

## Об уносе серебра при пайке серебросодержащими припоями в вакууме

А.Б. Аминов<sup>1,а</sup>, И.Р. Аслаян<sup>2,б</sup>

<sup>1</sup>АО «НПО Энергомаш имени академика В.П. Глушко», г. Химки, Россия

<sup>2</sup>Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ), г. Москва, Россия

**Аннотация.** Появление в последнее время нового оборудования для пайки, позволяющего производить процесс в высоком вакууме, и известная испаряемость серебра в вакууме поставили вопрос о возможности пайки конструкций в таком оборудовании серебряными припоями. В статье проведены расчетные оценки скорости испарения серебра в вакууме. Для расчетов использовалось уравнение молекулярной теории разреженных газов. Представлены результаты расчетов уноса серебра, используемого в виде покрытия на паяемой детали при контактно-реактивной пайке, а также серебра, входящего в состав листового припоя. Показано, что высокий вакуум не препятствует бездефектному проведению пайки узлов с листовым серебросодержащим припоем, а в случае контактно-реактивной пайки с припоем в виде гальванических покрытий должно быть соблюдено условие плотного прилегания паяемых деталей.

**Ключевые слова:** пайка, серебросодержащий припой, вакуум, жидкостной ракетный двигатель.

<sup>а</sup>aminov\_ab@npoem.ru, <sup>б</sup>as-irina@rambler.ru

### Введение

Пайка конструкций жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) серебросодержащими припоями нашла широкое применение при изготовлении конструкций ЖРД. Серебро используется как в составе гальванического медно-серебряного припоя, наносимого в виде гальванических покрытий меди и серебра на паяемые детали при контактно-реактивной пайке, так и в качестве одного из компонентов листовых припоев.

В отличие от готовых листовых припоев, приобретаемых на других предприятиях-изготовителях, гальванические медно-серебряные припои изготавливаются непосредственно перед пайкой сборочной единицы путем нанесения гальванических покрытий меди и серебра на паяемые поверхности ее деталей. Для этого паяемые детали проходят довольно длительный и трудоемкий процесс, включающий в себя большой комплекс операций предварительной подготовки поверхностей паяемых деталей.

Следует обратить внимание на одно существенное обстоятельство: гальванический припой образуется в процессе пайки в результате сплавления его компонентов. Определить качество припоя заранее, перед пайкой, невозможно. Для получения гальванического припоя требуется нанести на паяемые детали несколько слоев медного и серебряного покрытий определенной толщины (несколько микрометров), подобранной для каждой паяемой сборочной единицы экспериментально. Количество серебра в припое определяет количество жидкой фазы эвтектики и твердого раствора, образующихся в процессе пайки сборочной единицы. Как показывает практика, недостаток жидкой фазы чреват непропаем, избыток – заплавлением каналов охлаждения, или, что еще хуже, – жидкометаллической хрупкостью материала паяемых деталей (например, деталей из хромоникелевых сплавов). Нанести покрытие необходимой толщины, соответствующей технологическому процессу, достаточно не просто. Поэтому задача по точному определению толщины нанесенного покрытия является актуальной.

Известны методы измерения толщины серебряного покрытия по образцам-свидетелям, завешиваемым на покрываемой детали, с последующим снятием пленки покрытия и измерением ее толщины микрометром. Самая большая погрешность такого измерения заключается в том, что количество серебра в паяном зазоре определяется по измеренной толщине. При этом серебряное покрытие может иметь различную пористость структуры, связанную с условиями нанесения и наличием загрязнений в гальванической ванне, в результате чего появляется полная неопределенность по количеству нанесенного серебра.

В настоящее время в НПО Энергомаш разработана методика неразрушающего контроля, основанная на рентгенофлуоресцентном анализе [1], позволяющая достаточно точно определять количество наносимого серебра, поскольку исходным параметром измерения в методике является именно количество серебра, которое далее уже по известной плотности серебра переводится в привычную в технологии толщину серебряного покрытия.

### Пайка серебросодержащими припоями в вакууме

Известно, что пайка в вакууме серебросодержащими припоями до настоящего времени ограничивалась степенью вакуума до  $10^{-3}$  мм. рт. ст. Появление в последнее время нового оборудования, позволяющего довести вакуум до  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  мм. рт. ст., и известная испаряемость серебра в вакууме поставили вопрос о возможности пайки конструкций в таком вакууме серебросодержащими припоями из-за возможного значительного уноса серебра из припоя.

Для расчета уноса серебра из серебросодержащего припоя при пайке в вакууме необходимо знать величину скорости испарения серебра из припоя, а также параметры среды, в которой производится пайка, определяющие возможность безвозвратного удаления паров из паяного соединения.

Необходимо отметить, что в технической литературе [2] имеются зависимости скорости испарения некоторых металлов в вакууме от температуры, однако отсутствуют данные для серебра.

Рассчитаем формулу для вычисления скорости испарения металлов из следующих соображений. За основу возьмем известное высказывание американского физика-химика И. Ленгмюра [3], касающееся поверхности металла, находящегося в равновесии со своим насыщенным паром: «Согласно кинетической теории, равновесие рассматривается как равенство скорости испарения и скорости конденсации. Иными словами, эти два процесса происходят одновременно с равными скоростями. При давлении пара вещества, не превышающего 1 мм рт. ст., можно считать истинную скорость испарения не зависящей от присутствия окружающего пара. Аналогично можно считать, что скорость конденсации определяется только давлением пара».

Далее, используем известную формулу молекулярно-кинетической теории для массы  $M$  газа, находящегося в равновесии внутри сосуда, «падающей» на единицу поверхности в единицу времени [2]:

$$M = \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} p_l, \quad (1)$$

где  $M$  – масса «падающего» газа,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ;  $R = 8,31$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ ;  $\mu$  – молярная масса металла,  $\text{кг}/\text{моль}$ ;  $T$  – температура,  $\text{К}$ ;  $p_l$  – давление насыщенных паров,  $\text{Па}$ .

Принимая во внимание вышеприведенное высказывание И. Ленгмюра, полагаем, что формулу (1) можно использовать для расчетов скорости испарения металлов при температуре  $T$ .

Для проверки справедливости такого предположения рассчитаем по этой формуле известную из литературы скорость испарения какого-либо металла из той же, что и серебро, подгруппы периодической таблицы элементов, например, меди ( $\mu = 64 \cdot 10^{-3}$  кг/моль). Выберем несколько точек по температуре: 1400, 1600, 1800 К. Соответствующее давление насыщенного пара 0,1, 4, 40 Па [3].

Подставляя указанные данные в формулу (1), получим скорости испарения меди  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  кг/м<sup>2</sup>·с, достаточно хорошо совпадающие с данными скорости ее испарения, приведенных в [2].

Заметим, что в случае насыщенного пара количество испаряющегося металла в точности равняется количеству конденсирующегося пара, и потому уноса металла от поверхности испарения не происходит.

Для вычисления же интенсивности уноса испаряющегося металла, т.е. покидающего поверхность «рождения», воспользуемся другой формулой, представленной в [4], для вычисления потока разреженного газа в единицу времени через отверстие в перегородке, разделяющей две части объема, находящиеся при разных давлениях, отвечающих условиям вакуума:

$$M = \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} S (p_1 - p_2), \quad (2)$$

где  $p_1$  – давление в непосредственной близости от поверхности металла – давление насыщенного пара, Па;  $p_2$  – давление среды, в которой производится пайка, Па,  $S$  – площадь отверстия в перегородке, м<sup>2</sup>.

Проведем расчеты для серебряного покрытия гальванического медно-серебряного припоя, используемого в контактно-реактивной пайке ( $\mu = 108 \cdot 10^{-3}$  кг/моль) К). Температура пайки 1200 К, время выдержки 30 мин. Давление среды  $p_2$  примем равным высокому вакууму,  $p_2 = 10^{-6}$  мм рт. ст. =  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па. Результаты расчетов представлены в Табл. 1.

**Таблица 1.** Скорость уноса серебра из гальванического медно-серебряного припоя.

Температура пайки, К	1200
Давление $p_1$ , Па [3]	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Давление $p_2$ , Па	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Скорость уноса, кг/м <sup>2</sup> ·с	$1,7 \cdot 10^{-4}$

Расчеты проведены для единичной площади отверстия, соединяющего две части объема с различной степенью вакуума, т.е. для  $S=1$  м<sup>2</sup>. Конкретное значение величины  $S$  (в нашем случае это площадь поверхности испарения) вводится при рассмотрении пайки конкретного узла.

В качестве примера паяемой детали сборочной единицы, в которой используется контактно-реактивная пайка, возьмем ребро внутренней стенки одного из узлов ЖРД. Паяемая поверхность – вершина ребра толщиной 1,5 мм и длиной 300 мм. Вначале рассмотрим внутреннюю стенку с нанесенным серебряным покрытием. Площадь испарения ( $S$ ) равняется  $450 \text{ мм}^2 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Умножая ее на скорость уноса  $0,17 \text{ г/м}^2 \cdot \text{с}$ , получим величину уноса массы серебра  $0,76 \cdot 10^{-4} \text{ г/с}$ .

Теперь определим массу серебра на ребре. Толщина покрытия  $6 \cdot 10^{-3}$  мм, площадь  $450 \text{ мм}^2$ . Объем  $2,7 \text{ мм}^3$  или  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3$ . Плотность серебра  $10,5 \text{ г/см}^3$ . Масса серебра в покрытии составляет  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ г}$ . Разделив ее на скорость уноса серебра, получим время, за которое она полностью испарится:  $2,8 \cdot 10^{-2} / 0,76 \cdot 10^{-4} = 370 \text{ с}$ , т.е. примерно за 6 мин, т.е. за время меньше, чем выдержка в 30 мин.

### Скорость уноса серебра из паяного зазора при контактно-реактивной пайке

Рассмотрим, как изменится величина уноса серебра с того же ребра, находящегося в паяном зазоре. На Рис.1 изображена часть такого паяного соединения с тремя ребрами.



**Рисунок 1.** Типовое паяное соединение с использованием серебряного покрытия.

Здесь поверхность испарения серебра с одного ребра (величина  $S$ ) – две боковые поверхности серебряного покрытия, находящихся в зазоре. При толщине ребра 1,5 мм и толщине покрытия  $6 \cdot 10^{-3}$  мм площадь поверхности испарения снизится в отношении толщины ребра 1,5 мм к удвоенной толщине покрытия  $6 \cdot 10^{-3}$ , т.е. в 150 раз. Таким образом, унос серебра из паяного зазора составит в 150 раз меньшую величину, а следовательно, серебро полностью испарится за  $370 \cdot 150 = 56000$  с, т.е. за 930 мин. Т.е. за время выдержки 30 мин испарится всего 3 % серебряного покрытия, что вполне допустимо.

Выполненный расчет по уносу серебра из паяного зазора показал возможность проведения контактно-реактивной пайки узлов ЖРД в высоком вакууме.

Существенное различие в уносе серебра между припоем с открытой паяемой поверхностью и припоем с закрытой паяемой поверхностью, находящейся в зазоре, свидетельствует о необходимости, из условия бездефектности паяного соединения, обеспечения плотного прилегания паяемых деталей, что прежде всего достигается высокой точностью механической обработки деталей и затем при пайке – давлением прижатия с помощью аргона или соответствующего термофиксатора.

### Унос серебра при пайке листовым припоем

Рассмотрим величину уноса серебра при пайке листовым припоем. Для примера возьмем пайку припоем ПСрМО68-28-5 с температурой пайки 1000 К и временем выдержки 5 мин. Припой представляет собой полосы толщиной 0,1 мм и шириной 1,5 мм (по толщине ребра). Площадь поверхности испарения припоя при длине ребра 300 мм равна  $450 \text{ мм}^2$  или  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ . Объем припоя –  $0,45 \cdot 10^{-4}$ , количество серебра в полосе – 68 %, т.е.  $31 \text{ мм}^3$ , масса серебра – 0,32 г. Скорость уноса серебра, вычисленная с помощью формулы (2), представлена в Табл. 2.

**Таблица 2.** Скорость уноса серебра из припоя ПСрМО68-28-5.

Температура пайки, К	1000
Давление $p_1$ , Па [3]	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Давление $p_2$ , Па	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Скорость уноса, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$

Унос серебра при пайке в высоком вакууме при выдержке 5 мин или 300 с составит  $0,9 \cdot 10^{-7} \cdot 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 300 = 1,2 \cdot 10^{-10}$  кг или  $1,5 \cdot 10^{-7}$  г, т.е.  $2 \cdot 10^{-4}$  % от исходного количества 0,32 г.

В паяном зазоре унос серебра будет еще меньше, а именно в 15 раз, равном отношению толщины ребра 1,5 мм к удвоенной толщине припоя 0,1 мм.

Полученный результат показывает, что паять припоем ПСрМО-68-27-5 в высоком вакууме можно без какого-либо заметного ущерба для качества паяного соединения.

### Выводы

1. Предложена формула для вычисления скорости испарения металлов, а также формула скорости уноса испаряющихся металлов при высокотемпературной пайке в вакууме.

2. Результаты расчетов по предложенным формулам показывают, что при пайке серебросодержащими припоями в высоком вакууме ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мм. рт. ст.), унос серебра из паяного соединения не препятствует бездефектному проведению пайки серебросодержащими припоями. При этом контактно-реактивная пайка гальваническим медно-серебряным припоем, содержащим медное покрытие, требует для получения бездефектного паяного соединения обеспечение плотного прилегания паяемых деталей. При пайке листовым серебросодержащими припоем ПСрМО68-28-5 происходит несущественный унос серебра из припоя, и он может широко использоваться в современных вакуумных установках.

### Литература:

1. А.М. Полянский. Определение толщины серебряного покрытия методом рентгенофлуоресцентного анализа // Труды НПО Энергомаш. 2015. № 32. С. 211-225. [in Russian] A.M. Polyansky. Determination of the thickness of the silver coating by X-ray fluorescence analysis // Proceedings of NPO Energomash. 2015. No. 32. pp. 211-225.
2. И.Е. Петрунин. Физико-химические процессы при пайке. М.: Высшая школа. 1972. 280 с. [in Russian] I.E. Petrunin. Physico-chemical processes during soldering. Moscow: Higher School. 1972. 280 p.
3. С. Дэшман. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964, 716 с. [in Russian] S. Dashman. Scientific foundations of vacuum technology. Moscow: Mir, 1964, 716 p.
4. А.К. Кикоин, И.К. Кикоин. Молекулярная физика. М.: Наука, 1976, 480 с. [in Russian] A.K. Kikoin, I.K. Kikoin. Molecular Physics. Moscow: Nauka, 1976, 480 p.

### Об авторах:

**АМИНОВ Алишер Баширович**, главный сварщик АО «НПО Энергомаш», дипл. инженер по специальности «Машины и технология высокоэффективных процессов обработки» (МГТУ им. Баумана, 2000). Иссл. в обл. пайки и сварки ЖРД.

**АСЛАНЯН Ирина Рудиковна**, профессор кафедры «Технология производства двигателей летательных аппаратов» ФГБОУ ВО «МАИ,» доктор технических наук, доцент, дипл. инженер-механик (УГАТУ, 1995). Иссл. в обл. трибологии и материаловедения ГТД.

### Metadata:

**Title:** About silver loss during soldering with silver containing solders in vacuum

**Author 1:** Alisher Bashirovich Aminov, chief welder of “NPO Energomash”, engineer specializing in “Machines and technology of highly efficient processing processes” (Bauman Moscow State Technical University, 2000). Studies in the soldering and welding of liquid rocket engines.

**Author 2:** Irina Rudikovna Aslanyan, Professor at the Department of the Technology of Production of Aircraft Engines of MAI, Dr. Sci., Associate Professor, dipl. mechanical engineer (USATU, 1995). Studies in the tribology and materials science of gas-turbine engines.

**Abstract:** The recent emergence of new soldering equipment, which allows the process to be carried out in a high vacuum, and the known volatility of silver in a vacuum, have raised the question of the possibility of soldering structures in such equipment with silver solders. The article provides calculated estimates of the rate of evaporation of silver in a vacuum. For calculations, the equation of the

molecular theory of rarefied gases was used. The results of calculations of the loss of silver used as a coating on the soldered part during contact-reactive soldering, as well as silver included in sheet solder, are presented. It has been shown that high vacuum does not prevent defect-free soldering of units with sheet silver-containing solder, and in the case of contact-reactive soldering with solder in the form of galvanic coatings, the condition of a tight fit of the soldered parts must be met.

**Keywords:** soldering, silver-containing solder, vacuum, liquid rocket engine.