

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ
(наименование института полностью)

Кафедра Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы
(наименование кафедры)

15.04.01 Машиностроение

(код и наименование направления подготовки)

Оборудование и технология пайки

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему «Пайка медных сплавов низкотемпературными припоями»

Студент(ка)	К.А. Устимчев (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Научный руководитель	А.Л.Федоров (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)
Консультанты	В.Г. Виткалов (И.О. Фамилия)	_____ (личная подпись)

Руководитель магистерской
программы д.т.н, профессор **Б.Н. Перевезенцев**
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
« _____ » _____ 20 _____ Г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой __ д.т.н, профессор **В.В. Ельцов**
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия) _____ (личная подпись)
« _____ » _____ 20 _____ Г.

Тольятти 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Состояние вопроса.....	6
1.1 Особенности пайки меди и ее сплавов.....	6
1.2 Основные системы низкотемпературных припоев	14
1.2.3 Висмутовые и галлиевые припои	15
1.2.2 Припои на основе олова	19
1.2.3 Припои на основе свинца	24
1.2.4 Индиевые, цинковые и кадмиевые припои.....	30
1.3 Бесфлюсовая пайка в газовых средах	39
1.4 Задачи магистерской диссертации	54
2 Методика исследований	55
2.1 Разработка экспериментальной установки.....	55
2.2 Пайка образцов	57
2.3 Исследования растекания припоя.	58
2.4 Исследования прочности паяных соединений	59
2.5 Исследования коррозионной стойкости паяных соединений	61
3 Результаты исследований	68
3.1 Результаты исследования краевого угла смачивания.	68
3.2 Результаты исследования прочности	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	76

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетными направлениями науки и техники в России является создание и внедрение энергоэффективных и энергосберегающих технологий в частности получения неразъемных соединений. К таким технологиям можно отнести пайку. Хотя технологии пайки используются для соединения самых разнообразных сочетаний материалов в разных отраслях народного хозяйства, значительная доля паяных соединений относится к меди и ее сплавам. Причиной этого является массовое производство печатных плат для радиоэлектронной промышленности, кроме того, на предприятиях автомобильной промышленности пайку меди и ее сплавов применяют для получения теплообменной аппаратуры.

Получение низкотемпературной пайкой соединений меди и сплавов меди реализуется, в основном, флюсовой пайкой. Флюсы на основе канифоли нашли применение в радиоэлектронной промышленности, флюсы на основе хлорида цинка нашли применение при механированной пайке в условиях серийного и массового производства, потому что эти флюсы обладают большей активностью и не разлагаются при перегреве, как канифольные.

Однако обусловленные физикой процесса преимущества пайки наиболее полно реализуются в условиях бесфлюсовой пайки и при общем нагреве изделия. Стараниями ученых и технологов в промышленности успешно применяются технологии пайки в печах в различных атмосферах

Пайка при общем нагреве характеризуется высокой производительностью, обеспечивает возможность пайки как простых так и конструктивно сложных изделий. При общем нагреве паяемые изделия практически не деформируются и не коробятся в процессе термического цикла, следовательно не требуется какая то обработка для устранения искажений геометрической формы.

Пайка по бесфлюсовой технологии получает все большее распространение по следующим причинам. Остатки флюсов обладают высокой коррозионной активностью, процесс удаления остатков флюсов

требует дополнительных трудозатрат. Кроме того, технологии флюсовой пайки требуют дополнительных приемов по защите окружающей среды.

С учетом изложенного, давно разрабатывают и внедряют бесфлюсовые технологии пайки, такие, как пайка в вакууме, пайка в нейтральных и активных средах, ультразвуковая пайка и др. Однако их широкое распространение сдерживает необходимость применения сложного и специализированного оборудования для получения газовых сред (или вакуума), их контроля. Таким образом, разработка новых способов бесфлюсовой пайки является актуальной.

Например, известен вариант пайки легкоплавкими припоями без применения флюсов в среде перегретого водяного пара с незначительными добавками активных веществ. Данная среда характеризуется высокими экологическими параметрами, простотой получения. Однако получать положительные результаты по качеству паяного в такой среде соединения можно только при высокой технологической дисциплине и культуре производства, так как данная технология чувствительна к изменению параметров процесса, к технологической дисциплине операций подготовки к пайке. Указанное сдерживает широкое применение данной технологии.

Таким образом, целью работы является повышение экологических параметров процесса пайки и качества паяных соединений меди и ее сплавов за счет применения технологии пайки в среде перегретого пара.

Исходя из сформулированной цели, в работе поставлены следующие основные задачи:

- исследовать влияние параметров среды на основе водяного пара на процессы формирования паяных соединений;

- исследовать механические и эксплуатационные характеристики паяных соединений, получаемых методами пайки в среде водяного пара;

- разработать технологические рекомендации по пайке в среде водяного пара.

Поставленные задачи определили структуру магистерской

диссертации, которая состоит из введения, трех глав, заключения.

Предмет и объект исследования определяется тематикой работы, ее целью и задачами.

Предметом исследования являются методы бесфлюсовой пайки в газовых средах.

Объектом исследования выступают: параметры режима пайки в среде перегретого водяного пара; влияние параметров режима на свойства паяных соединений, полученных по технологии пайки в перегретом водяном паре; влияние состава газовой среды на основе перегретого водяного пара на свойства паяных соединений.

Базой для разработки методики исследований и проведения исследований послужили:

- стандарты и нормативные документы;
- работы ученых в области пайки;
- публикации по теме исследования в периодической печати;
- информационные ресурсы глобальных сетей..

При разработке методики экспериментальных исследований, в ходе проведения теоретических исследований применяли в качестве методологической основы системный анализ, логический и сравнительный методы анализа, синтез, абстрактно-логические суждения.

Значимость для развития теоретических представлений о процессах пайки заключается в том, что предпринята одна из попыток анализа паяльной системы, в которой в качестве одного из компонентов присутствует перегретый пар.

Практическая значимость исследования заключается в том, что ее выводы и рекомендации предназначены для применения в процессе реального производства.

1 Состояние вопроса

1.1 Особенности пайки меди и ее сплавов

Чистая медь, содержащая в своем составе некоторое количество других химических элементов, характеризуется высокими значениями теплопроводности и электропроводности. Медь при воздействии на нее атмосферы пассивируется образующейся на ее поверхности защитной пленкой и не проявляет энергичного взаимодействия с агрессивными компонентами. В состав пленки входит оксид Cu_2O . Прочность меди достигает 240 МПа, при этом медь обладает высокими пластическими свойствами, относительное удлинение достигает 45—50%. Чем меньше в меди содержание примесей, тем больше ее пластичность. У меди марки М00, минимальное количество примесей, пластичность достигает 62%. Как и у остальных металлов при увеличении температуры испытаний наблюдается уменьшение прочностных характеристик меди и возрастание пластических. С точки зрения практического применения меди ценным ее качеством является высокая пластичность до температуры жидкого гелия [1].

Хотя прочность меди характеризуется высокими показателями, их стремятся повысить. Кроме того, не всегда физические свойства чистой меди устраивают конструкторов. Поэтому в медь целенаправленно вводят легирующие компоненты. В результате получают сплавы меди.

Сплавы меди применяют в разных отраслях техники. Их используют для изготовления изделий, эксплуатируемых при высоких и низких температурах. Неразъемные соединения меди и ее сплавов получают сваркой и пайкой. Пайка меди и ее сплавов может выполняться всеми известными на практике способами.

Тем не менее, для каждого сплава меди существует наиболее подходящий вариант получения соединений пайкой. Выбор способа нагрева, активации поверхности и прочих параметров технологии пайки для меди, так

же как и для других металлов и сплавов, зависит от стойкости оксидов данного сплава меди, то наличия в сплаве меди легкоиспаряемых добавок, таких как цинк и пр. С некоторыми компонентами припоев для пайки меди она образует хрупкие интерметаллиды. Для некоторых сплавов меди растворение водорода резко снижает пластические свойства – водородная хрупкость. А в ряде случаев, при контакте с жидкими припоями, медь и ее сплавы хрупко разрушаются. У некоторых сплавов меди повышенная красноломкость [4].

По сложности образования качественных паяных швов сплавы меди разделяют на две группы:

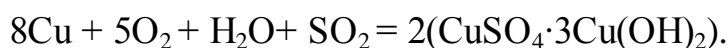
- 1) при пайке на поверхности появляются оксиды сравнительно легко удаляемые флюсами;
- 2) при пайке на поверхности сплавов появляются трудноудаляемые оксиды.

В состав группы с легкоудаляемыми оксидами на поверхности включены сама медь, разной степени чистоты, и ее сплавы, содержащие, преимущественно цинк, никель, свинец, фосфор, марганец.

Реакция образования слоя оксидов на поверхности меди в условиях нагрева на воздухе следующая [4]



При наличии в атмосфере SO_2 необходимо учитывать следующую реакцию [4]



Если с поверхностным слоем меди взаимодействует сероводород, то происходит образование пленки сульфида меди черного цвета.

При температурах выше двухсот градусов взаимодействие меди с кислородом воздуха значительно интенсифицируется. Вначале образуется закись меди, затем образуется оксид меди. Одним из условий начала образования оксида меди является достижение пленкой закиси меди значительной толщины, выше 25 микрон.

Причиной подобного феномена является то, что процесс окисления по указанному механизму реализуется за счет диффузионных процессов атомов меди через пленку оксида меди к кислороду атмосферы. Поскольку цвет оксида Cu_2O почти совпадает с цветом меди, визуальную начальную стадию окисления меди идентифицировать сложно.

Другой особенностью оксида CuO является его высокая химическая устойчивость. Его разложение на закись меди и чистую меди начинается от температур восемьсот и более градусов. [5].

Влияние на скорость роста пленки оксидов на меди оказывают, в первую очередь, температура и время нагрева. Исследованиями установлено, что при температурах порядка 500°C за одну секунду происходит рост толщины пленки оксида до двух микрон, через минуту пять микрон и через полторы минуты семнадцать микрон. Зависимость просматривается логарифмическая. Поэтому в арсенале технолога имеются следующие приемы для исключения окисления очищенной поверхности меди. Лужение припоем олово-свинец или чистым оловом. Нанесенный слой должен составлять в толщину до 10ти микрон. Предпочтительным вариантом здесь является лужение оловом. Слой олова обеспечивает смачивание припоем в течение длительного времени. Слой припоя олово-свинец может привести к образованию прослоек интерметаллидов системы медь-олово. Поскольку олово из нанесенного слоя будет расходоваться на образование интерметаллида с медью, поверхность нанесенного слоя обогатится свинцом. А по поверхности свинца, в некоторых случаях, сложно обеспечить растекание припоев.

Если рассмотреть сплавы меди, то на поверхности сплавов также образуются оксиды CuO и Cu_2O . Но ситуация может усугубиться образованием оксидов других металлов. Если это металлы, оксиды которых легко диссоциируют, никель, свинец, марганец, то особых проблем при низкотемпературной пайке не возникает. Для пайки таких сплавов, как и для пайки чистой меди, допускается применение флюсов на основе канифоли.

Для нагрева под пайку меди и ее сплавов наиболее широко используют пламя газовой горелки или тепло паяльника. Но возможны варианты печного нагрева или нагрева за счет погружения в расплав припоя.

Использование низкотемпературных припоев характеризуется высокой простотой способа. По применению для нагрева паяльника недостатками являются ограниченная номенклатура паемых деталей. Сложно паять данным устройством детали с большой толщиной стенки, и при необходимости нагрева до высоких, свыше триста градусов, температур.

Большая мощность газовых горелок обусловила их применение для нагрева под пайку массивных деталей. Как указано было выше, теплопроводность меди в 6 раз превышает данный показатель для сплавов на основе железа.

Пайка погружением для деталей из меди реализуется в расплавы солей и припоев, в основном солей. Так паяют, например, трубчатые теплообменники. При пайке погружением в расплавы солей используют, как правило, соляные печи-ванны. Соли при этом выступают не только как нагревающая среда, но и устраняют с поверхности меди и ее сплавов оксиды, за счет реакции флюсующего воздействия.

При погружении в расплав припоя необходима защита расплава припоя от окисления. Это обеспечивается инертными газами или активированным углем.

К минусам данных технологических приемов следует отнести необходимость удаления после пайки наплывов припоя или остатков солей.

Равномерный нагрев паемых медных и не только деталей обеспечивает пайка в печах. Равномерный нагрев обеспечивает печную пайку без деформаций и крупногабаритных изделий [3].

Печная пайка меди и сплавов меди реализуется припоями олово-свинец и применением для активации флюсов на основе канифоли. Лучшие результаты обеспечивают флюсы на основе хлорида цинка.

Однако пайку в печах припоями на основе серебра ведут при высоких

температурах, соответственно и флюсы нужны с другим температурным интервалом активности. Это флюсы на основе боридов и фторидов калия. Активация поверхности данными флюсами обеспечивается на высоком уровне, соответственно, обеспечивается хорошее растекание припоя.

Минусы пайки с применением флюсов общеизвестны. Во первых остатки флюса инициируют коррозионные процессы. Во вторых проблемно обеспечить герметичное соединение. С учетом изложенного предпочтительным вариантом активации поверхности меди и ее сплавов выглядит пайка в среде восстановительных или активных газов. Азот практически не растворим в меди, характеризуется дешевизной, и может быть применен в диапазоне температур около восьмисот градусов.

С другой стороны для получения и очистки азота требуется дорогостоящее и сложное в эксплуатации оборудование. Сложность получения качественных соединений при температурах пайки менее семисот градусов.

Помимо азота в замкнутый объем печи может быть введен инертный газ – аргон. В этом случае активация поверхности выполняется флюсом – водным раствором буры, а в качестве припоя используют латунь с добавками свинца.

Пайка может выполняться и в безвоздушной среде. Данный способ пайки нашел широкое применение не только для пайки в вакууме меди, но и других металлов. Данный способ пайки характеризуется высокой экономичностью и безопасностью.

Применение контейнеров с различными вариантами герметизации объема позволяет использовать для нагрева печи с окислительной атмосферой, типа СНО. Пайка в вакууме обеспечивает получение швов высокого качества и с высокой коррозионной стойкостью.

При выборе способа пайки в безвоздушной среде следует помнить про общеизвестные недостатки данного способа изоляции обрабатываемых изделий от кислорода. Во первых, это сложное оборудование,

дорогостоящее, во вторых, как было указано выше, при наличии в составе паяемого материала или припоя компонентов с высокой упругостью пара, этот компонент начнет испаряться. Следствием такого испарения станет пористость паяного шва или в соединяемой детали и прочие дефекты [2, 3].

В качестве присадочных материалов, при низкотемпературной пайке меди, используют, преимущественно, стандартные припои, основу которых составляют свинец и олово, например, ПОС 40, ПОС 61 и другие, в состав которых введена в незначительных количествах сурьма. Реже в качестве присадочных материалов применяют сплавы свинец-серебро, например ПСр 2,5. Для активации паяемой поверхности при этом, как было указано выше, подойдут флюсы на основе канифоли или хлористого цинка.

Теплостойкость соединений выполненных присадкой системы олово-свинец, сохраняется до температур сто градусов. Нижний температурный предел эксплуатации таких соединений достигает $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пластичность, конечно, при достижении такой температуры резко снижается, но характеристики предела прочности могут достигать 75 МПа.

Существенным недостатком припоев для пайки меди, содержащих в своем составе олово является хрупкость соединений в условиях низких температур. Охрупчивание происходит по причине образования прослоек интерметаллидов в паяном соединении. Другая причина, которая наблюдается в сплавах содержащих свыше 15% олова - аллотропические превращения, образование δ -фазы олова. Кроме того, пластичный свинец, при высоких его содержаниях в сплаве, обеспечивает высокие пластические характеристики соединений при низких температурах. Данное ценное качество сплавов свинца и олова, при содержании олова в них менее 15 процентов обусловило их применение для получения паяных соединений криогенной техники. Но нужны специальные приемы активирования паяемой поверхности, так как растекание таких припоев при использовании стандартных методов активации, прямо скажем, не очень.

Поэтому предпочтительным, в ряде случаев, для соединения деталей

криогенной техники является применения припоя ПСр 3. Его использование обеспечивает высокую теплостойкость соединений и хорошие их эксплуатационные характеристики при низких (криогенных) температурах. Иногда в припой ПСр 3 добавляют олово – для повышения технологических параметров. Но предел прочности на срез паяных соединений, при стандартных методах испытаний достигает, максимум, 18 МПа.

Другим вариантом присадочного материала для соединения деталей криогенной техники является применения припоя ПСр 1,5. для увеличения показателей технологичности данного сплава в него вводят до 15% олова и до 5% кадмия. Но при этом существенно снижаются характеристики пластичности сплава даже при комнатной температуре.

Еще меньшими показателями технологичности обладают припои на основе кадмия. Кроме того, их механические характеристики оставляют желать лучшего. Так, прочность припоя при растяжении, определенная по стандартным методикам, не превышает 30 МПа. Причиной этого является, в том числе, появление в соединении прослойки хрупких интерметаллидов. Соответственно, и стойкость при низких температурах невелика.

Но к положительным аспектам применения данного присадочного материала можно отнести его высокую теплостойкость, вплоть до температур 350 °С.

Редко применяемыми присадочными материалами для пайки меди являются сплавы на основе цинка. Выше было указано на высокую упругость паров цинка, значит, имеют место ограничения по температуре нагрева и нежелательным становится вариант нагрева в условиях вакуума. Кроме того, происходит энергичное растворение меди в жидком припое. Также характеристики механических свойств не на высоком уровне. Предел прочности паяных соединений на срез не более 15 МПа.

К другим недостаткам цинковых припоев следует отнести неважные технологические их характеристики. Причем, даже добавки меди и серебра в сплавы существенного улучшения растекаемости по поверхности меди не

обеспечивают. Улучшение растекаемости по поверхности меди обеспечивают добавки олова и кадмия. Например, припой ПЦКд. Однако паяные соединения, при использовании для их получения таких припоев, охрупчиваются.

Высокие показатели прочности паяных соединений меди и ее сплавов обеспечивает применение в качестве присадочного материала сплавов меди и фосфора, эвтектических, с незначительным легированием серебром. Прочность соединений может достигать 300 МПа и теплостойкость обеспечиваться при температурах до 800°C. Однако пластичность здесь находится на низком уровне.

Хорошие эксплуатационные показатели соединений меди и ее сплавов обеспечиваются при пайке серебрясодержащими припоями. Для получения соединений такими припоями необходимо газовое пламя или печной нагрев. Флюсы требуются ПВ209, ПВ284Х. Их характеризуют высокие показатели коррозионной активности. Поэтому в технологический процесс пайки деталей из меди или сплавов меди данными флюсами необходимо ввести операцию промывки горячей водой, чтобы удалить остатки флюсов.

Избежать применения флюсов можно выполняя пайку в вакууме. Например, теплообменники паяют в вакуумных печах серебряными припоями ПСр 72 или ПСр 71.

Если характеристики соединяемых медных деталей позволяют применять при пайке давление, возможно нанесение серебряного покрытия на медь толщиной около 25 микрон, или применение тонкой фольги из серебра. При температурах нагрева, превышающих 779°C начинается взаимодействие меди с расплавом серебра и в паяном соединении получается припой, по своему составу близкий к припою ПСр 72. Называется данный технологический прием контактно-реактивной пайкой. Выполняется пайка в безвоздушной среде, флюс, при этом, не нужен.

Припои с низкой температурой плавления, на основе галлия, индия и др. могут быть использованы при диффузионной пайке. Пайку следует вести

в условиях вакуума, или в среде аргона при температурах от шестисот до восьмисот градусов Цельсия. Время выдержки при таких температурах достаточно продолжительное.

Зазоры при пайке меди низкотемпературными припоями находятся в пределах от пяти сотых до пяти десятых миллиметра.

1.2 Основные системы низкотемпературных припоев

Для получения низкотемпературных припоев применяют, металлы с низкой температурой плавления. Если температура плавления ртути находится в минусовых значениях шкалы Цельсия, то галлий плавится при $29,78^{\circ}\text{C}$. Выше температура плавления у индия, $156,4^{\circ}\text{C}$, затем следует олово. Температура плавления олова превышает двести градусов и составляет $231,9^{\circ}\text{C}$. Еще выше температура плавления висмута, $271,3^{\circ}\text{C}$. Плавление кадмия и свинца происходит при температурах превышающих 300°C . Максимальная температура среди металлов, используемых для создания сплавов низкотемпературных припоев у цинка, и достигает она 419°C .

Указанные выше металлы позволяют получать и особолегкоплавкие припои. Их применений оправдано для деталей, которые при перегреве могут быть повреждены, и особо широкое распространение они получили в электронике, вычислительной технике.

Такие припои, как правило, многокомпонентны, так как за счет введения легирующих добавок можно повысить их как технологические так и эксплуатационные качества.

Особенно важным для данных припоев является повышение стойкости в условиях агрессивного воздействия среды – коррозионной стойкости.

Также при помощи легирующих добавок можно управлять шириной интервала кристаллизации – расстоянием между линией ликвидус и солидус. Уменьшая это расстояние можно снизить усадочную пористость.

1.2.3 Висмутовые и галлиевые припои

Плотность висмута $9,8 \text{ г/см}^3$. Висмут обладает малой пластичностью, однако при температуре $150\text{—}250 \text{ }^\circ\text{C}$ он проявляет пластические свойства. Сплавы, богатые висмутом, используют в качестве особолегкоплавких припоев. В качестве легирующих компонентов в такие сплавы вводят, в основном, Sn, Cd, Pb, In, Zn. Температура начала плавления таких припоев находится в интервале $46,7\text{—}144 \text{ }^\circ\text{C}$.

Висмут достаточно дорогой металл. Стоимость килограмма висмута варьируется в пределах $3\ 000\text{—}4\ 000$ рублей.

Переход висмута из жидкого в твердое состояние сопровождается увеличением объема на $3,3\%$. Это качество сохраняется и у припоев. Содержание висмута в которых превышает 40% .

Негативным аспектом применения висмутовых припоев является слабые характеристики взаимодействия с паяемым материалом. В качестве паяемого металла для висмутовых припоев выступает, преимущественно, медь. Улучшить показатели взаимодействия (смачивания и растекания) можно выполняя предварительное лужение паяемых изделий припоями содержащими олово и свинец.

Другим вариантом улучшения растекания является легирование висмутовых припоев. В качестве легирующих компонентов, обеспечивающих повышения характеристик смачивания и растекания выступают никель, металлы платиновой группы, золото.

В некоторых случаях эффект увеличения объема припоя содержащего висмут является особо ценным. Усилить его можно вводя в висмутовый припой добавки таких элементов как кремний, германий. Добавки германия, помимо усиления указанного эффекта, упрочняют припой.

В качестве основы припоев используют сплавы со свинцом, оловом эвтектического состава. Их температура плавления не более 150°C .

Использование легкоплавких припоев, таких, как эвтектика Bi—Sn вместо Sn—Pb, позволяет значительно снизить остаточные напряжения и

деформацмм паяного содинения. Диаграмма состояния висмут – олово на рисунке 1.2. Пайка с бесканифольным флюсом возможна при 170°С.

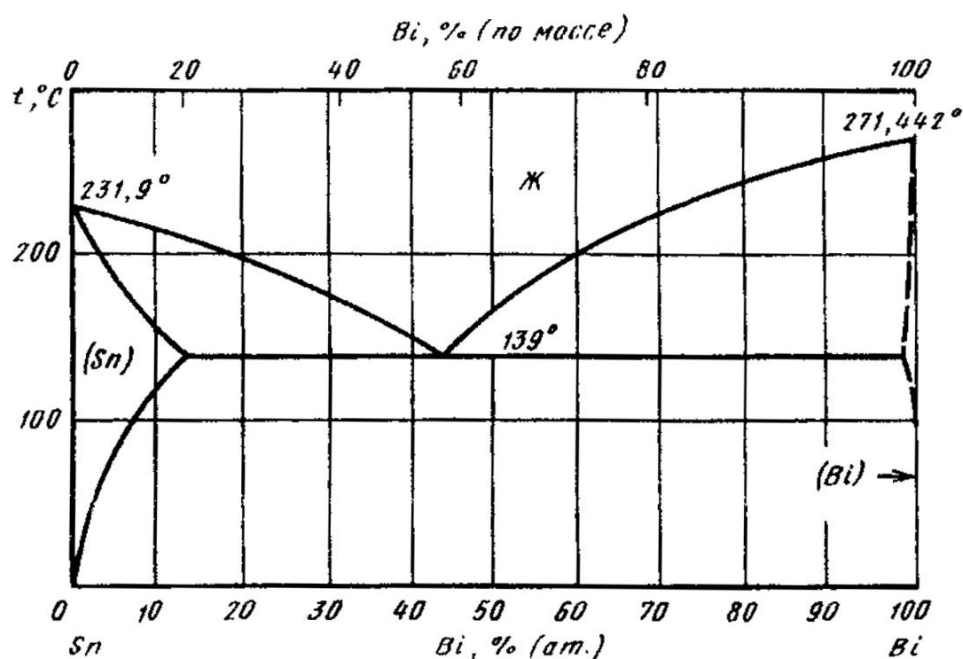


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния Bi-Sn.

Однако исследования прочности соединений, показало что припой на основе висута обеспечивают прочность в пределах 10 МПа.

Диаграмма состояния алюминий-висмут относится к монотектическим диаграммам, рисунок 1.2. Предельная его растворимость в алюминии при температуре 657°С составляет менее 0,2 %. Анализ диаграммы позволяет сделать вывод о весьма малых значениях растворимости висмута в алюминии. В силу этого, при пайке алюминия припоями на основе висмута, получаемые соединения паяных швов подвержены щелевой коррозии. Уменьшить вероятность образования повреждений паяных швов от щелевой коррозии можно дополнительными добавками в висмутовые припои цинка. Его вводят в количествах 1—10 %, припой: 40—60% Bi; 8—25% Pb; 7—25% Sn; 15% Cd; 1 — 10% Zn.

В радиоэлектронной промышленности и других отраслях припоями на основе висмута паяют медные детали припоями систем висмут олово свинец и висмут олово. Расширить вферу применения припоев на основе

цинка можно добавляя в них висмут до 9%. Такие припои могут применяться для пайки ферритов вместо припоя кадмий цинк, известного своей вредностью для здоровья и окружающей среды.

Добавки в висмутовые припои германия и цинка позволяют применять сплавы для пайки алюминия при абразивно-кавитационном методе очистки поверхности от оксида алюминия.

Широкую известность получил сплав на основе висмута состава 50% Bi-25% Pb-12,5% Sn-12,5% Cd. Называется сплав Вуда. Температура его полного расплавления 60°C.

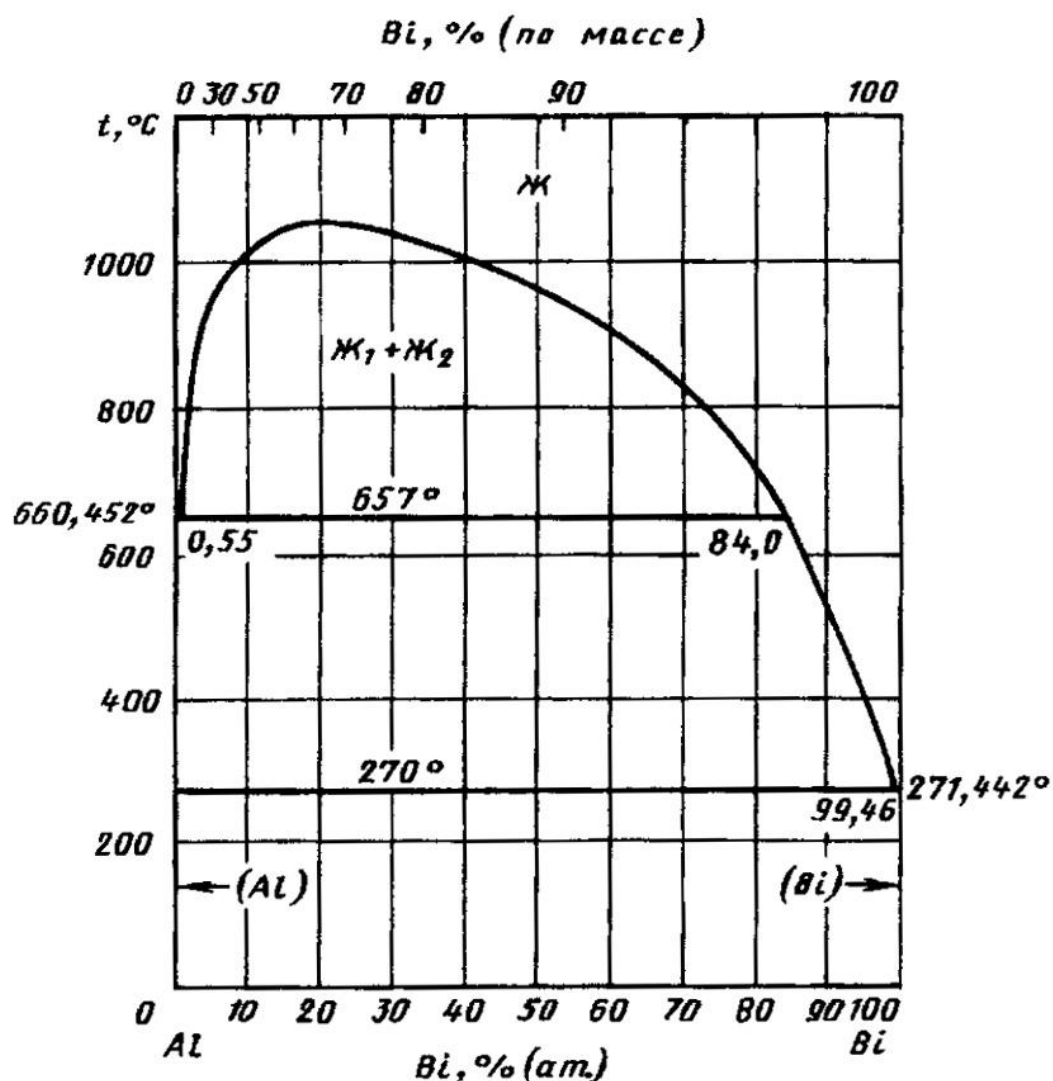


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния Al-Bi

Галлий обладает весьма специфическими характеристиками. При затвердевании объём галлия увеличивается, температура его плавления чуть меньше 30°C, а температура кипения 2230 °C.

Благодаря низкой температуре плавления и высокой способностью к смачиванию галлии вводят в припой в качестве компонента. Но применение галлия для пайки таких легкоплавких металлов, как свинец, олово и др. ограничено, так как он легко проникает по границам их зерен. Как основу припоев используют реже. Галлий как основной компонент припоев используют редко. Если рассматривать медь, то припои на основе галлия используют для ее диффузионной пайки. Особенностью галлиевых припоев является то, что, затвердевая при низкой температуре, они сохраняют свои свойства и при более высокой температуре. Время затвердевания припоев зависит от состава сплава и составляет от нескольких минут до нескольких часов. Применяют для пайки чувствительных к нагреву микроэлементов в электронике, для соединения драгоценных камней.

Чаще применяют галлиевые пасты. Преимущества галлиевых паст – возможность паять с изделия с некапиллярными зазорами.

Наполнителем галлиевых паст — припоев служат тонкодисперсные (размер частиц около 50 микрон) порошки, главным образом меди, серебра, никеля. Повысить технологические характеристики пасты позволяют добавки индия и олова. Диаграмма состояния Ga-In на рисунке 1.3.

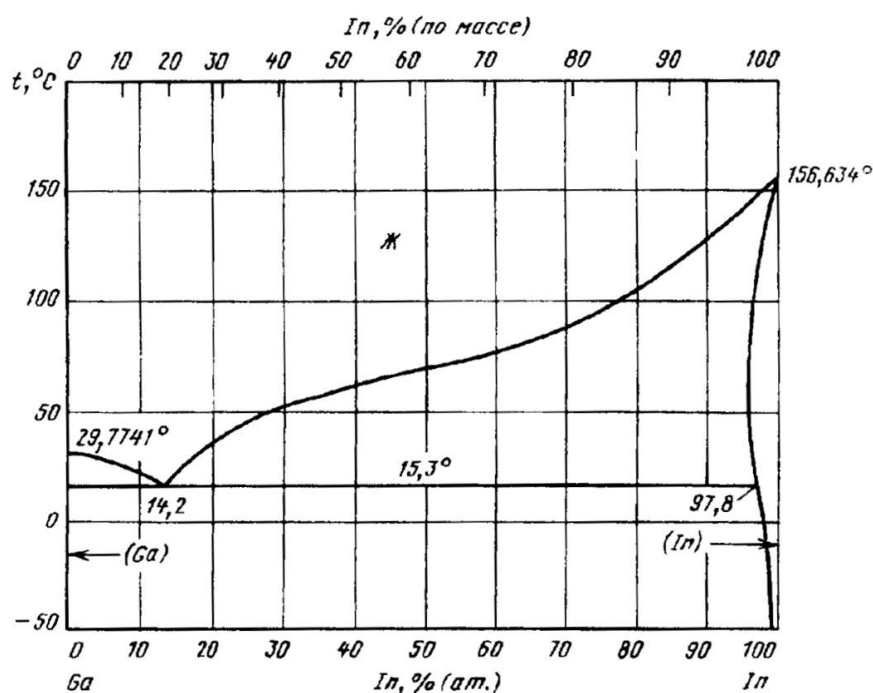


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния Ga-In.

Температура плавления эвтектики Ga-14,2%In составляет 15,3°C. Диаграмма состояния Ga-Sn на рисунке 1.4. Температура плавления эвтектики Ga-8,5%Sn составляет 20,5°C.

Эвтектические сплавы галлия с цинком и таллием также имеют температуру плавления ниже 30° С.

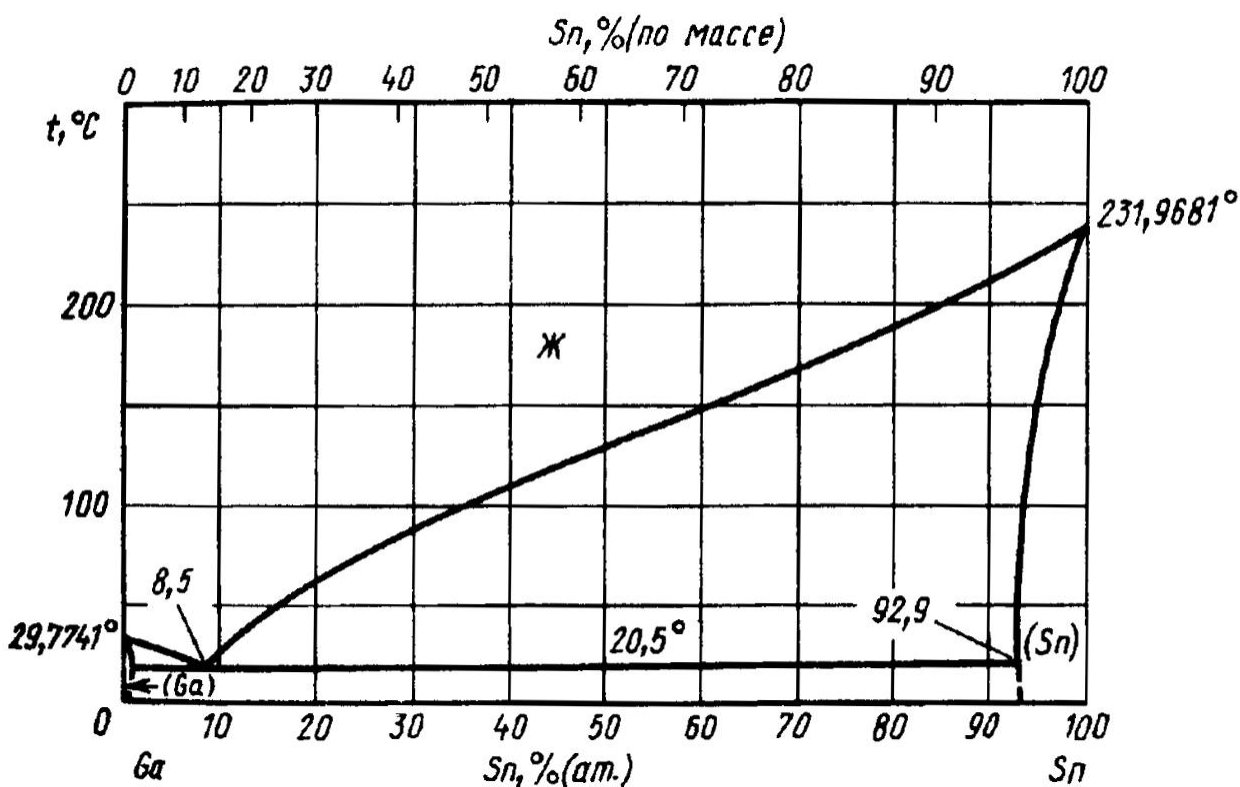


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния Ga-Sn.

Припои на основе галлия применяют для пайки деталей, эксплуатируемых при температурах до тысячи градусов без разрушения паяного шва.

1.2.2 Припои на основе олова

Плотность олова в твердом состоянии при 20°C составляет $7,3 \text{ г/см}^3$. В жидком состоянии плотность олова при температуре плавления — $6,98 \text{ г/см}^3$. Температура плавления олова — $231,9^\circ\text{C}$, и кипения — 2600°C .

Основу припоев на основе олова составляют эвтектические сплавы.

Например, припои: 49,8%Sn—32%Pb—18,2%Cd; 67,8%Sn—32,2%Cd; 61,9%Sn—38,1%Pb; 71%Sn—24%Pb—5%Zn; 88,1%Sn—10,4%Zn—1,5Al.

Олово обладает свойствами полиморфизма. Первая полиморфная его модификация – белое олово. У него тетрагональная кристаллическая структура. Вторая модификация – серое олово. У него кубическая структура. В процессе превращения белого олова в серое выделяется тепло и увеличивается объем. В результате олово разрушается. Наибольшая скорость превращения белого олова в серое при минус тридцати градусов.

Некоторые элементы ускоряют процесс превращения белого олова в серое, некоторые элементы этот процесс замедляют. Ускоряют алюминий, цинк, замедляют свинец, серебро. Причем, даже незначительные, до 1%, добавки висмута, сурьмы или свинца предупреждают распад белого олова в серое.

Другие легирующие компоненты повышают прочность соединений, улучшают растекание припоев на основе олова. Прочность паяных швов увеличивается при введении меди, никеля и др. При введении висмута и цинка значительно растет смачивающая способность припоев на основе олова.

В качестве припойных материалов на основе олова применяют тройные сплавы. Например, эвтектическая система олово-свинец-кадмий. Широкое применение получили эвтектические припои олово-свинец Sn—Pb, температура ее плавления 183°C. Диаграмма состояния системы Sn-Pb приведена на рисунке 1.5.

Добавки сурьмы снижают скорость окисления припоев системы Sn-Pb. Кроме того, теплопрочность таких припоев увеличивается до температур выше ста градусов.

В практике паяния в разных странах в распоряжении технологов, примерно, одинаковый набор припоев системы Sn-Pb. Отличия указанных припоев в содержащихся примесях и в содержании такого легирующего компонента, как сурьма. В припои системы Sn-Pb ее добавляют в количестве

до 6%. Выше было сказано про положительное влияние на припои Sn-Pb добавок сурьмы. Но при содержании ее свыше 6% начинает образовываться хрупкий интерметаллид SnSb.

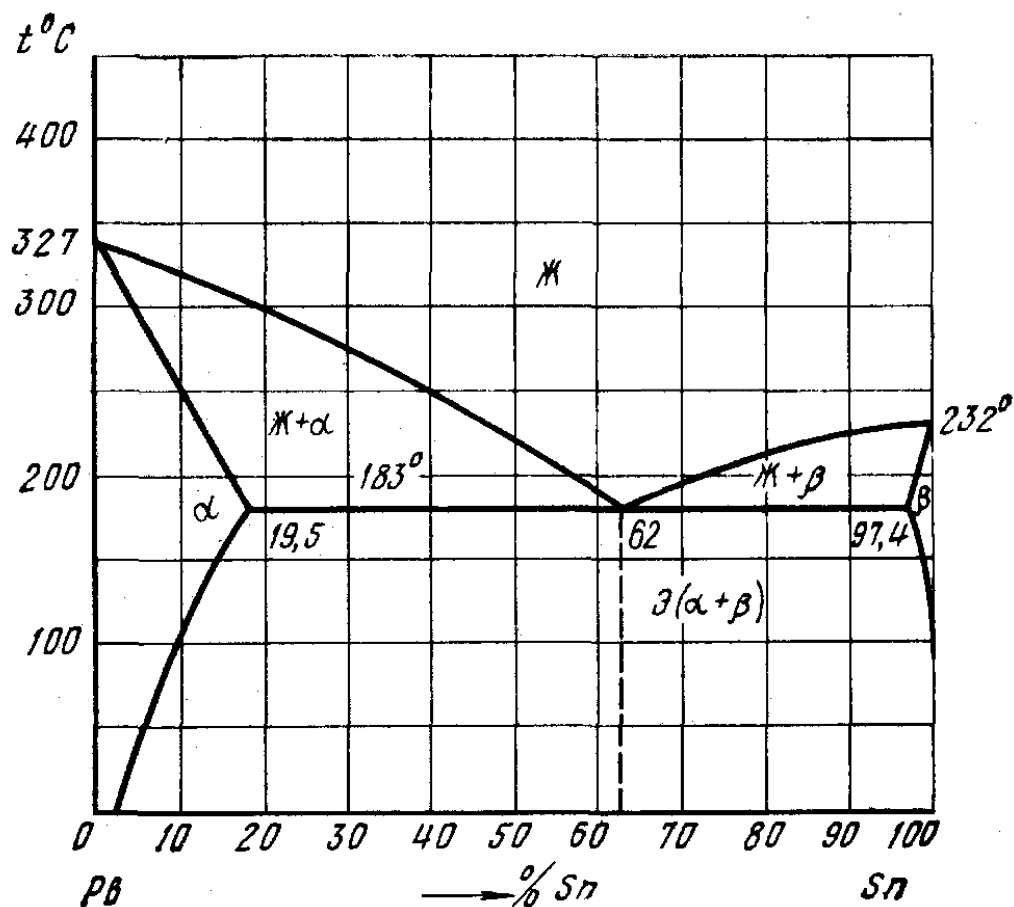


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния Pb-Sn

Кроме того, интерметаллид в паяном шве образуется и при пайке припоями Sn-Pb цинка и его сплавов. Поэтому такие припои для пайки цинка не применяют. Еще одним негативным моментом добавок сурьмы в систему Sn-Pb является ухудшение жидкотекучести тройного сплава и, соответственно, адгезии к паяемому материалу.

Проведенный анализ припоев системы Sn-Pb с добавками сурьмы позволил разделить данные припои на 3 группы:

1. припои, соержащие до 0,05% сурьмы;
2. припои, содержащие 0,2-0,5% сурьмы;
3. припои, содержащие 2-5% сурьмы.

Припои первой группы применяют, если требуется высокая

пластичность и высокая герметичность получаемых паяных соединений. Припои второй группы обладают высокой пластичностью, швы полученные такими припоями герметичны. Кроме того, их допускается использовать для получения паяных швов деталей из цинка или деталей с нанесенным слоем цинка. Припои третьей группы могут применяться для абразивной пайки и для получения соединений с повышенными значениями прочности паяных швов.

Оловянно-свинцовые припои не поддаются упрочнению наклепом. Припои системы Sn-Pb после деформации свою твердость и прочность снижают, по сравнению с литыми.

Это происходит по причине низкой температуры рекристаллизации и по причине выделения олова из кристаллов твердого раствора свинца.

Другой особенностью прочности припоев Sn-Pb является снижение их прочности в диапазоне температур 100—150 °С. Это происходит по причине распада раствора свинца и последующей коагуляции выделившегося олова по границам зерен.

Припои систем олово-свинец и получаемые ими соединения под действием нагрузки меняют размеры. Данное явление называется ползучестью. Причем, ползучесть проявляется при комнатных температурах. Характеристики ползучести во многом зависят от условий, при которых происходит кристаллизация припоя. Также существенное влияние оказывает химический состав припоя и основного металла. Припои с мелким зерном в меньшей степени сопротивляются ползучести, чем припои с крупными зернами. Это свойство относится и к другим сплавам металлов.

Один из распространенных припоев системы Sn-Pb ПОС 40 обладает такими недостатками, как большая величина температурного интервала кристаллизации (расстояние между линией солидус и ликвидус). Это качество припоя снижает производительность процесса пайки, так как для кристаллизации шва требуется большой промежуток времени.

Припой ПОСВ 50 обладает таким ценным качеством, как сопротивление резкому изменению температуры, так называемым термоударам.

Повысить характеристики смачивания припоями ПОС 61 и ПОС 40 меди и сплавов на ее основе позволяют легирующие добавки магния. Магний обладает высокой активностью как к олову, так и к свинцу. Другим полезным следствием введения магния является торможение роста прослойки интерметаллида Cu_6Sn_5 . Параллельно добавки магния увеличивают прочность паяных швов.

Следует отметить, что сродство магния к меди еще больше, чем к олову или свинцу. Поэтому при пайке меди и содержании магния в припое 0,15—0,9% на границе шва и меди образуется тонкий слой интерметаллида Mg_2Cu . Этот интерметаллид оказывает тормозящее действие на рост интерметаллида C_6Sn_5 . В то же время в самом паяном шве происходит образование интерметаллидов Mg_2Sn_4 и Mg_2Pb . Эти интерметаллиды измельчают структуру кристаллизующегося припоя и увеличивают прочность припоя. При легировании магнием до 20% прочность паяного соединения возрастает до 10%, в сравнении с припоем ПОС 61.

Также упрочняют припой системы Sn-Pb добавки никеля. Так, при проведении экспериментов вводили в количестве от одного до пятнадцати процентов никеля. Температура плавки экспериментальных систем припоев составляла 1550 °С. Проведенные впоследствии исследования прочности соединений, выполненных данными припоями показали, что припой состава 63% олова, 10% никеля и свинец – остальное обладает в 1,5 раза большей прочностью выполненных соединений на срез. Прочность достигает 45 МПа. Начинается заметное упрочнение паяных соединений при содержании никеля свыше 5%. Другим полезным качеством таких припоев, содержащих никель, является возможность получения соединений при широких зазорах, свыше 0,3 мм.

Увеличение эксплуатационных характеристик соединений получаемых с применением системы припоя Sn—Pb, наблюдается, если их легировать лантанидами в сочетании с цирком, сурьмой, алюминием, титаном, бериллием. Применение перечисленных химических элементов в качестве легирующих добавок улучшает растекание и смачивание, увеличивает стойкость к коррозии в атмосферных условиях, Лантанидов в припое должно быть до 15%, Zn до 0,3 %; Sb 0—0,3 %; Al до 0,1 %; Si, Ti или Be до 0,5 %; Cu до 3 %.

Плавка таких припоев должна проводиться в условиях вакуума, или в специальных газовых средах. Температура плавления припоев, содержащих редкоземельные элементы (лантаниды) находится в диапазоне 220—320 °С.

1.2.3 Припои на основе свинца

Вообще, олово – сравнительно дорогостоящий металл. Поэтому стремление заменить его в припоях на металлы подешевле понятно. Один из вариантов – применение припоев на основе свинца совсем без олова или с незначительным содержанием олова. Сам свинец обладает низкими характеристиками растекания и смачивания поверхности металлов. На практике используют сплавы свинца с Sn, Cd, Zn. Серебро, в целом, снижает температуру пайки, увеличивает растекание и прочность паяных соединений на срез. Аналогично проявляют себя и добавки сурьмы. Диаграмма состояния серебро-свинец на рисунке 1.6.

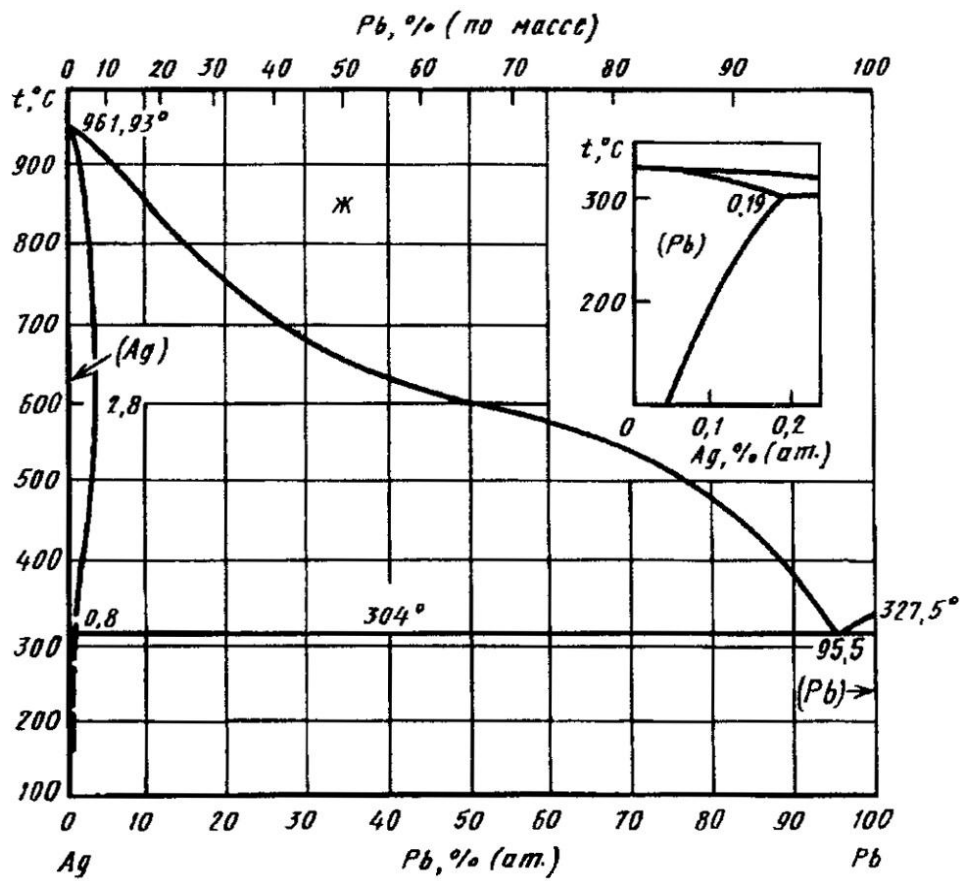


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния Ag-Pb.

Диаграмма состояния свинец-сурьма на рисунке 1.7.

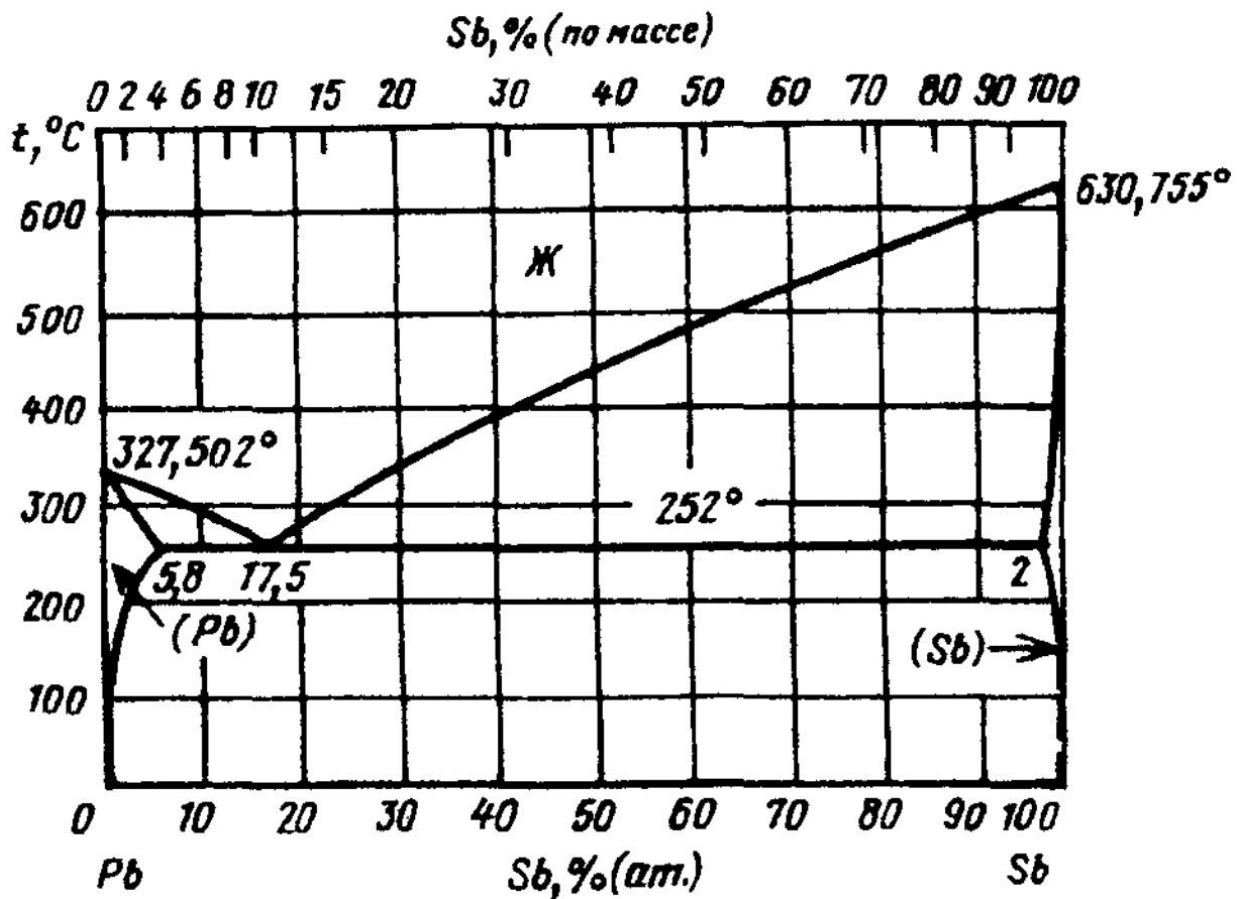


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния свинец-сурьма.

Как было сказано выше взаимодействие чистого свинца с широкой номенклатурой металлов ограничено. Диаграммы монотектического типа свинец образует с Ni, Co, Al, Zn. Следовательно в перечисленных металлах свинец не растворяется при комнатных температурах и для интенсификации процесса взаимодействия свинца с перечисленными металлами к нему добавляют элементы со сродством к паяемому материалу. Это Mn, Sb, Ag, Sn.

Перечисленные химические элементы растворяются в меди – олово 11 %; сурьма 3 %; кадмий 0,5 %; серебро 0,5 %. Содержание олова, сурьмы и кадмия ограничено в свинце количеством, при котором интерметаллиды еще не образуются в виде сплошных прослоек. Следует помнить, что хрупкие интерметаллиды снижают механические характеристики, особенно при действии на паяные детали динамических и ударных нагрузок.

Сурьму в свинцовые припои добавляют до 5%, кадмий до 20%, олово до 30%, цинк до 20%. Диаграмма состояния свинец – цинк на рисунке 1.8.

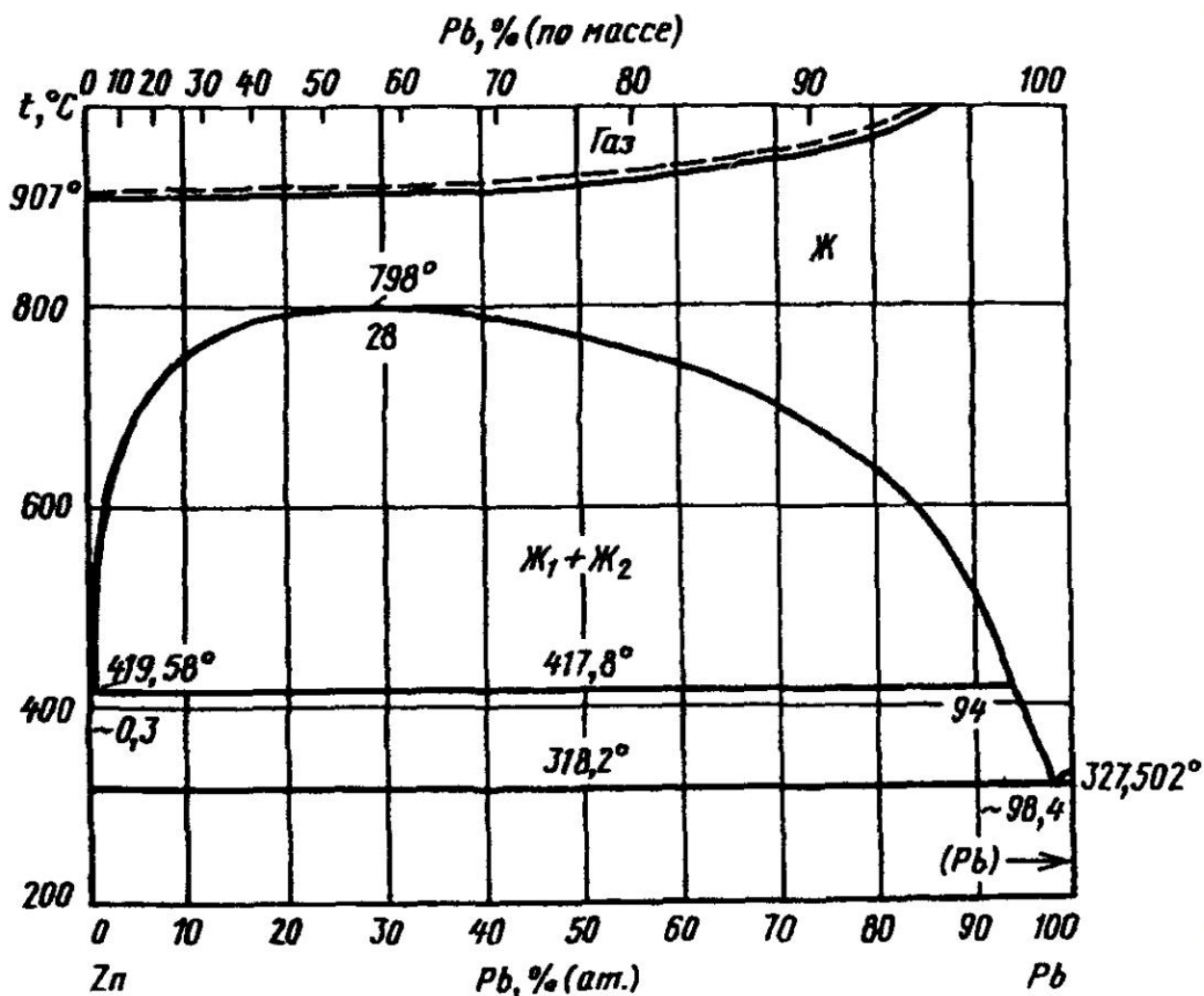


Рисунок 1.8 - Диаграмма состояния свинец цинк.

Но если выполняется пайка свинцовых изделий, сурьму могут добавлять до 11%. При этом температура плавления снижается до 252°C . Пластические характеристики такого припоя находятся на низком уровне, но прочность повышается.

Улучшить растекание припоев на основе свинца при пайке меди и сплавов меди можно легируя их Ag и Cu. Серебро и медь образуют диаграмму состояния с эвтектической, рисунок 1.9.

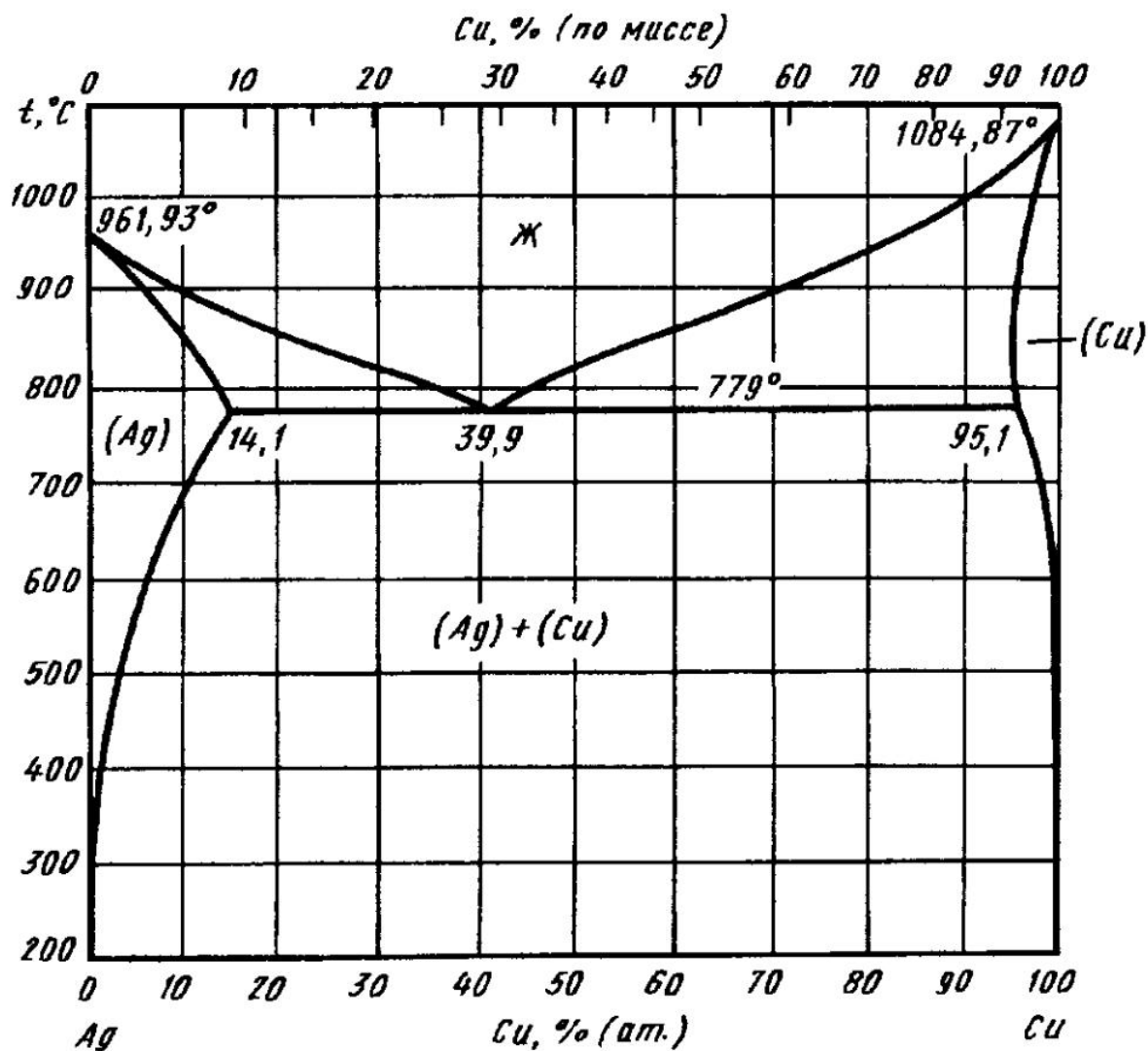


Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния Ag-Cu

На практике пайку меди и ее сплавов ведут следующими эвтектическими сплавами: 1) 82,5% Pb-17,5% Cd ($t_{\text{пл}} = 248^\circ\text{C}$), рисунок 1.10) 97,5% Pb-2,5% Ag ($t_{\text{пл}} = 304^\circ\text{C}$) 87 Pb и 13 Sb ($t_{\text{пл}} = 247^\circ\text{C}$); 4) 99,5 Pb и 0,5 Zn ($t_{\text{пл}} = 318,2^\circ\text{C}$); 81,7 Pb, 17,3 Cd и 1 Zn ($t_{\text{пл}} = 245^\circ\text{C}$).

Припой состава 97 % Pb — 2,5 % Ag, обладают более высокими характеристиками теплостойки, Sn—Pb. Это припой ПСр 3, в составе которого серебро составляет ~3 %, и припой свинец — 6 % серебра. Указанные припои слабо растекаются и плохо заполняют паяльные зазоры. Также во влажной атмосфере и в дождевой воде соединения, паяные данными припоями энергично корродируют. Чтобы улучшить растекание и предотвратить коррозию в данные припои добавляют Sn, и Sn+Cd.

Двухфазные припои на основе эвтектики 97 % Pb — 2,5 % Ag, состоящие из двух твердых растворов на основе свинца и серебра, более теплостойки, чем двухфазные сплавы Sn—Pb. К таким припоям относятся припой ПСр 3, содержащий ~3 % Ag, и припой Pb — 6 % Ag. Эти припои отличаются пониженной способностью к растеканию и затеканию в зазоры. Соединения из меди, паянные свинцовыми припоями ПСр 2,5 и ПСр 3, подвержены интенсивной коррозии во влажной атмосфере и в дождевой воде. Для улучшения этих свойств в свинцово-серебряные припои вводят олово, а также олово и кадмий. Температура эксплуатации соединений, полученных перечисленными припоями может достигать 150 °С и, непродолжительное время 200 °С.

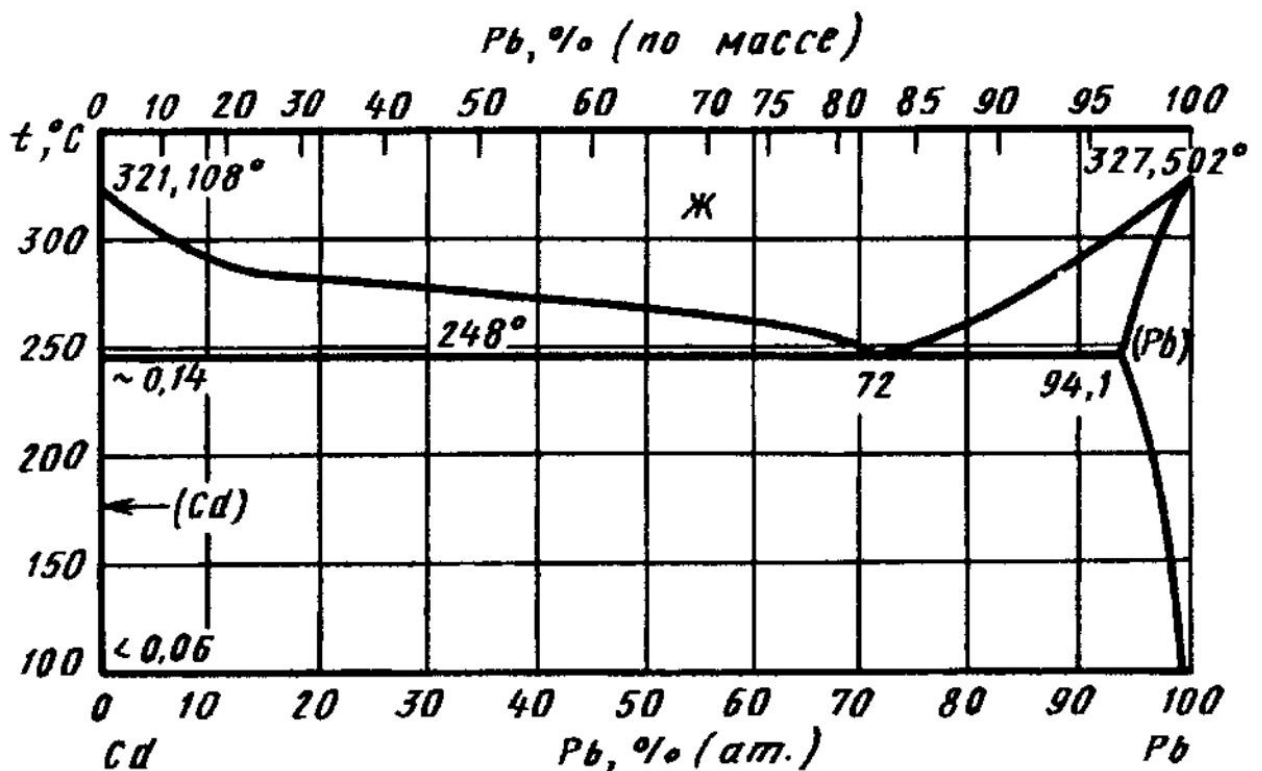


Рисунок 1.10 - Диаграмма состояния кадмий свинец

Применяют для пайки меди и припои следующих составов: 1) 99,5 % Pb и 0,5 % Zn; 2) 99 % Pb; 0,5 % Zn и 0,5 % Mg; 3) 99 % Pb и 1 % Zn; 4) 98 % Pb; 1 % Zn и 1 % Cd; 5) 98 % Pb и 2 % Zn; 6) 96 % Pb; 2 % Zn и 2% Cd.

Ранее было сказано, что олово является дорогостоящим металлом, и

его всячески стремятся заменить, на что то подешевле. В частности, вместо припоя ПОС 30 применяют припой Pb - 3 % Sn. Положительным качеством этого припоя является высокая прочность паяных швов при сравнительно высоких температурах эксплуатации. Если в данный припой ввести легирующие добавки Ag, в незначительных количествах, до 0,5%, то повышение прочности будет еще более существенным.

Добавки в свинец мышьяка, сплав состава свинец – основа, олово — 2,5 %, сурьма — 5 % и мышьяк 0,5% хорошо растекается, паяные швы имеют высокую плотность.

Добавки в свинец мышьяка и индия, припой состава свинец – основа, олово до 5%, индий до 4%, мышьяк до 2% обеспечивают работоспособность припоя при температуре 105 °С длительное время.

1.2.4 Индиевые, цинковые и кадмиевые припои

Плотность индия 7,362 г/см³ при 20°С. Температура плавления 156°С. Чуть больше половины добываемого индия уходит на производство жидкокристаллических экранов.

Некоторые из припоев на основе индия нашли применение при пайке стекла. Припой состава 52 % индия и 48 % олова плавится при температуре . 119 °С, рисунок 1.11. Предназначенную для пайки поверхность стекла натирают данным припоем, после чего выполняют нагрев. Некоторые припои на основе индия хорошо сопротивляются действию растворов щелочей. Причем. Даже небольшие добавки индия обеспечивают это качество сплава. Так припой содержащий 25% индия, 37% олова и 37% свинца и припой содержащий 25% индия и 75% свинца обеспечивают высокую стойкость паяных швов в водных растворах КОН, NaOH.

Следует отметить, что добавки индия не ухудшают характеристики смачивания и растекания по меди и ее сплавам. Если сравнивать с обычными припоями системы олово-свинец. ов этими припоями не хуже, чем оловянно-свинцовыми, не содержащими индия.

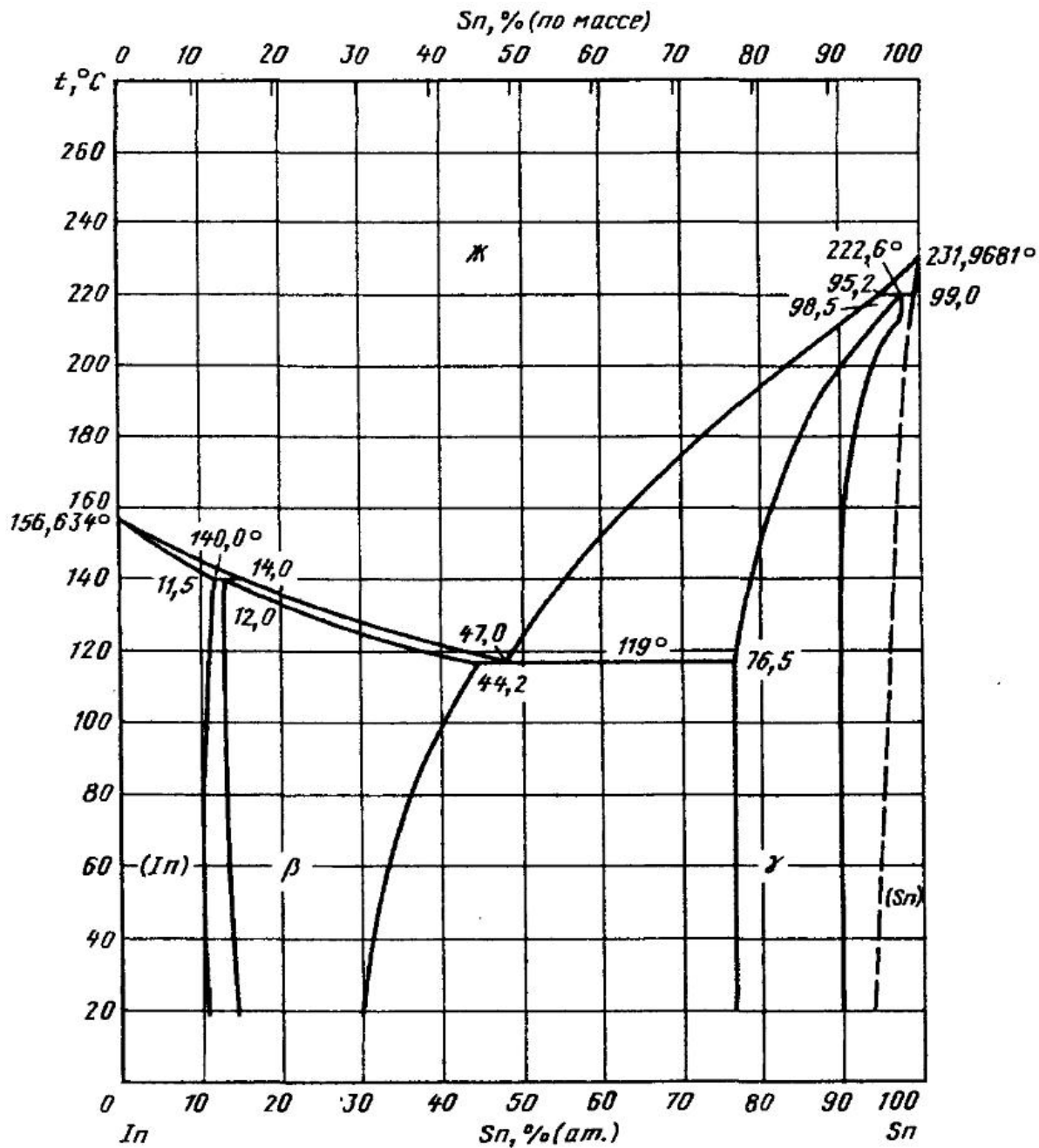


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния In-Sn.

Припой на основе индия - 50%, с добавкой свинца – 50% по характеристикам растекания и смачиваемости близок припоям системы олово-свинец. Его применяют для пайки золотых изделий, так как растворимость в нем золота на низком уровне. Температура эксплуатации изделий, паяных данным припоем может достигать 125°C [16].

Ценным качеством индия является его способность смачивать не только

металлы, но и неметаллы. Пипои с добавками индия применяют для пайки полупроводников, пластических масс, стекла.

Припой системы индий-свинец-олово применяют для получения соединений деталей из свинца. Рабочая температура таких соединений достигает двухсот градусов.

Из рассматриваемых здесь легкоплавких металлов наибольшая температура плавления у цинка. Она составляет 419°C .

Для уменьшения температуры плавления цинк вводят легирующие добавки Cd, Sn, Al. Температура плавления. При этом снижена за счет того, что свинец с перечисленными металлами образует диаграммы состояния эвтектического типа. Эвтектика цинк-олово плавится при 199°C ; эвтектика цинк — кадмий плавится при 266°C , эвтектика цинк — алюминий плавится при 382°C . Диаграмма состояния цинк-олово на рисунке 1.12. Диаграмма состояния цинк-кадмий на рисунке 1.13. Диаграмма состояния алюминий цинк на рисунке 1.14.

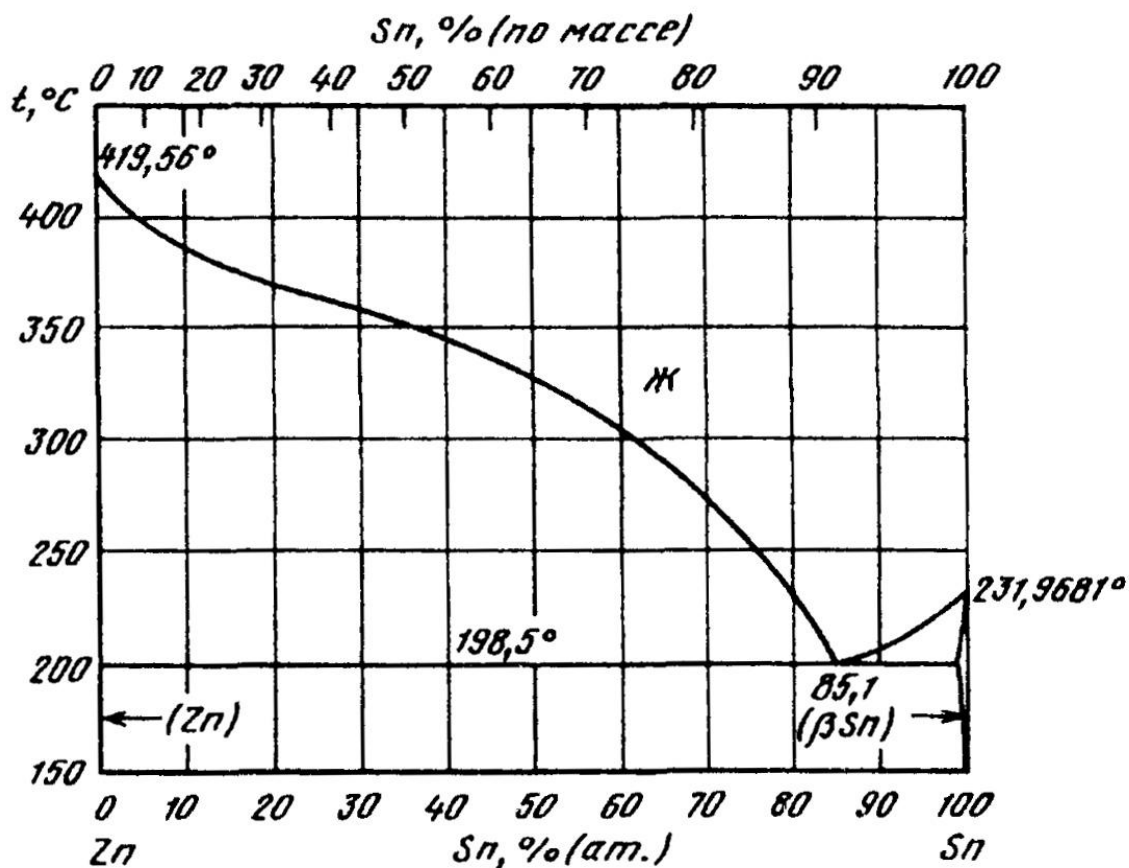


Рисунок 1.12 - Диаграмма состояния Zn- Sn

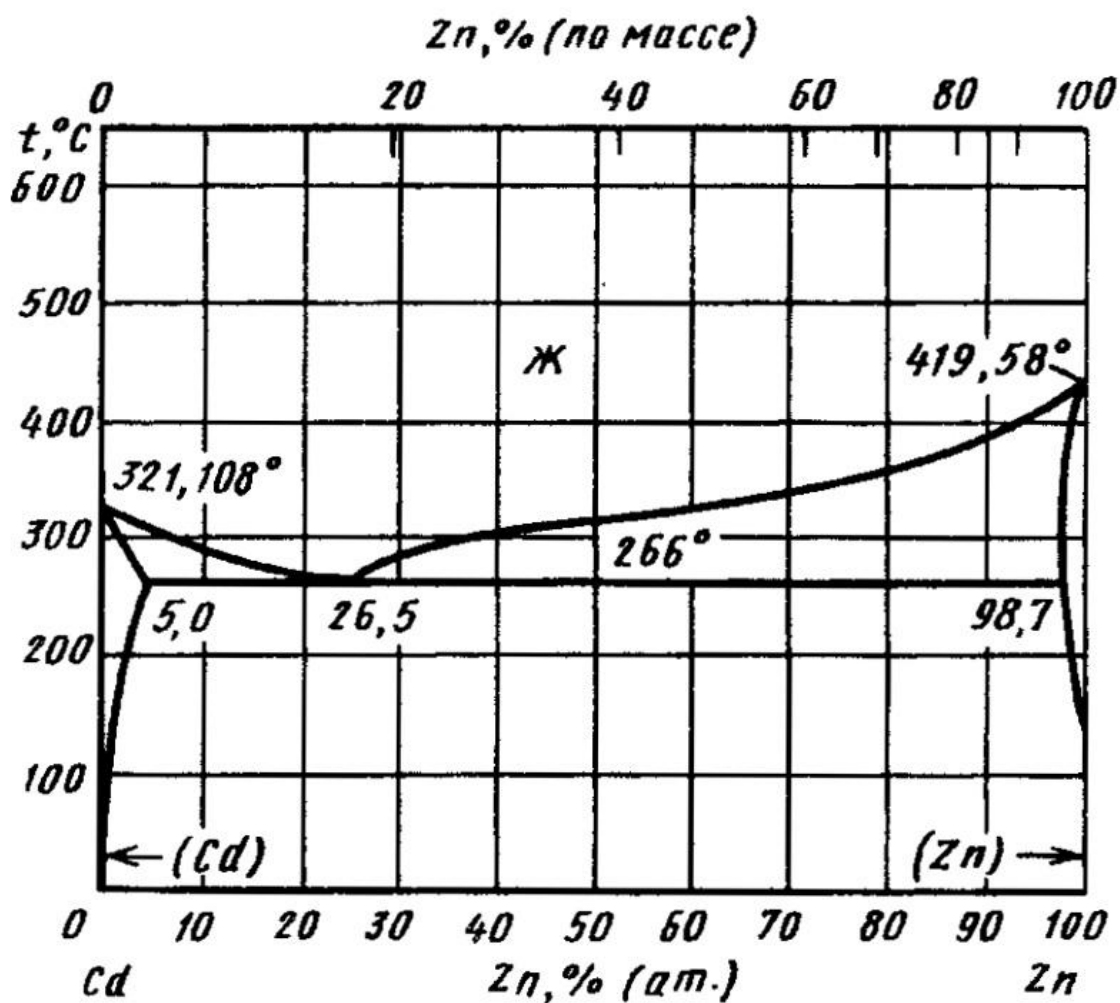


Рисунок 1.13 - Диаграмма состояния Cd-Zn

Серебро и медь образуют с цинком диаграммы состояния перитектического типа. Как следствие данные металлы не снижают температуру плавления цинковых сплавов, а повышают. Поэтому применение сплавов цинка с Al, Cd, Cu, Ag, Sn, Pb в качестве припоев обусловлено пайкой ими при температурах до 480°C .

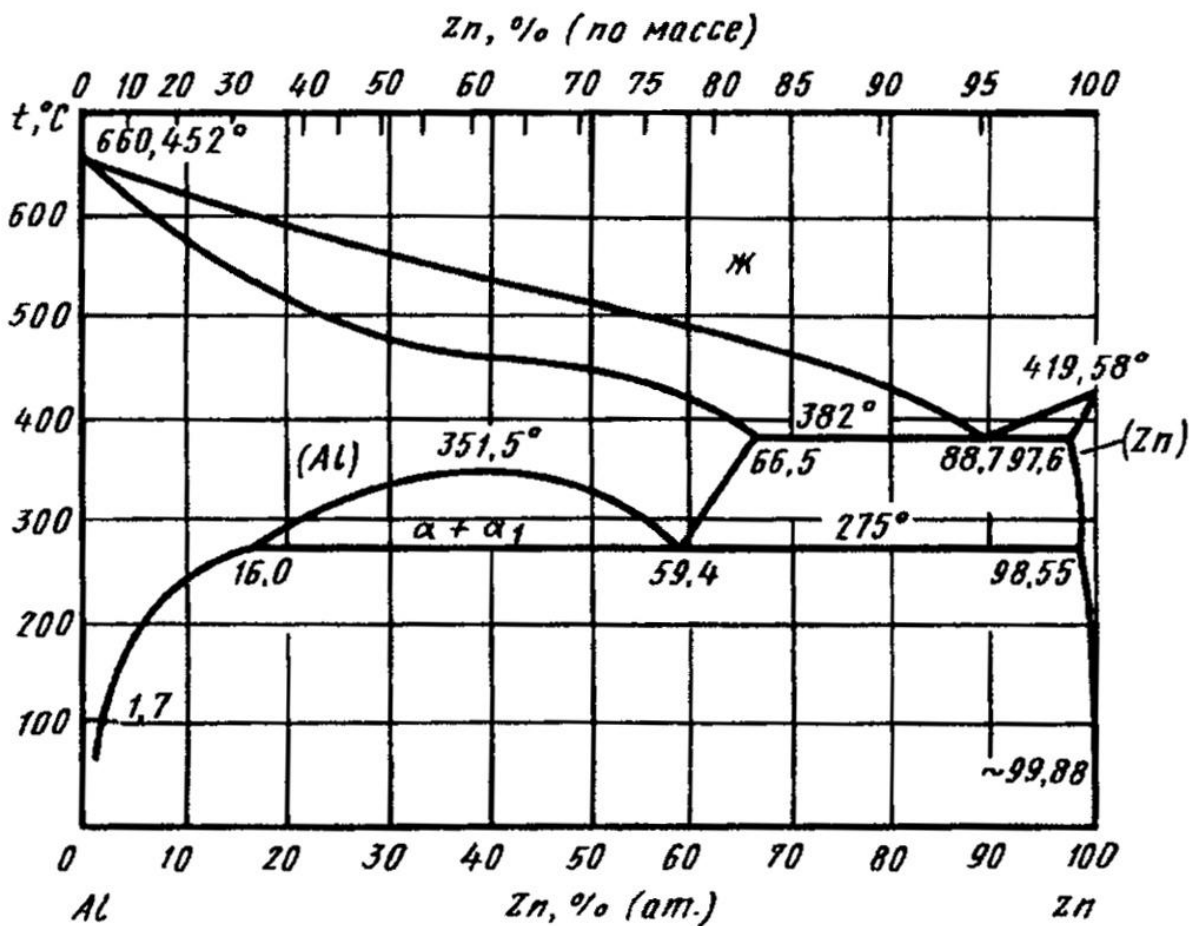


Рисунок 1.14 - Диаграмма состояния алюминий-цинк.

Припои на основе цинка малопластичны, прочность соединений, выполненных данными припоями низкая, растекание и смачивание слабое. Низкая пластичность припоев системы цинк-кадмий, цинк-алюминий. Увеличение прочности и пластичности может быть обеспечено легированием оловом. К недостаткам припоев олово-цинк относят широкий интервал кристаллизации (расстояние между ликвидусом и солидусом). Температура их эксплуатации не более двухсот градусов Цельсия.

Повысить характеристики пластичности припоев цинк-алюминий можно добавляя в них серебро, до 5% и медь, до 3%.

У диаграммы состояния Cu-Zn пологий ликвидус в состав которого входят несколько перитектических превращений. Поэтому при пайке такими припоями соединение получается хрупкое и возможны эрозионные процессы в паяном шве.

Исключить образование сплошных прослоек интерметаллидов при пайке стали цинком можно вводя в состав припоя алюминий небольших количествах.

Цинковые припои с кадмием, алюминием и медью применяют чаще всего для пайки алюминиевых сплавов (табл. 12). Важнейшее их преимущество — относительная легкоплавкость и хорошая коррозионная стойкость паянных ими соединений, особенно паянных цинковыми припоями, легированными алюминием и медью

При этом растекание цинковых припоев, легированных алюминием и медью можно значительно улучшить добавками свинца и олова. Припой ПЦА8М, содержащий 8 % Al, 5 % Си, 1,4% Pb, 0,6 % Sn, Zn — остальное, плавящийся в температурном интервале 360—410°C, вполне удовлетворительно растекается по меди и особенно по латуни с флюсом ФЦ37. Увеличение содержания олова в припоях этого типа до 5 % вызывает их охрупчивание.

Высокие механические свойства соединений из алюминиевых сплавов, паянных цинковыми припоями, могут быть обеспечены также при введении в припой: 1) 2—7 % Ag, 1—7 % Си; 0,05— 0,15 % Ti или 2) 2—7 % Ag; 1—2,5 % Си; 1—7 % Al; 0,5—1 % Сг.

Температура плавления кадмия — 321 °С, температура кипения — 770 °С. Если изгибать кадмиевую палочку, то слышен слабый треск — это трутся друг о друга микрокристаллы металла (треск слышен и при изгибе прутка олова). Любые примеси в металле устраняют данный эффект. Кадмий тверже олова, но мягче цинка — его можно резать ножом. При нагреве свыше 80 °С кадмий теряет пластические свойства до такой степени, что его можно истолочь в порошок. Исследователи практически не отмечают взаимодействие кадмия с алюминием и с железом. Например, диаграмма состояния кадмий-алюминий монотектического типа и показана она на рисунке 1.15. Следствием этого является то, что в качестве припоя для пайки стали и алюминия чистый кадмий практически не применяется.

Ограниченное применение кадмий нашел при соединении пайкой стальных ободов электрических машин. Но, только предварительного нанесения на них промежуточного слоя латуни.

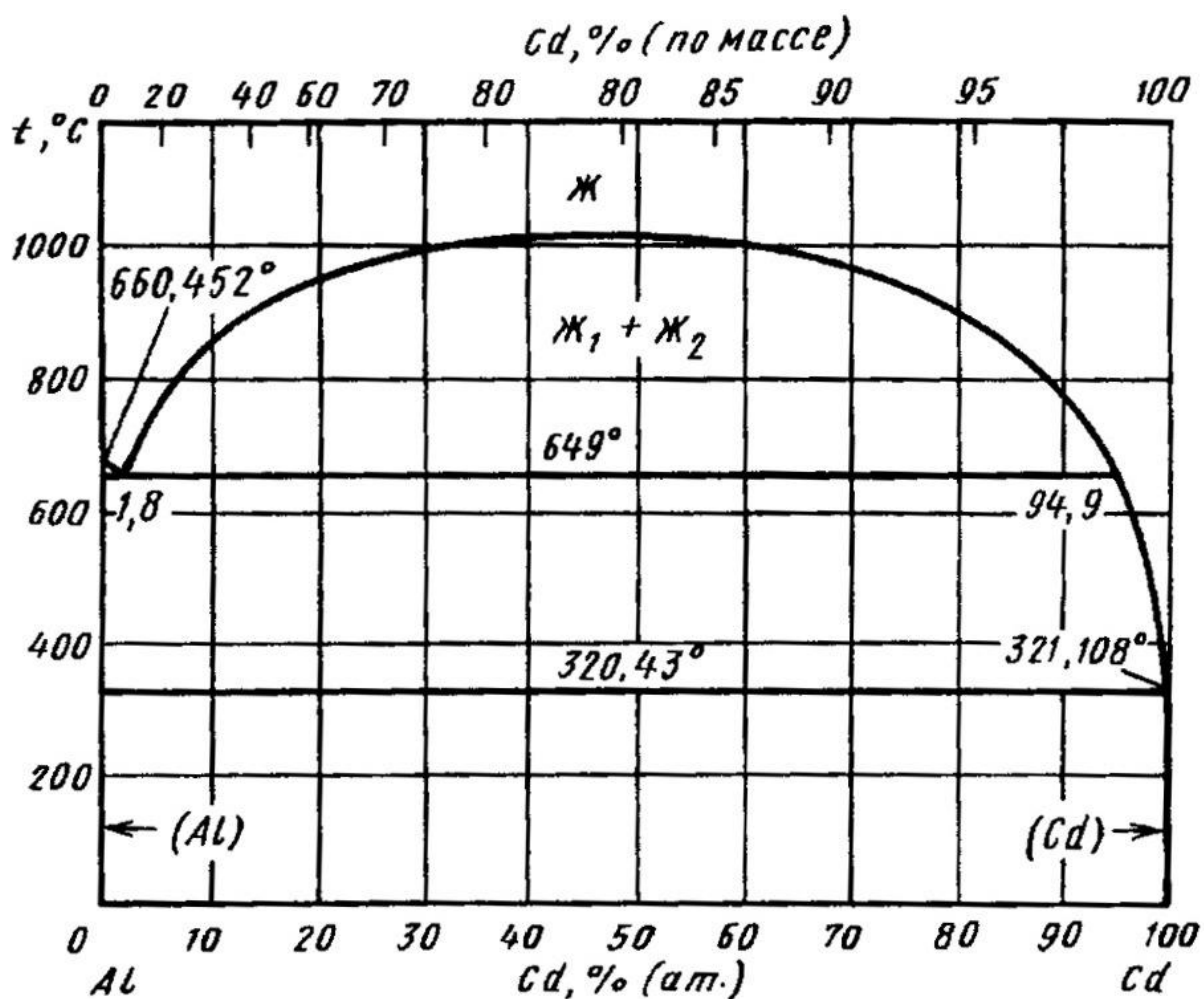


Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния Алюминий Кадмий

Диаграмма состояния системы кадмий-медь относится к диаграммам состояния с химическими соединениями. Температура распада самого стойкого химического соединения чуть больше 550 градусов цельсия. Диаграмма состояния кадмий – медь на рисунке 1.16.

Указанная диаграмма состояния характеризуется малым углом наклона линии ликвидус. С увеличением температуры величина предельной растворимости меди в расплаве кадмия значительно возрастает. Процессы эрозии меди при взаимодействии с расплавленным кадмием протекают с

низкой скоростью. Низкая скорость эрозии обусловлена появлением при температурах свыше четырехсот градусов слоя интерметаллидов, который замедляет скорость химической эрозии меди. Это свойство кадмиевых припоев обусловило его применение для соединения пайкой меди и сплавов меди.

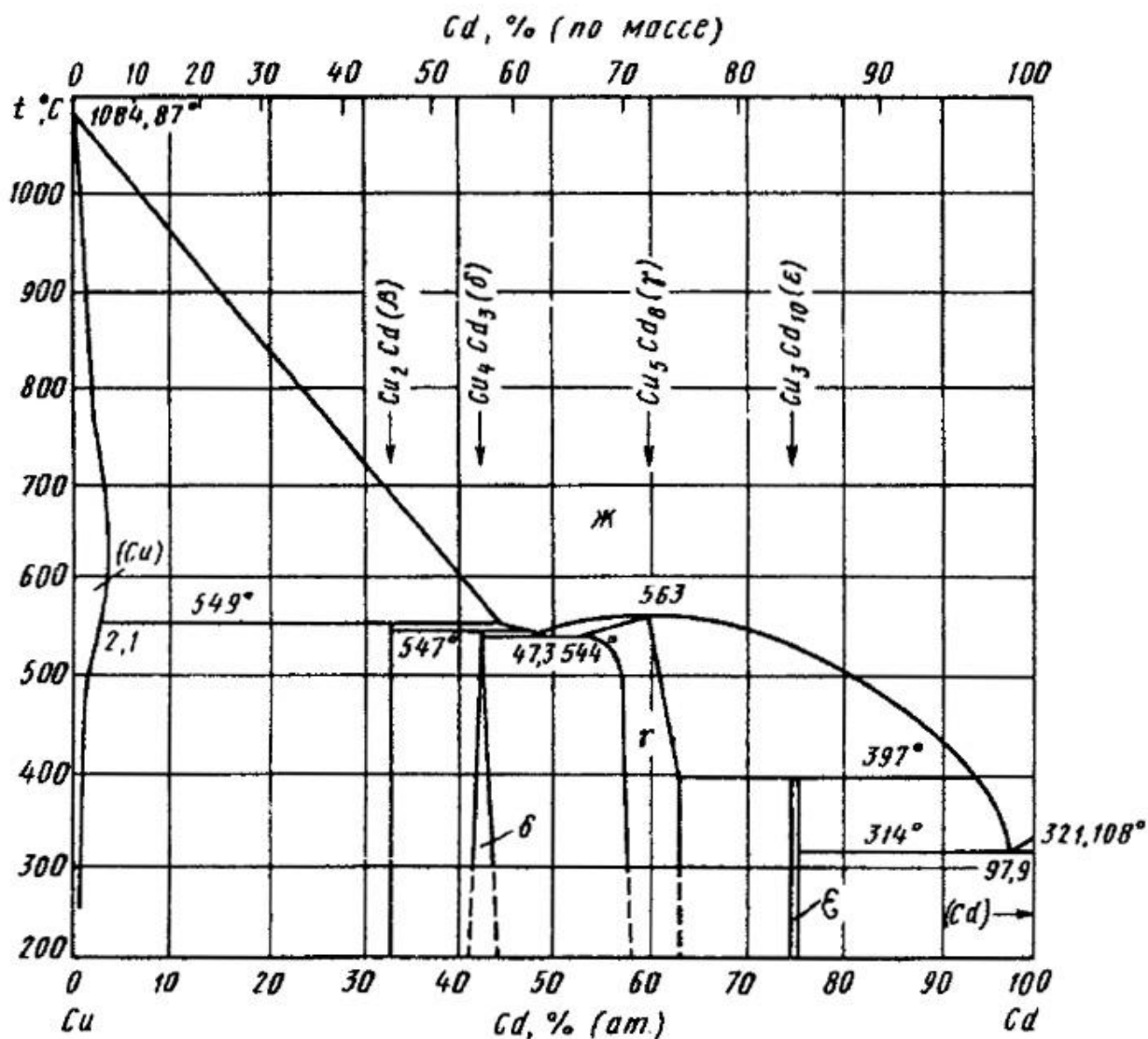


Рисунок 1.16 - Диаграмма состояния кадмий – медь.

Наибольшую популярность из припоев на основе кадмия нашли сплавы кадмия с цинком и с серебром. Сопротивление воздействию высоких температур у припоев на основе кадмия можно увеличить, как и припоев на основе свинца, добавляя в них серебро.

Припои К1, К3, ПСр ЗКд системы Cd—Ag обеспечивают тепло-

стойкость медных паяных соединений до температуры 250 °С (кратковременно). Наиболее теплостойкие соединения (до 300 °С) из меди и латуни могут быть получены при пайке припоями системы Cd—Ag—Zn (ПСрбКЦ и ПСрвКЦН). Более высокая теплостойкость соединений из меди, паянных этими припоями, по сравнению с теплостойкостью самих припоев обусловлена, вероятно, легированием шва медью, перешедшей в шов при пайке. Припои ПСрбКЦ и ПСрвКЦН обладают удовлетворительной пластичностью в литом состоянии.

Показатели прочности припоев на основе кадмия превышают показатели прочности припоев олово-свинец. Предел прочности припоев на основе кадмия может достигать двухсот мегапаскаль. К сожалению, столь высокие показатели прочности у соединений из меди и ее сплавов не проявляются. Причиной этого может выступать образование хрупкого слоя интерметаллидов. Как раз по этому слою и происходит разрушение паяного соединения .

На микроструктурах паяных соединений, выполненных кадмиевыми припоями фаза интерметаллида не протавливается и выглядит светлой. Исследования показали, что толщина слоя интерметаллидов при увеличении времени выдержки при пайке возрастает. Соответственно, чем толще слой интерметаллидов, тем паяный шов становится все более хрупким.

Как было отмечено ранее, припои на основе кадмия могут использоваться для пайки сталей только после предварительного нанесения на поверхность стальной заготовки слоя меди. Однако, возможен и другой вариант применения припоя на основе кадмия для соединения стальных деталей. Поскольку цинк имеет высокое химическое сродство с железом, в кадмиевые припои добавляют некоторое количество цинка. Цинк добавляют в количестве от 15% до 50%. Температура плавления такого припоя находится в пределах 290—270°С. Применение такого припоя достаточно широко, для пайки нержавеющей сталей, сплавов меди и самой меди. Характерной особенностью соединений, паяных такими припоями, является

большой разрыв между такими показателями прочности как предел текучести, около 20 МПа, и предел прочности, свыше 50 МПа. Дополнительно увеличить прочность соединений, паяных данным припоем, можно добавляя никель. Железо и никель образует на диаграмме состояния непрерывный ряд твердых растворов, а кадмий с никелем образует фазу по своим свойствам близкую к γ -латуни.

1.3 Бесфлюсовая пайка в газовых средах

Для обеспечения смачивания припоем паяемого материала с поверхности последнего кроме загрязнений должны быть удалены оксиды. Применение для этой цели флюсов является нежелательным с разных точек зрения. Одной из альтернатив бесфлюсовой пайки является пайка в газовых средах. Номенклатура газовых сред достаточно широка. Главный принцип - снижая парциальное давление кислорода в окружающей паяемое изделие газовой среде создают условия для распада оксидов, и, соответственно, смачивания, растекания припоя и пайки.

К основным достоинствам пайки в газовых средах следует отнести:

- возможность получения соединений высокого качества;
- высокую производительность процесса;
- равномерный нагрев паяемых деталей, и, как следствие уменьшение их остаточных деформаций;
- легкость контроля таких технологических параметров процесса пайки, как температуры и времени выдержки деталей в печи;
- возможность получения нескольких паяных соединений в одном изделии или возможность пайки за один прием нескольких изделий;
- возможность конвейерной подачи паяемых изделий в печь, что обеспечивает высокую производительность процесса;
- поскольку в печи возможно создание и поддержания восстановительной атмосферы, удаляющей оксиды металлов и исключая дальнейшее окисление деталей, становится возможной бесфлюсовая пайка.

Кроме того, к достоинствам пайки в газовых средах относятся хороший товарный вид продукции, равномерный нагрев деталей, широкие возможности механизации и автоматизации пайки [5].

К недостаткам процесса пайки в газовой среде следует отнести необходимость применения дорогостоящего и сложного оборудования для получения и контроля газовых сред и взрывоопасность некоторых газов, применяемых для пайки

Одно из основных условий, требуемых для получения качественного паяного шва - удаление пленки оксидов с поверхности паяемого изделия и припоя.

Процессы окисления металлов зависят от внешних условий, в которых идет процесс окисления. Важную роль в этом процессе играет температура. Например, рассматриваемая в данной работе медь при разных температурах образует оксиды: закись меди Cu_2O и окись меди CuO ,

Оксиды меди и других металлов при высоких температурах становятся неустойчивыми. Они начинают распадаться выделяя при этом кислород. Если распад продолжается длительное время, и выделяющийся при этом кислород удаляется, то пленка оксидов может полностью распасться. Сравнительно небольшая температура разложения у оксидов серебра и золота. Их оксиды начинают разлагаться при температурах несколько сотен градусов.

Однако, в большинстве случаев оксиды металлов разлагаются при температурах, превышающих их температуру плавления, и даже кипения.

Таким образом, добиться полного разложения оксидов металлов можно уменьшая концентрацию кислорода в камере пайки а не увеличивая температуру среды. Чем меньше концентрация кислорода в газах, окружающих паяемое вещество, тем при меньшей температуре начинается распад оксидов.

Технологические приемы, уменьшающие содержание кислорода в газовой среде вокруг паяемого изделия, преимущественно сводятся к

продувке пространства вокруг паяемого изделия газами, инертными или восстановительными. Нейтральные газы, проходя над паяемой поверхностью, увлекают за собой кислород. Сложнее механизм при использовании восстановительных газов. Уменьшение концентрации кислорода обеспечивается еще за счет взаимодействия его с активными компонентами восстановительной газовой смеси.

Основным восстановительным газом, используемым при пайке в газовых средах, является водород. Иногда применяют оксид углерода и другие газовые смеси, содержащие водород или оксид углерода. В результате взаимодействия восстановительных газов с оксидами на паяемой поверхности образуются пары воды или углекислый газ.

Для пайки металлов кроме водорода применяют диссоциированный аммиак, генераторные газы, содержащие различное количество водорода и углекислого газа, продукты сжигания газов. Концентрация водорода и оксида углерода определяет восстановительные свойства перечисленных газовых смесей. Существенное влияние на восстановительные свойства оказывает также степень очистки от паров воды. Высокими восстановительными свойствами обладает сухой и очищенный кислородом водород. Для пайки его применение ограничено из-за взрывоопасности. Его применяют только в тех случаях, когда иные газовые смеси не обеспечивают высокого качества паяных швов, например, при пайке высоколегированных сталей.

Азотно-водородная смесь дешевле чистого водорода, и, при определенных концентрациях водорода невзрывоопасна.

Водород и оксид углерода, составляющие основу восстановительных газовых смесей, хорошо восстанавливают оксиды меди, железа, никеля. Однако оксиды марганца, кремния и других металлов, входящих в состав легированных сталей они восстанавливают плохо. Поэтому в восстановительных средах на основе указанных газов практически не паяют нержавеющие и жаропрочные стали.

Оборудование для пайки в восстановительных газовых средах состоит из двух основных частей. Рабочей камеры, где выполняется нагрев и пайка. Как правило это печь. И установки для приготовления газовой смеси.

Применяют разные схемы оборудования для получения восстановительного газа. Одним из главных требований к нему является минимальное содержание примесей в газовой смеси.

Нагрев металла под пайку в атмосфере водорода инициирует, кроме реакции восстановления оксидов растворение в расплаве припоя водорода, растворение в основном металле водорода и пр.

При растворении водорода в расплаве припоя последний становится хрупким и в нем развивается пористость при кристаллизации. Причем, при пайке насыщением расплава присадки водородом меньше, чем при сварке. Это обусловлено более низкими значениями температуры пайки, по сравнению с температурами сварки (плавдением).

Также охрупчивается при пайке в среде водорода и основной металл (медь). Также охрупчивают медь и другие восстановительные газы.

Поэтому медь в восстановительной атмосфере почти не паяют.

В среде фторида аммония производится пайка нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов при температуре порядка 800°C . В процессе разложения фтористого аммония образуются фтористый водород и свободный водород. При этом происходит разложение окислов фтористым водородом и одновременно восстановление водородом. При получении газообразного флюса из фтористого аммония или фторбората аммония следует добиваться полного их разложения во избежание образования фтористого аммония из продукта неполного распада солей — аммиака и фтористого водорода. Этот фтористый аммоний высаживается на поверхности деталей, затрудняя процесс смачивания, и на всех рабочих поверхностях камеры пайки и трубопроводов. Полный распад фтористого аммония возможен при температуре $600\text{—}800^{\circ}\text{C}$, фторбората аммония — при температуре $850\text{—}950^{\circ}\text{C}$.

Высокая флюсующая активность у фторбората калия, и у продуктов его распада. Трехфтористый бор может применяться как активная добавка к нейтральным средам путем введения его в камеру пайки из баллонов, в которых она поставляется. Такие смеси обеспечивают процесс пайки нержавеющей сталей и некоторых жаропрочных сплавов при температурах 1000—1200° С.

Содержание кислорода в восстановительных газах достигает 0,1—0,5% и выше. Очистку газов от кислорода можно осуществить химическими поглотителями или каталитическим способом. В качестве активных поглотителей кислорода из газов служат желтый фосфор, губчатая медь, титановая губка и т. д.

При каталитическом способе очистки кислород благодаря действию катализатора связывается с водородом с образованием паров воды, которые затем удаляются путем осушки.

Наилучшими каталитическими свойствами обладают платина и палладий, но применение этих металлов для очистки атмосфер нерентабельно. Установлено, что высокими каталитическими свойствами обладает дешевый и доступный минерал дунит, который и был использован для очистки азотоводородных атмосфер. Такая очистка удаляет примесь кислорода из газа и обеспечивает растекание серебряных припоев по поверхности легированных сталей при температурах 750—800° С.

Газообразные флюсы. К активным газовым средам относят газообразные флюсы. Они применяются как самостоятельные атмосферы и как активизирующая добавка к нейтральным и восстановительным атмосферам. Активными газообразными флюсами являются продукты распада фторидов и хлоридов металлов. Исходными продуктами для получения указанных сред служат фтористый аммоний NH_4F , фторборат аммония NH_4BF_4 , фторборат калия KBF_4 и др.

Для предотвращения сильного обезуглероживания при пайке сталей нужно применять сухие атмосферы, содержание паров воды в которых не

превышает 0,1%. Однако полностью предотвратить обезуглероживание не удается.

В процессе нагрева металла в водородосодержащей атмосфере кроме обезуглероживания происходит растворение водорода в расплавленном припое, основном металле, образование на поверхности металлов гидридов и т. д.

Очистка газов от примесей кислорода и паров воды. Недостатком способа удаления окислов в газовых средах является высокая температура пайки: 1100—1150°С для углеродистых сталей, 1150—1200°С для легированных сталей, 1200—1220°С для жаропрочных сплавов. Относительно низкие восстановительные свойства газов, применяемых для пайки, объясняются наличием в них значительного количества примесей кислорода и паров воды. Для повышения активности восстановительных сред и для снижения температуры пайки необходимо производить тщательную очистку их от паров воды и кислорода.

Для осушки газов применяют адсорбенты типа силикагеля и алюмогеля. Силикагель обеспечивает получение точки росы —40° С, алюмогель —60° С. Для более глубокой осушки газовые среды дополнительно пропускают через фосфорный ангидрид, смешанный со стеклянной ватой. При этом достигается точка росы ниже —80° С. Еще более низкую точку росы до —100° С обеспечивает применение палладиевых катализаторов с последующим прохождением газа через активированный окисел алюминия.

Наряду с водородом и диссоциированным аммиаком широкое применение при пайке нашли газовые среды, представляющие из себя продукты неполного сгорания высококалорийных газов в смеси с воздухом. Применяют для получения таких газовых сред природный газ, генераторный газ, пропан и другие горючие газы.

Состав газовой атмосферы можно регулировать, меняя соотношение горючего газа и воздуха в сжигаемой смеси. Более высокими

восстановительными свойствами характеризуются атмосферы, получаемые за счет сжигания горючих газов при высоких температурах в присутствии катализаторов. Так как в этом случае сжигание происходит с поглощением тепла, подобные газовые смеси принято называть эндотермическими атмосферами.

Температуру катализатора и состав газовой смеси подбирают таким образом, чтобы разложение углеводородов происходило при неполном сгорании. Основными составляющими таких сред являются водород, окись углерода и азот.

Аммиак, используемый для приготовления подобной среды, транспортируют в баллонах в жидком состоянии. При пайке один баллон аммиака способен заменить 19 баллонов водорода той же емкости под давлением 150 кгс/см^2 . Следовательно применение аммиака не только менее опасно, но и более выгодно в экономическом отношении.

И все же из-за высокого содержания водорода диссоциированный аммиак не считается безопасной атмосферой. Для уменьшения содержания водорода диссоциированный аммиак иногда подвергают частичному сжиганию в смеси с воздухом или разбавляют азотом.

Более рентабельно получение азотоводородных смесей с низкой концентрацией водорода путем добавления к азоту небольшого количества водорода. Это имеет смысл особенно в тех случаях, когда азот получают на самом предприятии в качестве побочного продукта при выделении кислорода.

Азотоводородные смеси, полученные вышеуказанным путем, обычно содержат значительное количество влаги и следов кислорода, и поэтому их используют для пайки низкоуглеродистых сталей или подвергают дополнительно осушке и очистке.

Пайка в среде инертных газов обычно производится в контейнере при постоянной продувке. В качестве нейтральных атмосфер при пайке применяют инертные газы: аргон, гелий и азот [5].

Аргон всех трех марок применяют при пайке жаропрочных и нержавеющей сталей, вольфрама титана и других металлов. Для пайки титановых сплавов предпочитают аргон марки А, для сталей может быть использован аргон марок Б и В. Аргон всех трех марок может быть использован для пайки без дополнительной очистки от кислорода и влаги.

Продувка камеры пайки аргоном, подаваемым под некоторым избыточным давлением, необходима потому, что поток аргона в этом случае уносит с поверхности паяемой детали и из камеры пайки кислород и другие газообразные продукты, образующиеся при диссоциации окислов и других соединений. В случае пайки в застойной газовой среде повышение парциального давления кислорода у поверхности паяемой детали может вызвать прекращение процесса диссоциации.

В ряде случаев дефицитные аргон и гелий могут быть с успехом заменены более дешевым и доступным азотом. В частности, азот в качестве нейтральной атмосферы может быть использован для пайки меди, сплавов меди и для пайки сталей при сравнительно небольших температурах: для меди до 750—800° С, для стали до 1200° С. Недостаток азота, как газовой среды для пайки – на поверхности некоторых сталей могут образовываться хрупкие нитриды. Это опасно в случае пайки тонкостенных изделий, которые при этом теряют прочность.

Бесфлюсовую пайку в разреженном газе при давлениях не более 105 Па называют пайкой в вакууме. Если в замкнутом объеме печи или контейнера создать вакуум определенной степени разрежения, можно добиться того, чтобы парциальное давление кислорода стало меньше упругости диссоциации оксидов. При этом условии оксиды диссоциируют. Причем, повторное их образование при нагреве под пайку не имеет места из-за отсутствия в объеме кислорода. Пайку в вакууме, обычно применяют для пайки меди, высоколегированных и жаропрочных сталей никеля, вольфрама, титановых сплавов. Содержащие в значительных количествах алюминий или хрома сплавы при пайке в условиях низкого и среднего

вакуума требуют дополнительной подфлюсовки. Это обусловлено высокой устойчивостью оксидов алюминия и хрома. А испаряться они начинают только при температурах, близких к температуре их плавления.

Основными достоинствами пайки в вакууме являются высокая плотность металла шва, хорошее качество поверхности и товарный вид изделия. Главным недостатком пайки в вакууме является сложное и дорогостоящее оборудование и большая длительность процесса. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что поддержание концентрации кислорода, требуемой для обеспечения разложения оксидов на поверхности паяной детали при температуре пайки, реализуется вакуумными насосами. Наибольшая глубина вакуума требуется для пайки сплавов, в составе которых содержится хром, алюминий, титан и другие элементы, образующие стойкие оксиды. Пайка в условиях вакуума меди и медных сплавов, сплавов олова, малоуглеродистых сталей, благородных металлов реализуется без особых проблем. Например, для пайки в вакууме легированных сталей при температурах 1150—1200° необходимо сложное вакуумное оборудование с двухступенчатой откачкой. В то же время, пайка меди при температурах примерно 1000°С реализуется в условиях вакуума, создаваемого форвакуумным насосом. Поэтому, в некоторых случаях, при пайке в вакууме тугоплавкими припоями легированных сталей и жаропрочных сплавов на них наносят покрытие в виде тонкого слоя меди.

Другим вариантом получения в вакуумной камере атмосферы, содержащей низкое количество кислорода является предварительная продувка камеры восстановительным или инертным газом, в составе которого мало кислорода. За счет такой продувки, при последующей откачке, происходит снижение концентрации кислорода в вакуумной камере до очень малых значений. Такой технологический прием дает возможность пайки в вакууме жаропрочных и титановых сплавов. При этом следует иметь в виду, что применение инертных газов для продувки камеры пайки

При пайке в вакууме процесс диссоциации окислов не является единственным процессом, приводящим к удалению окисных пленок с паяемой поверхности. Если исходить только из теоретических расчетов, то для пайки таких металлов как титан и хром, требуется необычайно высокие значения вакуума, совершенно не достижимые на практике (например, для разложения TiO_2 требуется степень разрежения, соответствующая 10^{-28} мм рт. ст.), в то время, как известно, что пайку титана и его сплавов успешно осуществляют в среднем вакууме при температурах порядка 1100—1200° С. Таким образом, дополнительно к процессу диссоциации протекают другие явления, способствующие удалению окислов и при более высоких парциальных давлениях кислорода в среде.

Процессами, способствующими удалению окисных пленок в процессе пайки, являются возгонка окислов и их растворение в расплаве припоя и основном металле. При высоких температурах пайки удаление окислов возможно за счет испарения. Медь и серебро, часто употребляемые в качестве составляющих припоев, интенсивно растворяют кислород. Серебро при температуре 1000° С способно растворить 2 атомн. % кислорода. В жидкой меди при температуре 1200°С растворяется 5,7 атомн. % кислорода. Наиболее интенсивно растворяется окисная пленка в титане при температуре выше 700° С.

Вакуумную пайку рационально использовать для небольших изделий, или небольшой группы изделий. Для пайки крупногабаритных изделий необходима продолжительная откачка воздуха из камеры для создания требуемой глубины вакуума, а это удлиняет цикл пайки.

Поэтому ученые давно занимаются разработкой различных вариантов пайки в газовых средах.

Например, в работе [4] проведены исследования физико-химических процессов, происходящих при формировании паяных швов при пайке алюминиевых сплавов в среде аргона. Установлены закономерности влияния на характеристики качества паяных соединений состава газовой

среды, определены температурно-временные режимы протекания термической дегазации материала изделия, камеры, ограничивающей объем пайки, сборочно-паяльных приспособлений и параметры нагрева, которые обеспечивают необходимые и достаточные условия для формирования соединений высокого качества. Достигаются такие условия в случае нагрева изделия в присутствии титана, который в атмосфере аргона выполняет функции геттера. Кстати, на кафедре Пайки ТПИ в качестве геттера применяли титановую губку.

Результаты исследований процесса дегазации материала паяемого пакета, паяльной камеры, приспособлений для сборки под пайку и геттера с учетом полученных данных по формированию паяных швов деталей пластинчато-ребристых теплообменников, при подготовке к пайке которых использовали растворы экологически чистых очистителей, а также микроструктуры и прочности паяных швов, математической модели нагрева крупногабаритных пластинчато-ребристых теплообменников разработан новый технологический процесс их пайки.

Если сравнивать характеристики разработанной технологии с характеристиками процесса вакуумной пайкой алюминия, то, при прочих равных параметрах, и схожих показателях качества, пайка аргоном, за счет сокращения термического цикла обладает более высокой производительностью, меньшей энергоемкостью, не требует использования припоев сложного химического состава, не требует периодической очистки камеры и оборудования для получения высокого вакуума от конденсата магния.

В работе [6] также рассмотрены вопросы пайки пластинчато-ребристых алюминиевых теплообменников в среде аргона. Однако автор подошел к проблеме с другой стороны. Разными независимыми методами он исследовал влияние способов предварительной подготовки поверхности паяемых сплавов алюминия на качество соединений пластинчато-ребристых теплообменников, получаемых пайкой в среде аргона. Установлено, что

рекомендуемые щелочные и кислотные способы подготовки, если рассматривать под углом обеспечения максимального качества, пластинчато-ребристых алюминиевых теплообменников не оказывают существенного влияния на характеристики качества. Поэтому выбирая тот или иной способ следует руководствоваться критериями технологической и экономической целесообразности. Для подготовки поверхности деталей предпочтителен щелочной способ, но и он не обеспечивает высокую экологическую чистоту процесса подготовки.

К преимуществам растворов кислотных очистителей следует отнести слабое пенообразование и отсутствие образования шлама, при их использовании для очистки, на поверхности алюминиевых сплавов. Это объясняется низкой скоростью травления металла при полной очистке поверхности от оксидов, обеспечивающей смачивание металлической поверхности расплавленным припоем.

Полученные результаты позволили рекомендовать для подготовки деталей пластинчато-ребристых теплообменников к пайке в среде аргона 10 % раствор кислотного очистителя "ЕС-Очиститель фасадов ФФ". При периодической корректировке состава ванны для травления данный раствор, в сравнении с другими очистителями, сохраняет высокую активность при проведении обработки под пайку. Определены концентрация и температурно-временные параметры процесса удаления жировых загрязнений и оксидных пленок с поверхности алюминиевых сплавов.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что интерес ученых не ослабевает к проблемам бесфлюсовой пайки в газовых средах.

Например, одним из направлений исследований является замена традиционных составов газовых сред, инертных - аргона, восстановительных – водорода, оксида углерода на новые варианты. В частности велись разработки по пайке в среде перегретого пара [1].

Сущность метода заключалась в том, что перегревали водяной пар, и подавали его в объем пайки. К преимуществам данного способа следует отнести то, что указанный способ позволяет исключить операции флюсования и очистки изделий от излишков флюса после проведения пайки, а это увеличивает суммарную производительность процесса пайки. Помимо этого, отсутствие флюса на поверхности деталей увеличивает коррозионную стойкость изделий.

Также, применяемый в предлагаемом способе в качестве теплоносителя перегретый водяной пар совершенно не взрывоопасен, экологически чист и дешев.

Однако, как и оборудование для пайки в восстановительных газовых средах, разработанная установка включает в себя дополнительный модуль – устройство для получения водяного пара и его перегрева. В то же время одним из научных направлений кафедры Пайки Тольяттинского политехнического института являлось получение активных и восстановительных газовых сред непосредственно в замкнутом объеме, в котором находятся изделия, подлежащие пайке.

Как было указано выше, пайка в вакууме, защитных и восстановительных газовых средах требует применения дополнительных устройств для создания, очистки и контроля газовой атмосферы в контейнере (вакуумное оборудование, баллоны с газом, газогенераторные установки). Обеспечение достаточной чистоты атмосферы в объеме, где находятся подготовленные к пайке изделия сопряжено с рядом трудностей. Разработанные учеными технологии автовакуумной контейнерной пайки и контейнерной пайки в автозащитном газе позволяют обходиться без какого-либо дополнительного оборудования.

Исследования по самопроизвольной очистке поверхности от оксидных пленок за счет растворения газов в твердом металле в условиях ограниченного подвода окислителя [20,71] позволили разработать ряд технологий автовакуумной пайки. Дальнейшее развитие исследований по

автовакуумному нагреву шло по пути введения в герметизированный объем металлов-геттеров, связывающих газы в химические соединения и снижающих предельное для этих условий давление [95,105].

Наиболее высокими геттерными свойствами в условиях автовакуумной пайки обладают такие высокоактивные металлы, как Ti, Mn, Cr. Масспектрометрические исследования состава газовой фазы в паяльном зазоре с введением геттеров указывают на низкие значения парциального давления кислорода, при относительно высоком давлении остаточных малоактивных и инертных газов [104].

Близким по смыслу к автовакуумному является нагрев в контейнере в замкнутой и полузамкнутой воздушной среде [58] а также разработанный в ГДР способ контейнерной пайки углеродистых сталей в автозащитном газе [144,145,146].

Изменение состава газовой среды в контейнере во время проведения термического цикла пайки может быть связано с протеканием следующих процессов [1]: 1) расширением газов при нагреве, что при поддержании в системе постоянного давления приводит к уменьшению абсолютной концентрации газов, в том числе окислительных, 2) окислением материала контейнера и паяемых деталей, 3) десорбции газов и паров со стенок контейнера и с поверхности деталей, 4) термического разложения веществ, имеющих или специально введенных в контейнер, 5) термодиффузии, в результате которой более лёгкие газы концентрируются в зонах с более высокой температурой, 6) газовых и гетерогенных (твёрдое тело-газ, жидкость-газ) реакций со специально введенными активаторами, 7) изменения объема газов в результате этих реакций.

Возможность разрушения и удаления оксидной плёнки с поверхности паяемых изделий определяется стойкостью оксидов. С термодинамической точки зрения при нагреве наибольшей стойкостью обладают оксиды Be, Mg, Al, Zn, Ti, Si, V, Mn, Cr, P и других элементов. Менее стойки оксиды Fe,

Co, Ni, Ge, Sn, Cd, W и Sb. Еще меньшей стойкостью отличаются оксиды Cu, Pb и благородных металлов [34]. Поэтому для обеспечения активации поверхности сталей, имеющих разный химический состав, требуются газовые среды обладающие различными восстановительными свойствами.

Показано [47] что, комбинируя различные способы изменения состава газовой среды, можно получить атмосферу в контейнере с различной степенью активности, в том числе и обеспечивающую разрушение сравнительно стойких оксидов. Так, удалось добиться смачивания поверхности коррозионно-стойкой стали латунию при бесфлюсовой пайке в контейнере с применением паров цинка, предположительно за счет проникновения латуни по дефектам оксидной пленки [47].

Дальнейшее развитие технологии пайки в среде, получаемой в объеме контейнера, проходило в направлении изменения вариантов конструкции контейнеров. Разрабатывались различные технологические приемы пайки в контейнерах герметизируемых резиновым уплотнением и в контейнерах герметизируемых уплотнениями, не обеспечивающими высокой степени герметичности внутреннего объема. В качестве таких уплотнений применяли асбест, песчаные засыпки, комбинированные засыпки (песок и углеводородосодержащие материалы).

Во внутренний объем контейнеров вводили легкоиспаряемые вещества – цинк, марганец, литий. Технологические процессы, основанные на использовании процессов испарения веществ широко распространены в металлургической и химической промышленности. Достижения в области вакуумной техники, электронно-лучевых устройств для нагрева материалов позволили создать и внедрить в промышленности новые технологические процессы нанесения покрытий, обладающих уникальными свойствами, получения металлов и сплавов высокой чистоты [36,45,60,64,97,98,116]. Применение паровой фазы в процессах высокотемпературной пайки позволяет значительно расширить технологические возможности последней.

Становится возможным не только нанесение различных покрытий, но и управление процессами смачивания, растекания и образования припоя в процессе термического цикла пайки.

Установлено, что в насыщенных парах свинца резко улучшается смачивание меди расплавленным свинцом [25]. Показано, что пары лития улучшают смачивание нержавеющей стали различными припоями в высоком и низком вакууме [118]. Пары марганца при вакуумной пайке нержавеющей сталей улучшают их паяемость [84,148].

1.4 Задачи магистерской диссертации

Таким образом, для достижения цели диссертационной работы возможно применение пайки в среде перегретого водяного пара. Наиболее приемлемым вариантом из всех, применяемых для низкотемпературной пайки меди следует считать припой ПОС-61. Конкретным вариантом реализации данного технического решения может быть пайка в контейнере при получении перегретого водяного пара непосредственно в объеме самого контейнера.

Исходя из этого, сформулируем следующие задачи диссертационной работы:

- исследовать влияние параметров среды на основе водяного пара на процессы формирования паяных соединений;
- исследовать механические и эксплуатационные характеристики паяных соединений, получаемых методами пайки в среде водяного пара;
- разработать технологические рекомендации по пайке в среде водяного пара.

2 Методика исследований

2.1 Разработка экспериментальной установки

Как было указано ранее, существуют различные варианты конструктивных исполнений контейнеров, предназначенных для печной пайки в газовых средах. Преимущественно, это контейнер герметизируемый резиновым уплотнением и контейнер, герметизируемый уплотнением затвора различными вариантами засыпок.

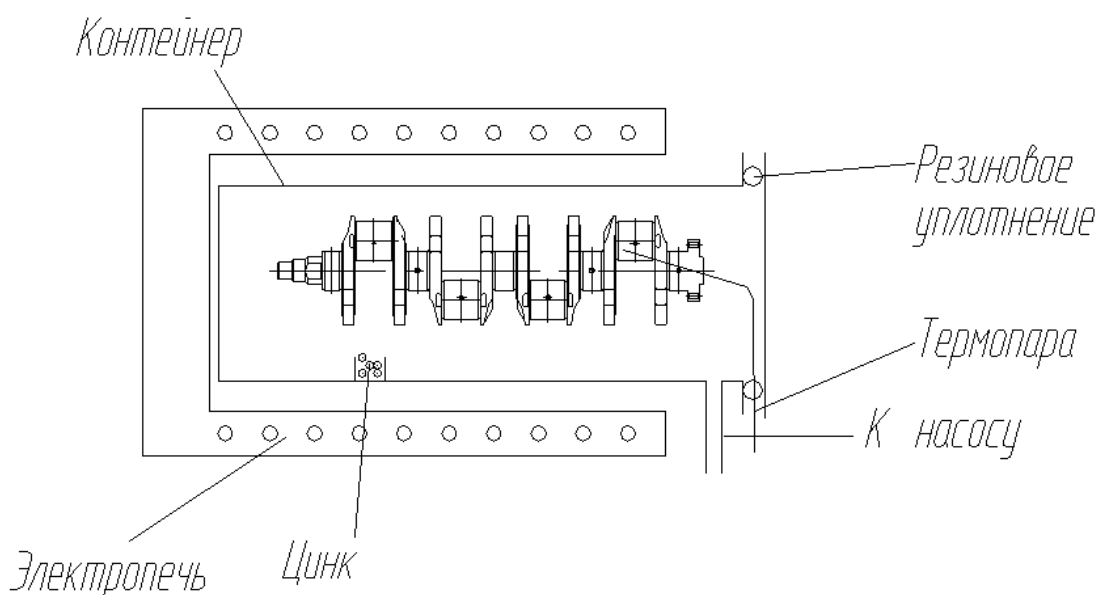


Рисунок 2.1 – контейнер, герметизируемый резиновым уплотнением, с холодной крышкой

Для варианта создания среды перегретого пара, непосредственно в объеме контейнера следует обеспечить поступление туда воды. Конструктивно вариант контейнера с засыпкой проще, обеспечить поступление воды можно самотеком, тогда следует применить шахтную электропечь, типа СШОЛ. Поскольку температуры пайки выбранными припоями ПОС-61 не превышает 250°C, то для изготовления контейнера возможно применение обычной низколегированной конструкционной стали, стали 3, например.

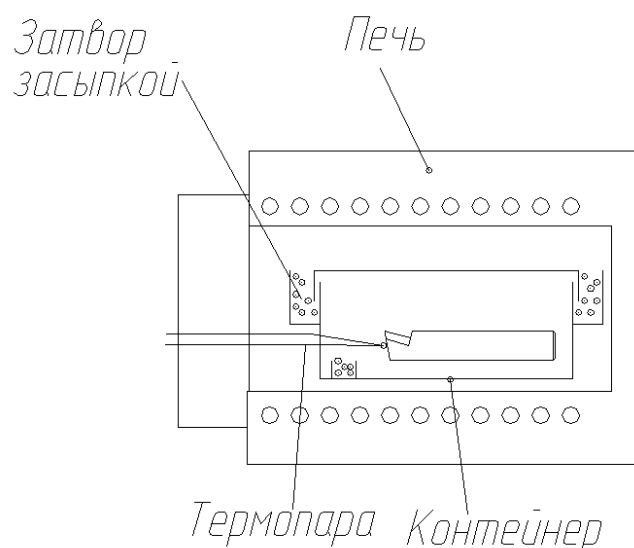


Рисунок 2.2 – Контейнер, герметизируемый засыпкой

Для обеспечения поступления воды в контейнер потребуется трубка, конец ее загерметизируем резиной и и через резиновое уплотнение подключим дозатор. С помощью дозатора будем исследовать влияние на параметры растекания и смачивания поступающего в единицу времени в контейнер объема воды. Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.3.

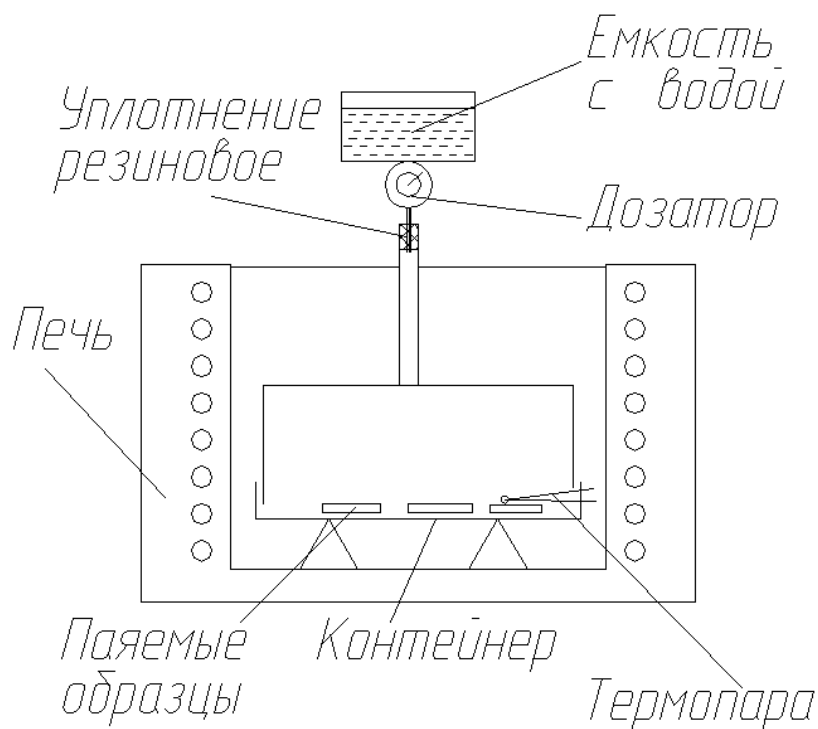


Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки

Трубка для прохода воды выполнена в верхней части крышки контейнера, длина трубки выполнена исходя из соображений, чтобы резиновое уплотнение не подвергалось действию высокой температуры, которая получается при пайке в печи.

2.2 Пайка образцов

Заливали в дозатор воду, как чистую, дистиллированную, так и с растворенными в ней флюсующими компонентами. Предварительно выполняли настройку дозатора, с тем, чтобы обеспечивать поступление воды в контейнер согласно требований эксперимента. Паяемые образцы обезжировали, укладывали на дно контейнера, обеспечивали контакт термопары с одним из образцов, закрывали контейнер крышкой и загружали в предварительно разогретую до температуры 300°C печь. При загрузке контейнера стремились исключить толчки и перекосы. Немедленно после загрузки открывали дозатор. Фиксировали время нагрева образца до температуры эксперимента. После достижения температуры эксперимента отмечали время, и выдерживали согласно выдержке. Температуру пайки принимали 200°C и 210 °C. Время выдержки для каждой температуры принимали 5 и 10 минут.

Во время каждого цикла пайки в контейнере находились образцы из всех 4х исследуемых материалов – медь М1, латунь и 2 бронзы. Это делалось, чтобы обеспечить максимально одинаковые условия пайки образцов.

По окончании нагрева выключали нагреватели электропечи, охлаждали образцы до полной кристаллизации припоя - 183°C и далее, до температуры 150°C. После чего извлекали контейнер из печи, перекрывали поступление воды. После того как контейнер с образцами охладится до температуры менее 80°C открывали крышку и извлекали образцы. После визуального контроля выполняли запланированные измерения.

Первую серию экспериментов на растекание проводили для определения количества поступающей в объем контейнера воды в единицу времени. Скорость поступления воды принимали 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 грамм в минуту. После определения скорости, обеспечивающей смачивание и растекание припоя, дальнейшие эксперименты проводили со скоростью поступления воды в контейнер, обеспечивающей смачивание.

2.3 Исследования растекания припоя.

Влияние параметров режима на растекание и смачивание припоем ПОС-61 меди определяли согласно ГОСТ 23904-79. Из заготовки припоя ПОС-61 вырезали кубики объемом 64 мм^3 – кубик $4 \times 4 \times 4 \text{ мм}$. Для каждого образца изготавливали из листовой меди толщиной 1 мм пластины размером

Перед испытанием пластины следует обезжировать и зачищать. Зачистку проводили наждачной бумагой до образования гладкой поверхности, поскольку различные неровности поверхности ухудшают процесс смачивания. Обезжиривание проводили ацетоном для лучшего контакта припоя с поверхностью пластины.

Для измерения краевого угла смачивания проводили касательную в точке пересечения контура капли с поверхностью образца, измеряли угол наклона касательной, рисунок 2.4. Для каждой проекции капли измеряли краевой угол с левой и правой сторон. Вычисление краевого угла смачивания для данной капли проводилось по формуле:

$$\theta_1 = \frac{\theta_{\text{лев}} + \theta_{\text{прав}}}{2},$$

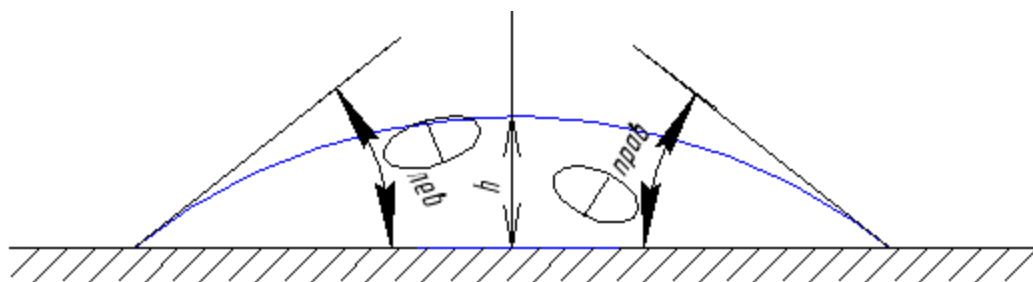


Рисунок 2.4 – Схема измерения краевого угла смачивания.

. Краевой угол смачивания для каждого параметра эксперимента вычисляли по формуле:

$$\theta_{\text{ср}} = \frac{\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n}{n}$$

где $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ – значения краевого угла смачивания для каждой капли;

n – число образцов.

2.4 Исследования прочности паяных соединений

Исследования прочности паяных соединений проводили согласно ГОСТ 28830-90. Применяли образец типа 4 толщиной 1 мм. Заготовки для образцов вырезали механическим способом. Ширину нахлестки подбирали так, чтобы при испытаниях образцов разрушение происходило по паяному шву. Для данного случая она составляла 2 мм. Изготавливали для каждого эксперимента, согласно ГОСТ по 5 образцов.

Измерения прочности проводили на разрывной универсальной машине Р10.



Рисунок 2.5 – Машина разрывная Р10

Машины для испытаний Р-10 оснащена торсионным блоком измерения приложенной к исследуемому образцу нагрузки.

Конструктивно основу машины представляют две колонны. Возможны два варианта проведения испытаний – на растяжение и на сжатие. Машина установлена на фундамент с приямком. Захваты в машине Р10 клиновые, гидравлические. Нагрузка в машине создается за счет гидропривода,

измеритель нагрузки торсионный, гидравлический. Скорость нагружения поддерживается автоматически.

2.5 Исследования коррозионной стойкости паяных соединений

Для исследования коррозионной стойкости воспользовались рекомендациями стандарта ГОСТ ГОСТ 9.905-82.

В нем для определения коррозионной стойкости предусмотрены 4 варианта образцов:

- плоские образцы (пластины);
- детали или сборочные единицы (узлы);
- макеты изделий или конструкций;
- изделия.

Геометрические параметры исследуемого образца следует выбирать сообразно поставленной цели коррозионных исследований. Поэтому, принимая во внимание плоскую форму образцов для исследований растекаемости и смачивания и прочностных характеристик выбирали образцы первого вида, плоские.

Стандарт подчеркивает, что предназначенные для исследований образцы должны соответствовать нижеперечисленным характеристикам эксплуатируемых паяных изделий:

- химический состав материала;
- геометрические характеристики;
- технология производства;
- характеристика поверхности исследуемого материала;
- наносимые на изделия покрытия должны воспроизводиться и на образцах.

Количество образцов на одно испытание должно быть не менее трех. Если при трех образцах не достигается требуемая согласно программе испытаний доверительная вероятность результатов испытаний, количество

параллельно испытываемых образцов должно быть увеличено. Площадь поверхности всех образцов должна быть не менее 50 см².

Предпочтительны следующие размеры плоских образцов, мм;

150x100x(0,5...1,5);

100x50x(0,5...1,5);

50x50x(0,5...1,5).

Принимали образцы 50x50x1,0 мм.

Стандарт предусматривает следующие требования к аппаратуре и реактивам. Для подготовки коррозионной среды применяют химические реактивы квалификации ч.д.а. и дистиллированную воду, если применение реактивов другой степени чистоты не предусмотрено в программе испытаний.

Камеры, емкости и другая испытательная аппаратура, а также приспособления для крепления образцов должны быть стойкими к воздействию коррозионной среды и не влиять на результаты испытаний, если это не предусмотрено программой испытаний.

Конструкция испытательной аппаратуры должна исключать попадание солнечного излучения и примесей, содержащихся в атмосфере, а также колебания температуры, влияющие на результаты испытаний, если это не предусмотрено программой испытаний.

Требования к испытательным средам следующие. Испытательная среда должна быть определенного химического состава с точно установленной концентрацией всех компонентов.

Если химический состав среды нельзя точно установить, то приводят другие параметры, точно его определяющие.

Испытания проводят по программе, в которой должны быть указаны: описание испытываемого образца и контролируемых свойств, включая химический состав, структуру и другие свойства материалов; описание средств и технологических особенностей противокоррозионной защиты;

цель испытаний (вид и точность информации, которая должна быть получена в результате испытаний);

условия и режим испытаний с характеристикой всех существенных факторов химического и физического воздействия, последовательность и периодичность воздействия и измерений;

методика обработки и оценки результатов испытаний.

При испытаниях применяют образцы сравнения, поведение которых в данных условиях известно.

При эксплуатационных испытаниях коррозионной средой является рабочая среда.

При лабораторных испытаниях воспроизводят реальные условия эксплуатации в зависимости от цели испытаний. Если целью является прогнозирование долговечности, воспроизводят все основные условия эксплуатации.

Воздействующие факторы и способы воздействия должны соответствовать преимущественному применению материала в условиях эксплуатации. При наличии нескольких основных применений материала разрабатывают несколько режимов испытаний.

При ускоренных испытаниях с целью предварительной оценки коррозионной стойкости условия испытаний ужесточают по сравнению с реальными условиями эксплуатации, не допуская резких изменений механизма коррозии.

При ускоренных испытаниях с целью контроля качества образца допускается ужесточать условия испытаний по сравнению с условиями эксплуатации, если по поведению образцов во время испытаний можно заключить о поведении материала в условиях эксплуатации.

Отношение объема жидкой среды к площади поверхности образцов должно соответствовать реальным условиям эксплуатации.

Если это требование невыполнимо, то выбирают такое соотношение объема среды и поверхности образцов, при котором параметры,

определяющие агрессивность среды, не могут существенно изменяться во время испытаний или предусматривают в программе испытаний обновление или корректировку среды по ходу испытания.

Не допускается одновременно испытывать в жидкой коррозионной среде в одном сосуде образцы из разного материала или образцы с разным покрытием, если это не предусмотрено программой.

Испытания образцов из различных материалов или с различными покрытиями в газовой среде допускаются в том случае, если все образцы подвергаются одинаковому воздействию и их взаимное влияние исключено или если исследуют возможность такого влияния.

При испытаниях в условиях эксплуатации образцы из различных материалов или с различными покрытиями следует размещать так, чтобы избежать их взаимного влияния, если это не предусмотрено программой.

Образцы, если нет особой цели, размещают таким образом, чтобы они подвергались одинаковым химическим и физическим воздействиям. Если это требование невыполнимо, то образцы следует периодически менять местами.

Продолжительность испытания выбирают так, чтобы можно было однозначно оценить поведение образцов. Если для этого необходимо выявить ход коррозии в процессе испытания, то периодичность съёмов устанавливают в программе испытаний по геометрической прогрессии, например, 1, 3, 6, 12 часов, 1, 2, 4, 8 суток или 3, 6, 12 мес, 2, 4 года и т.д.

Перед испытаниями металлические образцы обезжиривают органическими растворителями, если иное не предусмотрено программой. При этом допускается применять мягкие щетки, кисти, вату, целлюлозу.

После обезжиривания допускается брать образцы только за торцы руками в хлопчатобумажных перчатках.

Перед началом испытаний контролируют состав и другие заданные параметры коррозионной среды.

Жидкие коррозионные среды, содержащие несмешиваемые компоненты, перед испытаниями следует равномерно перемешивать, если в программе испытаний нет других указаний.

При испытаниях в жидкостях их температуру поддерживают с точностью ± 2 °С. При испытаниях в конденсирующихся парах температуру жидкости, над которой они образуются, поддерживают с точностью ± 2 °С. При испытаниях под давлением или в потоке испытательной среды указывают требуемую точность соответствующих величин.

Если в ходе испытания происходят изменения испытательной среды, которые могут оказать влияние на процессы коррозии, то химический состав испытательной среды корректируют в заданных интервалах. Испытательную среду не корректируют, если целью испытания является определение влияния изменения ее химического состава на образец.

При длительных испытаниях, а также в зависимости от цели испытания допускается обновление испытательной среды в установленные программой испытания промежутки времени.

Примечание. Испытательную среду рекомендуется обновлять при изменении концентрации решающих с точки зрения процесса коррозии компонентов более, чем на 15 % от ее исходной концентрации.

Балл коррозионной стойкости	Категория стойкости	Потеря массы, Кг/(м ² ч)
1	Совершенно стойкие	< 0,0009
2	Весьма стойкие	0,0009...0,0045
3		(> 0,0045)...0,009
4	Стойкие	0,009...0,045
5		(> 0,045)...0,09
6	Пониженостойкие	(> 0,09)...0,45
7		(> 0,45)...0,9
8	Малостойкие	(> 0,9)...4,5
9		(> 4,5)...9,1
10	Нестойкие	> 9,1

Образцы для проведения исследований укладывали в контейнер вместе с образцами для проведения исследований растекания или прочности. После проведения с образцами термического цикла пайки с их поверхности удаляли продукты коррозии, и, непосредственно перед испытаниями образцы обезжировали в ацетоне.

Испытания проводили в камере для коррозионных испытаний Камера для коррозионных испытаний CORROTHERM 610, рисунок 2.6. Камера предназначена для проведения испытаний на коррозионную стойкость в распыленном тумане и водном конденсате. Конструктивно камера выполнена в виде шкафа, впереди – дверь.



Рисунок 2.6 - Камера для коррозионных испытаний CORROTHERM 610

Объем бака с раствором составляет 10 литров, вес камеры 210 кг.

Образцы, перед загрузкой в камеру взвешивали на аналитических весах ВЛР-200, рисунок 2.7, с точностью до 0,001 гр.

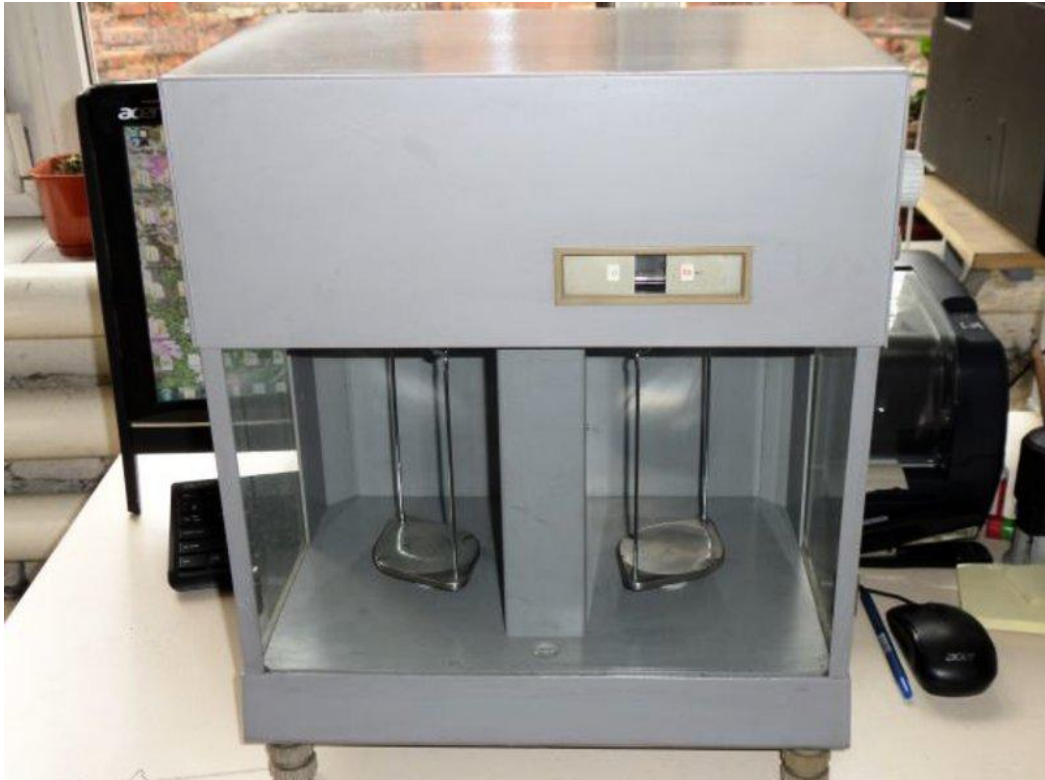


Рисунок 2.7 – Весы ВЛР-200

Время выдержки принимали 1, 2, 4, 8, 16 суток.

3 Результаты исследований

Обработку результатов исследований выполняли по стандартным методикам. Показано, что при поступлении в контейнер чистой воды, а также воды с растворенными в ней в количестве до 1% флюсующими компонентами, но в количестве менее 3 грамм в минуту активации поверхности не происходило, растекания расплавившегося припоя не наблюдалось. С учетом объема контейнера 5 литров это составляет 0,6 грамм воды на литр объема в минуту. Поскольку пары воды при, 100°C занимают объем почти в 1700 раз больше объема той же массы воды при 100°C , это составит 1020 мл. Следовательно за минуту нагрева пары обеспечивают полное вытеснение атмосферного воздуха. Плотность воздуха составляет $1,29\text{ кг/м}^3$, плотность водяного пара при температуре кипения составляет $0,58\text{ кг/м}^3$. Увеличение интенсивности подачи воды в объем контейнера не улучшало характеристики растекания припоя. Поэтому при проведении основных экспериментов принимали подачу (для данного контейнера) 3 грамма в минуту.

3.1 Результаты исследования краевого угла смачивания.

На величину краевого угла смачивания исследовали влияние температуры, времени выдержки, добавок в воду. В воду добавляли до 1% хлоруксусной кислоты и хлористого водорода.

Зависимость краевого угла смачивания меди припоем ПОС-61 при температуре пайки 200°C . показана на диаграмме, рисунок 3.1.

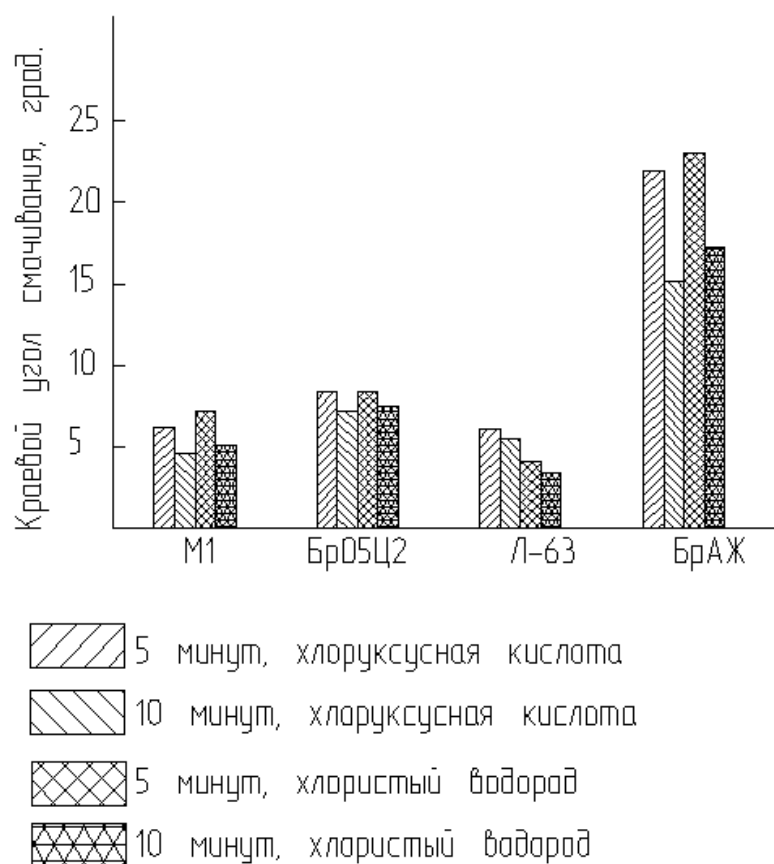


Рисунок 3.1 – Результаты исследований краевого угла смачивания при температуре 200° С.

При анализе диаграммы обращает на себя внимание высокие значения краевого угла смачивания при поем ПОС-61 у бронзы с алюминием и железом. Возможное объяснение этому – добавки алюминия, хоть и в небольших количествах ведут к тому, что на поверхности материала образуется некоторое количество оксида алюминия, разрушить который не в состоянии ни добавки хлоруксусной кислоты ни хлористого водорода. Оксид алюминия препятствует растеканию по поверхности бронзы припоя ПОС-61. Другим моментом является низкие краевые углы смачивания для латуни Л-63. Получается, что растекание по латуни даже лучше, чем по меди М1. Возможное объяснение этому заключается в высоком содержании в латуни цинка. Добавки в воду незначительных количеств кислот приводят к тому, что кислота взаимодействует с цинком, и в том и в другом случае продуктом

взаимодействия является хлорид цинка, который используется в паяльных флюсах.

Зависимость краевого угла смачивания меди припоем ПОС-61 при температуре пайки 210° С показана на диаграмме, рисунок 3.2.

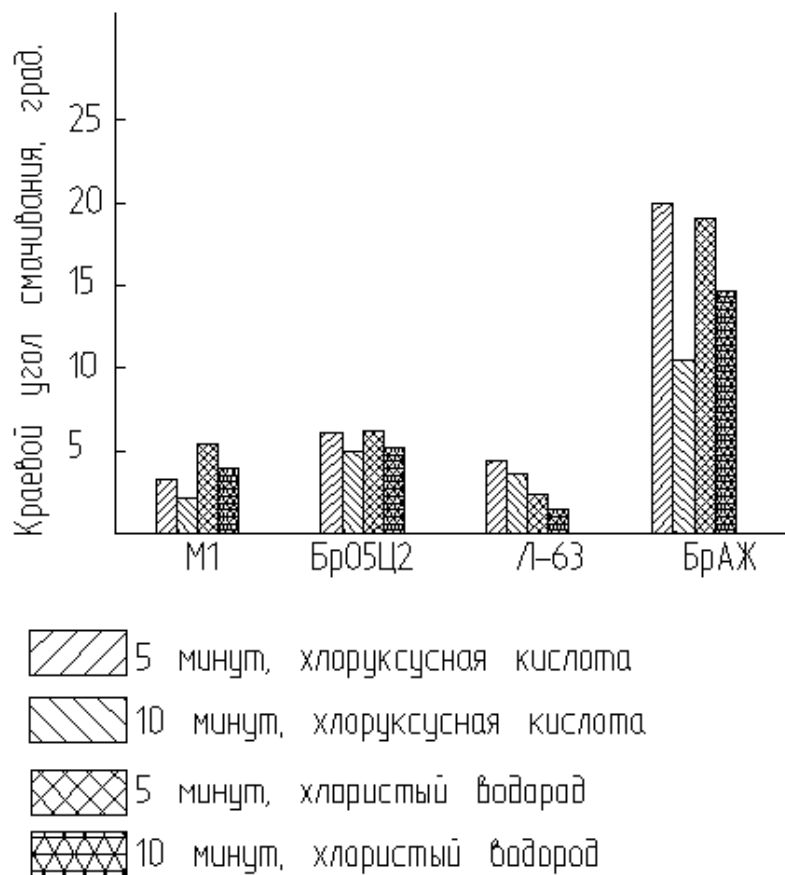


Рисунок 3.2 – Результаты исследований краевого угла смачивания при температуре 210° С.

Анализ показывает, что тенденция, имеющая место для температуры 200°С, сохраняется и при незначительном перегреве. Несколько уменьшается величина краевого угла смачивания для бронзы с алюминием и железом, однако незначительно. Также уменьшается краевой угол смачивания и для других систем. Объяснение этому простое. Более высокая температура пайки улучшает растекание за счет интенсификации взаимодействия флюсующих компонентов в водяном паре с пленкой оксидов на поверхности паяемого материала.

Также как и при 200°С увеличение времени выдержки улучшает показатели растекания. Что тоже не противоречит общепринятой паяльной практике.

3.2 Результаты исследования прочности

После извлечения из контейнера образцов для исследования прочности осуществляли их визуальный контроль. Непропаи и иные дефекты паяного шва практически отсутствовали.

Диаграмма влияния на прочность на срез параметров технологического режима пайки приведена на рисунке 3.3. Температура пайки здесь 200 С. Сравнительно низкие значения прочности получены у образцов бронзы с алюминием и железом. Они почти в 3 раза меньше, чем у образцов из меди М1. Это логично, учитывая слабую растекаемость по поверхности данного сплава припоя ПОС-61.

Максимальные значения прочности достигают у соединений из латуни Л63. С одной стороны растекаемость припоя ПОС-61 по латуни выше, чем у остальных исследуемых сплавов. Особенно при добавках в воду хлористого водорода. С другой стороны, если рассмотреть диаграммы состояния Zn- Sn и Pb-Zn, олово и цинк, свинец и цинк образуют диаграммы эвтектического типа, в то время как свинец и медь не смешиваются (расплавленные). Поэтому логично предположить, что значительное количество цинка диффундирует в припой ПОС-61 упрочняя его.

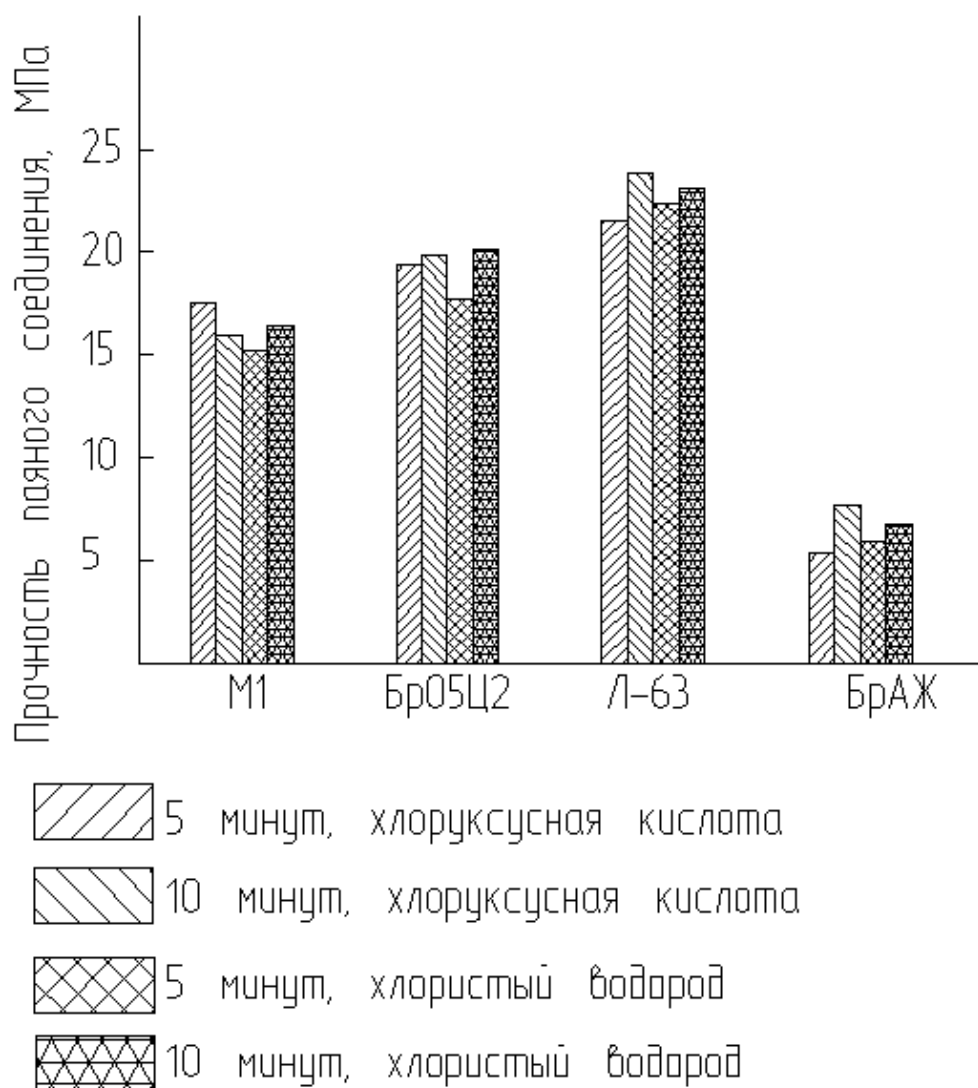


Рисунок 3.3 – Результаты исследований прочности при температуре 200°C.

При увеличении температуры пайки до 210°C, рисунок 3.4, значения прочности возрастают у всех паяемых материалов, наблюдается то же распределение значений прочности по материалам. Минимальные значения прочности у бронзы с алюминием и железом.

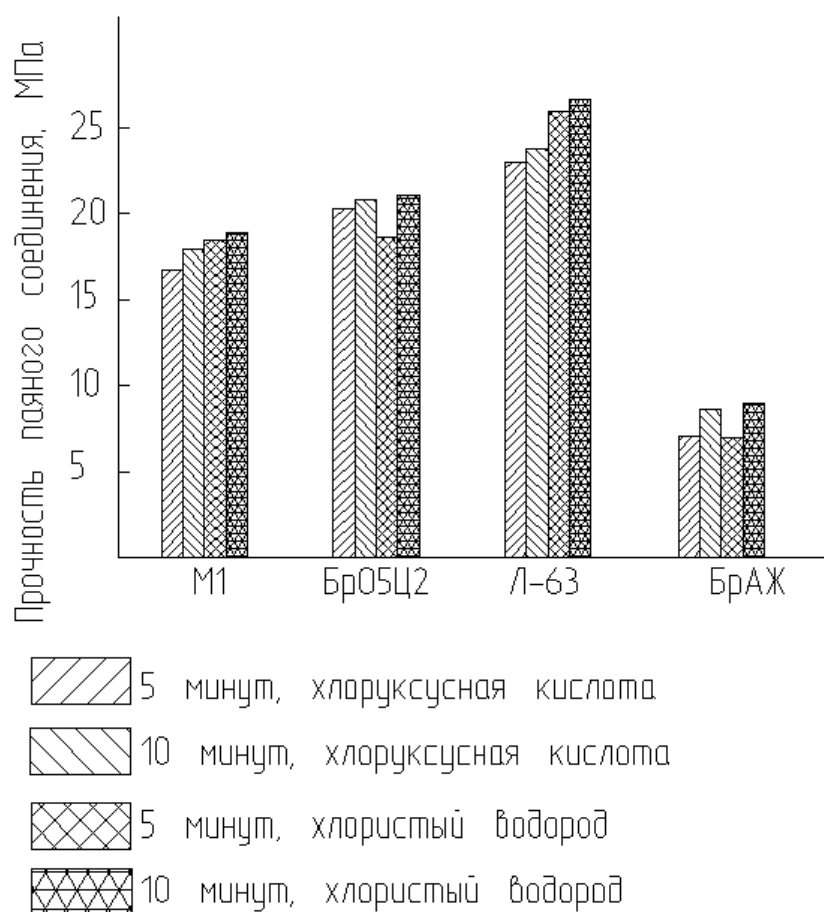


Рисунок 4.4 – Результаты исследований прочности при температуре 210°С.

4 Технологические рекомендации

Проведенные исследования показали, что при скорости поступления воды в объем контейнера, превышающей 0,6 грамм в минуту на литр объема контейнера обеспечивается полное вытеснение газов атмосферных и смачивание и растекание припоя.

Увеличение скорости подачи не является целесообразным, так как положительного эффекта обнаружено не было.

Также не был получен положительный эффект при подаче в объем контейнера чистой воды. Следовательно, обеспечивая вытеснение атмосферных газов и защиту паяемой поверхности от окисления, пары воды не обеспечивают восстановления оксидной пленки. Добавки флюсующих компонентов осуществлялись в количестве до 0,01%, согласно данным авторского свидетельства СССР №889319. Показано, что данная концентрация флюсующих компонентов обеспечивает смачивание припоем поверхности даже сплавов меди содержащих алюминий (бронза алюминий-железо).

В диапазоне исследованных температур нагрева под пайку – 200...210°C, растекание припоя ПОС-61 обеспечивает нормальное формирование паяного шва. Прочность паяного шва бронзы, содержащей алюминий меньше почти в 3 раза, чем у других исследуемых сплавов меди. Увеличение прочности паяного соединения при увеличении выдержки с 5 до 10 минут незначительно увеличивает прочность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные теоретические исследования позволили рекомендовать для пайки изделий из медных сплавов печной нагрев и систему припоя ПОС-61. Печной нагрев целесообразно вести в замкнутом объеме контейнера и при подаче в него воды. Таким образом. Происходит образование защитной атмосферы из водяного пара непосредственно во время термического цикла пайки и в объеме пайки, без дополнительного оборудования.

Проведенные экспериментальные исследования позволили определить значения скорости подачи воды в объем контейнера, концентрацию флюсующих компонентов. Показано проведенными экспериментами, что данный способ может быть рекомендован для сплавов меди, в которых отсутствуют компоненты, обеспечивающие образование стойких оксидов на поверхности паяемого металла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Колганов Л. А. Сварочное производство. Учебное пособие [Текст] / Л.А. Колганов. - Ростов-на-Дону: Феникс, 2002. - 512 с.
2. Мейстер Р. А. Нестандартные источники питания для сварки : учеб. пособие / Р. А. Мейстер. - ВУЗ/изд. - Красноярск : ИПЦ КГТУ, 2004. - 96 с..
3. В.П. Акимов, А.П Половинкин, А.Ф. Попов. Устройство лужения трубок обливом. А.с. № 1787080 (СССР). Оpubл. в б.и., 1993. № 1.
4. В.П. Акимов, С.В. Лашко, В.В. Мишнаевский. Способ пайки легкоплавкими припоями. А.с. №889319 (СССР) Оpubл. в б.и., 1981. № 46.
4. Межотраслевые правила по охране труда при электро- и газосварочных работах : ПОТ РМ-020-2001 : ввод. в действие с 1 янв. 2002 г. - Москва : [б. и.], 2001. - 58 с..
5. Справочник конструктора и технолога / сост. В. М. Михин, Б. Е. Кобызев, В. В. Михайленко. - Королев : ЦНИИМАШ, 2000. - 582 с.
6. Щекин В. А. Технологические основы сварки плавлением : учеб. пособие для вузов. - Изд. 2-е, перераб / В. А. Щекин - Ростов н/Д. : Феникс, 2009. - 345 с.
7. Цепенев Р. А. Автоматическое управление процессом сварки : учеб. пособие / Р. А. Цепенев ; ТолПИ ; Каф. "Оборуд. и технология сварочного пр-ва". - Тольятти : ТолПИ, 2001. - 76 с.
8. Корольков П. М. Термическая обработка сварных соединений трубопроводов и аппаратов, работающих под давлением / П. М. Корольков. - Изд. 2-е, перераб. и доп. - Москва : Стройиздат, 1987. - 233 с.
9. Прыкин Б. В. Технология металлов и сварки : учеб. для вузов по спец. "Пр-во строит. изделий и конструкций" / Б. В. Прыкин. - Киев : Вища шк., 1978. - 240 с. Фатхутдинов Р.А. Организация производства: Учебник / Р.А. Фахрутдинов. – М.: ИНФРА – М, 2001.– 672 с.

10. Акшенцева А. П. Структура и свойства никельмолибденовых коррозионностойких сплавов : (с атласом микроструктур) : справочник / А. П. Акшенцева. - Москва : СП Интермет Инжиниринг, 1999. - 204 с.
11. Изучение сварочного трансформатора : метод. указания к лаб. работе №4 по дисциплине "Электротехнологические установки" / сост. М. А. Бондаренко [и др.] ; науч. ред. В. М. Салтыков ; ТГУ ; Каф. "Электроснабжение промышленных предприятий". - Тольятти : ТГУ, 2003. - 13 с.
12. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств и оборудования / В.И. Косинцев [и др.] – Томск: Томский политехнический университет, 2013. – 395 с.
13. Действия населения в чрезвычайных ситуациях. Пособие. Под общей редакцией В.А. Владимирова. – М.: МЧС России, 1995.
14. Колганов Л. А. Сварочное производство : учеб. пособие / Л. А. Колганов. - Ростов-на-Дону : Феникс, 2002. - 504 с.
15. Уткин И.Ю. Роль микролегирующих элементов в формировании механических свойств колошовной зоны при сварке прямошовных труб большого диаметра групп прочности Х70-Х80. Автореферат диссертации кандидата технических наук. Москва: 2011. – 27 с.
16. Гостюшин А. В. Энциклопедия экстремальных ситуаций [Текст] / А. В. Гостюшин. — М.: Изд. «Зеркало», 1995.-288 с.
17. Рыбаков В.М. Дуговая и газовая сварка: Учеб. для сред. ПТУ [Текст] / В.М. Рыбаков. - 2-е изд. перераб.- М.: Высш. школа, 1986.- 208 с.
18. Рыбаков А.М. Сварка и резка металлов. Учебник для средних профессионально-технических училищ [Текст] / А.М. Рыбаков. - М.: Высшая школа, 1977.
19. Чебац В.А. Сварочные работы: Учеб. пособие [Текст] / В.А. Чебац - 3-е изд. перераб.- Ростов-на-Дону: изд. центр «Феникс», 2006. - 412 с.
20. Красовский А.М. Основы проектирования сварочных цехов [Текст] / А.М. Красовский. – М.: Машиностроение, 1979 – 319 с.

21. Волченко В.Н. Сварка и сварочные материалы, том . 1 [Текст] / В.Н. Волченко. – М.: Машиностроение, 1991 – 527 с.
22. Клюев В.В. Неразрушающий контроль и диагностика [Текст] /В.В. Клюев. - М.: Машиностроение, 1995. - 390 с.
23. Александров А.Р. Источники питания для дуговой сварки [Текст] / А.Р. Александров, В.С. Милютин. - М.: Машиностроение, 1982-427 с.
24. Думов С. И. Технология электрической сварки плавлением: Учебник для машиностроительных техникумов [Текст] / С.И. Думов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Машиностроение, 1987. - 368 с.
25. Пейсахов А. М. Материаловедение и технология конструкционных материалов : учеб. для студентов немашиностроит. специальностей вузов / А. М. Пейсахов, А. М. Кучер. - 2-е изд. - Санкт-Петербург : Изд-во Михайлова В. А., 2004. - 406 с.
26. Спиваков В.И., Орлов Э.А. Исследование влияния деформационно–термических параметров асимметричного охлаждения на плоскостность, микроструктуру и механические свойства листов. // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. Сб.научн.тр.ИЧМ. К.: — Наукова думка, 2002. – Вып.4. – С. 321.
27. Сэйдж А.М. Металлофизический обзор высокопрочных низколегированных сталей для труб и фиттингов. // Стали для газопроводных труб и фиттингов. Труды конференции. – М.: Металлургия, 1985. – С.38– 59.
28. Выбойщик Л. М., Лучкин Р. С., Платонов С. Ю. Структурный фактор коррозионно-механической прочности сварных соединений нефтепромысловых труб // Сварочное производство. - №6 - 2008, с 12-17.
29. Масленников А.В. Разработка технологического процесса сварки неповоротных стыков трубопроводов на основе оптимизации параметров режима : диссертация ... кандидата технических наук :

- 05.03.06 / Масленников Александр Васильевич; [Место защиты: Рос. гос. технол. ун-т им. К.Э. Циолковского (МАТИ)] - Москва, 2008.
30. Ефименко Л. А., Капустин О. Е., Илюхин В. Ю., Коновалова О. В. — Анализ склонности трубных сталей различной категории прочности к термомодеформационному старению // Сварочное производство. 2008. №1 — С. 10-12.
31. Федосеева Е.М. Повышение качества сварных соединений сталей трубного назначения для обеспечения эксплуатационной безопасности магистральных трубопроводов : диссертация ... кандидата технических наук : 05.02.10 / Федосеева Елена Михайловна; [Место защиты: Перм. гос. техн. ун-т]. - Пермь, 2011. - 140 с.
32. Уткин И.Ю. Роль микролегирующих элементов в формировании механических свойств околошовной зоны при сварке прямошовных труб большого диаметра групп прочности Х70–Х80: диссертация ... кандидата Технические науки: 05.16.01 / Уткин Иван Юрьевич; [Место защиты: Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина].- Москва, 2016.
33. Гельман А.С., Барышев М.С. О взаимодействии с газами в условиях автовакуумного нагрева при сварке // Сварочное производство. - 1971. - №5. - С. 9-11.
34. Патон Б.Е., Медовар Б.И., Кирдо И.В., Пузрин Л.Г., Бойко Г.А., Луцюк-Худин В.А. Самопроизвольная очистка металла от окисных пленок // Д.А.Н. - 1964. - Т.159. - №1. - С. 72-73.
35. Радзиевский В.Н., Рымарь В.И. Автовакуумная пайка с нагнетанием припоя в некапиллярный зазор // Надежность и качество паяных соединений: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Саратов, сент. 1982 - Ч.2. - С. 130-132.
36. Рымарь В.И., Радзиевский В.Н. Высокотемпературная автовакуумная пайка с использованием сорбентов // Сварочное производство. - 1978. - №2. - С. 12-14.

37. Краснопевцев А.Ю. Бесфлюсовая пайка стальных изделий медноцинковыми припоями: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. - Киев: ИЭС им. Е.О.Патона - 1987.
38. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. - М.: Металлургия, 1976. - 543 с.
39. Ладьянов, В.И. Структурные микронеоднородности расплавов кадмия, висмута, индия, олова и свинца / В.И. Ладьянов, В.И. Архаров, И.А. Новохатский, В.З. Кисунько // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т.34. - № 5. – с. 1060-1065.
40. Бердникова Галина Геннадьевна Коррозия и анодное растворения меди в кислых спиртовых средах Автореферат диссертации кандидата хим наук