

УДК 669.017

Разработка припойного сплава на основе палладия с использованием бора

И.В. Усков*, С.Б. Сидельников,
С.В. Беляев, Д.И. Усков,
А.И. Аникин, В.И. Аникина, А.В. Столяров
*Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 15.05.2013, received in revised form 22.05.2013, accepted 31.05.2013

Разработан припойный палладиевый сплав, содержащий бор. Отработана технология приготовления сплава, изучены его механические характеристики и влияние на него термической обработки. Показана возможность разливки припоя в непрерывную ленту и пути использования автоматической сварки.

Ключевые слова: палладий, припой, диаграмма состояния, микроструктура, плавка, термическая обработка.

Использование палладия в ювелирной промышленности встречает ряд определенных трудностей, одной из которых является отсутствие надежных и технологичных припоев на основе палладия, соответствующих марочному составу ювелирных палладиевых сплавов.

Припои, которые предназначены для пайки палладиевых сплавов, должны обладать всеми теми свойствами, которые предъявляются к ювелирным сплавам в целом, кроме того, при разработке составов новых припоев следует учитывать их технологичность при литье и пластической деформации.

Основные сплавы на основе палладия имеют структурный состав, представляющий однофазный твердый раствор, температура плавления которого лишь несколько ниже температуры плавления палладия (стандартный сплав 500-й пробы имеет температуру плавления 1200-1210 °С). Такой стандартный сплав мог бы использоваться в качестве припоев для двух других стандартных сплавов. Однако при этом произойдет нарушение требования о соответствии марочного состава изделия в целом после пайки, поскольку два других стандартных сплава относятся к 850-й пробе.

Упомянутые выше сплавы – это сплавы палладия, легированные серебром, никелем и медью ПдСрН 500-450 (Pd – 50 %, Ag – 45 %, Ni – 5 %), ПдСрН 850 – 130 (Pd – 85 %, Ag – 13 %, Ni – 2 %), ПдМ 850 (Pd – 85 %, Cu – 15 %), ГОСТ 30649-99.

В табл. 1 приведены некоторые основные свойства этих стандартных сплавов в соответствии с ГОСТ 30649-99.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: uskov59@mail.ru

Таблица 1. Свойства сплавов на основе палладия

Марка	Расчетная плотность, г/см ³	Температура плавления (интервал), °С	Твердость HV, кгс/мм ²	
			Твердый	Мягкий
ПдСрН 500-450	11,16	1200 – 1210	330	160
ПдСрН 850-130	11,83	1420 – 1500	235	125
ПдМ 850	11,54	1360 – 1415	220	155
Твердость определялась на образцах со степенью деформации 75 – 95 %				

Температура плавления сплавов определяет рабочий температурный режим и возможность использования их в качестве припоев. Снижение температуры плавления сплава улучшает условия литья при получении заготовок и технологические условия пайки. В таблице 2 приведены сведения о снижении температуры плавления палладия при введении в него в качестве второго компонента тех или иных элементов в связи с появлением в системе вблизи ординаты палладия эвтектического превращения (условное обозначение – *эвт.*), минимума в системе непрерывных твердых растворов (*мин.*), перитектической реакции (*перит.*).

Приведенная табл. 2 свидетельствует о том, что легирование палладия переходными металлами, такими как никель, железо, кобальт, а также торием и титаном, вызывает понижение температуры плавления за счет присутствия на диаграммах состояния соответствующих систем минимума линий ликвидус и солидус в области твердого раствора. Такое структурное состояние сплавов в области минимума являлось бы наиболее благоприятным для припойных сплавов. Однако, ограничения состава по марке не позволяют использовать такие легирующие компоненты для создания припоев марки 850.

Висмут и индий вблизи ординаты палладия имеют лишь перитектические реакции, в связи с чем использование этих компонентов может расширять температурный интервал кристаллизации, что не соответствует принципам создания припоев.

Большинство других компонентов, приведенных в табл. 2, образуют вблизи палладия эвтектические реакции, что соответствует особенностям получения припоев. Однако, во всех без исключения рассмотренных случаях эвтектика формируется с образованием одной или даже двух взаимодействующих фаз интерметаллидного типа, что не позволяет надеяться на хорошую технологичность припоев с точки зрения их высокой или хотя бы минимально приемлемой пластичности для получения требуемой формы изделий методами обработки давлением.

В диаграммах состояния с палладием нет ни одного вещества, которое бы образовывало эвтектическую систему между пластичными фазовыми составляющими без образования интерметаллидных соединений.

Дальнейшее развитие работ по созданию марочного состава припоев следует вести в направлении использования дополнительного легирования палладия такими легирующими компонентами, которые образуют с палладием непрерывные твердые растворы, а с третьим и, возможно, четвертым – легкоплавкие эвтектические системы без участия или с минимальным участием интерметаллидных соединений.

Таблица 2. Влияние легирования на температуру плавления в системах на основе палладия

Элемент	Содержание, % масс.	Тип реакции	Температура, °С	Элемент	Содержание, % масс.	Тип реакции	Температура, °С
Al	7,0	Эвт.	1055	Li	~ 1,0	Эвт.	1455
B	3,5	Эвт.	1065	Mg	11,5	Эвт.	1280
Ba	32,0	Эвт.	1230	Mn	19	Эвт.	1350
Be	2,0	Эвт.	930	Nd	6	Эвт.	1080
Bi	30,0	Перит.	935	Ni	40	Мин.	1237
Ca	7,0	Эвт.	1090	P	5,5	Эвт.	780
Ce	20	Эвт.	1075	Pb	32	Эвт.	1197
Co	55	Мин.	1217	Sb	22	Эвт.	1070
Cr	37	Эвт.	1315	Si	4	Эвт.	821
Er	20	Эвт.	1280	Sm	18	Эвт.	1078
Fe	30	Мин.	1310	Sn	25	Эвт.	1280
Ga	18	Эвт.	1020	Th	23	Мин.	1125
Gd	20	Эвт.	1128	Ti	50	Мин.	1120
Ge	13,8	Эвт.	760	V	41	Эвт.	1340
Ho	20	Эвт.	1255	Y	13	Эвт.	1205
In	21 – 28	Перит.	1365	Zn	18	Эвт.	1350

Элементами, образующими с палладием непрерывные ряды твердых растворов, являются серебро, золото, родий, платина, а также медь, никель, кобальт, железо.

В качестве эвтектикообразующих компонентов целесообразно в первую очередь испытать такие элементы, как кремний, бор, германий и олово. Все эти компоненты на диаграммах состояния вблизи палладия образуют эвтектические системы, которые могут внести дополнительный вклад в снижение температуры плавления припойного сплава.

На основании разработанного профессором В.С. Биронтом [1] подхода анализа трехкомпонентных и более сложных диаграмм в данной работе рассмотрена одна из систем, на основе которой возможно создание палладиевого припоя, дополнительно легированного бором.

В работе было экспериментально опробовано одно из направлений по созданию припоев, заключающееся в использовании в качестве эвтектикообразующего вещества бора.

Анализ диаграммы палладий-бор [2] показал, что припойные сплавы на основе бора целесообразно создавать при массовом содержании бора от 2,2 до 3,1 % по массе. При меньших содержаниях не будет образовано эвтектических структур, при большем содержании будут возникать хрупкие бориды палладия.

В качестве объекта для исследований, основываясь на анализе диаграмм состояний, выбраны три сплава: ПдМР-11,5-3,5, ПдМР-12-3, ПдМР-13-2. Медь выбрана в качестве одного из основных легирующих компонентов в связи с образованием с палладием непрерывной системы твердых и жидких растворов.

Шихтовые материалы для вышеуказанных сплавов готовили следующим образом. Шихтовку вели на 100 г сплава. Порошкообразный палладий и бор перемешивали и спрессовывали в таблетки на прессе с усилием 60 т. Плавку сплава осуществляли в кварцевом тигле, установ-

ленном в графитовом, который подвергался индукционному нагреву. На дно тигля загружали медь, образующую во время плавки стартовое болото, температуру которого доводили до 1200 °С.

В полученное болото порционно вводили брикетированную смесь палладий-бор. При перемешивании кварцевой мешалкой смесь растворялась в медном болоте. Температура расплава во время всей плавки не превышала 1200 °С. Полученный сплав заливали в подогретую металлическую изложницу, в которой получали слиток сечением 10x10 мм.

Замер твердости полученных сплавов показал, что она составляет 730, 560 и 508 НV для ПдМР-11,5-3,5, ПдМР-12-3 и ПдМР-13-2 соответствует патенту [3]. Твердость сплава снижали посредством закалки сплавов ПдМР-11,5-3,5 и ПдМР-12-3 с температуры 900 °С в воду. Твердость при этом понизилась до 360 и 218 НV соответственно.

Твердость сплава ПдМР-13-2 снижали посредством отжига при температуре 800 °С в течение 3 ч. Твердость отожженного сплава составила 148,4 НV, что позволило подвергнуть его пластической деформации (прокатке) до толщины ленты 1 мм без промежуточных отжигов.

Из термообработанных сплавов были взяты образцы (в виде стружки) для испытания их припойных свойств. Проведенные испытания показали, что после проведенной термической обработки сплавы потеряли припойные свойства. Это объясняется тем, что кристаллизация припойных сплавов в металлической изложнице идет по неравновесному типу, за счет чего значительно снижается температура линий ликвидус и солидус. После термической обработки сплавы приходят в равновесное состояние и температура их плавления повышается.

Для сохранения неравновесного состояния припойного сплава предлагается разливать сплав в тончайшие ленты. Если в процессе работы будет достигнута возможность разливки припоя в непрерывную ленту, то появится возможность использовать припой при автоматической сварке. Дальнейшие работы по этому вопросу должны развиваться в направлении оптимизации содержания бора и разработки технологии термической обработки, направленной на повышение технологичности сплава.

Список литературы

- [1] *Биронт В.С., Довженко Н.Н., Мамонов С.Н. и др.* Материаловедение. Металловедение палладия и его сплавов: учебное пособие. Красноярск: ГУЦМиЗ. 2007. 152 с.
- [2] *Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А.* Сплавы палладия. М.: Наука, 1967. 215 с.
- [3] *Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Беляев С.В. и др.* Пат. 2447170 РФ (2010) // Б. И. 2012. № 10.

Development Solder Alloys Based on Palladium the Use of Boron

**Igor V. Uskov,
Sergei B. Sidelnikov, Sergei V. Belyaev,
Danil I. Uskov, Alexei I. Anikin,
Valentina I. Anikina and Alexandr V. Stolyarov**
*Siberial Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Developed a palladium alloy solder containing boron. Developed the technology the preparation of the alloy, studied the mechanical characteristics and the effect of heat treatment on it. The possibility of a continuous casting solder ribbon and the use of automatic welding.

Keywords: palladium, solder, state diagram, microstructure, melting, heat treatment.
