



ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВАКУУМНАЯ ПАЙКА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО МЕДНОГО СПЛАВА GLIDCOP AL-25

С. В. МАКСИМОВА, канд. техн. наук, **В. Ф. ХОРУНОВ**, д-р техн. наук, **В. А. ШОНИН**, канд. техн. наук,
И. В. ЗВОЛИНСКИЙ, **В. В. ВОРОНОВ**, **В. А. КОСТИН**, инженеры
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Исследовано влияние состава припоя на структуру, химическую неоднородность и механическую прочность паяных соединений дисперсно-упрочненного сплава Glidcop Al-25. Показано, что наряду с составом припоя существенную роль играет также термообработка сплава перед пайкой. Установлено, что при использовании термообработанного основного металла и припоя оптимального состава прочность соединений находится в пределах 380...400 МПа.

Ключевые слова: дисперсно-упрочненный медный сплав, вакуумная пайка, припой, паяный шов, микроструктура, прочность

Введение. В настоящее время большое внимание уделяется дисперсно-упрочненным медным сплавам типа Glidcop Al-25 [1–4]. Они отличаются высокими механическими свойствами (см., например, данные о сплаве CuAl25 в табл. 1), повышенной термостабильностью структуры и хорошей теплопроводностью. Дисперсно-упрочненные медные сплавы широко используются при изготовлении электродов для контактной сварки [2], катодов плазмотронов, мощных рентгеновских трубок, энергонапряженных элементов в различных энергетических комплексах, в том числе в термоядерных реакторах [5–7] и других изделиях.

Композиционный материал Glidcop Al-25 представляет собой гетерогенную систему, состоящую из медной матрицы с размером зерен 0,5... 1,0 мкм и равномерно распределенных термодинамически стабильных дисперсных частиц упрочняющей фазы Al_2O_3 (0, 5 мас. %), отличающейся от меди физическими и химическими свойствами. Поэтому при получении соединений сплава Glidcop Al-25 посредством сварки сталкиваются с большими, часто неразрешимыми трудностями, связанными в основном с коагуляцией упрочняющей фазы. В данном случае применение пайки более перспективно.

Данных об исследовании паяных соединений дисперсно-упрочненной меди в литературе немного. Известно, что при пайке в вакууме, аргоне и на воздухе дисперсно-упрочненного медного сплава, содержащего 0,15... 0,25 % Al_2O_3 , чистым серебром и припоями систем Ag–Cu и Ag–Cu–Ti происходит охрупчивание паяных соединений за счет локализации алюминиевых частиц в центральной части паяного шва [8, 6]. Авторы работы [6] предлагают применять барьерные покрытия из меди, никеля, палладия, а также сжатие соединяемых поверхностей [8]. Однако с помощью этих мер не удалось получить паяные соединения удовлетворительной прочности.

В работе [5] исследована возможность применения припоя VAg-5 системы Ag–Cu–Zn в условиях индукционного нагрева, что приемлемо для решения только узкого круга задач.

Имеется положительный опыт использования циркония в качестве припоя при контактно-реактивной пайке медного сплава МАГТ-0,2 [9]. Однако, к сожалению, в этой работе отсутствуют данные о прочности паяных соединений, выполненных при комнатной температуре.

Следует отметить, что при выборе припоев необходимо учитывать следующие факторы: во-первых, ограничения по температуре пайки (не выше 1000 °С) во избежание коагуляции упрочняющей фазы, рекристаллизации матрицы и, как следствие, разупрочнения; во-вторых, трудности, возникающие при смачивании металлическими расплавами неметаллической упрочняющей составляющей, которая отличается от меди физическими и химическими свойствами.

Большой вклад в исследования процессов смачиваемости, капиллярных явлений, адгезии и контактного взаимодействия неметаллических соединений (алмазов, графитов, нитридов, оксидов) металлическими расплавами внесли сот-

Таблица 1. Механические свойства сплава CuAl25*

Температура испытаний, °С	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ψ , %
20	423	332	69
50	410	326	69
100	386	314	68
150	362	298	66
200	336	279	61
250	308	255	56
300	279	228	48
350	249	197	39
400	218	162	28
450	185	123	16
500	150	80	2

*Даны усредненные значения.



Таблица 2. Химический состав адгезионноактивных припоев

№ припоя	Марка сплава	Массовая доля элементов, %				$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_l, ^\circ\text{C}$
		Zr	Ti	Ni	Cu		
1	Стемет 1406	Основа	11	14	13	770	857
2	Стемет 1409	»	11	14	12	685	767
3	Стемет 1201	12	Основа	12	23	830	955
4	Стемет 1202	12	»	12	22	748	857

Примечание. T_s, T_l — соответственно температура солидус и ликвидус.

рудники Института проблем материаловедения НАН Украины [10–12]. Под руководством Ю. В. Найдича детально изучены явления, происходящие на границе раздела металлический расплав–ионные соединения, ковалентные кристаллы, вещества с металлическими свойствами. Было определено, что для повышения смачиваемости неметаллических включений в металлические расплавы необходимо вводить добавки элементов, химически активных по отношению к неметаллической составляющей паяемого материала, например, кремния для смачивания SiC, титана — для оксидов, карбидов, нитридов, хрома — для углеродных соединений [10].

В настоящей работе рассматривается возможность повышения механических свойств паяных соединений сплава Glidcor Al-25 за счет применения адгезионноактивных припоев.

Образцы и аппаратура для исследований. Для экспериментов были выбраны четыре известных припоя [13] на базе систем Zr–Ni–Cu–Ti (№ 1, 2) и Ti–Cu–Zr–Ni (№ 3, 4), составы которых приведены в табл. 2. Припои применялись в виде ленты с аморфной структурой толщиной около 30 мкм. Она была получена при быстром затвердевании расплава на вращающемся барабане-холодильнике со скоростью приблизительно $1 \cdot 10^4 \dots 1 \cdot 10^6$ °C/с. Основным материалом использовали в виде прутков диаметром 16 мм (в состоянии поставки и после отжига при температуре 950 °C в течение 1 ч).

Для пайки изготавливали цилиндрические образцы длиной 75 мм. Их паяли встык в вакуумной печи с радиационным нагревом (разрежение рабочего пространства в пределах $1 \dots 5 \cdot 10^{-3}$ МПа) при T_l (а в некоторых случаях на 50 °C выше), затем выдерживали 3 мин при этой температуре и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

Для проведения металлографических исследований вырезали образцы размером 20×15 мм. Микроструктуру паяных соединений исследовали на оптическом микроскопе «Неофот», а химическую неоднородность — с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840 фирмы «Джеол», снабженного системой микроанализаторов фирм «Линк аналитик» и «Оптек». Исследования проводили в режимах обратнорассеянных электронов (Сompro) и вторичных электронов (SEI) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе $1 \cdot 10^{-10} \dots 1 \cdot 10^{-7}$ А.

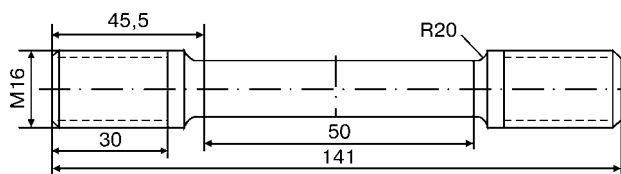


Рис. 1. Схема образца для механических испытаний

Из паяных соединений были изготовлены образцы для механических испытаний (рис. 1). Механические испытания на растяжение проводили на электромеханической машине УМ10тм, оснащенной необходимым электронным оборудованием, тензометрическим измерителем деформаций с базой 25 мм и двухкоординатным самописцем Н307/1. При измерении нагрузки точность показаний находилась на уровне $\pm 1\%$. При испытаниях скорость перемещения захвата до значения условного предела текучести была равна $8 \cdot 10^{-3}$ мм/с, а при дальнейшем растяжении до полного разрушения образца — $8 \cdot 10^{-2}$ мм/с. Температура испытаний составляла 20...24 °C. При испытаниях записывали диаграммы деформирования до значения остаточного относительного удлинения более 0,2 %. Затем нагрузку снижали до нуля.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Паяные соединения, полученные с применением припоя № 1 при T_l (табл. 2) отличались плохим формированием галтелей. При изготовлении образцов для металлографических исследований паяные соединения разрушались, вероятно, за счет образования в металле шва хрупких фаз. Увеличение температуры пайки на 110 °C (до 1000 °C) позволило получить паяные соединения с хорошим формированием галтелей на обеих сторонах образца (припой затекал даже на боковые грани), при этом в галтельных участках наблюдалось появление эрозии.

Результаты исследований химического состава металла зоны соединения методом растровой электронной микроскопии показали, что металл галтельного участка представляет собой двухфазную структуру — эвтектику (рис. 2, а), содержащую до 26 ат. % циркония, и твердый раствор на основе меди, содержащий по 0,5 ат. % титана и алюминия (табл. 3). В металле паяного шва эвтектическая составляющая выявлена как в центральной части шва (в виде непрерывной цепочки), так и по границам зерен твердого раствора. Ширина шва составляла 5...120 мкм.

При пайке припоем № 2 при температуре $T_l, T_l + 50$ °C (см. табл. 2) паяные соединения, также, как и в первом случае, разрушались при резке. Повышение температуры пайки до 1000 °C позволило получить достаточную для проведения металлографических исследований прочность. В связи с большим перегревом и активностью припоя возникла эрозия галтельных участков. Паяный шов имел различную толщину, его металл был неоднороден по химическому составу. В центральной части шва наблюдались формирования в виде полос, игл (рис. 2, б), а также твердого раствора на основе меди, легированного 0,8 ат. % Ti и 1,1 ат. % Al.



Таблица 3. Химический состав (ат. %) структурных составляющих металла шва

№ припоя	Структурные составляющие	Cu	Ti	Al	Zr	Ni	Nb	V
1	Зерно (твердый раствор)	98,6	0,5	0,5	–	0,4	–	–
	Эвтектика	66,7	2,4	2,9	26,00	2,0	–	–
2	Белая фаза	78,4	1,0	0,1	15,70	4,3	0,5	–
	Серая фаза	97,1	0,8	1,1	0,30	0,1	0,6	–
3	Зерно серое	93,6	5,1	0,4	0,10	0,8	–	–
	Интерметаллид черный	21,7	62,2	–	1,01	15,0	–	–
						0		
	Интерметаллид серый	53,0	31,0	1,0	0,30	14,0	–	–
					7,0			
	Интерметаллид белый	79,3	9,5	0,3	8,80	1,2	–	–
	Интерметаллид серый	55,2	30,9	0,2	0,50	13,0	–	–
						2,0		
4	Интерметаллид белый	77,7	11,2	0,5	9,20	0,7	–	0,7
	Матрица серая	77,5	18,9	0,7	1,00	2,0	–	0,2

К нему с двух сторон прилежала белая фаза, обогащенная цирконием (до 15,7 ат. %). Иногда она проникала в основной металл на глубину до 100 мкм (рис. 2, б). Полученные данные позволили предположить, что согласно диаграмме состояния белая фаза Cu–Zr [14] соответствует стехиометрическому составу интерметаллида Cu_5Zr , а возможно, и более сложному — типа Cu_5Ni_3Zr .

Установлено, что в случае пайки припоем № 3 при T_l (см. табл. 2) для микроструктуры паяного соединения характерно наличие четырех составляющих — твердого раствора на основе меди и трех интерметаллидов (рис. 2, в). В одном из них (черного цвета) содержание титана достигает 62,2 ат. %. В соответствии с диаграммами состояния можно предположить, что это интерметаллид $CuTi_2$. В другом интерметаллиде серого цвета содержание титана составляет около 31,0 ат. %, никеля — около 15,0 ат. %, остальное — медь. Можно полагать, что он представляет собой фазу $52Cu-33Ti-15Ni$. В третьем (белого цвета) содер-

жание меди составляет приблизительно 79 ат. %, циркония — приблизительно 9 ат. % (табл. 3), что предположительно соответствует Cu_5Zr . Интерметаллиды кристаллизуются в виде непрерывной цепочки в центре шва и по границам зерен твердого раствора (рис. 2, в), ширина шва при этом достигает 100 мкм. Недалеко от галтели наблюдаются трещины и непропай.

Результаты исследований паяных соединений сплава Glidcor Al-25, выполненных припоем № 4 (при $T_l = 860$ °C и выдержке 3 мин), показали, что ширина шва находится в пределах 20... 80 мкм. Металла шва имеет две ярко выраженные зоны. Центральная зона представлена крупными (до 14 мкм) темными зернами соединения $52Cu-33Ti-15Ni$, которые находятся в матрице, представляющей собой интерметаллид Cu_4Ti (рис. 2, г). Светлая фаза располагается по всей площади шва (и в центральной зоне, и в прилегающей к основному металлу) неравномерно и предположительно соответствует интерметаллиду Cu_5Zr . Мелкоколлоидная (темная) фаза, обогащенная ванадием (до

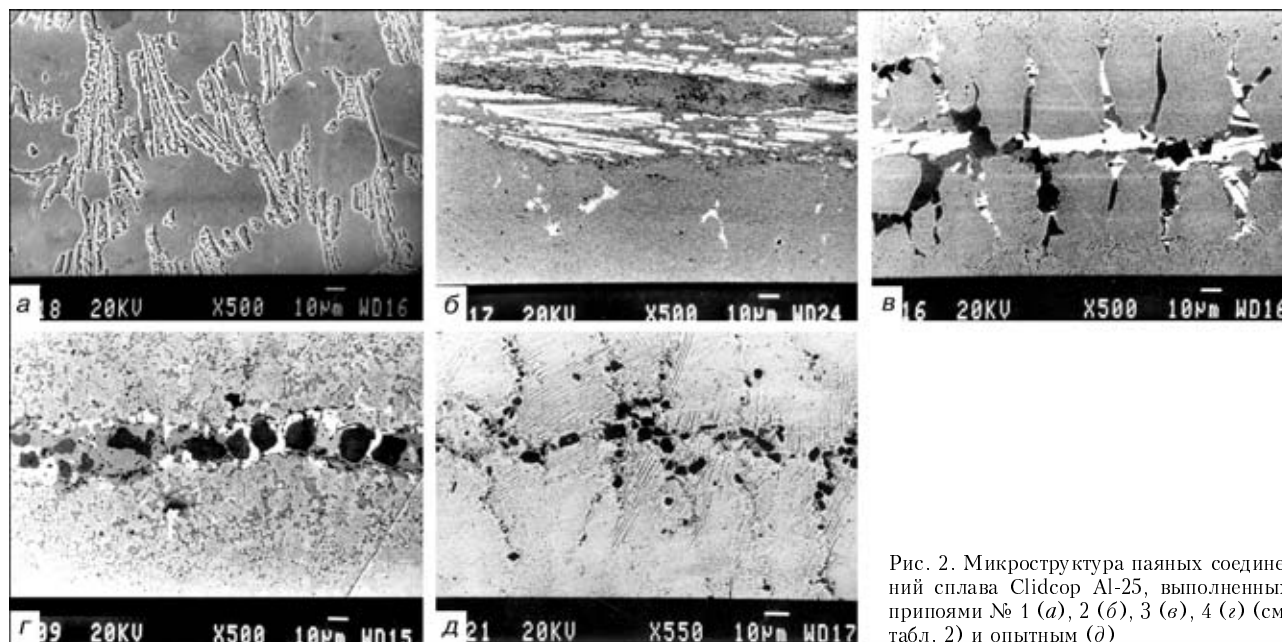


Рис. 2. Микроструктура паяных соединений сплава Glidcor Al-25, выполненных припоями № 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) (см. табл. 2) и опытным (д)

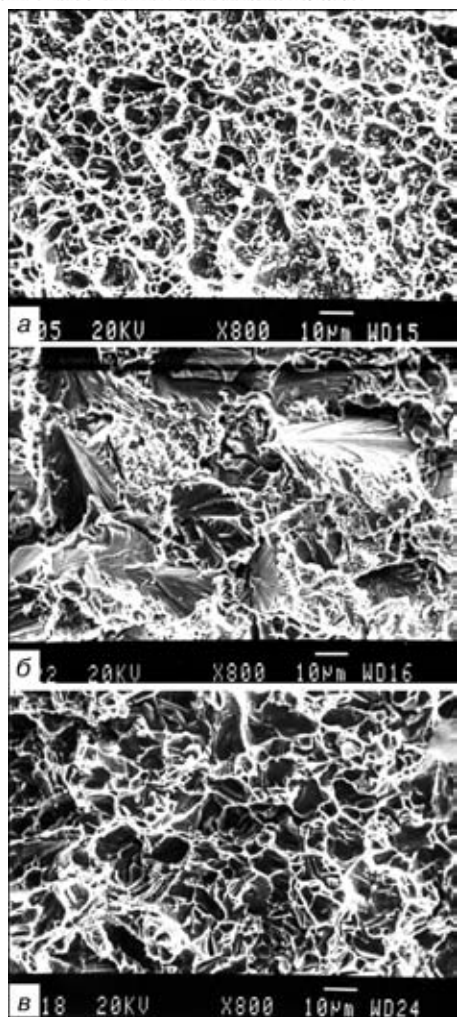


Рис. 3. Фрактография изломов паяных соединений сплава Glidcor Al-25, выполненных припоями № 3 (а), 4 (б) (см. табл. 2) и опытным (в)

14 ат. %), в обеих указанных зонах выделяется также хаотично.

Были проведены механические испытания стыковых паяных соединений и основного металла в состояниях поставки и после отжига ($T_{отж} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка 1 ч). Основной металл в состоянии поставки имеет значительную прочность ($\sigma_B = 491\text{ МПа}$) и характеризуется вязким ямоч-

ным изломом и однородной структурой. После термообработки прочность сплава Glidcor Al-25 уменьшается на 60 МПа соответствует приведенной в табл. 1. Наблюдается вязкий характер излома, но ямки шире, чем в предыдущем образце, их размеры достигают 10 мкм. Это можно объяснить частичным укрупнением упрочняющей фазы.

При испытании паяных образцов на растяжение разрушение происходило по шву с минимальной пластической деформацией основного металла в околошовной зоне. Как видно из табл. 4, при пайке припоями № 3 и 4 полученные соединения отличаются низкой прочностью. Результаты фрактографических исследований изломов данных образцов показали наличие большого количества участков с хрупким разрушением (рис. 3, а, б). Образцы, выполненные припоями № 1 и 2, разрушались при изготовлении, поэтому данные об их прочностных свойствах отсутствуют.

Таким образом, установлено, что вакуумная пайка сплава Glidcor Al-25 с применением адгезивноактивных припоев системы Ti-Zr-Cu-Ni не обеспечивает необходимой прочности паяных соединений. Поэтому дальнейшие исследования были проведены на образцах паяных соединениях, при выполнении которых в качестве припоя использовался опытный сплав на титановой основе. Пайку проводили в вакуумной печи с радиационным нагревом при температуре 990 °С. Полученные соединения отличались хорошим формированием шва и галтелей, а также отсутствием дефектов. Известно, что смачиваемость оксида увеличивается при возрастании сродства смачивающего жидкого металла к кислороду [12] и взаимодействие жидкого металла с оксидом определяется взаимодействием этого металла с кислородом оксида. В результате реакции между титаном, содержащимся в припое, и Al_2O_3 образуется промежуточный оксид TiO [15, 11], который обладает хорошей электропроводностью и имеет в значительной мере металлический характер межатомной связи. Этим объясняется высокая адгезионная и смачивающая способность припоев системы Cu-Ti- Al_2O_3 [11]. Металлографические исследования паяных соединений показали, что структура металла шва трехфазная. В металле центральной части шва наблюдается образование в незначительном количестве фазы, обогащенной титаном. На основании диаграмм состояния можно сделать вывод, что ее состав почти точно соответствует стехиометрическому составу интерметаллида CuTi, который кристаллизуется по границам зерен твердого раствора в виде дискретных выделений (см. рис. 2, д). Как известно, такое распределение фазовых составляющих более благоприятно, с точки зрения свойств паяных соединений, по сравнению с образованием сплошного интерметаллидного слоя. При этом прочность этого соединения определяется в основном свойствами матрицы, т. е. свойствами твердого раствора, что подтверждается результатами механических испытаний (см. табл. 4). Паяные соединения, полученные с помощью опытного припоя, характеризуются достаточно высокими и стабильными значениями прочности на растяжение.

Таблица 4. Результаты механических испытаний на растяжение паяных образцов из сплава Glidcor Al-25

№ образца	№ припоя	σ_B , МПа	$\sigma_{0,01}$, МПа	T_n , °С	τ , мин
1	3	136,8	Не опр.	960	15
2	3	—	Разрушился при изготовлении		
3	4	310,3	245,1	860	15
4	4	234,3	234,3	990	15
5	Опытный	353,2	230,8	990	3
6	»	353,4	219,5	990	3
7	»	397,2	217,2	990	3
8	»	382,4	218,6	990	3

Примечания: 1. В образцах № 6 и 8 исходный материал перед пайкой отжигали при $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, время выдержки составляло 1 ч. 2. T_n — температура пайки; τ — продолжительность пайки.

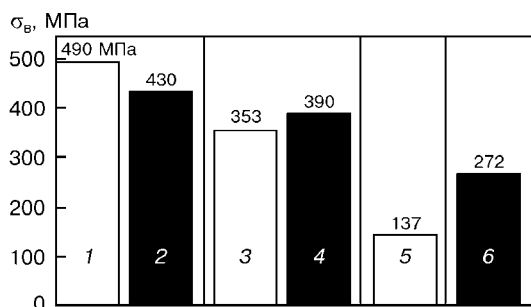


Рис. 4. Результаты испытаний на растяжение основного металла (1, 2) и паяных соединений (3-6) (средние значения): □ — в исходном состоянии; ■ — после отжига

Предварительная термическая обработка паяемого материала позволила повысить прочность соединений на растяжение от 353 до 397 МПа, что составляет 81 % прочности основного металла (сплава Glidcop AL-25 в состоянии поставки) и 92 % после предварительной термической обработки. Исходя из этого можно сделать вывод о целесообразности применения при пайке дисперсно-упрочненного медного сплава Glidcop Al-25 опытного припоя. Более наглядно преимущества этого припоя иллюстрирует диаграмма, построенная по средним значениям результатов испытаний на растяжение паяных образцов и основного металла (рис. 4).

Результаты фрактографических исследований контактных поверхностей изломов паяных соединений показали влияние на топографию поверхности разрушения состава металла паяного шва (а именно, его микроструктурных составляющих). Так, топография излома образца № 7 отличается смешанным характером разрушения с большим количеством гребней отрыва (см. рис. 3, в). Относительно небольшой (около 10 мкм) размер фасеток свидетельствует о мелкозернистой структуре металла паяного шва.

Выводы

1. В процессе исследований установлено, что используя припои № 1, 2 системы Zr-Cu-Ni-Ti невозможно получить качественные паяные соединения дисперсно-упрочненного медного сплава Glidcop Al-25.

2. Паяные соединения, выполненные с помощью припоев № 3 и 4 системы Ti-Cu-Zr-Ni отличаются низкими (137...310 МПа) значениями прочности.

3. Опытный припой обеспечивает стабильные показатели прочности паяных соединений из

Effect of composition of a brazing filler metal on structure, chemical heterogeneity and mechanical strength of brazed joints in dispersion-strengthened alloy Glidcop Al 25 was studied. It is shown that in addition to the composition of the filler metal, the important factor also is heat treatment of base metal prior to brazing. The use of heat treated base metal and optimal composition of the filler metal provided strength of the joints from 380 to 400 MPa.

материала в состоянии поставки на уровне 350 МПа. Предварительная термическая обработка паяемого материала способствует повышению прочности на растяжение паяных соединений на 8...13 %, в этом случае $\sigma_b \cong 400$ МПа.

1. Структура и механические свойства композита Cu-0,5 вес. % Al_2O_3 , полученного воздействием интенсивной пластической деформации // К. В. Иванов, Г. П. Грабовецкая, Ю. Р. Колобов и др. // Перспективные материалы. — 2001. — № 4. — С. 78-83.
2. Витязь П. А., Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф. Новые высокопрочные дисперсно-упрочненные медные материалы для электродов контактной сварки // Автомат. сварка. — 2001. — № 1. — С. 16-21.
3. Даниеля Е. П., Розенберг В. М. Внутреннеокисленные сплавы. — М.: Металлургия, 1978. — 231 с.
4. Даниеля Е. П., Розенберг В. М., Солопов В. И. Медные внутреннеокисленные сплавы — жаропрочный проводниковый материал // Цветные металлы. — 1977. — № 6. — С. 69-72.
5. Brazing of copper-alumina alloys / С. К. Lee, В. А. Chin, S. Zinkle, R. C. Wilcox // Nucl. Mater. — 1993. — № 191-194. — P. 488-492.
6. Hosking F. M. The effect of plating on brazing dispersion strengthened copper to graphite // Abstr. Pap. 69th AWS Annu. Meet., Apr. 17-22, 1988. — Miami, Fla, 1988. — P. 207-208.
7. Development of Be / Glidcop joint obtained by hot isostatic pressing diffusion bonding for in-service temperature / F. Saint-Antonin, P. Bucc, D. Barberi et al. // JAERI-Conf. — 1998. — № 98-001. — P. 335-338.
8. McFayden A. A., Kapoor R. R., Eagar T. W. Effect of second phase particles on direct brazing of alumina dispersion hardened copper // Welding. J. — 1990. — № 11. — P. 399-407.
9. Взаимодействие припоев с дисперсно-упрочненной медью при пайке / В. Ф. Квасницкий, С. М. Самохин, Ю. В. Найдич и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1985. — 14, № 14. — С. 103-108.
10. Журавлев В. С., Красовская Н. А., Найдич Ю. В. Новые исследования смачивания неметаллических материалов металлургическими расплавами системы SiC-(Cu; Au; Al; Sn)-Si; (Al_2O_3 ; SiO_2 ; Si_3N_4 ; CU-2000)-(In; Sn; Cu)-Se // Пайка в создании изделий современной техники: Материалы конф. — М.: О-во «Знание», 1997. — С. 41-42.
11. Адгезия, смачиваемость и образование промежуточных фаз в системах титаносодержащих расплав-окисел / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев, В. Г. Чуприна, Л. В. Страшнская // Порошковая металлургия. — 1973. — № 11. — С. 40-45.
12. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. Ф. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. — Киев: Наук. думка, 1968. — 123 с.
13. Новые аморфные припои для пайки титана и его сплавов / Б. А. Калинин, О. Н. Севрюков, В. Т. Федотов и др. // Свароч. пр-во. — 2001. — № 3. — С. 37-39.
14. Диаграммы состояния двойных металлургических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1997. — 1024 с.
15. Bang K. S., Liu S. / Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing // Welding J. — 1994. — 73, № 3. — P. 54-60.

Поступила в редакцию 07.02.2002