

УДК 621.791.3
ББК 34.643

Рецензенты:

канд. техн. наук, начальник отдела инжиниринга материалов службы
исполнительного вице-президента по инжинирингу
ПАО «АВТОВАЗ» *Д.Г. Рузаев*;
д-р техн. наук, профессор кафедры «Сварка, обработка
материалов давлением и родственные процессы» Тольяттинского
государственного университета *А.И. Ковтунов*.

Перевезенцев, Б.Н. Теоретические основы пайки : электрон. учеб. пособие / Б.Н. Перевезенцев, О.В. Шашкин. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2018. – 1 оптический диск.

В пособии изучаются закономерности взаимодействия материалов на различных стадиях образования паяных соединений. Значительное место уделено поверхностным взаимодействиям припоя и паяемого металла, определяющим образование связей и условия заполнения паяльных зазоров. Подробно рассматриваются особенности процессов контактного плавления материалов, образования химических соединений, кристаллизация паяного шва, во многом определяющая состав, структуру и свойства паяных соединений.

В результате изучения дисциплины у студентов формируется комплекс знаний и умений для обоснованного выбора наиболее эффективных инженерных решений в области паяльного производства.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по магистерской программе по направлению подготовки 15.04.01 «Машиностроение» по программе «Технология и оборудование для пайки»; также может быть полезно для студентов других технических специальностей вузов и инженерных работников.

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2018



Редактор *Т.М. Воропанова*
Технический редактор *Н.П. Крюкова*
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*
Художественное оформление,
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева, И.В. Карасев*

Дата подписания к использованию 27.11.2018.
Объем издания 13 Мб.
Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.
Заказ № 1-50-17.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 53-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	6
Раздел 1. ПАЙКА. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПАЙКИ.....	12
1.1. Принятая терминология и классификация способов пайки	12
1.2. Технологическая классификация способов пайки	14
1.3. Технологические и вспомогательные материалы при пайке	17
Раздел 2. АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПАЙКЕ	23
2.1. Энергия активации, активация поверхности при пайке	24
2.2. Оксидные пленки и способы их удаления при пайке	27
Раздел 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО ПРИПОЯ С ПАЯЕМЫМ МЕТАЛЛОМ	53
3.1. Смачивание паяемого металла припоем, растекание и затекание его в зазор	53
3.2. Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения жидкостей и характеристик смачивания	60
3.3. Экспериментальные методы определения поверхностной энергии твердого тела	63
3.4. Методы определения характеристик смачивания	66
3.5. Растекание припоя. Заполнение зазоров	72
Раздел 4. ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО ПРИПОЯ С ПАЯЕМЫМ МЕТАЛЛОМ	80
4.1. Контактное твердожидкое плавление и эрозия паяемого материала в жидком припое	80
4.2. Межзеренное растворение паяемого металла в жидком припое	86
4.3. Контактно-реактивное плавление	87
4.4. Активирование поверхности при контактно-реактивной пайке	92

4.5. Образование химических соединений в паяных швах при взаимодействии припоя и паяемого металла	93
Раздел 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИДКОГО ПРИПОЯ	
ПРИ ПАЙКЕ	103
5.1. Основные положения теории кристаллизации	103
5.2. Кристаллизация паяных швов	111
5.3. Изотермическая кристаллизация	121
5.4. Особенности формирования структуры при кристаллизации паяных швов разнородных металлов	128
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	132

ВВЕДЕНИЕ

Пайка — один из древнейших способов соединения материалов, известных человечеству. Многовековая история развития пайки указывает на высокий уровень этого ремесла, позволившего решить многие проблемы производства предметов домашней утвари, оружия и особенно украшений из драгоценных материалов.

Несколько тысячелетий назад в Риме, Египте, Китае применяли пайку для изготовления украшений и предметов домашнего обихода. При раскопках древнего Вавилона были найдены золотые сосуды с припаянными ручками, а в древнем Риме были обнаружены водопроводные системы из свинцовых труб, паянных оловянно-свинцовыми припоями. Видные российские ученые-паяльщики (С.Н. Лоцманов, И.Е. Петрунин, В.П. Фролов) считают, что знаменитая шапка Мономаха изготовлена из нескольких тысяч золотых деталей различной формы и размеров, соединенных между собой пайкой за один цикл нагрева.

Согласно ГОСТ 17325-79, пайка — процесс получения неразъемного соединения с межатомными связями путем нагрева соединяемых материалов ниже температуры их плавления, смачивания их припоем, затекания припоя в зазор и последующей его кристаллизации.

До изобретения электрической сварки плавлением пайка наряду с кузнечной сваркой была основным технологическим приемом соединения металлических конструкций. В известной степени электрическая сварка плавлением, с ее широкими технологическими возможностями, задержала развитие пайки из ремесла в современный технологический процесс. Лишь с развитием таких отраслей промышленности, как авиастроение, радиотехника и электроника, автомобилестроение и особенно ракетно-космическая техника, резко повысился интерес и объемы применения пайки в производстве сложных конструкций машиностроения и приборостроения. Ее применение оказалось целесообразным, а в некоторых случаях единственно возможным при изготовлении целого ряда деталей и узлов этих отраслей техники.

Преимущества пайки как технологического процесса и преимущества паяных соединений обусловлены главным образом

возможностью формирования паяного шва ниже температуры автономного плавления соединяемых материалов. При этом становится возможным общий нагрев паяемого узла или изделия до температуры пайки. Этими особенностями и определяются основные преимущества пайки по сравнению с другими способами соединения, которые позволяют:

- осуществлять групповую пайку, широкую механизацию и автоматизацию, обеспечивающих высокую производительность процесса;
- получать соединение деталей в скрытых или малодоступных местах конструкции, а следовательно, изготавливать сложные конструкции за один прием, сократить их металлоемкость, повысить коэффициент использования материала;
- паять не по контуру, а одновременно по всей поверхности соединения, что наряду с обеспечением высокой производительности процесса позволяет широко варьировать прочность соединений;
- ограничиваться при пайке на порядок меньшим давлением, чем при сварке давлением в твердой фазе, когда для соединения деталей необходим непосредственный их контакт. При пайке физико-химический контакт деталей обеспечивается при смачивании и заполнении зазора припоем, а давление необходимо лишь для сохранения зазора, компенсации усадки припоя и выдавливания лишней жидкой фазы;
- соединять разнородные металлические и неметаллические материалы и разнотолщинные детали, т. е. обеспечить универсальность процесса;
- выбирать температуру пайки в зависимости от необходимости сохранения механических свойств материалов в изделии, для совмещения нагрева под пайку и термическую обработку и для выполнения ступенчатой пайки;
- предотвратить развитие значительных термических деформаций и обеспечить получение изделий без нарушения его формы и размеров, т. е. с высокой прецизионностью;
- в условиях формирования паяных швов при смачивании и растекании припоя по паяемому материалу обеспечивать высокую плавность галтелей, а следовательно, высокую прочность, надежность и долговечность в условиях вибрационных и знакопеременных нагружений;

– разъединять детали и узлы путем их распайки ниже температуры автономного плавления паяемого материала и ремонтировать изделия в полевых условиях.

Эти преимущества приобретают особое значение в условиях резкого повышения цен на конструкционные и технологические материалы. Широкое применение пайки при рациональном конструировании машин и приборов позволяет широко применять прогрессивные технологии изготовления соединяемых деталей (штамповка, литье, прессование порошка) с высоким коэффициентом использования материала и наиболее полно использовать физико-химические и механические свойства конструкционных материалов.

Вместе с тем применение при пайке припоев, более легкоплавких, чем паяемый материал, и поэтому часто менее прочных, обусловливает ряд традиционных недостатков паяных соединений:

– неравнопрочность паяного шва с паяемым материалом при статических испытаниях на разрыв, причиной чего являются более низкая прочность и пластичность большинства припоев по сравнению с паяемым металлом (рис. 1), литая структура в шве, высокое химическое сродство компонентов припоев с основой или компонентами паяемого материала, приводящее к росту прослоек химических соединений, развитие в паяном соединении диффузионной пористости, слабая активность газовых сред и флюсов при температуре пайки, нетехнологичность конструкции паяемых соединений и изделий, развитие остаточных паяльных напряжений в элементах и паяных соединениях и др., что накладывает ограничения на применение пайки в высоконагруженных конструкциях.

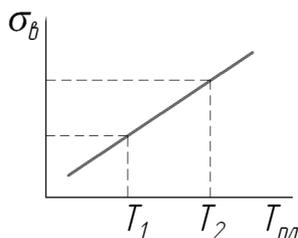


Рис. 1. Условная зависимость прочности металлов от их температуры плавления: T_1 — температура плавления припоя; T_2 — температура плавления паяемого металла

Для большинства систем

$$\sigma_b(T_1) < \sigma_b(T_2),$$

где $\sigma_b(T_1)$ – предел прочности припоя; $\sigma_b(T_2)$ – предел прочности паяемого металла;

– необходимость точной сборки с малыми зазорами, что удорожает себестоимость узлов и изделий;

– применение в припоях дорогих и дефицитных металлов.

Эти недостатки паяных соединений во многих случаях могут быть устранены при использовании новых прогрессивных способов пайки и новых паяльных материалов.

Потенциальные возможности повышения прочности паяных швов достаточно велики в связи с малым объемом литого металла в паяном соединении, развитием новых способов пайки и в первую очередь диффузионной пайки, при которой обеспечивается равнопрочность паяных швов и паяемого материала, в том числе и в стыковых соединениях, с достижениями в области интерметаллидного упрочнения сплавов в литом состоянии специальным легированием и термообработкой. Появившиеся в последние годы возможности в области повышения пластичности и прочности припоев до значений, близких к теоретическим при отсутствии в них ликвации и зерен в результате быстрого охлаждения и кристаллизации или кристаллизации в условиях отсутствия гравитации (в космосе), указывают на принципиальную возможность повышения прочности шва также путем создания определенных условий охлаждения.

Кроме того, существенное влияние на прочность паяных соединений оказывает конструкция стыка: так благодаря применению рациональных сочетаний паяемых материалов и припоев и использованию конструкций с оптимальной площадью нахлестки надежность паяных соединений для самолетов в 4 раза выше, а для космических аппаратов в 25 раз выше, чем сварных.

Использование металлокерамической пайки композиционными припоями, при которой возможна сборка и пайка с некапиллярными зазорами, позволяет снизить требования к точности изготовления заготовок и сборки их под пайку.

В свою очередь, при контактно-реактивной пайке, когда припой образуется в результате контактно-реактивного плавления, может быть резко снижен расход дорогостоящих и дефицитных металлов.

В настоящее время трудно представить себе какую-либо отрасль промышленности, где в той или иной степени не применялась бы пайка. К изделиям, изготавливаемым в различных отраслях машиностроения и приборостроения, относятся различные теплообменные аппараты, трубопроводы, электродвигатели, узлы и детали реактивных двигателей и двигателей внутреннего сгорания, сотовые и слоистые панели и оболочки, печатные платы и гибридные схемы, сантехническое и отопительное оборудование, режущие и мерительные инструменты, консервные банки и многое другое.

Развитие техники привело к необходимости применения в конструкции машин и приборов новых металлов и сплавов: высокоактивных (титан, цирконий), легких (алюминий, бериллий, магний), тугоплавких (вольфрам, молибден, ниобий), жаропрочных (никелевые, кобальтовые, железные сплавы), драгоценных (золото, серебро, платина), композитных материалов; а также различных неметаллических материалов — керамик, графита, полупроводников, стекла и т. д. Технологии пайки таких материалов как в однородных, так и в разнородных сочетаниях обеспечивают прочностные, коррозионные, электрические и другие характеристики с заданной надежностью, долговечностью, ремонтпригодностью в условиях эксплуатации.



Рис. 2. Паяные конструкции

На рис. 2 приведены некоторые образцы конструкций, изготовленных пайкой.

В учебном пособии широко использованы результаты научных исследований, выполненных под руководством Б.Н. Перевезенцева на кафедре «Оборудование и технология пайки» аспирантами и сотрудниками Н.М. Соколовой, А.Ю. Краснопевцевым, Ю.Н. Уполовниковым, Г.Н. Уполовниковой, А.Л. Федоровым, О.В. Шашкиным, Ю.Н. Тюниным и др.

Раздел 1. ПАЙКА. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПАЙКИ

1.1. Принятая терминология и классификация способов пайки

Как было отмечено ранее, **пайка** – процесс получения неразъемного соединения с межатомными связями путем нагрева соединяемых (паяемых) материалов ниже температуры их плавления, смачивания их припоем, затекания припоя в зазор и последующей его кристаллизации.

Паяное соединение – соединение, образованное пайкой.

Паяемый материал – основной материал заготовок или изделий, соединяемых пайкой или подвергаемых лужению.

Припой – материал для пайки и лужения с температурой плавления ниже температуры плавления паяемых материалов.

Смачивание припоем – физико-химическое взаимодействие расплавленного припоя с паяемым материалом, проявляющееся в растекании припоя или образовании мениска с конечным краевым углом смачивания.

Растекание припоя – распределение расплавленного припоя по поверхности паяемого материала.

Затекание припоя в зазор – заполнение расплавленным припоем паяльного зазора.

Паяльный флюс – вспомогательный материал, применяемый для удаления окислов с поверхности паяемого материала и припоя и предотвращения их образования (флюс может участвовать в образовании припоя путем выделения из него компонентов, разлагающихся при пайке металла).

Паяный шов – часть паяного соединения, закристаллизовавшаяся при пайке (рис. 1.1).

Зона сплавления (спай) – поверхность между паяемым материалом и паяным швом или граница между ними в сечении паяного соединения.

Галтельный участок паяного шва (галтель) – часть паяного шва, образовавшаяся на наружных поверхностях паяемых элементов.

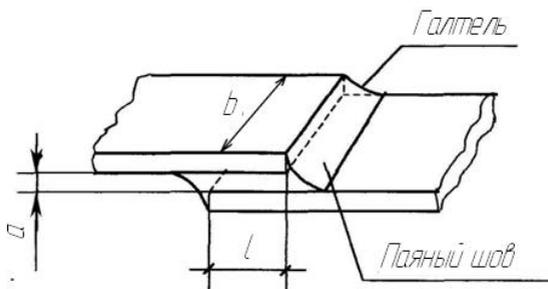


Рис. 1.1. Строение паяного соединения

Толщина паяного шва (a) – расстояние между соединенными пайкой поверхностями по перпендикуляру к ним.

Длина паяного шва (l) – протяженность паяного шва вдоль перпендикуляра к плоскости характерного сечения.

Ширина паяного шва (b) – протяженность паяного шва в характерном сечении паяного шва.

Диффузионная зона – часть паяного соединения с измененным химическим составом паяемого материала в результате взаимной диффузии компонентов припоя и паяемого материала (рис. 1.2).

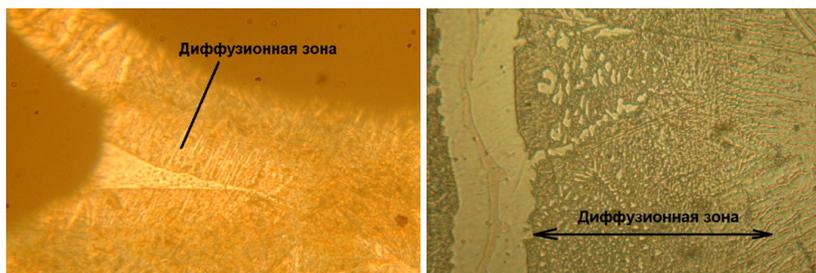


Рис. 1.2. Диффузионная зона в паяном соединении

Зона термического влияния – часть паяного соединения с измененными под влиянием нагрева при пайке структурой и свойствами паяемого материала.

1.2. Технологическая классификация способов пайки

Согласно ГОСТ 17349-79, в настоящее время установлена следующая технологическая классификация способов пайки (рис. 1.3). Технологическая классификация способов пайки базируется в основном на альтернативности их признаков. В наименование способа пайки конкретного изделия должны войти по одному или несколько наименований способов из каждой группы и в том же порядке, в каком они перечислены на рис. 1.3. Например, «контактно-реактивная капиллярная диффузионная печная пайка в вакууме под давлением».

СП1

Для осуществления пайки прежде всего необходимы припой, его физический контакт с паяемым металлом в жидком состоянии и физико-химическое взаимодействие между ними при заполнении зазора в процессе нагрева по термическому циклу с последующей кристаллизацией паяного шва. В соответствии с этим классификационными признаками первой группы способов пайки (СП1) являются метод получения и полнота расплавления припоя, способ заполнения паяльного зазора припоем и условия кристаллизации паяного шва.

Припой может быть изготовлен заранее (готовый припой), а может образоваться в процессе пайки в результате контактно-реактивного плавления (контактно-реактивный припой), контактного твердогазового плавления (контактный твердогазовый припой), в результате высаживания жидкого металла из компонентов флюса (реактивно-флюсовый припой). В соответствии с этим различают контактно-реактивную пайку, контактную твердогазовую пайку и реактивно-флюсовую пайку.

По характеру затекания припоя в зазор различают капиллярную (ширина зазора $< 0,5$ мм) и некапиллярную (ширина зазора $> 0,5$ мм) пайку. При капиллярной пайке припой заполняет зазор самопроизвольно под действием капиллярных сил.

При некапиллярной пайке использована возможность поднятия жидкого припоя в зазорах под действием гравитации, отрицательного давления в некапиллярном зазоре (при откачке воздуха из зазора),

магнитных и электромагнитных и других внешне приложенных сил. Появление в технике крупногабаритных тонкостенных узлов с большой площадью пайки все более затрудняло возможность сборки деталей с равномерными капиллярными зазорами между криволинейными поверхностями, что приводило к развитию непропаев, снижению высоты поднятия припоя в зазорах (вертикальных и наклонных) и др. В связи с этим получила развитие композиционная пайка – пайка с композиционным припоем, состоящим из наполнителя и легкоплавкой составляющей, в частности металлокерамическим припоем.

После заполнения зазора припоем паяный шов затвердевает в процессе охлаждения изделия (кристаллизация при охлаждении). При температуре выше температуры солидуса припоя процесс кристаллизации шва может происходить и в результате отвода депрессанта или легкоплавкой составляющей припоя из шва (диффузионная пайка).

СП2

Жидкий припой смачивает только чистую поверхность паяемого металла. В связи с этим при формировании паяного соединения необходимы условия, обеспечивающие физический контакт паяемого материала и жидкого припоя при температуре пайки. Осуществление такого контакта возможно в местах удаления с поверхности металла оксидных пленок. Удалить оксидные пленки при пайке и осуществить физический контакт конструкционного материала с припоем можно с применением паяльных флюсов или без них. В последние годы высокие требования по коррозионной стойкости паяных соединений и стремление к сокращению времени технологических операций привели к расширению применения способов бесфлюсовой пайки. Флюсовая пайка наряду с этим остается во многих случаях также широко применяемым процессом. По физическим, химическим и электрохимическим признакам, определяющим процесс удаления оксидов с поверхности основного металла и припоя при пайке, способы пайки объединены в группу СП2.

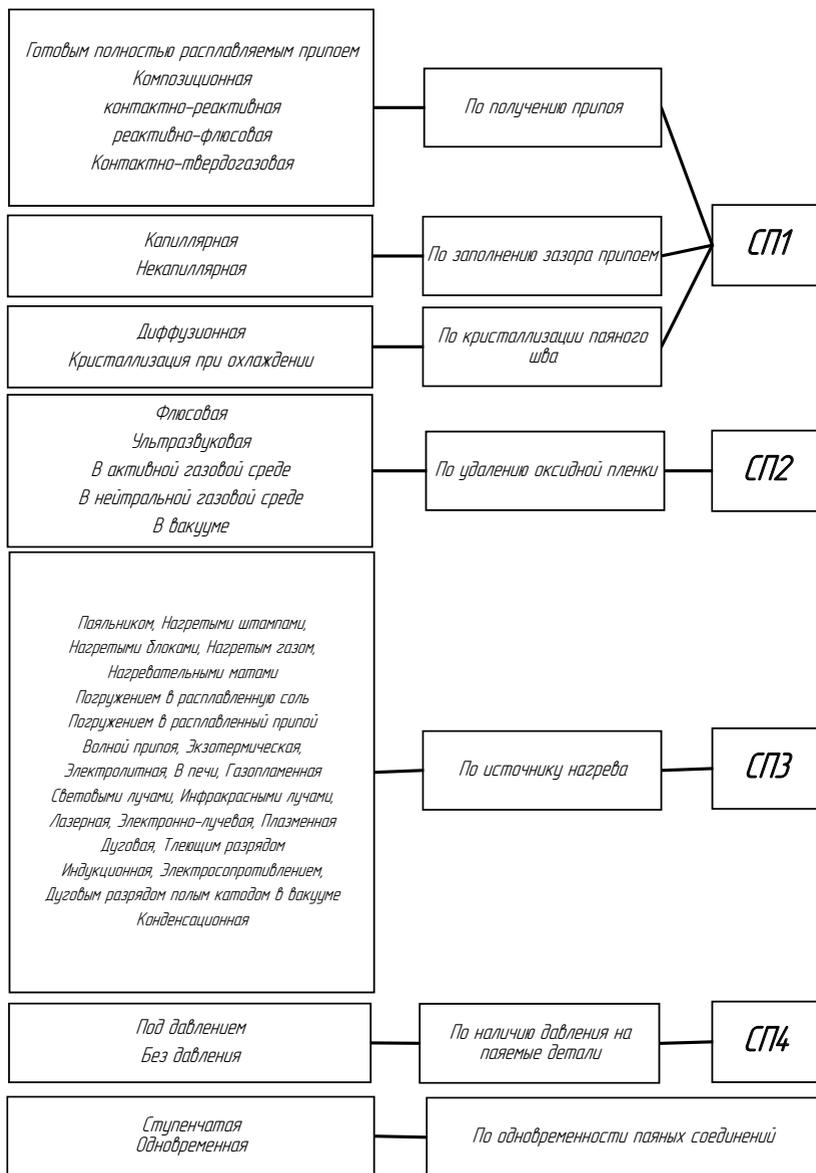


Рис. 1.3. Технологическая классификация способов пайки

СП3

Способы пайки по источнику нагрева объединены в группу СП3. К способам пайки этой группы, применяемым ранее (паяльником, горелкой, электросопротивлением, в печи, погружением в расплавы флюса или припоя, индукционному, электролитному), добавились новые с использованием источников нагрева в виде света, лазера, теплоты химических реакций, потока ионов в тлеющем разряде, инфракрасного излучения, волны припоя, электронного луча, теплоты конденсирования паров и др.

СП4

Различают низко- и высокотемпературную пайку. За граничную температуру этих способов принята температура 450 °С. Целесообразность такого деления обусловлена тем, что технологические, вспомогательные материалы и оснащение для низкотемпературной и высокотемпературной пайки обычно существенно отличаются. Классификационным признаком четвертой группы способов пайки (СП4) является отсутствие при фиксированном зазоре или наличие давления на паяемые детали с целью обеспечения заданной величины паяльного зазора (прессовая пайка).

СП5

Классификационным признаком пятой группы способов пайки (СП5) служит одновременность или неодновременность выполнения паяных соединений изделия.

1.3. Технологические и вспомогательные материалы при пайке

К технологическим материалам при пайке относятся такие, компоненты которых входят в состав образующегося паяного соединения, – припой и контактные или барьерные покрытия.

К вспомогательным материалам относятся такие, компоненты которых непосредственно не входят в состав образующегося паяного соединения, но участвуют в его образовании. К ним относятся паяльные флюсы, активные и инертные газовые среды, вещества, ограничивающие растекание припоя (стоп-материалы), и др.

Припой

Требования к припоям:

- 1) иметь температуру плавления ниже температуры плавления паяемых металлов;
- 2) иметь близкий с паяемым металлом коэффициент термического расширения;
- 3) иметь общедоступную технологию производства и применения;
- 4) при температуре пайки хорошо смачивать основной металл и заполнять соединительные зазоры;
- 5) обеспечение высокой прочности паяного соединения;
- 6) коррозионная стойкость паяного соединения;
- 7) электропроводность;
- 8) жаростойкость.

Припои подразделяют на две группы — *готовые* и *образующиеся при работе (пайке)*.

Готовые припои

Наиболее широкое применение при пайке нашли готовые припои. Готовые припои классифицируют по следующим признакам (ГОСТ 19250-73): по величине их температурного интервала плавления; степени расплавления при пайке; основному или наиболее дефицитному компоненту, способности к самофлюсованию; способу изготовления и виду полуфабрикатов (рис. 1.4).

Температурный интервал плавления припоя — важнейший классификационный признак. Такой интервал ограничен температурой начала (солидус) и конца (ликвидус) плавления припоя. По величине температурного интервала плавления припои делятся на припои с широким и узким интервалом кристаллизации. Способность припоев к растеканию и затеканию в зазор улучшается с уменьшением их температурного интервала плавления. Припои с узким температурным интервалом плавления плохо удерживаются в сравнительно широких капиллярных зазорах, но лучше затекают в узкие зазоры. При пайке изделий с большой площадью спая или вертикальными зазорами с предварительной укладкой в них припоя лучше использовать припои с широким температурным интервалом плавления, а при некапиллярных зазорах — композиционные.

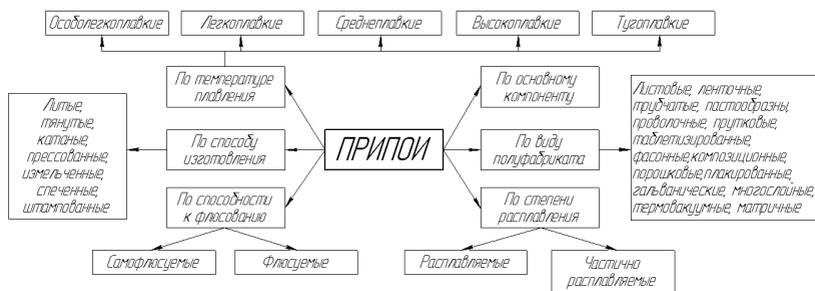


Рис. 1.4. Классификация готовых припоев

По температуре конца расплавления готовые припои разделяют на пять классов (рис. 1.4):

- особо легкоплавкие – температура плавления меньше 145 °С;
- легкоплавкие – температура плавления от 145 до 450 °С;
- среднеплавкие – температура плавления от 450 до 1100 °С;
- высокоплавкие – температура плавления от 1100 до 1850 °С;
- тугоплавкие – температура плавления выше 1850 °С.

Классификация готовых припоев по степени их автономного расплавления. По степени автономного расплавления при пайке припои подразделяют на полностью и частично расплавляемые. Ранее применяли главным образом припои, полностью расплавляемые при пайке. Исключение составляли припои, применяемые в стоматологической технике, и частично расплавляемые припои с широким интервалом затвердения, которые использовали главным образом при абразивной пайке.

Классификация припоев по основному компоненту. К числу металлических припоев, содержащих более 50 % одного из компонентов, относятся припои оловянные, кадмиевые, цинковые, магниевые, алюминиевые, медные, кобальтовые, никелевые, марганцевые, золотые, палладиевые, платиновые, титановые, железные, циркониевые, ниобиевые, молибденовые, ванадиевые и др. При близком содержании некоторых компонентов припои называют по этим основным компонентам, например, оловянно-свинцовые, медно-никелево-марганцевые и др. При содержании одного или нескольких легирующих компонентов, являющихся редкими или драгоценными металлами, припой иногда называют по этим компонентам, на-

пример, серебряный, золотой и др., хотя содержание их в припое может составлять несколько процентов.

Классификация припоев по способности к самофлюсованию. Существуют припои, которые могут выполнять также функции флюсов. Припои, обладающие свойствами самофлюсования, должны содержать легирующие элементы-раскислители с сильным химическим средством к кислороду. Эти элементы должны способствовать растекаемости и смачиваемости припоем паяемого металла. Продукты раскисления, образующиеся при взаимодействии такого припоя с паяемым металлом, должны легко удаляться из шва, в частности, для этого температура плавления их должна быть ниже температуры пайки. К элементам-раскислителям относятся литий, калий, натрий, фосфор, цезий, бор и др. Припои, легированные этими элементами и способные к самофлюсованию в инертной газовой среде или на воздухе, называют самофлюсующимися в отличие от остальных припоев, при пайке которыми необходимы флюсы, вакуум или активные газовые среды.

Классификация припоев по способу изготовления и виду полуфабриката. Многообразие паяных конструкций и способов пайки, конструкционных металлов и припоев с различными свойствами и необходимость их совместимости в производстве стимулировали развитие различных способов изготовления полуфабрикатов припоев. Традиционные припои в виде компактных заготовок при многих способах пайки и типах конструкций современных изделий являются не всегда удобными. Это послужило широкому использованию припоев в виде порошков и паст, лент, фасонных прессованных и штампованных заготовок, а также заранее нанесенных на паяемые поверхности термовакuumным или гальваническим способом.

Припои, образующиеся при пайке

К этой группе относятся контактно-реактивные припои, получающиеся при контактно-реактивном плавлении паяемого материала с контактными прокладками или покрытиями или последних между собой; контактные твердогазовые припои, образующиеся в результате плавления паяемого металла, контактных прокладок или покрытий в парах металлов или неметаллов, находящихся в атмосфере печи; реактивно-флюсовые, образующиеся в результате вытеснения металлов из компонентов реактивных флюсов.

Вспомогательные материалы при пайке и их классификация

К вспомогательным материалам при пайке относятся флюсы, газовые среды для нанесения стоп-материалов покрытий (рис. 1.5).

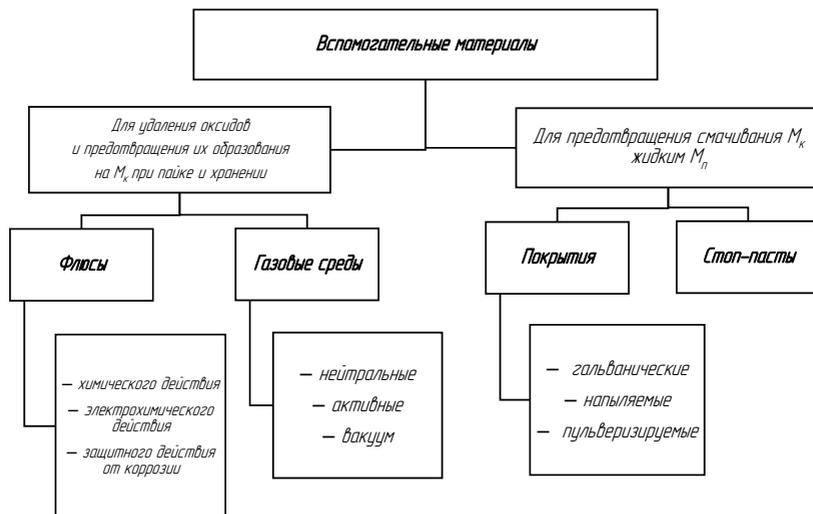


Рис. 1.5. Классификация вспомогательных материалов для пайки:
 M_k – паяемый материал; M_n – припой

Паяльный флюс – вспомогательный материал, применяемый для удаления оксидов с поверхности паяемого материала и припоя и предотвращения их образования.

При активировании поверхностей флюсами реализуются физико-химические процессы растворения и диспергирования оксидных пленок, реакций замещения и электрохимического взаимодействия. Подробное рассмотрение этих процессов будет осуществлено в следующих разделах.

Согласно ГОСТ 17325-79, флюсы можно классифицировать по следующим признакам:

- по температурному интервалу активности: флюсы для низкотемпературной пайки (до 450 °С) и флюсы для высокотемпературной пайки (свыше 450 °С);
- по природе растворителя в температурном интервале активности: боридные, фторидные, хлоридные и другие;

- по механизму действия: флюсы химического действия, флюсы электрохимического действия и реактивно-химического действия;
- по агрегатному состоянию при поставке: твердые флюсы, жидкие флюсы.

В зависимости от физико-химических свойств паяемых металлов и припоя применяют следующие компоненты флюсов: соли, кислоты, оксиды, а также вещества органического происхождения. Флюсы могут быть однородными веществами ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ZnCl_2) и сложными системами, состоящими из двух и более компонентов. Флюсы сложного состава содержат компоненты, являющиеся основой, которые растворяют остальные компоненты флюса и продукты флюсования, а при смачивании и растекании образуют плотную пленку, защищающую паяемый металл и припой от взаимодействия с окружающей средой.

Защита паяемого материала и жидкого припоя в месте пайки от непосредственного контакта их с кислородом воздуха, а также восстановление металлов из оксидов возможны также с помощью *инертных газовых сред, активных газовых сред и вакуума*.

Важнейшей характеристикой инертных газовых сред и вакуума при пайке металла с выбранным припоем является температурный интервал восстановимости в них оксидов, а активных газовых сред – температурный интервал активности.

К вспомогательным материалам для пайки относятся также вещества – *стоп-материалы*, используемые при подготовке поверхности конструкционного материала и наносимые на паяемый материал в местах, где нежелательно смачивание паяемого металла жидким припоем. Такие вещества подразделяют на стоп-пасты и покрытия, наносимые, например, гальваническим методом, путем распыления или пульверизацией.

Контрольные вопросы

1. Определение пайки. Преимущества и недостатки.
2. Классификация способов пайки по получению припоя.
3. Определение и классификация припоев.
4. Классификация способов пайки по механизму удаления оксидной пленки.
5. Технологические покрытия, применяемые при пайке.

Раздел 2. АКТИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПАЙКЕ

Современные представления о процессах образования соединений при сварке и пайке указывают на то, что их можно отнести к классу *топохимических* реакций, отличающихся *двухстадийностью* формирования прочных связей между атомами соединяемых материалов.

В течение первой, подготовительной стадии происходит сближение соединяемых поверхностей или их участков на расстояния, требуемые для межатомного взаимодействия, и подготовка к их взаимодействию. Сближение может достигаться различными путями: при сварке плавлением и пайке в процессе смачивания, когда имеется жидкая фаза, смачивающая поверхность твердого материала; при сварке в твердом состоянии в процессе совместного пластического деформирования двух материалов или одного из них. На первой стадии важную роль играют процессы электростатического взаимодействия. Первая подготовительная стадия в сварочной литературе получила название – *стадия образования физического контакта*.

На второй, конечной стадии, приводящей к образованию прочного соединения, определяющую роль играют процессы электронного взаимодействия. Для чистых металлов и твердых растворов вторая стадия характеризуется образованием прочной «металлической» связи. В случае соединения разнородных материалов – металлов с другими металлами, металлидами, химическими соединениями, полупроводниками – процессы взаимодействия сводятся к образованию прочных связей в основном ковалентного и координационно-ковалентного типов.

Вторая стадия образования соединения называется стадией *химического взаимодействия*.

На практике получение неразъемных соединений с заданными свойствами осложняется двумя факторами:
– соединяемые поверхности покрыты слоем оксидов различной толщины и структуры, а также другими загрязнениями, поскольку любая поверхность твердого тела адсорбирует атомы внешней среды;

– контактирующие поверхности соединений вследствие макро- и микронеровностей соприкасаются лишь в отдельных точках, а при сварке плавлением и пайке могут не контактировать до расплавления присадочного материала (припоя) или соединяемого материала.

Достижение физического контакта между жидкой и твердой фазами при пайке облегчается высокой подвижностью атомов жидкой фазы (припоя). Однако для начала химического взаимодействия необходимо поверхностным атомам твердого тела сообщить энергию активации, которая необходима:

- для обрыва связей между атомами твердого тела и атомами внешней среды, насыщающими их свободные связи;
- для повышения энергии поверхностных атомов с переводом их в активное состояние.

Эта энергия может подводиться в виде тепловой, механической, радиационной и других видов энергии. Ее величина определяется химическим составом оксидов на поверхности материалов, энергией связи атомов в оксидах и сродством металлов друг к другу и к кислороду.

2.1. Энергия активации, активация поверхности при пайке

Как отмечалось выше, подавляющее большинство химико-физических процессов взаимодействия материалов происходит в результате перегруппировки атомов и молекул.

Так как между элементарными частицами существуют силы притяжения, то эти перегруппировки связаны с ослаблением или полным разрушением одних связей и с возникновением или усилением других. Естественно, что эти процессы происходят с изменением потенциальной энергии атомов. Если атом, находящийся в положении 1 (рис. 2.1), связан с другими атомами, то его потенциальная энергия U_1 . При переходе в другое положение, например в положение 2, атом должен разорвать старые связи, т. е. преодолеть силы притяжения с другими атомами. Это произойдет только в том случае, если атом обладает избытком кинетической энергии, достаточной для преодоления потенциального барьера высотой

$U_0 - U_1$. Однако число атомов, обладающих таким избытком энергии, не равно их общему числу. Из кинетической теории газов известно, что при беспорядочном движении атомов число частиц, обладающих некоторой энергией, определяется множителем:

$$e^{-U_x/kT}, \quad (2.1)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

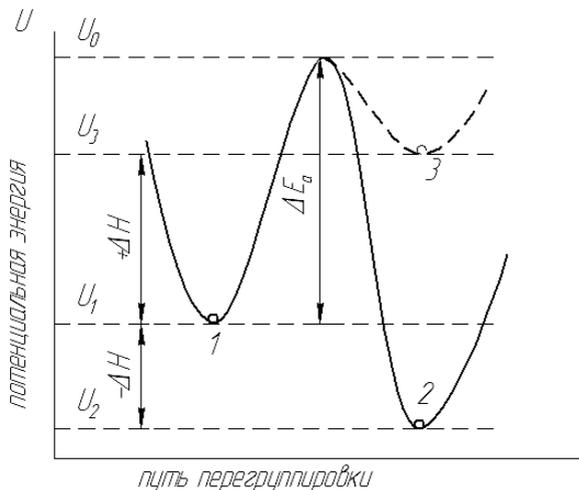


Рис. 2.1. Изменение потенциальной энергии атома при переходе из одного положения в другое

Следовательно, для нашей рассматриваемой схемы отношение числа атомов с энергией U_0 к числу атомов с энергией U_1 будет

$$\frac{e^{-U_0/kT}}{e^{-U_1/kT}} = e^{\frac{-U_0 - U_1}{kT}} = e^{-\Delta E_a/kT}. \quad (2.2)$$

Энергия ΔE_a называется энергией активации. Ее обычно относят к одному молю вещества. Таким образом, число частиц, способных преодолеть потенциальный барьер и участвовать в физико-химическом процессе, связанном с перегруппировкой атомов, пропорционально активационному множителю.

Новая структура после перестройки атомов может занять положение 2 и 3. В первом случае потенциальная энергия U_2 меньше U_1 ,

поэтому внутренняя энергия системы (при изохорных процессах), или энтальпия (при изобарных процессах), уменьшается. Такой процесс сопровождается выделением тепла (экзотермическая реакция). Для положения 3: $U_3 > U_1$, процесс сопровождается поглощением системой эквивалентных количеств энергии.

Величина активационного множителя резко зависит от температуры. Все процессы, протекающие с участием энергии активации, ускоряются с ростом температуры.

Типичной зависимостью такого вида является зависимость коэффициента диффузии от температуры.

$$D = D_0 e^{-Q/RT}, \quad (2.3)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель; Q – энергия активации процесса диффузии, характерная для данной системы; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура в К.

Определение диффузионных констант D_0 и Q производится исходя из данных экспериментов, выполненных в интересующем интервале температур. Экспериментальные данные обрабатываются графически в координатах $\ln(D) - 1/T$ и аппроксимируют прямой линией. Тогда отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln(D_0)$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс ($\angle \alpha$) соответствует величине Q/R (рис. 2.2).

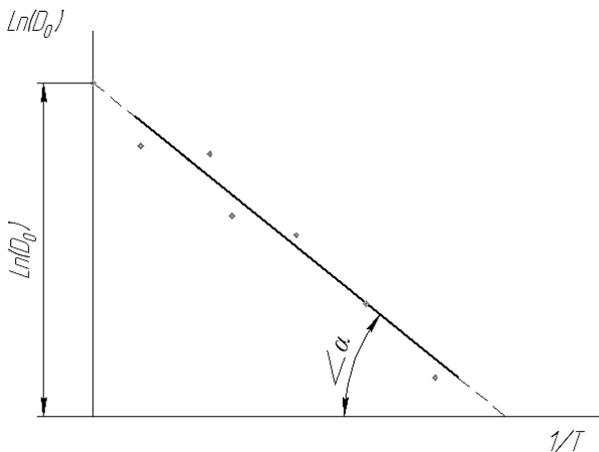


Рис. 2.2. Определение диффузионных констант

2.2. Оксидные пленки и способы их удаления при пайке

2.2.1. Особенности образования и структура оксидных пленок

В атмосферных условиях поверхности металлов покрыты оксидами. При комнатной температуре окисление металла сначала идет достаточно быстро, но при достижении определенной толщины оксидной пленки процесс окисления резко замедляется. Так, при окислении меди после двухчасовой выдержки толщина оксидной пленки достигает 24 \AA и затем почти не изменяется ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$).

Процесс окисления при низких температурах начинается с физической *адсорбции* кислорода, переходящей в стадию *хемосорбции* и окисления. Если выделяемая при физической адсорбции энергия мала и имеет порядок единиц килокалорий на моль (ккал/моль), то энергия хемосорбции и образования стабильных оксидов составляет десятки и сотни килокалорий на моль (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Энергия хемосорбции и образования некоторых оксидов металлов

Металл	Стойкий оксид	Энергия (ккал/моль)	
		Образования оксида	Хемосорбции O_2
Al	Al_2O_3	266(89)	211(105)
Ti	TiO_2	235(118)	236(118)
Cr	Cr_2O_3	183(61)	174(87)
Mn	Mn_2O_3	153(51)	150(75)
Fe	Fe_3O_4	134(36)	136(68)
Co	Co_3O_4	102(25)	100(50)
Ni	NiO	116(116)	—
Mo	MoO_2	131(65)	172(86)
Ta	Ta_2O_5	193(39)	212(106)
W	WO_2	134(67)	194(97)

В таблице приведены значения энергии хемосорбции и энергии образования некоторых оксидов металлов. В скобках указана энер-

гия связи, приходящаяся на каждый атом кислорода в оксиде и хемосорбированном слое.

Отметим, что для большого числа металлов энергия связи, приходящаяся на каждый хемосорбированный атом кислорода, близка к энергии связи, приходящейся на каждый атом в оксиде. Следовательно, *хемосорбция кислорода является начальной стадией окисления металлов* (образование первого слоя, рис. 2.3).

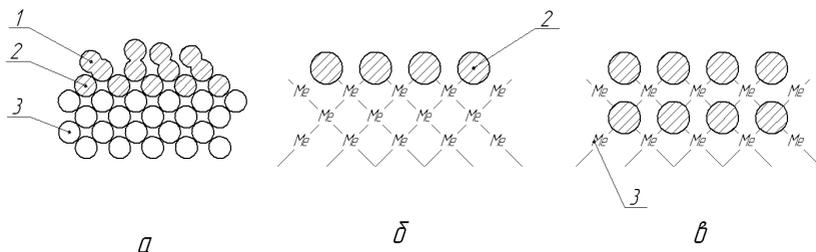


Рис. 2.3. Схема последовательности образования (а) и строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (б) и строения оксида (в): 1 – адсорбированные молекулы кислорода; 2 – хемосорбированные атомы кислорода; 3 – атомы металла

Результатом взаимодействия кислорода с металлами является образование оксидной пленки, которая снижает их химическую активность. При окислении металлам свойственна тенденция к сохранению в окисных пленках своей собственной атомной структуры. Чем меньше толщина оксидной пленки, тем больше ориентационное воздействие металла на ее структуру. С увеличением толщины пленки в ее структуре происходят превращения, в результате которых образуются оксиды с присущими им типом и параметрами кристаллической решетки и плотностью.

В зависимости от толщины оксидные пленки принято подразделять на:

- тонкие (невидимые) – толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм (400 Å);
- средние (видимые как цвета побежалости) – имеющие толщину 40–500 нм (400–5000 Å);
- толстые (видимые) – толщиной свыше 500 нм (>5000 Å), например, окалина на стали.

После образования на поверхности металла первичной пленки дальнейший рост ее толщины определяется диффузией через нее металла и кислорода (рис. 2.4).

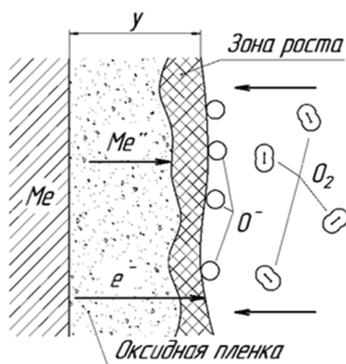


Рис. 2.4. Схема механизма роста оксидной пленки при соизмеримых скоростях встречной диффузии металла и кислорода

Так как оксидные пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру, обладающую ионной и электронной проводимостью, то в диффузионных процессах через пленку участвуют не атомы, а ионы металла и свободные электроны. Возможно также образование ионов кислорода на внешней поверхности пленки за счет ионизации проходящими со стороны металла электронами. Образующиеся ионы кислорода диффундируют в сторону металла. В силу того, что радиусы ионов металла значительно меньше радиуса иона кислорода, скорость диффузии первых несколько выше. Поэтому образование оксида, а следовательно, и рост толщины пленки, происходит в зоне, близкой к ее внешней поверхности. При этом изменяется соотношение компонентов, участвующих в образовании оксида, что, как следствие, может приводить к образованию на поверхности металлов «сложных» пленок, состоящих из нескольких оксидов (рис. 2.5).

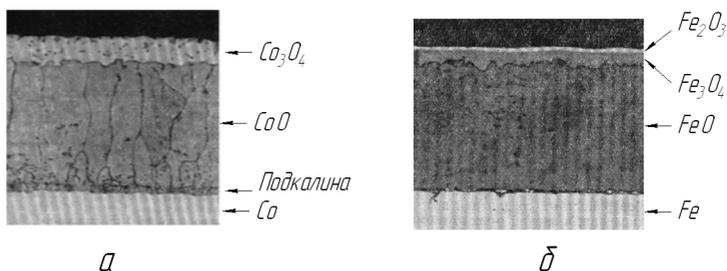


Рис. 2.5. Микроструктура сечения оксида, образовавшегося:
a – после 100-часового окисления кобальта в атмосфере воздуха при 800 °С; *б* – после 24-часового окисления железа в атмосфере воздуха при 620 °С

Кинетика роста толщины оксидных пленок определяется их структурой и, в частности, сплошностью. Условие сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида должен быть больше объема металла, ушедшего на его образование, чтобы покрыть поверхность металла сплошным слоем. Следовательно, обозначив молекулярный объем оксида V_{OK} , а объем металла, из которого он образуется, – V_{Me} , можно записать:

при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} > 1$ – образуется сплошная оксидная пленка;

при $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} < 1$ – оксидная пленка не получается сплошной.

Указанные соотношения для некоторых металлов таковы: MgO – 0,85; CaO – 0,63; Al_2O_3 – 1,31; CuO – 1,71; CoO – 1,78; FeO – 1,71; Fe_3O_4 – 2,09; Fe_2O_3 – 2,14; Cr_2O_3 – 2,02; WO – 3,36; MoO_3 – 3,45.

В тех случаях, когда $V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} \gg 1$, могут возникать такие напряжения, которые приводят к вспучиванию и отслаиванию оксидной пленки, что приводит к снижению ее защитных свойств.

Наиболее плотные и прочно сцепленные с поверхностью оксидные пленки образуются при соотношении $2,5 > V_{\text{OK}}/V_{\text{Me}} > 1$.

Для несплошных оксидных пленок скорость роста их толщины определяется кинетикой химического взаимодействия (кинетический режим) и подчиняется линейному закону:

$$\frac{dy}{dt} = k, \quad (2.4)$$

где y – толщина пленки; t – время окисления; k – константа, зависящая от парциального давления окислительного компонента и температуры.

После интегрирования получим: $y = kt + A$, где A – постоянная интегрирования, характеризующая начальную толщину оксидной пленки. На рис. 2.6 приведена зависимость, характеризующая процесс окисления магния в кислороде.

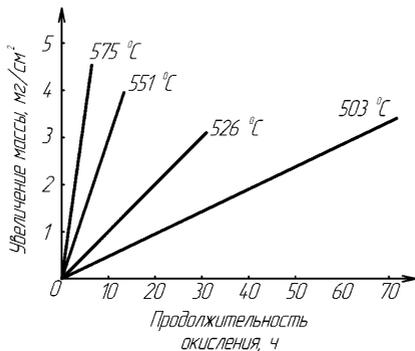


Рис. 2.6. Линейный закон роста оксидной пленки при окислении магния в кислороде при различных температурах

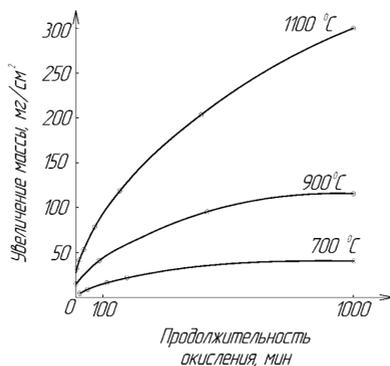


Рис. 2.7. Параболические кривые роста окисной пленки при окислении железа (при $T > 500$ °C)

Для сплошных оксидных пленок с ростом ее толщины процесс диффузионного переноса будет замедляться (диффузионный режим), и скорость роста оксидной пленки будет подчиняться параболическому закону: $y^2 = kt + A$ (рис. 2.7). Для некоторых металлов и условий окисления скорость роста оксидной пленки может описываться более сложной параболической: $y'' = kt + A$ (медь при $T > 300$ °C, железо при

T > 500 °С, никель) или логарифмической зависимостями: (алюминий при T < 300 °С, цинк, хром, медь при T < 300 °С, железо при T < 500 °С, никель, см. рис. 2.8).

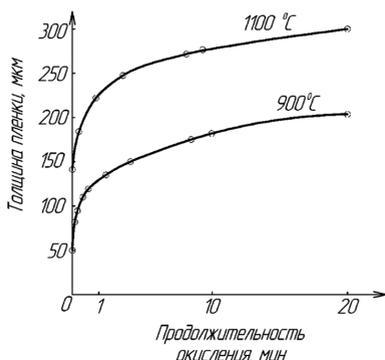


Рис. 2.8. Логарифмические кривые роста оксидной пленки при окислении железа (при T < 500 °С)

Следует отметить, что указанные закономерности действительны только для чистых металлов. Наличие легирующих компонентов в сплавах или даже примесей в металлах может существенно изменять свойства поверхности и характер взаимодействия с кислородом.

В процессах пайки металлов большое значение имеют не только толщина, но и свойства оксидных пленок. Сплошные, прочно связанные с металлами оксидные пленки труднее удалять с паяемой поверхности, что осложняет процесс пайки. Чем менее компактна оксидная пленка, чем слабее ее связь с металлом, тем меньше ее устойчивость при нагреве, тем меньше трудностей с ее удалением при пайке.

На поверхности металлов кроме оксидов могут находиться и другие вещества с неметаллической связью, препятствующие образованию физического контакта припоя с паяемым материалом, например, масла, жиры, пыль, краски, охлаждающие жидкости и адсорбированные газы. Подобные загрязнения удаляются с паяемых поверхностей в процессе подготовки путем общего или местного обезжиривания в различных растворителях.

Удаление оксидных пленок и других продуктов химического взаимодействия поверхностного слоя металла с внешней средой и предотвращение их образования может быть произведено механическими, физическими, химическими и физико-химическими методами.

2.2.2. Механическое и физическое активирование поверхностного слоя металлов

Оксидные пленки с поверхности некоторых металлов и сплавов могут быть удалены при непосредственном механическом или физическом воздействии на них под слоем жидкого припоя, который защищает очищенную поверхность от взаимодействия с компонентами окружающей среды, смачивает ее и вступает с паяемым металлом в физико-химическое взаимодействие.

Существенной особенностью пайки с механическим или физическим активированием является ее двухстадийность.

На первой стадии осуществляется процесс лужения паяемой поверхности легкоплавким припоем. На второй – собственно пайка по облуженным поверхностям с приложением некоторого давления на паяемые поверхности для обеспечения контакта и нагрева до температуры полного расплавления легкоплавкого припоя.

Эти способы активации нашли применение главным образом при пайке и лужении алюминия и его сплавов легкоплавкими припоями, для которых не найдены достаточно эффективные способы химического удаления оксидной пленки Al_2O_3 при температурах ниже 400 °С.

Механическое разрушение оксидов на паяемой поверхности под слоем жидкого припоя может быть проведено режущим инструментом (шабером), металлической щеткой, асбестом, тканью, концом прутка припоя и т. д. Для этой же цели, при применении припоев с узкими интервалами кристаллизации, могут быть использованы мелкие частицы абразива (стружка латуни, частицы асбеста, пемзы и др.) и первичные кристаллы припоев с широким интервалом кристаллизации, находящихся в жидко-твердом состоянии.

При использовании в качестве абразивных частиц первичных кристаллов припоя (когда эти частицы разделены жидкой фазой) оксидные пленки на поверхности облуживаемого металла разрушаются при его вращательном или поступательном перемещении относительно массы припоя (рис. 2.9).

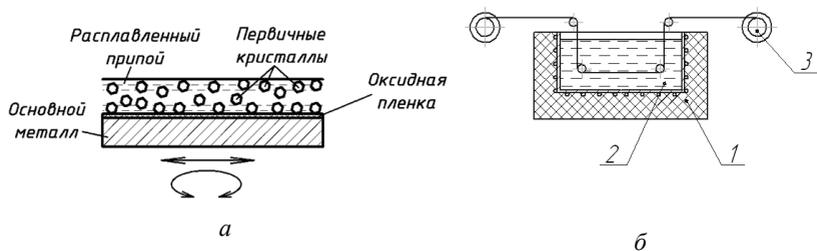


Рис. 2.9. Абразивное лужение первичными кристаллами припоя:
а – схема процесса; *б* – схема неподвижной ванны
 для абразивно-кристаллического лужения (*1* – ванна,
2 – частично расплавленный припой, *3* – приводной ролик)

Лужение слабоокисляющимися припоями, например оловяно-цинковыми, позволяет вести последующую пайку без использования флюсов.

К физическим способам удаления оксидных пленок следует отнести использование для этих целей источников колебания ультразвуковой частоты. При этом способе удаление оксидных пленок происходит под действием кавитационных явлений в жидком припое, возникающих при введении в него ультразвуковых колебаний. Под воздействием колебаний, генерируемых, как правило, магнитострикционными излучателями, в жидкости образуются продольные волны, вызывающие попеременно то сжатие, то расширение. При расширении, если гидростатическое давление упадет до упругости пара жидкости, в ней образуются разрывы (каверны, или кавитационные пузырьки). При нарастании давления в последующей фазе колебаний и под действием сил поверхностного натяжения разрывы в жидкости «захлопываются». В момент «захлопывания» кавитационных пузырьков местное давление в жидкости достигает сотен атмосфер, что вызывает образование сильных ударных волн, под действием которых разрушаются поверхностные слои твердых материалов. Естественно, что процесс разрушения начинается с оксидных пленок, а свободная от оксидов поверхность вступает в контакт с жидким припоем. Поскольку продолжительное воздействие механических колебаний низких частот вредно для человеческого организма, для пайки применяют колебания ультразвуковой частоты 16–25 кГц.

В промышленности наиболее широко применяются два способа ультразвуковой пайки:

1) ультразвуковыми паяльниками, которые передают колебания в расплав припоя, нанесенного на паяемую поверхность, через нагретое жало паяльника. При этом должен отсутствовать контакт паяльника с поверхностью паяемого материала;

2) ультразвуковыми ваннами, в которых ультразвуковые колебания передаются расплавленному припою через стенки ванны при пайке и лужении способом погружения в расплав припоя.

Принципиальные схемы устройства ультразвукового паяльника и ультразвуковой ванны представлены на рис. 2.10 и 2.11.

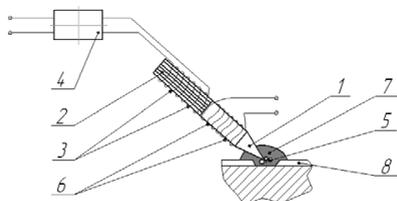


Рис. 2.10. Принципиальная схема ультразвукового паяльника:
1 – рабочая часть паяльника; 2 – магнестрикционный преобразователь;
3 – обмотка возбуждения; 4 – высокочастотный генератор;
5 – кавитационные пузырьки; 6 – обмотка нагревателя;
7 – расплавленный припой; 8 – оксидная пленка

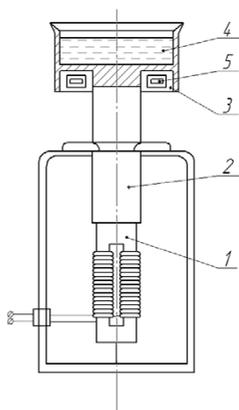


Рис. 2.11. Принципиальная схема ультразвуковой ванны:
1 – магнестрикционный преобразователь; 2 – волновод; 3 – ванна;
4 – расплавленный припой; 5 – нагреватель

Физико-механические способы удаления оксидных пленок нашли промышленное применение главным образом при низкотемпературной пайке алюминиевых сплавов.

2.2.3. Химические способы активирования поверхности

Удаление оксидных пленок с поверхности паяемых металлов может быть результатом их химического взаимодействия со специальными газовыми средами и флюсами.

Основными реакциями взаимодействия являются реакции диссоциации, восстановления и обмена.

Реакция диссоциации оксидов

В соответствии с законом действующих масс для гетерогенной обратимой реакции между металлом и кислородом



константа равновесия реакции, выраженная через концентрации компонентов, определяется соотношением

$$K_C = \frac{C_{Me}^m \cdot C_{O_2}^{n/2}}{C_{Me_mO_n}}, \quad (2.6)$$

где C_{Me} , C_{O_2} , $C_{Me_mO_n}$ – концентрации металла, кислорода и оксида.

Если вместо концентраций реагирующих веществ подставить пропорциональные им парциальные давления, константа равновесия будет иметь вид:

$$K_P = \frac{P_{Me}^m \cdot P_{O_2}^{n/2}}{P_{Me_mO_n}}, \quad (2.7)$$

где P_{Me} , P_{O_2} , $P_{Me_mO_n}$ – парциальные давления соответствующих компонентов.

При постоянной температуре парциальные давления металла и оксида металла имеют постоянное значение. Тогда для реакций окисления металлов или диссоциации их оксидов константа равновесия будет иметь вид:

$$K_P = a \cdot P_{O_2}, \quad (2.8)$$

и следовательно, при постоянной температуре условие равновесия обратимой реакции окисления будет определяться парциальным давлением кислорода. Рост парциального давления кислорода в си-

стеме свидетельствует о диссоциации оксида, а уменьшение — о его образовании.

Равновесное при постоянной температуре парциальное давление кислорода называется *упругостью (давлением) диссоциации оксида*.

Зависимость упругости диссоциации оксида от температуры определяется упрощенной формулой Нернста, выведенной по термодинамическому уравнению

$$\lg P_{O_2} = -\frac{Q}{4,571 \cdot T} + 1,75 \cdot \lg T + 2,8, \quad (2.9)$$

где Q — теплота образования оксида, отнесенная к 1 молю кислорода; T — температура, К.

С использованием этой формулы построены зависимости упругостей диссоциации оксидов, наиболее широко применяемых при пайке металлов, от температуры, которые по данным [1] приведены на рис. 2.12. Эти зависимости показывают, что при постоянном парциальном давлении кислорода в газовой среде повышение температуры смещает равновесие реакции в сторону диссоциации оксида.

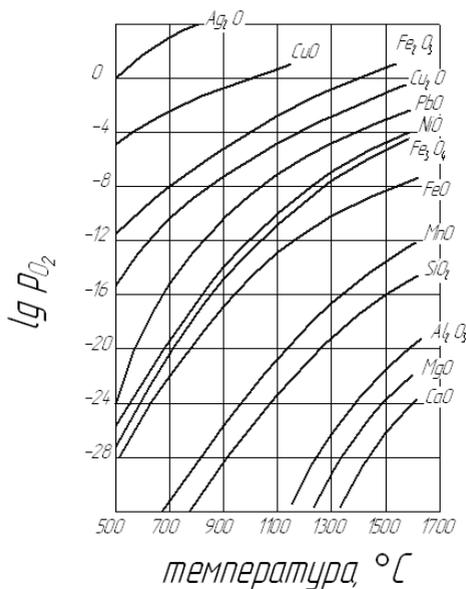


Рис. 2.12. Упругость диссоциации оксидов

Для того чтобы вызвать термическую диссоциацию оксида, необходим нагрев до температур, при которых давление его диссоциации было бы несколько выше парциального давления кислорода в нейтральной газовой среде или в вакууме, в которых производится пайка. Значения необходимого вакуума для диссоциации оксидов некоторых металлов приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Значения вакуума для диссоциации оксидов некоторых металлов

Оксид	Температура, °С	Давление при равновесии, мм рт. ст. (торр)
FeO	1150	10^{-10}
Cr ₂ O ₃	1150	10^{-15}
Cr ₂ O ₃	850	10^{-23}
MnO	1150	10^{-18}
SiO ₂	1150	10^{-19}
TiO ₂	1150	10^{-21}
Al ₂ O ₃	1150	10^{-27}

При заданной постоянной температуре уменьшение парциального давления до значений ниже упругости диссоциации оксида приводит также к диссоциации оксидов. Следовательно, создавая соответствующие условия нагрева при пайке и удаляя продукты диссоциации, можно полностью разложить оксиды металлов, участвующих в формировании паяного шва.

Прочность связи элементов в оксидах металлов может быть приближенно оценена и по теплоте их образования. Оксиды благородных металлов имеют наименьшую прочность связи и легко разлагаются при нагреве. Оксиды же таких металлов, как титан, алюминий, магний, имеют высокую прочность связи, и диссоциация их связана со значительными трудностями.

В металлических сплавах, где поверхностная пленка состоит из многих оксидов металлов, прочность связи элементов в оксидах ориентировочно может быть оценена по прочности связи в наиболее устойчивых оксидах.

По возрастанию прочности связи в оксидах наиболее широко применяемые в технике металлы можно расположить в следующем порядке: Cu, Ni, Co, Mo, Fe, W, Cr, Mn, Si, Ti, Al.

Устойчивость оксидов зависит от температуры. При нагреве на воздухе выше определенной для каждого оксида температуры они разлагаются с выделением кислорода. Отметим, что для большинства металлов температура полного разложения его оксида существенно превышает температуру плавления самого металла (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Температура полного разложения некоторых оксидов

Оксид	Температура полного разложения оксида на воздухе, °С	Температура плавления соответствующего металла, °С
Au ₂ O	250	1095
PtO ₂	300	1769
Ag ₂ O	300	960,8
HgO	440	-38,89
CdO	900	320,9
Cu ₂ O	1835	1083
PbO	2348	327,4
NiO	2751	1453
FeO	3000	1539
MnO	3500	1245
ZnO	3817	419,5

На практике активирование поверхностей за счет диссоциации оксидов достигается применением в технологических процессах обработки нейтральных газовых сред с низким парциальным давлением кислорода (аргон, гелий) и вакуума.

Следует отметить, что теоретические значения равновесных парциальных давлений кислорода при температурах пайки 1000–1150 °С для железа составляет 10⁻¹⁰ торр, для титана – 10⁻²¹ торр, что в реальных условиях производства обеспечить невозможно. Вместе с тем пайка стальных и титановых конструкций успешно осуществляется в атмосфере инертных газов промышленной чистоты

и в среднем вакууме 10^{-2} – 10^{-4} торр. Из этого следует, что активирование поверхностей достигается не только диссоциацией оксидов, но и их взаимодействием с паяемым материалом и припоем. Известно, что для ряда металлов при высоких температурах кислород из оксида может диффундировать с поверхности вглубь металла, подготавливая паяемый металл для смачивания припоем. Так, при нагреве титана в вакууме 10^{-2} – 10^{-4} торр до температуры выше $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость растворения кислорода оксида в паяемом металле превышает скорость образования оксида на его поверхности. Подобный механизм удаления оксидной пленки титана относится так же и к высокотемпературной пайке в нейтральных газовых средах с низким содержанием кислорода и других примесей.

Одним из способов снижения парциального давления кислорода в рабочем объеме установок или контейнерах является введение в них металлов геттеров, или металлов с высокой упругостью паров. В качестве металлов геттеров чаще всего используют титан в виде компактных заготовок и в виде полуфабриката в производстве титана – титановой губки. Титан способен при высоких температурах растворять до 40 весовых процентов кислорода.

Сущность применения паровой фазы металлов состоит в том, что в рабочий объем установок или контейнеров вместе с паяемыми изделиями помещают определенное количество металла с высокой упругостью паров (или сплава, содержащего этот металл). На первой стадии нагрева остаточный кислород в контейнере окисляет поверхности паяемого материала и припоя. При повышении температуры в рабочем объеме установки или контейнера образуется и распространяется атмосфера паров легкоиспаряющегося металла, который связывает кислород в химические соединения, резко снижая его парциальное давление и создавая условия для диссоциации оксидов с поверхности паяемого металла и припоя. На рис. 2.13 приведены зависимости изменения концентрации кислорода в техническом азоте в замкнутом объеме контейнера с парами цинка и без них.

Установлено, что при нагреве содержание кислорода в техническом азоте несколько уменьшается даже в отсутствие цинка, однако в процессе выдержки и охлаждения концентрация кислорода достигает исходных значений (около 0,4 %). Введение цинка в объем

контейнера позволяет снизить концентрацию кислорода в 3,5–4 раза и сохранить эту концентрацию в течение всего цикла нагрева и охлаждения. Анализом состава газа в контейнере при температуре порядка 800 °С установлено наличие водорода, максимальная концентрация которого достигает 2 % об. Причиной появления водорода является реакция цинка с парами воды в составе азота и десорбирующимися со стенок контейнера.

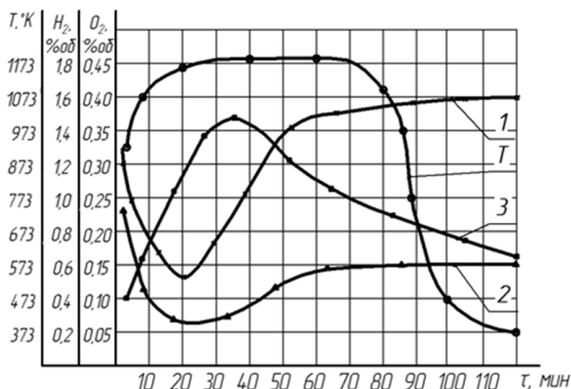


Рис. 2.13. Изменение состава технического азота в контейнере:
 1 — изменение концентрации кислорода в контейнере без цинка;
 2 — изменение концентрации кислорода в контейнере с парами цинка;
 3 — изменение концентрации водорода в контейнере с парами цинка

Высокая упругость паров некоторых металлов позволяет использовать их для получения безокислительной атмосферы при контейнерной пайке и в воздушной среде. Так (рис. 2.14), при введении цинка в объем контейнера, заполненного воздухом, и его нагреве образуется газовая среда с низким парциальным давлением кислорода (массовая концентрация кислорода в объеме контейнера уменьшается до 30 раз).

Условием применения паровой фазы металла для активирования поверхностей паяемых поверхностей является его более высокая активность (средство) к кислороду, чем у паяемого металла, поскольку восстановление оксида на поверхности паяемого металла будет осуществляться паровой фазой вводимого металла-активатора:



где Me' – паяемый металл; Me'' – металл, вводимый в виде паровой фазы.

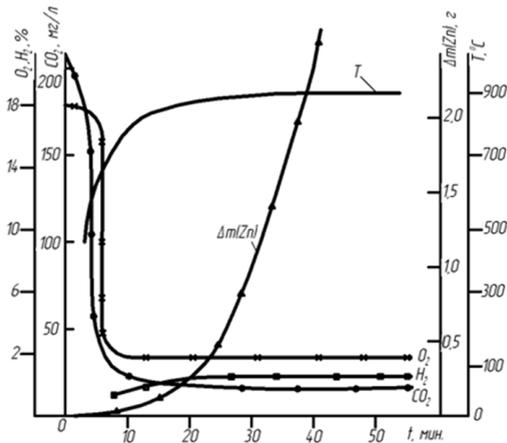


Рис. 2.14. Изменение состава воздушной среды в контейнере при нагреве в присутствии цинка

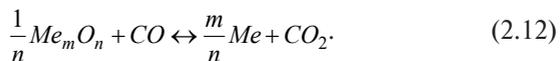
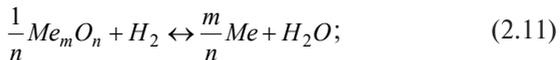
Процесс активирования паровой фазой металлов наиболее эффективно протекает в вакууме, но также возможно использование этого метода активирования и без применения вакуума, однако главным условием в этом случае является ограничение объема пальной камеры.

Оксиды некоторых металлов могут испаряться при нагреве. Так, например, в условиях пайки испаряются оксиды W и Mo.

Реакции восстановления оксидов

В качестве восстановителей оксидных пленок при пайке наиболее широкое распространение получили водород, окись углерода и газовые смеси, в состав которых входят эти восстановители.

Взаимодействие оксидов металлов с газами-восстановителями происходит по реакциям:



Изменение изобарного потенциала реакции можно найти по уравнению:

$$\Delta Z_T = \Delta Z_{(H_2O, CO_2)} - \frac{1}{n} \Delta Z_{(Me_m O_n)}, \quad (2.13)$$

где $\Delta Z_{(H_2O, CO_2)}$ – изобарные потенциалы горения водорода и окиси углерода при температуре T соответственно; $\Delta Z_{(Me_m O_n)}$ – изменение изобарного потенциала оксидов, образуемых из элементов.

Отметим, что водород обладает более высокими восстановительными свойствами по сравнению с окисью углерода, что проявляется в более высокой скорости реакции. Однако водород не пригоден для пайки таких металлов, как Pb, Cd, Ti, Sn, Zr, Nb, поскольку в том случае образуются гидриды этих металлов; кроме того, водород не пригоден для восстановления оксидных пленок, содержащих MgO, TiO₂, Al₂O₃ – из-за очень высоких требований к содержанию в пальной атмосфере H₂O и O₂.

При давлениях газов-восстановителей, отличных от стандартных,

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right), \quad (2.14)$$

где ΔZ_T^0 – изобарный потенциал реакции при нормальном давлении газов-восстановителей ($P = 1,0133 \cdot 10^5$ Па) и температуре T ; P_{H_2O} , P_{H_2} , P_{CO_2} , P_{CO} – парциальные давления газов-восстановителей и продуктов восстановления в газовой фазе.

В равновесных условиях изменение изобарного потенциала равно нулю. При $\Delta Z_T < 0$ реакция должна протекать в сторону восстановления оксида, при $\Delta Z_T > 0$ – в сторону образования оксида.

Из уравнения следует, что, меняя соотношения газов-восстановителей и продуктов восстановления, а также температуру процесса, можно изменять химическую активность газовой среды по отношению к оксидам. Очевидно, что при постоянной температуре равновесные условия реакции будут определяться соотношением газов-восстановителей и продуктов реакции. Для водородсодержащих (чистый водород и его смесь с азотом) газовых сред это отношение парциального давления водорода и водяного пара. Практически парциальное давление водяного пара в газовой атмосфере выражают через экспериментально определяемую точку росы, то есть температуру конденсации влаги, содержащейся в газе. Кривые зависимости

точки росы в водороде от температуры обратимых реакций между оксидами металлов и водородом приведены на рис. 2.15.

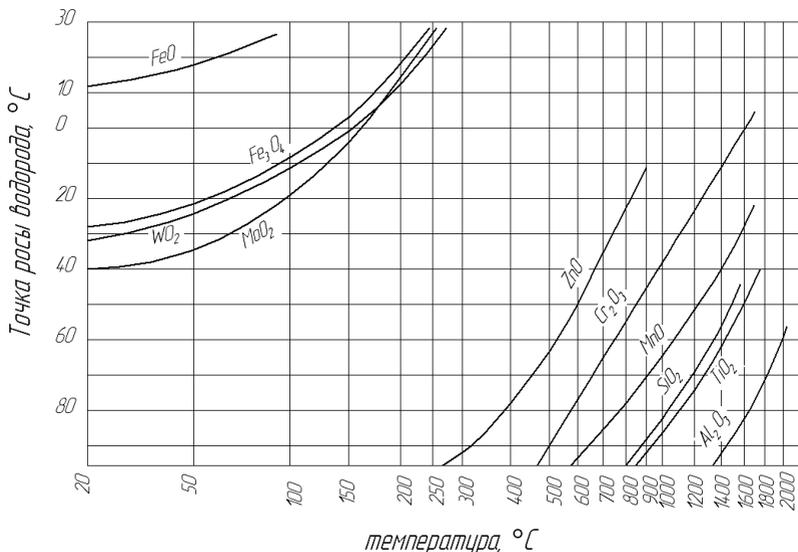
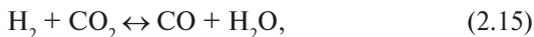


Рис. 2.15. Зависимость точки росы в водороде от температуры обратимых реакций между оксидами металлов и водородом

Область значений точек росы, расположенных правее кривых, соответствуют условиям восстановления металлов из их оксидов, левее — условиям окисления металлов.

В промышленности широкое распространение получили технологии механизированной печной пайки в атмосфере продуктов сжигания углеводородных горючих газов, таких как природный газ, генераторный газ, пропан и другие.

Процесс горения такой смеси может идти по реакции



которую можно представить как разность реакций горения водорода и окиси углерода:



В этом случае константа равновесия реакции может быть выражена как

$$K_P = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{H_2} \cdot P_{CO_2}}. \quad (2.18)$$

Так как рассматриваемые газовые смеси наиболее широко применяются при пайке конструкционных сталей, на рис. 2.16 приведена диаграмма равновесных значений газовой смеси сложного состава при взаимодействии с железом при различных температурах. Эта диаграмма, определяющая области окисления и восстановления железа, позволяет выбирать температурные условия и состав газовой среды, обеспечивающие активирование поверхности восстановлением оксидов.

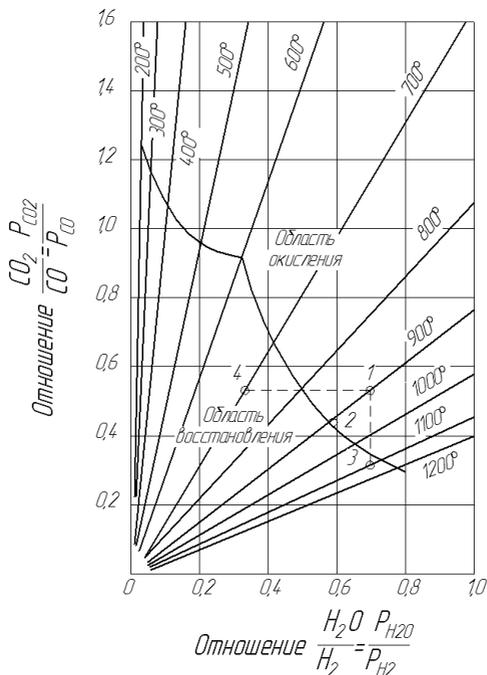


Рис. 2.16. Кривая равновесия газовой смеси сложного состава при взаимодействии с железом

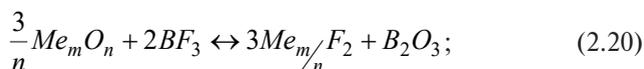
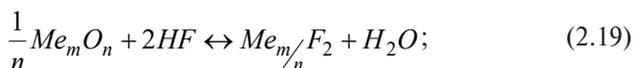
Следует отметить, что на скорость восстановления оксидов существенное влияние оказывают количество кислорода, поступающего в рабочий объем пайки извне (подсос воздуха, десорбция

с поверхности паяемого металла и элементов печи), и скорость удаления из рабочего объема продуктов восстановления. Если в рабочий объем установок для пайки не будет поступать поток свежей газовой смеси, не содержащей кислород и продукты восстановления, а последние не будут удаляться из рабочего объема, их концентрация достигнет такого предела, когда процесс восстановления прекратится и реакция пойдет в сторону образования оксида.

Реакции обмена при удалении оксидов

Реакция обмена обычно реализуется при применении активных газовых сред и происходит между оксидами металла и компонентами активной газовой среды с образованием летучих соединений.

Активными компонентами газовых сред являются газообразные галогены и галогениды: BF_3 , BCl_3 , HF , PCl_3 , BBr_3 и другие. Они образуют летучие галогениды металлов по реакциям:



Все эти реакции имеют отрицательное значение изобарного потенциала для многих оксидов металлов, которые могут быть удалены с паяемой поверхности при нагреве в этих газовых средах.

Газовые смеси аргона с этими газами получают путем термического разложения соответствующих солей, диссоциирующих при нагреве в контейнере, через который протекает аргон, смешиваясь с активными газами. Разложение солей идет по реакциям:



Продукты разложения в смеси с аргоном позволяют активизировать поверхность многих нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов при температуре пайки выше 1000 °С.

Активирование флюсами

Физико-химические процессы растворения и диспергирования оксидных пленок, реакций замещения и электрохимического взаимодействия реализуются при активировании поверхностей флюсами.

Флюс выполняет при пайке следующие основные функции:

- защищает паяемый металл и припой от взаимодействия с окислительной газовой средой;
- разрушает и удаляет оксидные пленки с поверхностей паяемых материалов и припоя;
- уменьшает поверхностное натяжение припоя и облегчает его затекание в зазор;
- у реактивных флюсов дополнительная функция – они служат источниками компонентов легкоплавкого припоя или покрытия при пайке.

Для выполнения этих функций флюс должен удовлетворять следующим требованиям:

- иметь достаточную жидкотекучесть при температурах пайки, легко затекать в зазоры и способствовать формированию паяного шва;
- не изменять свой состав и сохранять флюсующие свойства в течение всего процесса пайки;
- температура плавления флюса должна быть ниже температуры плавления припоя ($T_{пл.ф} < T_{с.пр}$);
- флюс при температурах пайки должен образовывать с припоем два несмешивающихся слоя, при этом плотность флюса должна быть меньше плотности припоя ($\gamma_{фл} < \gamma_{пр}$);
- флюс должен легко удаляться с поверхности либо не должен оказывать коррозионного воздействия на паяемый металл и паяное соединение.

Применяемые в промышленности флюсы для высокотемпературной пайки в качестве основы имеют устойчивые при нагреве соли или системы солей, позволяющие выбрать требуемые температуры плавления. Наиболее широко для этих целей используется соль $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (обезвоженная бура), $\text{KCl} - \text{NaCl}$, $\text{NaCl} - \text{BaCl}_2$, $\text{KCl} - \text{LiCl}_2$ и другие.

Многообразие разработанных и применяемых в промышленности флюсов, различный химизм их действия в процессе пайки не позволяют объяснить все явления, происходящие при флюсовании, в рамках единой теории. Имеющийся экспериментальный материал и созданные на его основе гипотезы позволяют выделить следующие основные механизмы активирования компонентами флюса паяемых поверхностей:

- 1) химическое взаимодействие между активным флюсующим компонентом и оксидной пленкой, в результате чего образуются соединения, растворимые во флюсе, образующие легкоплавкий шлак или переходящие в газообразное состояние;
- 2) химическое взаимодействие между активным флюсующим компонентом и паяемым металлом, в результате чего происходит разрушение и отрыв оксидной пленки от основного металла и перевод ее в шлак;
- 3) растворение оксидных пленок паяемого металла и припоя во флюсе;
- 4) кроме воздействия флюса при активировании паяемой поверхности разрушение и измельчение оксидной пленки может быть результатом адсорбционного воздействия на нее расплава припоя.

При пайке все эти механизмы действия флюса могут проявляться одновременно. Схема процесса флюсования может быть представлена в следующей (технологической) последовательности. При нагреве паяемого металла происходит постепенное разрушение оксидной пленки за счет удаления кристаллизационной воды и других нестойких соединений. Оксидная пленка при этом несколько разрыхляется. После смачивания флюсом паяемой поверхности создаются условия для взаимодействия активных флюсующих компонентов с поверхностью паяемого материала и припоя. После смачивания и растекания флюса по паяемой поверхности – *избирательное* растворение оксида: он становится рыхлым с развитой поверхностью. Различия в физических свойствах паяемого металла и оксида могут приводить к нарушению сплошности, растрескиванию пленки и образованию физического контакта флюса с паяемым металлом.

Для случая, когда активное флюсующее вещество взаимодействует с оксидной пленкой, процесс флюсования происходит по всей поверхности контакта флюса и паяемой поверхности.

Флюсование по этому механизму характерно для флюсов, содержащих бораты. Так, тетраборнокислый натрий $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и борная кислота H_3BO_3 при нагреве разлагаются с образованием борного ангидрида B_2O_3 , который является активным флюсующим компонентом флюсов этой группы. При флюсовании он взаимодействует с оксидами паяемого металла и припоя, связывая их в комплексные оксиды:



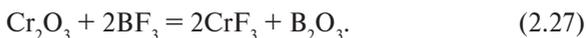
Так, при пайке сталей и медных сплавов боридными флюсами в результате взаимодействия образуются легкоплавкие бораты следующих видов: $\text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$; $2\text{FeO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и другие.

Бораты более сложного состава, например фторборат калия, разлагаются по реакции:



после чего фторидный калий взаимодействует с оксидными пленками паяемых материалов и растворяет их.

Трехфтористый бор, являющийся активным флюсующим компонентом, вступает с оксидами в химическое взаимодействие. При пайке хромистых сталей это взаимодействие протекает по реакции:

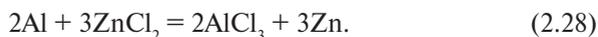


Отметим, что образующийся в результате этой реакции борный ангидрид может участвовать в процессе флюсования по рассмотренному выше механизму.

Если при флюсовой пайке протекает реакция между активными флюсующими компонентами и паяемым металлом, то оксидная пленка отделяется от паяемого металла и удаляется в основном в результате ее отрыва и механического разрушения продуктами флюсования. Такой механизм флюсования характерен для металлов с термодинамически стойкой и трудноудаляемой химическим путем оксидной пленкой.

Условием реализации такого механизма является наличие несплошностей (пор, трещин) в оксидной пленке, через которые флюс вступает в контакт с паяемым металлом. Так, при пайке алюминия с использованием флюсов, в состав которых входит хлористый цинк, удаление оксидной пленки является результатом следующих

процессов. При нагреве алюминия и его сплавов вследствие резкого различия в коэффициентах термического расширения алюминия ($23 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) и его оксидной пленки ($7,1 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) в ней образуются трещины, возникновению которых способствуют поры в наружном слое оксида. В трещины проникает флюс и взаимодействует с паяемым металлом по реакции:



В момент образования хлористый алюминий находится в газообразном состоянии, что способствует механическому отрыву оксидной пленки. Выделившийся в результате реакции цинк высаживается на поверхность алюминия, вступая с ним в контактное плавление. Образующаяся жидкая фаза распространяется под оксидной пленкой, отделяя ее от паяемого металла и разрушая (рис. 2.17).

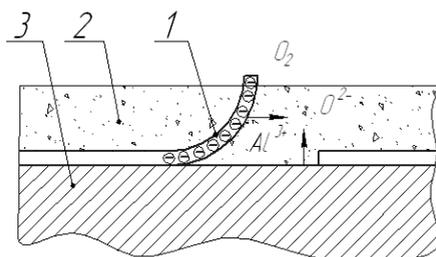


Рис. 2.17. Схема механизма удаления оксидной пленки при пайке алюминия в результате электрохимических процессов:
1 – оксидная пленка, 2 – флюс, 3 – алюминий

2.2.4. Электрохимические реакции при флюсовании

Водные растворы или расплавы солей, компоненты которых находятся в виде диссоциированных ионов, относятся к флюсам электрохимического действия. При активировании паяемых поверхностей такими флюсами протекают анодные и катодные окислительно-восстановительные реакции. При этом металл и оксид на поверхности металла под слоем электролита (флюса) представляют собой анод и катод соответственно. На аноде-металле происходят анодные (окислительные) реакции, а на катоде-оксиде – катодные (восстановительные) реакции. С наибольшей эффективностью эти

реакции протекают тогда, когда флюс одновременно контактирует с оксидом и металлом, например, через трещины и несплошности в оксидной пленке.

Так, при флюсовой пайке алюминия процесс идет в паре: алюминий (анод) и окисная пленка Al_2O_3 на поверхности (катод). Расплавленный флюс является электролитом. На аноде электрический ток поддерживается в результате перехода алюминия Al^{3+} во флюс в виде иона, а на катоде — в результате перехода ионов кислорода O^- . Ионы алюминия, «отрываясь» от поверхности металла, постепенно нарушают связь частиц оксидной пленки с металлом. Таким образом электрохимический процесс приводит к разрыхлению оксидной пленки, к отрыву ее от металла и перевода в шлак. В результате взаимодействия ионов алюминия и кислорода в расплаве флюса образуется дисперсный оксид алюминия. Кислород для поддержания этой реакции поступает в расплав флюса из атмосферы, деполяризует катод, обеспечивая непрерывность процесса.

Флюсующие действия применяемых при низкотемпературной пайке канифоли и флюсов на ее основе обеспечиваются способностью органических кислот, которые содержатся в таких флюсах, растворять оксиды некоторых металлов. В составе канифоли содержится абиетиновая кислота $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ и другие органические кислоты, растворяющие оксиды меди и некоторых других малоактивных металлов. Основным достоинством канифольных флюсов является их низкая коррозионная активность и отсутствие необходимости удаления их остатков с паяных изделий.

Флюсовая пайка наиболее широко применяется в производстве, так как ее можно осуществлять в обычных атмосферных условиях с использованием универсальных источников нагрева. Однако область ее применения ограничивается для ряда изделий вследствие невозможности удаления или нейтрализации остатков флюса и продуктов флюсования. Поэтому в последние десятилетия наблюдается тенденция к постепенной замене флюсовых способов пайки на бесфлюсовые. Не последнюю роль в этом играют и причины, обусловленные вопросами защиты окружающей среды, поскольку при осуществлении процесса флюсовой пайки и удаления остатков флюса в окружающую среду попадает большое количество вредных веществ.

Контрольные вопросы

1. Кинетика роста оксидных пленок, их структура и особенности.
2. Механические и физические методы активирования поверхности паяемых материалов.
3. Активирование поверхности в восстановительных газовых средах.
4. Удаление оксидных пленок при пайке в нейтральных газовых средах и вакууме.
5. Активирование флюсами.

Раздел 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО ПРИПОЯ С ПАЕНЫМ МЕТАЛЛОМ

3.1. Смачивание паяемого металла припоем, растекание и затекание его в зазор

Исходя из определения пайки как процесса создания неразъемных соединений, можно выделить три стадии взаимодействия жидкой фазы с твердой при образовании физического контакта: смачивание жидким (расплавленным) припоем, растекание и затекание припоя в зазор.

Смачиванием называется первая стадия физико-химического взаимодействия расплавленного припоя с паяемым материалом, проявляющееся в растекании припоя или образовании мениска с конечным краевым углом смачивания. В физическом смысле под смачиванием понимается характер контактного взаимодействия жидкого вещества с твердым, при котором прочность связи их частиц больше, чем между элементарными частицами в жидкости.

В процессе смачивания атомы жидкого металла (припоя) сближаются с атомами паяемой поверхности на расстояние, соизмеримое с расстояниями между атомами в кристаллической решетке (менее 10 ангстрем, $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Атомы припоя, вступившие во взаимодействие с твердым паяемым металлом, при смачивании образуют слой, по которому лежащие над ним слои атомов припоя свободно перемещаются в плоскости параллельной поверхности растекания.

При смачивании две свободные поверхности заменяются одной границей раздела фаз между твердым металлом и расплавом припоя с более низкой свободной поверхностной энергией системы. На этой стадии образования паяного соединения большую роль играют квантовые процессы между частицами атомных размеров. Поскольку при пайке взаимодействие происходит между атомами разнородных металлов, основную роль играют переходы электронов с внешних сфер атомов.

Интенсивность процессов смачивания определяется характером реакции взаимодействия атомов. Если реакция эндотермическая, то энергия термической активации должна превысить активационный

барьер и обеспечивать дополнительную теплоту, необходимую для протекания реакции. При экзотермической реакции после преодоления активационного барьера теплота, выделяемая в процессе самой реакции, вызывает развитие процесса смачивания.

При смачивании паяемой поверхности твердого тела каплей жидкого припоя условие ее равновесия может быть выражено через векторы сил поверхностного натяжения на границе взаимодействия трех фаз (твердой, жидкой и газообразной).

Поверхностное натяжение – работа обратимого изотермического образования единицы площади этой поверхности (в случае жидкой поверхности раздела можно рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объемах фаз).

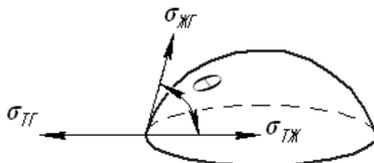


Рис. 3.1. Поверхностное натяжение $\sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТГ} = 0$.

Угол θ называют краевым углом смачивания, откуда

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \text{ – уравнение Юнга.}$$

Величину $\cos \theta$, характеризующую смачивающую способность жидкости, называют коэффициентом смачивания. Если $\cos \theta > 0$, а $\theta < 90^\circ$, жидкость (припой) смачивает поверхность твердого тела; если $\cos \theta < 90^\circ$, а $\theta > 90^\circ$, жидкость практически не смачивает поверхность твердого тела (рис. 3.2).

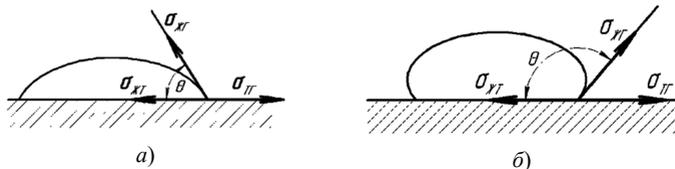


Рис. 3.2. Величина краевого угла смачивания: а – при смачивании подложки; б – при несмачивании подложки

Анализ уравнения Юнга показывает, что чем больше поверхностное натяжение жидкого припоя, тем хуже он смачивает паяемый металл. Однако $\sigma_{жг}$ не может однозначно характеризовать величину $\cos \theta$. Процесс смачивания зависит от соотношения физико-химических свойств взаимодействующих материалов и, в частности, от свободной энергии паяемого материала, косвенно выраженной через $\sigma_{тг}$. Количественная оценка процессов взаимодействия на границе трех контактирующих фаз в настоящее время весьма затруднена, поскольку по величинам $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$ судить о смачивании не представляется возможным.

Движущей силой, приводящей к деформированию капли и увеличению площади межфазной поверхности, является уменьшение свободной энергии системы. Этот процесс протекает до минимального энергетического состояния, тогда $\sigma_{тг} - \sigma_{жг}$ можно рассматривать как движущую силу процесса растекания. Из термодинамических расчётов следует, что низкие значения межфазных натяжений ($\sigma_{жг}$) в металлических системах практически во всех случаях должны обеспечивать полное смачивание. Отсутствие смачивания в подобных системах является следствием наличия промежуточных оксидных или иных прослоек на межфазной границе.

Растекание расплава припоя определяется соотношением сил адгезии (прилипание веществ без их обмена элементарными частицами и электронами по месту их физического контакта, то есть без их взаимной диффузии) припоя и поверхности паяемого металла и силами связи между частицами припоя (когезии). Работа адгезии определяется в виде разности поверхностных натяжений твердой и жидкой фаз в контакте с газом ($\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$) до контакта между твердой и жидкой фазами и после их контакта и может быть выражена уравнением Дюпре (1969 г.)

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{жг} - \sigma_{тж}$$

как изменение свободной энергии системы при переходе ее в новое состояние.

Адгезия и смачивание — это две стороны одного и того же явления, возникающего при контакте жидкости с твердой поверхностью. Адгезия обуславливает взаимодействие между твердым телом

и находящейся с ней в контакте жидкостью, а смачивание — это явление, которое имеет место в результате этого взаимодействия.

При равновесии системы, например при рассмотрении капли жидкости на плоской поверхности при постоянной температуре, массе и объеме фаз, свободная энергия системы минимальна, то есть $\Delta E = 0$. В этом случае растекание жидкости идет по своеобразному механизму «наползания» ее на поверхность твердого тела (рис. 3.3). При смещении периметра смачивания на величину Δx от точки А поверхность жидкости увеличится на величину

$$(\Delta x + \Delta z) \cdot dl,$$

где dl — участок длины периметра смачивания.

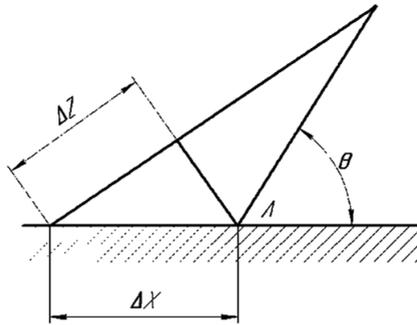


Рис. 3.3. Растекание жидкости при равновесии системы

Возрастание энергии системы при этом составит:

$$(\Delta x + \Delta z) \cdot dl \cdot \sigma_{\text{ЖГ}}.$$

Частью новой поверхности $\Delta x \cdot dl$ жидкость придет в контакт с твердым телом. При этом высвобождается энергия

$$\Delta x \cdot dl \cdot W_a.$$

В условиях равновесия системы:

$$\Delta E = -(\Delta x + \Delta z) \cdot dl \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} + \Delta x \cdot dl \cdot W_a = 0,$$

поскольку $\Delta z = \Delta x \cdot \cos \theta$

$$\Delta x \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} + \Delta x \cdot \cos \theta \cdot \sigma_{\text{ЖГ}} = \Delta x \cdot W_a \rightarrow$$

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot (1 + \cos \theta).$$

Полное растекание припоя по поверхности паяного изделия происходит при $\theta = 0$, тогда $\cos \theta = 1$, и соответственно $\sigma_{жГ} = \sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}$. Подставив эти значения в уравнение работы адгезии, получим, что

$$W_a = 2\sigma_{жГ}$$

Но при этом работа когезии (сцепление частиц физического тела под действием сил притяжения) будет равна

$$W_k = 2\sigma_{жГ}$$

поскольку когезия частиц припоя оценивается работой образования двух поверхностей жидкости при ее разрыве. Следовательно, полное растекание наблюдается при $W_a = W_k$, то есть адгезионная связь заменяется когезионной.

Таким образом, в соответствии с характером взаимодействия веществ смачивание твердого вещества жидким (припоем) может быть трех типов:

- 1) физическим или обратимым (адгезионным, без обмена атомами или ионами);
- 2) хемосорбционным (с обменом электронами, приводящим к химической адгезии);
- 3) физико-химическим, при котором имеет место взаимное растворение или химическая реакция между контактирующими веществами (обмен атомами и электронами, приводящий к когезии).

Условия смачивания в значительной степени зависят от того, в каком состоянии находятся контактирующие твердая и жидкая фазы.

В процессах смачивания различают равновесные и неравновесные системы, отличающиеся друг от друга по характеру взаимодействия.

В равновесных системах контактирующие фазы находятся в условиях термодинамического равновесия, то есть химические потенциалы компонентов, температура и давление каждой из фаз постоянны. Если эти фазы привести в контакт, образуется поверхность раздела с вполне определенным конечным значением межфазной поверхностной энергии, система будет оставаться стабильной и равновесной. Переход вещества через межфазную границу отсутствует, и при высоких значениях межфазной энергии и поверхностного натяжения устанавливается вполне определенный конечный краевой

угол смачивания, не равный нулю. В реальных условиях отклонения от равновесного краевого угла смачивания обусловлено шероховатостью поверхности, ее наклоном и т. п. Межфазная граница и ее энергия в этих условиях зависит только от различия в строении и природы контактирующих фаз и уменьшается при их сближении.

В неравновесных системах фазы находятся в термическом равновесии при одинаковом давлении, но не находятся в химическом равновесии (рис. 3.4 – фазы a' и b').

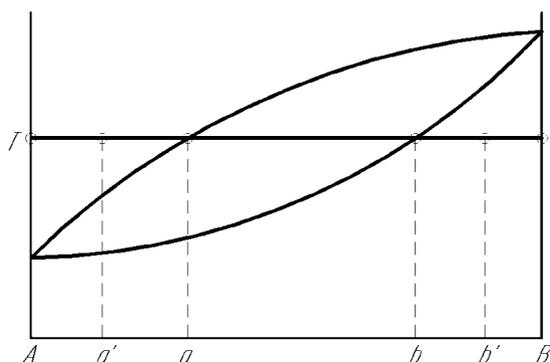


Рис. 3.4. Диаграмма неравновесных систем

В этой системе после создания контактной поверхности будут происходить процессы, направленные на достижение химического равновесия, такие как процессы растворения, переноса компонентов из одной фазы в другую, химические превращения, приводящие систему в равновесное состояние (точки a и b). Межфазная энергия $\sigma_{ТЖ}$ такой системы будет изменяться во времени и будет определяться протекающими в системе на межфазной границе необратимыми процессами химического взаимодействия. Протекание этих процессов является мощным источником снижения межфазного натяжения. Действительно, выделяющаяся при реакции энергия на межфазной границе равна энергии связи, а следовательно, приближенно равна работе адгезии (по Дюпре):

$$W_a = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТЖ}, \quad \text{или} \quad \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТГ} + \sigma_{ЖГ} - W_a,$$

отсюда рост энергии связи жидкости и твердого тела W_a вызывает снижение межфазного натяжения $\sigma_{ТЖ}$. Работу в общем случае можно представить в виде

$$\sigma_{ТЖ} = \underbrace{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ЖГ} - W_{a(\text{равн})}}_{\sigma_{ТЖ(\text{равн})}} - \underbrace{W_{a(\text{неравн})}}_{\Delta\sigma_{ТЖ(\text{неравн})}},$$

$$\sigma_{ТЖ} = \sigma_{ТЖ \text{ равн}} - \Delta\sigma_{ТЖ \text{ неравн}},$$

где $\sigma_{ТЖ \text{ равн}}$ является функцией различия природы и свойств контактирующих фаз; $\Delta\sigma_{ТЖ \text{ неравн}}$ является функцией отклонения системы от равновесного состояния.

Следует отметить, что изменение натяжения на границе твердой и жидкой фаз при интенсивном химическом взаимодействии на межфазной границе может быть столь значительным, что $\Delta\sigma_{ТЖ \text{ неравн}} > \sigma_{ТЖ \text{ равн}}$ и тогда $\sigma_{ТЖ} < 0$, то есть на границе раздела фаз энергия будет понижаться. Такая система является термодинамически неустойчивой. Однако в связи с малыми скоростями диффузии, особенно в твердой фазе, оно может сохраняться достаточно длительное время. Зависимость $\sigma_{ТЖ}$, θ и W_a от времени есть характерная особенность неравновесных систем.

Неравновесное растекание. Если в первоначальный момент времени краевой угол смачивания отличен от равновесного, причем $\theta > \theta_0$, жидкость будет растекаться до тех пор, пока не займет равновесное положение. В точке контакта трех фаз будет приложена сила $F_q = \sigma_{ЖГ} \cdot (\cos \theta_0 - \cos \theta)$. Силами, препятствующими растеканию, будут инерция массы жидкости и ее вязкость. Краевой угол смачивания для этого процесса не является равновесным.

Для *равновесного процесса растекания* изменение межфазной энергии происходит с малой скоростью, так, что жидкость успевает принять равновесную форму, соответствующую значениям $\sigma_{ТГ}$, $\sigma_{ЖГ}$, $\sigma_{ТЖ}$ и θ . При этом влиянием сил вязкости и инерции можно пренебречь. Для этого процесса на всех его стадиях справедливо соотношение

$$\sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТГ} = 0.$$

3.2. Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения жидкостей и характеристик смачивания

Способы определения поверхностного натяжения жидкостей делятся на статические и динамические. В статических методах поверхностное натяжение определяется у сформировавшейся поверхности, находящейся в равновесии. Динамические методы связаны с разрушением поверхностного слоя. В случае измерения поверхностного натяжения жидкостей рекомендуется пользоваться статическими методами. Динамические методы могут быть применены для определения равновесного поверхностного натяжения и динамического поверхностного натяжения.

Статические методы:

- метод поднятия в капилляре;
- метод Вильгельми;
- метод лежащей капли;
- метод определения по форме висячей капли;
- метод вращающейся капли.

Динамические методы:

- метод Дю Нуи (метод отрыва кольца);
- сталагмометрический, или метод счета капель;
- метод максимального давления в газовом пузырьке;
- метод осциллирующей струи;
- метод стоячих волн.

Рассмотрим основные из методов, применяемые для оценки поверхностного натяжения припоев.

3.2.1. Метод максимального давления в газовом пузырьке (метод Ребиндера)

Это основной метод при определении $\sigma_{жг}$ для металлов при высоких температурах. Основан на определении максимального давления, необходимого для продуваний пузырька газа через капилляр, опущенный на определенную глубину в исследуемый расплав (рис. 3.5).

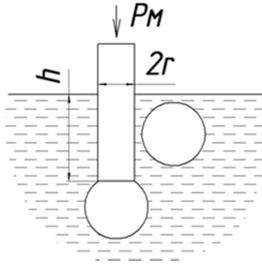


Рис. 3.5. Метод максимального давления в пузырьке

$$\sigma_{жг} = \frac{1}{2} r \cdot P_M,$$

где r – радиус капилляра; P_M – максимальное давление в газовом пузырьке.

3.2.2. Метод лежащей (неподвижной) капли

В настоящее время широко применяется для измерения поверхностного натяжения металлов при высоких температурах. Форма капли жидкости, лежащей на несмачиваемой или плохо смачиваемой подложке (рис. 3.6), зависит от поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$, разности плотностей соприкасающихся фаз, ускорения свободного падения – g и количества жидкости, образующей каплю.

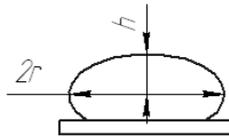


Рис. 3.6. Схема обмера капли

Для определения поверхностного натяжения каплю фотографируют и на снимке определяют значения r и h . Затем, используя таблицы Башфорта и Адамса, определяют величину $\sigma_{жг}$ из соотношения

$$\frac{\sigma_{жг}}{\Delta\rho \cdot g} = a^2 = f\left(\frac{H}{r}\right) \cdot r^2,$$

где a^2 – капиллярная постоянная; $\Delta\rho$ – разность плотностей контактирующих жидкой и газообразной; r – максимальный радиус капли; h – высота капли над экватором.

3.2.3. Метод висящей капли

Основан на условии равновесия массы висящей капли и сил поверхностного натяжения, которое можно записать в виде (рис. 3.7):

$$2\pi \cdot x \cdot \sigma_{жг} \cdot \sin \varphi = V \cdot \rho \cdot g - \pi \cdot x^2 \cdot P,$$

где $\sigma_{жг} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = P$.

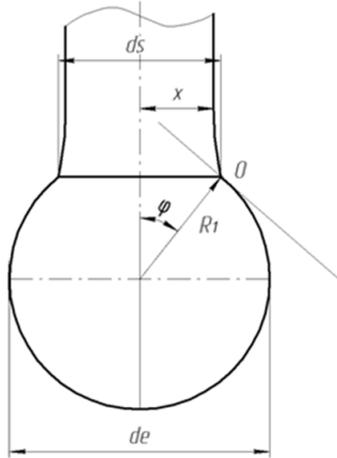


Рис. 3.7. Метод висящей капли

Так как в точке О $R_2 \Rightarrow \infty$,

$$\frac{\sigma_{жг}}{R_1} = P,$$

$$2\pi \cdot x \cdot \sigma_{жг} \cdot \sin \varphi = V \cdot \rho \cdot g - \pi \cdot x^2 \cdot \frac{\sigma_{жг}}{R_1},$$

$$\sigma_{жг} = \frac{\rho \cdot g \cdot d_e^2}{H_f},$$

где H_f — функция величин d_e и d_s от глобулирования.

3.2.4. Метод веса пластинки (метод Вильгельми)

Позволяет определить произведение $\sigma_{\text{жГ}} \cdot \cos \theta$, фиксируя величину силы, уравнивающей вес пластинки и силы смачивания F (рис. 3.8).

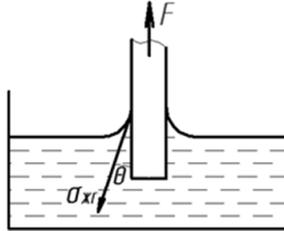


Рис. 3.8. Метод веса пластинки

$$F = \sigma_{\text{жГ}} \cdot \cos \theta \cdot b,$$

где b – периметр пластинки.

3.3. Экспериментальные методы определения поверхностной энергии твердого тела

Строго говоря, поверхность кристаллических тел обладает свободной поверхностной энергией (скаляр) и поверхностным натяжением (тензор) в отличие от жидкостей, для которых поверхностное натяжение и поверхностная энергия численно равны. Предполагается, что твердое вещество способно вести себя при длительных выдержках и температурах, близких к температурам плавления, так же, как и жидкость. Измерение поверхностного натяжения твердых тел сопряжено с большими трудностями. Реальная поверхность поликристаллических тел обычно сильно отличается от идеальной. Строго говоря, каждая грань кристалла, выходящая на поверхность, имеет свое значение поверхностного натяжения σ_i (число соседей). Поэтому когда речь идет о твердом теле, можно говорить лишь о некотором среднем значении поверхностного натяжения:

$$\sigma = \sum \sigma_i \cdot \frac{S_i}{\sum S_i} = \sum \sigma_i \cdot \frac{S_i}{S}.$$

Экспериментальное измерение поверхностного натяжения в твердых телах представляет собой трудную задачу из-за медленно-

го (по сравнению с жидкостью) протекания релаксационных процессов и большой диссипации энергии при разрушении и образовании новой поверхности, что обычно затрудняет проведение этого процесса как изотермического обратимого.

3.3.1. Методика И.В. Обреимова для слюды

Заключается в том, что момент сил, которые отщепляют пластинку слюды, уравновешивается ее упругим изгибом и работой, затраченной на образование двух новых поверхностей, пропорциональной свободной поверхностной энергии (рис. 3.9):

$$\sigma_{\text{тр}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{E \cdot h^3 \cdot y^2}{x^4},$$

где E – модуль упругости.

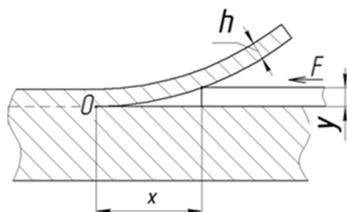


Рис. 3.9. Схема отщепления пластинки слюды

Слюда и материалы, разрушающиеся по плоскостям спайности, – основная область применения метода Обреимова. Например, значение поверхностного натяжения, полученного этим методом, для пирографита (200) составляет 1500 эрг/см².

Разновидностью метода Обреимова является следующий метод определения $\sigma_{\text{тр}}$ для малопластичных материалов. Сущность этого метода заключается в том, что для предварительно созданной трещины определяют критическую силу, необходимую для дальнейшего ее развития (рис. 3.10).

Величину поверхностного натяжения определяют по формуле

$$\sigma_{\text{тр}} = \frac{3 \cdot F^2 \cdot L^2}{E \cdot W^3 \cdot h^3},$$

где F – критическая сила; L – глубина первоначальной трещины; W – ширина образца; h – толщина отщепляемой части.

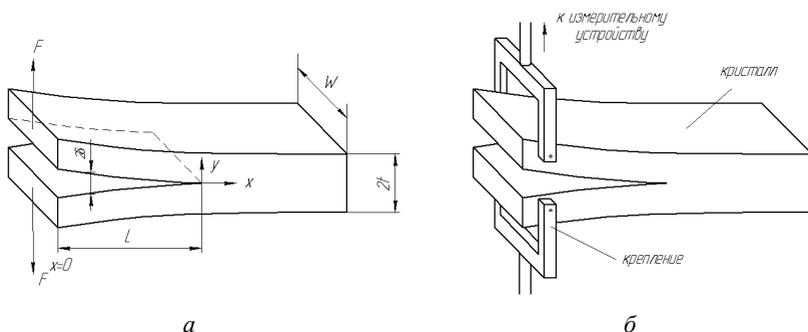


Рис. 3.10. Схема отщепления слоя от кристалла

3.3.2. Метод нулевой ползучести

Для определения свободной поверхностной энергии пластичных твердых тел применяется метод Таммана – Удина (метод нулевой ползучести), который позволяет получать наиболее достоверные результаты. Он заключается в том, что тонкая фольга или проволока нагревается до температуры, близкой к температуре плавления металла. При этом силы поверхностного натяжения стремятся уменьшить свободную поверхность металла, что приводит к сокращению длины фольги или проволоки. Действие поверхностных сил можно уравновесить приложением внешней нагрузки. Когда удлинение равно нулю, величину поверхностного натяжения можно определить по формуле

$$\sigma_{ТГ} = \frac{P}{b},$$

где P – уравновешивающая нагрузка; b – периметр образца (фольги или проволоки).

При этом следует отметить, что для металлов справедливо соотношение:

$$\frac{\sigma_{ТГ}}{\sigma_{ЖГ}} = 1...1,3.$$

3.4. Методы определения характеристик смачивания

Основными характеристиками смачивания являются: краевой угол смачивания, площадь растекания, начальная скорость смачивания и время растекания. Определение этих характеристик осуществляется в соответствии с ГОСТ 23904-79, который применяется для оценки совместимости материалов при пайке, разработке технологического процесса пайки и оптимизации его параметров, а также при разработке новых припоев и флюсов.

3.4.1. Определение смачивания по краевому углу и площади растекания

Краевой угол смачивания фиксируют в процессе нагрева стандартных образцов при смачивании и растекании с помощью специальной установки (рис. 3.11).

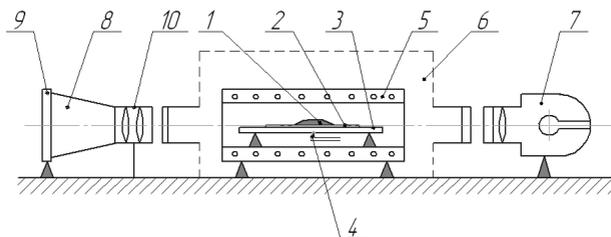


Рис. 3.11. Схема установки для проведения испытаний: 1 — капля припоя; 2 — образец из паяемого материала; 3 — подложка для установки образца; 4 — термопара; 5 — нагревательное устройство; 6 — камера (при испытаниях в среде или вакууме); 7 — источник света; 8 — макрофотонасадка (увеличитель); 9 — экран; 10 — объективы

Краевой угол смачивания фиксируют при достижении припоем следующих значений температуры:

- начала плавления (3–5 °С выше солидуса);
- полного плавления (3–5 °С выше ликвидуса);
- температуры пайки.

При отсутствии соответствующего оборудования допускается измерение краевого угла смачивания после охлаждения образца.

Вычисление краевого угла смачивания (θ_1) для каждой капли следует проводить по формуле

$$\theta_1 = \frac{\theta_{\text{лев}} + \theta_{\text{прав}}}{2}, \quad (3.1)$$

где $\theta_{\text{лев}}$ и $\theta_{\text{прав}}$ – измеренные значения краевого угла смачивания с левой и правой сторон соответственно (рис. 3.12).

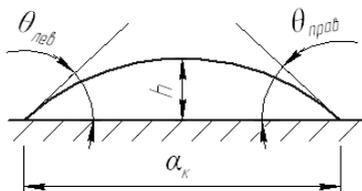


Рис. 3.12. Схема определения краевого угла смачивания

Краевой угол для конкретного сочетания «припой – паяемый материал» ($\theta_{\text{ср}}$) определяется по формуле

$$\theta_{\text{ср}} = \frac{\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n}{n}, \quad (3.2)$$

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

Для уменьшения погрешности от несовершенства формы капли при измерении краевого угла смачивания на охлажденном образце следует провести измерения $\theta_{\text{лев}}$ и $\theta_{\text{прав}}$ не менее чем на трех проекциях одной капли и найти их средние значения. Затем, используя эти средние значения, определить краевой угол смачивания по формуле (3.1).

Значение краевого угла смачивания при массе припоя до 0,2 г допускается определять по параметрам капли припоя на образце по формуле

$$\cos \theta = 1 - \frac{3\pi h^3}{3V + \pi h^3},$$

где h – высота капли припоя; V – объем капли.

Площадь растекания припоя следует подсчитывать после охлаждения образца как среднее арифметическое из трех полученных результатов испытаний. Измерение площади растекания следует

производить с помощью инструментов или приборов, обеспечивающих погрешность измерения до 5,0 % от измеряемой площади.

3.4.2. Определение смачивания по начальной скорости и времени растекания

Определение начальной скорости и времени растекания проводят на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.13.

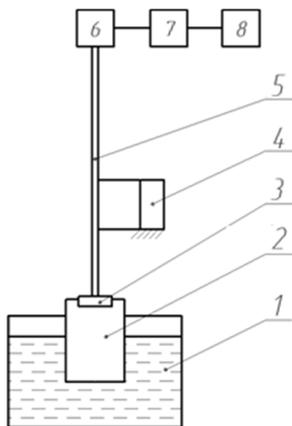


Рис. 3.13. Принципиальная схема установки для определения начальной скорости и времени смачивания: 1 – ванна с припоем; 2 – образец; 3 – держатель; 4 – пружинный подвес; 5 – стержень; 6 – датчик, преобразующий перемещение в усилие; 7 – тензометрический усилитель; 8 – осциллограф

Проведение испытаний заключается в опускании образца в припой на глубину 1–3 мм (предпочтительная глубина погружения – 2 мм) с соблюдением перпендикулярности его боковой поверхности плоскости зеркала ванны. При этом осуществляется фиксация сил взаимодействия, возникающих при погружении образца. Характер кривой зависит от формы образца и скорости подъема.

Начальную скорость смачивания определяют измерением угла и подсчетом его тангенса между касательной к кривой в точке А и перпендикуляром к оси ординаты; определение времени смачивания следует производить по кривой в соответствии с рис. 3.14.

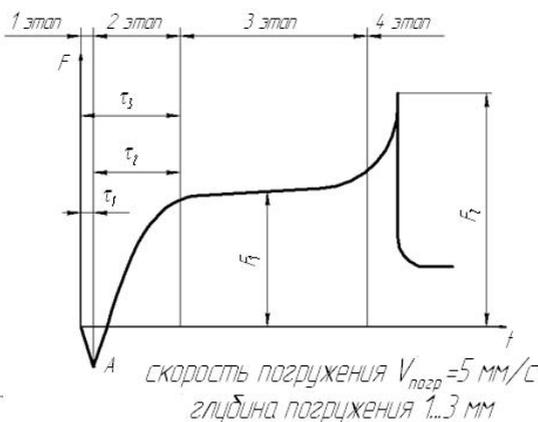


Рис. 3.14. Кривая смачивания: τ_1 – время начала смачивания; τ_2 – чистое время смачивания; $\tau_3 = \tau_1 + \tau_2$ – время полного смачивания; F_1 – сила смачивания (равновесная); F_2 – сила отрыва припоя от образца при его подъеме; 1 этап – процесс получения отрицательного мениска – радиус кривизны направлен из расплава (потеря веса образцом вследствие капиллярного давления и гидростатического выталкивания замещенной образцом части припоя); 2 этап – процесс перемещения припоя по боковым поверхностям образца (радиус мениска меняет направление в сторону жидкости); 3 этап – максимальный подъем мениска припоя (равновесное состояние системы); 4 этап – подъем образца (отрыв образца от припоя)

Начальную скорость смачивания определяют измерением угла и подсчетом его тангенса между касательной к кривой в точке А и перпендикуляром к оси ординаты, определение времени смачивания следует производить по кривой в соответствии с рис. 3.14.

На основании кривой смачивания можно провести расчет и других характеристик.

Значение адгезионного натяжения:

$$\sigma_{\text{жг}} \cdot \cos \theta = \frac{F_1}{l},$$

где $\sigma_{\text{жг}} \cdot \cos \theta$ – адгезионное натяжение; $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение припоя, Н/м; F_1 – сила смачивания, Н; l – периметр смачивания (удвоенная сумма ширины и толщины образца), м.

По известной величине адгезионного натяжения можно получить: значение высоты подъема припоя в капиллярном зазоре данной ширины по формуле

$$H = \frac{2\sigma_{\text{жг}} \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot D},$$

где ρ – плотность припоя (допускается использование значения плотности при комнатной температуре); g – ускорение силы тяжести; D – ширина капиллярного зазора; значение краевого угла смачивания:

$$\cos \theta = \frac{F_1 + F_A}{F_2},$$

где F_1 – сила смачивания (см. черт. 5 настоящего стандарта); F_2 – сила отрыва припоя от образца при его подъеме; F_A – поправка на гидравлическую выталкивающую силу, равную весу припоя, вытесненного образцом.

$$F_A = \rho \cdot S \cdot h \cdot g,$$

где ρ – плотность припоя, кг/м³; h – глубина погружения образца, м; S – площадь сечения образца, м²; g – ускорение силы тяжести, м/с².

3.4.3. Заполнение переменного (неравномерного) зазора

На практике высоту поднятия припоя h в зазоре как величину, характеризующую соотношение сил поверхностного натяжения, определяют на основе экспериментов в виде зависимости $h = f(a)$, где a – величина зазора (диаметр капилляра). Поскольку такая методика определения капиллярных свойств припоев трудоемка и требует в каждом отдельном случае проведения отдельных экспериментов, что связано с большими неудобствами при конструировании паяных соединений, то была получена зависимость, экспериментально учитывающая большинство факторов:

$$a_{\text{м.д.}} = \frac{a}{2} \left[1 - \cos \frac{57,3(\pi r - bn^n)}{r} \right],$$

где $a_{\text{м.д.}}$ – максимально допустимый зазор; a – максимальный зазор в приспособлении; r – радиус стержня; h – высота поднятия припоя, соответствующая максимально допустимому зазору; b и n – коэффициенты, определяемые экспериментально (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Значения b и n для смачивания стали Ст3 при $a = 1$ мм и $r = 20$ мм некоторыми припоями

Припой	Температура пайки, °С	b	n
Медь М1	1130	7,36	0,27
ВЗМИ-49	1140	5,07	0,37
Латунь Л62	1000	7,13	0,29

Исследования проводятся на различных технологических пробах, в которых создается переменный зазор (рис. 3.15).

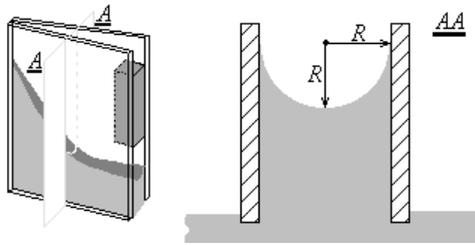


Рис. 3.15. Образцы для пайки с переменным зазором

Одно из приспособлений для оценки капиллярных свойств припоев показано на рис. 3.16.

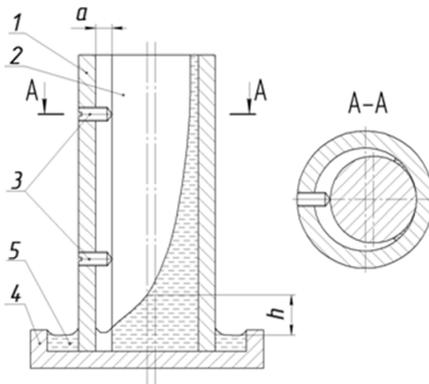


Рис. 3.16. Приспособление для исследования капиллярного течения расплавленных припоев в переменном зазоре: 1 – втулка; 2 – стержень; 3 – винты; 4 – чаша для расплава припоя; 5 – расплав припоя

3.5. Растекание припоя. Заполнение зазоров

Растекание припоя – распределение расплавленного припоя по поверхности паяемого материала. Другими словами, это процесс превращения компактной навески (заготовки) припоя в тонкий слой на поверхности паяемого металла. Как технологическая характеристика растекание определяет расстояние от возможного места закладки припоя до капиллярного зазора.

Растекание капли расплава припоя по основному металлу будет происходить, если работа адгезии к поверхности металла будет равна или больше работы когезии частиц припоя. Разность между ними называют коэффициентом растекания:

$$K = A_a - A_k = \sigma_{жГ} (1 + \cos \theta) - 2\sigma_{жГ} = \sigma_{жГ} (\cos \theta - 1).$$

Процесс растекания припоя по поверхности является многофакторным и определяется:

- 1) *характеристиками смачивания*, поскольку видно, что коэффициент растекания находится в непосредственной зависимости от краевого угла смачивания и поверхностного натяжения жидкого припоя;
- 2) *температурой и временем*. Как правило, с увеличением температуры и времени выдержки площадь растекания увеличивается (рис. 3.17). В наибольшей степени эти факторы влияют на смачивание и растекание в неравновесных системах (при неравновесном смачивании);
- 3) *чистотой обработки поверхности*. Замечено, что растекание припоев по полированной поверхности происходит значительно медленнее, чем по травленной или грубо зачищенной, что можно объяснить тем, что на полированной поверхности минимальный контактный (неравновесный) угол смачивания припоев больше, а площадь растекания капли – меньше. Кроме того, при адсорбционном растекании по шероховатой поверхности участвуют и капиллярные явления;
- 4) *способом подготовки и степенью обезжиривания поверхности*. Например, при флюсовой пайке, наряду с удалением оксидов, флюс может действовать как поверхностно-активное вещество, снижающее поверхностное натяжение расплавленного припоя, что

способствует улучшению смачивания и растекания. Даже небольшие количества загрязнений и оксидов на поверхности резко изменяют свободную поверхностную энергию на границе твердый металл – припой и ухудшают смачиваемость и растекание;

- 5) *средой, в которой осуществляется пайка.* При физических способах удаления оксидов, например при пайке в вакууме или в среде инертных газов, определяющим, как было показано ранее, является величина парциального давления кислорода в паяльном объеме. Снижение парциального давления кислорода будет способствовать активной диссоциации оксидов и, как можно было бы предположить, улучшению условий для смачивания основного металла припоем и его растекания. Однако в этом случае наблюдается несколько иная зависимость площади растекания от степени вакуумирования (рис. 3.18).

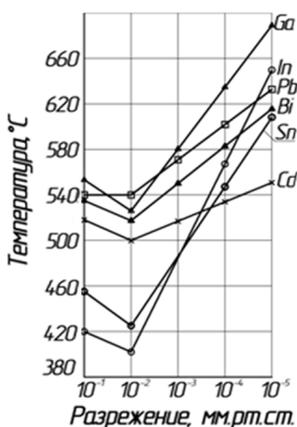


Рис. 3.17. Зависимость температуры начала растекания припоев по меди от разрежения в камере пайки

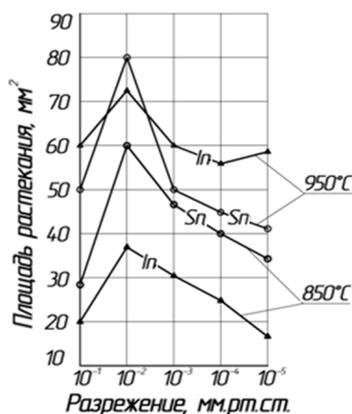


Рис. 3.18. Площадь растекания припоев по меди в зависимости от разрежения в камере пайки

Приведенная на рис. 3.17 зависимость температуры начала растекания галлия, индия, олова, кадмия, свинца и висмута по меди от степени вакуумирования показывает, что снижение давления в паяльном объеме приводит к повышению температуры начала смачивания и растекания. Следует отметить, что при увеличении степени вакуумирования также снижается и площадь растекания

(рис. 3.18). Это свидетельствует о том, что при разрезании 10^{-2} мм рт. ст. в камере пайки обеспечиваются наилучшие условия удаления оксидной пленки с основного металла. Однако при растекании припоев по серебру при пайке в среде аргона подобная закономерность не прослеживается, и характеристики смачивания не зависят от степени вакуумирования.

На процессы растекания припоя по твердой поверхности влияют и другие факторы, другими словами, площадь растекания как параметр, характеризующий процесс растекания, является функцией, зависящей от большого количества параметров:

$$S_{\text{раст}} = f(T, t, P, \delta, \dots).$$

Реальные процессы растекания припоя достаточно сложны и только приближенно могут быть описаны с помощью теоретических представлений об изотермическом растекании не учитывающих физико-химических взаимодействий припоя с паяемым металлом и температурных условий.

Капиллярное течение припоев

Из рассмотренного ранее установлено, что процесс растекания жидкости и смачивания ей поверхности твердого тела сопровождается увеличением ее поверхности. Это происходит в результате некомпенсированной энергии поверхностей твердого и жидкого металлов. При этом совершается работа и поглощается энергия, затрачиваемая на преодоление сил поверхностного натяжения жидкого припоя. Эта работа совершается разностью давлений между вогнутой и выпуклой сторонами жидкости и может быть определена исходя из изменения свободной энергии при перемещении элемента этой поверхности (рис. 3.19).

В исходном состоянии площадь поверхности рассматриваемого прямоугольного элемента $abcd$ ориентировочно можно определить:

$$S = ab \cdot bc.$$

Под действием разности давлений между вогнутой и выпуклой сторонами поверхности элемента точки a , b , c и d переместятся по нормальям на расстояние δ_n соответственно в положение a_1 , b_1 , c_1 и d_1 , образуя элемент с площадью S_1 :

$$S_1 = \left(ab + \delta_n \cdot \frac{ab}{R_1} \right) \cdot \left(bc + \delta_n \cdot \frac{bc}{R_2} \right),$$

где $\varphi_1 = \frac{ab}{R_1}$, $\varphi_2 = \frac{bc}{R_2}$.

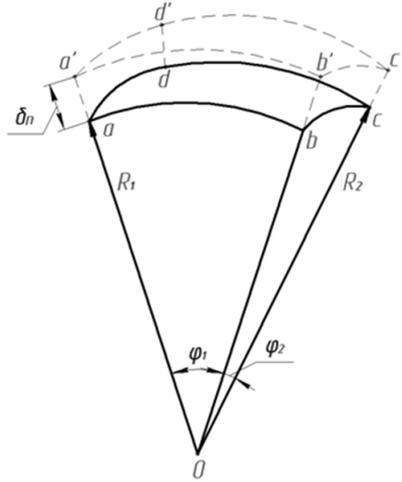


Рис. 3.19. Элемент криволинейной поверхности жидкости

Пренебрегая малыми величинами второго порядка, получим:

$$S_1 = ab \cdot bc \cdot \left(1 + \frac{\delta_n}{R_1} + \frac{\delta_n}{R_2} \right).$$

Тогда приращение поверхности рассматриваемого элемента жидкости (припоя) при перемещении составит:

$$\Delta S = S_1 - S = ab \cdot bc \cdot \delta_n \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Работа по преодолению сил поверхностного натяжения составит:

$$A = \sigma_{жг} \cdot \Delta S = \sigma_{жг} \cdot ab \cdot bc \cdot \delta_n \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Эта работа может быть выражена через разность давлений между вогнутой и выпуклой сторонами поверхности рассматриваемого элемента:

$$A = (P_1 - P_2) \cdot ab \cdot bc \cdot \delta_n,$$

где P_1 — давление с вогнутой стороны; P_2 — давление с выпуклой стороны.

Поскольку никакие другие силы, кроме сил молекулярного взаимодействия, в увеличении поверхности не участвуют, можно записать:

$$(P_1 - P_2) \cdot ab \cdot bc \cdot \delta_n = \sigma_{жг} \cdot ab \cdot bc \cdot \delta_n \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

откуда:

$$P_1 - P_2 = \sigma_{жг} \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Данное выражение является первым уравнением капиллярности (формула Лапласа). Из этого уравнения следует, что поверхностный слой жидкости, имеющий кривизну, оказывает добавочное давление по сравнению с тем, которое он испытывает при наличии плоской поверхности. Этим добавочным давлением обусловлены главным образом все капиллярные явления, происходящие с *невзаимодействующими* с твердыми телами жидкостями в капиллярных паяльных зазорах.

Избыточное давление $P_1 - P_2$ может быть выражено через высоту столба жидкости в капиллярном зазоре (капилляре) над заданным уровнем и ее плотность. Определим высоту поднятия жидкости в плоском и круглом капилляре (рис. 3.20).

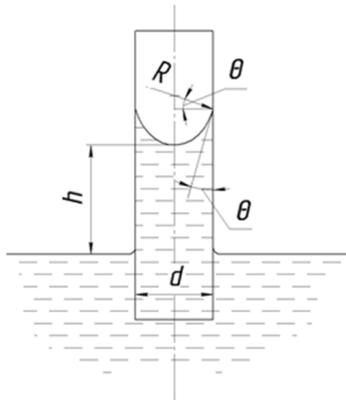


Рис. 3.20. Схема поднятия жидкого припоя по капилляру

При малом диаметре капилляра свободная поверхность жидкости в нем будет иметь форму сферы:

$$R_{1,2} = \frac{d/2}{\cos \theta},$$

тогда

$$P_1 - P_2 = \sigma_{жг} \cdot \left(\frac{2 \cos \theta}{d} + \frac{2 \cos \theta}{d} \right) = \frac{4 \sigma_{жг} \cdot \cos \theta}{d}.$$

Но разность давлений $P_1 - P_2$ будет уравниваться столбом жидкости высотой h :

$$P_1 - P_2 = h \cdot \gamma \cdot g,$$

где γ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести.

Тогда

$$h \cdot \gamma \cdot g = \frac{4 \sigma_{жг} \cdot \cos \theta}{d} \Rightarrow h = \frac{4 \sigma_{жг} \cdot \cos \theta}{d \cdot \gamma \cdot g}.$$

Следовательно, высота поднятия жидкости в капилляре прямо пропорциональна ее поверхностному натяжению, смачивающей способности и обратно пропорциональна размеру капилляра и плотности припоя.

Для плоского капилляра с расстоянием между поверхностями – a :

$$R_1 = \frac{a/2}{\cos \theta}, R_2 \rightarrow \infty,$$

аналогично рассмотренному выше получим:

$$h = \frac{2 \sigma_{жг} \cdot \cos \theta}{d \cdot \gamma \cdot g}.$$

Следовательно, высота поднятия припоя в плоском капилляре (паяльном зазоре) в два раза меньше, чем в капилляре круглого сечения.

В реальных процессах пайки эти зависимости не соблюдаются, поскольку течение расплавленных припоев в этом случае имеет следующие особенности:

- 1) в процессе заполнения зазора припоем происходит взаимодействие его с основным металлом и окружающей средой, что приводит к увеличению вязкости расплава и следовательно, к нарушению исходных условий течения;
- 2) наличие диффузионных потоков в припое, вызванных его взаимодействием с основным металлом;
- 3) термическая или концентрационная неравномерность приводит к образованию отдельных кристаллов (частичной кристаллизации), что нарушает общую закономерность течения припоя в зазоре;

- 4) характер обработки поверхности (ее шероховатость);
- 5) расположение зазора в пространстве (расположение изделия).

Шероховатость поверхности является одним из факторов, определяющих качество паяного соединения. Шероховатость поверхности оказывает влияние на растекание расплавов и прочность соединения. Например, при пайке низкоуглеродистой стали площадь растекания припоев Pb – Sn и Ag-припоев вдоль рельефа грубо обработанной поверхности значительно больше, чем на гладкой поверхности. Наряду с этим при изменении шероховатости Rz в пределах от 15 до 0,6 мкм, независимо от температуры и величины зазора, прочность соединений с грубой поверхностью для Pb – Sn припоев меньше, чем с гладкой. Следует отметить, что на серебряных припоях наблюдается обратная картина. Снижение механических свойств соединений с ростом шероховатости для припоев системы Pb – Sn связано с образованием интерметаллидов FeSn и FeSn₂ на межфазной границе. В случае грубой поверхности обеднение шва оловом происходит более интенсивно вследствие увеличения площади паяемой поверхности.

Анализ растекания жидкости перпендикулярно канавкам показывает, что оно может происходить самостоятельно при условии:

$$\theta_g > \theta + \alpha < 90^\circ, \quad (3.3)$$

где θ_g – динамический краевой угол смачивания (рис. 3.21); θ – равновесный краевой угол смачивания гладкой поверхности; α – локальная «крутизна» микрорельефа.

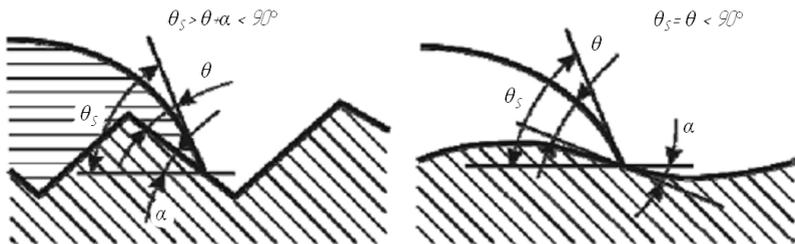


Рис. 3.21. Схема растекания припоев при: а – механической обработке поверхности (грубый рельеф); б – при алмазно-электролитической обработке (гладкая поверхность зерен с канавками по границам зерен)

Если $\theta + \alpha - \theta_g = \Delta$, где $\Delta = 5-10^\circ$, то растекание перпендикулярно канавкам прекращается. При $\Delta < 5-10^\circ$ жидкость перед гребнем останавливается, а затем постепенно перетекает в канавку и заполняет ее.

Из условия (3.3) имеем ограничение на смачивающие свойства припоев: $\theta < 90^\circ - \alpha$. На участках с грубым рельефом даже при использовании припоев с хорошими смачивающими свойствами ($\theta \leq 40^\circ$) возможно образование пор и непропаев, что обусловлено дефектами поверхности на отдельных участках.

Для определения на практике реальных показателей заполнения паяльных зазоров припоем выполняют технологические пробы.

Контрольные вопросы

1. Смачивание, уравнение Юнга, уравнение Дюпре.
2. Методика определения характеристик смачивания.
3. Смачивание в равновесных и неравновесных системах. Адгезионно-активная пайка.
4. Растекание припоев. Количественная оценка растекания.
5. Капиллярное заполнение зазоров при пайке.

Раздел 4. ОБЪЕМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО ПРИПОЯ С ПАЕНЫМ МЕТАЛЛОМ

4.1. Контактное твердожидкое плавление и эрозия паяемого материала в жидком припое

После образования физического контакта жидкого припоя с паяемым металлом в процессе смачивания в системе продолжают сложные физико-химические процессы, протекающие в специфических условиях, когда важную роль играют контактные процессы, протекающие на границе жидкой и твердой фазы.

В начальный момент контакта система «паяемый металл – жидкий припой» является неравновесной, так как химические потенциалы фаз в подавляющем большинстве случаев существенно различаются. Это приводит к тому, что паяемый материал и припой вступают во взаимодействие, результатом которого является переход системы в более равновесное состояние.

Полное равновесное состояние при пайке не достигается, так как только жидкий припой может участвовать во взаимодействии всем объемом. У паяемого металла во взаимодействии участвует только тонкий поверхностный слой, прилегающий к межфазной границе. Это обусловлено малым объемом и толщиной жидкого припоя в капиллярном зазоре, а также тем, что скорость диффузии в жидкой фазе на 3–4 порядка выше, чем в твердом паяемом металле.

Результатом этого взаимодействия является контактное твердожидкое плавление, которое происходит с участием процессов растворения паяемого металла в жидком припое и диффузия компонентов припоя в паяемый металл.

Процесс растворения представляет собой разрушение кристаллической решетки твердого металла и переход его атомов в жидкий металл. В результате чего образуется жидкокристаллический раствор, концентрация которого растет с течением времени. Причиной, обуславливающей этот процесс, является различие в величине термодинамических потенциалов твердого металла в кристаллической решетке и в жидком металле. Со временем это различие уменьшается, и скорость растворения падает до нуля.

Явление растворения паяемого металла в жидком припое называется эрозией. Под эрозией в широком смысле (лат. *erosion* – разъедание) понимают поверхностное нарушение сплошности. В зависимости от причин, ее вызывающих, различают эрозию механическую, химическую и кавитационную.

При пайке имеет место химическая эрозия, поскольку растворение паяемого металла в жидком припое происходит по химическому механизму. По характеру разрушения поверхности различают два вида химической эрозии:

- общую, или фронтальную, когда растворение происходит равномерно по всей поверхности контакта твердой и жидкой фазы;
- локальную эрозию, развивающуюся в некоторых местах поверхности с гораздо большей скоростью, чем по большому фронту (чаще всего такими местами являются границы зерен и блоков).

В контролируемом и незначительном объеме эрозия нужна и полезна, так как без взаимного диффузионного обмена припоя и паяемого металла нельзя получить когезионного, а следовательно, и достаточно прочного соединения.

Однако развитие значительной эрозии в паяных соединениях приводит к уменьшению эффективного сечения паяемой детали, образованию подрезов, а следовательно, к снижению конструкционной прочности (рис. 4.1).

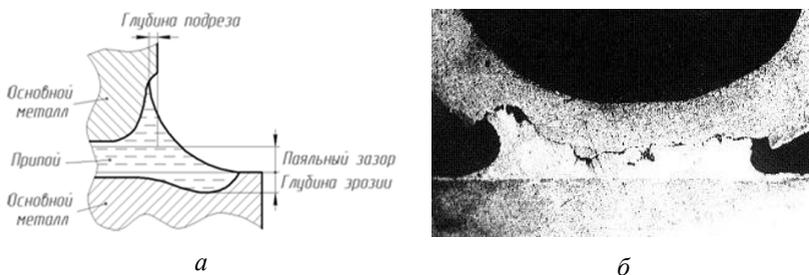


Рис. 4.1. Растворение основного металла в припое и образование подреза в паяном соединении: *а* – схема процесса; *б* – внешний вид паяного шва с эрозией и подрезом

Образование подрезов в галтельных участках паяных швов обусловлено большим количеством жидкого припоя, приходящего-

ся на единицу поверхности паяемого металла. Наиболее часто под-
рез наблюдается при укладке припоя у паяльного зазора.

В капиллярных участках паяного шва эрозия приводит к уве-
личению ширины шва по сравнению с исходной величиной зазора
при сборке.

Рассмотрим основные закономерности процессов растворения
паяемого металла в жидком припое. Как все гетерофазные процес-
сы, растворение протекает в две стадии.

На первой стадии наряду со смачиванием происходит разрыв
связей атома с кристаллической решеткой твердого тела и устанавли-
ваются химические связи между атомами жидкого припоя и паяе-
мого металла, переход их атомов через межфазную границу.

На второй стадии происходит отвод перешедших межфазную
границу атомов в объем жидкой и твердой фазы. Отвод жидкости от
межфазной границы может осуществляться конвекцией и диффузией.
Конвекция может быть вынужденной и естественной, обусловленной
локальными изменениями температуры и состава жидкой фазы.

Если самой медленной будет первая стадия и ее скорость будет
определяющей, то процесс растворения будет проходить в кинети-
ческом режиме.

Если же более медленной является вторая стадия, скорость диф-
фузии будет определять скорость растворения, процесс растворения
будет проходить в диффузионном режиме.

Для кинетического режима изменение концентрации раство-
рившегося металла в припое описывается следующим уравнением:

$$c = c_0 \left(1 - e^{-\frac{K \cdot S}{V_{\text{ж}}} t} \right), \quad (4.1)$$

где c и c_0 — концентрация растворившегося металла в жидком при-
пое в момент времени t и предельная растворимость соответственно;
 S — площадь контакта жидкого припоя и паяемого металла; $V_{\text{ж}}$ —
объем жидкого припоя; K — константа скорости растворения, зави-
сящая от соотношения физико-химических свойств взаимодейству-
ющих материалов и температуры:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{A}{RT}},$$

где K_0 – коэффициент (предэкспоненциальный член), определяемый главным образом типом кристаллической решетки; концентрация насыщения расплава припоя основным металлом; A – энергия активации диффузии, являющаяся основной величиной, определяющей изменение коэффициента диффузии; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Относительное количество растворившегося металла в жидком припое может быть оценено как

$$Q = \frac{\rho \cdot V_{\text{ж}} \cdot C}{S}, \quad (4.2)$$

где ρ – плотность расплава; C – текущая концентрация,

или

$$Q = C_0 \cdot \frac{V_{\text{ж}}}{S} \cdot \rho \cdot \left(1 - e^{-K \frac{S}{V_{\text{ж}} t}} \right).$$

Характерной особенностью процесса растворения в диффузионном режиме является распределение концентрации растворяющегося металла в жидкой фазе. Эта концентрация у межфазной границы будет больше, чем в объеме жидкого припоя.

У межфазной границы в жидкости возникает пограничный слой δ , в котором возникает градиент концентрации, определяющий кинетику диффузионного процесса (рис. 4.2). В этом слое концентрация изменяется от предельной, равновесной на межфазной границе, до средней изменяющейся концентрации во всем объеме жидкого припоя (практически линейно). Количественная оценка скорости растворения может быть проведена в соответствии с первым законом Фика:

$$\frac{dm}{dt} = D \frac{dc}{dx}, \quad (4.3)$$

где D – коэффициент диффузии в жидкой фазе; $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0 - c}{\delta}. \quad (4.4)$$

Многочисленные данные экспериментальных исследований показывают, что в подавляющем большинстве случаев при пайке процессы растворения протекают в диффузионном режиме.

Представляет интерес дать количественную оценку времени развития процесса растекания. Используя приближенную оценку

диффузионного пути: $x^2 = 2 \cdot D \cdot t$ и приняв значение коэффициента диффузии в жидкой фазе: $D \approx 10^{-4}$ см²/сек, а величину капиллярного зазора 0,02 см, получим значение времени завершения процессов растворения – оно составляет десятые доли секунды. Это подтверждают и результаты исследований структуры паяных соединений. Так, при пайке железа медью и расположении заготовки припоя у края равномерного капиллярного зазора паяный шов имеет клиновидную форму. Это объясняется тем, что процессы растворения завершаются за время заполнения зазора припоем. Следовательно, сокращение времени выдержки при пайке – малоэффективный способ регулирования процессов растворения.

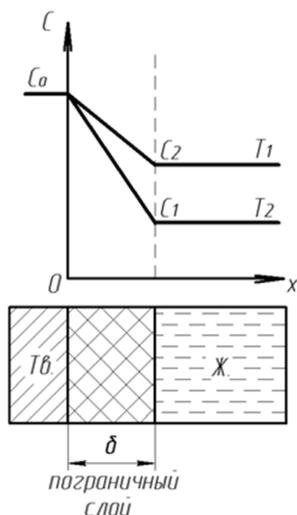


Рис. 4.2. Распределение концентрации растворяющегося металла в жидком припое ($t_1 > t_2$)

Возможную степень эрозии паемого металла в жидком припое можно с достаточной степенью вероятности оценить по их двойным диаграммам состояния (рис. 4.3).

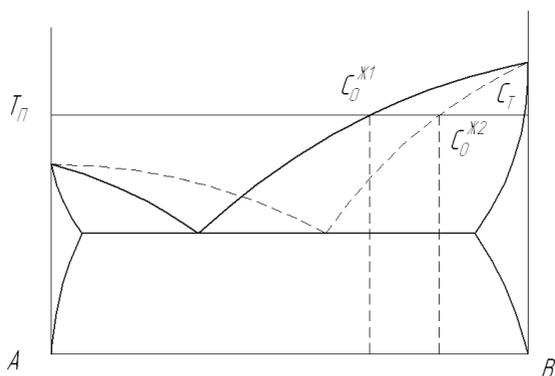


Рис. 4.3. Влияние характера взаимодействия паяемого металла и припоя на процесс растворения: $T_{\text{п}}$ — температура пайки; $C_0^{\text{ж1}}$, $C_0^{\text{ж2}}$ — предельные концентрации растворимости в жидком состоянии; C_T — предельная концентрация растворимости в твердом металле

Эрозия паяемого металла тем больше, чем больше предельная растворимость паяемого металла в жидком припое. Однако необходимо учитывать и растворимость компонентов припоя в паяемом металле в твердом состоянии. Широкая область такой растворимости замедляет процесс эрозии, так как определяется диффузией в твердом состоянии.

Особенно сильная эрозия развивается в тех случаях, когда в качестве основы припоя используется металл, образующий с паяемым легкоплавкую эвтектику, богатую паяемым металлом.

Для уменьшения эрозии можно вводить в состав припоя металл, составляющий основу паяемого, до концентраций, соответствующих предельной растворимости при температурах пайки. Можно вводить в состав припоя металлы, имеющие широкую область твердых растворов с основой паяемого.

Величина эрозии может быть уменьшена и выбором возможно меньшей температуры пайки, так как коэффициенты растворения и диффузии зависят от температуры. Существенное влияние на количество растворившегося основного металла оказывает и объем расплавленного припоя — $\frac{V_{\text{ж}}}{S}$, а следовательно, строгая дозировка припоя кроме экономических соображений определяет и качество паяного соединения.

Сказанное выше о процессах растворения относится к случаю, когда структура паяемого металла изотропна. Существующие металлы и сплавы в реальных условиях анизотропны: в них скорость растворения отдельных кристаллов по различным кристаллографическим направлениям также различна. Наличие анизотропии и границ зерен обуславливает неравномерное растворение твердого металла и неровность границы растворения. Особое место при пайке занимают процессы межзеренного проникновения припоев.

4.2. Межзеренное растворение паяемого металла в жидком припое

Межзеренное растворение паяемого металла в жидком припое является почти всегда нежелательным явлением, поскольку приводит обычно к снижению прочности и пластичности основного материала (образование трещин, возникновение дополнительных внутренних напряжений). Межзеренное растворение может происходить в условиях проникновения припоя по границам зерен и в результате контактно-реактивного взаимодействия припоя с элементами паяемого материала, обогащающими границы зерен.

Проникновение жидкого припоя по границам зерен обусловлено термодинамической необходимостью. Если принять, что поверхностное натяжение в присутствии жидкой фазы приближенно равно поверхностной энергии, то можно записать, что процесс проникновения возможен при условии: $\sigma_{1ж} + \sigma_{2ж} < \sigma_{1,2}$; в случае, когда 1 и 2 фаза одинаковы по составу: $2\sigma_{жТ} < \sigma_{ТТ}$. Имеющиеся в настоящее время данные о величинах поверхностных натяжений подтверждают указанное положение. Так, для системы γFe и Cu : $\sigma_{ТТ} = 790...850$ дин/см², а $\sigma_{жТ} = 430$ дин/см², то есть проникновение припоя (меди) по границам зерен возможно, что часто наблюдается на практике.

Контактно-реактивное взаимодействие припоя с элементами основного материала наблюдается в случае их диффузии к границам зерен и последующего плавления этих участков в контакте с жидким припоем.

Так, при пайке хромистых сталей припоями системы $\text{Fe} - \text{В}$ (эвтектика) границы зерен, обогащенные хромом, взаимодействуя

с припоем, образуют тройную эвтектику Fe – В – Сг. Такой механизм растворения особенно опасен, когда в состав образующейся эвтектики входит большое количество основного материала.

Для анализа процессов растворения следует отметить, что широкая область растворимости элементов припоя в паяемом металле задерживает по времени межзеренное растворение.

4.3. Контактнo-реактивное плавление

Под контактнo-реактивным плавлением понимают расплавление двух или нескольких металлов или сплавов в месте их контакта при общем или местном нагреве до температур ниже температуры автономного плавления каждого из них. Контактнo-реактивное плавление наблюдается в системах двойных, тройных и более сложных сплавов, образующих эвтектики или твердые растворы с температурой плавления ниже температуры плавления чистых металлов (Cu – Mn, Ag – Cu, Ti – Cu, Ti – Ni, Ni – Pd, Cu – P и др.).

Температура начала контактнo-реактивного плавления соответствует температуре наиболее легкоплавкого сплава в системе (рис. 4.4).

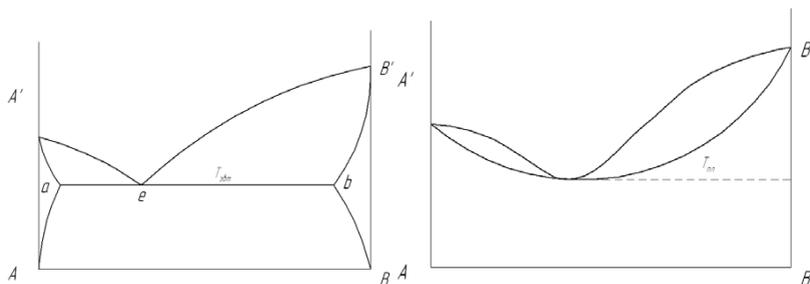


Рис. 4.4. Диаграммы состояния сплавов, для которых возможно контактнo-реактивное плавление

Контактнo-реактивное плавление начинается после образования на контактирующих поверхностях в результате диффузии в твердом состоянии жидких растворов, образующих эвтектику или наиболее легкоплавкий твердый раствор.

Процесс контактно-реактивного плавления можно разделить на три стадии:

- 1) подготовительная, в процессе которой на поверхности контактирующих твердых металлов возникает прослойка твердых растворов или твердых растворов на основе химических соединений, составляющих фазы эвтектики или наиболее легкоплавкого твердого раствора;
- 2) появление зародышей жидкой легкоплавкой фазы эвтектики или легкоплавкого твердого раствора;
- 3) образование и рост толщины прослойки жидкой фазы в направлении, перпендикулярном поверхности контакта материалов.

Очевидно, что длительность первой стадии зависит от растворимости контактирующих материалов в твердом состоянии и будет наименьшей для систем с отсутствием растворимости (рис. 4.5).

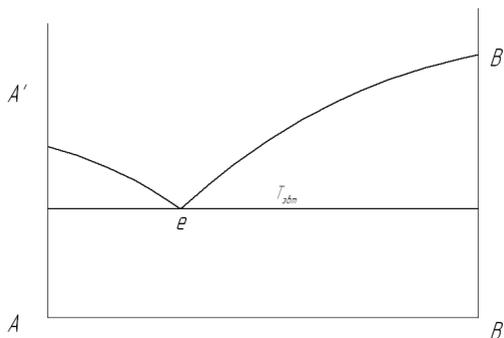


Рис. 4.5. Диаграмма состояния сплава с отсутствием взаимной растворимости

Многочисленными исследованиями установлено, что длительность первой стадии при минимальных температурах контактно-реактивного плавления составляет весьма краткие промежутки времени, соизмеримые с долями секунды, секундами.

Если принять размер устойчивого зародыша жидкой фазы равным 100 \AA ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ см}$), коэффициент диффузии в твердой фазе $D = 1 \cdot 10^{-9}$, то можно оценить порядок длительности первой стадии, используя выражение:

$$h_T^2 = 2 \cdot D_T \cdot \tau,$$

где h_T – глубина диффузии; D_T – коэффициент диффузии; t – время диффузии на глубину h_T сек.

$$\tau = \frac{h_T^2}{2 \cdot D_T} = \frac{100 \cdot 10^{-8} \cdot 100 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ сек.}$$

Вторая стадия контактно-реактивного плавления также протекает за достаточно малый промежуток времени. Экспериментально установлено (Л.К. Савицкая, П.А. Савинцев), что в системе Bi – Sn при их раздельном нагреве до температуры, на 2–3 °С превышающей эвтектическую, и приведении их в контакт жидкая фаза появляется через 0,5 сек.

Рост толщины прослойки жидкой фазы на третьей стадии процесса контактно-реактивного плавления в установившемся режиме в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, будет контролироваться (или определяться) диффузией в жидкой фазе.

Если принять, что на границе контакта фаз постоянно поддерживаются равновесные для данной температуры составы жидкой и твердой фазы, то концентрационные условия на границах раздела фаз и изменение состава по толщине жидкой прослойки $h_{ж}$ будут иметь вид, приведенный на рис. 4.6.

В этом случае:

$$h_{ж}^2 = 2 \cdot D_{ж} \cdot \tau \cdot \frac{(c_0^{ж-\beta} - c_0^{ж-\alpha}) \cdot (\Delta c_1 + \Delta c_2)}{\Delta c_1 \cdot \Delta c_2},$$

где $D_{ж}$ – коэффициент диффузии в жидкой фазе; $c_0^{ж-\beta}$, $c_0^{ж-\alpha}$ – равновесные концентрации жидкой фазы на межфазных границах; Δc_1 , Δc_2 – разность пограничных концентраций на границе жидкой и твердой фаз; τ – время взаимодействия.

При контактно-реактивной пайке чаще всего один из участвующих в контактно-реактивном плавлении металлов помещают в паяльный зазор в виде тонкой фольги или нанесенного покрытия малой толщины (рис. 4.7).

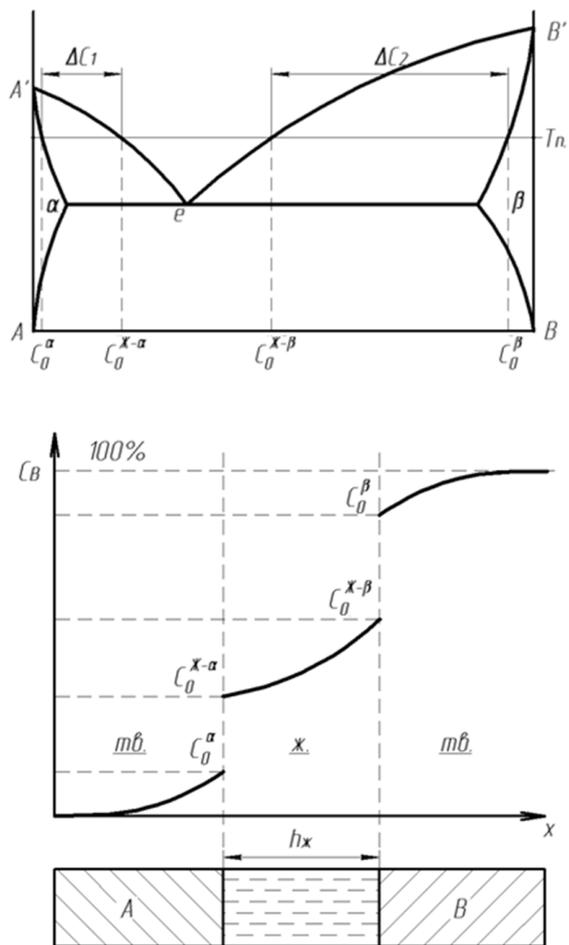


Рис. 4.6. Изменение состава по толщине жидкой прослойки



Рис. 4.7. Схемы расположения перед контактно-реактивной пайкой поверхностей паяемых материалов A и B , способных к контактно-реактивному плавнению между собой

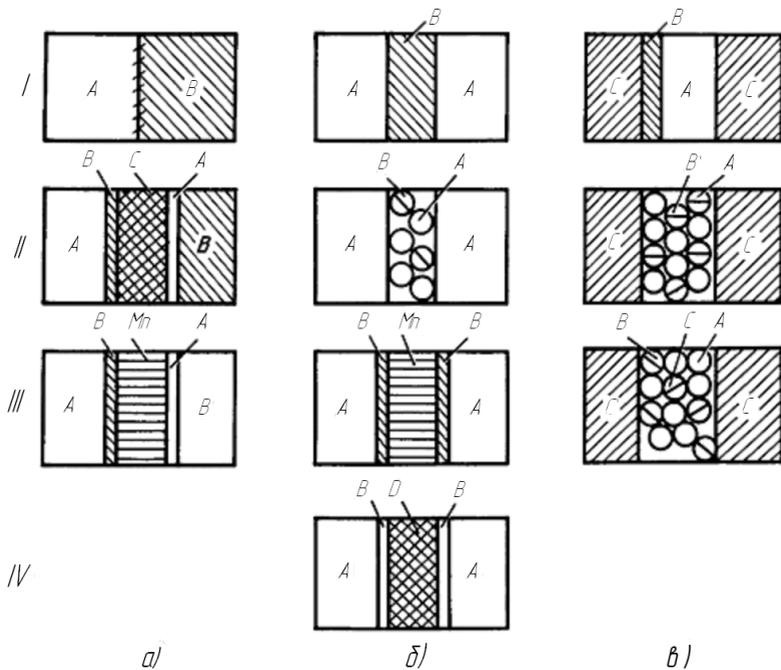


Рис. 4.8. Схемы расположения перед контактно-реактивной пайкой поверхностей паяемых материалов *A* и *B*, способных к контактно-реактивному плавлению между собой: *a* – при соединении разнородных материалов *A* и *B* (I – при их непосредственном контакте; II – при контакте через прослойку *C*, не вступающую в контактно-реактивное плавление с *A* и *B*; III – при контакте через слой припоя *Mn* и покрытие *B*); *б* – при соединении однородных материалов *A* (I – через прослойку материала *B*; II – через смесь порошков (волокон) материалов *A* и *B*; III – через прослойку припоя *Mn* и покрытие *B*); IV – через прослойку (прокладку) из материала *D*, не вступающего в контактно-реактивное плавление с материалами *A* и *B*, и покрытия *B*); *в* – при соединении однородных материалов *C*, не вступающих в контактно-реактивное плавление с материалами *A* и *B* (I – через прослойку материалов *A* и *B*; II – через смесь порошков (волокон) материалов *A* и *B*; III – через смесь порошков (волокон) материалов *A*, *B*, *C*)

Наиболее широко на практике технологическая схема применяется при пайке титановых сплавов, когда в качестве металла, образующего с титаном жидкую фазу припоя, используют медь или никель. Такая же схема применяется при пайке меди со сталью через покрытие из марганца.

Если принять толщину покрытия или фольги равной 10 мкм, то время полного расплавления при температурах 900–1000 °С (для системы Ti – Cu) будет изменяться от 0,01 до 0,2 сек. Для системы Cu – Mn в интервале температур 880...900 °С это время составляет от 0,18 до 0,09 сек.

Различные схемы расположения материалов перед контактно-реактивной пайкой приведены на рис. 4.8.

4.4. Активирование поверхности при контактно-реактивной пайке

Процесс контактно-реактивной пайки возможен без применения флюсов в окислительной среде благодаря интенсивному процессу контактно-реактивного плавления металлов через несплошности в достаточно тонкой оксидной пленке, возникающие при нагреве. Причинами появления таких несплошностей могут быть: значительная разница в температурных коэффициентах линейного расширения оксидной пленки и паяемого металла; нарушение сплошности пленки около включений инородных фаз сплава; повышение давления газовой фазы некоторых компонентов паяемого материала (следствие – интенсивное их испарение) под оксидной пленкой; локальный механический разрыв оксидной пленки.

При контактно-реактивном активировании значительную роль играют процессы подплавления оксидной пленки, вызывающие ее отрыв от основного металла и диспергацию. При образовании жидких эвтектик, богатых паяемым металлом, подплавление оксидной пленки возможно без существенного перегрева жидкой фазы над эвтектической температурой. При образовании эвтектик, бедных паяемым материалом, активирование становится возможным главным образом в результате контактного твердожидкого плавления паяемого материала в образующейся жидкой эвтектике и протекает значительно медленнее.

На контактно-реактивное плавление оказывают влияние многие факторы:

- 1) природа взаимодействующих металлов;
- 2) структура металла, которая определяет выход границ зерен в зону контакта. Энергия активации атомов на границе зерен намного

меньше, чем в их объеме, поэтому процесс контактно-реактивного плавления более интенсивно протекает по границам, где наблюдаются впадины жидкой фазы;

- 3) коэффициент диффузии взаимодействующих металлов. Так, в системе Mg – Ag скорость контактного плавления значительно выше, чем в системах Mg – Ni, Mg – Cu;
- 4) температура процесса. Скорость контактно-реактивного плавления определяется температурной зависимостью коэффициентов диффузии в твердой и жидкой фазах и пределами растворимости взаимодействующих металлов в твердом состоянии;
- 5) напряженность состояния кристаллических решеток на поверхности взаимодействующих металлов;
- 6) скорость диффузии металлов через жидкую прослойку.

4.5. Образование химических соединений в паяных швах при взаимодействии припоя и паяемого металла

4.5.1. Интерметаллические соединения

Интерметаллиды в узком смысле – это кристаллы, представляющие соединения металлов друг с другом, а в широком смысле – это двух- или многокомпонентные кристаллы, электронное строение которых имеет характерные признаки металла или полупроводника. В этом случае в состав интерметаллида уже могут входить и неметаллы, образуя, например, карбиды, нитриды или гидриды металлов (фазы внедрения) или ряд других соединений.

Кристаллическая структура интерметаллида отличается от структуры входящих в него отдельных компонентов.

Можно сказать, что интерметаллиды являются порождением XX века. В их открытие и исследование внесли существенный вклад и российские ученые. В 1912–1914 гг. Н.С. Курнаков, применяя физико-химический анализ к изучению металлических систем, установил существование двух типов интерметаллидов, которым дал название «дальтони́ды» и «бертоллиды». Дальтони́ды характеризуются наличием на диаграмме «состав – свойства» наличием сингулярной точки, отвечающей постоянному и, как правило, простому

соотношению между числами атомов, образующих интерметаллид. Отсутствие такой точки и переменный состав твердой интерметаллической фазы являются признаками бертоллидов.

Исследования последних десятилетий позволили установить целый ряд разнообразных уникальных свойств интерметаллидов, которые уже сегодня находят широкое практическое использование.

Среди интерметаллидов есть сверхпроводники (V_3Si , Nb_3Ge), полупроводники, ферромагнетики, кристаллы с высокими термоэмиссионными свойствами (LaB_6). Многие интерметаллиды обладают высокой твердостью (WC , TiC), жаропрочностью (TiB_2 , Ti_3Al), некоторые обладают эффектом памяти формы ($TiNi$). На основе некоторых интерметаллидов (Ni_3Al , $TiAl$) создаются новые конструкционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками.

4.5.2. Диаграммы состояний с химическими соединениями

Часто в металлических сплавах встречаются химические соединения, которые образуются как при полной, так и при ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Принято считать, что химические соединения образуют элементы, сильно различающиеся по строению атомов и по физико-химическим свойствам. Между металлами, расположенными в одной подгруппе периодической системы, химические соединения обычно не образуются. Кристаллические решетки химических соединений обычно относятся к другим типам по сравнению с кристаллическими решетками исходных компонентов, имеют сложную кристаллическую структуру и большое число атомов на одну элементарную ячейку.

В реальных диаграммах часто присутствуют сразу несколько химических соединений. По своим формулам химические соединения часто не отвечают нормальным валентностям элементов.

Основные группы химических соединений.

1. Химические соединения с нормальной валентностью. Образуются между металлами с ярко выраженными металлическими свойствами и элементами, обладающими свойствами как металлов, так и металлидов (Mg_2Si , Mg_2Pb , Mg_3Sb_3).

2. Так называемые электронные соединения. Они характеризуются определенным отношением числа валентных электронов к числу атомов образующих их металлов: $3/2$, $21/13$, $7/4$ (CuZn, AgZn).

3. Фазы Лавеса типа AB_2 со структурами типа $MgZn_2$ (гексагональная), $MgCu_2$, $BeCu_2$ (гранцентрированная). Эти соединения образуются при определенном отношении атомных радиусов металлов:

$$\frac{R_A}{R_B} = 1,09...1,34.$$

4. Соединения со структурой никельорексида NiA_3 (гексагональная решетка). Образуются между переходными металлами и элементами, обладающими свойствами металлов и металловидов (FeSb, NiSb).

5. Фазы внедрения, образующиеся между переходными металлами и углеродом, азотом и водородом. При $\frac{R_{металлоида}}{R_{металла}} < 0,59$ они имеют простые кристаллические решетки (ГЦК, ОЦК, ГК). Если отношение $\frac{R_{металлоида}}{R_{металла}} > 0,59$, образуются фазы со сложной кристаллической решеткой (TiC , Fe_4N , ZrH_2).

6. Так называемые σ -фазы (сигма-фазы). Эти параллельные соединения встречаются в сплавах переходных металлов и имеют тетрагональную решетку (FeV, FeCr).

7. Упорядоченные твердые растворы на основе кристаллической решетки одного из компонентов (сверхструктуры). Эти фазы занимают промежуточное положение между обычными твердыми растворами и химическими соединениями (CuAu).

8. Остальные химические соединения, которые трудно отнести к какой-либо одной из этих групп (Fe_3C , Fe_3Al и другие).

В реальных диаграммах состояния химические соединения образуются как при кристаллизации из жидкого состояния, так и при охлаждении в твердом состоянии. Химические соединения, которые кристаллизуются из жидкости, называют устойчивыми соединениями, или соединениями с открытым максимумом – конгруэнтные (лат. – совпадающий, соответствующий) соединения с конгруэнтным плавлением (рис. 4.9).

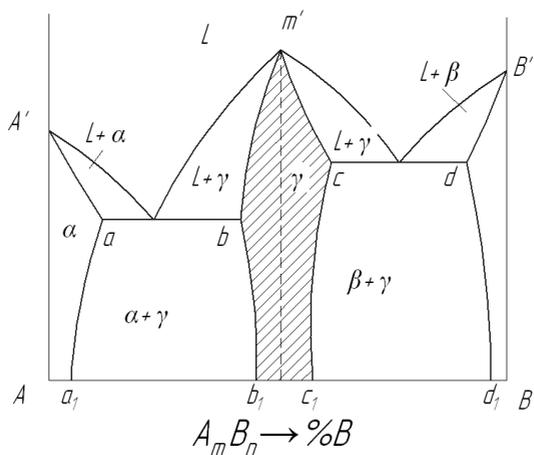


Рис. 4.9. Диаграммы с устойчивыми химическими соединениями

Химические соединения, которые образуются по реакции синтетического ($\alpha A + \alpha_B \rightarrow A_m B_n$) или перитектического типов ($\alpha_p + B \rightarrow A_m B_n$), называют неустойчивыми химическими соединениями, или соединениями со скрытым максимумом (соединения с инконгруэнтным плавлением) (рис. 4.10).

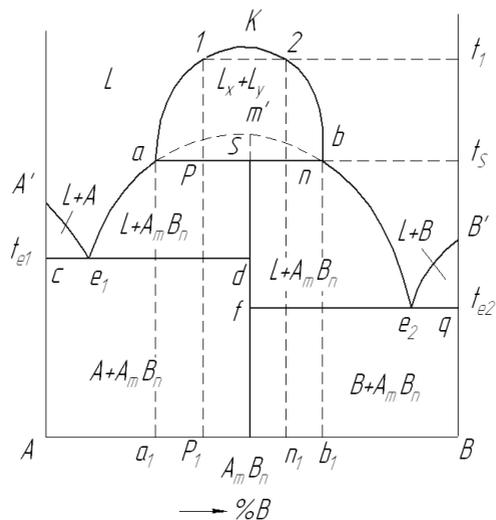


Рис. 4.10. Диаграмма с неустойчивым химическим соединением, образующимся при взаимодействии двух жидких фаз

4.5.3. Дальтониды и бертоллиды

В реальных диаграммах состояния с областью твердых растворов на основе химического соединения часто достаточно трудно установить состав такого соединения. Определить тип соединения и его состав помогает исследование диаграммы «состав – свойство» (твердость, ρ , модуль упругости) (рис. 4.11).

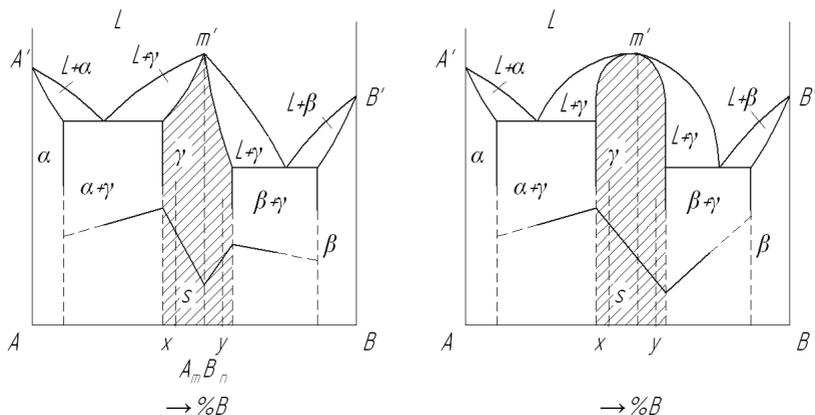


Рис. 4.11. Диаграммы состояния дальтонилов и бертоллидов

Дальтонид – является твердым раствором на основе определенного (то есть недиссоциированного в твердом состоянии) химического соединения. Состав этого соединения находится в пределах области однородности дальтонидной фазы. На диаграммах «состав – свойство» этому соединению отвечают сингулярные точки.

Бертоллид – можно представить себе как твердый раствор на основе реально несуществующего (то есть диссоциированного) химического соединения. Состав этого соединения изображается точкой, лежащей за пределами области однородности бертоллидной фазы. Различные свойства бертоллида изменяются по плавным кривым.

Положение сингулярных точек у дальтонилов остается неизменным при изменении температуры или давления.

Для некоторых бертоллидов на кривых «состав – свойство» также имеются максимумы или минимумы, но они нечетко выражены и изменяют свое положение в зависимости от факторов равновесия – температуры и давления.

Разные свойства бертоллидов и дальтонилов объясняются различием в их атомном строении. Установлено, что в фазах дальтонидного типа при определенном соотношении атомов компонентов наблюдается наибольшая степень дальнего порядка в их расположении. В бертоллидах нет состава с максимальной степенью упорядочения.

4.5.4. Образование и рост прослоек химических соединений в паяных соединениях

Во многих случаях при пайке результатом физико-химического взаимодействия жидкого припоя и паяемых материалов могут быть химические соединения (интерметаллиды). Их количество, форма и расположение в структуре паяного соединения оказывают существенное влияние на свойства паяных соединений.

Отдельные выделения интерметаллидных фаз в матрице припоя, не соединенные между собой, не оказывают существенного влияния на свойства паяных соединений, а в некоторых случаях повышают их прочность.

Наиболее неблагоприятны сплошные прослойки химических соединений на границе припоя и паяемого металла. Высокая твердость химических соединений, своя кристаллическая решетка, различие физических свойств (линейный коэффициент термического расширения) приводят к тому, что эти прослойки являются слабыми местами в паяных соединениях и определяют их прочность. Известно много случаев, когда прочность литых припоев значительно превосходит прочность паяных ими соединений. Так, при пайке меди свинцовым припоем ПсрЗКд (прочность литого припоя составляет $11,5 \text{ кг/мм}^2$) прочность паяного соединения на разрыв лежит в пределах $2,7\text{--}3,5 \text{ кг/мм}^2$; при пайке титанового сплава ОТ-4 серебряным припоем Пср-72 (прочность литого припоя составляет $28\text{--}31 \text{ кг/мм}^2$) прочность паяного соединения на разрыв составляет $12\text{--}18 \text{ кг/мм}^2$.

Для предотвращения образования или торможения роста прослоек химических соединений необходим физико-химический анализ факторов, определяющих эти процессы. Для прогноза образования химических соединений необходим анализ диаграмм состояния взаимодействующих металлов, находящихся в жидкой и твердой фазах. Образование интерметаллидной прослойки возможно лишь

тогда, когда контактирующие металлы способны к образованию хотя бы одного химического соединения.

Образование интерметаллидных прослоек на границе твердого и жидкого металла возможно по трем механизмам:

- 1) в результате химического взаимодействия между ними на межфазной границе – при условии, что скорость образования интерметаллида больше скорости его растворения в жидком припое;
- 2) в результате диффузии компонентов припоя в паяемый материал и перестройки кристаллической решетки твердого раствора после достижения предела растворимости в кристаллическую решетку интерметаллида;
- 3) в результате обогащения жидкого припоя атомами паяемого металла вблизи межфазной границы и образования слоя химического соединения при кристаллизации в процессе охлаждения в объеме, прилегающем к паяемому металлу. Такое обогащение может быть результатом контактного или контактно-реактивного плавления паяемого металла и диффузии его в жидкую фазу.

Начальная стадия образования прослоек химических соединений на границе жидкой и твердой фазы изучена недостаточно. По всей вероятности, в местах дефектов кристаллического строения, выходящих на поверхность, происходит зарождение отдельных центров химических соединений, которые растут вдоль межфазной границы до образования сплошной прослойки. Время от начала контакта жидкого припоя до образования сплошной прослойки, которое можно назвать временем подготовительного периода, определяется кинетикой диффузионных процессов и может быть выражено:

$$\tau_0 = K \cdot e^{Q_n/RT}, \quad (4.5)$$

где K – постоянная, зависящая от физико-химических свойств взаимодействующих материалов; Q_n – энергия активации подготовительного периода; T – температура, K .

Имеющиеся экспериментальные данные показывают, что порядок времени подготовительного периода может быть от единиц до десятков секунд. Энергия активации подготовительного периода может быть определена экспериментально из двух значений τ_0 :

$$\frac{\tau_0'}{\tau_0''} = \frac{e^{Q_n/RT_1}}{e^{Q_n/RT_2}}, \quad (4.6)$$

откуда

$$Q_n = \ln\left(\frac{\tau_0''}{\tau_0'}\right) \cdot \frac{R}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (4.7)$$

После образования сплошной прослойки интерметаллида скорость его роста в направлении, перпендикулярном межфазной границе, будет определяться диффузией компонентов, входящих в состав химического соединения, через эту прослойку. Направление роста прослойки зависит от соотношения парциальных коэффициентов диффузии компонентов жидкой и твердой фазы. Установлено, что коэффициенты диффузии атомов через прослойки химических соединений существенно выше, чем через чистые металлы и их твердые растворы. Учитывая более высокую подвижность атомов жидкого металла, можно предположить, что скорость их диффузии через прослойку выше, чем скорость диффузии атомов паяемого металла. Вероятно, по этой причине рост толщины прослойки происходит в большинстве случаев в сторону твердого металла. Этим объясняется и тот факт, что после образования сплошной прослойки на межфазной границе резко тормозится процесс растворения паяемого металла в жидком припое.

Во многих металлических системах-сплавах образуются не одно, а несколько химических соединений. Установлено, что в контакте твердого и жидкого металлов в таких системах образуется и растет прослойка химического соединения, богатого легкоплавким металлом.

Так как процесс роста интерметаллидных прослоек – активируемый процесс, энергию активации можно определить по экспериментальным значениям толщины прослойки интерметаллида, образовавшегося при различных температурах.

Кинетика роста толщины интерметаллидной прослойки в контакте жидкого и твердого металла подчиняется параболической зависимости:

$$\delta^2 = c \cdot (\tau - \tau_0),$$

где δ – толщина прослойки; c – постоянная, зависящая от температуры: $c = D \cdot e^{-Q_p/RT}$; τ_0 – время подготовительного периода; τ – время изотермической выдержки при температуре пайки; Q_p – энергия активации роста интерметаллида; T – температура пайки, К.

Тогда, определив значения δ_1 и δ_2 при соответствующих температурах T_1 и T_2 или времени выдержки τ_1 и τ_2 , можно определить энергию активации роста прослойки интерметаллида:

$$\delta_1^2 = c_1 \cdot (\tau_1 - \tau_0') = D \cdot e^{-Q_p/RT_1} \cdot (\tau_1 - \tau_0'),$$

$$\delta_2^2 = c_2 \cdot (\tau_2 - \tau_0'') = D \cdot e^{-Q_p/RT_2} \cdot (\tau_2 - \tau_0'').$$

Произведя преобразование, получим:

$$Q_p = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \cdot \ln \left[\frac{\delta_2^2}{\delta_1^2} \cdot \frac{\tau_1 - \tau_0'}{\tau_2 - \tau_0''} \right].$$

Знание величин энергий активации подготовительного периода роста прослойки химического соединения и факторов, определяющих их значения, позволяет управлять процессом возникновения и роста прослоек интерметаллидов.

При больших значениях энергий активации и возможно более низкой температуре пайки время подготовительного периода может иметь один порядок со временем изотермической выдержки при температуре пайки. Сплошная прослойка в этом случае может не сформироваться или иметь незначительную величину, что сведет к минимуму ее влияние на механические свойства соединений.

Одним из путей уменьшения интерметаллидной прослойки может быть и сокращение времени контакта жидкого припоя и паяемого металла. Это достигается нанесением на паяемую поверхность твердого металла покрытия из элемента, составляющего основу припоя и имеющего температуру плавления выше, чем температура пайки. Так, при пайке никеля или сплавов на его основе алюминиевыми припоями на паяемую поверхность наносят покрытие из чистого алюминия, на растворение которого затрачивается время, увеличивающее время подготовительного периода образования химической прослойки.

Контрольные вопросы

1. Процессы растворения паяемых материалов в жидких припоях. Возможности управления.
2. Контактное-реактивное плавление. Варианты контактно-реактивной пайки.
3. Интерметаллидные соединения в паяных швах и их влияние на свойства паяных соединений.
4. Межзеренное растворение паяемого материала в жидких припоях.

Раздел 5. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИДКОГО ПРИПОЯ ПРИ ПАЙКЕ

Поскольку образование паяных соединений происходит с участием жидкого металла, их свойства, при прочих равных условиях, зависят от формирующейся при его кристаллизации структуры. Кристаллизация паяных швов протекает в соответствии с теорией кристаллизации, но в специфических условиях, которые определяют ряд ее характерных особенностей.

5.1. Основные положения теории кристаллизации

Так как при переходе металлов из жидкого состояния в твердое образуется кристаллическая решетка, такой процесс назвали кристаллизацией (для аморфных веществ – затвердевание). По современным представлениям свойства жидких и твердых металлов вблизи температуры плавления ($T_{пл}$) близки и связаны между собой. Плотность жидких металлов всего на 5–7 % меньше плотности закристаллизовавшихся, а структура характеризуется наличием так называемого ближнего порядка (межатомные расстояния и координационное число) и определенным образом связана со структурой, образующейся при кристаллизации. Физические свойства и даже механическая прочность жидких металлов близки к соответствующим характеристикам твердых металлов вблизи $T_{пл}$, и переход из жидкого состояния в твердое не сопровождается резким изменением природы и свойств металлов, как, например, переход в газообразное состояние.

Кристаллизация, как и любой фазовый переход, в том числе из одного агрегатного состояния в другое, возможна, если она сопровождается уменьшением свободной энергии системы, то есть энергетически выгодна. Для системы, состоящей из большого числа находящихся в тепловом движении атомов, свободная энергия, определяющая ее энергетическое состояние, равна:

$$F = U - TS,$$

где U – внутренняя энергия системы; T – абсолютная температура; S – энтропия.

Чем больше F , тем устойчивость системы меньше, и есть возможность перехода ее в другое состояние с меньшим значением F . С изменением температуры и давления свободная энергия системы для жидкого и твердого состояния изменяется по-разному, как схематично показано на рис. 5.1.

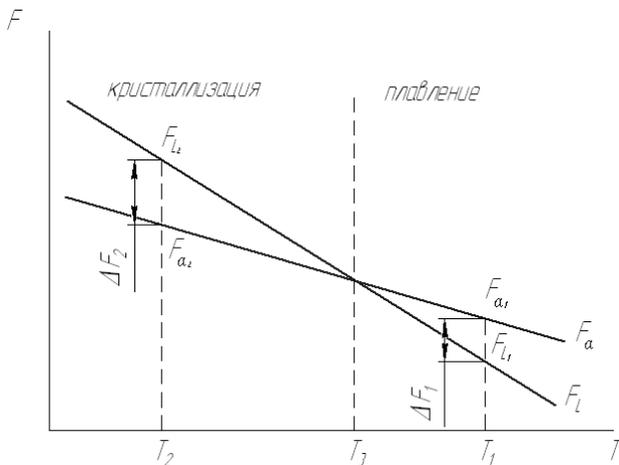


Рис. 5.1. Зависимость свободных энергий жидкого $F_L(F_{ж})$ и твердого $F_a(F_{тв})$ вещества от температуры

Поэтому при изменении внешних условий возможны фазовые превращения. Выше определенной температуры T_S меньшая свободная энергия у жидкого состояния, выше температуры T_S — у твердого. При температуре, равной T_S , жидкое и твердое состояние металла находятся в равновесии. Эта равновесная температура T_S называется теоретической температурой кристаллизации. Но при T_S кристаллизация происходить не может, так как $F_{ж} = F_{тв}$. Энергетически выгодной кристаллизация становится, только когда $F_{ж} > F_{тв}$, то есть когда $T < T_S$. Температура, при которой практически начинается кристаллизация, называется фактической температурой кристаллизации, а требуемое для этого снижение температуры по отношению к T_S называется переохлаждением. Процесс кристаллизации в координатах «температура — время» можно изобразить графически (рис. 5.2). Пока металл находится в жидком состоянии, его температура со временем изменяется равномерно

но по линейному закону, при $T = T_s$ появляется горизонтальная площадка, обусловленная тем, что отвод тепла компенсируется выделяющейся при кристаллизации скрытой теплотой кристаллизации. После завершения кристаллизации температура вновь начинает снижаться равномерно. Наклон прямых охлаждения определяется условиями теплоотвода.

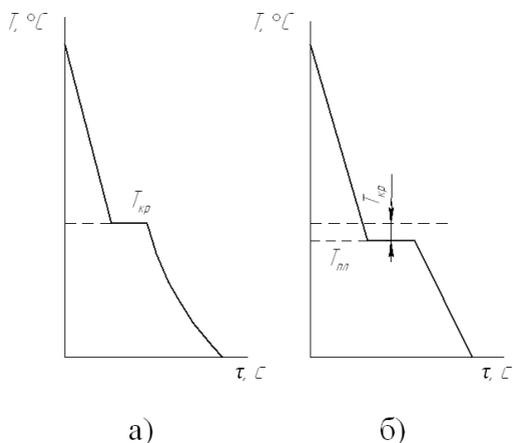


Рис. 5.2. Кривые охлаждения кристаллических веществ:
а – медленное; *б* – быстрое, с переохлаждением

Самопроизвольное развитие процесса кристаллизации при достижении необходимой температуры затрудняется тем, что с образованием и ростом зародыша твердой фазы появляется поверхность раздела между фазами, а так как поверхностные атомы обладают более высокой энергией, чем находящиеся внутри объема, то это приводит к увеличению свободной энергии системы F . Если это увеличение компенсируется за счет перехода соответствующего объема менее устойчивой фазы (жидкой) в более устойчивую (твердую), то превращение развивается самопроизвольно. Однако на начальной стадии, когда частицы твердой фазы имеют очень маленькие размеры, отношение числа поверхностных атомов к числу внутренних достаточно велико, и такая компенсация не обеспечивается. Поэтому на начальной стадии превращения нужна какая-то компенсация увеличения свободной энергии. При наличии такой компенсации

размер зародыша увеличивается до значения, при котором процесс дальнейшего роста будет сопровождаться снижением свободной энергии, так как с увеличением размера зародыша свободная энергия поверхностного слоя растет пропорционально квадрату радиуса $F_S \approx f(r_2)$, а уменьшение внутренней свободной энергии – пропорционально кубу радиуса $F_V \approx f(r_3)$:

$$\Delta F = k_1 \cdot 4\pi r^2 - k_2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3, \quad (5.1)$$

где k_1 – удельная поверхностная энергия; $k_2 = F_{\text{ж}} - F_{\text{тв}}$.

$$\frac{dF}{dr} = 8k_1\pi r - 4k_2\pi r^2, \quad (5.2)$$

$$\frac{dF}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r_{\text{кр}} = \frac{2k_1}{k_2}.$$

При $r > r_{\text{кр}}$ $\Delta F < 0$ и рост зародыша продолжается самопроизвольно. Величина $r_{\text{кр}}$, при которой $\frac{dF}{dr} = 0$, называется критической, частица такого размера становится термодинамически устойчивой и будет расти, так как это приводит к снижению ее свободной энергии F .

Таким образом, на начальном этапе кристаллизации требуется наличие каких-то «облегчающих» образование и рост зародышей до $r_{\text{кр}}$ условий. Такими условиями, помимо переохлаждения, могут быть энергетические флуктуации, флуктуации плотности, а также наличие готовых поверхностей раздела, на которых могут нарастать слои атомов кристаллизующегося металла (это могут быть включения нерастворимых примесей и наружные поверхности раздела жидкого металла и окружающей среды). В реальных условиях при кристаллизации однородных жидких расплавов вероятность образования устойчивых зародышей в результате флуктуаций очень мала – для металлов высокой степени чистоты для образования зародышей внутри объема в результате таких флуктуаций требуется переохлаждение расплава на сотни градусов. На практике величина требуемого для кристаллизации переохлаждения составляет несколько градусов, что свидетельствует о том, что основным механизмом зарождения и роста кристаллов из жидкого расплава является кристаллизация на готовых зародышах.

Формирующаяся при кристаллизации структура определяется соотношением скоростей образования числа устойчивых зародышей и их роста, условий теплоотвода, а также целым рядом других факторов.

Для сплавов, в отличие от чистых металлов, кристаллизующаяся фаза по химическому составу отличается от исходного расплава. Если растворенный компонент B снижает температуру плавления сплава, как это показано на рис. 4.3, то при охлаждении сплава состава, соответствующего точке O , при температуре ликвидуса T_0 будет кристаллизоваться твердая фаза равновесного для этой температуры состава C_0^m , то есть из расплава концентрации C_0 будет кристаллизоваться фаза состава C_0^m . При этом некоторое количество компонента B , пропорциональное концентрационному интервалу $C_0 - C_0^m$, будет вытесняться в расплав. Этот процесс перераспределения атомов на фронте кристаллизации для установления равновесных составов твердой и жидкой фаз называется *разделительной диффузией*. В результате по мере охлаждения в интервале кристаллизации у поверхности растущего кристалла будет образовываться слой расплава, обогащенный компонентом B при одновременно протекающем процессе *выравнивающей диффузии*. По мере роста кристалла содержание легкоплавкого компонента B в его наружных слоях и прилегающем слое расплава будет увеличиваться до тех пор, пока при постоянной скорости роста кристалла не установится динамическое равновесие, при котором количество скапливающейся перед фронтом кристаллизации легкоплавкого компонента B будет равно количеству, отводимому вглубь объема расплава в результате выравнивающей диффузии. Если охлаждение протекает достаточно медленно, так, что в расплаве за счет выравнивающей диффузии будет обеспечиваться равновесное для каждой температуры значение $C_0^{жм}$, то в процессе кристаллизации состав кристаллизующейся фазы будет плавно меняться в соответствии с линией солидуса, и при температуре солидуса T_c остаток жидкого расплава закристаллизуется в твердый раствор состава C_0 , соответствующий исходному составу сплава (рис. 5.3).

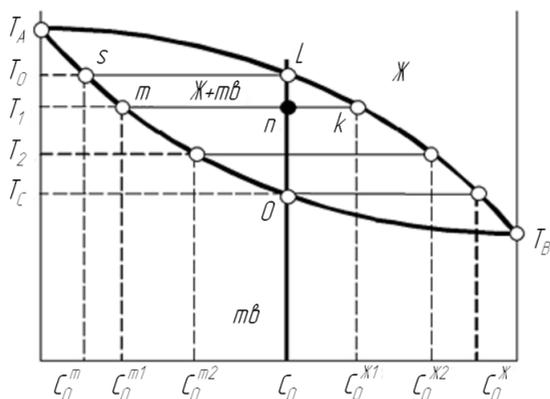


Рис. 5.3. Схема равновесной кристаллизации сплава с неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии

Кристаллизация при бесконечно малых скоростях охлаждения, когда за счет выравнивающей диффузии в твердой и жидкой фазах и диффузионного взаимодействия между ними к моменту завершения кристаллизации вся закристаллизовавшаяся фаза будет иметь одинаковую концентрацию, соответствующую исходной C_0 , называется равновесной. Она возможна, если между твердой и жидкой фазами устанавливается динамическое равновесие, при котором в процессе кристаллизации происходит диффузионное выравнивание концентраций по всему объему твердой и жидкой фаз.

В действительности, в том числе и при пайке, процесс кристаллизации далек от этой идеальной схемы, что связано с большими скоростями охлаждения, направленным теплоотводом и другими факторами. При этом из-за того, что скорость диффузии в жидкой фазе на 2–3 порядка выше, чем в твердой, выравнивающая диффузия в последней практически не имеет места, а в жидкой, в зависимости от условий охлаждения, полностью или частично происходит. Если в жидкой фазе успевает происходить диффузия, поддерживающая в процессе охлаждения равновесный для каждой температуры между T_n и T_c состав, то перед фронтом кристаллизации образуется слой расплава, в котором концентрация растворенного компонента B экспоненциально уменьшается от C_0^{*x} у фронта кристаллизации до C_0 , при этом кристаллизующаяся фаза имеет сос-

тав C_0^m . Толщина такого обогащенного растворенным компонентом B слоя зависит от скорости кристаллизации и скорости диффузии в жидкой фазе и составляет от 1 до 100 мкм. Так как скорость кристаллизации определяется интенсивностью отвода скрытой теплоты кристаллизации, для непрерывного роста кристаллизующейся фазы необходимо обеспечить такую интенсивность отвода, при которой перед фронтом кристаллизации образуется зона термического переохлаждения. С другой стороны, в слое с повышенным содержанием растворенного компонента B температура ликвидуса T_Δ также изменяется по экспоненте.

Если изменение температуры расплава перед фронтом кристаллизации и распределение равновесной T_Δ в обогащенном слое таково, как показано на рис. 5.4, то перед фронтом кристаллизации образуется так называемая зона концентрационного переохлаждения (заштрихована). Наличие такой зоны и ее размер зависят от толщины обогащенного растворенным компонентом B слоя и градиента температуры в жидкой фазе. Если градиент температуры существенно больше T_Δ , то такая зона отсутствует.

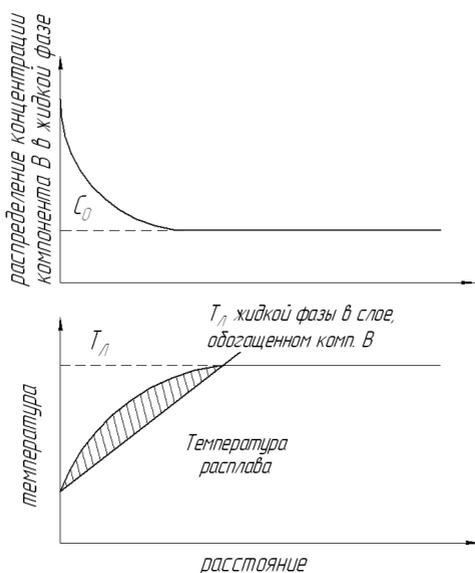


Рис. 5.4. Схема возникновения концентрационного переохлаждения при кристаллизации сплава

Наличие зоны концентрационного переохлаждения, ее размеры определяют форму кристаллизации расплава:

- при малом термическом переохлаждении происходит направленная кристаллизация с устойчивым плоским фронтом;
- при наличии зоны концентрационного переохлаждения на гладком фронте образуются выступы, попадающие в область большего переохлаждения, чем перед гладким фронтом, которые начинают быстро расти через обогащенный растворенным компонентом B слой; при этом возникают дополнительные диффузионные потоки, параллельные плоскому фронту кристаллизации, что ускоряет отвод компонента B от выступов и делает их рост более устойчивым. В этом случае образуется так называемая ячеистая структура, состоящая из «стержней», примерно параллельных направлению кристаллизации, которая в поперечном сечении характеризуется системой почти правильных гексагональных ячеек, границы которых обогащены компонентом B ;
- при достаточно большой зоне термического переохлаждения на ячеистых кристаллах образуются ветви, и они превращаются в дендриты; скорость роста дендритов значительно превосходит скорость перемещения плоского фронта. Оси дендритов и их ветви растут в определенных кристаллографических направлениях, определяемых типом кристаллической решетки.

Неравновесная кристаллизация сплавов всегда приводит к образованию химической неоднородности — ликвации. Степень ликвации зависит от скорости кристаллизации, которая влияет на полноту прохождения диффузионных процессов в жидкой и твердой фазах. При увеличении скорости кристаллизации внутрикристаллическая ликвация вначале увеличивается, достигая максимального значения при средних скоростях охлаждения, а затем снижается из-за подавления разделительной диффузии.

Кристаллизация сплавов, структура которых состоит из нескольких фаз, имеет свои характерные особенности. Типичным примером является эвтектическая кристаллизация. Ее особенность состоит в том, что при постоянной температуре и постоянном составе жидкой фазы одновременно кристаллизуются две фазы постоянного, но различного состава.

5.2. Кристаллизация паяных швов

На кристаллизацию паяных швов влияют специфические условия, в которых она происходит:

- малый объем расплава в виде тонкого слоя, располагающийся между двумя твердыми металлами;
- активное взаимодействие расплавленного припоя с паяемым металлом;
- наличие готовой подложки кристаллизации, которой служит поверхность паяемого металла;
- направленный теплоотвод в процессе кристаллизации, как правило, по нормали к плоскости паяного шва;
- большие скорости охлаждения с температуры пайки ($T_{п}$) и, соответственно, большие скорости кристаллизации.

Эти условия накладывают отпечаток на процесс кристаллизации и формирующиеся при этом структуры паяных швов. Кристаллизацию при пайке следует рассматривать одновременно с процессами, происходящими на межфазной границе основной металл – расплав припоя, которые влияют на химический состав, однородность и количество жидкой фазы и, соответственно, на температуру ее кристаллизации, обуславливают наличие зародышей кристаллизации и т. д.

5.2.1. Общие закономерности кристаллизации паяных швов

Малая толщина прослойки жидкого припоя и большая поверхность его контакта с паяемым металлом приводит к тому, что в результате их взаимодействия припой интенсивно взаимодействует с компонентами основного металла, особенно при высокотемпературной пайке. Состав припоя может изменяться не только вследствие растворения паяемого металла, но и в результате избирательной диффузии компонентов припоя в последний, химического взаимодействия с ним, испарения компонентов с высоким давлением паров, окисления и перехода в шлак некоторых компонентов. Все это, как правило, приводит к повышению температуры плавления припоя, поэтому перегрев расплава припоя (по отношению к температуре ликвидуса $T_{л}$) практически всегда отсутствует.

Кристаллизация паяных швов может происходить как путем образования новых зерен, так и путем достройки отдельных зерен паемого металла.

Направленный теплоотвод и наличие твердой поверхности паемого металла, во многих случаях изоморфной с кристаллизующейся жидкой фазой, часто являются определяющими факторами процесса кристаллизации. В отдельных случаях кристаллизация происходит как направленное «заращивание» соединительного зазора. Наиболее характерным примером этого является изотермическая кристаллизация, которая будет рассмотрена отдельно.

Направленный теплоотвод и отсутствие перегрева создают условия для направленной кристаллизации, что при отсутствии концентрационного переохлаждения приводит к образованию устойчивого плоского фронта кристаллизации. Такая кристаллизация характерна для начальной стадии и, соответственно, определяет структуру зоны, прилегающей к границе шва. По мере развития перед фронтом кристаллизации зоны концентрационного переохлаждения возникают отдельные ячейки, которые в дальнейшем могут перерасти в дендриты. Существенную роль при этом играет величина зазора. При малых зазорах (0,03–0,08 мм) кристаллизация происходит путем перемещения плоского фронта в направлении к центру шва (рис. 5.5, 5.6). С увеличением зазора до десятых долей миллиметра (0,15–0,3 мм) появляется зона с ячеистой кристаллизацией, а при дальнейшем увеличении зазора до 0,5 мм получают развитие и дендритные формы роста. При этом вследствие направленного теплоотвода растут дендриты, благоприятно ориентированные к направлению теплоотвода, образуя так называемую текстуру роста (рис. 5.7). Иногда, когда перед фронтом кристаллизации образуются значительные зоны концентрационного переохлаждения, возможно самостоятельное зарождение и рост дендритов перед фронтом кристаллизации, в результате в центральной части шва образуются самостоятельные дендриты, не связанные паемым металлом (рис. 5.8). При очень малых зазорах (0,02–0,05 мм) в паяном шве формируется структура, представляющая собой один ряд плоских зерен, без обычной в центре шва границы стыка кристаллов, растущих с двух сторон от границ шва (рис. 5.9). Такую структуру нельзя

объяснить с точки зрения общих закономерностей кристаллизации. По-видимому, она образуется без участия процессов разделительной диффузии в результате одновременной кристаллизации во всем объеме припоя.

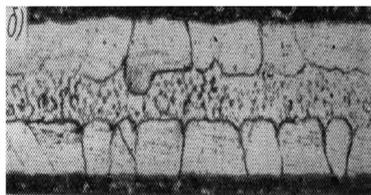


Рис. 5.5. Микроструктура паяного шва с плоским фронтом кристаллизации в твердом растворе и эвтектикой в центре шва (Ст3, припой ВЗМИ-49, зазор 0,1 мм)

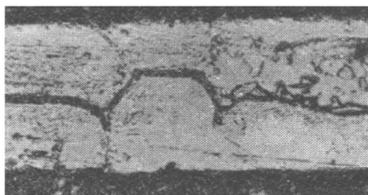


Рис. 5.6. Микроструктура паяного шва с плоским фронтом кристаллизации (Ст3, припой системы Fe – Mn – C, зазор 0,08 мм)



Рис. 5.7. Микроструктура паяного шва с дендритной текстурой (сплав ЭП718, припой ВПр7, зазор 0,15 мм)



Рис. 5.8. Микроструктура паяного шва с дендритами у границ и внутри паяного шва (железо, припой – медь, зазор 0,3 мм)

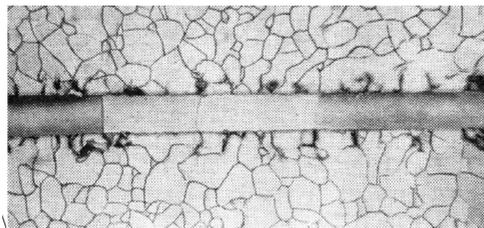


Рис. 5.9. Микроструктура паяного шва с одним рядом плоских зерен (железо, припой – медь, зазор 0,05 мм)

Скорость охлаждения влияет на характер кристаллизации аналогично величине зазора: в условиях медленного охлаждения преобладает ячеистая форма кристаллизации, при относительно больших скоростях охлаждения развивается дендритная форма, причем центры кристаллизации располагаются как на паяемой поверхности, так и внутри объема припоя.

Указанные закономерности не распространяются на галтельные участки паяных швов, в которых, как правило, отношение объема припоя к площади межфазной границы значительно больше, чем в капиллярной части, а также другие условия теплоотвода. Это приводит к тому, что химический состав неоднороден по объему, и, соответственно, имеется различие по температуре ликвидуса ($T_{л}$). Здесь наиболее часто наблюдается дендритная кристаллизация, центры которой располагаются как на поверхности паяемого металла, так и внутри объема (рис. 5.10).

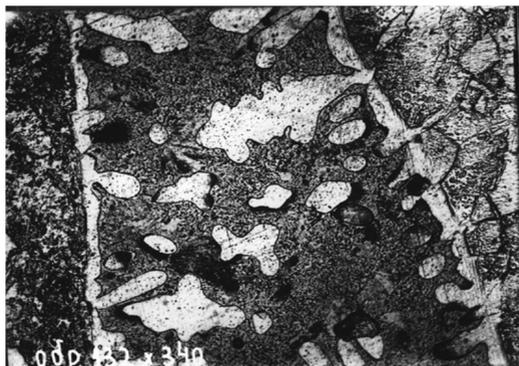


Рис. 5.10. Микроструктура паяного шва (медь М1, припой МФ-3, галтельный участок)

5.2.2. Ориентированная кристаллизация (эпитаксия)

Влияние твердой поверхности паяемого металла не ограничивается тем, что она облегчает образование зародышей в кристаллизующемся припое; она, кроме этого, оказывает ориентирующее влияние на растущие кристаллы, в результате чего между ориентацией и размерами кристаллических ячеек паяемого металла, выходящих на межфазную границу, и кристаллизующихся из припоя

наблюдается определенное соотношение. Такая ориентированная кристаллизация, называемая эпитаксией, имеет место не только в случае изоморфности или близости по составу и параметрам кристаллических решеток припоя и паяемого металла, но и в случае их значительного различия.

В зависимости от степени различия параметров решетки ориентированная кристаллизация может проходить по-разному. Если растущие из припоя кристаллы отличаются от паяемого металла типом и параметрами решетки, они сопрягаются с подложкой такой кристаллической плоскостью, расположение атомов в которой наиболее подобно расположению атомов в кристаллографической плоскости паяемого металла, на которой происходит кристаллизация. Вероятность такой кристаллизации тем больше, чем меньше различия в расположении атомов в сопрягающихся плоскостях паяемого металла и припоя. При этом силы притяжения атомов паяемого металла вынуждают атомы припоя занять присущие своей решетке положения, «навязывая» растущему кристаллу свою кристаллическую решетку. Это приводит к деформации первых плоскостей растущего кристалла, которая в процессе роста постепенно уменьшается, и при определенной толщине закристаллизовавшегося слоя кристалл приобретает свои собственные параметры.

В отдельных случаях ориентированная кристаллизация приводит к образованию непрерывной структурной связи между основным металлом и паяным швом, что металлографически проявляется в наличии общих зерен на границе шва, когда границы зерен основного металла продолжают в структуре паяного шва (рис. 5.11, 5.12). Кроме общих границ иногда видно и продолжение в структуре шва линий скольжения из зерен основного металла, вызванных деформацией. Такая структура образуется, например, при пайке никеля медью, меди – припоем ПСр72, стали X18H10T – припоем Г40НХ (рис. 5.13).

Ориентирующее влияние основного металла исключается, если припой взаимодействует с паяемым металлом с образованием на границе шва интерметаллидной прослойки, так как у нее иной характер межатомных связей и своя кристаллическая решетка.

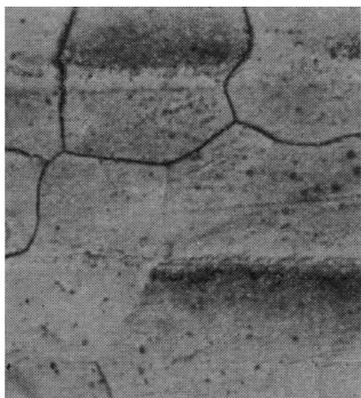


Рис. 5.11. Совместная кристаллизация в паяном шве (никель, припой – медь, зазор 0,1 мм)



Рис. 5.12. Продолжение плоскостей двойникования в дендритах твердого раствора при пайке меди припоём ПСр-72



Рис. 5.13. Продолжение линий скольжения из зерен основного металла в зерна паяного шва (сталь X18H10T, припой Г40НХ, зазор 0,06 мм)

5.2.3. Химическая неоднородность паяных швов

Химическая неоднородность или ликвация закристаллизовавшихся паяных швов обусловлена как неравновесным характером их кристаллизации, так и в некоторых случаях рядом технологических факторов.

Различают зональную ликвацию, проявляющуюся в химических неоднородностях в макроскопических зонах, и внутрикристаллическую или микроскопическую, характеризующуюся химической неоднородностью внутри кристаллов.

Неравновесный характер кристаллизации и направленный теплоотвод являются причиной образования зональной ликвации, при которой у границ паяного шва содержится наибольшее количество тугоплавких компонентов (это, как правило, растворенные компоненты паяемого металла), а по мере приближения к центру шва увеличивается содержание компонентов, введенных в состав припоя для снижения температуры его плавления (компонентов-депрессантов). Наиболее ярко такая ликвация бывает выражена в системах «паяемый металл – припой», обладающих взаимной растворимостью, а благоприятные для ее образования условия – малые и средние по величине зазоры и сравнительно малые и средние скорости охлаждения (рис. 5.5). Наличие в центре шва такой зоны, обогащенной компонентами-депрессантами, отрицательно влияет на прочность паяного соединения.

Другими причинами макронеоднородности может быть неравномерное распределение компонентов в объеме припоя в результате неравномерного нагрева, неравномерного взаимодействия припоя по поверхности контакта с паяемым металлом, одновременного расплавления припоя и т. п. Так, в случае укладки припоя около зазора его количество со стороны входной галтели больше, чем со стороны выходной, поэтому со стороны выходной галтели он содержит больше растворенных компонентов паяемого металла.

Типичным случаем внутрикристаллической ликвации является дендритная ликвация, при которой химический состав осей дендритов отличается от состава межосных участков (рис. 5.14). Как и в случае образования зональной ликвации, оси дендритов, кристаллизующиеся в первую очередь, обогащены более тугоплавкими компонентами, а межосные участки, кристаллизующиеся в последнюю очередь, в результате разделительной диффузии обогащены элементами-депрессантами. При прочих равных условиях степень внутрикристаллической ликвации зависит от скорости кристаллизации: с ее увеличением степень ликвации увеличивается из-за подавления процесса выравнивающей диффузии в твердой фазе и достигает максимума при средних скоростях кристаллизации. При больших скоростях степень ликвации снижается, что можно объяснить подавлением разделительной диффузии в жидкой фазе или измельчением кристаллической структуры.

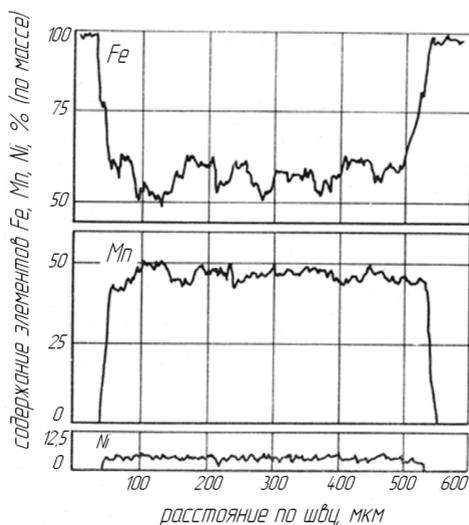


Рис. 5.14. Распределение Fe, Mn и Ni по ширине шва при пайке стали 12Х1МФ припоем типа твердого раствора Fe – Mn

5.2.4. Особенности кристаллизации припоев эвтектического состава

Кристаллизация эвтектических сплавов при пайке может происходить в следующих случаях:

- при пайке припоями, содержащими эвтектику;
- при пайке припоями, не являющимися эвтектическими, компоненты которых образуют сплавы эвтектического состава с паяемым материалом;
- при контактно-реактивной пайке с образованием припоев, содержащих эвтектику.

Характерной особенностью кристаллизации таких сплавов является кристаллизация при постоянной температуре и неизменном составе жидкой фазы, из которой одновременно образуются две твердые фазы постоянного, но различного состава. Эвтектическая кристаллизация имеет разнообразные структурные разновидности, общей чертой которых является обязательное наличие двух фаз.

В соответствии со структурными особенностями различают эвтектики нормальные, аномальные и вырожденные. Первые ха-

рактируются закономерным взаиморасположением фаз и могут быть пластинчатого, глобулярного и стержневого типа, причем обе фазы растут из одного центра и образуют эвтектические колонии (рис. 5.15). Фронт кристаллизации в течение всего времени образования колонии проходит по поверхности раздела растущей колонии и жидкой фазы. В аномальных эвтектиках взаимное расположение фаз не такое регулярное – чаще всего одна из них в форме игл или включений неправильной формы расположена в матрице из второй фазы. Обычно они характерны для эвтектик с существенным различием количества образующих их фаз (эвтектическая точка сдвинута в сторону одной из фаз). В таких эвтектиках нет колоний. Типичный пример – эвтектика Al – Si, широко применяемая для пайки ответственных конструкций из алюминиевых сплавов (рис. 5.16). При образовании вырожденной (или разделенной) эвтектики кристаллы обеих фаз растут одновременно, но независимо друг от друга до их столкновения, образуя двухфазный конгломерат кристаллов. Такая структура образуется при очень малой скорости кристаллизации.

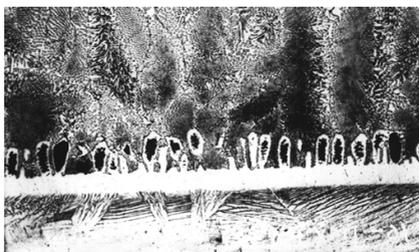


Рис. 5.15. Нормальная эвтектика Ti – FeTi, образующаяся в паяном шве при контактно-реактивной пайке титана железом



Рис. 5.16. Эвтектика Al – Si при пайке сплава АМц эвтектическим силумином

При пайке эвтектическими припоями часто состав жидкой фазы, за счет взаимодействия с паяемым металлом, отклоняется от эвтектического, и в структуре шва появляется избыточная фаза, которая кристаллизуется на границах, а эвтектика кристаллизуется в центральной части шва. При этом форма кристаллизующейся эвтектики зависит от ширины зазора и скорости кристаллизации (рис. 5.17, 5.18).

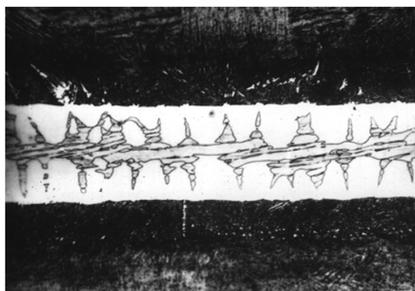


Рис. 5.17. Вырожденная эвтектика с выделением избыточной фазы Ti_2Cu по границам шва при контактно-реактивной пайке титана BT1-0 через медную прослойку толщиной 80 мкм

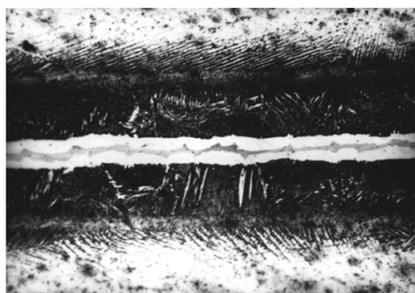


Рис. 5.18. Разделенная эвтектика, кристаллизующаяся в паяном шве при контактно-реактивной пайке титана BT1-0 через медную прослойку толщиной 40 мкм

5.3. Изотермическая кристаллизация

Специфическим случаем кристаллизации паяных швов является изотермическая кристаллизация, происходящая в процессе выдержки при температуре выше температуры солидуса припоя. Очевидно, что такая кристаллизация может быть результатом удаления из расплавленного припоя легкоплавких компонентов или компонентов-депрессантов (снижающих температуру его плавления), которое может происходить в результате следующих процессов: диффузии в паяемые металлы, испарения в окружающую среду или связывания в тугоплавкие интерметаллиды. В принципе возможно сочетание всех трех процессов, однако на практике наиболее часто применяется и изучен первый. Осуществление диффузионного отвода легкоплавкого компонента или компонента-депрессанта из жидкого припоя в паяемый металл в объеме, приводящем к его изотермической кристаллизации, на практике возможно благодаря тому, что припой в виде тонкой прослойки контактирует с относительно большими поверхностями паяемого металла. При этом необходимо наличие растворимости компонента-депрессанта в основном металле.

Движущей силой изотермической кристаллизации является развитие в системе «основной металл – жидкий припой» процессов и превращений, направленных к установлению такого фазового состава, при котором свободная энергия системы будет минимальной. Для простейшей системы, когда паяемый металл и припой являются чистыми металлами и взаимодействуют с образованием неограниченных растворов в твердом и жидком состоянии (рис. 5.19), при температуре T_n будут развиваться следующие процессы и превращения. При контакте жидкого металла-припоя A с твердым металлом B будут происходить диффузионные процессы, приближающие жидкую и твердую фазы к равновесным для этой температуры концентрациям C_0^* и C_0^m , определяемым точками пересечения каноды с линиями ликвидус и солидус.

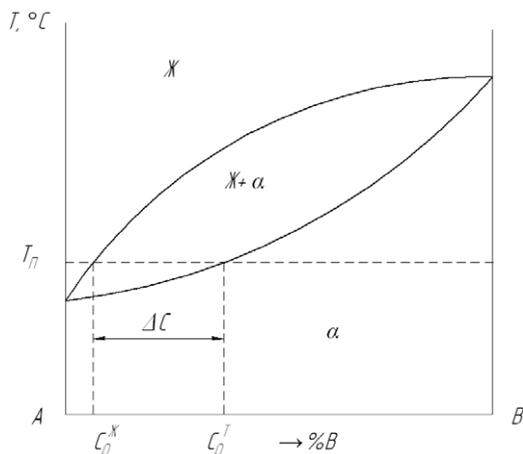


Рис. 5.19. Равновесные составы жидкой $C_0^{\text{ж}}$ и твердой $C_0^{\text{т}}$ фаз в системе металлов $A-B$ для $T = T_{\text{п}}$

Так как скорость диффузии в жидких металлах на 2–3 порядка больше, чем в твердых, то на начальном этапе будет преобладать процесс растворения основного металла в припой. При этом толщина жидкой прослойки будет увеличиваться, а межфазная граница сместится в сторону основного металла. Этот процесс завершится, когда состав жидкой фазы станет близким к равновесному $C_0^{\text{ж}}$ во всем ее объеме; из-за малой толщины жидкой прослойки и больших значений скорости диффузии процесс длится несколько секунд. В дальнейшем, при неизменном в среднем составе жидкой фазы, преобладающим процессом в рассматриваемой системе станет диффузия металла-припоя A в основной металл B . Из-за малой скорости диффузии в твердых металлах и сравнительно больших сечений паяемых деталей равновесная концентрация твердой фазы $C_0^{\text{т}}$ достигается лишь на межфазной границе, при этом происходит постоянная диффузия металла припоя A от межфазной границы вглубь основного металла B . Это приводит к снижению его концентрации на межфазной границе ниже равновесного значения $C_0^{\text{т}}$, восстановление которого происходит за счет диффузии в поверхностный слой основного металла B дополнительного количества металла-припоя A . При этом пограничный слой жидкой фазы становится перенасы-

ценным основным металлом B , что приводит к его кристаллизации, причем состав кристаллизующейся фазы соответствует твердому раствору равновесного состава C_0^m , а межфазная граница смещается в сторону жидкой фазы. Поскольку диффузионный отвод металла-припоя A от межфазной границы вглубь металла B продолжается непрерывно, непрерывно протекают и последующие процессы, сопровождающиеся кристаллизацией приграничного слоя жидкой фазы и движением межфазной границы к центру паяного шва, которые заканчиваются полным исчезновением жидкой фазы. Распределение концентрации металла-припоя в зоне паяного соединения в различные моменты изотермической кристаллизации схематически показаны на рис. 5.20. После завершения изотермической кристаллизации, если продолжать выдержку при T_n , будут происходить процессы выравнивающей диффузии, сопровождающиеся снижением концентрации металла припоя в центре паяного шва и увеличением глубины диффузионной зоны в основном металле.

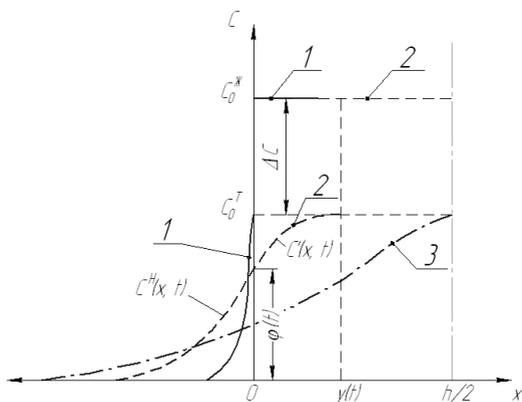


Рис. 5.20. Распределение концентрации металла A (припоя) в зоне паяного шва: 1 – в начальный момент диффузионной пайки, $t = 0$; 2 – в процессе диффузионной выдержки, $0 < t < t_{н.к.}$; 3 – в момент завершения диффузионной пайки, $t = t_{н.к.}$; $h/2$ – координата центра паяльного зазора; $y(t)$ – положение межфазной границы в момент времени t

Способ пайки, при котором осуществляется изотермическая кристаллизация паяного шва, получил название диффузионного. Он позволяет получать паяные швы с более равновесной струк-

турой, повышать температуру распайки и, соответственно, жаропрочность; за счет уменьшения химической неоднородности, в том числе за счет устранения интерметаллидных прослоек, повышать коррозионную стойкость, прочность и пластичность. На практике нужно уметь определять время, необходимое для завершения изотермической кристаллизации, влияющие на него факторы.

Процесс изотермической кристаллизации контролируется диффузией атомов металла-припоя (или компонента-депрессанта) в паяемый металл и может быть количественно описан с помощью известных уравнений диффузии. Для рассматриваемого выше простейшего случая взаимодействия паяемый металл – металл-припой при условии постоянства коэффициента диффузии, её объемного характера и плоского фронта кристаллизации распределение металла-припоя в зоне твердого раствора, образовавшегося при изотермической кристаллизации, описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} &= D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}; \\ \frac{dy(t)}{dt} &= \frac{D}{\Delta c} \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=y(t)}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

где $c(x, t)$ – концентрация диффундирующего элемента на расстоянии x от межфазной границы в момент времени t ; D – коэффициент диффузии; $\Delta c = C_o^* - C_o^m$ в долях по массе; y – расстояние межфазной границы от её исходного положения в момент времени t ;

при начальных и граничных условиях:

- при $x = 0$ и $t = 0$, $c(0, 0) = C_o^m$;
- на перемещающейся границе твердой и жидкой фаз в любой момент времени $c[y(t), t] = C_o^m$.

Решением этой системы уравнений является уравнение

$$y(t) = \beta \sqrt{D \cdot t}, \quad (5.4)$$

где β – безразмерный коэффициент, определяемый соотношением:

$$\beta = \beta_0 - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{D^{2k} \cdot \beta^{2k+2}}{2^{k+1}} \left\{ \frac{\beta}{(2k+2)!!} + \frac{2}{\sqrt{\pi}(2k+1)!!} \right\}, \quad (5.5)$$

$$\beta_0 = \frac{2C_o^m}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta C}. \quad (5.6)$$

Ограничиваясь первым членом бесконечной суммы, получаем:

$$\beta = \beta_0 - \frac{\beta^3}{4} - \frac{\beta^2}{\sqrt{\pi}} = \frac{2C_0^m}{\Delta C \cdot \sqrt{\pi}} - \frac{\beta^3}{4} - \frac{\beta^2}{\sqrt{\pi}}. \quad (5.7)$$

Авторами [2] приводится номограмма (рис. 5.21) для определения коэффициента β по данным диаграммы фазового равновесия системы «паяемый металл – металл-припой (депрессант)».

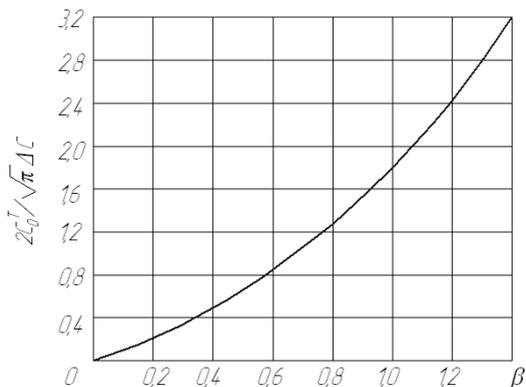


Рис. 5.21. Номограмма для определения величины коэффициента β

Из уравнения (5.4) следует уравнение для времени изотермической кристаллизации $t_{и.к}$:

$$t_{и.к} = \frac{h^2}{4\beta D}, \quad (5.8)$$

где h – исходная толщина жидкой прослойки.

Время изотермической кристаллизации зависит от толщины жидкой прослойки, коэффициента диффузии D и соотношения $\frac{C_0^m}{\Delta C}$, которые, в свою очередь, зависят от температуры пайки.

Таким образом, основными параметрами процесса диффузионной пайки является ширина паяного шва, температура пайки и время выдержки. Ширина паяного шва регулируется величиной исходного зазора и может быть уменьшена путём приложения давления. Оптимальным вариантом является сочетание диффузионной пайки с контактно-реактивной, которая осуществляется в условиях сжимающего давления и при которой толщина жидкой фазы может

быть выбрана минимальной, достаточной для заполнения зазора, определяемого в этом случае чистотой обработки паяемых поверхностей. Так, при пайке плоских трубок пластинчато-ребристых теплообменников из технического титана ВТ1-0 с гофрированным наполнителем, которые изготавливаются из фольги толщиной 0,2 и 0,1 мм соответственно, качественные паяные соединения обеспечиваются при толщине промежуточного покрытия из меди 8–11 мкм, температуре пайки 960 °С и времени изотермической выдержки 60 мин. Толщина жидкой прослойки при этом составляет 21–33 мкм [3]. Следует отметить, что такое время изотермической выдержки существенно больше времени изотермической кристаллизации капиллярной части шва и обусловлено временем изотермической кристаллизации галтельных участков. При этом в капиллярной части шва после завершения изотермической кристаллизации идет процесс выравнивающей диффузии, в результате которого максимальное содержание меди в центре шва снижается до 4–5 %.

В практике применения диффузионной пайки различных материалов редко процесс завершается окончанием кристаллизации жидкой фазы припоя. Количественная оценка времени изотермической кристаллизации, учитывая малые (0,05–0,2 мм) величины капиллярных зазоров и диффузионные процессы в жидкой фазе, выполненная по формуле (5.8), показывает, что порядок этих величин составляет единицы-десятки секунд. Дальнейшее изменение состава и структуры паяных швов контролируется диффузией в твердой фазе. Целью такой выдержки при температуре пайки является уменьшение химической неоднородности паяных соединений, повышение прочности, увеличение температуры распая и т. д. Расчетную оценку времени диффузионной обработки для получения заданной концентрации компонентов припоя в паяном шве можно сделать, используя известные решения уравнений диффузии (рис. 5.22).

Для малых значений толщины слоя припоя после его кристаллизации h и постоянном значении коэффициента диффузии во всем интервале концентраций распределение концентрации описывается уравнением:

$$C = \frac{C_0 \cdot h}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)},$$

где C_0 – концентрация компонента припоя в паяном шве в момент времени $t = 0$; x – координата точки с концентрацией C .

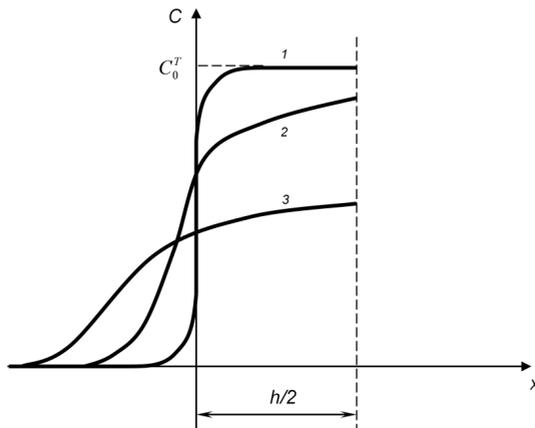


Рис. 5.22. Распределение компонентов припоя при диффузионной обработке в твердом состоянии: h – ширина паяного шва после завершения процесса кристаллизации

Концентрация в центре паяного шва при $x = 0$ и ее изменение во времени, представляющее наибольший интерес, определяется выражением:

$$C = \frac{C_0 \cdot h}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}.$$

Приведенная методика может быть использована для приближенных расчетов нестационарных диффузионных процессов при капиллярной и диффузионной пайке металлических материалов.

Для сокращения времени выдержки при диффузионной пайке можно использовать обработку паяемых поверхностей с целью создания в поверхностном слое микродефектов, ускоряющих диффузию, или термоциклирование в процессе выдержки, также ускоряющее диффузионные процессы. Эти способы предложены для контактно-реактивной диффузионной пайки изделий из магниевых сплавов с использованием промежуточной прослойки из серебра, которая наносится на паяемую поверхность ионным напылением [4].

5.4. Особенности формирования структуры при кристаллизации паяных швов разнородных металлов

Одним из преимуществ пайки как способа создания неразъемных соединений является возможность создания конструкций из разнородных материалов. В таких конструкциях наиболее полно используются физико-химические и механические свойства материалов. В практике паяльного производства могут соединяться пайкой разнородные материалы (Ti – Al, Fe – Al, Cu – W и другие) или материалы одной металлической основы, различающиеся легирующими компонентами или их концентрацией.

Так как после заполнения соединительного зазора жидким припоем в контакте с ним находятся материалы различного состава, взаимодействие их через жидкую фазу имеет свои особенности.

В результате различной растворимости соединяемых металлов или в случае растворимости одного и нерастворимости второго в жидком припое образуется градиент концентрации ΔC , при котором у поверхности соединяемых металлов A и C она достигает равновесных для температуры пайки значений C_o^* и C_o^m соответственно. В результате процесса выравнивающей диффузии атомы металла с большей растворимостью переносятся и осаждаются на межфазной поверхности металла с меньшим значением растворимости, взаимодействуя с ним в соответствии с диаграммой фазового равновесия $A - C$. При этом обе межфазные границы смещаются в сторону металла с большим значением растворимости: одна – за счет растворения, другая – за счет осаждения (рис. 5.23).

Примером могут служить соединения Fe с Mo и W при использовании в качестве припоя меди (рис. 5.24, 5.25). На поверхности Mo и W, которые при температуре пайки 1225 °C в меди не растворяются, осаждается слой Fe, причем на границе Fe – Mo и Fe – W образуются тонкие слои интерметаллидов Fe_7Mo_6 и Fe_7W_6 соответственно, а в образовавшемся слое Fe содержится 10–15 % Mo и около 3 % Cu для сочетания Fe – Mo, а для сочетания Fe – W кроме интерметаллида Fe_7W_6 наблюдаются два слоя – наружный с 10–14 % Cu, 1–2 % W и внутренний с 9 % Cu, 3–9 % W.

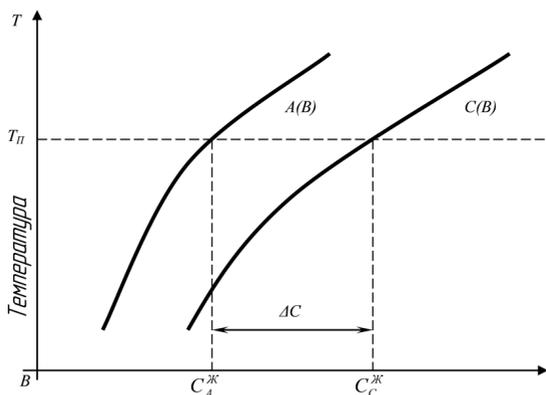


Рис. 5.23. Линии ликвидуса разнородных материалов A и C при взаимодействии с припоем B при температуре пайки $T_{п}$: B – основа припоя; $A(B)$ – кривая растворимости паяемого металла A в припое B ; $C(B)$ – кривая растворимости паяемого металла C в припое B

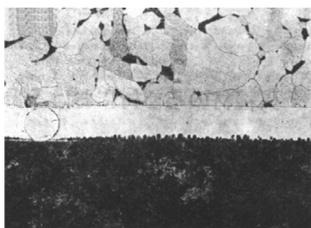


Рис. 5.24. Массоперенос в микроструктуре паяного шва Fe с W, припой – медь, $T_{п} = 1125$ °C, время выдержки 30 мин



Рис. 5.25. Массоперенос в микроструктуре паяного шва Fe с Mo, припой – медь, $T_{п} = 1120$ °C, время выдержки 5 мин

Наиболее интересный случай формирования структуры при пайке разнородных материалов наблюдается для углеродистых сталей с различным содержанием углерода, паянных медью. В этом случае более растворимая в жидкой меди сталь с меньшим содержанием углерода переносится к поверхности стали с большим содержанием углерода; при этом в результате такого массопереноса на поверхности высокоуглеродистой стали образуется не слой с плоским фронтом, как в приведенных выше примерах, а растут столбчатые кристаллы, ориентированные во встречном массопереносу направлении (рис. 5.26).



а) время выдержки 1 мин



б) время выдержки 4 мин



в) время выдержки 16 мин

Рис. 5.26. Массоперенос с образованием столбчатых кристаллов при пайке сталей с различным содержанием углерода (0,09 % и 0,95 %) при величине зазора 50 мкм, $T_n = 1125^\circ\text{C}$ и различным временем выдержки; припой – медь

При этом ширина зазора увеличивается, в растущие дендриты диффундирует углерод, в результате чего поверхностный слой стали с большим содержанием углерода обезуглероживается. Такая структура формируется только при малых (< 50 мкм) зазорах, и при достаточном времени выдержки столбчатые кристаллы достигают поверхности малоуглеродистой стали. Сопротивление срезу таких паяных соединений повышается до значений, близких к соответствующей характеристике стали. На процесс формирования такой структуры оказывают влияние величина зазора, различие в содержании углерода в соединяемых сталях, температура пайки и время выдержки. Сопротивление срезу тем больше, чем меньше зазор, больше время выдержки и различие в содержании углерода.

Контрольные вопросы

1. Особенности кристаллизации паяных швов.
2. Ориентированная кристаллизация.
3. Кристаллизация при пайке припоями эвтектического состава.
4. Изотермическая кристаллизация. Диффузионная пайка.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Петрунин, И.Е. Пайка металлов / И.Е. Петрунин, С.Н. Лоцманов, Г.А. Николаев. – М. : Металлургия, 1973. – 280 с.
2. Лашко, Н.Ф. Вопросы теории и технологии пайки / Н.Ф. Лашко, С.В. Лашко. – Саратов : Изд-во Саратовского университета, 1974. – 248 с.
3. Лашко, С.В. Пайка металлов / С.В. Лашко, Н.Ф. Лашко. – М. : Машиностроение, 1988. – 376 с.
4. Справочник по пайке / под ред. И.Е. Петрунина. – М. : Машиностроение, 1984. – 399 с.
5. Долгов, Ю.С. Вопросы формирования паяного шва / Ю.С. Долгов, Ю.Ф. Сидохин. – М. : Машиностроение, 1973. – 134 с.