

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М.ФРАНЦЕВИЧА

УДК 541.12.017.671.871

*На правах рукопису*

ЛАВРІВ ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСЛЕННЯ  
СПЛАВІВ Cu-Mn І ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ  
ПРОДУКТІВ ОКИСЛЕННЯ З  $V_2O_5$  З МЕТОЮ  
РОЗРОБЛЕННЯ ЗАХИСНИХ ФЛЮСІВ ДЛЯ ПАЙКИ  
СТАЛЕЙ

*Спеціальність:* 02.00.04 - Фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук*

Київ - 1996



00757105 (P)

2

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України.

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник В.М.Павліков

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор А.М.Лопато,  
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник О.А.Андрійко

Провідна установа: Київський державний університет ім. Тараса Шевченка

Захист відбудеться "10" грудня 1996 р. в 10 год.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.88.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України за адресою: 252142, м.Київ, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна познайомитись в бібліотеці названого інституту.

Автореферат розісланий " " 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
кандидат хімічних наук

Л.В.Гончарук

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

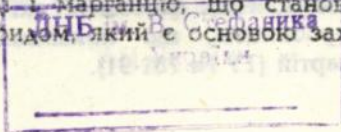
Актуальність роботи. За допомогою пайки в деяких галузях техніки виконуються більше як 80% всіх видів з'єднань. В даний час відсутні глибокі систематичні дослідження в області розроблення захисних флюсів для пайки сталі. Серед великої кількості припоїв небагато сплавів є економічними і придатними для флюсової пайки сталей загального призначення. Із них латуні, які, не зважаючи на їх достатні технологічні властивості, все ж таки мають суттєвий недолік, зв'язаний з випаровуванням цинку.

В Інституті електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України були розроблені безсрібні мідно-марганцеві припої, широке впровадження яких в промисловість затримується через відсутність флюсів з достатнім діапазоном флюсоуючої дії, здатних вдержувати тривалі нагрівання при пичній пайці із збереженням захисних властивостей. Крім того, внаслідок великого вмісту фторидів (до 70 мас%) вони дорогі і трудомісткі при виготовленні і виділяють багато токсичних газів при плавленні.

Створення захисних флюсів для пичної пайки Cu-Mn припоєм являється актуальним завданням, рішення якого забезпечує можливість пайки сталевих конструкцій в повітрі. Впровадження флюсів дасть можливість замінити дефіцитні срібні припої, а також токсичну латунь.

При пичній пайці сталей в повітрі при використанні промислових флюсів виявлено ще інші недоліки. Найбільш суттєвими із них є: недостатнє формування паяних швів, відсутність необхідного захисту припоїв від окислення при пайці, зниження міцності паяних виробів. В зв'язку з цим виникла необхідність в проведенні комплексних досліджень, що включають вивчення процесів окислення Cu-Mn припоїв в повітрі, фазових перетворень в окалині при підвищених температурах, фізико-хімічних взаємодій продуктів окислення з основним компонентом борнофторидних флюсів -  $B_2O_3$  для того, щоб на основі одержаних даних розробити нові захисні флюси для пичної пайки сталей названими припоєми в повітрі.

Мета і завдання дослідження. Проведення комплексу фізико-хімічних досліджень, пов'язаних з вивченням кінетики і механізму окислення Cu-Mn припоїв при нагріванні в повітрі в динамічних і статичних умовах. Визначення фазового складу утвореної окалини. Вивчення взаємодій в системах, утворених оксидами міді і марганцю, що становлять основу окалини, з борним ангідридом, який є основною захисних флюсів. Вивчення



властивостей проміжних сполук в цих системах. Використання одержаних даних для розроблення нових складів захисних флюсів. Дослідження захисних властивостей розроблених флюсів, їх поведінки в процесі пайки, оцінка деяких технологічних властивостей. В зв'язку з поставленою метою розв'язані такі конкретні завдання:

- вивчено процес окислення мідно-марганцевих припоїв в динамічних і статичних режимах на повітрі, визначено фазовий склад оксидів, які утворюються при цьому;
- досліджено фізико-хімічні взаємодії між основними продуктами окислення припоїв з борним ангідридом, основою захисних флюсів; побудовано фазові діаграми систем  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  на повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$  в гелі; одержано нові дані про діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$  в повітрі, що суттєво коригують літературні;
- синтезовано і вивчено деякі властивості хімічних сполук, утворених в системах  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$  та  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  в повітрі;
- розроблено нові універсальні флюси з менш енергосмною технологією виробництва, зниженим вмістом фторидів і розширеним температурним діапазоном флюсоуючої дії;
- розроблено низькотемпературну технологію виготовлення ультрадисперсних порошків метаборату міді ізометричної форми з регульованим розміром зерна, природною округленою ґраткою та високою твердістю.

#### Теоретична і практична цінність роботи.

Фазові діаграми систем  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  в повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$  в гелі, а також фізико-хімічні властивості боратів міді і марганцю, що утворюються в цих системах, є цінними довідниковими даними, які вносять суттєвий вклад в розуміння фізико-хімічної природи взаємодій у вивчених системах. Вони є науковою основою розробки складів флюсів для пайки мідно-марганцевими припоями, вибору компонентів захисних покриттів, емалей і поливи, а також домішок в складах шихти оксидної кераміки для зниження температури рідиннофазового спікання при збереженні високих властивостей міцності кераміки.

Одержано оптимальні склади захисних флюсів для пічної пайки сталі мідно-марганцевими припоями в повітрі зі зниженим вмістом фторидів, ширшим діапазоном флюсоуючої дії і малоенергосмною технологією виготовлення (а.с. № 1828796). Вони мають значні переваги перед флюсами, які в даний час використовуються у виробництві, що показали промислові випробування дослідних партій (ТУ № 781-91).

На базі проведених досліджень розроблено температурно-часові режими, що визначають умови задовільної пайки сталі мідно-марганцевими припоями в повітрі при пічному нагріванні.

Ультрадисперсний порошок метаборату міді, синтезований при низьких температурах з округленою формою зерна і твердістю, близькою за значенням до твердості корунду, застосовуються в основі поліруючих паст, які значно зменшують втрати дорогоцінних металів, що поліруються (а.с. № 1774597).

Наукова новизна. В роботі вперше:

- досліджено фізико-хімічні взаємодії в системах  $\text{CuO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  в повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  в гелії в субсолідусній області. Побудовано фазові діаграми відповідних систем. Уточнено фазові взаємодії між оксидом одновалентної міді і  $\text{B}_2\text{O}_3$  в повітрі, а також діаграма стану системи  $\text{Cu}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ;

- синтезовано і вивчено фізико-хімічні і кристалохімічні властивості боратів тривалентного марганцю -  $\text{MnB}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{B}_4\text{O}_9$  і  $\text{MnBO}_3$ . Одержано ІЧ спектри, розраховано параметри елементарних комірок  $\text{MnBO}_3$  і  $\text{MnB}_3\text{O}_6$ , встановлено тип кристалічної ґратки;

- визначено умови одержання крупних і ультрадисперсних монокристалів  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  ізометричної форми з регульованим розміром зерна, мікротвердість яких близька за значенням до мікротвердості корунду. Запропоновано низькотемпературну технологію синтезу метаборату міді, яка дозволяє шляхом зміни вихідного складу шихти і температурно-часових режимів одержувати кристали заданої форми і розмірів. Уточнено деякі фізико-хімічні, кристалооптичні властивості і ІЧ спектри в довгохвильовій області сполук  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  і  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ;

- вивчено механізм окислення мідно-марганцевих припоїв в динамічних і статичних режимах в повітрі, визначено фазовий склад продуктів окислення;

- розроблено науково-обґрунтовану основу створення захисних флюсів для пічної пайки сталі мідно-марганцевими припоями в повітрі.

Основні результати і положення, які виносяться на захист:

- особливості процесу окислення мідно-марганцевих припоїв на повітрі при різних температурно-часових режимах і визначення фазового складу продуктів окислення припоїв;

- фазові діаграми систем  $\text{CuO-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  і  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  на повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  в гелії. Синтез і властивості проміжних хімічних сполук, утворених в цих системах;

- розробка нових флюсів зі зниженим вмістом фторидів, розширеним діапазоном флюсуючої дії, менш енергоємною технологією їх виготовлення і придатних для пічної пайки сталі мідно-марганцевими припоями на повітрі;

- низькотемпературна технологія синтезу ультрадисперсних порошків  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_4$  ізометричної форми та високою твердістю, як побічний результат досліджень.

Апробація роботи. Основні результати і положення дисертаційної роботи докладені і обговорені на конференціях молодих вчених і спеціалістів "Нові порошкові матеріали і технології в машинобудуванні", м.Одеса, 1987; "Фізичне матеріалознавство і фізико-хімічні основи створення нових матеріалів", м.Львів, 1989; "Актуальні питання матеріалознавства", м.Львів, 1991; на VI Всесоюзній нараді по високотемпературній хімії силікатів і оксидів, м. Ленінград, 1988; VI Всесоюзній школі-семінарі "Поверхневі явища в розплавах і дисперсних системах", м.Грозний, 1988; IX Республіканській науковій конференції по порошковій металургії, м.Донецьк, 1988; VII Всесоюзній конференції "Теплофізика технологічних процесів", м.Тольятті, 1988; семінарі "Дисперсні кристалічні порошки в матеріалознавстві", м.Київ-м.Дрогобич, 1989; XI Всесоюзній школі-семінарі "Рентгенівські і електронні спектри і хімічний зв'язок", м.Івано-Франківськ, 1989; XVI Всесоюзній науково-технічній конференції по порошковій металургії, м.Свердловськ, 1989; XVII Всесоюзній конференції по порошковій металургії, м.Київ, 1991.

Особистий внесок автора дисертації. Основна експериментальна частина і теоретичні розрахунки процесів окислення  $\text{Cu-Mn}$  сплавів та хімічних реакцій в системах  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  проведено самостійно. Вибір методів досліджень процесів окислення та фізико-хімічних взаємодій в системах здійснено за згодою наукового керівника роботи Павлікова В.М. В обговоренні окремих результатів брали участь Луговська Є.С., Карпець М.В. і Кир'якова І.Є. Підбір захисних флюсів і вивчення їх властивостей здійснено разом із співробітниками ІЕЗ ім. Є.О.Патона НАН України Табелєвим В.Д. і Івановою Л.Р. Дослідження властивостей паяних виробів здійснено спільно із Карпекою Л.О., Митюрєвим О.М. і Кузнєцовим В.С.

Методи дослідження. При виконанні роботи використовували комплекс сучасних методів дослідження: диференціальний термічний аналіз і термогравіметрію в середовищі гелію і в повітрі, рентгенофазовий і

мікроструктурний аналізи, ОЖЕ і ІЧ спектроскопію, електронномікроскопічні дослідження, а також метод відпалення і гартування в рідкому азоті та інше.

Публікації, структура і об'єм роботи. По матеріалах дисертації опубліковано 17 робіт, в тому числі 3 винаходи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаної літератури і додатку. Об'єм роботи становить 160 сторінок, включаючи 18 таблиць, 47 рисунків, 153 бібліографічні посилання.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність поставленого завдання, новизну і практичну цінність, сформульована мета роботи, викладено основні положення, які виносяться на захист.

В першому розділі систематизовано відомості про системи на основі борного ангідриду. Представлено аналітичний огляд літератури по технологічних характеристиках припоїв, а також флюсів, які застосовуються для пайки сталі. Показано переваги використання безсрібних мідно-марганцевих припоїв, які, проте, не забезпечують необхідної якості паяних виробів при пічній пайці в повітрі через відсутність відповідних флюсів, що обмежус їх застосування. Викладено основні вимоги до захисних флюсів.

На основі обгрунтованого огляду літератури показано суперечливість і недостатність відомостей, які торкаються взаємодій у системах, утворених оксидами міді і марганцю з борним ангідридом, а також непридатність промислових флюсів для пічної пайки мідно-марганцевими припоями на повітрі. здійснено вибір напрямку дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі дослідження.

У другому розділі обгрунтовано вибір об'єктів дослідження та їх основні характеристики. Описано методи дослідження (ДА, ТГ, РФА, МСА, ОЖЕ і ІЧ спектроскопія, електронномікроскопічні дослідження і інше) і використані прилади. Приведено способи одержання нових боратів марганцю і міді. Описано технологію виготовлення захисних флюсів і методи паяння матеріалів.

У третьому розділі досліджено механізм окислення мідно-марганцевих сплавів в динамічних і статичних умовах в повітрі. Розроблено температурно-часові режими, які визначають умови задовільної пічної пайки сталі названими припоями. Визначено фазовий склад продуктів окислення.

Окислення сплавів проходить в два етапи аналогічно окисленню марганцю до оксидів  $MnO_2$  і  $Mn_2O_3$ . Експериментальні дані по зміні маси сплавів співпадають з розрахунковими даними по відповідних реакціях окислення марганцю. Окислення порошкових і литих сплавів починається при температурах 450-590 °С. Максимальна швидкість окислення припоїв спостерігається при 750-800 °С. В продуктах окислення мідно-марганцевих припоїв виявлено слідувачі основні фази:  $CuO$ ,  $6CuO:Cu_2O$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $CuMnO_2$  і  $CuMn_2O_4$ .

Аналізуючи результати механізму окислення сплавів, варто відзначити, що пайку мідно-марганцевими припоями на повітрі необхідно проводити в режимі прискореного нагрівання при температурах 600-800 °С з метою запобігання утворення значної кількості оксидних фаз на поверхні припоїв або ж використовувати захисні флюси з температурами початку їх розплавлення біля 600 °С і достатньо широким діапазоном флюсуючої дії для захисту від окислення в повітрі застосованих припоїв і розчинення оксидних фаз, які утворюються на поверхні припоїв і паяних матеріалів.

У четвертому розділі представлено результати досліджень фізико-хімічних взаємодій між оксидами міді і марганцю з борним ангідридом. Побудовано фазові діаграми систем  $CuO-V_2O_5$ ,  $MnO_2-V_2O_5$ ,  $Mn_2O_3-V_2O_5$  на повітрі і  $Cu_2O-V_2O_5$  в гелії. Уточнено кількість боратів двовалентної міді, а також діаграму стану системи  $Cu_2O-V_2O_5$  в повітрі. Установлено утворення трьох боратів тривалентного марганцю, приведено їх властивості.

При дослідженні фізико-хімічних взаємодій між оксидами міді і марганцю з борним ангідридом установлено утворення двох боратів двовалентної міді і трьох боратів тривалентного марганцю. Уточнені умови одержання дрібних (1-7 мкм), крупних (площею до 2 мм<sup>2</sup>) та ультрадисперсних монокристалів метаборату міді  $Cu_2B_2O_7$ . Низькотемпературний синтез останніх з контролюючим розміром зерна ізометричної форми є предметом винаходу і являє собою практичний інтерес з економічної точки зору. Адаже одержані монокристали з природною округленою граткою і досить високою твердістю (14250 МПа) можуть успішно замінити поліруючі матеріали, які синтезуються при високих температурах.

Визначено кристалооптичні характеристики боратів міді, які суттєво відрізняються від літературних даних. Уточнено рентгенометричні характеристики сполуки  $Cu_3B_2O_6$ .

Синтез нових боратів марганцю -  $MnBO_3$ ,  $Mn_2B_4O_9$  і  $MnB_3O_6$  проводили з деякою кореляцією температурно-часових режимів

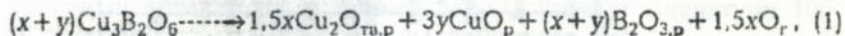
аналогічно одержанню боратів міді. Синтезовано різної форми кристали, а саме: від округленої і коротко призматичної до довгопризматичної форми. З підвищенням температури і часу витримки вирастають тонкі голки  $MnVO_3$ . Змінюється і колір синтезованих кристалів - від безбарвних прозорих ( $MnV_3O_6$ ), блідо-рожевих ( $Mn_2V_4O_9$ ) до червоно-бурих ( $MnVO_3$ ).

Визначено кристалооптичні характеристики боратів марганцю, а також рентгенометричні дані кристалів сполук  $MnVO_3$  і  $MnV_3O_6$ . ІЧ спектри синтезованих зразків в системах із оксидів міді і марганцю з борним ангідридом підтверджують утворення двох боратів двовалентної міді і трьох боратів тривалентного марганцю і відображають їх суттєві кристалохімічні відмінності.

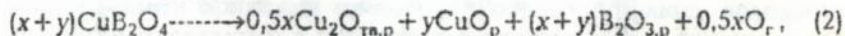
На основі результатів досліджень фізико-хімічних взаємодій між оксидами міді і марганцю з борним ангідридом побудовано фазові діаграми систем  $CuO-B_2O_3$ ,  $MnO_2-B_2O_3$ ,  $Mn_2O_3-B_2O_3$  в повітрі і  $Cu_2O-B_2O_3$  в гелії (рис. 1,2).

Система  $CuO-B_2O_3$ . При вивченні фазових рівноваг в повітрі у цій системі (рис. 1,а) встановлено утворення двох сполук, про що було згадано вище, розклад яких супроводжується втратою кисню внаслідок переходу частини двовалентної міді в одновалентний стан. Термічний розклад  $CuO$ , поряд з розкладом сполук і утворенням оксиду одновалентної міді, відповідає переходу бінарної системи  $CuO-B_2O_3$  в трикомпонентну  $CuO-Cu_2O-B_2O_3$ . Процеси, які відбуваються при цьому, описуються рівняннями:

$$980-1010\text{ }^{\circ}\text{C}$$



$$1010-1040\text{ }^{\circ}\text{C}$$



де  $x, y = f \{T, P(O_2)\}$ . Дані теоретичні результати підтверджуються експериментально. Наявність  $CuO$  в сплавах вище температури його розкладу в повітрі пояснюється стабілізуючим впливом розплаву борного ангідриду на міцність міжатомного зв'язку  $Cu^{2+} - O$ .

Система  $Cu_2O-B_2O_3$  вивчена раніше в середовищі повітря без врахування зміни валентності іонів міді. Діаграма стану цієї системи з двома сполуками  $Cu_2V_4O_7$  і  $CuVO_2$ , які плавляться конгруентно, не відповідає дійсності і потребує уточнення. В

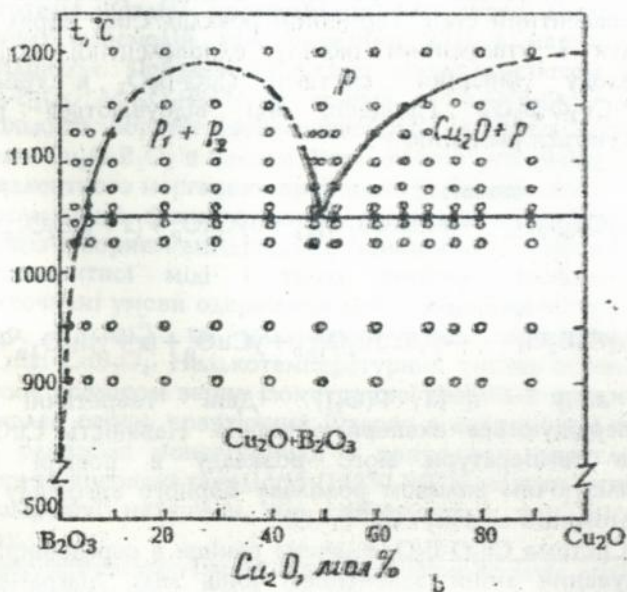
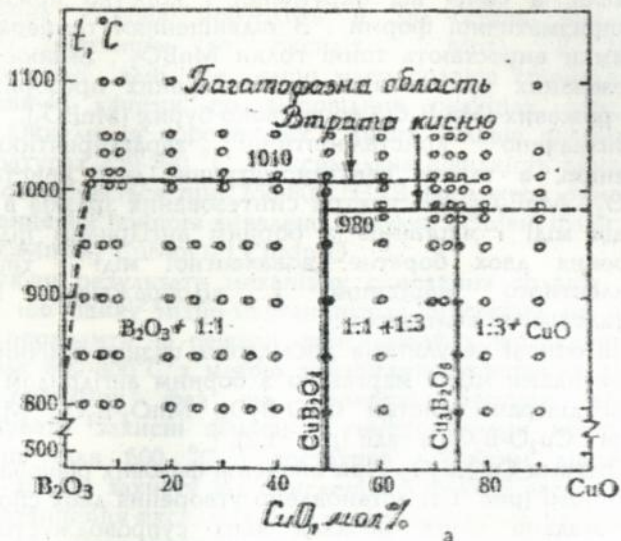


Рис. 1. Фазові діаграми систем  $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$  (а) на повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (б) в гелії

системі  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  в середовищі очищеного від кисню гелію утворення боратів одновалентної міді не встановлено (рис. 1,b). В інтервалі 52-96 мол%  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температурі 1050 °С знаходиться область ліквіації. Крива ліквідусу, без замітних аномалій в області з високим вмістом одновалентної міді, має купол розшарування в області ліквіації.

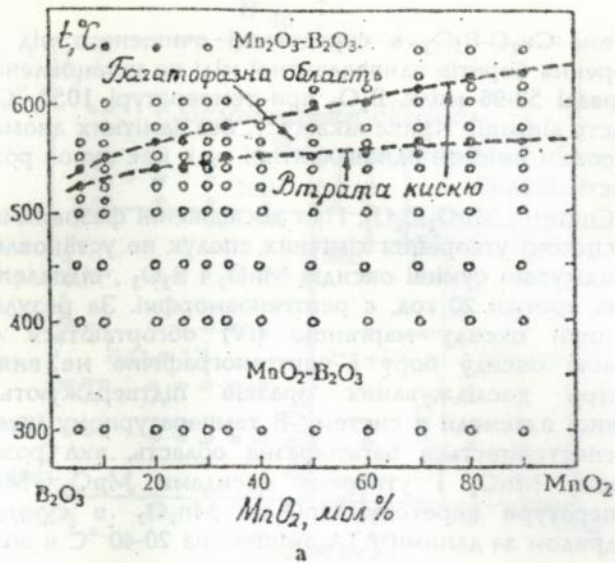
Система  $\text{MnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ . При дослідженні фазових перетворень в цій системі утворення хімічних сполук не встановлено (рис. 2,a). Досліджувані суміші оксидів  $\text{MnO}_2$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$ , відпалені при 300-650 °С на протязі 20 год, є рентгеноаморфні. За результатами МСА частинки оксиду марганцю (IV) обгортаються склоподібною плівкою оксиду бору і рентгенографічно не виявляються. ІЧ спектри досліджуваних зразків підтверджують відсутність хімічної взаємодії в системі. В температурному інтервалі 530-650 °С спостерігається багатофазна область, яка розширюється в сторону  $\text{MnO}_2$  і утворена оксидами  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Температури переходу  $\text{MnO}_2$  в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в сумішах з борним ангідридом за даними ДТА зміщені на 20-40 °С в область низьких температур.

Система  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ . Характерним для фазової діаграми системи  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 2,b) є утворення трьох сполук -  $\text{MnV}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{V}_4\text{O}_9$  і  $\text{MnVO}_3$ , які при температурах вище 940 °С розпадаються на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і розплав борного ангідриду та супроводжуються втратою кисню. Температурний діапазон розкладу сполук складає біля 50 °С, тому в інтервалі температур 940-990 °С ідентифікуються суміші фаз, які в повітрі включають відповідні сполуки, скло і оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Вище температури 1000 °С спостерігається  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплаві борного скла.

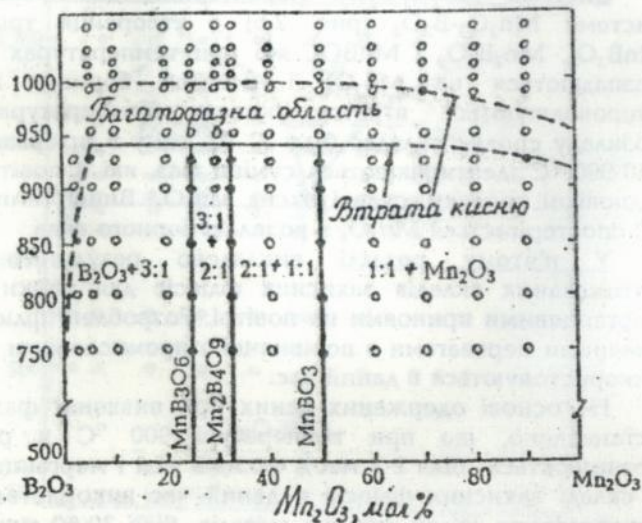
У п'ятому розділі викладено результати визначення оптимальних складів захисних флюсів для пайки сталі мідно-марганцевими припоями на повітрі. Розроблені флюси володіють значними перевагами в порівнянні з промисловими флюсами, що використовуються в даний час.

На основі одержаних даних при вивченні фазових діаграм встановлено, що при температурі 900 °С в розплаві  $\text{V}_2\text{O}_5$  розчиняється біля 2-3 мас% оксидів міді і марганцю. Відомо, що в складі захисних флюсів в даний час використовуються, крім легкоплавких солей лужних металів, біля 30-60 мас% фтористих сполук. Сполуки фтору знижують температуру плавлення оксидних флюсів, в'язкість і підвищують розчинність утворених при пайці окалини.

Експериментальним шляхом встановлено, що для зниження вмісту фторидів борні флюси повинні вміщувати фтористий



а



б

Рис.2. Фазові діаграми систем  $\text{MnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (а) і  $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (б)

натрій і вуглекислий калій в присутності 5-8 мас% кремнезему, який здатний розширювати діапазон флюсоуючої дії. В таблиці приведено порівняльні властивості промислових і розроблених флюсів Ф-1 і Ф-2, для яких модуль основності дорівнює 4. Як видно із таблиці, до складу розроблених флюсів входить значно менше токсичних фторидів. Крім того, вони мають набагато ширший температурний інтервал флюсоуючої дії при підвищених температурах, тобто ширший діапазон робочих температур.

Таблиця  
Порівняльні властивості промислових і розроблених флюсів

№	Марка флюсів	Склад флюсів, мол%	Робочі тем-ператури, °С	Інтервал дії, °С
1	Ф-1	40-45 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25-30 NaF, 6-8 KF, 12,5-13,5 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 9-11 SiO <sub>2</sub>	800-1200	400
2	Ф-2	60-75 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 7-10 NaF, 13-22 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 5-8 SiO <sub>2</sub>	750-1200	450
3	ПВ209	34-36 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 41-43 KF, 20-24 KBF <sub>4</sub>	500-750	250
4	ПВ-209Х	34,8-35,8 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 27,9-29,9 КОН, 34,3-36,3 HF	600-750	150

При відпрацюванні технологічного процесу було випробувано два варіанти технології одержання флюсів: сумісне плавлення компонентів з наступним загартуванням виливків, їх подрібненням і помолом та ретельне механічне змішування вихідних компонентів з приблизно однаковим розміром зерна і дальшою їх гомогенізацією в процесі нагрівання при пайці.

Методами ДТА і ТГ визначено температури початку плавлення флюсів (біля 600 °С), одержаних різними способами, а також досліджено характер зміни відносних втрат маси флюсів внаслідок випаровування при нагріванні. ТГ криві свідчать про те, що в цілому інтенсивніше випаровуються змішані флюси, значні втрати маси яких спостерігаються під час дегідратації при температурах біля 200 °С. При підвищених температурах відносні втрати маси плавлених і змішаних флюсів практично не відрізняються. Важливим є те, що змішані флюси дають значно кращі результати при розтіканні припоїв по сталевій підкладці і пайці внакладку. З підвищенням ступеня гомогенізації вихідної шихти якість паяних виробів покращується. Тому придатними для

пайки виявились флюси, одержані другим способом, тобто ретельним механічним змішуванням вихідних компонентів і їх гомогенізацією безпосередньо під час пайки.

Хід кривої в'язкості флюсу марки Ф-2 аналогічний ходу кривої в'язкості промислового флюсу ПВ-209, (рис. 3). Для розроблених флюсів інтервал робочих температур майже в два рази ширший, ніж у промислових. Технологія їх виготовлення є менш енергоємнішою і набагато простішою в порівнянні з технологіями виготовлення сучасних промислових флюсів.

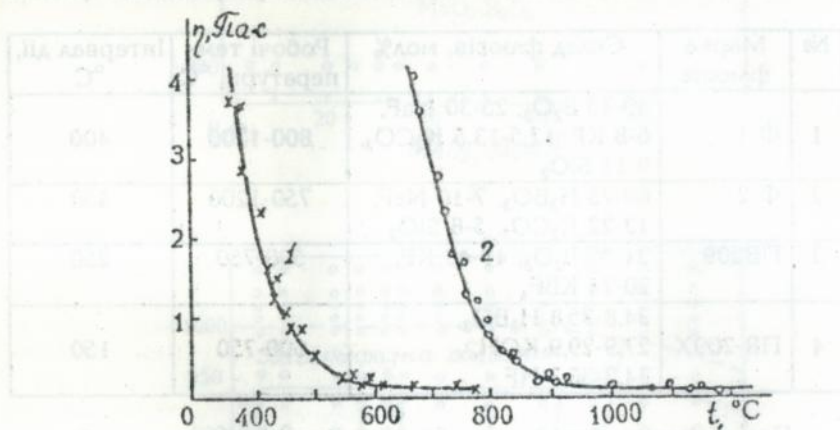


Рис.3. Залежність в'язкості від температури промислового флюсу марки ПВ-209 (1) і розробленого флюсу марки Ф-2 (2).

Результати, одержані в роботі, дозволили розробити прийнятливі склади захисних флюсів для пічної пайки сталі мідно-марганцевими припоями в повітрі. Їх напівпромислові випробування на дослідно-виробничому заводі в Інституті електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України підтвердили розроблені температурно-часові режими, що задовільняють процеси пайки при пічному, газовому та індукційному нагріваннях в повітрі.

Промислові випробування дослідних партій на ремонтно-технічному підприємстві "Терновське № 1" тресту "Пензаагропромхмонтаж" в Пензі показали, що розроблені флюси при збереженні властивостей міцності паяних виробів

мають значні переваги над сучасними флюсами. Вони є екологічно чистішими, тому що до складу флюсів входить тільки 7-10 мас% NaF, проти 35-62 мас% NaF у промислових флюсах. Цей факт являє інтерес для зниження захворюваності серед робітників.

Проста і ресурсозберігаюча технологія виготовлення флюсів дозволяє зменшити використання електроенергії на 65-75 %, оскільки вона виключає процеси плавлення вихідної шихти, загартування виливків у воді і їх наступне подрібнення та помол. Вихідна шихта розроблених флюсів дешевша в 1,25-3,6 раз, ніж вартість вихідної шихти промислових флюсів, як показали економічні розрахунки (за цінами Catalog Handbook of Fine Chemicals 1992-93 р.).

Використання мідно-марганцевих припоїв з флюсами приводить до економії дорогіших і дефіцитних срібних припоїв. Застосування пічного нагрівання в повітрі дозволяє розв'язати проблему паяння складних конструкцій, які технологічно важко здійснювати при газовому чи індукційному нагріванні, де приходиться використовувати захисне середовище, що не завжди доцільно.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. З метою визначення оптимального складу захисних флюсів для пайки сталі Cu-Mn припоєм в повітрі вивчено кінетику і механізм окислення цих припоїв в різних температурно-часових режимах. В продуктах окислення названих припоїв виявлено наступні основні фази: CuO,  $6\text{CuO}:\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuMnO}_2$  і  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ . За результатами цих досліджень встановлено, що припої найінтенсивніше окисляються при температурах 600-800°C, що необхідно враховувати при виборі режимів пайки та властивостях захисних флюсів.

2. Вивчено фізико-хімічні взаємодії між оксидами міді і марганцю з борним ангідридом, на основі яких вперше побудовано фазові діаграми систем  $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  в повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  в гелії, уточнено діаграму стану системи  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  в повітрі:

- в системі  $\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3$  в субсолідусній області ідентифіковано дві сполуки -  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  і  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , які розкладаються з утворенням оксидної фази при температурах 1010-1040 °C і 980-1010 °C відповідно, внаслідок зміни валентності міді. Вище зазначених температур система полікомпонентна. Сполуку складу  $\text{B}_2\text{O}_3:2\text{CuO}$  не виявлено.

- В системі  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  в середовищі гелію хімічна взаємодія відсутня. В інтервалі складу 52-96 мол%  $\text{V}_2\text{O}_5$  при температурі  $1050^\circ\text{C}$  знаходиться область ліквідації. Утворення раніше виявлених сполук  $\text{CuVO}_2$  і  $\text{Cu}_3\text{V}_4\text{O}_7$  (дві модифікації) в системі  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  в повітрі не підтвердилось.

- В системі  $\text{MnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$  при дослідженні фазових перетворень утворення хімічних сполук не встановлено. Відпалені при  $300-650^\circ\text{C}$  на протязі 20 год частинки оксиду марганцю (IV) обгортаються склоподібною плівкою оксиду бору. В температурному інтервалі  $530-650^\circ\text{C}$  спостерігається багатофазна область, яка розширюється в сторону  $\text{MnO}_2$  і утворена оксидами  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Вище зазначених температур система  $\text{MnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$  переходить в систему  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ .

- В системі  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  виявлено три сполуки -  $\text{MnV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{V}_4\text{O}_9$  і  $\text{MnVO}_3$ , які при температурах вище  $940^\circ\text{C}$  розкладаються на  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і розплав борного ангідриду з виділенням кисню. Двокомпонентна система переходить в полікомпонентну. Система  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  в повітрі включає багатофазну область, що складається із боратів марганцю, оксиду  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і борного скла. Протяжність даної області складає  $950-1000^\circ\text{C}$  при вмісті 100 мол%  $\text{V}_2\text{O}_5$  і відповідно  $920-960^\circ\text{C}$  при вмісті 100 мол%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Вище зазначених температур спостерігається  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в розплаві борного скла.

3. Фазові діаграми систем  $\text{CuO}-\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  в повітрі і  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$  в гелії, а також властивості утворених в цих системах хімічних сполук: двох боратів двовалентної міді -  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  і  $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_6$  та трьох боратів тривалентного марганцю -  $\text{MnVO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{V}_4\text{O}_9$  і  $\text{MnV}_3\text{O}_5$  є цінними довідниковими даними, що вносять суттєвий внесок в розуміння фізико-хімічної природи взаємодій у вивчених системах.

4. Вивчено умови синтезу боратів міді з метою одержання їх у вигляді монокристалів. Вивчено їх фізико-хімічні і механічні властивості. Вперше визначено параметри кристалічних ґраток боратів марганцю і уточнено для боратів міді. Незначні домішки боратів можуть бути використані в складах шихти оксидної кераміки з метою пониження температури рідиннофазового спікання при збереженні високих властивостей міцності кераміки. Розроблено низькотемпературну технологію одержання ультрадисперсних порошоків  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  ізометричної форми з високою твердістю зерна, які замінюють поліруючі матеріали, що синтезуються при більш високій температурі (а.с. № 1774597).

5. На основі результатів вивчення процесів окислення  $\text{Cu}-\text{Mn}$  припоїв і розчинності відповідних оксидів в розплавах  $\text{V}_2\text{O}_5$

проведено дослідження по розробці оптимальних складів захисних флюсів на основі складних багатокомпонентних систем, що включають  $B_2O_3$  - основа, кремнезем, фториди, хлориди і карбонати лужних металів. Нові універсальні флюси характеризуються зниженим вмістом токсичних фторидів за рахунок вмісту карбонату калію. Незначні добавки кремнезему (5-10 мол%) дали можливість майже в два рази розширити температурний інтервал флюсоуючої дії при підвищених температурах, що є предметом винаходу (а.с. № 1828796).

6. Розроблено технологію виготовлення флюсів, яка є менш енергосміщою і набагато простішою в порівнянні з технологіями виготовлення сучасних промислових флюсів. Вона полягає в ретельному механічному змішуванні вихідних компонентів з приблизно однаковим розміром частинок (не більше 100 мкм) і подальшою їх гомогенізацією в процесі нагрівання при пайці.

7. Проведені промислові випробування дослідних партій захисних флюсів показали значні переваги над традиційними флюсами. Впровадження їх у виробництво дозволяє використовувати дешеві високоякісні мідно-марганцеві припої для пайки сталі, які замінюють дорогі срібні припої. Проста технологія виготовлення флюсів дозволяє значно зменшити втрати електроенергії, в порівнянні з використанням останньої в сучасних технологіях на 65-75 %. Вихідні компоненти розроблених флюсів дешевші в 1,25-3,5 рази, ніж в промислових флюсах і менш шкідливі для здоров'я працівників, тому що до їх складу входить на багато менше токсичних речовин.

#### Основний зміст дисертації опубліковано в роботах:

1. Лаврив А.В., Павликов В.Н. Синтез новых соединений в системе  $CuO-B_2O_3$  // Новые порошковые материалы и технологии в машиностроении. - Киев: ИПМ АН УССР, 1988. - С.105-109.

2. Лаврив А.В. Исследование микротвердости соединений в системе  $CuO-B_2O_3$  // Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов: Сб. научн. труд. Киев: ИПМ АН УССР, 1989. - С.77-81.

3. Павликов В.Н., Лаврив А.В., Луговская Е.С. Диаграмма состояния системы  $CuO-B_2O_3$  в субсолидусной области // Докл. АН УССР. Сер.Б.-1989.-№ 7.-С.38-41.

4. Лаврив А.В., Павликов В.Н., Луговская Е.С., Карпец М.В., Кирьякова И.Е. Синтез и свойства соединений в системе  $CuO-B_2O_3$  // Укр.хим.журн.-1990.-Т.56, №4.-С.351-355.

5. Лаврив А.В., Луговская Е.С., Павликов В.Н. Синтез соединений в системе  $Mn_2O_3-B_2O_3$  // Укр. хим. журн. - 1990. - Т.56, №5. - С.455-458.

6. Лаврив А.В., Павликов В.Н., Табелев В.Д., Иванова Л.Р. Боросиликатные оксифторидные расплавы для пайки сталей высокомарганцовистыми припоями // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1990. - №24. - С.80-89.

7. Лаврив А.В., Луговская Е.С. Диаграммы состояния систем  $MnO_2-B_2O_3$  и  $Mn_2O_3-B_2O_3$  на воздухе. Фазовые равновесия в системе  $MnO_2-B_2O_3$  // Докл. АН УССР, 1991. - №10. - С.142-144.

8. Лаврив А.В., Павликов В.Н., Карпец М.В. Диаграммы состояния систем  $MnO_2-B_2O_3$  и  $Mn_2O_3-B_2O_3$  на воздухе. Фазовые равновесия в системе  $Mn_2O_3-B_2O_3$  // Докл. АН УССР, 1991. - №11. - С.116-118.

9. Лаврив А.В., Павликов В.Н., Луговская Е.С. Диаграмма состояния системы  $Sr_2O-B_2O_3$  // Докл. АН УССР, 1991. - №12. - С.84-87.

10. Лаврив А.В., Табелев В.Д., Иванова Л.Р. Флюсы для пайки сталей среднеплавкими припоями // Адгезия расплавов и пайка материалов. - 1992. - №28. - С.67-69.

11. Лаврив А.В., Павликов В.Н. Способ получения монокристаллического бората меди // а.с. №1774597.

12. Павликов В.Н., Лаврив А.В. Шихта для получения монокристаллов хромтитаната калия // а.с. №1752022.

13. Табелев В.Д., Лаврив А.В., Иванова Л.Р., Карпека Л.А., Митюрязев А.Н., Кузнецов В.С. Флюс для пайки металлических конструкций // а.с. №18287996.

14. Павликов В.Н., Лаврив А.В., Табелев В.Д. Исследование окисления медно-марганцевых сплавов, используемых в качестве основы припоев // Автом.сварка. - Деп.ВИНИТИ №3879-В89. Киев, 1989. - 15с.

15. Павликов В.Н., Лаврив А.В. Фазовые превращения в системах, образуемых оксидами меди и марганца с оксидом бора на воздухе // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. Тез.докл. 6-го Всесоюз. сов. / Ленинград, 19-21 апр. 1988г. / Л.: Ин-т химии силикатов им. И.В.Гребенщикова АН СССР, 1988. - С.107-108.

16. Табелев В.Д., Иванова Л.Р., Лаврив А.В. Исследование и разработка опытных флюсов для пайки высокомарганцовистыми припоями // Технологическая теплофизика. Теплофизика процессов сварки и пайки: Тез.докл. У11 Всесоюз. конф. - Тольятти. ТПИ, 1988. - С.144-145.

17. Лаврив А.В., Павликов В.Н., Табелев В.Д. Исследование кинетики окисления медно-марганцевых сплавов и фазового состава окалины // Порошковая металлургия. Тез.докл. XVII Всесоюз. научно-технич. конф. - Свердловск: Ин-т металлургии УрО АН СССР, 1989. - С.74.

*Лаврив*

LAVRIV L.V. Physicochemical Studies of Cu-Mn Alloys Oxidation and Interaction of Resulted Products with  $B_2O_3$  for Development of Protective Fluxes. Manuscript. A thesis submitted to award a candidate scientific degree on specialty 02.00.04 - physical chemistry. Institute for Problems of Materials Science of the Ukraine National Academy of Sciences, Kyiv, 1996.

14 scientific papers and 3 inventions involving the investigations of oxidation processes of Cu-Mn alloys on air, phase transformation in the scale being formed at elevated temperatures as well as physicochemical interactions in the system formed by oxidation products with  $B_2O_3$  as basic ingredient of fluxes are maintained as a thesis. New compositions of furnace soldering fluxes are suggested on the base of carried out investigations. The solders' oxidation is found to be more intensively at temperatures from 600 up to 800°C. It is necessary to take into account in the choice of soldering conditions and protective fluxes properties. Phase diagrams of the systems as  $CuO-B_2O_3$ ,  $MnO_2-B_2O_3$ ,  $Mn_2O_3-B_2O_3$  in air, and  $Cu_2O-B_2O_3$  in helium are plotted for the first time. The  $Cu_2O-B_2O_3$  phase diagram in air, and two copper borates  $CuB_2O_4$  and  $Cu_3B_2O_6$  as well as three manganese borates  $MnBO_3$ ,  $Mn_2B_4O_9$ , and  $MnB_3O_9$  are established. Comparatively simple, less power-intensive, and resources saving technology of the fluxes fabrication as well as low-temperature one for preparation of ultra fine-grained  $CuB_2O_4$  powders with isometric shape and high hardness are developed.

ЛАВРИВ Л.В. Фізико-хімічні дослідження окислення Cu-Mn сплавів і взаємодія продуктів окислення з  $B_2O_3$  для розробки захисних флюсів. Рукопис. Дисертація на соискание ученої ступені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.04 - фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н.Францевича НАН України, Київ, 1996.

Захищається 14 наукових робіт і 3 авторських свідчення, які включають вивчення процесів окислення Cu-Mn сплавів на повітрі, фазових превращень в утворюючій окалині при підвищених температурах, фізико-хімічних взаємодій в системах, утворюваних продуктами окислення з основним компонентом флюсів -  $B_2O_3$ . На основі отриманих даних пропонуються нові складові захисних флюсів для печної пайки.

Установлено, що припой більш інтенсивно окислюється при температурах 600-800 °С, що необхідно ухвалити при виборі режимів пайки і властивостей захисних флюсів. Вперше побудовані фазові діаграми систем  $CuO-B_2O_3$ ,  $MnO_2-B_2O_3$ ,  $Mn_2O_3-B_2O_3$  на повітрі і  $Cu_2O-B_2O_3$  в гелії, уточнено діаграму стану  $Cu_2O-B_2O_3$  на повітрі і встановлено утворення двох боратів міді  $CuB_2O_4$  і  $Cu_3B_2O_6$  і трьох боратів марганцю  $MnBO_3$ ,  $Mn_2B_4O_9$  і  $MnB_3O_9$ . Розроблено більш просту, менш енергоємну і ресурсозберігаючу технологію отримання флюсів, а також низькотемпературну технологію отримання ультрадисперсних порошків ізометричної форми з високою твердістю зерна.

Ключові слова: окислення сплавів, фазові діаграми, борати міді і марганцю, флюси.

Аз 36.028  
АВ 36.028

Підп. до друку 29.10.96. Формат 60x84/16. Папір офс.  
друк. офс. Умов. друк. л. 1,23. Умов. фарб.-відб. 1,3.  
Обл.-вид.л. 0,9. Тираж 70. прим. Зам. 698.

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.  
дільниця Оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252680 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.