



НОВАЯ СИСТЕМА ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Чл.-кор. НАН Украины **В. Ф. ХОРУНОВ, В. В. ВОРОНОВ**, магистр
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

На основе результатов систематических исследований сплавов системы Ti–Zr–Co, учета литературных данных с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента построена поверхность ликвидуса этой системы. Установлено, что в данной системе имеется область сплавов с пониженной температурой ликвидуса, наиболее перспективная с точки зрения разработки припоев. Исследована растекаемость опытных припоев по титановым сплавам разных классов (OT4, BT6, BT22). Приведены данные о механических свойствах паяных соединений.

Ключевые слова: пайка, титановые сплавы, новая система припоев, поверхность ликвидуса, смачивание, механические свойства

Титановые сплавы играют важную роль в современной промышленности, особенно в авиастроении, благодаря их высоким характеристикам, низкой плотности, высокой прочности, в частности, высокой коррозионной и усталостной стойкости, а также высокому значению удельной прочности.

Между тем в настоящее время насущной проблемой является создание паяных конструкций из титановых сплавов, которые нельзя изготовить с помощью сварки. К таким изделиям следует отнести ответственные теплообменные устройства для охлаждения компактных ядерных реакторов, пластинчато-ребристые и сотовые конструкции в авиа- и кораблестроении и др. [1].

Современная технология пайки и припои должны обеспечивать паяные швы со свойствами, близкими к свойствам основного материала. Этим обусловлены важные температурно-временные пределы циклов пайки, определяемые природой титановых сплавов. Данные пределы ограничивают возможность появления нежелательных изменений структуры и свойств сплавов, обусловленных полиморфизмом титана.

При температуре ниже 882 °С титан находится в α-состоянии (гексагональная решетка), а выше этой температуры — в β-состоянии (кубическая решетка). Это обстоятельство существенно влияет на диффузию элементов-депрессантов из шва в паяемый металл и как следствие на структуру и свойства паяных соединений.

Согласно работе [2] необходимость ограничения температуры пайки титана и его сплавов обусловлена большой скоростью роста его зерна при температурах выше 1000 °С. Таким образом, температура плавления припоя не должна превышать 950...1000 °С [2].

В работе [3] верхняя граница температуры пайки снижена до 900 °С для α- и псевдо-α-сплавов, до 935 °С для α + β-сплавов, до 870 °С для псевдо-β-сплавов и до 760...800 °С для β-сплавов.

Ограничение температур пайки значением температуры α→β-превращения особенно важно для тонкостенных конструкций, обычно применяемых в авиастроении, так как активный рост зерен и активная диффузия компонентов припоя в основной металл небольшой толщины приводит к охрупчиванию паяного шва.

На сегодня наиболее распространенными припоями для высокотемпературной пайки титана, которые успешно применяются при изготовлении

Промышленные припои на основе титана

Припой	Состав, мас. %	Температура, °С		
		солидус	ликвидус	пайки
BTi-1	Ti-15Cu-15Ni	902	950	980...1050
BTi-2	Ti-15Cu-25Ni	901	914	930...950
BTi-3	Ti-26Zr-14Cu-14Ni-0,5Mo			820...920
BTi-4	Ti-20Zr-20Cu-20Ni	848	856	
Ticuni 70	Ti-15Cu-15Ni	902	950	980-1050
MBF 5011	Ti-18,5Cu-27,5Ni	910	920	
MBF 5012	Ti-20Cu-20Ni	915	936	
ВПр16	Ti-(8-16)Ni-(11-14)Zr-(21-24)Cu	880	900	920...970
СТЕМЕТ1201	Ti-12Zr-12Ni-23Cu	830	955	900...1000
Ti-Zr-Be-Al	Ti-45Zr-4,7Be-5Al		910	
Ti-Zr-Be	Ti-48Zr-2Be		930	

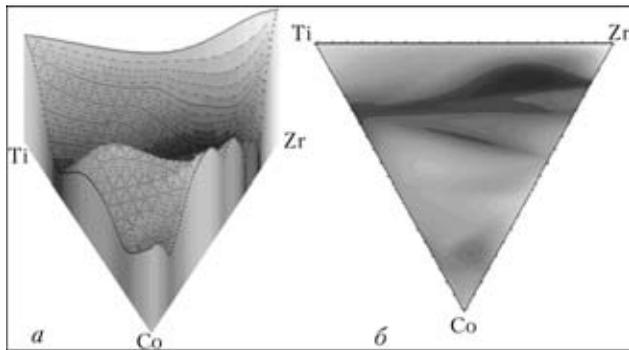


Рис. 1. Результаты расчета поверхности ликвидуса системы сплава Ti-Zr-Co в объемном виде (а) и на плоскости (б)

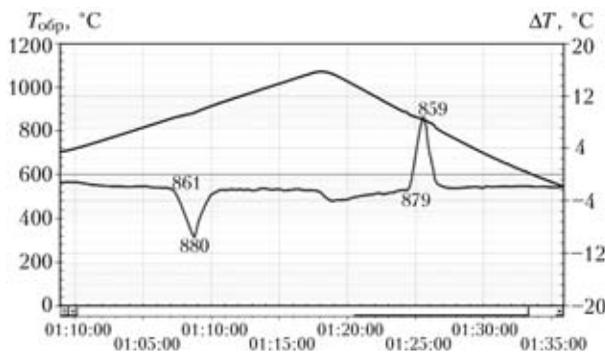


Рис. 2. Результаты высокотемпературного дифференциально-термического анализа экспериментального сплава системы Ti-Zr-Co

конструкций различного назначения, являются припой систем Ti-Cu-Ni, Ti-Zr-Cu-Ni (таблица).

Однако данные припои имеют ограничение по применению из-за содержания меди и никеля, и необходимо исследовать новые системы сплавов, в которых эти элементы отсутствуют. В качестве альтернативы известным системам припоев в последнее время в литературе рассматриваются системы Ti-Zr-Fe [4-6] и Ti-Zr-Mn [5, 6]. Припои данных систем имеют хорошие технологические свойства и обеспечивают хорошую прочность паяных соединений. Однако температура плавления $T_{пл}$ у данных припоев находится в пределах 960 (для системы Ti-Zr-Fe) ... 1050 °C (для системы Ti-Zr-Mn) [5, 6]. Соответственно температуры пайки для данных припоев превышают верхнюю границу допустимых температур.

Целью настоящей работы являлась разработка нового поколения припоев для пайки титановых сплавов в целях расширения области применения паяных титановых конструкций, не содержащих указанные элементы и имеющих пониженную температуру плавления (ниже 900 °C).

Изучение диаграмм состояния показало, что неограниченные твердые растворы с титаном образуют лишь тугоплавкие металлы (цирконий, ванадий, молибден, молибден, ниобий). Среди них цирконий и ванадий образуют твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса, что дает возможность использовать системы Ti-Zr, Ti-V в качестве основы для разработки припоев. В частности, перспективной, по нашему мнению, является система Ti-Zr-Co.

Для определения оптимальных соотношений элементов в сплаве необходимо было построить диаграмму ликвидуса тройной системы Ti-Zr-Co. Построение такой поверхности традиционными экспериментальными методами является сложной и трудоемкой задачей, поэтому нами использовано сочетание расчетного и экспериментального методов, в частности, метод симплекс-решетчатого планирования эксперимента, математический аппарат которого подробно описан в работах [7, 8].

В процессе построения диаграммы ликвидуса системы Ti-Zr-Co было изучено около 50 сплавов, которые выплавляли на холодной подложке с применением электронно-лучевого нагрева. Результаты расчета представлены на рис. 1.

Исходя из приведенной диаграммы можно предположить, что в данной системе в области сплавов с низким содержанием кобальта (приблизительно вдоль линии, проходящей от сплава Ti-22Co до сплава Zr-15Co) имеется линия монвариантной эвтектики, а также область с пониженной температурой ликвидуса (менее 900 °C), которая, по нашему мнению, и является наиболее перспективной с точки зрения разработки припоев.

По результатам расчета и построения поверхности ликвидуса для дальнейшего исследования был выбран ряд сплавов системы Ti-Zr-Co.

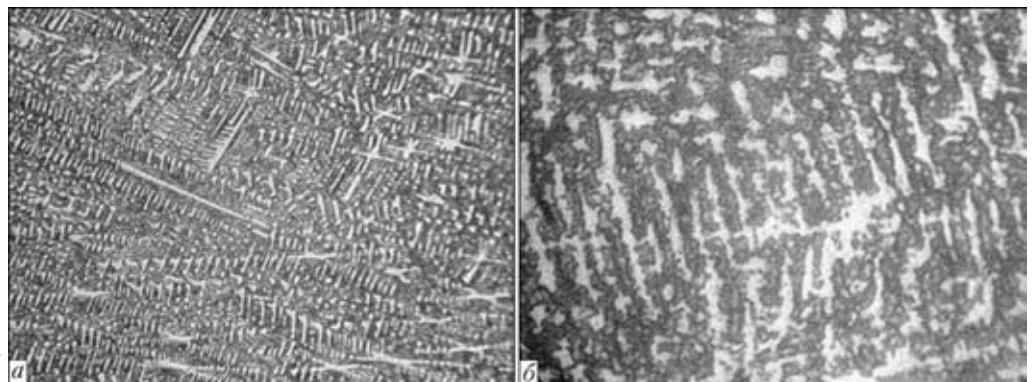


Рис. 3. Микроструктуры сплава Ti-Zr-Co в литом состоянии: а — $\times 500$; б — $\times 1000$

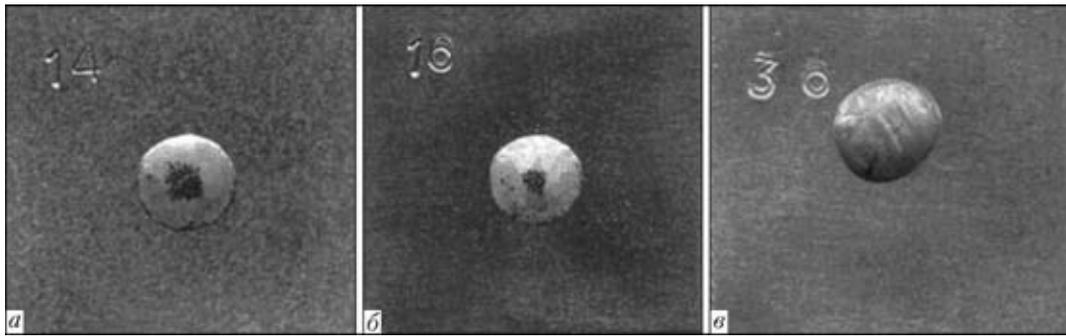


Рис. 4. Внешний вид образцов с расплавленным припоем на подложке из сплава ОТ4: а — ВПр16 (СТЕМЕТ 1201) ($T_{\text{пл}} = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); б — Ti-Zr-Fe ($T_{\text{пл}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); в — Ti-Zr-Co ($T_{\text{пл}} = 920\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$)

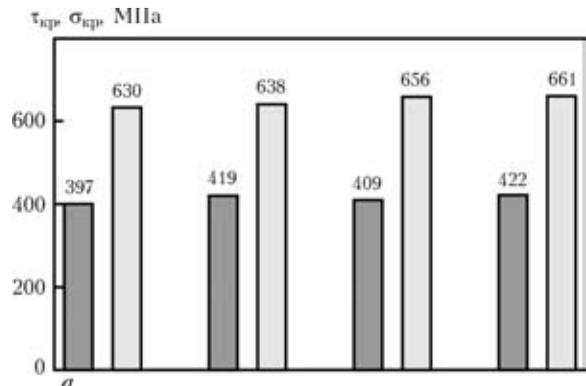
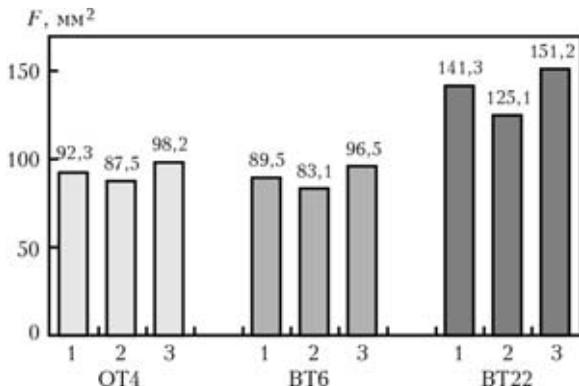


Рис. 5. Площади растекания литых припоев по сплавам ОТ4, BT6 и BT22 (нагрев в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.): 1 — ВПр16 (СТЕМЕТ 1201) ($T_{\text{пл}} = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); 2 — Ti-Zr-Fe ($T_{\text{пл}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); 3 — Ti-Zr-Co ($T_{\text{пл}} = 920\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$)

После выплавки опытных сплавов с целью проверки сходимости показаний расчетного метода и экспериментальных данных был проведен дифференциальный термический анализ и металлографические исследования данных сплавов.

Дифференциальный термический анализ сплавов проводили на установке ВДТА 8М-3 (скорость нагрева и охлаждения составляла $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

По результатам проведенных экспериментов для дальнейших более детальных исследований был выбран один потенциально перспективный сплав. Как видно из данных, представленных на рис. 2, выбранный сплав имеет температуру начала плавления $861\text{ }^{\circ}\text{C}$ и полного расплавления $880\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Как видно из рис. 3, а, б, данный сплав представляет собой смесь двух фаз — твердого раствора (белая фаза) и эвтектики (темная фаза). Тот факт, что на дифференциальной кривой при нагреве и охлаждении выбранного сплава (см. рис. 2) имеет место только один пик, может быть объяснено тем, что данные фазы, возможно, имеют близкие температуры плавления.

Для определения уровня смачивания и растекания экспериментального припоя по подложке из титановых сплавов различных классов была проведена серия экспериментов, целью которой было определить площади растекания припоев

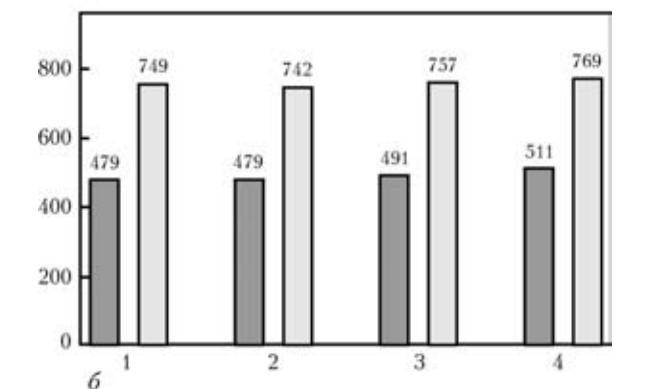


Рис. 6. Механические свойства нахлесточных (темные столбцы) и стыковых (светлые) соединений из сплавов ОТ4 (а) и BT6 (б), выполненных разными припоями: 1, 2 — соответственно ВПр16, литой и СТЕМЕТ 1201, аморфной лентой ($T_{\text{пл}} = 990\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); 3 — Ti-Zr-Fe ($T_{\text{пл}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$); 4 — Ti-Zr-Co ($T_{\text{пл}} = 920\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$)

системы Ti-Zr-Co по подложке из сплавов ОТ4 (низколегированный псевдо- α -сплав), BT6 (среднелегированный $\alpha + \beta$ -сплав) и BT22 (высоколегированный $\alpha + \beta$ -сплав). Для сравнения был взят припой Ti-12Zr-12Ni-23Cu (СТЕМЕТ 1201) в литом виде, а также новый экспериментальный припой Ti-35Zr-25Fe, разработанный в ИЭС им. Е. О. Патона.

Нагрев образцов проводили в вакуумной печи СГВ 2,4-2/15-ИЗ при следующих условиях: среда в рабочем пространстве печи — вакуум, $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.; скорость нагрева $\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$; температура пайки для припоя Ti-Zr-Co составляла $920\text{ }^{\circ}\text{C}$, для припоев Ti-Zr-Fe и СТЕМЕТ 1201 — $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Площадь растекания припоев по подложке определяли с помощью программы AUTOCAD 2007. Результаты эксперимента приведены на рис. 4, 5.

Как можно заметить из приведенных диаграмм, площадь растекания припоя Ti–Zr–Co по титановым подложкам трех типов выше, чем у припоев других систем, что связано, возможно, с повышенным содержанием циркония в экспериментальном сплаве.

Предварительные механические испытания соединений, паяных припоем системы Ti–Zr–Co (рис. 6), показали, что прочность соединений из сплава VT6, выполненных экспериментальным припоем, выше, чем прочность соединений, выполненных стандартными припоями, несмотря на более низкую температуру пайки.

Приведенные результаты демонстрируют, что экспериментальный припой системы Ti–Zr–Co отвечает требованиям, предъявляемым к припоям для изготовления конструкций из титановых сплавов различного назначения.

Выводы

1. На основе результатов исследований сплавов системы Ti–Zr–Co, а также построенной поверхности ликвидуса этой системы выбран перспективный припой для пайки титановых сплавов различных классов.

2. Установлено, что площадь растекания опытного сплава по подложкам из титановых сплавов различных классов выше стандартных припоев для пайки титановых сплавов.

Based on the results of systematic studies of Ti–Zr–Co system alloys, allowing for published data, the liquidus surface of this system was constructed, using simplex-lattice experiment-planning method. It is established that this system has an area of alloys with lower liquidus temperature, the most promising in terms of filler alloy development. Spreadability of experimental filler metals over titanium alloys of different classes (OT4, VT6, VT22) was studied. Given are the data on mechanical properties of brazed joints.

3. Площадь растекания всех исследуемых сплавов увеличивается с повышением концентрации легирующих элементов в паяемых титановых сплавах. Так, при исследовании растекания наилучшие результаты получены на высоколегированном псевдо-β-сплаве VT22.

4. Механические свойства паяных соединений из сплавов OT4 и VT6, выполненных экспериментальным припоем, превышают прочность соединений, выполненных известными припоями.

1. Shapiro A., Rabinkin A. State of the art and new potential aerospace applications of titanium-based brazing filler metals: overview // 2-nd Intern. brazing and soldering conf., San-Diego, Feb. 17–19, 2003.
2. Лауко Н. Ф., Лауко С. В. Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1977. — 328 с.
3. Shapiro A.E., Flom Y. A. Brazing of titanium at temperatures below 800 °C: review and prospective applications // http://www.titanium-brazing.com/publications/DVS-Manuscript_1020-Copy2-19-07.pdf.
4. Muller H., Breme J. Brazing of titanium with new biocompatible brazing filler alloys // Titanium-99 science and technology: Proc. of the Ninth world conf. on titanium, CRISM «Prometey», Saint-Petersburg, Russia 7–11, June 1999. — P. 1758–1655.
5. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Иванченко В. Г. Разработка припоев для пайки жаропрочных сплавов на основе никеля и титана // Автомат. сварка. — 2004. — № 9. — С. 27–32.
6. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Зелинская Г. М. Исследование структуры и фазового состава сплавов на основе системы Ti–Zr–Fe // Там же. — 2010. — № 9. — С. 14–19.
7. Зедгендзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М.: Наука, 1976. — 390 с.
8. Scheffe H. Experiments with mixtures // J. Roy. Stat. Soc. B. — 1958. — 20, № 2. — P. 344.

Поступила в редакцию 07.05.2012

Научно-техническая конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТАЛЛУРГИИ, ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ И НАПЛАВКИ СТАЛЕЙ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»

К 100-летию со дня рождения засл. деятеля науки и техники,
проф. Д. М. Рабкина и д-ра техн. наук, проф. И. И. Фрумина

25-26 октября 2012

г. Киев
ИЭС им. Е. О. Патона

Организаторы конференции: Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
Общество сварщиков Украины

Контакты: (044) 200 54 06; 200 63 57; 200 24 66; 200 82 77
E-mail: office@paton.kiev.ua; tzu@e-mail.ua