



ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗАЗОРА И ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИПОЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

С. В. МАКСИМОВА, В. Ф. ХОРУНОВ, В. В. ВОРОНОВ

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Припои системы Ti–Zr–Ni–Cu как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии находят широкое применение при пайке титана и его сплавов. Утверждается, что при пайке аморфными припоями создаются особые условия получения соединений. При этом не обсуждается вопрос влияния величины зазора под пайку. Этот вопрос исследован в настоящей работе. Для проведения сравнительных металлографических исследований соединений были спаяны в вакууме специальные образцы с фиксированным переменным зазором титанового сплава марки OT4 (Ti–3Al–1,5Mn) с помощью припоя Ti–23Cu–12Zr–12Ni в аморфном и кристаллическом состоянии. Установлено, что микроструктура и химический состав фаз, кристаллизующихся в широком участке шва соединений, полученных с помощью аморфного припоя Ti–23Cu–12Zr–12Ni, аналогичны структуре широких паяных швов, полученных с помощью литого припоя этого же состава. В структуре четко фиксируются первичные зерна твёрдого раствора и эвтектика. В капиллярных зазорах швом является диффузионная зона с общими зёрнами основного металла, обогащенными элементами припоя, как в случае пайки аморфным, так и кристаллическим припоем. Диффузионные процессы, протекающие на межфазной границе, находят подтверждение в полученных результатах рентгеноспектральных исследований. Так, при концентрации циркония в шве равном 16,39 мас. % на расстоянии примерно 100 мкм вглубь паяемого металла его концентрация уменьшается до 1,22 мас. %, а на расстоянии до 150 мкм цирконий вовсе не обнаруживается. На основании результатов металлографических исследований и рентгеноспектрального микроанализа титановых соединений, показано, что определяющим фактором при формировании микроструктуры паяных швов является величина паяльного зазора, которая обуславливает морфологическое строение шва. Библиогр. 8, табл. 5, рис. 8.

Ключевые слова: титановый сплав, припой, пайка, величина зазора, соединение, аморфное и кристаллическое состояние, паяный шов, микроструктура

Как правило, при пайке титановых сплавов широко используют припои в кристаллическом и аморфном состоянии. Главным преимуществом припоев с аморфной структурой является то, что их получают в виде пластичных гомогенных (по химическому составу) тонких лент (30...50 мкм) даже из сплавов, содержащих хрупкие интерметаллидные или эвтектические фазы [1]. Это позволяет изготавливать закладные элементы любой формы, строго дозировать количество припоя и паять очень тонкие материалы (например, теплообменники, где толщина разделительной пластины около 0,08 мм). Благодаря высокой химической однородности, припои с аморфной структурой имеют узкие температурные интервалы плавления, что обеспечивает хорошее смачивание паяемой поверхности, уменьшает вероятность образования непропаев, и, таким образом, обеспечивает высокую коррозионную стойкость и прочность паяных соединений [2]. К таким припоям принадлежат сплавы системы Ti–Zr–Ni–Cu, которые широко применяют при пайке титана и его сплавов [3–6].

Цель настоящей работы — исследование влияния величины паяльного зазора на структурообразование швов титанового сплава при использовании припоев в аморфном и кристаллическом состоянии.

Для получения паяных соединений в качестве основного материала использовали титановый псевдо α -сплав OT4 (Ti–3Al–1,5Mn), структура которого представлена α -фазой и незначительным количеством β -фазы (1...5 %). Он хорошо обрабатывается в горячем и холодном состоянии и используется в виде листов, полос и ленты.

Припой Ti–23Cu–12Zr–12Ni использовали в аморфном (пластичная лента толщиной 30 мкм) и кристаллическом состоянии (литой слиток измельчали и использовали в виде кусочков). Припой выплавляли в лабораторной электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного аргона. Каждый слиток переплавляли не менее пяти раз для усреднения химического состава. В качестве исходных материалов использовали титановую губку (99,9 %), йодидный цирконий (99,9 %), никель электролитический (99,9 %), медь электролитическую (99,9 %). Химический состав сплавов контроли-

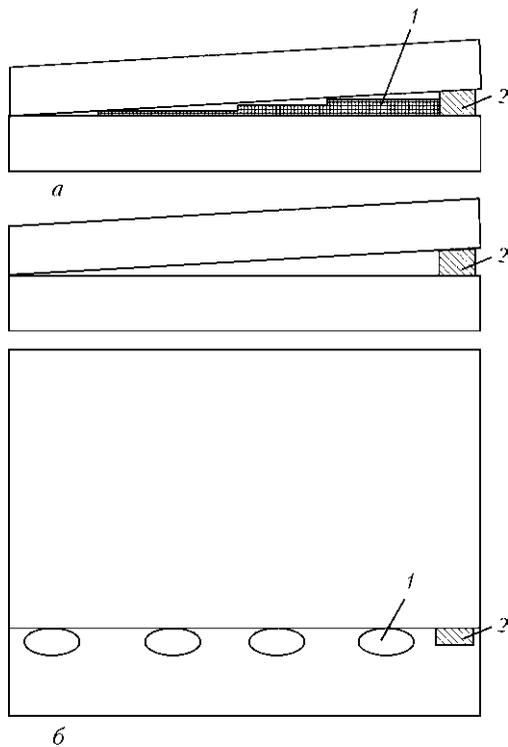


Рис. 1. Схемы образцов для проведения металлографических исследований с использованием припоя в аморфном (а) и литом (б) состоянии: 1 — припой; 2 — закладной элемент для фиксации зазора

ровали с помощью флуоресцентного рентгеноспектрального анализа на спектрометре VRA-30.

Перед пайкой титановые пластины (толщина 2 мм) подвергали механической очистке и собирали таким образом, чтобы в зазоре между пластинами с одной стороны находилась фольга тантала шириной 150 мкм (для фиксации максимальной величины зазора), а с противоположной стороны между паяемыми пластинами образовывался капиллярный зазор. После этого их прихватывали на контактной машине с помощью танталовой ленты.

Для проведения металлографических исследований паяли нахлесточные соединения с переменным фиксированным зазором (рис. 1).

Припой в аморфном состоянии в виде лент укладывали между паяемыми пластинами титанового сплава (рис. 1, а), в литом — в виде отдельных кусочков располагали на паяемой пластине у зазора (рис. 1, б). При нагреве припой с литой структурой расплавлялся и за счет капиллярных сил затекал в паяемый зазор. Пайку образцов осуществляли в вакуумной печи при температуре 1000 °С, время выдержки составляло 10 мин, степень разрежения рабочего пространства — $(2...5) \cdot 10^{-3}$ Па. Охлаждение образцов в интервале температур 1000...600 °С осуществляли со скоростью 35...40 °С/мин. Металлографические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа CamScan-4 (Англия), оснащенного энергодисперсионным анализатором ENERGY 200 с программным обеспечением INCA и JSM 840 фирмы «Jeol», снабженного рентгеновским микроанализатором системы Link с волновым спектрометром Ortec.

Исследование химической неоднородности быстрозакаленной ленты Ti-23Cu-12Zr-12Ni в исходном состоянии подтверждает однородное распределение составляющих легирующих элементов по ее ширине вдоль линии сканирования (рис. 2, а, б) [7, 8]. В кристаллическом состоянии структура данного сплава состоит из трех фаз (рис. 2, в, табл. 1).

При визуальном осмотре паяных образцов отмечено хорошее смачивание паяемого материала, образование плавных галтелей, отсутствие дефектов. В соединениях, полученных с помощью быстрозакаленного припоя в аморфном состоянии, как правило, формируются незначительные по размеру галтели.

При постоянных температурно-временных параметрах технологического процесса пайки в галтельных участках и широких зазорах характер затвердевания жидкого припоя и морфологические особенности структурообразования близки.

Так, при пайке литым припоем наблюдали полные галтели, прямую и обратную (рис. 3, а, б).

Так, при пайке литым припоем наблюдали полные галтели, прямую и обратную (рис. 3, а, б).

Табл и ца 1. Химический состав структурных составляющих литого припоя, мас. %

Исследуемый участок	Ti	Zr	Cu	Ni
Зерна дисперсные (темные)	76,70	8,33	9,92	5,05
Фаза по границам (светлая)	53,05	14,41	18,8	13,74
Эвтектика	59,48	5,78	26,0	8,74

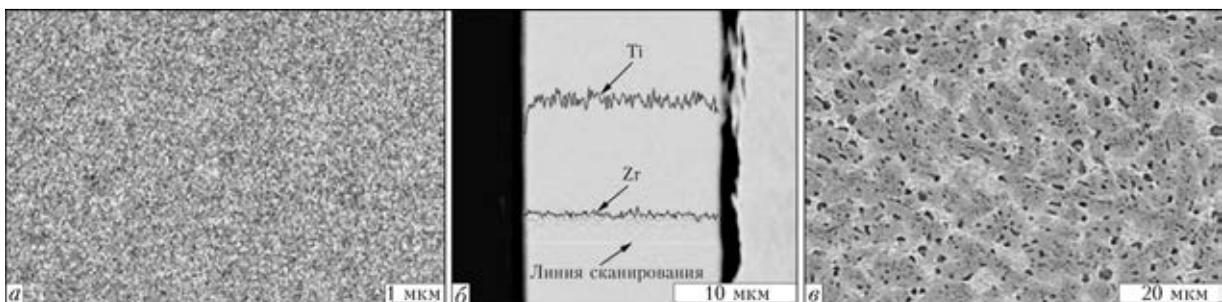


Рис. 2. Микроструктуры припоя в аморфном (а), кристаллическом (б) состоянии и характер распределения составляющих элементов (б) аморфного припоя

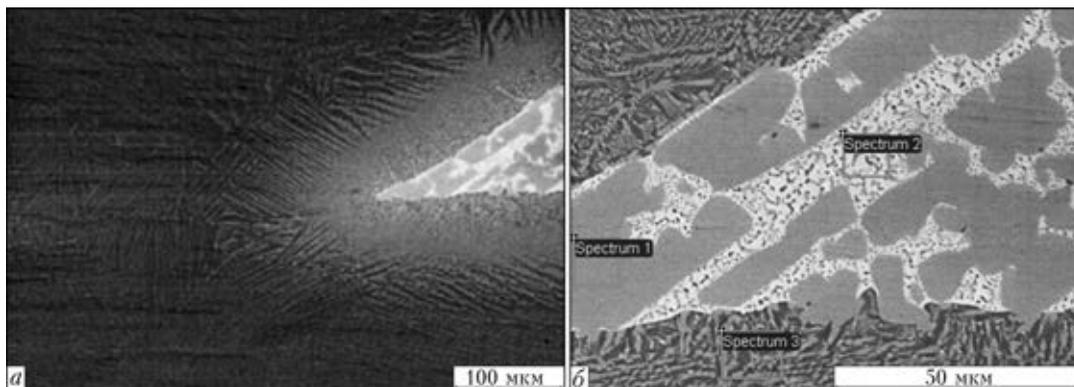


Рис. 3. Микроструктуры обратной (а) и прямой (б) галтели паяного соединения, выполненного припоем с кристаллической структурой

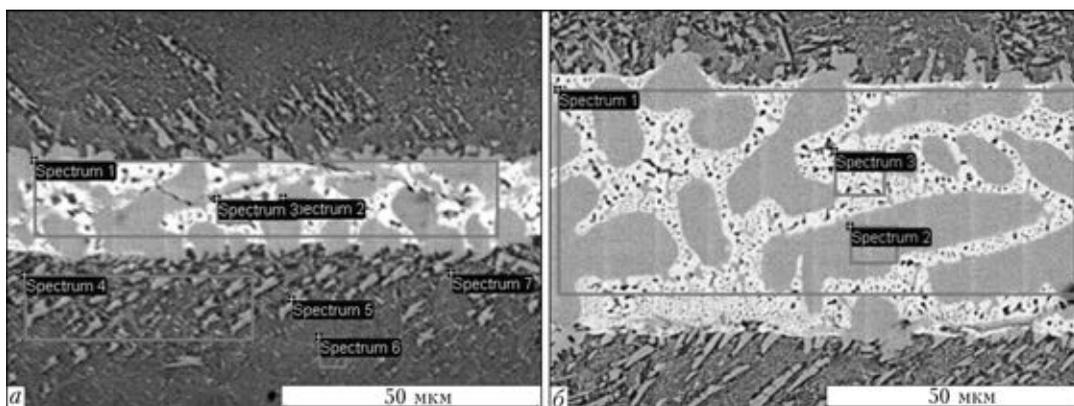


Рис. 4. Микроструктура участка паяного шва, выполненного припоем с аморфной (а), кристаллической (б) структурой

Металлографические исследования и изучение химической неоднородности показали, что количество структурных составляющих и их химический состав в галтельном участке и широком паяном шве практически одинаковы (табл. 2). В данных участках отношение количества жидкого металла припоя к поверхности контакта с основным металлом достаточно велико, что замедляет протекание выравнивающих диффузионных процессов. Металл шва кристаллизуется в соответствии с основными закономерностями затвердения литых металлов и сплавов.

При пайке быстрозакаленным припоем в аморфном состоянии в широком зазоре (40...10 мкм), наблюдаются те же структурные составляющие

(рис. 4, а), что и при пайке припоем в кристаллическом состоянии в широком зазоре (рис. 4, б). В первую очередь кристаллизуется первичная фаза в виде дендритов на основе титана (54,61...54,59 мас. %), содержащих медь, никель, цирконий (соответственно: 27,71; 7,91; 9,49 мас. %) (см. спектр 2 на рис. 4, а, б, табл. 2). Затем в междендритных пространствах кристаллизуется более легкоплавкая фаза — эвтектика, в которой определено повышенное содержание циркония (23,12...24,4 мас. %). Более детальное исследование эвтектического участка показало, что одной из составляющих является светлая фаза сложного состава, обогащенная цирконием (27,9 мас. %), содержащая остальные элементы припоя (спектр 3 на рис. 5, табл. 3).

Второй составляющей эвтектики является темная фаза, которая кристаллизуется в виде дисперсных включений 0,4...1,6 мкм (см. спектр 4, 5 на рис. 5, табл. 3), концентрация циркония в ней снижается до 19,5...20,87 мас. %.

Следует отметить, что в паяных швах и в галтельных участках в незначительных количествах присутствуют алюминий и марганец — составляющие элементы паяемого титанового сплава. Это можно объяснить взаимными диффузионными процессами между паяемым материалом и припоем, протекающими во время пайки на межфазной границе, приводящими к ликвационной

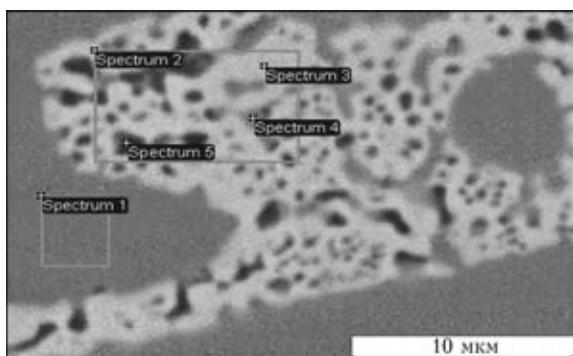


Рис. 5. Микроструктура эвтектического участка паяного шва, выполненного припоем с кристаллической структурой



Таблица 2. Химическая неоднородность участков паяных соединений, мас. %

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr
Галтельный участок (припой с кристаллической структурой, рис. 3, б)						
1	0,44	57,06	—	6,4	30,75	5,34
2	1,51	44,81	0,73	13,37	15,82	23,76
3	2	73,08	0,47	5,29	11,74	7,42
Паяный шов (припой с аморфной структурой, рис. 4, а)						
1	0,87	50,23	—	10,43	22,9	15,58
2	0,38	54,59	—	7,91	27,71	9,41
3	1,35	46,20	0,47	12,86	14,72	24,4
4	1,81	76,08	0,55	4,47	9,93	7,17
5	0,73	60,90	—	7,01	25,82	5,54
6	1,86	77	0,38	4,56	10,16	6,04
7	1,87	75,34	1,06	5,50	6,01	10,22
Паяный шов (припой с кристаллической структурой, рис. 4, б)						
1	0,64	51,25	0,2	10,63	22,35	14,94
2	0,33	54,61	0,13	8,5	28,84	7,59
3	1,11	46,01	0,47	13,61	15,69	23,12

Таблица 3. Химическая неоднородность эвтектического участка паяного шва, выполненного припоём с кристаллической структурой

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr
1	0,43	54,94	0,04	8,52	28,53	7,54
2	1,06	47,85	0,58	13,62	13,53	23,36
3	1,08	39,68	0,45	16,54	14,35	27,91
4	0,60	46	0,31	13,24	20,35	19,5
5	1,15	52,39	0,38	12	13,23	20,87

талла паяного шва и галтельного участка протекает в неравновесных условиях.

При постоянном режиме пайки (одинаковой температуре, выдержке, скорости нагрева и охлаждения) уменьшение ширины паяльного зазора (до 4...5 мкм) приводит к изменению морфологического строения паяных швов, полученных при использовании припоя с аморфной (рис. 6, а, в) и кристаллической структурой в одинаковой степени (см. рис. 6, б, г).

Эвтектические участки в классическом понимании отсутствуют. Наблюдается плоский фронт кристаллизации паяного шва с образованием двухфазной структуры (см. рис. 6, а, б, табл. 4). Уменьшение зазора сокращает пути диффузии в жидком припое, что способствует выравниванию его химического состава по ширине паяного шва.

химической неоднородности, появлению неравновесных структур, поскольку кристаллизация ме-

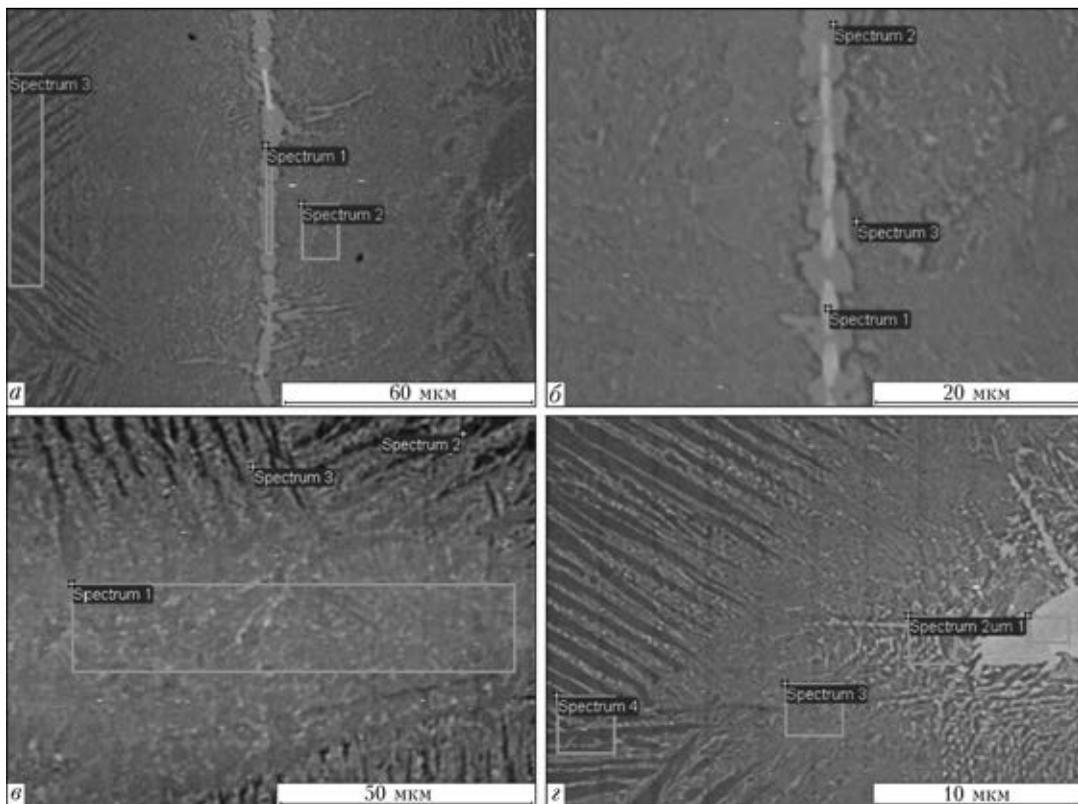


Рис. 6. Микроструктуры паяного шва при уменьшении паяльного зазора, выполненных припоём с аморфной (а, в) и кристаллической структурой (б, г)



Таблица 4. Химическая неоднородность паяных швов при уменьшении паяльного зазора, мас. %

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr
Припой с аморфной структурой, рис. 6, а						
1	0,64	55,03	—	6,53	26,66	11,15
2	1,86	75,93	0,55	4,49	8,49	8,68
3	3,4	85,98	0,56	2,64	5,03	2,38
Припой с кристаллической структурой, рис. 6, б						
1	1,73	39,04	0,39	12,8	17,44	28,6
2	0,4	54,99	—	7,34	27,73	9,53
3	2,79	84,16	0,39	1,41	2,72	8,52
Припой с аморфной структурой, рис. 6, в						
1	2,11	79,6	0,5	3,19	7,93	6,67
2	3,33	91,69	—	—	2,47	2,51
3	2,02	79,52	1,36	4,9	6,81	5,4
Припой с кристаллической структурой, рис. 6, д						
1	0,58	56,51	—	6,58	30,16	6,15
2	2,01	76,25	—	4,08	11,16	6,5
3	2,13	80,63	0,51	3,48	8,86	4,39
4	3	89,08	—	1,53	4,43	1,96

Дальнейшее уменьшение паяльного зазора при использовании припоя с аморфной структурой приводит к сужению шва и в капиллярном (практически нулевом) зазоре наблюдается диффузионная зона из общих зерен основного металла, которая и является паяным швом. Общие зерна основного металла содержат повышенное количество алюминия — 2,11 мас. % и пониженное количество составляющих элементов припоя (см. спектр 1 на рис. 6, в, табл. 4). Такая структура обусловлена тем, что припой и паяемый материал имеют общую металлическую основу — титан. Благодаря диффузионным процессам концентрация составляющих элементов припоя в этой зоне существенно снижается: цирконий до 6,67; медь до 7,93; никель до 3,19 мас. %. Металлографические исследования и рентгеноспектральный микроанализ подтверждают подобное формирование паяного шва и при использовании рассматриваемого припоя в кристаллическом состоянии.

Таблица 5. Химическая неоднородность паяного соединения, выполненного аморфным припоем, мас. %

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr
1	0,68	49,61	—	12,15	21,17	16,39
2	1,92	78,4	—	4,97	9,16	5,56
3	3,22	89,1	0,74	2,6	3,13	1,22
4	3,67	95,41	0,91	—	—	—

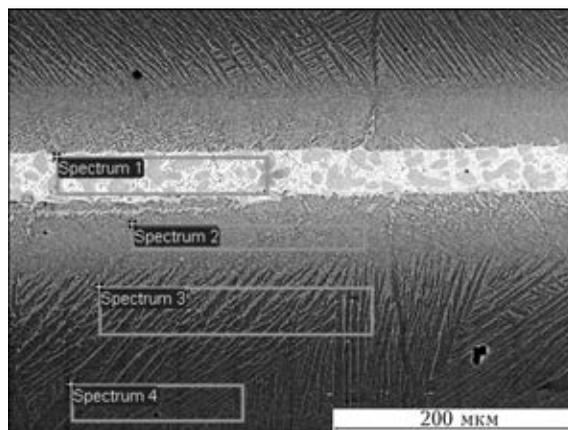


Рис. 7. Микроструктура паяного соединения, выполненного аморфным припоем

Во время пайки литой припой расплавляется, за счет капиллярных сил затекает в практически нулевой зазор и образует обратную галтель. В этом участке соединения шва как такового нет, а наблюдается диффузионная зона в виде общих сросшихся зерен основного металла на основе титана (см. рис. 6, з), обогащенных цирконием — 4,39 мас. % (см. спектр 3 на рис. 6, з, табл. 4), как и при использовании припоя с аморфной структурой.

В основном металле концентрация циркония снижается с увеличением расстояния от паяного шва. Так, в шве концентрация циркония составляет 16,39 мас. %, при удалении от шва (в перпендикулярном направлении, на расстояние примерно 100 мкм) его концентрация уменьшается и составляет 1,22 мас. %, а на расстоянии до 150 мкм цирконий не обнаруживается (спектр 4 на рис. 7, табл. 5).

Полученные данные рентгеноспектрального микроанализа свидетельствуют о высокой диффузионной активности циркония, его способности проникать на большую глубину в титановый сплав, что объясняется неограниченной растворимостью титана и циркония в широком интервале концентраций. Результаты приведенных исследований выявили, что в диффузионной зоне всегда присутствуют составляющие элементы припоя, но в малых концентрациях.

На основании результатов проведенных металлографических исследований и рентгеноспектрального микроанализа установлено, что структура металла шва паяных титановых соединений, полученных с помощью рассмотренного припоя (постоянный режим вакуумной пайки), зависит от ширины паяльного зазора. Чем меньше паяльный зазор, тем ближе структура металла шва к структуре основного металла.

Морфологические особенности и химический состав фаз, кристаллизующихся в широком участке шва соединений, полученных с помощью припоя Ti–23Cu–12Zr–12Ni в аморфном состоянии,

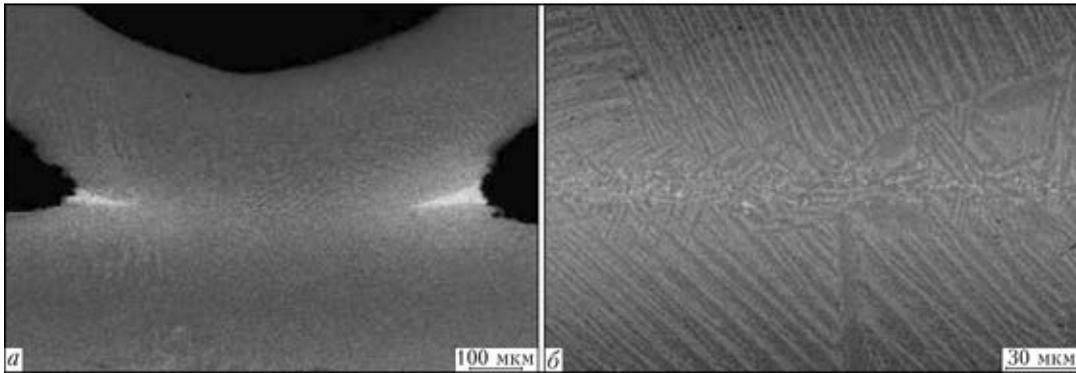


Рис. 8. Микроструктуры паяного фрагмента пластинчато-ребристого титанового теплообменника: *a* — общий вид соединения с галтельными участками; *b* — центральная зона шва

аналогичен структуре широких паяных швов, полученных с помощью припоя в литом состоянии. В больших зазорах преобладает объемная кристаллизация металла, аналогичная кристаллизации металла в слитке.

Типичным примером формирования паяных швов с переменным зазором (припой толщиной 30 мкм, аморфное состояние) являются паяные соединения тонкостенных элементов сложной геометрии (рис. 8, *a, b*), иллюстрирующие морфологические особенности структурообразования, приведенные выше. Следует отметить, что использование припоев системы Ti–Zr–Ni–Cu в аморфном состоянии в виде тонких пластичных лент важно при пайке тонкостенных элементов теплообменных титановых устройств, когда необходимо строго соблюдать параметры паяльных зазоров с одновременным получением (за один цикл нагрева) многочисленных плотных паяных швов.

Таким образом, по результатам металлографических исследований паяных соединений титанового сплава с переменным зазором установлено, что при вакуумной пайке припоем Ti–23Cu–12Zr–12Ni в аморфном и кристаллическом состоянии обеспечивается хорошее формирование паяных соединений, получение плотных качественных швов, отсутствие каких-либо дефектов. Пластичные тонкие (30...50 мкм) припои в аморфном состоянии обеспечивают стабильную ширину паяльного зазора.

Микроструктура и морфологические особенности швов, полученных при постоянных температурно-временных параметрах технологического процесса пайки, зависят от ширины паяльного зазора,

а не от агрегатного состояния припоя. Исследования паяных соединений с переменным зазором показали, что в широких зазорах и галтельных участках, содержащих большее количество припоя, формируется микроструктура, характерная для литого металла с образованием эвтектической составляющей (при использовании припоя как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии). В капиллярных зазорах швом является диффузионная зона с общими зернами основного металла, обогащенными элементами припоя как при пайке в аморфном, так и кристаллическом состоянии.

1. Ковнеристий Ю. К. Аморфные стеклообразные металлические материалы. — М.: Наука, 1992. — 190 с.
2. Калинин Б. А., Севрюков О. Н., Федотов В. Т. Аморфные ленточные припои для высокотемпературной пайки. Опыт разработки технологии производства и применения // Свароч. пр-во. — 1996. — № 1. — С. 15–19.
3. Быстрозакаленные припои для пайки металлических конструкций / Б. А. Калинин, В. Т. Федотов, О. Н. Севрюков, А. Н. Плюшев // Перспективные материалы. — 2001. — № 6. — С. 82–87.
4. Калинин Б. А., Севрюков О. Н., Федотов В. Т. Пайка тонколистовых конструкций из титановых сплавов аморфными припоями СТЭМЕТ // Свароч. пр-во. — 1996. — № 9. — С. 23–24.
5. Хорунов В. Ф., Максимова С. В. Получение и применение быстрозакаленных припоев // Там же. — 2005. — № 12. — С. 25–30.
6. Новые аморфные припои для пайки титана и его сплавов / Б. А. Калинин, О. Н. Севрюков, В. Т. Федотов и др. // Там же. — 2001. — № 3. — С. 37–39.
7. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Лысов В. И. Кластерные и наноструктурные материалы. — Киев: Академперіодика, 2002. — Т.2. — 540 с.
8. Максимова С. В. Аморфные припои для пайки нержавеющей стали и титана и структура паяных соединений // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — № 40. — С. 70–81.

Поступила в редакцию 13.12.2013