



СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО ПРИПОЯ СИСТЕМЫ Cu–Ti

С. В. МАКСИМОВА, канд. техн. наук, чл.-кор. НАН Украины В. Ф. ХОРУНОВ

(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),

Г. М. ЗЕЛИНСКАЯ, канд. физ.-мат. наук (Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Установлено, что быстрозакаленная лента припоя находится в аморфном состоянии и имеет равномерное распределение легирующих элементов по ширине. Определены температурные интервалы перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое. Проведено рентгеноструктурное исследование фазового состава быстрозакаленной ленты в исходном состоянии и после изотермического отжига; в последнем случае идентифицированы кристаллические структуры — δ -CuTi и γ -CuTi₂.

Ключевые слова: пайка, припой, система Ti–Cu, структура, фазовый состав, аморфное и кристаллическое состояния, сверхбыстрая закалка, изотермический отжиг, рентгеноструктурный анализ

Аморфные металлические сплавы привлекают внимание многих исследователей благодаря их уникальным свойствам — высоким механическим характеристикам и коррозионной стойкости, электромагнитным показателям и др. [1].

Применение припоев в аморфном состоянии открывает новые возможности в области пайки. Одним из главных преимуществ аморфных припоев является химическая однородность. Данные припои обеспечивают хорошее смачивание паяемой поверхности, имеют высокие капиллярную активность припоя, диффузионную активность его компонентов и равномерное распределение последних в зоне пайки, что уменьшает вероятность образования хрупких фаз в металле паяного шва и обеспечивает оптимальную прочность паяных соединений. Припои характеризуются высокой пластичностью, что позволяет изготавливать закладные элементы требуемых размеров и дозировать применяемый припой при изготовлении уникальных ответственных конструкций в различных отраслях промышленности [2].

Целью настоящей работы является проведение сравнительных исследований структурных особенностей быстрозакаленного припоя Ti₅₇Cu₄₃ в исходном и отожженном состояниях, а также определение термической стабильности его аморфного состояния при нагреве.

К быстрозакаленным относятся сплавы, полученные быстрым охлаждением расплава (его закалкой). Структура и свойства быстрозакаленных сплавов существенно отличаются от структуры литых сплавов, полученных традиционными способами выплавки. В зависимости от скорости охлаждения они могут иметь высокодисперсную

дендритную, микрокристаллическую, нанокристаллическую и аморфную структуры [3].

Для производства припоев в аморфном состоянии наиболее широко применяется способ быстрого ($1 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^6$ °C/c) затвердевания расплава на внешней поверхности быстровращающегося диска-холодильника [4, 5]. Жидкий металл под давлением инертного газа проходит через сопло и попадает на внешнюю поверхность вращающегося диска, где затвердевает в виде тонкой ленты, которая удаляется за счет центробежных сил. Пластичные тонкие аморфные фольги (ленты) можно получать даже из хрупких сплавов (эвтектических, интерметаллидных) с помощью сверхбыстрой закалки. В таких системах при охлаждении с высокой скоростью имеется склонность к подавлению образования зародышей перенасыщенных выше фаз и достижению аморфного состояния даже при отсутствии аморфизаторов — бора, кремния, фосфора и др.

Для исследований использовали быстрозакаленные ленты Ti₅₇Cu₄₃ толщиной 30...50 мкм и шириной около 20 мм. Металлографические исследования показали, что типичная структура свободной поверхности аморфной ленты Ti₅₇Cu₄₃, контактирующей с воздухом гладкая зеркальная (стекловидная) и характеризуется отсутствием каких-либо углублений и шероховатостей (рис. 1, а).

На обратной стороне ленты, контактирующей с поверхностью диска, имеются неровности (рис. 1, б), которые обусловлены рельефом материала диска, скоростью его вращения и др. При получении быстрозакаленных лент немаловажную роль играют температура перегрева над линией ликвидуса расплава, вязкость сплава, поверхностное натяжение, смачивание расплавом материала диска.

Следует отметить, что при быстрой закалке расплава возникает температурный градиент в направлении, перпендикулярном к плоскости лен-

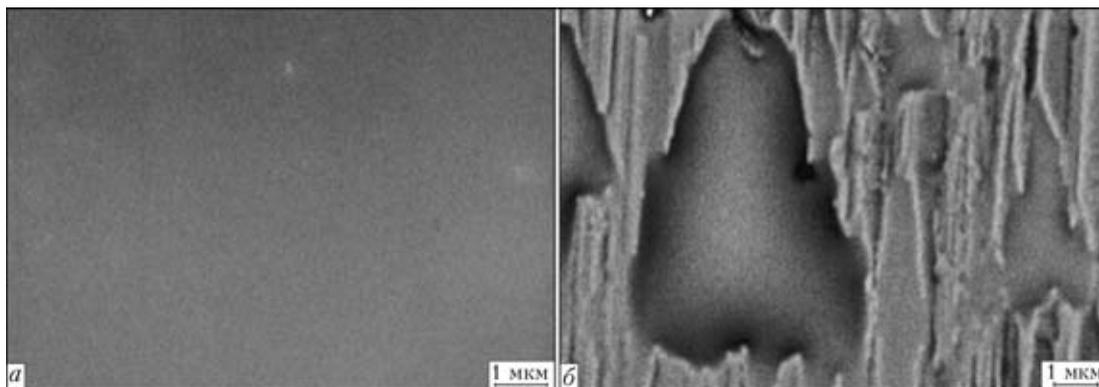


Рис. 1. Поверхность быстрозакаленной ленты, контактирующая с воздухом (а) и с поверхностью диска (б)

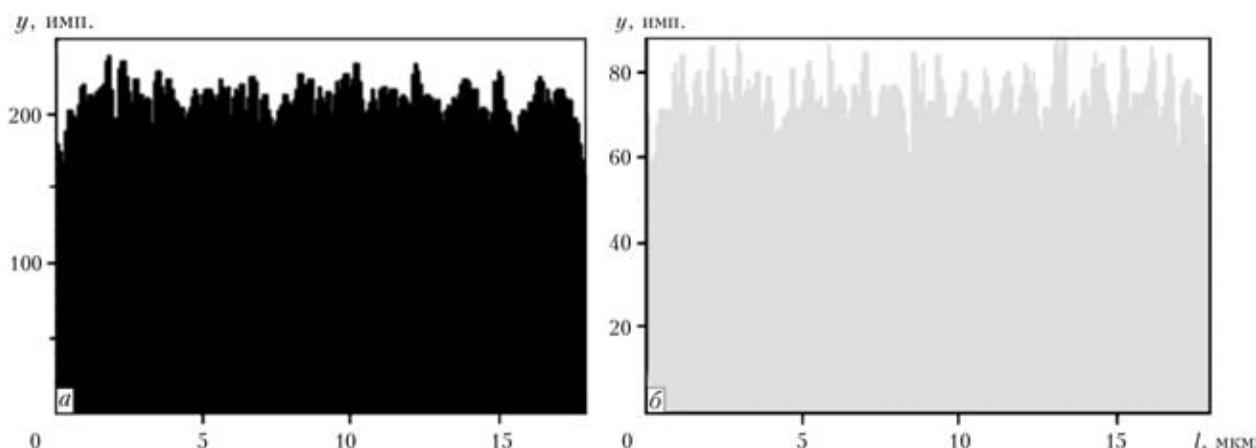


Рис. 2. Распределение титана (а) и меди (б) по ширине быстрозакаленной ленты (y — количество импульсов)

ты, который способствует формированию концентрационной неоднородности в распределении элементов по толщине ленты. В результате этого поверхностные слои, прилегающие к свободной стороне ленты, обогащаются более легкими элементами, в то время как в поверхностных слоях ее контактной стороны преобладают более тяжелые элементы [6]. Быстрозакаленная лента исследуемого припоя получена без использования химических элементов-аморфизаторов. При исследовании химической неоднородности в поперечном сечении ленты определено, что составляющие элементы припоя распределяются вдоль линии сканирования равномерно (рис. 2).

Изучение структурного состояния быстрозакаленного припоя в исходном и отожженном состояниях проводили с помощью рентгенографического метода на дифрактометре «ДРОН-3» в $Mo_{K\alpha}$ -излучении в режиме сканирования с шагом $0,1^\circ$ в области главного максимума и $0,5^\circ$ на других расстояниях. Графитовый монохроматор располагали на первичном пучке. Режимы регистрирующей аппаратуры подбирали таким образом, чтобы исключить шумы, флуоресцентное рассеяние от образца, а также излучение от сплошного спектра с длиной волны $\lambda/2$, которую пропускает кристалл-монохроматор.

Методика внесения поправок на некогерентное рассеяние, поляризацию, поглощение, флуоресцентное рассеяние образцом, а также нормировка дифракционных кривых были стандартными [7, 8].

Известно, что металлические стекла дают дифракционную картину, подобную металлическим жидкостям. Поэтому для изучения их структуры использовали технику эксперимента и математический аппарат Фурье-преобразования, который применяют при исследовании жидкости [7].

Для припоя $Ti_{57}Cu_{43}$ рассчитывали структурный фактор $i(s)$ и функцию радиального распределения атомов (ФРРА). По $i(s)$ и ФРРА определяли основные структурные характеристики — положение s_1 , высоту $i(s_1)$, ширину на половине высоты (полуширину) $\Delta s_{1/2}$ первого максимума структурного фактора, положение r_1 и площадь A первого максимума ФРРА.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что для исследуемого состава припоя получена типичная [9] для аморфного состояния дифракционная картина в виде диффузных максимумов (рис. 3) с четко выраженным эффектом раздвоения второго максимума $i(s)$ (рис. 4). На правой ветви первого максимума структурного фактора $i(s)$ при $s \approx 3,5 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается наплыв.

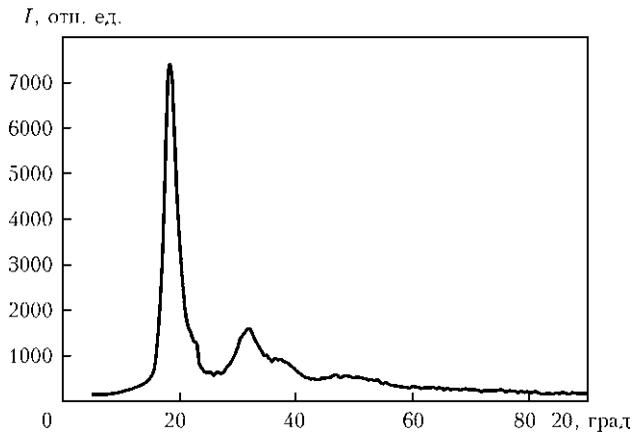


Рис. 3. Дифракционная кривая аморфной ленты

Кривая ФРРА имеет асимметрию первого максимума и дополнительный максимум в области $r \approx 3,6 \text{ \AA}$ (рис. 5). Эти факты могут свидетельствовать о том, что первый дифракционный максимум и первый максимум ФРРА, как и в случае атомного строения расплавов, состоящих из двух и более компонентов, можно считать суперпозицией нескольких максимумов, обусловленных существованием нескольких типов атомных группировок, различающихся по типу топологического и композиционного упорядочения атомов [7].

При исследовании температурного интервала плавления с помощью высокотемпературного дифференциального термического анализа (в атмосфере гелия при скорости нагрева и охлаждения $80 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) зафиксированы (рис. 6) два экзотермических тепловых эффекта и один эндотермический.

Наличие первого незначительного экзотермического эффекта в температурном интервале $460...480 \text{ }^\circ\text{C}$ подтверждает факт протекания структурной релаксации, которая снижает уровень закалочных напряжений в различных микрообъемах и предшествует кристаллизации. При повышении температуры максимальное тепловыделение имеет место при $500 \text{ }^\circ\text{C}$, что приводит к

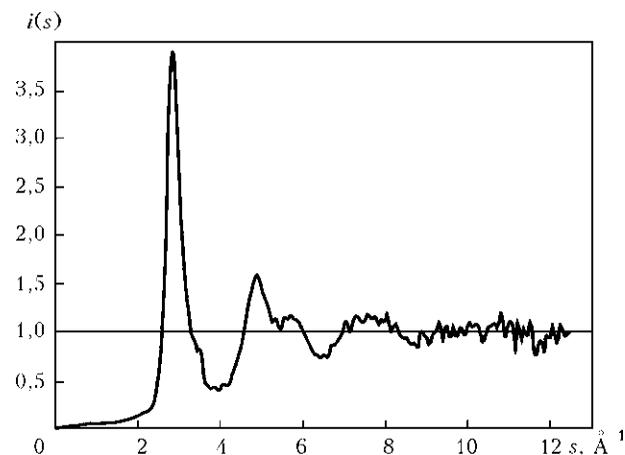


Рис. 4. Структурный фактор аморфной ленты

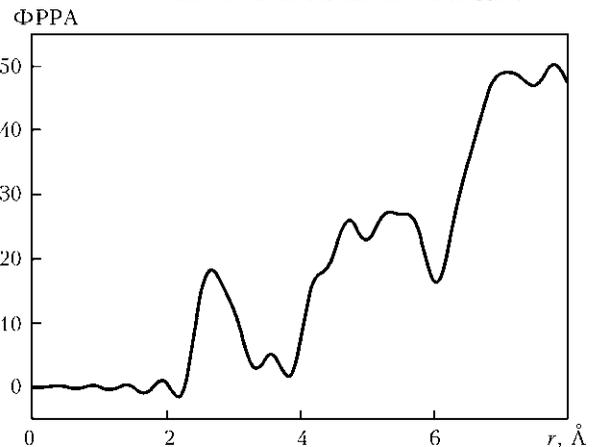


Рис. 5. Кривая ФРРА

объемной кристаллизации сплава и свидетельствует об относительно невысокой термической стабильности аморфного (метастабильного) состояния быстрозакаленной ленты. В случае полной структурной релаксации экзотермический эффект отсутствует [6]. При дальнейшем повышении температуры наблюдается эндотермический эффект, что свидетельствует о полном расплавлении металла припой. При охлаждении происходит кристаллизация расплава, и на термограмме фиксируется только один тепловой эффект. Такой характер распределения тепловых эффектов является подтверждением наличия аморфного состояния в быстрозакаленной ленте.

В соответствии с данными высокотемпературного дифференциального термического анализа проведен низкотемпературный изотермический отжиг при температуре $510 \text{ }^\circ\text{C}$ (и для сравнения при $400 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 1 ч в вакууме.

После отжига рельеф свободной поверхности ленты был волнообразный (рис. 7, а), а не зеркальный (стекловидный), который характерен для исходного состояния. Обратная сторона ленты, контактирующая с поверхностью диска, практически осталась без изменений (рис. 7, б).

При низкотемпературном отжиге аморфных сплавов происходит структурная релаксация остаточных напряжений и осуществляется перест-

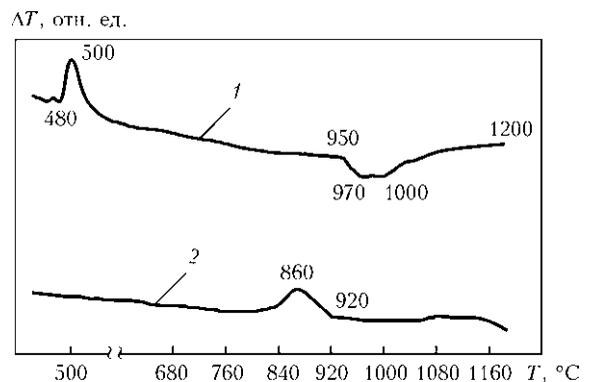


Рис. 6. Термограмма быстрозакаленной ленты припой $\text{Ti}_{57}\text{Cu}_{43}$ при нагреве (1) и охлаждении (2)

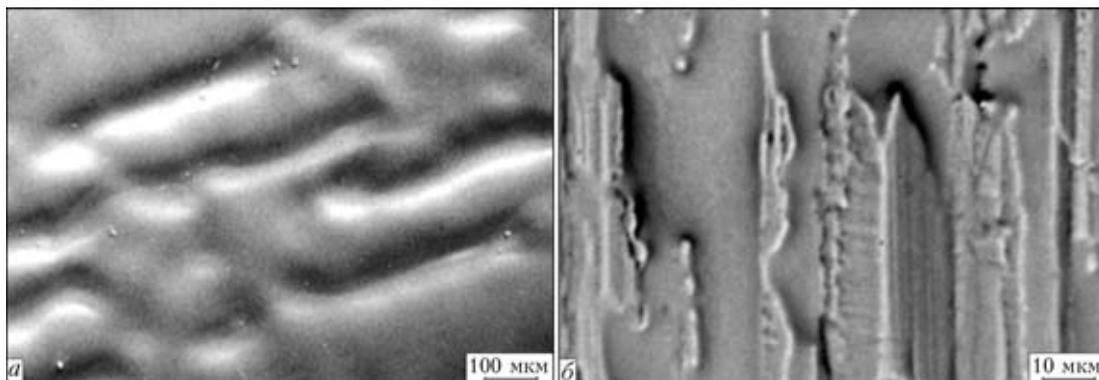


Рис. 7. Поверхность ленты, контактирующая с воздухом (а) и поверхностью диска (б), после изотермического отжига при 510 °С

ройка их локальной структуры (изменение расположения атомов, их упорядочение) [6]. Так, отжиг при низкой (400 °С) температуре мало сказывается на структуре быстрозакаленной ленты (рис. 8, а, б). Однако следует отметить, что образуются структурные микрообласти, между которыми намечается появление размытых границ раздела.

При повышении температуры отжига до 510 °С контраст микроструктуры усиливается и наблюдаются более четкие структурные изменения (рис. 8, в, г). Поверхность приобретает слабо выраженную ячеистую структуру с размытыми границами (рис. 8, в), что характерно для начальной стадии распада аморфного состояния. При химическом травлении отожженного образца намечаются границы раздела между отдельными микрообластями (рис. 8, г).

После отжига ленты $Ti_{57}Cu_{43}$ при 400 °С, наблюдается типичная для аморфного состояния дифракционная картина.

Данная система, с одной стороны, характеризуется полным отсутствием неметаллов — аморфизаторов (бора, кремния и др.), а с другой, относится к эвтектическому типу с наличием интерметаллидных соединений.

Известно, что присутствие в системе интерметаллидных соединений со сложным типом кристаллической решетки является основным фактором стеклообразующей способности сплавов, который позволяет получать аморфное состояние.

Так, в системе Cu–Ti стеклообразующая способность обусловлена эвтектическим характером взаимодействия интерметаллидных фаз-стеклообразователей — $CuTi$ и $CuTi_2$ [1]. Важным признаком, свидетельствующим о стеклообразующей

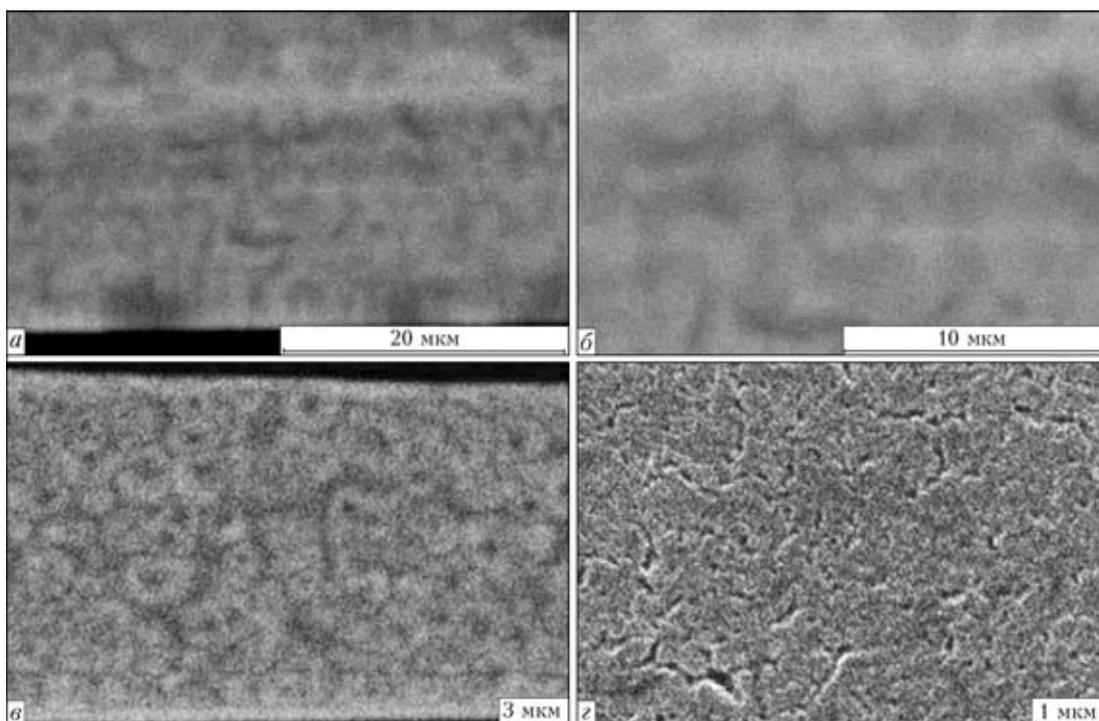


Рис. 8. Микроструктуры ленты после изотермического отжига при 400 (а, б) и 510 °С (в, г)

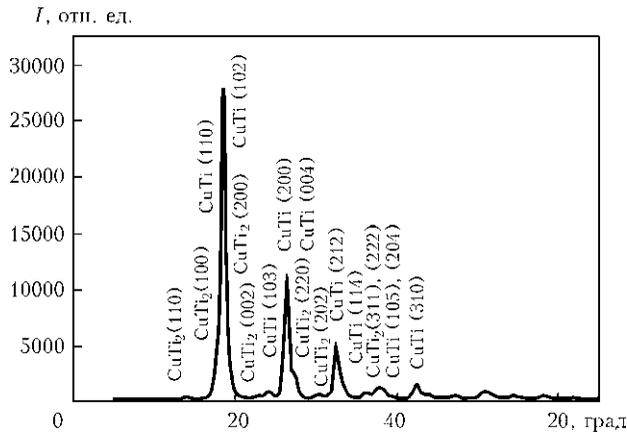


Рис. 9. Рентгенограмма, полученная после изотермического отжига припоя

способности данного химического соединения именно этого типа, является образование при кристаллизации из аморфного состояния в процессе нагрева.

Эти данные хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований сплава $Ti_{57}Cu_{43}$, полученными при изотермическом отжиге в вакууме. Так, после перехода сплава $Ti_{57}Cu_{43}$ из аморфного состояния в кристаллическое идентифицированы кристаллические структуры $\delta-CuTi$ и $\gamma-CuTi_2$ (рис. 9).

Таким образом, при использовании аморфных припоев для получения неразъемных соединений пайкой с длительным нагревом на начальных его стадиях происходит структурная релаксация аморфного состояния с дальнейшим переходом в кристаллическое. Пайка осуществляется припоем, находящимся в микрокристаллическом состоянии. Для детального изучения этого процесса необходимы более тонкие методы исследований, в том числе высокотемпературная металлография.

Аморфное состояние применяемого припоя положительно сказывается в первую очередь на его технологичности. Благодаря высокой пластичности, малой толщине и химической однородности припой обеспечивает высокое качество пайки,

отсутствие дефектов (в виде непропаев) и высокую прочность паяных соединений. Так, применение исследуемого припоя в аморфном состоянии при пайке дисперсно-упрочненного медного сплава марки Glidcor Al-25 обеспечило паяным соединениям прочность на разрыв на уровне 80...90 % прочности основного металла [10].

Из изложенного выше можно заключить, что быстрозакаленный припой $Ti_{57}Cu_{43}$ в виде ленты в исходном состоянии является рентгеноаморфным. Изотермический отжиг при 510 °С способствует переходу сплава из аморфного состояния в кристаллическое, при котором идентифицированы кристаллические структуры $\delta-CuTi$ и $\gamma-CuTi_2$.

1. Ковнеристый Ю. К. Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы. — М.: Наука, 1999. — 79 с.
2. Хорунов В. Ф., Максимова С. В. Аморфные припои — перспективный материал для современных технологических процессов пайки // Автомат. сварка. — 2005. — № 10. — С. 35–40.
3. Фатхуллин О. Х. Современное состояние металловедения быстрозакаленных жаропрочных сплавов // Технология легких сплавов. — 2005. — № 1–4. — С. 24–31.
4. Аморфные ленточные припои для высокотемпературной пайки. Опыт разработки технологии производства и применения / Б. А. Калинин, В. Т. Федотов, О. Н. Севрюков и др. // Свароч. пр-во. — 1996. — № 1. — С. 15–19.
5. Влияние структурного состояния припоя на физико-механические свойства паяных соединений / Б. А. Калинин, А. Н. Плющев, В. Т. Федотов и др. // Там же. — 2001. — № 8. — С. 38–41.
6. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Лысов В. И. Кластерные и наноструктурные материалы. — Киев: Академперіодика, 2002. — Т. 2. — 540 с.
7. Немошкаленко В. В., Романова А. В., Ильинский Ф. Г. Аморфные металлические сплавы. — Киев: Наук. думка, 1987. — 245 с.
8. Романова А. В. Некоторые исторические факты и воспоминания к развитию представления об атомной структуре жидкости и металлических стекол // Металлофизика, новейшие технологии. — 1995. — № 8. — С. 3–29.
9. Гольдер Ю. Г. Металлические стекла // Технология легких сплавов. — 1978. — № 6. — С. 74–93.
10. Высокотемпературная вакуумная пайка дисперсно-упрочненного медного сплава Glidcor Al-25 / С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. А. Шонин и др. // Автомат. сварка. — 2002. — № 10. — С. 15–19.

It is established that rapidly-quenched braze alloy strip is in the amorphous condition with uniform distribution of alloying elements across its width. Temperature ranges of alloy transition from an amorphous into the crystalline state are established. X-ray investigation of phase composition of rapidly-quenched strip in the initial condition and after isothermal annealing has been conducted; in the latter case the crystalline structures have been identified as $\delta-CuTi$ and $\gamma-CuTi_2$.

Поступила в редакцию 13.01.2010