

М 361624

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
С С С Р

Московское
ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена
Трудового Красного Знамени высшее техническое училище
им. Н. Э. Баумана

На правах рукописи

ШЕЕР Бенцион Шлемович

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ФЛЮСА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ ЛАТУНИ

(Специальность 05.04.05 - Технология и машины
сварочного производства)

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Работа выполнена в организации, указанной в решении Ученого Совета.

Научные руководители - д.т.н., профессор ЛАШКО С.В.
к.т.н., доцент ГИРШ В.И.

Официальные оппоненты - д.т.н., профессор ЕСЕНБЕРЛИН Р.Е.
к.т.н., доцент ДОЛГОВ Ю.С.

Ведущее предприятие - ВНИИАвтогенмаш.

Защита диссертации состоится " " _____ 1980 г.
на заседании специализированного Совета К053.15.03 по техноло-
гии и машинам сварочного производства Московского ордена Ленина,
ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени
высшего технического училища имени Н.Э.Баумана по адресу: Москва,
107005, 2-я Бауманская улица, дом 5.

Ваши отзывы в 2х экземплярах, заверенные печатью, просим
высылать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МВТУ имени
Н.Э.Баумана.

_____ 1980 г.

В.М. ЯМПОЛЬСКИЙ В.М.

М 361624

_____ 1980 г. Объем I п.л.
Апринт МВТУ им.Н.Э.Баумана

НТБ МГТУ им. Н.Э.Баумана



1361624

Шер. Б. Ш. Исследование и ра

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Повышение качества выпускаемой продукции и эффективности производства являются основными задачами, поставленными перед промышленностью XXV съездом КПСС на X пятилетку.

На предприятиях единичного и мелкосерийного производства, имеющих большую номенклатуру однотипных изделий, отличающихся габаритами, конструктивным оформлением швов, конфигурацией соединяемых элементов и требующих местного нагрева, широкое применение находит газопламенная пайка.

При газопламенной пайке изделий из латуни серебряными припоями с использованием выпускаемых промышленностью флюсов (ПВ209, ПВ284) в швах наблюдается большое количество дефектов в виде пор и непропаев, что недопустимо при изготовлении целого ряда прецизионных изделий, к которым предъявляются повышенные требования по микрогеометрии поверхности и герметичности. Использование указанных флюсов в сочетании с другими источниками нагрева также не обеспечивает получения требуемого качества паяного соединения из латуни. Применение последующей подпайки для устранения дефектов приводит к повышению себестоимости изделий, трудоемкости изготовления и снижению их эксплуатационных характеристик. Поэтому обеспечение бездефектной пайки латунных изделий серебряными припоями является актуальной задачей.

Целью работы явилось уменьшение количества несплошностей в паяных швах при высокотемпературной пайке изделий из латуни.

Методы исследования. Исследования физико-химических процессов во флюсе после его переплава, а также на границе "флюс - основной металл - припой", проводились термографическим методом и методом рентгеноструктурного фазового анализа флюсовых шлаков на установке "ADG-301". Состав газов в порах металла также исследовался на масс-спектрометре. Паяные соединения - микро-рентгеноспектральным и металлографическим методами. Изучение влияния состава флюса на появление несплошностей в паяных швах осуществлялось с использованием метода статистического планирования экспериментального эксперимента.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей процесса флюсования при пайке латуни и меди с использованием фторборатно-боридноалюмогенидных флюсов.

Экспериментально методом рентгеноструктурного исследова-

ния .. на основе термодинамических расчетов установлено, что:

- в результате обменных реакций фторо- и боросодержащих компонентов фтороборатно-боридногалогенидных флюсовых расплавов с медью, цинком и их оксидами в начальной стадии процесса пайки при

$T \geq 500^{\circ}\text{C}$ образуются простые и комплексные соединения фторидов, растворяющиеся в жидком флюсе, а на конечной стадии процесса пайки при $T \geq 750^{\circ}\text{C}$ - комплексные соединения боратов;

- в результате обменных реакций между компонентами флюса при его плавлении образуется трехфтористый бор, находящийся при пайке в газообразном состоянии и являющийся одним из источников образования непропаев; при взаимодействии фторидов меди и цинка с парами воды, присутствующими в газовой фазе ($T \approx 700^{\circ}\text{C}$), происходит гидролизация фторидов с образованием оксидов паяемого металла и газообразного фтористого водорода, что обуславливает снижение активности флюса;

- для объективной оценки технологических свойств флюса кроме температурных условий необходим учет времени его контактирования с основным металлом. Определение технологических свойств флюса с учетом только температурного интервала активности флюса не дает объективного представления о количественной стороне протекающих во время пайки физических (испарение, разделение или "сепарация" компонентов, растворение оксидов и т.д.) и химических процессов (взаимодействие активного начала флюса с металлом и его оксидами);

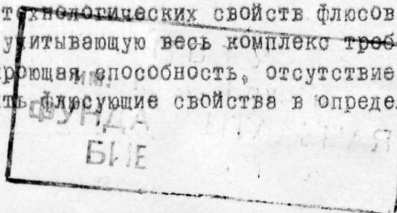
- при растекании по паяемой поверхности флюсовых расплавов на основе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-KF}$ имеет место образование зон с различным химическим составом, отрицательно влияющее на процесс растекания припоя и обуславливающее появление непропаев в шве;

- при нагреве латуни в диапазоне температур $400\text{--}700^{\circ}\text{C}$ KNO_3 выполняет защитную роль.

Практическая ценность. Проведенные исследования позволили разработать:

- флюс на основе $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обеспечивающий уменьшение количества несплошностей в паяных соединениях из латуни более чем в 3 раза по сравнению с выпускаемым промышленностью флюсом ПВ209Х;

- методику оценки технологических свойств флюсов для высокотемпературной пайки, учитывающую весь комплекс требований, предъявляемых к флюсам (кроющая способность, отсутствие "сепарации", способность сохранять флюсовые свойства в определенной



температурно-временной области, сохранение сплошности флюсового заплечения в зазоре при нагреве до температуры пайки).

Экономический эффект от внедрения флюса только на трех предприятиях составил 65,1 тыс.рублей в год.

Апробация работы. Основные положения работы доложены на Всесоюзных научно-технических конференциях по пайке в 1974 г. (г. Воронеж) и в 1978 г. (г.Рига), на научном семинаре кафедры "Машины и автоматизация сварочных процессов" МВТУ им.Н.Э.Баумана в 1979 г., на научном семинаре отдела № 29 ИЭС им.Е.О.Патона в 1979г.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и общих выводов, изложенных на 150 страницах машинописного текста. Работа содержит 85 рисунков, 33 таблицы, 152 наименования литературных источников и три приложения.

В главе первой рассмотрена природа и условия образования несплошностей (пор и непропаев) в сварных и паяных швах.

В работах И.К.Походни, И.И.Фрумина, Г.Д.Никифорова, В.В.Фролова, Г.Л.Петрова, Н.Ф.Лашко, С.В.Лашко, Исии Югоро, А.А.Алова, С.Н.Лощманова, И.Е.Петрунина, Д.Е. Schilling и др. исследователей появление пор связывается с металлургическими процессами взаимодействия металла с окружающей средой и процессами кристаллизации жидкой ванны. Образование непропаев в шве при пайке определяется, главным образом, нарушениями процессов смачивания основного металла припоем, характера растекания и затекания припоя в зазор, влиянием припоя и флюса, конструктивными и технологическими факторами.

В работах указанных авторов не рассматривается процесс флюсования латуни, не показано влияние флюса на образование непропаев при высокотемпературной пайке.

Для достижения поставленной в работе цели были сформулированы следующие задачи:

1. Установить причины образования несплошностей в швах на изделиях из латуни при газопламенной пайке.
2. Исследовать характер процессов взаимодействия флюса с основным металлом при пайке латуней.
3. Разработать флюс, позволяющий снизить количество несплошностей в паяных швах на изделиях из латуни.
4. Выбрать критерии для оценки технологических свойств паяльных флюсов.

Глава вторая посвящена изучению механизма образования несплошностей в паяных соединениях из латуни при газопламенном

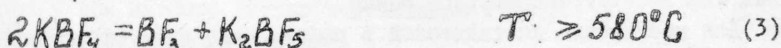
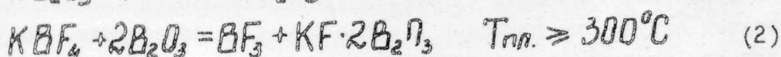
нагрева.

Исследования влияния процессов затекания припоя, флюсования, технологических, конструктивных факторов и характера газового пламени на образование непропаев и на состав газов в порах шва производились при пайке латуни с применением промышленного флюса ПВ209Х.

Изучение кинетики затекания припоя в капиллярный зазор затруднено из-за непрозрачности металла. Поэтому был использован метод материального моделирования с использованием прозрачного материала (стекло). Экспериментами показано, что при наличии на поверхности образца в зазоре несмачивающихся участков искажается геометрия фронта затекающей жидкости и образуются изолированные полости. Характер затекания припоя при пайке с флюсом ПВ209Х идентичен результатам модельных опытов. Припой ПСр45 затекает по микроканавкам, повторяя рельеф обработанной поверхности образца в зазоре. "Ручейки", образуя поперечные потоки, объединяются и обтекают несмачивающиеся участки, что вызывает появление непропаев.

Следовательно, искажение геометрии фронта затекающего припоя и образование отдельных потоков связано с неодинаковыми условиями смачивания, что приводит к появлению изолированных объемов газа в шве.

Исследования состава флюса ПВ209Х и фазовых превращений в нем при переплаве термографическим и рентгеноструктурным методами показали, что в зависимости от температуры нагрева могут протекать следующие реакции:



При температуре 400–445⁰С отмечается эндотермический эффект плавления KF и KBF_4 . На рентгенограмме сплавленного флюса нет четких дифракционных максимумов. Однако имеются два размытых максимума на углах отражения $2\theta = 26^\circ$ и 30° . Максимум $2\theta = 26^\circ$, вероятно, относится к реакциям (1) и (2). Максимум $2\theta = 30^\circ$ не идентифицирован.

В процессе плавления и растекания флюса по поверхности латуни в шлаковом слое наблюдаются четыре четко выраженные зоны, отличающиеся по цвету, толщине слоя и фазовому составу (табл.).

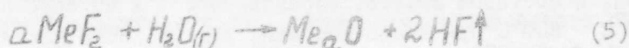
Характер процессов химического взаимодействия между флюсом и основным металлом устанавливался путем сопоставления результатов рентгеноструктурного анализа шлаков, отобранных из каждой зоны, с составом шлаков, образовавшихся в интервале температур $150^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$ при взаимодействии водной пасты флюса ПВ209Х с ZnO , CuO и Cu , вводимых в состав паст в количестве 15% по весу. Установлено, что продукты реакции взаимодействия между компонентами флюса, латунию и ее окислами растворяются в жидком флюсе. Это подтверждается химическим анализом шлаков. Количество цинка в них при $T \leq 600^{\circ}\text{C}$ не изменилось по сравнению с количеством Zn , введенного во флюс в виде ZnO . По мере образования летучих компонентов (BF_3 , HF и др.) нарушается равновесие в шлаковой системе. Рентгеноструктурным анализом выявлены в этих шлаках продукты реакций между компонентами флюса и паяемым металлом.

Образование зон в шлаковом покрытии сопровождается изменением их химического состава в процессе нагрева и выдержки ("сепарация"). В шлаках второй зоны содержится значительно больше соединений бора, чем в шлаках первой зоны, что положительно сказывается на сохранении защитных функций флюса в этой зоне при более длительной выдержке. Появление чистой меди на поверхности латуни частично связано с окислительно-восстановительными процессами, а также с процессом обесцинкования латуни. Последнее подтверждено металлографическим исследованием. Образование комплексных соединений фторидов цинка (K_2ZnF_4 и KZnF_3) может быть описано уравнением:



Расчеты, произведенные по уравнению В.К.Семенченко, показали, что ионы K^+ и F^- обладают наибольшим обобщающим моментом по сравнению с ионами B^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , O^{2-} . Поэтому ионы этих элементов являются поверхностно активными и концентрируются в поверхностном слое расплава флюса. При взаимодействии расплава флюса с Cu и CuO в интервале температур $600-800^{\circ}\text{C}$ не выявлены продукты реакций и нет в свободном состоянии Cu и CuO , так как они растворяются во флюсе. Это дает основание полагать, что появление KCuF_3 при пайке латуни обусловлено присутствием цинка. Образование ZnF_2 и CuF_2 может быть связано как с термической диссоциацией соединений типа KZnF_3 , так и с взаимодействием

KF, растворенного в B_2O_3 , с Zn , Cu и их оксидами. Появление в шлаках большого количества ZnO , CuO и Cu_2O связано с гидролизацией фторидов по уравнению:



Приближенные термодинамические расчеты для условий двухкомпонентной системы показали, что CuF начинает гидролизоваться при $T \geq 80^\circ C$ (изменение энергии Гиббса $\Delta G_{400^\circ K}^\circ = -1,2$ ккал/моль); CuF_2 - $T \geq 500^\circ C$ ($\Delta G_{800^\circ K}^\circ = -2,0$ ккал/моль); ZnF_2 - $T \geq 600^\circ C$ ($\Delta G_{900^\circ K}^\circ = -0,5$ ккал/моль). Экспериментально доказано наличие в зоне пайки большого количества HF .

Анализ рентгенограмм шлаков, образовавшихся на офлюсованной и неофлюсованной поверхностях латуни Л63 в одинаковых условиях нагрева, показал, что количество окислов больше на офлюсованной поверхности и возрастает с увеличением времени выдержки. Это также свидетельствует о процессе окисления паяемого металла под действием фторосодержащих компонентов флюса.

При длительной выдержке флюс ПВ209Х при недостаточном его количестве теряет способность защищать паяемый металл от окисления. В тех же условиях медь окисляется в два раза быстрее, чем латунь.

Таким образом, в результате необратимых физико-химических процессов на границе "флюс - основной металл" при нагреве происходит с течением времени изменение защитных свойств флюса. Поэтому, при оценке его технологических свойств необходимо принимать во внимание температурно-временную область, где флюс сохраняет защитные функции. Эта область была названа "температурно-временным интервалом живучести флюса" (ТВИЖФ).

При растекании припоя с флюсом ПВ209Х процессы взаимодействия компонентов флюса с жидким металлом интенсифицируются, увеличивается количество продуктов реакции. При увеличении времени контакта расплавленного припоя с основным металлом искажается геометрия пятна растекающегося припоя, появляются отдельные потоки. Показано, что площадь растекающегося припоя в зависимости от времени контакта жидкого припоя с основным металлом и от количества флюса при $T = 770^\circ C$ изменяется по параболическому закону.

На основании приведенных исследований можно представить механизм образования непропаев при пайке меди и ее сплавов с флюсом ПВ209Х в три стадии. На первой стадии "сепарация" флюса приводит к неравномерному распределению компонентов в зазоре.

Под действием выделяющихся газообразных продуктов на второй стадии образуются газовые полости. Наличие газовых каналов во флюсе в области галтели свидетельствует о "дрейфе" этих газов. Перед подачей припоя в зазор на поверхности металла образуются окисленные участки от взаимодействия фторидов с парами влаги из пламени, количество которых зависит от физико-химических свойств основного металла. Образовавшиеся несплошности во флюсовом слое являются причиной появления отдельных потоков при затекании припоя на третьей стадии.

Установлено, что между количеством несплошностей во флюсовом слое до подачи припоя и количеством непропаев в шве при газопламенном нагреве существует взаимосвязь, а расположение непропаев по шву зависит от распределения флюсового слоя в зазоре.

Установлено, что изменение характера пламени (соотношение количества кислорода к количеству ацетилену $\beta = 0,9-1,5$), используемого при нагреве, а также способов подготовки поверхности (направление риска и режимы травления) не влияют на количество несплошностей в паяном шве.

Показано, что с уменьшением величины нахлестки и увеличением зазора повышается плотность шва. Это связано с более благоприятными условиями для эвakuации газообразных продуктов из зазора.

Масс-спектрометрический анализ показал, что основными составляющими газовой смеси в порах металла шва являются водород (60-80%) и азот (15-20%), источником которых является газовое пламя. Наибольшее количество водорода содержится в порах при пайке нормальным пламенем ($\beta = 1,15$). При пайке окислительным ($\beta = 1,5$) и восстановительным ($\beta = 0,9$) пламенем снижается количество водорода в порах металла шва, что связано с температурой пламени и химическими реакциями, протекающими в нем.

Установлено, что при наличии на сопрягаемых поверхностях образца углублений и иородных несмазывающихся частиц резко увеличивается количество пор. Поры концентрируются в зоне расположения углублений.

Микрорентгеноструктурное исследование основного металла и металла шва в зоне расположения непропаев и пор показало отсутствие влияния процесса испарения цинка на образование несплошностей при газопламенной пайке латуни.

Таким образом, доказано, что образование несплошностей в паяном соединении из латуни при газопламенном нагреве связано с физико-химическими процессами, происходящими как в самом флюсе,

при его плавлении, так и на границе "флюс - основной металл" в условиях контакта с газовым пламенем.

Глава третья. Разработку состава флюса для пайки латуни серебряными припоями производили методом математического планирования эксперимента в три этапа: 1) отбор компонентов, снижающих количество несплошностей в шве; 2) разработка технологии приготовления основы флюса; 3) оптимизация состава флюса. За параметры оптимизации флюса были взяты суммарная площадь непропаев (%) и количество пор на единицу площади шва.

Исследования композиций флюсовых составов на основах $B_2O_3 - KBF_4$ и $B_2O_3 - KF$ при добавлении компонентов, входящих в рецептуру известных флюсов, показали, что введение KNO_3 , NaF , KCl и сама основа $B_2O_3 - KF$ положительно влияют на качество шва; Li_2CO_3 , $CuCl_2$, NH_4NO_3 , $Na_2B_4O_7$ и основа $B_2O_3 - KBF_4$ - отрицательно.

При изготовлении водных паст эти составы комкуются, плохо наносятся на паяемую поверхность. Поэтому их применение является нецелесообразным.

В качестве основы разрабатываемого флюса выбрана борная кислота и гидратированный фтористый калий. При смешении в соотношении $H_3BO_3 / KF \cdot 2H_2O = 0,7 + 1,5$ без добавления воды образуется однородная паста. Рентгеноструктурные исследования этих паст после сушки на воздухе при $T = 115 \pm 5^\circ C$ показали, что продукты реакции содержат тетрафторотрибورات, пентабораты, тетрабораты калия. При пайке с применением в качестве флюса одной основы ($H_3BO_3 / KF \cdot 2H_2O = 0,7$) обеспечиваются более плотные швы, чем при пайке с флюсом ПБ209Х. Исходя из необходимости получения определенной температуры плавления, была принята основа флюса с соотношением указанных компонентов равным 0,9.

Уточнение интервалов варьирования количества KNO_3 , KCl и KBF_4 производилось методом однофакторного эксперимента. Установлено, что содержание KNO_3 до 7% в принятой основе положительно влияет на уменьшение несплошностей в паяном соединении латуни. Присутствие KCl до 3% увеличивает пористость в шве на латуни и снижает площадь непропаев на меди, введение KBF_4 до 6% уменьшает количество пор в шве при пайке латуни.

В результате реализации дробного факторного эксперимента и расчета крутого восхождения принят состав флюса: 7% KNO_3 , 6% KBF_4 , 4,5% NaF , 3% KCl , 3% KHF_2 и остальное основа

$H_3BO_3 / KF \cdot 2H_2O$. Этот флюс получил название "Салют-1".

В четвертой главе приведен сравнительный анализ процессов флюсования латуни с флюсами Pb_2O_9X и "Салют-1".

Исследования фазового состава переплавленного флюса "Салют-1" и шлаков, образующихся при растекании флюса, наблюдения за процессом заполнения припоем технологического зазора и присутствии разработанного флюса показали, что сплавленный флюс "Салют-1" представляет собой стекловидную массу, содержащую большое количество аморфной фазы, не прореагировавшие NaF и KCl , а также комплексные соединения $B_2O_3 \cdot 2KF$ и K_2BF_4 . Соединение K_2BF_4 образуется при разложении KBF_4 по реакции (3). В процессе растекания флюса не происходит его "сегрегация", что подтверждается рентгеноструктурным анализом состава шлаков во всех зонах. При растекании припоя с флюсом "Салют-1" отсутствуют ярко выраженные потоки жидкого припоя. ВИЖ флюса "Салют-1" выше, чем у флюса Pb_2O_9X . До подачи припоя во флюсовом слое в зазоре нет газовых полостей. Это обеспечивает затекание припоя ровным фронтом без искажения по геометрии. Большой ТВИЖ флюса "Салют-1" обеспечивает стабильное качество паяного шва вне зависимости от величины нахлестки и зазора.

Исследования влияния на процесс флюсования KNO_3 и KCl методом рентгеноструктурного анализа показали, что: при отсутствии во флюсе KNO_3 резко возрастает количество окислов в шлаках, образовавшихся на латуни при $T = 700 \pm 5^\circ C$. В тех же условиях с флюсом "Салют-1" окислы в шлаках практически отсутствуют. При исключении из флюса KCl количество окислов в шлаках при нагреве меди и латуни увеличивается незначительно. Установлено, что KNO_3 защищает латунь от окисления в интервале температур от $400^\circ C$ до $700^\circ C$, но окисляет медь при $T \geq 500^\circ C$.

Проведенные исследования дают основание представить процесс флюсования латуни с использованием флюсов на основе $B_2O_3 - KF$ и $H_3BO_3 - KF \cdot 2H_2O$ следующим образом:

I. При взаимодействии влаги из флюса и окружающей среды с окисной пленкой паяемого металла на его поверхности образуются гидроксиды меди и цинка ($Zn(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$), разложение которых при $T \geq 80^\circ C$ приводит к локальному разрушению окисной пленки на поверхности металла.

$M_2O + H_2O(l) \rightleftharpoons Me(OH)_2$; для $Zn(OH)_2$ и $Cu(OH)_2$ $\Delta G_{-25^\circ C}^\circ = -2,0$ и $-1,8$ ккал/моль.

2. При расплавлении флюса происходит его проникновение по образовавшимся несплошностям св окисной пленке и растворение основного металла, что способствует дальнейшему разрушению окисной пленки и переходу ее в расплав флюса. При этом начинается образование комплексных соединений фторидов цинка в результате обмена катионами между фторидами щелочных металлов и диссоциированными окислами цинка. При дальнейшем нагреве этот процесс интенсифицируется.

3. В результате нарушения равновесия процесса, то есть при пересыщении жидкого флюса растворенными компонентами основного металла (медью и цинком) и обесцинкования латуни, происходит восстановление меди на паяемой поверхности и образование комплексных соединений фторидов меди.

4. При температуре 600°C комплексные соединения фторидов меди и цинка, взаимодействуя с компонентами флюса, образуют соединения, растворяющиеся во флюсе.

5. В результате испарения борного ангидрида и соединений BF_3 , $(\text{BOF})_3$, образовавшихся при взаимодействии компонентов флюса в процессе его плавления, уменьшается количество флюса и нарушается равновесие процесса. Это приводит к выпадению избыточных комплексных соединений фторидов меди и цинка из пересыщенного флюсового раствора при $T \geq 700^{\circ}\text{C}$, которые при данной температуре, вероятно, диссоциируют с образованием простых фторидов (ZnF_2 , CuF_2 и др.). Часть этих фторидов, находящихся на галтельных участках и в зазоре, под действием паров воды газовой фазы гидролизуются с образованием соответствующих окислов и фтористого водорода. При температурах $700-800^{\circ}\text{C}$ образуются комплексные соединения боратов, типа $\text{K}_2\text{B}_3\text{O}_3$. Ионы O^{2-} , взаимодействуя с катионами K^+ , образуют окись калия, которая в силу своей активности соединяется с борным ангидридом. Одновременно, в результате взаимодействия окислов с борным ангидридом, образуются комплексные соединения боратов цинка и меди. В условиях контакта с жидким припоем эти процессы активизируются.

При пайке меди протекают аналогичные процессы. Однако в этом случае вместо комплексных соединений фторидов образуются при более высоких температурах простые соединения, гидролизующиеся при взаимодействии с парами воды окружающей среды.

Глава пятая посвящена оценке технологических свойств паяльных флюсов.

На основании литературных данных, опыта работы ряда фирм, изготовляющих флюсы, а также результатов исследований, проведенных в рамках настоящей диссертации, предложены следующие критерии оценки технологических свойств флюса: кроющая способность ("наносимость") при комнатной температуре; склонность к "сепарации" расплава флюса при растекании; сохранение правильной геометрии растекшейся навески припоя; температурно-временной интервал "живучести"; склонность к выделению газообразных продуктов из расплава флюса.

Проведенные испытания по указанным критериям показали, что флюс "Салют-1" при пайке латуни обладает более высокими технологическими свойствами по сравнению с флюсом ЛВ209А.

Проведенные чеханческие и климатические испытания паяных соединений из латуни показали, что остатки флюса "Салют-1" вызывают меньшую коррозию паяного шва, чем флюса ЛВ209Х. Предел прочности на срез при пайке с флюсом "Салют-1" равен 28,5 кг/мм². Внедрение опытно-промышленной партии флюса на ряде предприятий отрасли позволило в 3 раза снизить количество несплошностей в паяных соединениях. Экономический эффект от внедрения флюса на трех предприятиях составил 65,1 тыс.руб. в год.

На предложенный флюс "Салют-1" разработаны ТУ-48-0537-78, даны рекомендации по его приготовлению и по технологии пайки изделий. Изготовление флюса освоено Новосибирским заводом редких металлов "Редмет".

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

I. Термодинамическими расчетами и экспериментально доказано, что при пайке медноцинковых сплавов между основным металлом и фторборатно-боридогалогенидными флюсовыми расплавами имеет место сложный комплекс процессов физико-химического взаимодействия: фторосодержащие компоненты флюса вступают в реакцию с медью, цинком и их оксидами, образуя простые и сложные соли цинка и меди, растворяющиеся при $T = 600^{\circ}\text{C}$ в жидком флюсе. При нарушении термодинамического равновесия при $T \geq 700^{\circ}\text{C}$ в результате испарения газообразных продуктов (BF_3 ; BOF ; B_2O_3 и др.) из расплава выделяются комплексные соединения меди и цинка, причем часть их диссоциирует с образованием фторидов меди и цинка, гидролизующихся под действием паров воды газовой фазы с образованием оксидов металла и фтористого водорода. При более высоких температурах на стадии, близкой к плавлению припоя, идет образование

сложных боратов меди и цинка. При флюсовании меди вместо комплексных соединений фторидов образуются простые соединения, но при более высоких температурах.

2. На основании исследований условий пайки латуни и меди с флюсом ПВ209Х доказано, что образование непропаев, в первую очередь, связано со спецификой процессов флюсования, которые могут приводить к появлению частично или полностью нефлюсованных участков на площади спая и, как следствие, к нарушению правильной геометрии фронта затекающего припоя. Основными факторами, отрицательно влияющими на образование непропаев, являются: появление полостей, заполненных газообразными продуктами взаимодействия компонентов флюса при его плавлении; склонность флюса к "сепарации" при его растекании; образование во флюсовом слое зон различного состава; наличие окисленных участков на поверхности металла, вследствие частичной гидролиза в парах воды газовой фазы продуктов реакций основного металла, его окислов с фторосодержащими компонентами флюса.

3. Исследование особенностей поведения флюса ПВ209А показало, что при нагреве его флюсовая способность может снижаться с течением времени при пайке в результате прохождения в расплаве необратимых физико-химических процессов, что делает необходимым для оценки его служебных свойств учет влияния одновременно двух факторов - температуры и времени. Совокупность сс етаний значений температуры и времени, при которых флюс сохраняет свои служебные свойства, предложено называть температурно-временным интервалом "живучести" флюса (ТВИЖФ).

4. Показано, что при газопламенной пайке латуни серебряными припоями основной причиной образования газовых пор в металле шва являются водород и частично азот, попадающие в шов из газового пламени. Установлено, что наименьшая пористость обеспечивается при нагреве слабовосстановительным пламенем. Экспериментально подтверждено стимулирующее действие дефектов в виде углублений и инородных несмачивающихся частиц на поверхности основного металла на образование пор.

5. С привлечением метода статистического планирования экспериментов разработан флюс "Салют-1" для газопламенной и других способов пайки латуни серебряными припоями с $T_{пл.} = -650^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$ на основе $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с соотношением равным 0,9. В качестве компонентов, препятствующих образованию

12

скопления газов в зазоре до затекания припоя, улучшающих защиту основного металла от окисления и способствующих растворению окисной пленки во флюс введены: 6% KBF_4 , 4,5% NaF , 3% KCl , 3% KHF_2 и 7% KNO_3 . Установлено, что введение KNO_3 до 7% двояко влияет на процесс флюсования: снижает количество несплошностей в паяном соединении и защищает основной металл от окисления.

6. Рентгеноструктурным методом изучен фазовый состав основы флюса "Салют-1". Показано, что в исходном состоянии композиция содержит тетра- и пентабораты калия, играющие роль активного флюсующего начала.

7. Проведенные исследования показали необходимость учета для оценки технологических свойств высокотемпературных флюсов кроющей способности пасты флюса при комнатной температуре, склонности флюса к "сепарации" при растекании, температурно-временного интервала "живучести" флюса для паяемого металла, сплошности флюсового слоя в зазоре в процессе нагрева до температуры пайки.

8. Оценка по предложенным методикам технологических свойств флюса "Салют-1" показала, что флюс обладает хорошей кроющей способностью и обеспечивает получение стабильной и устойчивой во времени водной пасты, отсутствует "сепарация" компонентов при его растекании, температурно-временной интервал "живучести" флюса выше по сравнению с флюсом ПВ209Х, во флюсовом слое до затекания припоя нет газовых полостей. При пайке латуни обеспечивается затекание припоя ровным фронтом и снижается до 2-3% количество несплошностей в соединении.

9. Разработана промышленная технология изготовления флюса "Салют-1", на основе которой налажен выпуск опытно-промышленных партий на Новосибирском заводе "Редмет". Совместно с заводом разработаны технические условия ТУ-48-0537-1-78 на флюс. Внедрение разработанного флюса для газопламенной пайки латунных изделий серебряными припоями на предприятиях отрасли позволило снизить в 3 раза количество несплошностей по сравнению с изделиями, спаянными с флюсом ПВ209Х. Экономический эффект от внедрения флюса "Салют-1" на трех предприятиях составляет 65,1 тыс. руб. в год.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Шеер Б.Ш., Асиновская Г.А. К вопросу о природе образования газовой пористости при капиллярной газопламенной пайке серебряными припоями. - Науч.тр. / ВНИИавтогенная, 1976, с.72-77.

2. Шеер Б.Ш., Асиновская Г.А. Исследование состава газа в порах паяных швов. - Сварочное производство, 1976, № 5, с.54-56.
3. А.с. № 522028 (СССР). Флюс для пайки. / Асиновская Г.А., Говорин Е.В., Шеер Б.Ш. и др. - Заявл.ОГ.04.74. № 2010093/27; Опуол. в Б.И., 1976, № 27, УДК 621.791.3.048(0888).
4. Шеер Б.Ш., Говорин Е.В., Лашко С.В. Использование активного эксперимента при разработке флюса для пайки латунной серебряными припоями. - Науч.тр. / ВНИИавтогенмаш, 1978, вып.ХХШ, с. 67-75.
5. О химизме процесса флюсования при пайке меди и ее сплавов серебряными припоями. / Шеер Б.Ш., Асиновская Г.А., Бухман С.В. и др. - Там же, с. 75-85.
6. А.с. № 625881 (СССР). Флюс для пайки меди и медных сплавов. / Шеер Б.Ш., Говорин Е.В., Асиновская Г.А. и др. - Заявл. ОГ.06.76. № 2367264/25-27; Опуол. в Б.И., 1978, № 36, УДК 621.791.048 (088.8).
7. Шеер Б.Ш., Лашко С.В. Разработка флюса для газопламенной пайки изделий из латуни. - Сварочное производство, 1979, № 1, с.30-33.
8. Шеер Б.Ш., Бухман С.В., Муравьева Г.И. Исследование фазового состава флюсов для пайки меди и ее сплавов серебряными припоями. - Науч.тр. /ВНИИавтогенмаш, 1979, вып.ХХIV, с.63-67.

Таблица.

Фазовый состав шлама, образовавшегося при растекании флюса
 ПВ209У по поверхности латуни марки Л63 при $T = 770 \pm 5^\circ \text{C}$

№ зоны опи- та	Толщина, мм, цвет зоны	Время выдерж- ки, мин	Оксиды	Фториды	Бораты	Остаток флюса	Подложка
1	0,9-0,11 светлая	2	-	-	-	Аморфная фаза ^{х)}	Л63 (д-фаза)
2 (цент- ральная)	0,08 черная	6	$\text{ZnO}^{\text{х)}$ $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{х)}$ CuO	$\text{Cu}_2\text{F}_2^{\text{хх)}$ $\text{KZnF}_3^{\text{хх)}$ K_2ZnF_6 $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7^{\text{хх)}$ KCuF_3	-	B_2O_3 хх)	Л63 (д-фаза)
3	0,05-0,07 светлая	2	-	-	-	Аморфная фаза ^{х)}	Л63 (д-фаза)
4	0,05 светлая	6	$\text{ZnO}^{\text{хх)}$ $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{хх)}$	$\text{CuF}_2^{\text{хх)}$ $\text{ZnF}_2^{\text{хх)}$ $\text{KZnF}_3^{\text{хх)}$ K_2ZnF_6	$\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6$	B_2O_3 хх) $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_{13}$	Л63 (д-фаза)
5	0,05-0,03 розовая	2	$\text{ZnO}^{\text{хх)}$	$\text{KZnF}_3^{\text{хх)}$ $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7^{\text{хх)}$	-	Аморфная фаза ^{хх)}	$\text{Cu}^{\text{х)}$ Л63 (д-фаза)
6	0,04-0,02 черная	2	$\text{ZnO}^{\text{х)}$ $\text{CuO}^{\text{хх)}$	KZnF_3 $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7$	$\text{Zn}_2\text{B}_2\text{O}_6$	Аморфная фаза ^{хх)}	$\text{Cu}^{\text{х)}$ Л63 (д-фаза)
7 Сторона не зат. флюсом	-	2	ZnO	-	-	-	Л63 (д-фаза)

х) - доминирующая фаза; хх) - большое количество фазы; ххх) - следы фазы;
 без знака - среднее количество фазы.