

# МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ

УДК 669.017

Усков И.В., Беляев С.В., Аникина В.И., Аникин А.И., Усков Д.И.

## СОЗДАНИЕ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИПОЙНЫХ СПЛАВОВ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КАДМИЙ

В работе проведено теоретическое обоснование составов припойных сплавов типа ПСр40, не содержащих кадмий. Оценены сравнительные характеристики смачиваемости, по которым рекомендуются новые составы сплавов.

**Ключевые слова:** припой, пайка, диаграммы состояния, двойные системы.

In the work was carrying a theoretical study and a selection is made of compositions solder alloys such PSr40 that do not contain cadmium. Evaluated the comparative characteristics of wettability, which recommended new alloy compositions.

**Keywords:** soldering, brazing, the phase diagram, binary systems.

Целью данной работы было предложить состав среднетемпературных припойных сплавов на основе серебра, предназначенных для пайки проволоки, используемой в машиностроении.

Серебряные припои, выпускаемые промышленностью в соответствии с ГОСТ 19738–74, включают 32 марки, различающиеся по химическому составу, температуре плавления и физико-механическим свойствам. Припой ПСр40 является среднетемпературным с очень узким интервалом кристаллизации (590–610°C) и обеспечивает высокие электрофизические характеристики (удельное электросопротивление  $7,0 \cdot 10^{-8}$  Ом·м). Однако в своем составе припой содержит 23,49–28,55 Cd, который является токсичным элементом, что делает актуальным разработку новых составов припоев на основе серебра.

Стандартом ГОСТ 19738–74 предусмотрены близкие по химическому составу к ПСр40 сплавы, не содержащие кадмия, такие как ПСр45 и ПСр37,5, однако оба эти сплава имеют значительно более высокую температуру плавления (ПСр45 – 665–730°C, ПСр37,5 – 725–810°C), а также повышенные значения удельного электросопротивления (соответственно  $10 \cdot 10^{-8}$  Ом·м и  $37,2 \cdot 10^{-8}$  Ом·м). Это обстоятельство накладывает ограничения на использование таких стандартных сплавов в качестве порошковых припоев взамен припоя ПСр40.

Для решения поставленной в работе задачи требуется провести анализ фазового и структурного состояния сплавов на основе серебра, легированного медью, цинком и кадмием, составляющих известный припойный сплав ПСр40, а также исследовать роль индия и других возможных добавок в случае введения их в состав сплава на основе известных двойных диаграмм состояния [1–4]. Применение данной методологии правомерно и было использовано при разработке новых припойных сплавов на основе палладия [5].

Основу припойных сплавов на основе серебра, получаемых различными технологическими процессами, составляет эвтектическая система Ag–Cu.

Использование этой системы и дополнительное

легирование другими компонентами позволяет получить достаточно большое число припойных сплавов, обладающих различными характеристиками по температуре плавления и свойствам, но имеющих один и тот же тип эвтектической структуры. Малый температурный интервал кристаллизации таких сплавов позволяет рекомендовать их для получения тонкодифференцированных металлических систем, что очень важно для создания высокопроизводительных технологий промышленного получения припоев.

Диаграмма состояния Ag–Cu [1] имеет типично эвтектический характер. При легировании сплава небольшими количествами растворимых компонентов они входят в состав твердых растворов, образующих эвтектику, без заметного изменения структурного состояния сплава.

Такую роль играют в припоях на основе серебра цинк, кадмий и индий. Между собой они также попарно образуют простые эвтектические системы, эвтектика в которых представляет собой физико-химическую смесь твердых растворов на основе взаимодействующих компонентов [1]. Температура эвтектики в системе цинк-кадмий значительно ниже (265°C), чем в системе Ag–Cu, а значит, одновременное легирование цинком и кадмием существенно понижает температуру плавления сплавов. Примерами таких припоев являются сплавы ПСр40, ПСрМЦКд45-15-16-24, ПСр50Кд.

Взаимодействие цинка и кадмия с основными компонентами – серебром и медью характеризуется фазовыми равновесиями в системах Ag–Zn, Ag–Cd, Cu–Zn и Cu–Cd, которые являются однотипными.

Во всех этих системах образуются типичные интерметаллические соединения электронного типа. Наряду с этим в них на основе основного компонента образуются достаточно широкие области твердых растворов.

Исключение составляет система Cu–Cd, в которой β-фаза может образоваться в сплаве уже при единицах процентов кадмия [1]. Образование β-фазы в сплавах, одновременно содержащих медь и кадмий, вызывает повышение их твердости и понижение пластичности.

Таким образом, использование кадмия в качестве легирующего компонента в припоях не всегда оказывает положительное влияние.

Изыскание альтернативных легирующих элементов применительно к припоям типа ПСр40 представляет интерес еще и с точки зрения улучшения технологичности сплава при получении проволоки или ленты методами обработки давлением. Образование интерметаллидов с кадмием сказывается на технологичности материала при его диспергировании в случае получения порошкового варианта припоя.

Поиск возможных заменителей кадмия в припое типа ПСр40 следует вести в области таких элементов, которые с основными компонентами (серебром и медью) образуют достаточно широкие области твердых растворов, и не взаимодействуют химически с цинком, являющимся третьим обязательным компонентом припоя ПСр40. Такими компонентами являются олово, алюминий, кремний, индий.

Как следует из соответствующих двойных диаграмм состояния [1], все альтернативные легирующие элементы образуют с цинком простые эвтектические системы, что отвечает требованию по отсутствию химического взаимодействия между цинком и рассматриваемыми компонентами. При этом, так же как и в сплавах с кадмием, цинк со всеми перечисленными компонентами образует низкоплавкие эвтектики, что способствует снижению температуры плавления сплава.

В случае комплексного легирования припоев несколькими компонентами, между ними обычно не происходит химического взаимодействия с образованием новых промежуточных фаз. На диаграммах Al-Sn, Al-Si и Sn-Si видно, что между этими компонентами также образуются простые эвтектические системы. Таким образом, легирование сплавов Ag-Cu-Zn такими элементами, как олово, алюминий и кремний, а также индий не приводит к принципиальному изменению структурного состояния сплавов и не вызывает образование каких-либо новых фазовых или структурных составляющих в припоях.

Для того чтобы реализовать такое влияние дополнительного легирования на рассматриваемую систему, необходимо лишь обеспечить твердорастворное состояние компонентов дополнительного легирования, исключая их химическое взаимодействие основными компонентами (серебром и медью).

Если химического взаимодействия рассматриваемых легирующих элементов с цинком не происходит во всем интервале концентраций, то с основными компонентами системы твердорастворного состояния дополнительных элементов можно добиться лишь путем ограничения их содержания в сплавах, поскольку практически во всех случаях взаимодействия серебра и меди с оловом, алюминием диаграммы состояния (Ag-Sn, Ag-Al, Cu-Sn, Cu-Al), так же как и с кадмием, и цинком (диаграммы состояния Cu-Cd, Ag-Cd, Zn-Cd), в системах образуются интерметаллидные соединения. Поэтому использование для дополнительного легирования олова и алюминия обеспечивает эффект, аналогичный кадмию в припоях, и их можно рассматривать, как его заменители.

Таким же образом влияет легирование индием. Количество вводимых добавок этих элементов должны

уточняться на основе экспериментальных исследований, однако интервалы возможных концентраций можно определить на основе анализа диаграмм состояния систем.

Ограничение содержания олова в сплавах обусловлено превращениями в системе Cu-Sn, которой определяется существенное изменение растворимости олова в меди при охлаждении в твердом состоянии. При комнатной температуре равновесное содержание олова в твердом растворе на основе меди не превышает нескольких десятых долей процента. Двухфазность, обусловленная переменной растворимостью, вызывает упрочнение сплава и уменьшение электропроводности. Поэтому для обеспечения высокой технологичности сплавов при обработке давлением и высокой электропроводности припоев содержание олова в сплаве должно быть не выше 1-2%.

Ограничение содержания алюминия в сплаве обусловлено аналогичным явлением в системе Ag-Al. В этой системе при понижении температуры от 450 до 200°C уменьшается растворимость алюминия примерно в 2 раза. Дальнейшее охлаждение также уменьшает равновесную концентрацию алюминия в твердом растворе до 1-1,5%.

Особым образом ведет себя кремний. Он образует простые эвтектики со всеми компонентами сплава, включая серебро. Причем, он очень мало растворим в твердом растворе на основе серебра. Поэтому весь кремний, находящийся в системе, может быть растворен лишь в твердом растворе на основе меди, неоднородно распределяясь в эвтектической структуре системы Ag-Cu. Ограничения по содержанию кремния, уменьшающего поверхностную энергию расплава и улучшающего условия растекания припоя при пайке, целесообразно ограничить соотношением между алюминием и кремнием, соответствующим образованию между ними эвтектической системы. При максимальном содержании алюминия в сплаве 2% содержание кремния целесообразно ограничить.

Проведенный анализ влияния различных компонентов на эвтектическую систему Ag-Cu позволяет определить возможность использования таких добавок на получение порошковых припоев, не содержащих кадмия. Кроме того, следует проанализировать роль еще одного фактора, который может сказываться на работоспособности припоев, изготавливаемых в виде порошков. Таким фактором может явиться способность к образованию устойчивых оксидных пленок на поверхности припоя, в том числе на поверхности каждой отдельной частицы, получаемой, например, методом распыления жидкой струи газовыми или жидкостными струями. Образование оксидных пленок на поверхности частиц может затруднять расплавление частиц, ухудшать условия смачивания припоем паяемых поверхностей, загрязнять оксидами паяный шов, уменьшать электропроводность припоя.

Поэтому из рассмотренных возможных добавок следует исключить такие компоненты, как алюминий и кремний, которые могут образовывать на поверхности частиц плотные, хотя и тонкие, не электропроводные пленки  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . В этой связи возможными

легирующими добавками остаются индий (лучший вариант), а также, в небольших количествах, олово.

Однако, как было показано, олово очень сильно изменяет свою растворимость в меди, что может понижать пластичность припойного сплава, в связи с чем его добавки желательнее ограничить.

На основе выполненного анализа фазового и структурного состояния сплавов серебра, легированного в соответствующих количествах медью, цинком, оловом, алюминием, кремнием, индием, авторы статьи исследовали структурное состояние определенных припоев, оценили способности полученных припоев к смачиванию и растеканию.

Было исследовано структурное состояние экспериментальных припоев, посчитан температурный интервал кристаллизации по методике, предложенной В. С. Биронтом [6], характеризующий предложенные составы припоев как среднетемпературные.

Для оценки смачивающей способности и способности полученных припоев к растеканию был проведен следующий тест: навески припоев помещались на отфлюсованные монеты из медно-никелевого сплава и подвергались нагреву пламенем газовой горелки до температуры плавления припоев. Затем охлаждались на воздухе и протравливались в слабом растворе соляной кислоты.

На основе проведенных исследований были получены патенты припойных сплавов на основе серебра [7-9].

#### Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.: ил.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.: ил.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в

- 3 т. Т. 3. Кн. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.: ил.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. Т. 3. Кн. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 448 с.: ил.
5. Синтез ювелирных сплавов на основе палладия / И.В. Усков, В.И. Аникина, С.В. Беляев и др. // Вестник Сиб. гос. аэрокосмического ун-та им. акад. М.Ф. Решетнева. 2011. Вып. 7 (40) С. 155-162.
6. Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов: учеб. пособие / В.С. Биронт, Н.Н. Довженко, С.Н. Мамонов и др.; ГУЦМиЗ. Красноярск, 2007. 152 с.
7. Пат. 2335385 Российская Федерация, МПК В23К 35/30, С22С 5/06. Припой на основе серебра / Довженко Н.Н., Ходюков Б.П., Сидельников С.Б. и др. Оpubл. 10.10.2008, Бюл. № 28.
8. Пат. 2367552 Российская Федерация, МПК В23К 35/28, С22С 5/08. Припой на основе серебра / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Биронт В.С. и др. Оpubл. 20.09.2009, Бюл. № 26.
9. Пат. 2367553 Российская Федерация, МПК В23К 35/28, С22С 5/08. Припой на основе серебра / Довженко Н.Н., Сидельников С.Б., Биронт В.С. и др. Оpubл. 20.09.2009, Бюл. № 26.

#### Bibliography

1. Diagrams of binary metal systems: Manual: In 3 vol. Tome 1 / Edited by N. P. Lyakisheva. M.: Mechanical engineering, 1996. 992 p.: il.
2. Diagrams of binary metal systems: Manual: In 3 vol. Tome 2 / Edited by N. P. Lyakisheva. M.: Mechanical engineering, 1997. 1024 p.: il.
3. Diagrams of binary metal systems: Manual: In 3 vol. Tome 3. B. 1 / Edited by N. P. Lyakisheva. M.: Mechanical engineering, 2001. 872 p.: il.
4. Diagrams of binary metal systems: Manual: In 3 vol.: Tome 3. B. 2 / Edited by N. P. Lyakisheva. M.: Mechanical engineering, 2001. 448 p.: il.
5. Synthesis of jewelry alloyson the basis of palladium / I.V. Uskov, V.I. Anikina, S.V. Belyaev, etc // Vestnik SibSAU named after M.F. Reshetnyova, V 7 (40). P. 155-162.
6. Materials. Metallography of palladium and its alloys: Textbook / V.S. Biront, N.N. Dovzhenko, S.N. Mamonov, etc. GUNMA. Krasnoyarsk, 2007. 152 p.
7. Russian Federation patent 2335385, IPC B23K 35/30, C22C 5/06. Solder on the basis of argentum / Dovzhenko N.N., Chodukov B.P., Sidelnikov S.B., etc. Published 10.10.2008, Newsletter № 28.
8. Russian Federation patent 2335385, IPC B23K 35/30, C22C 5/06. Solder on the basis of argentum / Dovzhenko N.N., Sidelnikov S.B., Biront V.S., etc. Published 20.09.2009, Newsletter № 26.
9. Russian Federation patent 2335385, IPC B23K 35/30, C22C 5/06. Solder on the basis of argentum / Dovzhenko N.N., Sidelnikov S.B., Biront V.S., etc. Published 20.09.2009, Newsletter № 26.

УДК 669.017:539 4; 669.017:539 52

Крутикова И.А., Панфилова Л.М., Смирнов Л.А.

## ФРАКТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛОМОВ СТАЛЕЙ, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ И АЗОТОМ

Данная работа является логическим продолжением исследования [1], посвященного проблеме замедленного разрушения (ЗР). В работе [1] изучалось влияние различных факторов, а именно химического состава, структурных и технологических параметров на склонность сталей к ЗР. Основным направлением работы [1] являлось систематическое исследование влияния основного легирования (Cr, Ni, Si) и микролегирования ванадием и азотом на сопротивление сталей ЗР в условиях агрессивной среды. В настоящей работе ставилась сложная задача выявления механизмов ЗР методами фрактографии. Сравнительный анализ особенностей разрушения исследуемых сталей, а именно сталей, микролегированных ванадием и азотом 35ХАФ, и стали, традиционно используемой для изготовления болтов, 40Х, после испытаний на растяжение на воздухе и ЗР в агрессивной среде позволил подтвердить идею о ведущей роли водорода в механизме ЗР.

**Ключевые слова:** замедленное разрушение, микролегирование ванадием и азотом, водородное охрупчивание, коррозионное растрескивание.

The work is a logic continuation of the research [1] devoted to a problem of delayed fracture (DF). The influence of various factors, namely a chemical compound, structural and technological parameters on propensity of steel to DP was studied in the work [1]. The basic direction of the work [1] was the regular research of a influence of the basic alloying (Cr, Ni, Si) and microalloying by vanadium and nitrogen on resistance of steel to DF in conditions of aggressive environment. In the present work the complicated problem of revealing of mechanisms DF by fractographic methods was put. The comparative analysis of features of fractures of researched steels namely steels of vanadium and nitrogen microalloyed 35CrNV and the steel traditionally used for manufacturing of bolts, 40Cr, after tests for a stretching for air and DF in an excited environment has allowed to confirm idea about the leading part of hydrogen in DF mechanism.

**Keywords:** the delayed fracture, microalloying by vanadium and nitrogen; hydrogen embrittlement, corrosion cracking.