



КОМБИНИРОВАННЫЙ ДИФФУЗИОННЫЙ СПОСОБ СОЕДИНЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТЕПЛООБМЕННОЙ СИСТЕМЫ

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

Экспериментально установлена возможность соединения нержавеющей стали с алюминием при пониженных температурах благодаря нанесению на сталь напыленного слоя технического алюминия и жидкого галлия при различной временной экспозиции. Оптимизация микроструктуры и свойств участка диффузионной зоны обеспечивается при кратковременном нагреве проходящим током низкого напряжения.

Ключевые слова: сварка в твердой фазе, биметалл, алюминий, сталь, галлий, адгезия, активатор адгезии, реактивная диффузия, моделирование реактивной диффузии, метод молекулярной динамики, наноиндентирование, коэффициент диффузии

При разработке и изготовлении новых образцов сложной техники часто применяют специальные методы соединения разнородных материалов типа металл–неметалл, металл–полупроводник и металл–металл в различных сочетаниях. При этом в ряде случаев технология должна обеспечивать получение надежного соединения при температурах, не превышающих 250 °С, поскольку нагрев может привести к необратимым структурным изменениям и снижению (потере) служебных свойств материалов и изделия в целом. Кроме того, к соединениям предъявляются высокие требования по механическим свойствам, вакуумной плотности, электропроводности и др.

Целью настоящей работы являлось изыскание низкотемпературного способа соединения нержавеющей стали и алюминиевого сплава. Решение этой задачи позволит создать биметаллические узлы для теплообменных систем микроэлектроники аэрокосмического назначения (рис. 1). Узел в сборке представляет собой трубу из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с внешним диаметром 25 мм во фланце из алюминиевого сплава АМг5 длиной 100 мм.

Перспективной технологией для получения биметаллических соединений при температурах до 250 °С является, на наш взгляд, диффузионный процесс с применением галлия [1]. Галлий плавится при температуре около 30 °С, хорошо смачивает и растворяет большинство металлов и затвердевает с увеличением объема, что позволяет применять его как активатор адгезии соединяемых поверхностей с последующей объемной диффузией. Активация заключается в механохими-

ческом процессе, включающем фрагментацию, отслаивание и растворение оксидных пленок, смачивание ювенальных поверхностей, а также меж- и внутризеренную диффузию. Механохимическая активация приводит к увеличению растворимости труднорастворяющихся веществ, ускорению химических реакций, повышению каталитических и улучшению физико-технических свойств, понижению температуры активации поверхностей материалов при твердофазном процессе их соединения [2].

Для формирования прочного сталеалюминиевого соединения и предупреждения его охрупчивания на поверхность стальной трубы напыляли слой технического алюминия АД1 (рис. 2). Процесс напыления осуществляют микроплазменным методом, т. е. нагревом, диспергированием и переносом конденсированных частиц распыляемого материала с формированием на подложке слоя толщиной 200 мкм. Для напыления применяли установку «МПП-004», позволяющую наносить алюминий при температуре подложки до 150 °С. Формирование металлических покрытий с закреплением твердых металлических частиц, характеризующихся большой кинетической энергией, на поверхности подложки происходит в процессе вы-

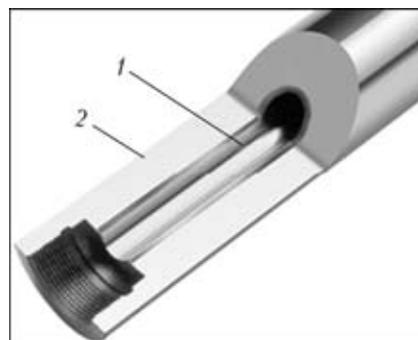


Рис. 1. Биметаллический блок теплообменной системы: 1 — нержавеющая сталь; 2 — алюминий

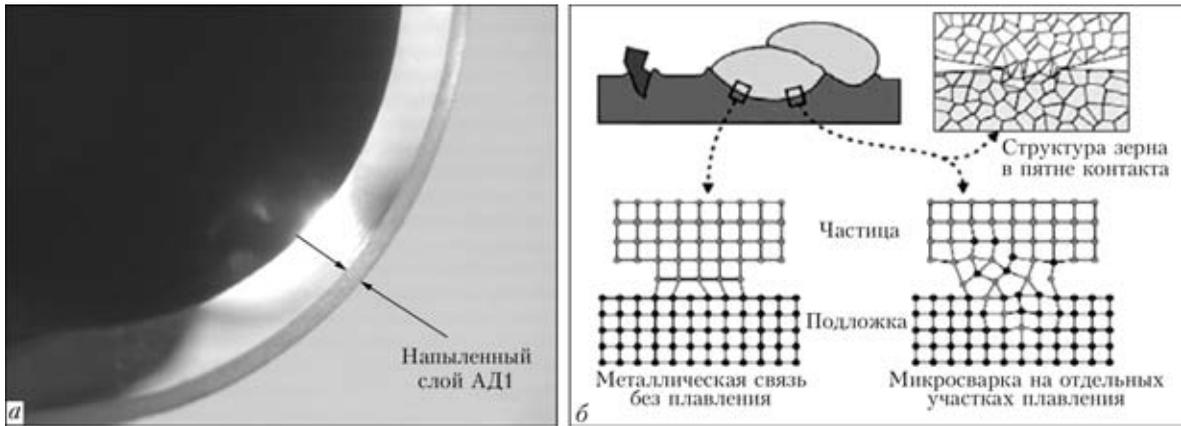


Рис. 2. Фрагмент нержавеющей трубы с напыленным слоем АД1 (а) и схема формирования металлического покрытия (б)

Таблица 1. Физические свойства соединяемых материалов

| Материал | Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К), при 100 °С | Коэффициент линейного температурного расширения · 10 ⁶ , К ⁻¹ , при 100 °С | Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) | Модуль Юнга, ГПа | Температура плавления, °С |
|----------------------------|--|--|--|------------------|---------------------------|
| Алюминиевый сплав АМг5 | 922 | 24,7 | 126 | 71 | 625 |
| Алюминий технический АД1 | 945 | 24 | 226 | 71 | 660 |
| Сталь нержавеющая 12Х18Н9Т | 469 | 17 | 16 | 189 | 1300 |
| Галлий технический | — | — | 28,1 | 10...45 | 30,15 |

сокоскоростного удара (рис. 2, б), что обеспечивает высокие адгезионные свойства.

По значениям коэффициента линейного температурного расширения материалы биметаллического узла максимально близки, обеспечивая, тем самым, прочное соединение без коробления деталей (табл. 1). По коэффициенту теплопроводности материалы для теплообменной системы подобраны таким образом, что радиатор из сплава АМг5 через прослойку промежуточного металла (галлий) обеспечивает теплоотвод от стального сердечника.

Галлий на соединяемые поверхности наносили толщиной 0,05...0,15 мм методом механического натирания, соединяли детали по сопрягаемым по-

верхностям и проводили диффузионное отверждение галлиевой прослойки при нагреве узла в вакуумной печи или проходящим током до 140 и 250 °С. Преимуществом второго нагрева является его кратковременность и выделение тепла главным образом в зоне контакта соединяемых поверхностей. В результате быстрее инициируется реактивная диффузия, снижается тепловыделение в материал и сокращается глубина диффузионного слоя, что благоприятно влияет на микроструктуру и механические свойства соединения. Условием формирования качественного соединения является плотная подгонка деталей и удаление грата галлия с торцов. Галтели галлия, заполняющие торцевые зазоры изделия при отверждении с увеличением объема, могут привести к образованию протяженных трещин по объему алюминиевого фланца. Температуру в процессе нагрева контролировали с помощью термопары и тепловизора «Fluke Ti25».

Анализ структуры и распределения химических элементов показал, что диффузия галлия происходит в направлении сплава АМг5, в то время как в стали химического присутствия галлия не обнаружено (рис. 3). При этом происходит многостадийный процесс формирования метастабиль-

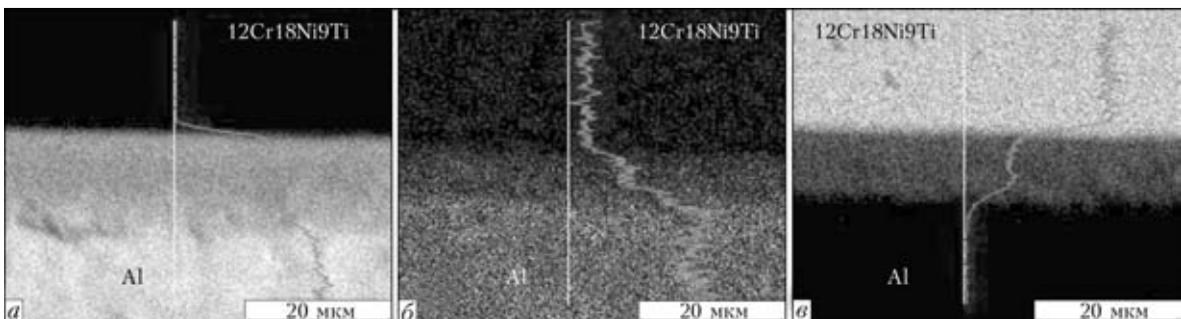


Рис. 3. Карты распределения алюминия (а), галлия (б) и железа (в) по сечению соединения нержавеющей стали с алюминием (РЭМ)



ных фаз из основных легирующих элементов сплава АМг5 и галлия с формированием твердого интерметаллидного слоя и повышением температуры его плавления [3]. Анализ двойных диаграмм равновесного состояния показал, что температура перехода в жидкое состояние интерметаллидов систем Ga–Mg и Ga–Zn составляет более 285 °С, а для системы Cu–Ga от 254 до 1000 °С.

Жидкий галлий диффундировал вдоль зерен алюминия (рис. 4) на глубину до 3 мм. В результате в зазоре и прилегающем объеме алюминия образовался слой твердого раствора и интерметаллидные фазы. Электронно-микроскопические исследования на просвет тонкой структуры зоны соединения АД1/АМг5 через прослойку галлия показали следующее. Для структуры АД1 характерно сравнительно равновесное состояние, о чем свидетельствует формирование равноосной субструктуры, равномерно распределенной по всему объему металла, прилегающего к плоскости соединения, а также формирование совершенных (стянутых) границ и субграниц (рис. 5, а).

Структура в зоне соединения (со стороны АМг5) характеризуется формированием структурно-фазовых образований (прослоек), имеющих четкую ориентацию вдоль линии нанесения галлия с толщиной прослоек около 0,81...1,1 мкм, и различным фазовым составом. Некоторая часть прослоек представляет собой практически чистый галлий. Галлиевые участки прослоек имеют либо столбчатую субструктуру с направлением роста перпендикулярно линии нанесения галлия (рис. 5, б), либо сравнительно равноосную структуру Ga-фаз (рис. 5, в) с внутривзеренными выделениями Ga₂Mg-фаз. Для галлийсодержащих областей таких прослоек характерно равновесное состояние структуры.

Следует отметить, что усложнение прослоек по фазовому составу наблюдается по мере смещения от линии нанесения галлия в сторону АМг5. Так, по мере удаления на расстояние до 300 мкм от плоскости соединения наблюдается формирование структурно-фазового состояния, отличающегося увеличением объемной доли дисперсных фазовых выделений ($h \times l \sim 0,03 \times 0,06$ мкм; $0,06 \times 0,1$ мкм; $0,03 \times 0,37$ мкм; $d \sim 0,03 \dots 0,1$ мкм) состава Ga₂Mg, Ga₂Zn, Al₆CuMg₄, Al₂CuMg, Cu₉Ga₄. При этом, кроме плотно- и равномерно распределенных дисперсных фаз различного стехиометрического состава, в диффузионной зоне наблюдаются и фазовые образования особого типа — это более массивные ($h \times l \sim 0,65 \times 1,7$ мкм; $0,73 \times 1,07$ мкм; $0,75 \times 2,35$ мкм), протяженные «ленточного типа» фазы сложного состава, формирую-

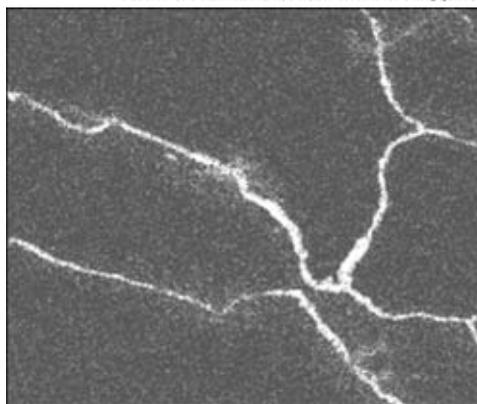


Рис. 4. Карта распределения галлия в объеме сплава АМг5 в результате реактивной диффузии (×1000) (РЭМ)

щиеся в направлении параллельно линии сплавления (рис. 5, з).

Структура такого типа фазовых образований достаточно четко просматривается на ПЭМ-изображениях, а состав соответствует: Ga₂Mg с дисперсными Ga₂Zn; Cu₉Ga₄ размерами $d \sim 0,017 \dots 0,03$ мкм. Кроме того, что особо характерно, фазовые выделения «ленточного» типа по контуру окружены оторочками, состоящими из плотных скоплений весьма дисперсных фаз различного состава: Ga₂MgGa₂Zn; Cu₉Ga₄ и др. Таким образом, можно утверждать, что рост диффузионного слоя проходит с увеличением объема за счет поворота зерен АМг5 при росте новообразованных фаз.

Подобное градиентное распределение фаз, их определенная четкая направленность способствует и неравномерности в распределении дислокационной плотности, а следовательно, формированию концентраторов напряжений в соответствующих зонах исследуемого соединения. При испытании наноиндентированием [4,5] влияния реактивной диффузии галлия на свойства сплава

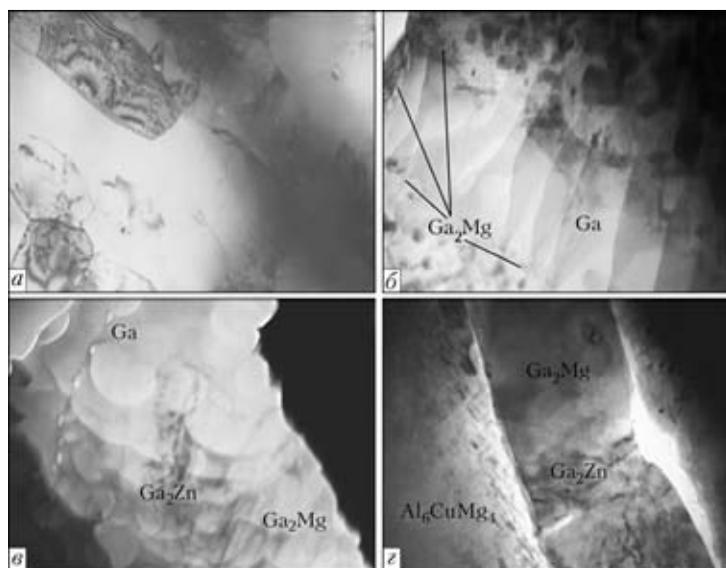


Рис. 5. Микроструктура АД1 (а) (×15000); слоистые округлые и столбчатые фрагменты галлия (б, в) и фазы (з) в межзеренном пространстве сплава АМг5 (×50000) (ПЭМ)

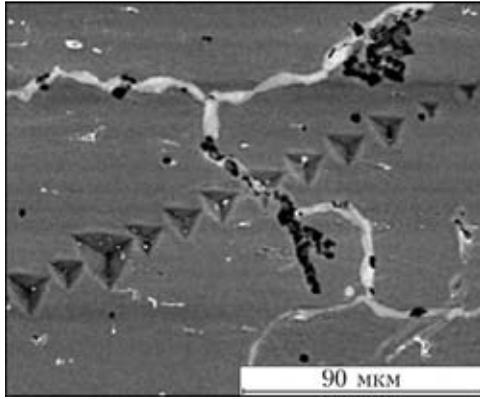


Рис. 6. Микроструктура сплава АМг5 с отпечатками индентора (РЭМ)

Т а б л и ц а 2. Зависимость ширины диффузионного слоя от временной экспозиции и коэффициента диффузии при нагреве до 140 °С

| Температура, °С | Ширина диффузионного слоя, см | Время, за которое диффузия прошла на данную глубину, с | Коэффициент диффузии $\times 10^{-7}$, см ² /с |
|-----------------|-------------------------------|--|--|
| 50 (печь) | 0,13 | 36000 | 2,35 |
| 140 » | 0,15 | 36000 | 3.13 |
| 140 » | 0,30 | 86400 | 5,20 |
| 140 (ток) | 0,01 | 60 | 4,76 |
| 140 » | 0,02 | 120 | 33.3 |
| 250 » | 0,05 | 210 | 104,0 |

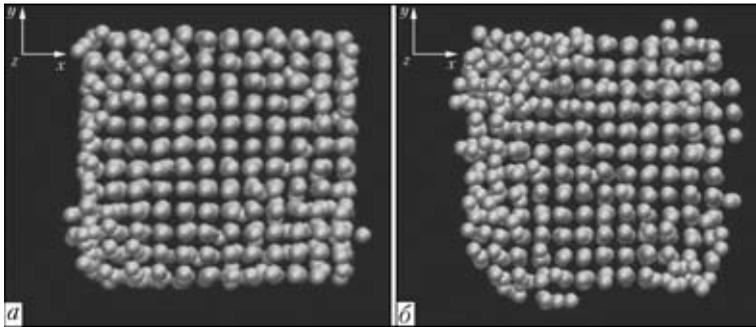


Рис. 7. Динамика изменения кристаллической решетки алюминия с повышением температуры (объемное моделирование методом молекулярной динамики): а — $T = 140$; б — 250 °С

АМг5 зафиксировано аномальное адсорбционное снижение прочности и размягчение металла («эффект Ребиндера») [6]. На рис. 6 показано отличие размеров отпечатков индентора Берковича в центральной и зернограничной области структуры об-

разца сплава АМг-5, при нагреве до 250 °С в вакуумной печи в течение 1 ч.

Стабилизация механических свойств алюминия происходит при окончательной кристаллизации твердожидких фаз с галлием. Продолжительность затвердевания соответствует времени прорастания новых фаз на толщину нанесенной прослойки галлия [7]. Определение момента стабилизации микроструктуры при минимальной ширине диффузионной зоны и достижение удовлетворительных механических свойств в зависимости от времени нагрева моделировали экспериментально и методом молекулярной динамики при температурах 50, 140 и 250 °С.

Известно, что механизм диффузии галлия в алюминий в основном связан с соотношением атомных радиусов: приближение размеров атомов галлия и алюминия способствует диф-

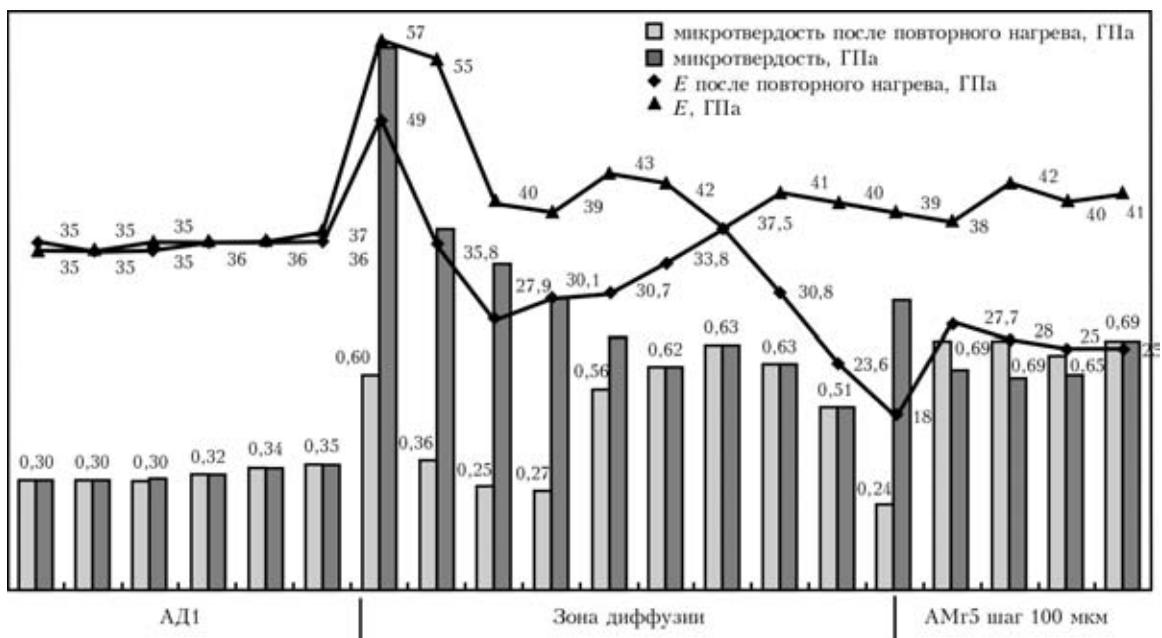


Рис. 8. Диаграмма распределения твердости (по Мейеру) и модуля Юнга E в диффузионном соединении на границе АД1 с АМг5 при нагреве током до 140 °С и после повторного нагрева до 280 °С



фузии галлия по вакансиям алюминия. Поэтому моделирование динамики изменения атомной решетки алюминия проводили по вакансионному механизму. В модели рассматривали ограниченное количество атомов (5325), но столько, чтобы эксперимент имел физический смысл. Трехмерные модели кристаллической решетки заданы соответственно периоду решетки алюминия. Результатом моделирования являются координаты атомов на каждом шаге. По разнице координат определяется смещение атомов. Из всех смещений атомов не учитываются смещения без перескока (колебание атома вокруг узла). С помощью смещений, которые дают перескок, рассчитывали коэффициент диффузии. Энергию активации определяли по графику Аррениуса в координатах $\ln D(1/T)$ по тангенсу угла.

Увеличение количества перескоков атомов, дающих вклад в диффузию, обусловлены большей активностью атомов с повышением температуры [8] (рис. 7, а) и возрастает от 28 (при 50 °С) до 4346 (при 250 °С). Коэффициенты диффузии составляют: $2,86 \cdot 10^{-10}$ м²/с для 50 °С, $7,56 \cdot 10^{-10}$ м²/с для 140 °С и $4,74 \cdot 10^{-9}$ м²/с для 250 °С. Энергия активации 0,62 эВ.

Экспериментальное моделирование зависимости роста диффузионного слоя от температурно-временной экспозиции образцов АД1–галлий–АМг5 подтвердило общую тенденцию (табл. 2) — с повышением температуры и времени термообработки реологические свойства галлия усиливаются и формируется обширная диффузионная зона.

Далее для определения оптимальной температуры и времени процесса, при которых структура диффузионного слоя сохранит свойства, проведена повторная термообработка всех образцов в печи до 280 °С в течение 10 ч. Установлено, что в образцах, полученных при температуре 140 °С пропуском тока, не наблюдается существенного изменения как микроструктуры диффузионного слоя, так и его механических свойств (рис. 8).

При испытании прочности на сдвиг (рис. 9, а) по ГОСТ 6996–66 (толщина материала $a = 6$ мм, рабочая область $l = 125$ мм, захват $h = 60$ мм, нахлест $b = 40$ мм) разрушающая нагрузка F составила 4710 Н, напряжение сдвига соответственно 2,94 МПа, что значительно превышает минимально требуемое по техническому заданию (0,2 МПа). На фрактографии плоскости разрыва (рис. 9, б) видно, что при сборке соединения произошло полное смачивание и схватывание соединяемых поверхностей с минимальным краевым

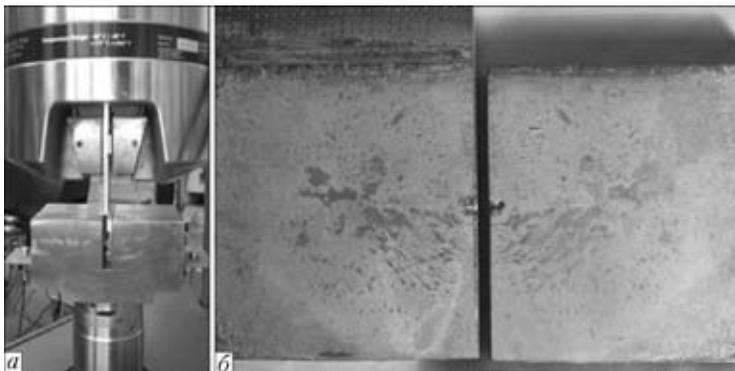


Рис. 9. Испытание прочности на сдвиг на разрывной сервогидравлической машине MTS (а) плоского нахлесточного образца диффузионного соединения АМг5–галлий–АД1 (а) и фрактография образца после испытания (б)

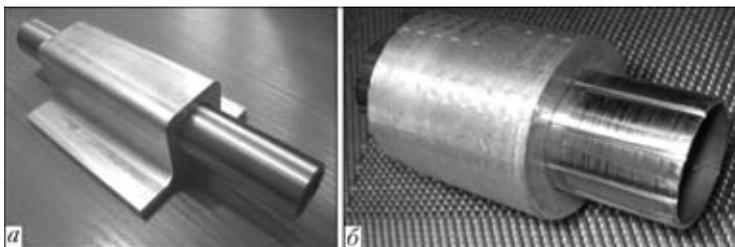


Рис. 10. Модельные образцы диффузионного соединения сталь–алюминий, полученные при температуре 140 °С по конусной поверхности (а) и с продольными пазами (б)

эффектом. Согласно техническому заданию суммарная площадь дефектов соединения менее 10 %.

Максимальное усилие разрушения G «против сдвига» при площади диффузионного нахлеста 15×15 мм² составило 400 Н. Усилие на отрыв (максимальное усилие разрушения на единицу поверхности нахлеста) $\tau \approx 1,7$ МПа.

Прочность на сдвиг кольцевых образцов составила 9...11 МПа.

Следует отметить, что для сборки теплообменных систем изоляции микроэлектроники применение металлических клеев на основе полимеров в смеси с металлическими порошками и нерационально, поскольку коэффициент теплопроводности у таких материалов во много раз меньше, чем у металлов (0,02...0,6 Вт/(м·К)).

Сдвиговое усилие разрушения соединений алюминиевых сплавов, МПа

| | |
|--|------|
| Алюминий–алюминий (клееное соединение) | |
| «Liquid metal» Fe1 WURH [11] | 2,4 |
| Алюминий–алюминий (клееное соединение) | |
| полимерный клей ABRO [11] | 5,9 |
| АМг5–АД1 (требуемое по ТЗ) | 0,2 |
| АМг5–галлий–АД1 (сварка проходящим током 140 °С) | 2,94 |

В результате отработки твердофазной технологии соединения сталеалюминиевого узла через прослойку эвтектического галлия были получены различные варианты сборки узла теплообменной системы (рис. 10) с высоким значением сдвигового усилия разрушения.

В заключение следует отметить, что экспериментально установлена возможность соединения



нержавеющей стали с алюминием при температуре 140 °С с использованием напыленного слоя технического алюминия и прослойки галлия. Наиболее благоприятная микроструктура и свойства диффузионной зоны наблюдаются с применением нагрева проходящим током низкого напряжения. Получены прочные неразъемные соединения объемной конфигурации без оплавления и коробления деталей. Данный способ соединения биметаллического узла рекомендуется для соединения по замкнутым, сопрягающимся или цилиндрическим поверхностям, с использованием эффекта термической усадки и обжатия.

1. *Влияние* температуры отжига на глубину диффузии в твердофазном соединении технического алюминия со сплавом АМг5 при активации соединяемых поверхностей галлием / А. Я. Ищенко, Ю. А. Хохлова, В. Е. Федорчук, М. А. Хохлов // *Международ. конф. «Сварка и родственные процессы»*: Сб. тез. — Николаев: Изд-во НУК, 2010. — С. 111.
2. *Аввакумов Е. Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических техно-

гий. Интеграционные проекты. — Новосибирск: Наука, 2009. — 338 с.

3. *Хохлова Ю. А., Федорчук В. Е., Хохлов М. А.* Особенности межзеренного массопереноса галлия в алюминиевом сплаве при твердофазной активации соединяемых поверхностей // *Автомат. сварка*. — 2011. — № 3. — С. 44–47.
4. *Ищенко А. Я., Хохлова Ю. А.* Микромеханические испытания свойств диффузионного соединения // Там же. — 2009. — № 1. — С. 44–47.
5. *Хохлова Ю. А., Хохлов М. А.* Наномасштабный эффект в диффузионных соединениях с галлием // *Международ. конф. «Сварка и родственные процессы»*: Сб. тез. (14–17 окт. 2009). — Николаев: Изд-во НУК, 2009. — С. 111.
6. *Лихтман В. И., Шукин Е. Д., Ребиндер П. А.* Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов // *Физ.-хим. механика материалов*. — 1962. — № 10. — С. 141–183.
7. *Тихомирова О. И., Пикунов М. В.* Влияние формы и размера частиц второго компонента на свойства галлиевых припоев // *Порош. металлургия*. — 1969. — 84, № 12. — С. 51–56.
8. *Полетаев Г. М., Старостенков М. Д.* Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // *Физика твердого тела*. — 2010. — 52, Вып. 6. — С. 1075–1082.
9. <http://www.cniga.com.ua/index.files/aluminium.htm>.
10. <http://www.svarka-lib.com/node/298/print/64.html>.
11. www.autodela.ru/main/top/test/svar.

The possibility of joining stainless steel to aluminium at decreased temperatures owing to deposition on steel of a sprayed layer of commercial aluminium and molten gallium at different time exposures has been experimentally established. Optimisation of microstructure and properties of a region of the diffusion zone is provided by using a short-time heating with passing low-voltage current.

Поступила в редакцию 08.07.2011

НОВАЯ КНИГА

СВАРКА МЯГКИХ ЖИВЫХ ТКАНЕЙ. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ: Сб. тез. докл. Шестого междунар. науч.-практ. семинара / Под ред. О. Н. Ивановой. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 2011. — 60 с.

В сборнике представлены тезисы докладов Шестого международного научно-практического семинара, в которых отражены научные достижения и практические результаты в области ВЧ-электросварки живых мягких тканей за последние годы.

Предназначен для медицинских работников, врачей хирургического профиля, организаторов здравоохранения, специалистов в области медицинской техники, а также студентов старших курсов высших медицинских учебных заведений.

