

В. С. Журавлёв, Т. В. Сидоренко, А. Ю. Коваль*

О ВЛИЯНИИ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИПОЯ ПСр72 НИКЕЛЕМ НА КАПИЛЛЯРНЫЕ И КОНТАКТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПАЙКЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 СО СПЛАВАМИ ТИТАНА

Исследовано влияние добавок никеля в припой ПСр72 на капиллярные и контактные процессы при пайке алюмооксидной керамики ВК94-1 с титаном ВТ1-0. Разработана специальная методика и изготовлено соответствующее устройство. Данный прием позволил максимально идентифицировать влияние технологических условий проведения эксперимента: скорости нагрева, времени выдержки и др. Методами исследований высокотемпературной капиллярности, оптической и растровой микроскопии установлено, что даже небольшие добавки никеля заметно влияют на смачивание неметаллов, при этом усиливается расслоение расплава в системе $Ag-Cu-Ti$, увеличивается количество фазы на основе меди, которая выше $870\text{ }^\circ\text{C}$ эвтектически плавится с титаном. Обсуждены результаты с привлечением термодинамических характеристик контактирующих структур.

Ключевые слова: смачивание, пайка неметаллических материалов, титансодержащий припой.

Введение

Пайку неметаллических неметаллизированных материалов со сплавами титана в большинстве случаев выполняют припоем ПСр72 ($Ag-28\%$ (мас.) Cu). Иногда этот состав легируют оловом, индием и другими металлами. Титан, частично растворяясь в припое, обеспечивает смачивание расплавом неметалла и формирование паяного шва. При этом изменяется состав поверхности смачиваемого неметалла: происходит хемосорбция титана на паяемую поверхность и развиваются возможные объемные процессы с образованием новых фаз. Смачивание определяется хемосорбционной способностью компонентов расплава к вновь образовавшейся твердой поверхности. С увеличением концентрации химически активного элемента в расплаве, в частности титана, состав и свойства этой поверхности изменяются в сторону усиления металлических связей, что и вносит основной вклад в повышение смачивания неметалла расплавом.

Выбор серебра как основного компонента припоя объясняется тем, что титан обладает, вероятно, самой высокой термодинамической активностью в нем и не образует с ним химически прочных соединений.

Известно, что в сплавах на основе серебра, применяемых в производстве ювелирных изделий, введение до 1% (мас.) никеля препятствует росту зерна. Это способствует улучшению механических

*В. С. Журавлев — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; Т. В. Сидоренко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, там же; А. Ю. Коваль — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник там же.

свойств сплавов, а при дальнейшем увеличении его содержания обрабатываемость сплава ухудшается [1].

Постановка задачи и использованные материалы

В данной работе исследовано влияние добавок никеля в припой ПСр72 на капиллярные и контактные процессы при пайке алюмооксидной керамики ВК94-1 и лейкосапфира с титаном ВТ1-0. Для этого разработана специальная методика и изготовлено соответствующее устройство (рис. 1). Суть методики заключается в том, что в одном эксперименте к керамике паяются несколько титановых стержней. Заранее приготовленные припои, точнее основы припоев, в виде фольг различных составов, не содержащих титан, одинаковой массы размещаются между керамикой и торцом титановых стерженьков диаметром 1 мм, приваренных контактной сваркой к титановой пластинке, которая снабжена пружинками из вольфрама для прижатия стерженьков с припоем к паяемой неметаллической подложке. Такой прием позволил максимально идентифицировать влияние технологических условий проведения эксперимента: скорости нагрева, времени выдержки и др., что в значительной мере повысило надежность сопоставляемых результатов. Протекание процесса постоянно контролировали и выполняли фотосъёмку через боковое окно вакуумной установки для исследования смачивания.

Микроструктурные исследования выполняли с помощью растрового микроанализатора Superprobe-733.

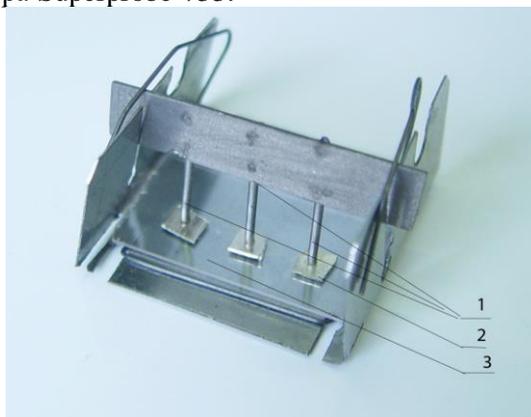


Рис. 1. Устройство для определения влияния добавок в основу припоев на капиллярную активность расплавов при пайке неметаллических материалов со сплавами титана: 1 — титановые стержни; 2 — вставка из основы припоя с исследуемой добавкой; 3 — неметаллический материал

Fig. 1. Device for determining of effect of filler additives in the base on the capillary activity of melts when brazing non-metallic materials with titanium alloys: 1 — titanium rods; 2 — insert from the base of filler with studied additive; 3 — non-metallic material

Фольги толщиной 0,15—0,2 мм получали прокаткой заранее выплавленных капелек сплавов на вальцах при комнатных температурах. Сплавы Ag—Cu и Ag—Cu—Ni плавил в тиглях из графита марки МПГ6. Для приготовления сплавов Ag—Cu—Ni сначала плавил лигатуру Cu—5% (мас.) Ni, а затем шихтовали составы Ag—Cu—(5% (мас.) Ni—Cu) в нужном соотношении; при этом использовали металлы: серебро чистотой 99,99%, медь особой чистоты 99,999%, никель электролитический 99,99%.

Керамику перед смачиванием подвергали тонкой шлифовке и стандартной очистке, которые применяются при пайке.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Влияние количества расплава на скорость смачивания керамики

Исследование влияния массы вставки сплава (30 и 60 мг) на краевой угол смачивания керамики показало, что с ее увеличением скорость смачивания, особенно при промежуточных температурах и выбранной скорости нагрева, уменьшается (рис. 2). В связи с этим в дальнейших экспериментах навески вставок составляли 30 мг.

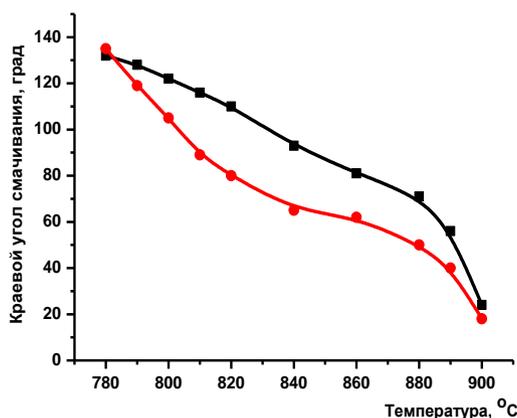


Рис. 2. Влияние массы 60 (■) и 30 мг (●) расплава на краевой угол смачивания керамики VK94-1 расплавом припоя ПСр72 с добавкой 0,15% (мас.) Ni. Средняя скорость нагрева — 9 град/мин. Изотермическая выдержка в каждой точке — 2 мин

Fig. 2. The melt mass effect 60 (■) and 30 mg (●) on the contact angle of the VK94-1 ceramics by PSr72 filler melt with the addition of 0,15% (mass.) Ni. The average heating rate is 9 deg/min. The isothermal exposure at each point is 2 min

**Влияние добавок никеля на форму расплава вставки
при растворении в нем титана**

Добавки никеля в основу припоя до 0,15% (мас.) приводят к усилению смачивания титанового стержня (рис. 3), расплав поднимается по стержню. А при дальнейшем увеличении концентрации никеля в расплаве на титановых стержнях при температурах до 870 °С появляются кольцеобразные наплывы. Выше 880—890 °С они исчезают, при этом заметно увеличивается количество расплава, скорость растворения титана и улучшается смачивание керамики относительно смачивания расплавом Ag—Cu. По титановому стерженьку над каплей расплава поднимается пленка, переходящая даже на титановую пластинку, которая при комнатной температуре имеет серебристо-белый цвет. Данное явление, очевидно, обусловлено расслоением расплава медно-серебряной эвтектики при растворении в ней титана.

Расслоение в системе Ag—Cu—Ti, впервые обнаруженное В. Н. Еременко с соавторами в работах [2, 3], было подтверждено и в ряде последующих работ. Наиболее важной из них, особенно для анализа температурной зависимости состава и соотношения жидкой и твердой фаз при кристаллизации системы Ag_{70,5}Cu_{26,5}Ti₃ (% (ат.)) (этот состав известен как припой СВ4), является работа S. Hirnuj и J. E. Indacochea [4]. Было показано, что в равновесных условиях при добавлении в медно-серебряную эвтектику титана температура твердожидкого состояния повышается до 878 °С, а содержание титана в расплаве составляет

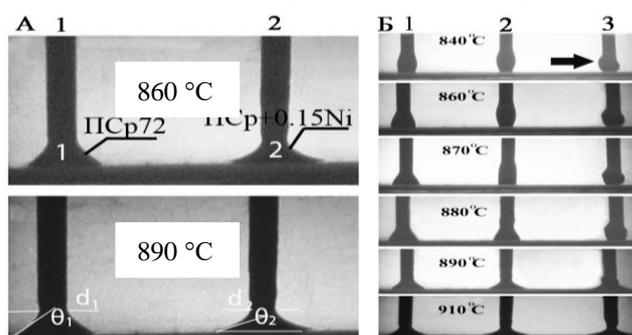


Рис. 3. Влияние добавок никеля в припой ПСр72 на форму расплава. Состав припоев: А) 1 — ПСр72; 2 — ПСр72 + 0,15% (мас.) Ni; Б) 1 — ПСр72; 2 — ПСр72 + 0,3% (мас.) Ni; 3 — ПСр72 + 1,6% (мас.) Ni. Стрелкой указан образовавшийся наплыв припоя

Fig. 3. Effect of nickel additives in PSr72 filler on the melt shape. Fillers composition are: А) 1 — PSr72; 2 — PSr72 + 0,15% (mass.) Ni; Б) 1 — PSr72; 2 — PSr72 + 0,3% (mass.) Ni; 3 — PSr72 + 1,6% (mass.) Ni. The arrow indicates the resulting influx of filler

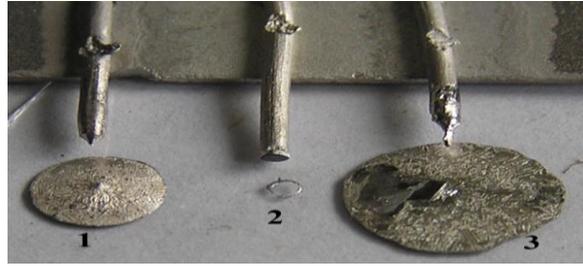


Рис. 4. Формирование расплава на лейкосапфире при 920 °С. Основы припоев массой каждого по 30 мг имеют составы (% (мас.)): 1 — 72Ag—Cu; 2 — 78Ag—Cu; 3 — 70,9Ag—27,5Cu—1,6Ni

Fig. 4. The formation of the metal melt on leucosapphire at 920 °C. The fillers basics with weighing 30 mg each have the compositions (% (mass.)): 1 — 72Ag—Cu; 2 — 78Ag—Cu; 3 — 70,9Ag—27,5Cu—1,6Ni

1,8% (ат.), то есть при более низких температурах часть припоя на основе меди находится в твердом состоянии. При дальнейшем растворении титана в медно-серебряной эвтектике (более 1,8% (ат.)) при 878 °С происходит расслоение расплава на две жидкие фазы: 1) на основе серебра с небольшим содержанием меди и титана L_1 (Ag65,0Cu33,2Ti1,8 (% (ат.)) и 2) на основе меди с титаном L_2 (Ag6,7Cu62,6Ti30,7 (% (ат.))).

Применение вставок из припоев с более высоким (дозэвтектическим) содержанием серебра (например, припоя ПСр92) интенсифицирует растекание расплава по титановой детали, но не приводит к растеканию его по керамике (рис. 4-2).

Эвтектический состав № 1 (72% (мас.) Ag—Cu) (рис. 4) при 920 °С на лейкосапфире образовал круг определенного диаметра с относительно однородной структурой серебристого цвета. Сплав № 2 с большим содержанием серебра (78% (мас.) Ag—Cu) практически полностью поднялся вверх по титановому стержню и даже на титановую пластину, но не растекся по лейкосапфиру.

В то же время эвтектический сплав № 3 с содержанием никеля 1,6% (мас.) растворил титановый стержень диаметром 1 мм и растекся по площади, почти в два раза превосходящей растекание чисто эвтектического состава (№ 1). Бронзовый цвет и структура поверхности сплава указывают на то, что в его составе большое содержание меди. Увеличение содержания никеля в эвтектике Ag—Cu приводит к повышению температуры растекания расплава и усилению растворения титановой детали (рис. 3, 4). Этот эффект можно объяснить тем, что в системе Cu—Ni образуется ряд непрерывных жидких растворов, а в Ag—Ni в обширной области составов наблюдается расслоение с образованием двух составов: на основе серебра и на основе никеля. Состав на основе серебра с добавкой меди активно растекается по титановому стержню, а оставшаяся медь при температуре выше 870 °С эвтектически

провазимодействуе (расплавится) с титановым стержнем. Содержание титана в таком расплаве составляет около 28% (мас.), что и обеспечит более высокую степень смачивания сапфира.

Влияние добавок никеля в ПСр72 (эвтектику Ag—Cu) на процессы смачивания керамики

Результаты экспериментов по смачиванию керамики расплавами Ag—Cu и Ag—Cu—Ni в присутствии титанового стержня представлены на рис. 5. Видно, что даже незначительные добавки никеля (примерно до 0,15% (мас.)) заметно улучшают смачивание керамики по сравнению со смачиванием чистой эвтектикой (рис. 5, а). Дальнейшее увеличение

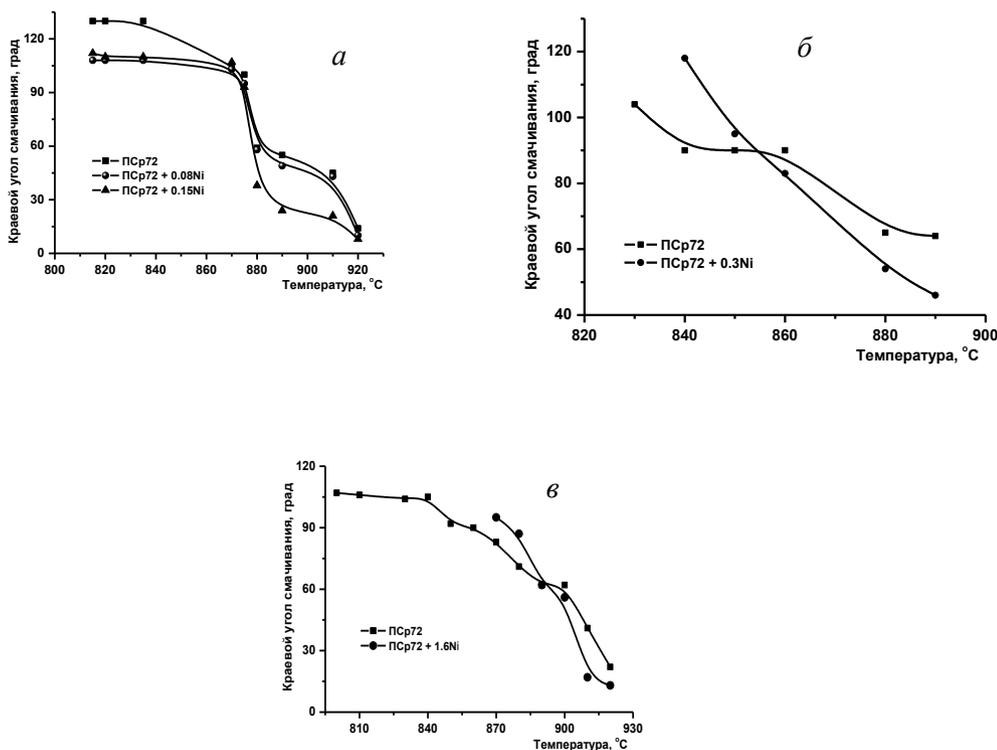


Рис. 5. Влияние добавок никеля в припой ПСр72 на температурную зависимость краевых углов смачивания керамики VK94-1 при пайке с титановыми стержнями VT1-0 в интервале температур 780—920 °C: а — добавки никеля 0,08 и 0,15% (мас.) при средней скорости нагрева 4 град/мин; б — добавка никеля 0,3% (мас.) при средней скорости нагрева 8 град/мин; в — добавка никеля 1,6% (мас.) при средней скорости нагрева 8 град/мин

Fig. 5. The effect of nickel additives in PSr72 filler on the temperature dependence of the contact angles of VK94-1 ceramics at brazing with VT1-0 titanium rods in the temperature range 780—920 °C: а — the nickel additives of 0,08 and 0,15% (mass.) at average heating rate 4 deg / min; б — the nickel addition 0,3% (mass.) at average heating rate 8 deg/min; в — the nickel addition 1,6% (mass.) at average heating rate of 8 deg/min

содержания никеля в эвтектике при температурах до 850—870 °С приводит к ухудшению смачивания, а затем с повышением температуры смачивание относительно эвтектического состава припоя ПСр72 заметно улучшается (рис. 5, б, в).

Микроструктура зоны контакта припоев с керамикой и титаном

На рис. 6 представлены микроструктуры зоны контакта припоев ПСр72 и Пср72 + 0,3% (мас.) Ni с керамикой ВК94-1 и титановым стержнем из ВТ1-0. Видно, что в обоих случаях титановый стержень растворяется в расплаве. Присутствие никеля (0,3% (мас.)) в припое интенсифицирует процесс растворения титана. Припой имеет двухфазную микроструктуру: слой между керамикой, титаном и прилегающими к нему участками в большей мере соответствует структуре L₂ (богатой титаном и медью), а периферический слой — структуру L₁ на основе серебра. Такое расположение не соответствует соотношению их плотностей.

Плотность серебряных сплавов больше, чем у медно-титановых, то есть в равновесных условиях слои должны поменяться местами и их расположение свидетельствует о том, что система в зоне контакта не достигла равновесия: поток кислорода из подложки к титану притягивает к себе фазу с большим содержанием титана.

Основной особенностью взаимодействия расплава Пср72 + 0,3% (мас.) Ni является то, что на его границе с керамикой обнаружен слой с

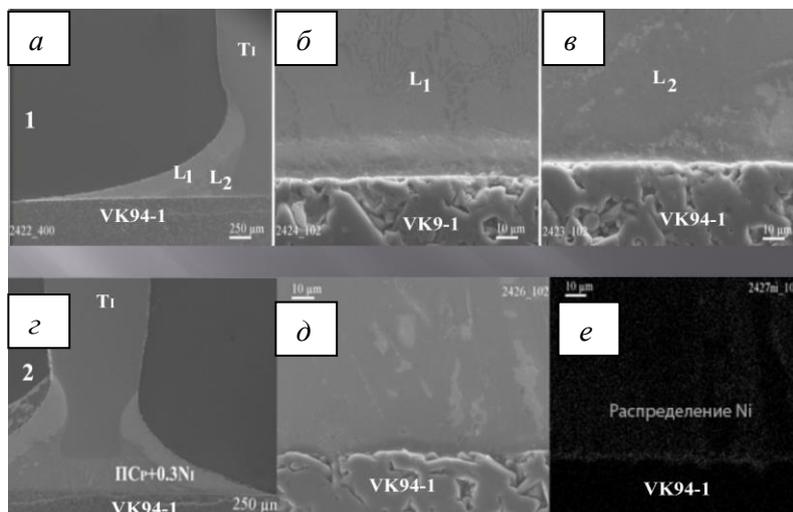


Рис. 6. Влияние добавок никеля в припой ПСр72 на микроструктуру контактной зоны пайки титанового стержня с керамикой ВК94-1 (t — 880 °С, τ — 3 мин). Пайка припоями: 1 — ПСр72 (а—в); 2 — ПСр72 + 0,3% (мас.) Ni (д—е)

Fig. 6. The effect of nickel additives in PSr72 filler on the microstructure of contact zone of brazing of a titanium rod with VK94-1 ceramics (t — 880 °С, τ — 3 min). Brazing with fillers: 1 — PSr72 (a—в); 2 — PSr72 + 0.3% (mass.) Ni (д—е)

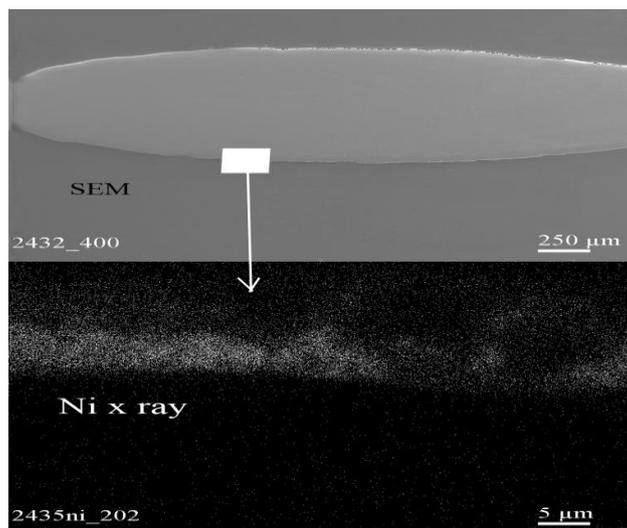


Рис. 7. Распределение никеля на поверхности титанового стерженька

Fig. 7. Nickel distribution on the surface of a titanium rod

повышенным содержанием никеля (рис. 6, 2e). Последнее может обосновано тем, что титан в расплаве существует в виде кластерных групп, по крайней мере, с никелем.

Аналогичный слой никеля обнаружен и на поверхности титанового стерженька, по которому поднималась только "серебряная" пленка расплава и не было массивной капли расплава (рис. 7). Следовательно, и здесь растворенный в расплаве никель способствовал улучшению смачивания титана.

Влияние добавок никеля в припой ПСр72 на энергетику физико-химических процессов, протекающих при пайке

Влияние добавок никеля в медно-серебряную эвтектику на энергетику физико-химических процессов, протекающих при данном способе пайки, может быть проанализировано с привлечением парциальных мольных энтальпий растворения никеля и других элементов в основе припоев или паяемых металлов. Учитывая сложность получения экспериментальных данных для таких химически активных элементов, как титан, в работе использовали парциальные энтальпии растворения при бесконечном разбавлении жидкого металла [i] в жидкометаллическом растворителе М, полученные расчетным способом по модели А. R. Miedema [5, 6] (таблица).

Положительные значения представленных в таблице величин $\overline{\Delta H}_{i|Me}^{\infty}$ указывают на то, что процесс сплавообразования протекает с затратой

Парциальные энтальпии растворения при бесконечном разбавлении жидкого металла [i] в жидкометаллическом растворителе (M) (расчет по модели A. R. Miedema) [5, 6]

Partial enthalpies of dissolution at infinite dilution of a liquid metal [i] in a liquid metal solvent (M) (calculation by A. R. Miedema model) [5, 6]

M—i	$\Delta \bar{H}_{iMe}^{\infty}$ кДж/моль	M—i	$\Delta \bar{H}_{iMe}^{\infty}$ кДж/моль
Ag—Cu	+8	Cu—Ti	-33
Ag—Ni	+56	Cu—Ag	+10
Ag—Ti	-6	Ni—Ag	+68
Cu—Ag	+10	Ni—Ti	-154
Cu—Ni	+14	Ti—Ni	-126

энергии (эндотермично) и осуществляется за счет энтропийного вклада. Межатомные связи в таких системах слабые и склонные к разрыву. К таким системам относится и сама основа припоя ПСр72, поэтому любые добавки к нему могут существенно повлиять на его микроструктуру.

Добавка титана в припой усиливает взаимодействие с ним как меди, так и серебра, в результате чего связи Ag—Cu ещё больше ослабнут и расплав распадется на два состава. Никель обладает большой энергией связи с титаном. (Парциальные энтальпии растворения как никеля в титане, так и титана в никеле имеют большие отрицательные значения). Добавка его в расплав приводит к образованию на титане хемосорбционного слоя или даже интерметаллида типа Ni_xTi_y. Толщина последнего, которая зависит от концентрации никеля в расплаве и времени контакта, определяет скорость растворения титана (утолщение слоя затрудняет растворение титана в расплаве).

Выводы

Разработана методика определения влияния добавок металлов в основу припоя на технологические процессы пайки неметаллических неметаллизированных материалов с химически активными сплавами.

Изучено влияние добавок никеля в припой ПСр72 на процесс пайки керамики ВК94-1 с титаном ВТ1-0.

Введение небольшого количества (до 0,15% (мас.)) никеля в расплав ПСр72 способствует растворению титана в припое из паяемой детали и улучшению смачивания им керамики.

Увеличение содержания никеля при $t < 870\text{—}880\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к ухудшению смачивания керамики, а затем (при $t > 880\text{ }^{\circ}\text{C}$) — к улучшению по сравнению с чистым составом ПСр72, что вызвано усилением расслоения расплава припоя, увеличением количества фазы на основе меди и ее эвтектическим плавлением с титаном. Последнее приводит к увеличению количества расплава.

Увеличение содержания серебра в припое (более 72% (мас.)) интенсифицирует смачивание титана, но уменьшает его растворимость в расплаве, что влияет на состав припоя в паяном шве. Дана термодинамическая оценка наблюдаемым процессам.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив добавок нікелю до припою ПСр72 на капілярні та контактні процеси під час паяння алюмооксидної кераміки ВК94-1 з титаном VT1-0. Розроблено спеціальну методику та виготовлено відповідний пристрій. Даний прийом дозволив максимально ідентифікувати вплив технологічних умов проведення експерименту: швидкості нагріву, часу витримки та інш. Методами досліджень високотемпературної капілярності, оптичної та растрової мікроскопії встановлено, що навіть невеликі добавки нікелю суттєво впливають на змочування неметалів, а також посилюється розшарування розплаву в системі Ag—Cu—Ti, збільшується кількість фази на основі міді, яка за температур вище 870 °С евтектично плавиться з титаном. Обговорено результати із залученням термодинамічних характеристик контактуючих структур.

Ключові слова: змочування, паяння неметалічних матеріалів, титановмісний припій.

1. Гутов Л. А. Литье по выплавляемым моделям сплавов золота и серебра. — М. : Машиностроение, 1974. — 160 с.
2. Еременко В. Н. Фазовые равновесия в системе титан— медь—серебро при 700 °С / В. Н. Еременко, Ю. И. Буянов, Н. М. Панченко // Извес. АН СССР. Металлы. — 1969. — № 3. — С. 190—192.
3. Еременко В. Н. Область расслоения в жидкости в системе титан— медь—серебро. / В. Н. Еременко, Ю. И. Буянов, Н. М. Панченко // Там же. — 1969. — № 5. — С. 200—202.
4. Hirnyj S. Phase transformations in Ag70.5Cu26.5Ti3 filler alloy during brazing processes / S. Hirnyj, J. E. Indacochea // Cem. Met. Allots — 2008. — 1. — P. 323—332.
5. Niessen A. K. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys / [A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom et al.]. — 1983. — Calphad 7. — P. 51—70.
6. Eustathopoulos N. Wettability at high Temperature. / N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas., B. Drevet. — Pergamon, 1999. — 419 p.

Поступила 05.11.19

Zhuravlev V. S., Sydorenko T. V., Koval A. Yu.

About influence of nickel alloying of PSr72 filler on capillary and contact processes during the brazing of non-metallic materials on Al₂O₃ base with titanium alloys

The effect of nickel additives in PSr72 filler on capillary and contact processes during brazing of alumina ceramics VK94-1 with titanium VT1-0 were investigated. A special technique was developed and the suitable device was manufactured. This technique allows to identify of influence of the experiment technological conditions: heating rate, holding time, etc. Using the methods of high-temperature capillarity studies, optical and scanning microscopy it was established that even small nickel additives significantly affect the wetting of non-metals, during melt separation in the Ag—Cu—Ti alloy the amount of the copper-base phase increases, which eutectically melts with titanium above 870 °C. The results were discussed using the thermodynamic characteristics of contacting structures.

Keywords: wetting, brazing of non-metallic materials, titanium-containing filler.