исчезновение одной из фаз: снижение температуры приводит к исчезновению жидкой фазы, с повышением температуры исчезает одна из твердых фаз. Таким образом, отклонение температуры системы от эвтектической вызывает необратимый процесс изменения составов и объемов фаз до тех пор, пока не исчезнет одна из фаз и не установится равновесие между двумя оставшимися.

Для определения направления развития процесса контактного плавления при постоянных температуре и давлении наиболее удобным критерием является изменение свободной энтальпии системы. Зависимость свободной энтальпии от состава твердой и жидкой фаз в двойных системах эвтектического типа при эвтектической и более высоких температурах изображена на рис. 84 [21, 22].

При температуре T_1 кривая свободной энтальпии жидкой фазы лежит ниже кривых свободной энтальпии α и β-твердых растворов и поэтому во всей области концентраций от *A* до *B* устойчиво жидкое состояние. При снижении температуры до T_2 кривая свободной энтальпии α-твердых растворов пересекается с кривой жидкой фазы. В результате при этой температуре одновременно

существуют α-твердый раствор и жидкость, составы которых определяются точками соприкосновения кривых свободной энтальпии с их общей касательной. При температуре T_3 появляется область β-твердых растворов и двухфазная область вблизи компонента *B*. При эвтектической температуре T_4 кривые α и β-твердых растворов и жидкости имеют общую касательную, что отвечает трехфазному равновесию. При дальнейшем понижении температуры минимум свободной энтальпии твердых растворов стремится к чистым компонентам, область первичных твердых растворов сокращается вследствие увеличения области двухфазного состояния.

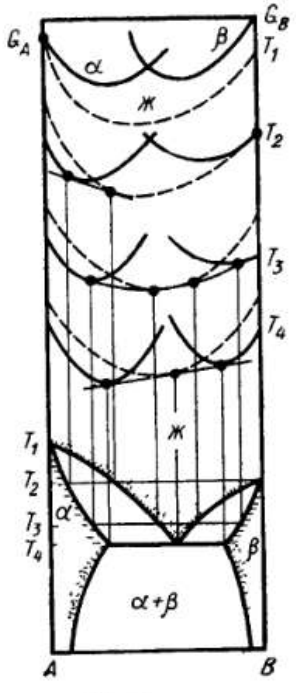


Рис. 84 Кривые свободной энтальпии жидкой и твердой фаз при температурах выше эвтектической в системах эвтектического типа

При наличии контакта между твердыми металлами *A* и *B* в системе должны протекать процессы, уменьшающие ее свободную энтальпию. Такими процессами могут быть взаимная диффузия компонентов в твердую фазу и контактное плавление образовавшихся в результате диффузии твердых растворов. При диффузии уменьшение свободной энтальпии происходит вследствие образования α и β-твердых растворов, а при плавлении — в результате образования стабильной при данной температуре жидкой фазы *Ж*. Поскольку процесс контактного плавления является необратимым, то для выяснения его направленности применимы методы термодинамики необратимых процессов. Основным признаком последних является возрастание энтропии, являющейся однозначной функцией состояния системы. Общее уравнение энтропии находится из уравнения Гиббса. Зная энтропии всех

фаз, участвующих в контактном плавлении, можно рассчитать изменение энтропии dS системы, которое разделяется на внешнее d_eS, обусловленное взаимодействием системы с окружающей средой, и внутреннее d_iS, обусловленное процессами, происходящими в самой системе, т. е.

$$dS = d_eS + d_iS. \qquad (V.31)$$

Проведенный Л. К. Савицкой и А. П. Савицким анализ методами термодинамики необратимых процессов [19] показал, что:

1) движущими силами процесса контактного плавления, вызывающими его развитие, является различие химических потенциалов компонентов в твердых и жидкой фазах;

2) контактное плавление развивается путем переноса масс через границы раздела фаз *А* и *Ж*, *В* и *Ж*, поэтому должны существовать потоки* компонентов из жидкой в твердую фазу. Следовательно, на границе раздела фаз будет происходить образование твердых растворов;

3) процесс протекает, пока не исчезнет хотя бы одна из твердых фаз, например *В*. После этого процесс может идти только в сторону установления таких составов фаз *А* и *Ж*, чтобы химические потенциалы компонентов в них оказались равными.

Эффект сфероидизации. При контактном плавлении наблюдается явление, названное эффектом сфероидизации. Оно особенно характерно для системы серебро — медь. В процессе контактного плавления этих металлов атомы меди интенсивно диффундируют в твердое серебро, где происходит их накопление и объединение (см. рис. 83, *а*). С увеличением выдержки при температуре пайки количество продиффундировавшей меди и, следовательно, количество образовавшегося в диффузионой зоне сплава серебро — медь увеличивается. В процессе диффузии отдельные включения растут. Количество меди достигает в них концентрации, соответствующей

* В термодинамике неравновесных процессов причины, вызывающие необратимые явления, называются силами, каждая из которых вызывает соответствующий поток, т. е. процесс переноса массы, энергии и др.

насыщенным твердым растворам, которые плавятся, в результате чего в диффузионной зоне образуются включения микрокапель расплава. Образование такого рода мельчайших капелек, рассеянных по всему объему диффузионной зоны, служит примером гетерофазных флуктуаций. Это экспериментально подтверждает теорию предпереходных явлений Я. И. Френкеля, согласно которой в недрах материнской фазы вблизи точки перехода непрерывно возникают и разрушаются зачатки новой фазы. Контакт частиц твердых растворов, образовавших-

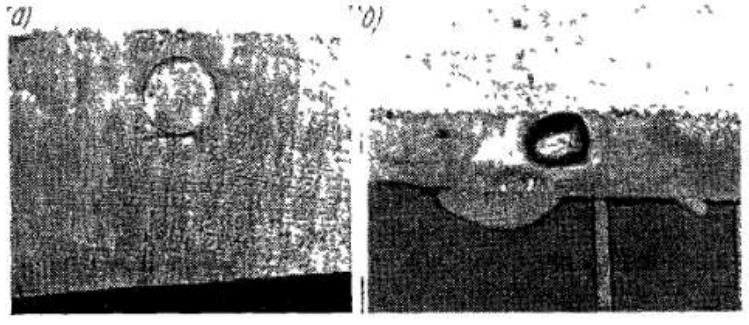


Рис. 85. Микроструктура соединения при контактно-реакционной пайке меди с серебром в среде водорода:
а — образование сфероида, ×300; *б* — пора на месте сфероида, ×300

ся в диффузионной зоне, происходит в определенном объеме, поэтому плавление сразу захватывает определенную микрообласть, одновременно переходящую в жидкое состояние. Под действием сил поверхностного натяжения микрокапли жидкого металла принимают форму шара. При пайке в связи с перемещением межфазной границы или увеличения размера микрокапель поверхность их достигает границы серебро — расплав зоны сплавления, после чего обычно микрокапли прекращают самостоятельное существование, сливаясь с общей массой расплава. Если же при образовании микрокапли она окисляется с поверхности или покрывается пленкой шлака в результате вытеснения последнего из собственного объема, то это приводит к обособлению ее и возникновению сфероида (рис. 85). Микрорентгеноспектральный

анализ показал, что состав сфероидов соответствует эвтектике серебро — медь.

Если процесс контактного плавления ведется при эвтектической температуре, то составы сфероидов и зоны сплавления практически одинаковы и поры на месте сфероидов не образуются. При более высоких температурах состав сфероидов практически не изменяется, а равновесный состав зоны сплавления соответствует точке пересечения изотермы температуры пайки с линией ликвидуса диаграммы состояния серебро — медь.

Ввиду наличия градиента концентрации компонентов в сфероиде и в расплаве зоны сплавления, через шлаковую пленку протекает диффузионный перенос массы из объма микрокапли в зону сплавления. Вследствие этого на месте сфероида образуются необычные поры, содержащие металлический остаток (рис. 85, *б*). Размеры включений и образующихся на их месте пор составляют от 0,0001 до 0,1 *мм*.

Эффект сфероидизации при контактном плавлении проявляется в системах эвтектического типа и в системах, образующих твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса. Количественная закономерность процесса порообразования в результате эффекта сфероидизации в двойных системах, когда состав сфероида жидкофазный (до момента образования в нем твердой фазы в результате изотермической кристаллизации), описывается уравнением [23]:

$$U = W_0 + (U_0 - W_0)\, e^{-\frac{3h}{R} t}, \qquad (V.32)$$

где U — текущая концентрация в сфероиде диффундирующего из него компонента; W_0 — концентрация диффундирующего из сфероида компонента в зоне сплавления; U_0 — исходная концентрация в сфероиде диффундирующего из него компонента; h — коэффициент массопередачи через шлаковую пленку на поверхности сфероида, равный коэффициенту диффузии металла в шлаке, деленному на толщину шлаковой пленки; R — радиус сфероида; t — время порообразования.

С момента возникновения в объеме сфероида твердой фазы вследствие изменения его состава (выделения избыточной фазы, вызванного диффузионным процессом) жидкая и твердая фазы в сфероиде остаются неизменными до полного отвердевания остатка в образовавшейся поре. Состав жидкой и твердой фаз соответствует пересечению изотермы температуры пайки соответственно с линиями ликвидуса и солидуса диаграммы состояния взаимодействующих металлов.

Эффект сфероидизации наблюдается и при капиллярной пайке. На рис. 86 показана микроструктура соединения при пайке серебра эвтектикой серебро — медь, из

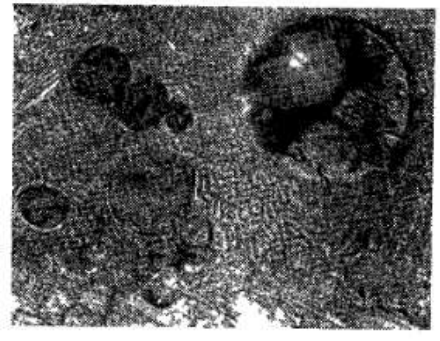


Рис. 86. Зона сплавления при пайке серебра эвтектикой серебро — медь в среде водорода.
Температура пайки 800° С, выдержка 1 *мин*, ×1150

которой видно, что в зоне сплавления имеются поры, образовавшиеся в результате эффекта сфероидизации.

Из существующих припоев наиболее склонен к порообразованию в результате эффекта сфероидизации стандартный серебряномедный припой ПСр72. Легирование его кремнием позволяет предотвратить порообразование и обеспечить при пайке более высокие прочностные свойства соединений. Состав припоя, обеспечивающего получение беспористых швов: серебро — 71,0%, медь — 27,8%, кремний — 1,2%.

Эффект сфероидизации наблюдается не только при пайке, но и в других процессах, связанных с высокотемпературным нагревом и плавлением металлов.

Глава VI

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

§ 22. ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ПАЙКЕ

Характер и особенности кристаллизации при пайке связаны прежде всего со спецификой образования паяных соединений в результате затвердевания тонкой прослойки расплавленного металла, находящейся в зазоре, образуемом поверхностями соединяемых деталей.

Основными особенностями кристаллизации при пайке являются:

1. Неравновесность процесса.
2. Активное взаимодействие между расплавленным припоем и основным металлом в зоне спая.
3. Влияние на процесс кристаллизации основного металла.
4. Ярко выраженная ликвация в шве.
5. Зависимость характера кристаллизации от количества припоя в соединительном зазоре.

Неравновесность процесса. Для образования из жидкого раствора кристаллов равновесного состава требуется такое перераспределение атомов между жидкой и возникающей из нее твердой фазой, чтобы между ними имелась разность концентраций, определяемая расстоянием по горизонтали между линиями ликвидуса и солидуса диаграммы состояния взаимодействующих металлов. В условиях кристаллизации в паяных швах одновременно идут ограниченные по времени и сложные процессы взаимодействия в системах: основной металл — — флюс — припой — атмосфера воздуха или основной металл — контролируемая газовая среда — припой, состояние равновесия в которых, как правило, не достигается. Поэтому протекающие при образовании паяного соединения процессы, в том числе и кристаллизация, отличаются неравновесностью. При неравновесной кристаллизации обычно частично подавляется выравнивание состава не только в твердой, но и в жидкой фазе. Как известно, неравновесность кристаллизации сплавов приводит к дендритной ликвации, что, в свою очередь, вызывает выделение в шве, наряду с тугоплавкой, более

легкоплавкой составляющей, обладающей повышенной хрупкостью, и менее прочной.

Взаимодействие на границе фаз. Физико-химические процессы при пайке протекают в зазорах порядка 0,05—0,3 *мм*, поэтому количество жидкого металла, находящегося в шве, весьма незначительно. Это приводит к тому, что при температуре пайки получают большое развитие процессы взаимодействия основного металла и расплавленного припоя, в результате чего припой, особенно при высокотемпературной пайке, интенсивно легируется компонентами основного металла. Этот процесс усиливается вследствие удаления с основного металла окисной пленки при флюсовании и возникновения в результате этого непосредственного металлического контакта с припоем.

В случае образования диспергированного спая, когда основной металл и припой не дают сплавов, и, следовательно, невозможно истинное растворение основного металла в расплаве припоя, насыщение припоя основным металлом происходит за счет диспергирования основного металла в результате сильного снижения свободной поверхностной энергии на границе твердый металл — расплав. Так, в системах Fe — Ag, W — Sn, W — Mn и других при применении легкоплавких металлов указанных пар в качестве припоев происходит интенсивное насыщение припоя дисперсными частицами основного металла, приводящее к изменению условий кристаллизации [1].

Исходный состав припоя в процессе пайки может меняться не только вследствие растворения в нем основного металла, но и в результате избирательной диффузии компонентов припоя в основной металл, испарения наиболее летучих компонентов припоя, окисления и удаления в шлак за счет газовой фазы или окислов основного металла. Повышение температуры затвердевания припоя как вследствие диффузии его компонентов в основной металл и растворения в нем основного металла, так и в результате испарения отдельных компонентов, возможно лишь при наличии на диаграмме состояния соответствующих систем области твердых растворов.

Влияние основного металла на процесс образования соединения сказывается также и непосредственно при кристаллизации, которая идет на готовых поверхностях раздела. При этом образование зародышей кристаллов на поверхности основного металла зависит от характера

смачивания ее припоем. Чем меньше краевой угол смачивания, тем меньше затраты энергии требуется для образования зародыша. Если краевой угол мал, то для зарождения зародыша кристалла требуется незначительное переохлаждение. Поскольку обязательным условием пайки является смачивание припоем основного металла, то условия зарождения центров кристаллизации при этом весьма благоприятны.

Кристаллизацию при пайке необходимо рассматривать одновременно с процессами, происходящими на границе основной металл — расплав припоя, так как от них зависит температура затвердевания металла зоны сплавления, количество жидкой фазы, ее однородность, наличие в ней зародышей кристаллов, степень ликвации при затвердевании и т. д. Направленный теплоотвод и наличие твердой поверхности, во многих случаях изоморфной с затвердевающим расплавом, часто делают процессы, происходящие на границе основной металл — зона сплавления, основными в процессе кристаллизации. Кристаллизацию в отдельных случаях, например, при диффузионной пайке, следует рассматривать не в обычном понимании, а как направленное заращивание соединительного зазора.

Характер кристаллизации меняется, если на границе основной металл — расплав припоя образуются интерметаллические соединения в результате непосредственного взаимодействия твердого металла с припоем или в процессе кристаллизации интерметаллидной фазы из расплава. Образовавшаяся прослойка интерметаллида имеет свою собственную кристаллическую структуру, отличающуюся от структуры припоя. Поэтому кристаллизация металла зоны сплавления в этом случае происходит на поверхности не изоморфной, что приводит к снижению прочности спая.

Кристаллизация в шве может происходить как путем образования новых зерен, так и путем достройки отдельных зерен основного металла. При образовании на поверхности основного металла новых зерен граница разнородных кристаллов более широкая, что позволяет предполагать образование в ней промежуточных сплавов.

Достройка отдельных зерен основного металла может происходить не только когда основной металл и припой изоморфны, но и при резких различиях их свойств.

При кристаллизации на гетерогенных поверхностях зародышеобразование и рост кристаллов в первую очередь происходят в активных местах кристаллов основного металла, в которых на поверхность выходят винтовые дислокации роста. Образующиеся кристаллы ори-

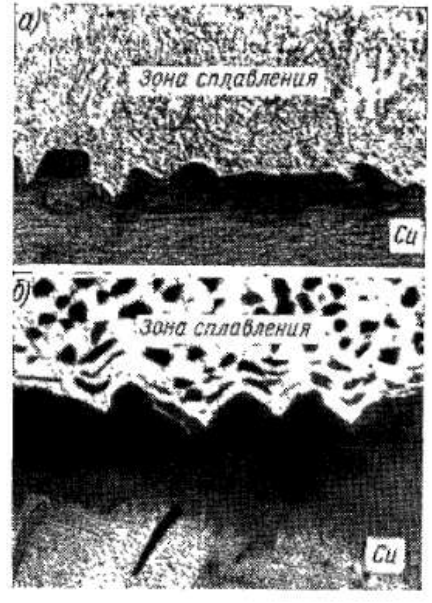


Рис. 87. Микроструктура шва при пайке меди в водороде припоем ПСр72:

а — осаждение пересыщающей сплав меди в виде твердого раствора Cu—Ag на активных местах зерен основного металла, ×2000; *б* — укрупнение частичек растворенной в расплаве меди и ориентированное осаждение ее в виде твердого раствора Cu—Ag на поверхность основного металла, ×800

ентируются таким образом, чтобы освобождаемая поверхностная энергия была наибольшей, а система более устойчивой, имея наименьший запас энергии. Поэтому и спай образуется первоначально не по всей площади, а по отдельным наиболее активным зернам основного металла. На рис. 87, *а* можно видеть кристаллизацию на

отдельных зернах подложки (основного металла) при пайке меди. При длительной выдержке количество отложившегося сплава может быть более значительным (рис. 87, *б*). При этом в процессе кристаллизации происходит как бы своеобразная сепарация. В данном случае частицы твердого раствора на основе меди укрупняются, обычное равномерное распределение компонентов исчезает. Обращает на себя внимание также ориентированность осаждающихся частиц в соответствии с геометрией поверхности твердого металла.

Эпитаксия. Влияние твердой поверхности основного металла приводит к тому, что кристаллизация металла шва с самого начала в той или иной степени ориентирована, т. е. наблюдается определенное соотношение между формой и размерами кристаллических ячеек металла шва и основного металла. Ориентированная кристаллизация (эпитаксия) одного металла на другом может происходить на различных подложках и не обязательно требует близкого кристаллографического соответствия между подложкой и кристаллизующимся металлом шва [2]. Кристаллиты основного металла являются готовыми центрами кристаллизации, ввиду этого кристаллизация в шве может начинаться без переохлаждения или с незначительным переохлаждением. В зависимости от соотношения параметров решетки кристаллов основного металла и кристаллов, образующихся из расплава, ориентированная кристаллизация может протекать по-разному. Выделяющаяся из расплава новая структурная составляющая, отличающаяся в той или иной степени от основного металла фазовым составом, типом и параметрами решетки, сопрягается с подложкой такой кристаллографической плоскостью, расположение атомов в которой наиболее подобно расположению аналогичных атомов в грани кристалла основного металла. Вероятность такой кристаллизации будет тем больше, чем меньше различия межатомных расстояний в плоскостях сопрягающихся фаз. В процессе ориентированной кристаллизации силы притяжения атомов основного металла вынуждают атомы расплавленного припоя занять узлы не своей решетки, а решетки основного металла. Следовательно, кристалл основного метала «навязывает» образующемуся кристаллу свой собственный период решетки. Это приводит к деформации первых плоскостей

образующейся решетки. Деформация с увеличением толщины слоя растущего кристалла постепенно снижается. При определенной толщине слоя, контактирующего с подложкой, кристалл приобретает обычный для него параметр решетки.

При наличии ориентированной кристаллизации структура металла зоны сплавления образуется в результате развития трех последовательных стадий процесса. На первой стадии ориентировка формирующихся кристаллов

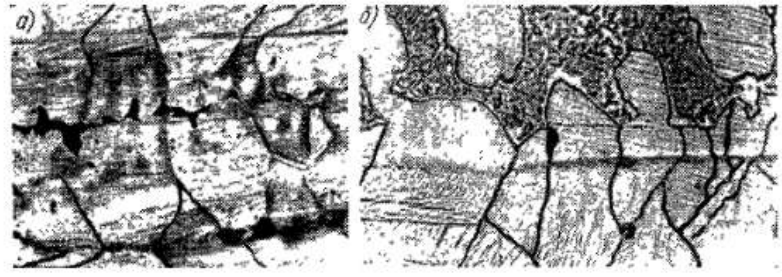


Рис. 88. Ориентированная кристаллизация при контактно-реакционной пайке:

а — никеля марганцем в среде водорода при температуре 1150° С с выдержкой 1 *мин*, ×150 (шов); *б* — кобальта с ниобием в среде водорода при температуре 1235° С с выдержкой 1 *мин*, ×1000 (спай с кобальтом)

целиком определяется подложкой. Следующая стадия характеризуется появлением структурных несовершенств, в связи с уменьшением ориентирующего влияния подложки. На третьей стадии наблюдается или поликристаллическая структура, или возникает текстура роста. При пайке поверхность основного металла, очищенная растворами или расплавами веществ в результате флюсования или под действием искусственных газовых сред, проявляет сильное ориентирующее воздействие на расплавленный припой в процессе кристаллизации. Ориентированную кристаллизацию при контактно-реакционной пайке можно видеть на рис. 88. В контакте основной металл — зона сплавления при ориентированной кристаллизации и наличии разницы между кристаллами подложки и кристаллами, образующимися из расплава, существует промежуточный слой, в котором решетки как обра-

зовавшегося кристалла, так и кристалла подложки, находятся в напряженном состоянии.

При пайке железа медью (несмотря на то что металлографическая картина эпитаксии осложнена наличием полиморфного превращения в железе) рентгеновским методом установлено, что отдельные зерна железа находятся в определенном ориентационном соотношении с соответствующими зернами меди. Более четко эпитаксию меди можно наблюдать при пайке углеродистой стали. В этом случае границы бывших аустенитных зерен, обозначенные выделениями феррита в доэвтектоидной стали и сеткой цементита в заэвтектоидной, совпадают с границами зерен меди.

При ориентированной кристаллизации параметры решетки кристаллизующегося металла могут как уменьшаться, так и увеличиваться, приближаясь возможно точно к параметрам кристаллической решетки основного металла, что в той или иной степени создает направленность в кристаллизации металла зоны сплавления.

При наличии на поверхности основного металла окисной пленки ориентирующее воздействие основного металла на расплав припоя практически не проявляется. Однако следует иметь в виду, что на структуру расплава влияет не только периодическое силовое поле поверхности подложки, но и электронная структура пленки. Наличие на подложке тонкой поверхностно-активной жировой пленки может привести к полной потере ориентирующего действия, в то время как более толстые слои менее активной пленки могут не препятствовать процессу эпитаксии.

Наряду с эпитаксией образующаяся в шве структура может иметь ориентировку зерен, связанную с возникновением определенным образом ориентированных зародышей или с ростом кристаллов в определенных кристаллографических направлениях.

Ориентационное соответствие в плоскости спая при высокой активности растворно-диффузионных процессов между основным металлом и расплавом припоя в отдельных случаях перерастает в образование непрерывной структурной связи между основным металлом и зоной сплавления. На рис. 89 изображены микроструктуры соединения при пайке армко-железа бериллием, из которых видно, что в зоне спая происходит образование общих зерен. В центральной части зоны сплавления образовалась граница стыка зерен, росших навстречу друг другу, от соединяемых поверхностей основного металла.

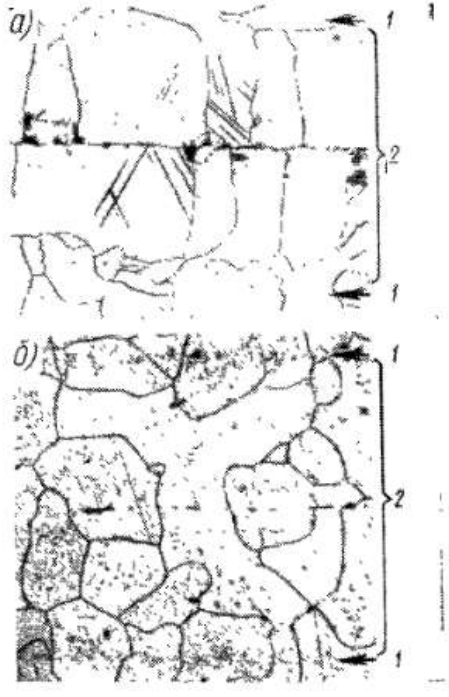


Рис. 89. Микроструктура соединения при пайке армко-железа бериллием в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ *мм рт. ст.* при температуре 1350° С:

а — выдержка 1 *мин*, ×200; *б* — после дополнительной выдержки при 1250° С в течение часа, ×125; *1* — армко-железо; *2* — зона сплавления

Ликвация. Особенностью кристаллизации металла в паяных швах является выраженная ликвация. Кристаллизация в условиях пайки приводит к увеличению степени ликвации по сравнению со сплавом того же состава,

но кристаллизующимся в большем объеме. Это увеличение в системе железо — медь по данным А. С. Екатовой составляет 20%, в системе медь — серебро 9%, в системе алюминий — цинк 10%. При рассмотрении ликвации в каком-то объеме металла различают зональную неоднородность, проявляющуюся в виде скоплений отдельных компонентов в макроскопических зонах, и внутрикристаллическую или микроскопическую ликвацию, характеризующуюся химической неоднородностью в пределах кристаллита. Зональная ликвация в паяных швах систем, обладающих взаимной растворимостью, прежде всего связана с кристаллизацией на поверхности основного металла твердого раствора и оттеснением более легкоплавкой составляющей зоны сплавления к центральной части шва. На поверхности основного металла кристаллизуются дендритные образования, по составу соответствующие солидусу системы при температуре затвердевания.

Из внутрикристаллических типов ликвации наиболее известна дендритная, когда состав оси дендрита резко отличается от состава его межосных прослоек.

Ликвация при пайке отличается от ликвации, например, при сварке и литье тем, что она связана с неравномерным плавлением припоя (при применении многокомпонентных припоев), активным взаимодействием припоя с основным металлом, разделительной диффузией* при кристаллизации, поверхностными явлениями и т. д. Расплавленный припой неравномерно взаимодействует с основным металлом по поверхности контакта. Это объясняется неодновременным расплавлением припоя. Эвтектическая составляющая его плавится в первую очередь и растекается по основному металлу. Дальнейший нагрев ведет к расплавлению новых порций припоя, обогащенных тугоплавкими компонентами, сплав же, наиболее близкий по составу к эвтектике, постоянно располагается по периферии, вызывая в отдельных случаях значительную эрозию основного металла. С другой стороны,

* Разделительной диффузией называется процесс перераспределения атомов разного рода на фронте кристаллизации, в результате которого между образующейся твердой и жидкой фазами возникает равновесная разность концентраций, определяемая расстоянием между линиями ликвидуса и солидуса диаграммы состояния при данной температуре.

количество расплавленного припоя у входной галтели больше, чем у выходной, поэтому в образовавшемся в результате взаимодействия припоя с основным металлом сплаве у входной галтели большее содержание припоя, чем у выходной, обогащенной основным металлом. По результатам микрорентгеноспектрального анализа распределения меди вдоль шва при пайке никеля медью в вакууме $1{,}33 \cdot 10^{-1}$ *н/м*^{2} (10^{-3} *мм рт. ст.*) содержание меди у входной галтели приблизительно на 15% выше. Капиллярный участок шва обеднен медью, что связано с незначительным количеством припоя в зазоре, растворением никеля и интенсивной диффузией меди в основной металл. С увеличением температуры пайки и времени выдержки при постоянном зазоре обеднение припоем как капиллярного участка шва, так и галтелей усиливается. Наоборот, увеличение соединительного зазора приводит к повышению количества припоя в шве, что в свою очередь ведет к возрастанию его содержания в зоне сплавления и повышению равномерности распределения припоя по длине шва [3].

По ширине зазора распределение меди при пайке никеля также неравномерно. Наиболее высокое содержание меди в центре шва, наиболее низкое — по границам с основным металлом. Рассмотренный случай зональной ликвации при пайке никеля медью, когда основной металл и припой образуют непрерывный ряд твердых растворов, является наиболее простым. Если взаимодействие основного металла с припоем в процессе пайки приводит к образованию ограниченных твердых растворов, интерметаллических соединений, эвтектических смесей, ликвация носит более сложный характер.

Влияние величины зазора. Характер кристаллизации зоны сплавления изменяется в зависимости от величины зазора, определяющего количество жидкой фазы. Так, при пайке армко-железа медью в среде водорода в больших зазорах (порядка 0,5—2 *мм*) кристаллизация происходит с образованием развитой дендритной структуры. При зазорах 0,4—0,3 *мм* затвердевание идет путем образования и роста крупных ячеистых кристаллов на границе с железом и разветвленных кристаллов в центре шва. С уменьшением зазора преобладающей становится ячеистая форма затвердевания. При зазоре 0,05 *мм* кристаллизация происходит путем перемещения почти плос-

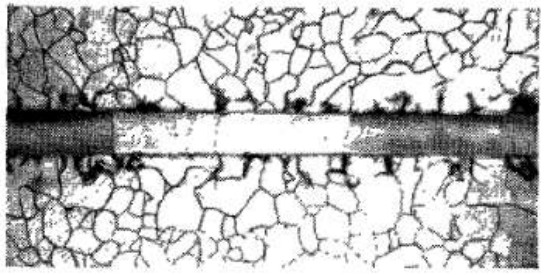


Рис. 90. Микроструктура соединения при пайке в среде водорода армко-железа медью.

Температура пайки 1100° С, выдержка 1 *мин*, зазор 0,05 *мм*; ×200

кой границы кристалл — расплав (рис. 90). Смена форм затвердевания вызвана изменением условий кристаллизации. Согласно существующим представлениям характер кристаллизации сплавов определяется температурным градиентом расплава, а также величиной и протяженностью области концентрационного переохлаждения вблизи фронта кристаллизации. При прочих равных условиях уменьшение зазора, а следовательно, толщины слоя кристаллизующейся жидкости, начиная с определенного момента, приводит к таким изменениям указанных факторов, что дендритная форма кристаллов постепенно уступает место ячеистой, а ячеистая — преобладающему росту кристаллов с гладкой поверхностью. Следует отметить, что окончательная кристаллическая структура металла зоны сплавления не соответствует первоначальным формам роста кристаллов. Новые прямолинейные границы зерен в шве пересекают в произвольных направлениях дендритные и ячеистые кристаллы.

Смена форм затвердевания в шве в зависимости от величины зазора наблюдается и при пайке многокомпонентными припоями. На рис. 91 изображены микроструктуры шва при пайке стали Ст. 3 припоем ВЗМИ-49. Как видно из рисунка, уменьшение зазора в конечном счете приводит к образованию одного ряда плоских зерен. При этом кристаллизация в шве происходит без разделения

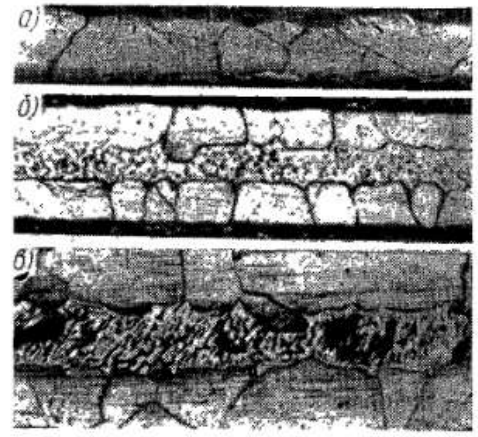


Рис. 91. Микроструктуры зоны сплавления шва, зазоры 0,05 (*а*), 0,1 (*б*) и 0,15 *мм* (*в*):

Основной металл сталь Ст. 3, припой ВЗМИ-49, пайка в среде водорода, *а* — ×350, *б* — ×250; *в* — ×250

жидкого раствора и без образования прикристаллизованных слоев, а состав зоны сплавления значительно отличается от равновесного. Например, при пайке железа медью при 1100° С и зазоре до 0,05 *мм* содержание железа в зоне сплавления достигает до 7%, против равновесного 2,8%. Аномалия в растворении и бездиффузионный характер кристаллизации с уменьшением зазора, по-видимому, связаны со снижением межфазной энергии, влиянием микрорельефа поверхности основного металла и увеличением капиллярного давления в шве. Если при наличии (в центральной части шва) малопрочной прослойки разрушение соединений происходит по центральной части шва, то при кристаллизации с образованием плоских зерен разрушение при механических испытаниях идет по наиболее прочному участку шва — зоне спая. Это обстоятельство свидетельствует о том, что образование плоских зерен в соединительном зазоре обеспечивает значительно более высокую прочность. На

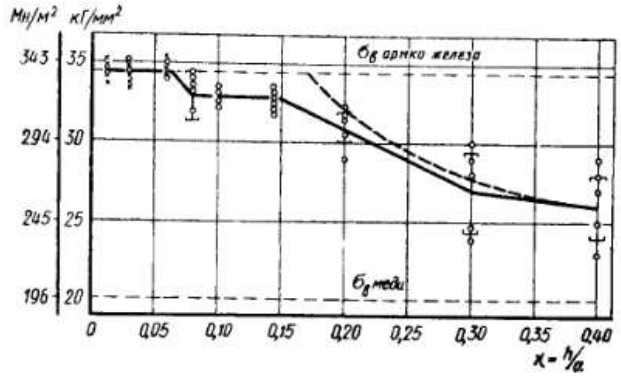


Рис. 92. Зависимость прочности стыковых соединений при пайке армко-железа медью от величины зазора.
Температура пайки 1100° С, выдержка 1 *мин*. о — разрыв по шву, х — разрыв по основному металлу

рис. 92 показана зависимость предела прочности стыковых соединений армко-железа, паяных медью, от отношения величины зазора к диаметру образца [4]. Пунктиром нанесены значения прочности, полученные путем расчета по формуле (VI.1), учитывающей эффект контактного упрочнения в результате возникновения в медной прослойке напряженного состояния объемного растяжения [5, 6]:

$$\sigma_в = \sigma_в^м \left\{ 1 + \left[3\sqrt{3}\,\varkappa(1+\varepsilon)^2\right]^{-1} \right\}, \qquad (VI.1)$$

где $\sigma_в^м$ и ε — соответственно предел прочности и относительное удлинение припоя в исходном состоянии; $\varkappa$ — отношение ширины зоны сплавления к диаметру образца.

Как видно из экспериментальной кривой, начиная с определенной величины зазора разрушение стыковых паяных соединений происходит по основному металлу.

§ 23. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Жидкое состояние вещества, согласно современным представлениям, рассматривается как промежуточное между твердым и газообразным. С понижением температуры усиливается сходство с твердым состоянием.

Так, при плавлении металлов увеличение их объема не превышает 6%, расстояние между атомами изменяется не более чем на 2%. Изменение свойств меди, широко применяемой в качестве припоя, при переходе из твердого состояния в жидкое можно видеть из табл. 41 [7].

Таблица 41

Изменение свойств меди при плавлении

Свойства при температуре плавления	Твердое состояние	Жидкое состояние
Плотность, *г/см³*	8,32	7,93
Межатомное расстояние (между ближайшими атомами), Å	2,74	2,88
Электрическое сопротивление, *мком·см*	11	22
Коэффициент диффузии, *см²/сек*	10^{-8}	10^{-5}

Небольшое различие в межатомных расстояниях твердого и жидкого металлов должно мало сказываться на энергии взаимодействия атомов. Это дает основание предполагать, что частицам в жидкости при температурах, близких к температуре кристаллизации, свойственно не поступательное движение, как это имеет место у одноатомных газов, а колебательное, присущее твердым телам. Атомы жидкости совершают колебания вокруг некоторых центров равновесия. Время «оседлой жизни» атома определяется соотношением:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT},$$

где τ_0 — период колебания теплового движения; Q — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура.

О близости твердого и жидкого состояний свидетельствуют также малые величины теплот плавления и близкие значения теплот испарения и сублимации. Близость структур твердого и жидкого состояний удалось подтвердить экспериментально. При медленном плавлении, а затем охлаждении удалось получить кристаллы висмута той же ориентации, что и исходные.

Поскольку процесс пайки при применении низкотемпературных припоев происходит при температурах на

30—50° С выше их ликвидуса, а нижняя граница температурного интервала высокотемпературной пайки соответствует обычно ликвидусу припоя, то в этих условиях жидкое состояние металла близко к твердому. Поэтому координация частиц, наблюдавшаяся в жидкости при температурах, близких к температуре кристаллизации, сохраняется и после затвердевания.

Изменение размещения атомов при переходе из жидкого состояния в твердое можно проследить, сравнивая их внутренние энергии. При температуре кристаллизации изобарный термодинамический потенциал жидкой и твердой фаз одинаков и может быть определен из соотношения:

$$G = U + pV - TS. \qquad \text{(VI.2)}$$

Поскольку энтальпия фазы $H = U + pV$, то выражение (VI.2) можно записать в виде:

$$G = H - TS. \qquad \text{(VI.3)}$$

Тогда равенство изобарных термодинамических потенциалов жидкости и твердого тела при температуре кристаллизации $T_к$ будет иметь вид:

$$H_ж - T_к S_ж = H_т - T_к S_т. \qquad \text{(VI.4)}$$

Учитывая, что $H_ж - H_т = L$, получим

$$\Delta S = S_ж - S_т = \frac{L}{T_к}, \qquad \text{(VI.5)}$$

где L — скрытая теплота плавления.

Из зависимости (VI.5) следует, что мера изменения степени порядка * при кристаллизации жидкости может быть определена как отношение скрытой теплоты плавления к температуре кристаллизации.

Фронт кристаллизации. При затвердевании металлов и сплавов типа твердых растворов фронт кристализации может быть плоским и дендритным. Дендритная структура сплавов сходна со структурой дендритов в чистых металлах. Отличие заключается лишь в том, что в дендритах сплавов имеется субструктура, напоминающая ячеистую. В сплавах, кроме того, ячеистым может быть и фронт кристаллизации. Структура сплава при ячеистой кристаллизации состоит из параллельных элементов, имеющих форму стержней, расположенных в направлении кристаллизации. С увеличением термического или концентрационного переохлаждения ячеистая структура может переходить в дендритную и наоборот. В условиях незначительного переохлаждения как в чистых металлах, так и в сплавах, фронт кристаллизации плоский.

Поскольку эвтектики могут являться смесью твердых растворов, кристаллы которых растут совместно, то фронт кристаллизации при затвердевании эвтектик не может быть плоским. При этом, если эвтектики пластинчатого и стержневого типа образуются в результате зарождения и роста кристаллов двух фаз, обладающих правильным расположением составляющих и общей поверхностью раздела с жидкой фазой, то процесс кристаллизации эвтектик глобулярного и игольчатого типов более сложен. Впереди фронта кристаллизации в них происходит непрерывное гетерогенное зарождение центров кристаллизации, что приводит к произвольной ориентировке частиц второй фазы по отношению к матрице.

При кристаллизации в паяных швах обычно происходит в той или иной мере направленное заращивание соединительного зазора при движении фронтов кристаллизации от границ основной металл — зона сплавления, в центральной части зоны сплавления во многих случаях можно наблюдать образование дендритов в результате кристаллизации наиболее легкоплавкой составляющей шва (рис. 93).

Необходимо отметить, что для роста кристаллов непосредственно из расплава условия пайки весьма благоприятны ввиду большого количества центров кристаллизации, появившихся при растворении окисных пленок и основного металла, ввиду наличия остатков флюса при флюсовой пайке, присутствия различных примесей и т. д. При кристаллизации однокомпонентных припоев критический размер зародыша определяется температурой переохлаждения; в сплавах он в значительной степени зависит от концентрации жидкого раствора. Критический размер зародыша при данной температуре будет тем меньше, чем больше степень пересыщения жидкого раст-

* Твердое тело представляет собой совокупность атомов с почти идеальным дальним порядком

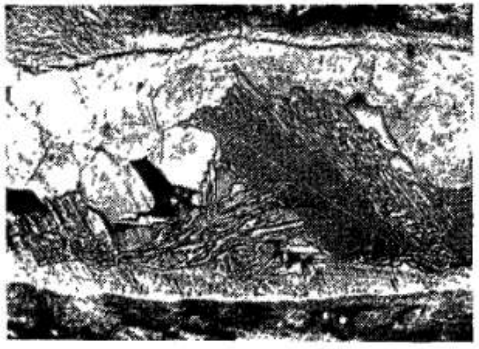


Рис. 93. Микроструктура соединения при пайке стали Ст. 3 припоем ВЗМИ-49 в среде водорода.
Температура пайки 1120° С, выдержка 1 *мин*; ×300

вора относительно равновесной линии ликвидуса. Если величина зародыша равна или больше критической, то при соответствующих условиях начинается рост кристалла, при этом кристалл приобретает правильную геометрическую форму, когда рост его происходит свободно. Когда же отдельные растущие кристаллы соприкасаются, свободный их рост прекращается — происходит их сращивание. В отличие от кристаллов правильной геометрической формы такие частицы получили название кристаллитов, или зерен. Срастание кристаллов при дендритной кристаллизации приводит также к образованию частиц неправильной геометрической формы.

Форма кристаллов. При исследовании микроструктур паяных швов в зоне сплавления можно наблюдать образование самых различных форм кристаллов.

При анализе причин их образования необходимо учитывать условия кристаллизации. При малых степенях переохлаждения с наименьшей скоростью растут грани кристаллов, имеющие более низкий коэффициент поверхностного натяжения, поэтому они составляют равновесную форму огранки кристалла. В случае значительного переохлаждения эти грани имеют наибольшую скорость роста и определяют кристаллографическую ориентировку осей дендритов. Внешняя форма кристаллов при больших переохлаждениях зависит, по-видимому, не столько от соотношения скоростей роста различных граней, сколько от условий теплоотвода и процессов диффузии. Переход от ограненной формы кристалла к дендритной связан с интенсивностью диффузионных процессов в жидкой фазе. Если процессы диффузии замедлены, интенсивность их вблизи углов и ребер кристалла приблизительно одинакова, и кристалл растет, имея правильную огранку. В случае большой интенсивности диффузионных процессов вблизи различных участков кристалла диффузия протекает по-разному и будет иметь место дендритная кристаллизация, причем, чем интенсивнее диффузия, тем разветвленнее дендриты. Дендритную кристаллизацию в паяных швах можно наблюдать во всем объеме зоны сплавления (рис. 94).

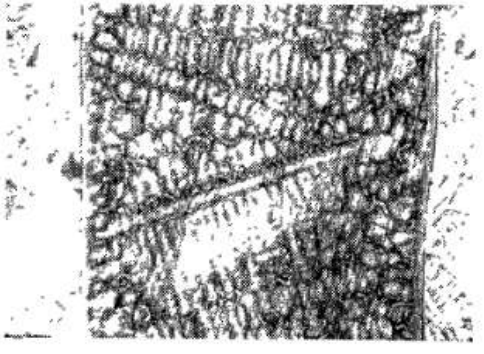


Рис. 94. Микроструктура соединения при пайке стали ВСт. 3 припоем на железной основе с зазором 1 *мм*; ×70 (кристаллизация без образования прослойки легкоплавкой и малопрочной фазы, играющей роль надреза)

При кристаллизации эвтектик, как установлено А. А. Бочваром, в переохлажденной жидкости самопроизвольно зарождаются и порознь растут кристаллы каждой из фаз, образующих эвтектику. Непосредственно эвтектическая кристаллизация начинается в момент соприкосновения двух кристалликов различных фаз.

Равновесная кристаллизация. При равновесной кристаллизации процесс перехода из жидкого состояния в твердое происходит при бесконечно малых скоростях охлаждения и описывается равновесной диаграммой состояния. Если основной металл* A и припой B образуют между собой сплавы с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях (рис. 95) и при температуре пайки $t_п$ состав жидкой составляющей зоны сплавления отвечает равновесному ликвидусу (точке l), а граница основной металл — зона сплавления — солидусу диаграммы состояния (точка S), то при кристаллизации в результате снижения температуры состав жидкой фазы будет изменяться по линии ликвидуса, а состав выделяющейся твердой фазы по линии солидуса.

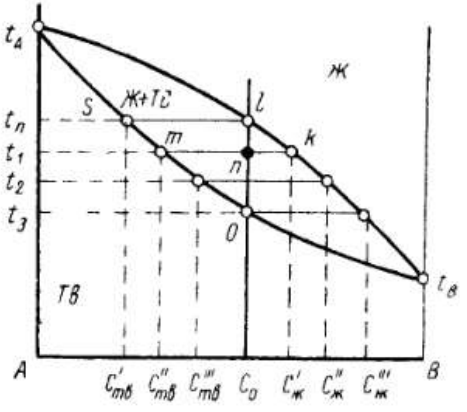


Рис 95 Схематичная диаграмма состояния металлов, образующих непрерывный ряд твердых растворов

Таким образом, в процессе охлаждения происходят изменения состава и количества жидкой и твердой фаз в зоне сплавления. При температуре $t_1 < t_п$ составу жидкой и твердой фаз будут отвечать соответственно точки k и m. Если при охлаждении в точке l выпадет кристалл, по составу отвечающий $C_{тв}'$, то при температуре t_1 выпадают кристаллы, отвечающие составу $C_{тв}''$, при температуре t_2 — составу $C_{тв}'''$ и так до точки 0, соответствующей полному затвердеванию. При этом концентрация твердого раствора непрерывно приближается к концентрации исходного жидкого сплава, соответствующей C_0. Состав же жидкой фазы при кристаллизации изменяется от C_0 до $C_ж'''$, проходя все промежуточные состояния между ними. При конечной температуре t_3 сплав затвердевает в однородный твердый раствор того же состава C_0, что и исходный жидкий раствор. Таким образом, при равновесной кристаллизации снижение температуры расплава вызывает непрерывное изменение составов жидкого и твердого растворов в зоне сплавления шва. Из жидкой фазы постоянно выделяется твердый раствор, изменяя ее состав, а выделившийся ранее при более высокой температуре твердый раствор изменяет свой состав, взаимодействуя с жидкой фазой. Эти процессы взаимосвязаны и протекают при активной диффузии в жидкой и твердой фазах. При постоянной температуре состав жидкой и твердой фаз неизменен и перераспределения компонентов между ними не происходит.

Равновесный процесс кристаллизации возможен, если между твердой и жидкой фазами имеется динамическое равновесие и в процессе затвердевания происходит диффузионное выравнивание концентрации твердой и жидкой фаз.

Неравновесная кристаллизация. В действительности процесс кристаллизации при пайке далек от этой идеальной схемы, что связано с направленным теплоотводом, незначительным количеством жидкой фазы в шве, активным взаимодействием по границе фаз и большой скоростью охлаждения. В результате в шве не достигается равномерное распределение компонентов. Направленный теплоотвод в сторону основного металла приводит к тому, что образующаяся при кристаллизации твердая фаза отлагается на поверхность основного металла и изолируется от взаимодействия с жидкой фазой. Поэтому диффузионного выравнивания ее состава практически не происходит. Таким образом, фронты кристаллизации в шве распространяются встречно в направлении от основного металла к центральной части зоны сплавления, т. е. имеет место двусторонняя направленная кристаллизация. При этом происходит наращивание на основном металле твердого раствора переменной концентрации с постепен-

* Рассматривается взаимодействие чистых металлов

ным уменьшением содержания в нем основного металла. Поскольку диффузионное выравнивание состава при неравновесной кристаллизации не достигается, то в жидкой фазе у фронта кристаллизации постепенно увеличивается содержание припоя и уменьшается содержание основного металла. Это вызывает слоистое распределение компонентов в шве, параллельное поверхности основного металла, а в случае образования при пайке ограниченных твердых растворов еще и оттеснение легкоплавкой и малопрочной фазы к центральной части шва (рис. 96).

Рис. 96. Микроструктура соединения при контактно-реакционной пайке армко-железа титаном.

Температура пайки 1085° С, выдержка 1 *мин*, вакуум $1{,}33 \cdot 10^{-1}$ *н/м*^{2} (10^{-3} *мм рт. ст.*); ×900; *1* — зона сплавления; *2* — прослойка легкоплавкой фазы

При неравновесной кристаллизации в шве сплавов из тех же компонентов *A* и *B*, обладающих неограниченной растворимостью в жидком и твердом состояниях, масса припоя в жидкой фазе при температуре $t+dt$, если не происходит диффузионного выравнивания состава фаз, составит [8]:

$$M_{t+dt} = C_ж m, \qquad (VI.6)$$

где $C_ж$ — концентрация припоя в жидкой фазе; m — количество затвердевающей жидкости.

При снижении температуры затвердевания до значения t масса припоя в жидкой фазе

$$M_t = (C_ж - dC_ж)(m - dm), \qquad (VI.7)$$

где $dC_ж$ — снижение концентрации припоя в жидкой фазе; dm — уменьшение массы жидкой фазы.

За счет уменьшения жидкой фазы в шве образуется твердая фаза в количестве dm с концентрацией припоя $C_{тв}$.

Поскольку общее содержание припоя при этом не изменяется, то

$$M_{t+dt} = M_t + C_{тв}\,dm \text{ или}$$

$$C_ж m = (C_ж - dC_ж)(m - dm) + C_{тв}\,dm. \qquad (VI.8)$$

Преобразуя выражение (VI.8) и пренебрегая бесконечно малой величиной второго порядка, получаем

$$\frac{dm}{m} = \frac{dC_ж}{C_{тв} - C_ж},$$

или после интегрирования имеем

$$\ln\frac{m_0}{m} = \int\limits_{C_ж}^{C_ж = C_0} \frac{dC_ж}{C_{тв} - C_ж}, \qquad (VI.9)$$

где m_0 — масса жидкости в начале кристаллизации; C_0 — концентрация в начале кристаллизации.

Кристаллизация завершается при $m=0$, тогда

$$\int\limits_{C_ж}^{C_ж = C_0} \frac{dC_ж}{C_{тв} - C_ж} = \infty. \qquad (VI.10)$$

Это означает, что при отсутствии диффузионного выравнивания состава твердой и жидкой фаз компоненты *A* и *B* разделяются. При исходном содержании припоя в жидкой фазе $C_ж = C_0$ образующаяся при кристаллизации твердая фаза представляет непрерывный набор концентраций от $C_{тв}$ на поверхности основного металла до $C_{тв} \approx C_ж$ в центральной части зоны сплавления. Следствием этого является неоднородность механических и физико-химических свойств металла по ширине шва.

Для определения концентрации припоя в кристаллизующемся твердом растворе необходимо знать зависимость:

$$C_{тв} = f(C_ж). \qquad (VI.11)$$

Если принять, что концентрация припоя (компонент B) в твердом и жидком растворах определяется значением равновесного коэффициента распределения k_0, то

$$C_{тв} = k_0 C_ж. \qquad (VI.12)$$

Поскольку в условиях пайки припой является компонентом, понижающим температуру плавления сплава, образующегося при взаимодействии его с основным металлом, то при кристаллизации зоны сплавления концентрация припоя в жидкой фазе будет выше, чем в образующихся кристаллах твердой фазы, а равновесный коэффициент распределения припоя меньше единицы. В начале кристаллизации твердый раствор обогащен основным металлом, в конце кристаллизации — припоем. При этом, чем больше равновесный коэффициент распределения k_0 отличается от единицы при $C_ж = C_0$, тем больше концентрация припоя в кристаллах $C_{тв}$ отклоняется от C_0.

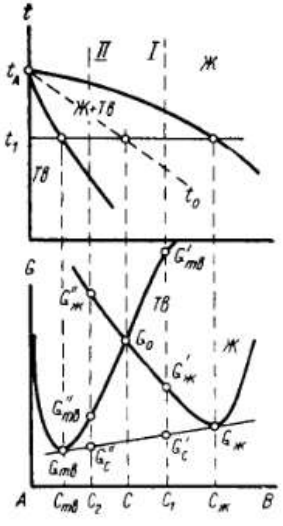


Рис. 97. Участок диаграммы состояния металлов, образующих неограниченные твердые растворы и кривые изобарных термодинамических потенциалов жидкой и твердой фаз при температуре t_1

С повышением скорости охлаждения эффект разделения компонентов при направленной кристаллизации снижается и при определенной степени переохлаждения возможна бездиффузионная кристаллизация в шве, при которой образующаяся из жидкости твердая фаза соответствует ей по составу. Возможность бездиффузионной кристаллизации может быть оценена по свободной энтальпии жидкой и твердой фаз (рис. 97). При переохлаждении расплава любого состава до температур, соответствующих линии равных потенциалов жидкого и твердого растворов $t_A - t_0$, значение изобарного термодинамического потенциала твердого раствора $G_{тв}$ будет больше изобарного термодинамического потенциала жидкого раствора $G_ж$ для состава I и кристаллизация в этом интервале температур может идти только диффузионным путем. При переохлаждении расплава ниже линии $t_A - t_0$ соотношение свободных энтальпий жидкой и твердой фаз обратное (состав II), что делает кинетически более выгодным бездиффузионный процесс кристаллизации, приводящий жидкость в метастабильное состояние $G_{тв}''$, а не в стабильное G_c'', с более низким значением свободной энтальпии.

Бездиффузионная кристаллизация в пайке имеет очень большое значение. С уменьшением зазора, начиная с определенного оптимального количества жидкой фазы в шве, бездиффузионная кристаллизация проходит во всем объеме зоны сплавления, обеспечивая одинаковую структуру и равномерность свойств по ширине шва (см. рис. 90 и 91, *а*). С увеличением зазора выше оптимального значения кристаллизация идет с раделением компонентов и образованием в центральной части шва легкоплавкой и малопрочной прослойки, играющей роль надреза. Преодолеть этот недостаток капиллярной пайки с большими зазорами, как установлено автором [9], можно путем создания условий, обеспечивающих образование по всей ширине шва однородного твердого раствора с узким интервалом кристаллизации.

Рассмотренный случай неравновесной кристаллизации при пайке является простейшим. Поскольку основной металл и припой в реальных условиях являются обычно многокомпонентными сплавами, а в процессе образования соединения протекают реакции взаимодействия не только между металлами, но и между металлами и газовыми средами, флюсами, окисными и шлаковыми пленками, то кристаллизация образующегося при этом в шве сплава представляет более сложный процесс.

ЛИТЕРАТУРА

К главе I

1. О. И. Тихомирова, М. В. Пикунов, И. Н. Точенова. Пайка меди медногаллиевыми припоями. «Сварочное производство», 1967, № 10.
2. M. L. Schuehle. Future Trends and Reguirements in the Nations Aerospace Industry, «Western Machinery and Steel World», 50, № 11, 1959.
3. С. Н. Лоцманов, И. Е. Петрунин. Пайка металлов. «Машиностроение», 1966.
4. G. Arthur. Metcalfe, Reactive Brazing — a New Ioining Method, «Metal Progress», 83, № 5, 1963.
5. D. Brooks. Brazing Titanium to Titanium and to steels, «Metal Treatment», 21, № 111, 1954.
6. Platinum Alloys for Brazing Tungsten M. H. S., «Platinum Metals», Rev., 7, № 2, 1963.
7. Von Neubauer — Nicolini, Lautawerk, Versuche mit Reaktiosloten für Aluminium, «Aluminium», 18, № 4, 1936.
8. А. С. Екатова. Некоторые закономерности взаимодействия припоя с основным металлом в процессе пайки. Автореф. диссерт. Московский институт стали и сплавов, 1967.
9. А. А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. М., «Наука», 1966.
10. Г. И. Дистлер, С. А. Дарюсина, Ю. М. Герасимов. Ранние стадии кристаллизации как метод установления неоднородности кристаллических поверхностей. Доклады АН СССР, т. 154, № 6, 1964.
11. Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршоров, Ю. Л. Красулин. Физические и химические проблемы соединения разнородных материалов. Изв. АН СССР. «Неорганические материалы», 1965, № 1, 29.
12. Ю. Л. Красулин, М. Х. Шоршоров. О механизме образования соединения разнородных материалов в твердом состоянии. «Физика и химия обработки материалов», 1967, № 1.
13. Н. А. Кротова, Д. П. Морозова, А. М. Поляков и др. Исследование различных типов адгезионной связи. «Коллоидный журнал», 1964, 26, № 2.
14. Л. С. Стилбанс. Физика полупроводников. «Советское радио», 1967.
15. В. С. Новосадов, М. Х. Шоршоров. Физико-химические условия проявления адсорбционного действия расплавов. Институт металлургии им. акад. А. А. Байкова, Изд. АН СССР, 1967.
16. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей. Гостехиздат, 1947.
17. Э. К. Райдил. Химия поверхностных явлений. ОНТИ, 1936.
18. В. В. Кудинов, Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршоров. К оценке энергетических условий образования соединений между расплавленными частицами и поверхностью твердого тела. «Физика и химия материалов», 1968, № 4.
19. Л. Л. Гржимальский, И. Е. Петрунин. О паяемости железа. «Сварочное производство», 1969, № 4.
20. В. С. Постников. Релаксационные явления в твердых телах. В сб.: «Релаксационные явления в металлах и сплавах». М., Металлургиздат, 1963.
21. Г. И. Покровский. Капиллярные силы в грунтах, вып. 15. М., Госстройиздат, 1933.
22. Г. Д. Никифоров, В. В. Дьяченко, Б. Д. Орлов [и др.]. О механизме образования соединения при сварке и пайке. «Сварочное производство», 1967, № 12.
23. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. С англ., Металлургиздат, 1959.
24. В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. Изд. АН СССР, 1962.
25. И. Е. Петрунин, Л. Л. Гржимальский. О взаимодействии вольфрамов с медью, марганцем, серебром и оловом. «Металловедение и термическая обработка», 1969, № 1.
26. А. Е. Вайкерман, М. Х. Шоршоров, В. Д. Веселков [и др.]. Плазменная наплавка металлов. «Машиностроение», 1969.

К главе II

1. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Л. А. Фирсанова. Физическая химия расплавленных солей. «Металлургиздат», 1957.
2. В. Юм-Розери, Г. В. Рейнор. Структура металлов и сплавов. С англ., Металлургиздат, 1959.
3. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. I и II, «Металлургия», 1966.
4. Ю. К. Делимарский, Г. Д. Назаренко. Растворимость окислов металлов в расплавленной буре. Украинский химический журнал, вып. 8, 1965, № 31.
5. Д. И. Менделеев. Основы химии. Госхимиздат. Т. 2, 1934.
6. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков. Электрохимия расплавленных солей. Металлургиздат, 1960.
7. А. И. Губин, Е. Н. Добкина. Самофлюсующие припои для пайки нержавеющих сталей и жаропрочных сплавов. «Сварочное производство», 1966, № 8.
8. C. E. Donaldson, Some practical aspects of Brazing Theory, «Naval Engineers I.», 77, № 2, 1965.
9. N. Bredzs, H. Schwartzbart. Surface Activity of Lithium in Silver — Lithium Brazing Alloys, «Welding Journal», 42, № 2, 1963.

10 Л Л Гржимальский, И Е Петрунин К вопросу о механизме самофлюсований припоев «Сварочное производство», 1966, № 11
11. О Кубашевский, Б Гопкинс Окисление металлов и сплавов С англ М, «Металлургия», 1965
12 С Н Лоцманов К вопросу о пайке алюминия и его сплавов Труды ВВИА им Жуковского, 1946

К главе III

1 Р Е Есенберлин Пайка металлов в печах с газовой средой Машгиз, 1962
2 И Г Рысс Химия фтора и его неорганических соединений Госхимиздат, 1956
3 В А. Пазухин и А Я Фишер Вакуум в металлургии Металлургиздат, 1956
4 Е П Татиевская, Г И Чуфаров, В К Антонов О скоростях восстановления окислов железа «Журнал физической химии», № 24, вып 4, 1950
5 С Дэшман Научные основы вакуумной техники С англ М, «Мир», 1964
6 В Н Еременко Титан и его сплавы, Киев Изд АН УССР, 1960
7 Н М Пульцин Титановые сплавы и их применение в машиностроении Машгиз, 1962
8 П В Гельд, С И Алямовский, И И Матвеенко Уточнение области применимости принципа последовательности превращений А А Байкова В сб «Физико химические основы производства стали» Изд АН СССР, 1961
9 О А Есин, П В Гельд Физическая химия пирометаллургических процессов Т 1, Металлургиздат, 1962
10 В А Ройтер, В А Юза, А Н Кузнецов О механизме восстановления окислов железа водородом, окисью углерода и их смесями «Журнал физической химии» Т 25, вып 8, 1951
11 Б М Эстрин Производство и применение контролируемых атмосфер Металлургиздат, 1963
12 К Е Уикс, Ф Е Блок Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов С англ М, «Металлургия», 1965
13 А И Фельдман, М Б Гутман, Г К Рубин Расчет нагревателей электропечей сопротивления Госэнергоиздат, 1961
14 З Г Буз и Д Мартин Химия трехфтористого бора и его производных ИЛ, 1955
15 Л Л Гржимальский, И Е Петрунин О групповой низкотемпературной пайке «Авиационная промышленность», 1969, № 3
16 Л И Сокольская Газы в легких металлах Металлургиздат, 1959
17 В В Фролов Поведение водорода при сварке плавлением М, «Машиностроение», 1966

18 Б А Колачев Водородная хрупкость цветных металлов М, «Металлургия», 1966
19 А А Алов Основы теории процессов сварки и пайки «Машиностроение», 1964
20 М Х Шоршоров, Г В Назаров Сварка титана и его сплавов М, «Машгиз», 1959
21 А А Шмыков, В В Малышев Контролируемые атмосферы М, Машгиз, 1953

К главе IV

1 Ф В Куликов, Г В Кизилевич Келевич, А А Николаев Влияние олова на свойства медного припоя «Сварочное производство», 1963, № 2
2 С И Попель, Н Н Красовский, О А Есин [и др] Методика графического расчета поверхностного и межфазного натяжений по форме неподвижной капли В сб «Труды УПИ им С М Кирова», № 49 Металлургиздат, 1954
3 В Н Еременко Поверхностное натяжение жидких металлов «Украинский химический журнал», вып 4, 1962, № 28
4 Л М Щербаков О термодинамической оценке поверхностной энергии твердых тел В сб «Поверхностные явления в металлургических процессах» Металлургиздат, 1963
5 Л М Щербаков, В С Байбаков Поверхностное натяжение металлов на границе с газом и собственным расплавом В сб «Поверхностные явления в металлургических процессах» Металлургиздат, 1963
6 Р. А Свелин Термодинамика твердого состояния С англ М, «Металлургия», 1968
7 Я Е Гегузин, Н Н Овчаренко Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел, «Успехи физических наук», 76, 2, 283 (1963)
8 D W Rhys, R D Berry The development of palladium brazing alloys «Metallurgia», 66, № 398, 1962
9 Н Ф Лашко и С В Лашко-Авакян О выборе температуры пайки «Сварочное производство», 1961, № 3
10 E R Funk, H Udin Brazing Hydromechanics «Welding Journal», 31, № 6, 1952
11 D R Milner Survey of the Scientific principles related to wetting and spreating «Britisch Welding J», 5, № 3, 1958
12 В И Лихтман, Е Д Щукин, П А Ребиндер Физико-химическая механика металлов М, Изд АН СССР, 1962
13 А И Губин Образование трещин при пайке стали 1Х18Н9Т латунью Л62 «Вестник машиностроения», 1958, № 12
14 Р С Мурашкин, В М Никитин Исследование адсорбционного понижения прочности и пластичности нержавеющих сталей в контакте с медью «Физика и химия обработки материалов», 1970, № 4
15 Г Ф Косогов, В И Лихтман Адсорбционное понижение прочности сталей в металлических расплавах Доклады АН СССР, 134, № 1, 1960

16 Л Л Гржимальский, И Е Петрунин Взаимодействие свинца с железом, «Металловедение и термическая обработка металлов», 1967 № 7
17 Ю В Горюнов, Н В Перцов, Б Д Сумм Эффект Ребиндера М, «Наука» 1966
18 В В Бондарев, А Я Шиняев Диффузионные слои и прочность паяных соединений титана с применением гальванопокрытий благородных металлов В сб «Новые исследования титановых сплавов» М, «Наука», 1965

К главе V

1 И Л Миркин, М А Криштал Диффузия в металлических сплавах М, Изд ЦП НТО Машпром 1959
2 Д М Блейкли Поверхностная диффузия С англ Металлургиздат, 1965
3 С Д Герцрикен, И Я Дехтяр Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе М, Физматгиз, 1960
4 К П Гуров Современная микроскопическая теория диффузии в металлах и сплавах В сб «Подвижность атомов в кристаллической решетке» Киев Изд АН УССР, 1965
5 А А Смирнов Молекулярно кинетическая теория металлов М, «Наука» 1966
6 Я И Френкель Введение в теорию металлов Физматгиз, 1958
7 Я С Уманский, Б Н Финкельштейн, М Е Блантер Физические основы металловедения Металлургиздат, 1949
8 А С Екатова, Ю Ф Сидохин Изучение состава зоны сплавления и диффузионных зон в паяных соединениях систем Fe—Cu, Fe—Cu—Ni, Cu—Ag и Al—Zn В сб «Пайка в машиностроении» МДНТП, 1967
9 N Bredzs H Schwartzbart Metallurgy of Bonding in Brazed Joints, «Welding J» 1959 38 № 8
10 А С Екатова О взаимодействии меди с железом и сталью в процессе пайки «Цветные металлы», 1966, № 1
11 М Г Окнов О растворении тугоплавких металлов в легкоплавких «Металлург», 1935, 2 № 17
12 И И Ильевский Природа и кинетика роста диффузионного слоя в соединениях меди паянных оловянно свинцовыми припоями «Сварочное производство», 1966 № 10
13 А Ф Сидохин, Ю С Долгов, Ю Ф Сидохин Вопросы диффузионной пайки металлов В сб «Пайка металлов в машиностроении» Рига, 1968
14 В И Никитин Физико химические явления при воздействии жидких металлов на твердые Атомиздат, 1967
15 Ю Ф Сидохин, Е В Панченко, В А Ермолов Растворение покрытий на паяемых материалах в процессе высокотемпературной пайки В сб «Пайка в машиностроении», МДНТП, 1967
16 Н Ф Лашко, С В Лашко Пайка металлов «Машиностроение», 1967

17 Л С Палатник, Г В Федоров, П Н Богатов Изучение закономерностей испарения сплавов «Физика металлов и металловедения», 1966 21, вып 3
18 N Bredzs I F Rudy H Schwartzbart Development of partially volatile filler for high — temperature brazing, Weld J, 43, № 2 1964
19 Л К Савицкая, А П Савицкий Термодинамика и механизм контактного плавления металлов В сб «Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах» Нальчик, Кабардино Балкарское книжное издательство, 1965
20 Л К Савицкая, П А Савинцев Исследование поверхностных явлений при контактном плавлении металов В сб «Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии» Киев, Изд АН УССР, 1963
21 А Х Котрелл Строение металлов и сплавов Металлургиздат, 1961
22 В К Григорович Жаропрочность и диаграммы состояния «Металлургия», 1969
23 И Е Петрунин К вопросу о порообразовании в паяных швах «Физика и химия обработки материалов», 1970, № 6

К главе VI

1 И Е Петрунин, Л Л Гржимальский О взаимодействии вольфрама с медью, марганцем и серебром «Металловедение и термическая обработка», 1969, № 1
2 Л С Палатник, И И Папиров Ориентированная кристаллизация «Металлургия», 1964
3 В В Богданова, С В Лашко, И В Розенберг О химической неоднородности паяных швов «Сварочное производство», 1964, № 4
4 Л Л Гржимальский, А С Екатова, И Е Петрунин [и др] Структура и свойства соединений из железа, паяных медью «Физика и химия обработки материалов», 1968, № 1
5 О А Бакши, Р З Шрон Прочность при статическом растяжении сварных соединений с мягкой прослойкой «Сварочное производство», 1962, № 5
6 Р З Шрон, О А Бакши К вопросу об оценке прочности сварных соединений с мягкой прослойкой «Сварочное производство», 1962, № 9
7 У Вайнгард Введение в физику кристаллизации металлов С англ М, «Мир», 1967
8 В Н Вигдорович Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией М, «Металлургия», 1969.
И Е Петрунин О строении спаев и пайке с большими зазорами В сб «Новые материалы и технология пайки в машиностроении» М, ЦП НТО Машпром 1971

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Глава I. **Основные положения**	5
§ 1. Определение и особенности пайки	5
§ 2. Кинетика образования спая	11
§ 3. Классификация спаев	22
Глава II. **Флюсование**	34
§ 4. Особенности флюсования при пайке	34
§ 5. Кинетика процесса флюсования	39
§ 6. Растворение металлов во флюсах	59
§ 7. Самофлюсование	67
Глава III. **Удаление окисной пленки в газовых средах**	82
§ 8. Характеристика газовых сред	82
§ 9. Удаление окисной пленки в нейтральных средах и вакууме	88
§ 10. Удаление окисной пленки в активных средах	103
§ 11. Взаимодействие газовых сред с металлами	123
Глава IV. **Смачивание и капиллярное течение**	140
§ 12. Поверхностная энергия жидких и твердых тел	140
§ 13. Поверхность раздела фаз	155
§ 14. Смачивание и растекание	159
§ 15. Капиллярное течение припоев в зазоре	170
§ 16. Понижение прочности металлов под действием припоев и флюсов	181
Глава V. **Диффузия и растворение**	194
§ 17. Основы теории диффузии	194
§ 18. Диффузия в процессе пайки	204
§ 19. Растворение основного металла в расплаве припоя	217
§ 20. Испарение металлов при пайке	228
§ 21. Контактное плавление	236
Глава VI. **Кристаллизация**	250
§ 22. Особенности кристаллизации при пайке	250
§ 23. Механизм и кинетика кристаллизации	262
Литература	274

Иван Егорович Петрунин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПАЙКЕ

Редактор Н. Н. Ещенко
Худож. редактор Н. К. Гуторов
Техн. редактор С. П. Передерий
Корректор Л. А. Егорова

Т—17677 Сдано в набор 13/VII 1971 г. Подп к печати 17/XII 1971 г
Формат 84×108 1/32 Объем 8,75 печ л. Усл. п. л. 14,70
Уч.-изд. л. 13,34 Изд. № ОТ—90/67 Тираж 8000 экз. Цена 71 коп.

План выпуска литературы издательства «Высшая школа» (вузы и техникумы) на 1972 год. Позиция № 79

Москва, К-51, Неглинная ул. д., 29/14, издательство «Высшая школа»

Московская типография № 8 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, Хохловский пер, 7. Зак. 3451.