



УДК. 621.791.18 УДК: 621.791(075.8)

ОСОБЕННОСТИ МЕЖЗЕРЕННОГО МАССОПЕРЕНОСА ГАЛЛИЯ В АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ АКТИВАЦИИ СОЕДИНЯЕМЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Ю. А. ХОХЛОВА, В. Е. ФЕДОРЧУК, М. А. ХОХЛОВ, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Рассмотрены особенности формирования разнородного диффузионного соединения алюминий–сталь при твердофазной активации соединяемых поверхностей галлием. Показано влияние продуктов взаимодействия галлия с алюминием на локальное изменение механических свойств в зоне неразъемного соединения.

Ключевые слова: диффузионная сварка, алюминий, алюминиевые сплавы, реактивное диффузионное соединение, межзеренная диффузия, галлий, низкотемпературная активация диффузии, индентирование, индентор Берковича

При создании неразъемных сталеалюминиевых блоков радиотехнического назначения иногда требуется снизить температуру технологических процессов до 140 °С. Одним из вариантов соединения стали с алюминием в твердой фазе является пайка с приложением давления [1]. Для предотвращения образования хрупких интерметаллидных соединений на поверхности раздела соединяемых материалов используют соответствующие промежуточные вставки из третьего металла, которые являются своеобразным диффузионным барьером между свариваемыми материалами [2]. Активация адгезионных процессов соединяемых поверхностей осуществляется нанесением слоя расплавленного галлия с плотным прижатием и последующим нагревом всего узла. Такая технология соединения должна обеспечивать формирование прочного соединения без расплавления деталей и химическую очистку соединяемых поверхностей от оксидной пленки.

Высокая физико-химическая активность галлия делает данную технологическую задачу достаточно сложным процессом, зависящим от ряда как положительных, так и отрицательных факторов. Галлий хорошо смачивает большинство металлов, поэтому их легко «склеивать». Температурный интервал жидкого состояния галлия составляет от 30...2204 °С [3]. Металлические «клеи» на основе галлия придают шву тепло- и электропроводность, а также высокую жесткость. Вследствие соединения деталей в узлы без оплавления основного металла резко снижается степень его коробления и окисления. Прочность при равномерном отрыве соединений, полученных с помощью галлиевых «клеев», составляет 26...30 МПа при температуре 20 °С. С повышением температуры диф-

фузия галлия резко возрастает, а с ее понижением «клей» твердеет и при схватывании способствует соединению деталей, даже если они не смачиваются клеем [4].

На диаграмме равновесного состояния (рис. 1) [5] видно, что галлий и алюминий образуют простую эвтектическую систему в точке, где содержание галлия равно 99,2 мас. % при температуре 29,7741 °С. Растворимость галлия в твердом алюминии при эвтектической температуре составляет примерно 15...20 %, при этом растворимость алюминия в галлии незначительная [6]. Исключительной особенностью галлия является способность его расплавов к переохлаждению: при снижении температуры на 10...30° ниже точки плавления он остается в жидком состоянии. Причина такой аномалии состоит в особенностях строения молекул и связей между ними в разных агрегатных состояниях.

Соединение материалов с помощью расплавленного галлия является трехстадийным процессом: образование физического контакта (смачивание соединяемых поверхностей расплавленным галлием); активация контактных поверхностей (удаление оксидной пленки); объемное развитие

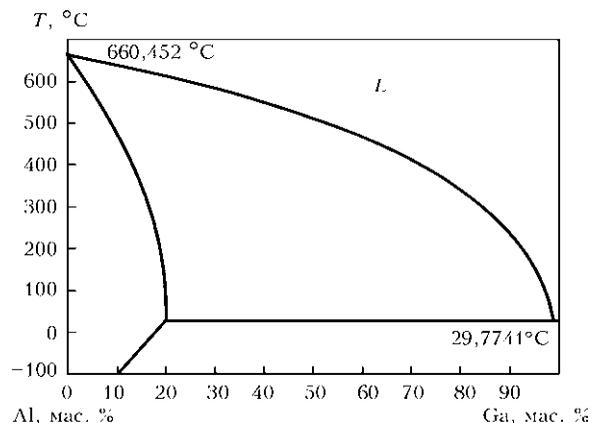


Рис.1. Диаграмма равновесного состояния алюминий–галлий

© Ю. А. Хохлова, В. Е. Федорчук, М. А. Хохлов, 2011

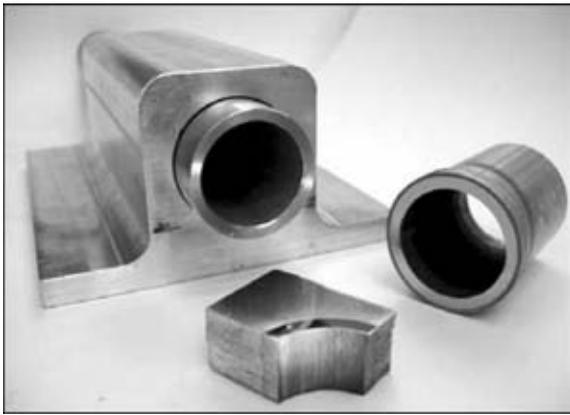


Рис. 2. Внешний вид деталей, подвергнутых диффузионному соединению

взаимодействия между материалами (прижатие их поверхностей и начало диффузии).

Механизм диффузии галлия в алюминий в основном связан с соотношением атомных радиусов диффузанта и компонентов растворителя: приближение размера атома галлия к размеру атома алюминия способствует диффузии галлия по вакансиям алюминия [7]. Скорость продвижения атомов галлия по границам зерен алюминия при температуре 27 °С примерно такая же, как и диффузии галлия в жидком алюминии ($D = 1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). Энергия поверхности раздела невелика и составляет около 0,06...0,30 Н/м. В связи с этим в присутствии диффузанта в жидком состоянии при высокой температуре создаются условия для зернограничного фазового перехода смачивания.

На начальном этапе, когда степень диффузии незначительна, происходит формирование гомогенного твердого раствора вследствие диффузии по границам зерен. Далее формируется интерметаллидное соединение, имеющее несколько сниженные механические свойства [8]. Склонность к значительному понижению прочности обусловлена наличием эффекта Ребиндера [9, 10].

Блок изделия (рис. 2) конструктивно представляет собой соединение труб из нержавеющей стали 10X18Н9Т диаметром 30 мм с фланцем из алюминиевого сплава 6063 системы легирования Al-Mg-Si. Для обеспечения разнородного соеди-

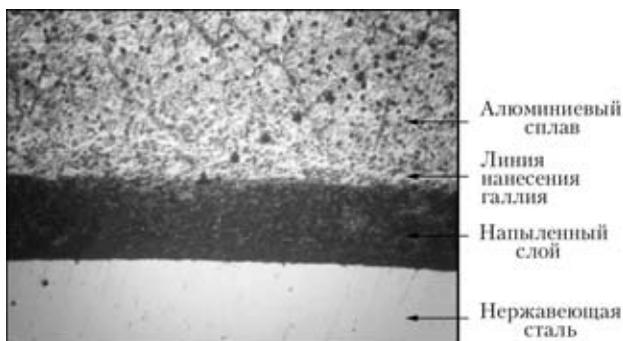


Рис. 3. Микроструктура (×300) зоны соединения с отпечатками индентора Берковича

нения алюминий–сталь на внешнюю поверхность трубы газодинамическим способом был нанесен слой технического алюминия АД1 (99,3 мас. % Al) толщиной 300 мкм. Активацию адгезионных процессов соединяемых поверхностей осуществляли путем нанесения слоя расплавленного галлия шириной 10...20 мкм с плотным прижатием и последующим нагревом всего узла до 140 °С в течение 2 ч.

Исследование глубины межзеренного массопереноса галлия в процессе его диффузии в алюминий проводили через 1 ч и спустя 60 дней. Образцы хранили при температуре 30 °С.

Фрактографические исследования микроструктуры, определение количественного элементного состава и построение карт распределения элементов выполняли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа на базе аналитического комплекса, состоящего из сканирующего электронного микроскопа JSM-35CF (фирмы «JEOL», Япония) и рентгеновского спектрометра с дисперсией по энергии рентгеновских квантов модели INCA Energy-350 (фирмы «Oxford Instruments», Великобритания).

Для микромеханических испытаний применяли наноиндентор «Микрон-гамма», предназначенный для определения механических свойств методами непрерывного вдавливания трехгранного алмазного индентора Берковича, сканирования индентором, а также металлографии и топографии [11].

Исследование структуры образцов показало, что в результате диффузии в напыленном слое и на стороне алюминиевого сплава сформировались обширные области с измененной (укрупненной) структурой (рис. 3). Диффузия галлия в сталь была незначительной. Карта распределения элементов (рис. 4) свидетельствуют о массопереносе галлия в сторону алюминиевого сплава на глубину до 3 мм. Диффузия галлия в алюминиевый сплав происходит по межзеренной сетке с образованием четко выделенных граничных цепочек. При нагреве жидкий галлий полностью смачивал границы зерен, вдоль которых он сегрегировал, что дало ему возможность быстро продвигаться по межзеренному пространству на обширные дистанции в объеме материала. Качественным показателем степени протекания зернограничной диффузии в каждой конкретной границе является ширина приграничных полос, где содержание галлия достигает 85 мас. % (рис. 5, а). Галлий формировал «островки» в наиболее термодинамически выгодных местах — в углах зерен образовались скопления эвтектической массы галлия высокой (до 97 мас. %) концентрации (Spectrum 2 и 4, рис. 5, б).

На рис. 6 видны различия в отпечатках индентора при постоянной минимальной нагрузке

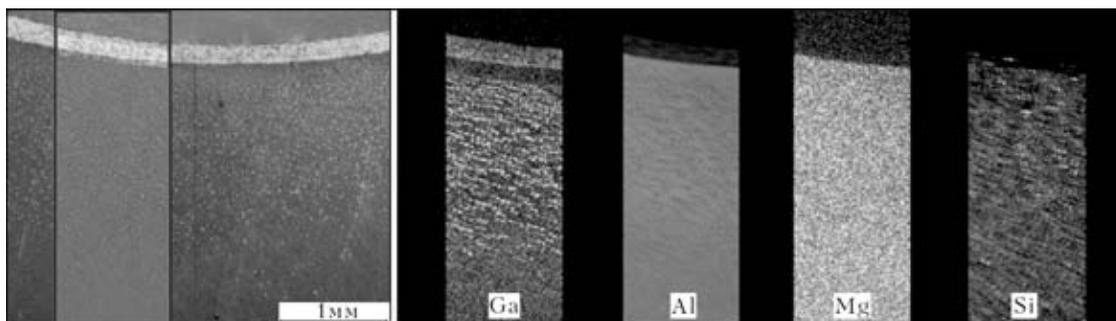


Рис. 4. Карта распределения элементов в диффузионном соединении, полученная СЭМ

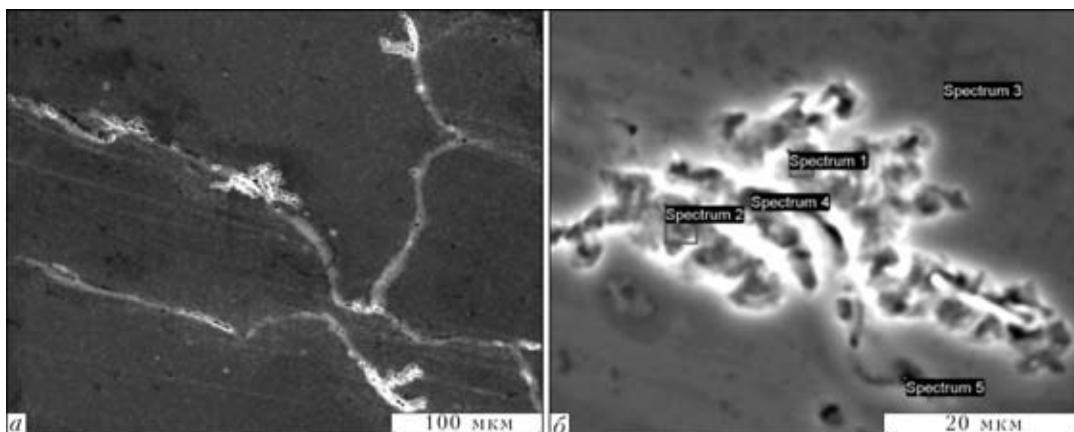


Рис. 5. Картина межзеренных скоплений эвтектической массы галлия в алюминиевом сплаве, полученная СЭМ: а, б — см. в тексте

при индентировании алюминиевого сплава на начальном этапе диффузии, которое было произведено при сверхмалом (0,010...0,001 Н) нагружении индентора по причине размягчения материала и невозможности индентирования при стандартном для алюминия нагружении (0,2 Н) [12]. Крупные отпечатки с расслоением материала характерны для межзеренной граничной области, заполненной эвтектической массой галлия.

Скачкообразное изменение микротвердости и модуля упругости (рис. 7) характеризует наличие метастабильных фаз галлия с магнием и цинком [13–17]. Сравнение базовых механических свойств соединяемых материалов до воздействия галлия и свойств материалов в соединении после диффузии показывает наличие общего разупрочнения на уровне 10 %. При повторном нагреве образцов изменение механических свойств не зафиксировано, что свидетельствует о формировании твердого раствора Al_5Ga_2 .

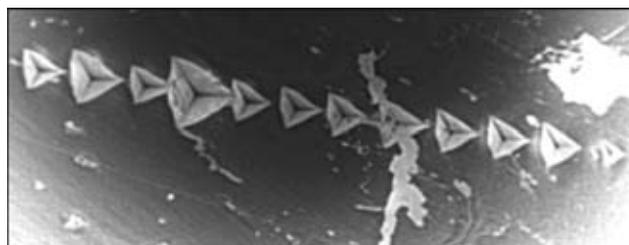


Рис. 6. Отпечатки ($\times 600$) индентора Берковича в структурных зонах алюминиевого сплава

Из изложенного выше следует, что в зоне формирования неразъемного соединения происходят физико-химические процессы взаимодействия между основным металлом (алюминием), компонентами алюминиевого сплава (магнием и цинком) и галлием. Галлий как активатор соединяемых поверхностей обеспечил устранение оксидного слоя на поверхности (раскисление). Его диффузия проходила не только межзеренно с интенсивным ростом размеров зерен, но и объемно, со сдвигом старых границ зерен алюминия и формированием новых.

Особенностью массопереноса галлия в алюминии является формирование многостадийного превращения метастабильной фазы с галлием. В результате в зазоре и прилегающем объеме соединяемых деталей образовался твердый раствор Al_5Ga_2 .

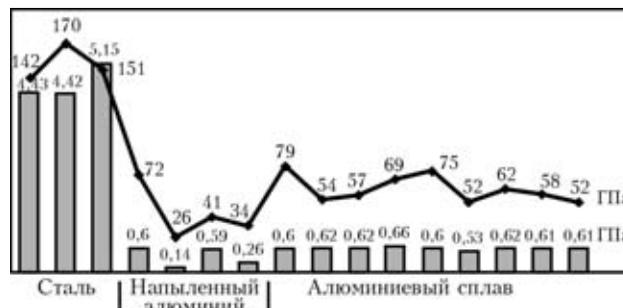


Рис. 7. Диаграммы распределения микротвердости по Мейеру (столбики) и модуля упругости Юнга (кривая)



1. *Габ И. И.* Пайка в твердой фазе с приложением давления // Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд. / Под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. — Киев: Наук. думка, 2008. — Т. 2, кн. 2. — С. 15–23.
2. *Рябов В. Р., Ищенко А. Я., Муравейник А. Н.* Современные способы сварки сталеалюминиевых труб // Автомат. сварка. — 1996. — № 2. — С. 32–42.
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ga>.
4. *Тихомирова О. И., Пикунов М. В.* Влияние формы и размера частиц второго компонента на свойства галлиевых припоев // Порошк. металлургия. — 1969. — № 12 (84). — С. 51–56.
5. http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php?file=Al-Ga.jpg&dir=SGTE.
6. *Мондольфо Л. Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. — М.: Металлургия, 1979. — С. 73–75.
7. *Холяк В. В.* Формування фазового складу, структури та властивостей квазікристалічних сплавів системи Al-Cu-Fe при реакційній дифузії галію: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — К., 2006. — 30 с.
8. *Ливанов В. А.* Действие галлия на алюминий и его сплавы // Технология легких сплавов. — 1982. — № 5. — С. 30–32.
9. http://ru.wikipedia.org/wiki/Эффект_Ребиндера.
10. *Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.* Физико-химическая механика металлов // Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — С. 141–183.
11. *Ищенко А. Я., Хохлова Ю. А.* Оценка механических свойств микроструктурных объектов сварных соединений // Автомат. сварка. — 2009. — № 1. — С. 44–47.
12. *Хохлова Ю. А., Хохлов М. А.* Наномасштабный эффект в диффузионных соединениях с галлием // Сб. тез. междунар. конф. «Проблемы сварки, родственные процессы и технологии», Николаев, 14–17 окт. 2009 г. — Николаев: НУК, 2009. — С. 111.
13. *Лариков Л. Н., Франчук В. И., Максименко Е. А.* Субструктурное упрочнение в алюминии и его сплавах при взаимодействии с галлием // Металлофиз. — 1991. — 13, № 10. — С. 3–10.
14. *Лариков Л. Н., Максименко Е. А., Франчук В. И.* Структурные изменения в алюминии и его сплавах при охрупчивании жидким галлием // Там же. — 1990. — 12, № 1. — С. 115.
15. *Франчук В. И., Лариков Л. Н.* Изменение ориентации кристаллитов в приповерхностных слоях поликристаллического алюминия при диффузионном взаимодействии с галлием // Изв. РАН. Металлы. — 1992. — № 6. — С. 105–110.
16. *Исследование охрупчивания алюминия и сплава АМг6 при взаимодействии с жидким галлием методом акустической эмиссии / Л. Н. Лариков, Г. И. Прокопенко, В. И. Франчук, И. А. Якубцов // Физико-хим. механика материалов. — 1990. — № 3. — С. 5–9.*
17. *Индукцированная диффузией миграция границ зерен в системе Al-Ga / Л. Н. Лариков, В. И. Франчук, В. В. Тихонович, Е. А. Максименко // Металлофиз. — 1991. — 13, № 8. — С. 56–62.*

Peculiarities of formation of a dissimilar aluminium-steel diffusion joint in solid-state activation of the mating surfaces by gallium are considered. The impact on a local change in mechanical properties within the zone of the permanent joint by the gallium-aluminium interaction products is shown.

Поступила в редакцию 14.04.2010,
в окончательном варианте 14.01.2011

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

Компания *Алюсил-МВuТ (Москва)*, являющаяся организатором таких крупных международных форумов, как «Алюминий в упаковке», «Алюминий в строительстве», «Соединение алюминиевых конструкций», «Алюминий-21/Рециклинг», «Алюминий-21/Покрытия» и др., объявила

Календарь конференций на 2011 г.

- Вторая международная конференция и выставка «Алюминий-21/Отделка и покрытия», 31 мая–2 июня, г. Санкт-Петербург, Россия.
- Первая международная конференция и выставка «Алюминий-21/Плоский прокат», 11–13 октября, г. Санкт-Петербург, Россия.

Календарь конференций на 2012 г.

- Третья международная конференция и выставка «Магний-Новые горизонты», 27–29 февраля, г. Тель-Авив, Израиль.
- Первая международная конференция и выставка «Алюминий-21/Прессование», 5–7 июня, г. Санкт-Петербург, Россия.
- Вторая международная конференция и выставка «Алюминий-21/Сварка и Пайка», 27–29 ноября, г. Москва, Россия.

Подробную информацию смотрите на сайте компании: <http://www.alusil.ru>