

УДК 621.791.3

Бутурля Є. А., Бугаєнко Б. В., Петренко Л. М., Голуб Д. М.**ОСОБЛИВОСТІ АКТИВНОГО ПАЯННЯ КЕРАМІКИ З МЕТАЛАМИ**

Підвищення ефективності виробництва та експлуатаційних характеристик конструкцій пов'язано з використанням та поєднанням різномірних і нових матеріалів, що мають суттєві відмінності їх фізичних властивостей. При проектуванні конструкцій із різномірних матеріалів отримали розповсюдження сполучення металів з керамікою, тугоплавкими і композиційними матеріалами та ін. Прикладом такої конструкції є металокерамічний електричний гермоввід, що використовується в установках електронно-променевого зварювання (ЕПЗ). При паянні таких вузлів із різномірних матеріалів головною проблемою вважається забезпечення працездатного з'єднання матеріалів з різними фізико-хімічними і фізико-механічними властивостями.

Під час паяння металів з керамікою необхідно вирішувати дві головні проблеми: змочування припоєм з'єднаних поверхонь кераміки і металу та проблему залишкових напружень. Перша проблема вирішується використанням адгезійно-активних припоїв, друга – попередньою металізацією кераміки, технологія, яка надзвичайно складна та дорога. Тому широко використовують паяння адгезійно-активними припоями, зокрема контактне-реактивне паяння із застосуванням Cu і Ti. Їх розплав змочує кераміку і ковар без проблем, але виникає проблема, якщо спаяні з'єднання працюють при температурах вищих 500–550 °С, при яких термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) ковару різко зростає, в такому випадку потрібно використовувати тугоплавкі метали, зокрема молібден [1]. Одним з перспективних варіантів є введення в розплав Cu-Ti порошку молібдену, що до цього часу не досліджували. Тому дана робота є актуальною.

Однією з останніх робіт, опублікованих в журналі «Адгезия расплавов и пайка материалов», в якій використано наповнювач при виготовленні вакуумнощільного ненапруженого з'єднання кварцового скла з алюмінієвим сплавом, є робота [2]. В роботі розроблено технологію паяння легкоплавким припоєм на основі свинцю з хімічним складом (% мас.) 75 % Pb – 25 % In, до якого додавали 10 % порошку титану. З'єднання кварцового скла з алюмінієвим сплавом АД1 працює в інтервалі температур від –50 до 200 °С, а паяння виконували при температурах 650...750 °С протягом 60 хв. З'єднання кераміки з металом працює при температурах до 600 °С і розроблена технологія для них не придатна. Проблеми напружено-деформованого стану (НДС) при з'єднанні металів з керамікою і графітом та іншими різномірними матеріалами розглянуто в роботах [3, 4]. Закономірності формування НДС різномірних матеріалів розглянуто в роботах [5, 6]. Особливості формування з'єднання при паянні металів з керамікою з використанням систем Cu-Ti і Cu-Zr розглядається в роботі [1]. Відзначається можливість формування інтерметалідів, що може суттєво впливати на працездатність з'єднань. Для запобігання утворення інтерметалідних фаз при дифузійному зварюванні і паянні пропонується вести через проміжні прокладки в певній температурно-часовій області, уникаючи утворення інтерметалідів.

Контактно-реактивне паяння в системі Cu-Ti супроводжується утворенням інтерметалідних фаз, виділення яких досліджували останнім часом у ряді робіт [1]. Для запобігання утворення інтерметалідних фаз в роботі [8] дифузійне зварювання пропонується вести через проміжні прокладки або в певній температурно-часовій області, де не відбувається утворення інтерметалідних фаз.

Для забезпечення високої змочуваності і адгезії металевих розплавів до оксидів, нітридів, карбідів та боридів пропонується застосовувати адгезійно-активні припої. Часто використовуються у якості адгезійно-активних припоїв сплави міді з титаном, хромом, кремнієм, іншими адгезійно-активними елементами.

В якості припоїв для паяння керамічних матеріалів з тугоплавкими металами використовують сплави на основі титану цирконію. Для поліпшення змочування кераміки і міцності паяних з'єднань до титано-нікелевих припоїв вводять ніобій, молібден, хром, ванадій, вольфрам, цирконій, алюміній, залізо, магній. В роботі [6] відзначається, що НДС металокерамічних з'єднань обумовлений та характер розподілу і рівень напружень в першу чергу залежить від різниці відмінностей фізико-механічних властивостей з'єднаних матеріалів.

Рівень напружень можна знизити за рахунок узгодження металокерамічних спаїв. Найбільше застосування для спаїв з керамікою знайшли три сплави на основі заліза: потрійний сплав 29НК (ковар) (33 % Fe, 29 % Ni, 18 % Co) і подвійні Н42 (58 % Fe, 42 % Ni,) та Н46 (54 % Fe, 46 % Ni,). Ці сплави до температури 475...500 °С мають порівняно низький ТКЛР, близький до ТКЛР кераміки, але потім їх ТКЛР різко зростає. Тому при більш високих робочих температурах рекомендується використовувати тугоплавкі метали, наприклад Mo, Nb та ін.

При паянні ковару срібними припоями відбувається інтенсивна дифузія срібла по границях зерен і сприяє утворенню мікротріщин, підвищенню крихкості сплаву, що особливо проявляється під дією напруженого стану. При паянні ковару мідним, мідно-германієвим і деякими іншими припоями аналогічний ефект взаємодії на границях зерен має місце, але він виражений слабше. Щоб уникнути такого явища, рекомендується покривати ковар гальванічним шаром міді або щільного шару нікелю. Введення в адгезійно-активний розплав порошку молібдену є найбільш перспективним, порівняно с розглянутими способами.

Мета даної роботи – дослідити можливість введення в розплав Cu-Ti порошку молібдену, змочування кераміки і структуру з'єднань.

Виготовлення гермоводів проводилось з використанням контактно-реактивного плавлення в системі мідь-титан для паяння керамічних кілець з фланцями із ковару 29НК. (рис. 1). Вибрано для паяння сплав Cu-Ti евтектичного складу (66 % ат. Cu і 44 % ат. Ti). Відповідно до діаграми стану системи Cu-Ti для зменшення ймовірності утворення інтерметалічних сполук температура паяння може знаходитись в межах 885...920 °С [7]. Для паяння використовувалась фольга титану і міді товщиною 0,1 мм. Необхідне масове співвідношення міді і титану забезпечувалось розрахунком ширини фольги.

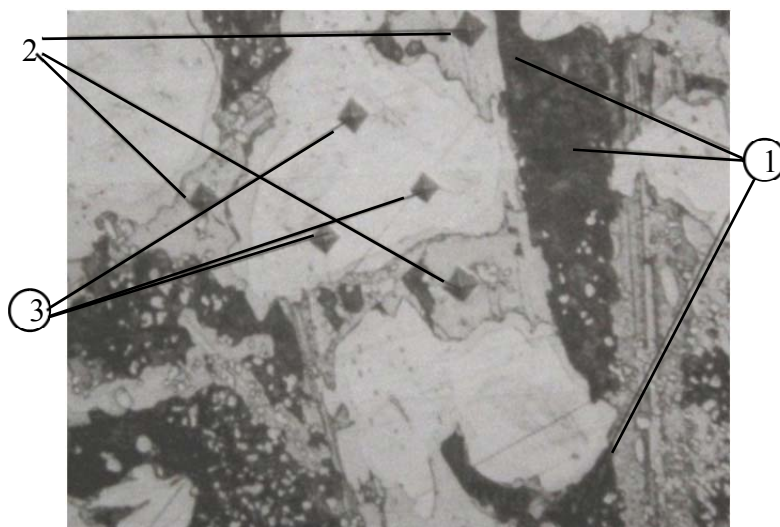
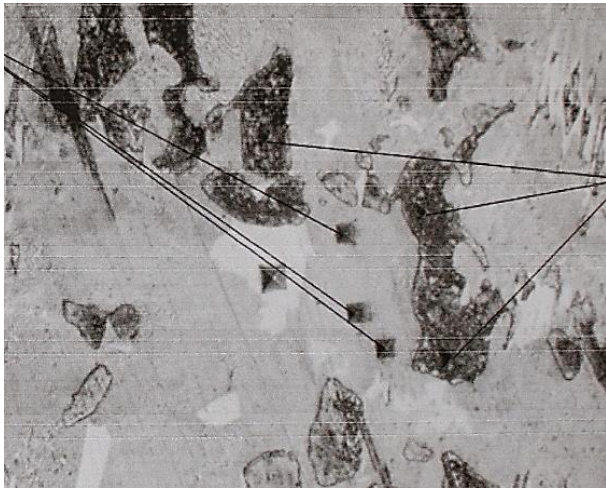


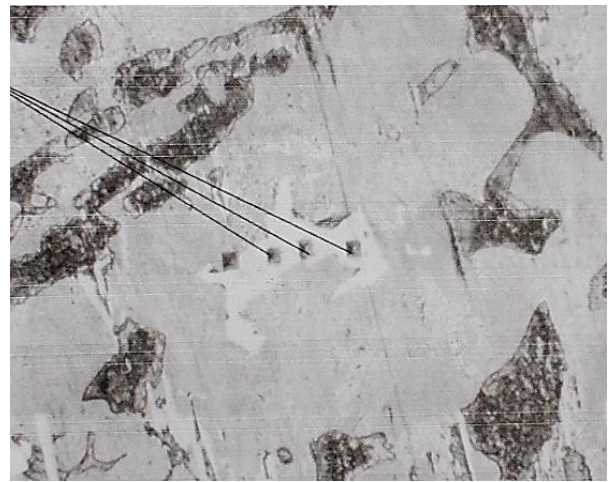
Рис. 1. Мікроструктура сплаву Cu-Ti після виплавлення при $T = 900$ °С (а) та після термічної обробки (б); на $\times 200$

Для дослідження структури та хімічного складу фаз виплавлено в вакуумі 10^{-2} Па сплави мідь-титан з концентрацією титану 28 % мас. (37% ат.) при різних температурах, з витримкою 5 хв. Виплавлення сплавів проводили при 900, 1000, 1025 і 1050 °С. Для регулювання ТКЛР до сплаву Cu-Ti додавали 10, 20 та 30 % Мо з розміром частинок до 5 мкм. Структура сплаву визначали після виплавлення та після термічної обробки, що проходила у витримці 60 хв при температурі 580 °С.

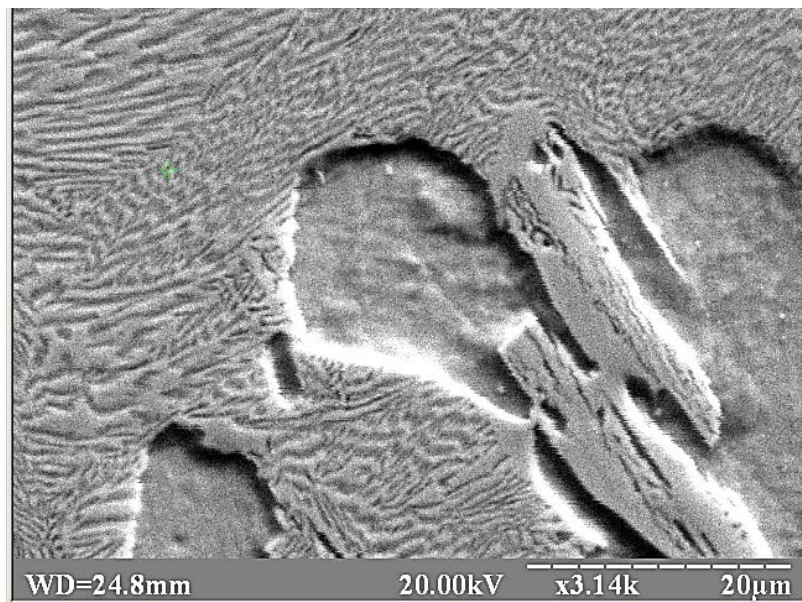
Мікроструктуру сплаву Cu-Ti після виплавки при температурі 900 °С показано на рис. 1, при 1025 °С – на рис. 2, а з додаванням 30 % Мо на рис. 3.



а



б



в

Рис 2. Мікроструктура сплаву Cu-Ti після виплавлення при $T = 1025$ °С (а), після термічної обробки (б) (на $\times 200$) та після виплавлення при збільшенні $\times 3000$ (в)

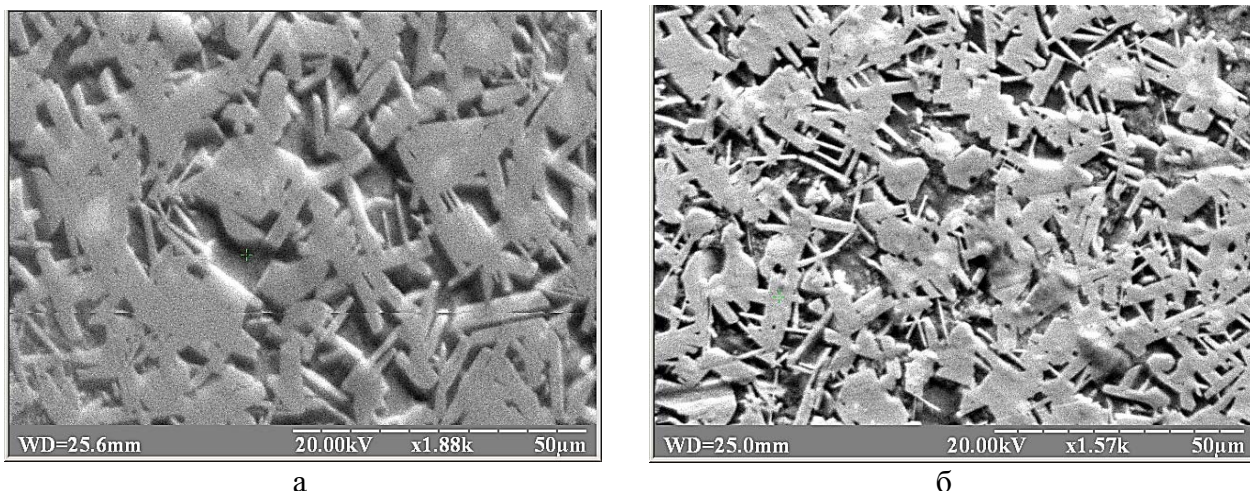


Рис 3. Мікроструктура сплаву Cu-Ti з додаванням 30 % Мо після виплавлення при $T = 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) та після термічної обробки (б)

Аналіз мікроструктур сплаву Cu-Ti показує, що температура виплавки $900 \text{ }^\circ\text{C}$ недостатня для його повного переплавлення. В структурі можна відмітити 3 основні фази з мікротвердістю: 1 – 850–1000 МПа, 2 – 1800–1900 МПа, 3 – 2100–2500 МПа. Концентрація Ti (по площі) у сплаві складає 25...27 %. Відомо [7], що в системі Cu-Ti протікають три евтектичні перетворення рідина (27 %, ат. Ti) \rightleftharpoons $\text{TiCu}_4(\xi) + \text{TiCu}_2(\lambda)$; рідина (57% Ti) \rightleftharpoons $\text{TiCu}(\delta) + \text{Ti}_2\text{Cu}(\lambda)$; рідина (69 % Ti) \rightleftharpoons $\text{Ti}_2\text{Cu}(\gamma) + \beta\text{-Ti}$, але відносно діаграм існує багато суперечностей відносно кількості евтектичних фаз. Виходячи з аналізу діаграм стану, знайдених у літературі, евтектична концентрація Ti зі сторони міді може бути прийнята 29,0 % ат. (23,5 % мас.) Після проведення термообробки (витримка при $580 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 60 хв.) мікротвердість складає 3500...3800 МПа, що відповідає мікротвердості інтерметаліду TiCu_3 . Фаза TiCu_3 змінного складу з нижньою границею гомогенності має 19,6 %, мас. титану. Фаза близька до евтектичного складу з 24,7 % мас. Ti і має твердість 1300...1450 МПа. Хімічний аналіз показав наявність двох фаз: одна з 7,7...8,3 %, мас. Ti, друга – 24,4 %, мас. Ti. Перша свідчить про розчинність титану в $\alpha\text{-Cu}$, а друга – про наявність інтерметаліди TiCu_3 .

Установлено, що температура виплавлення сплавів не має суттєвого впливу на їх структуру. Але з її підвищенням спостерігається поява тріщин і незначне підвищення мікротвердості.

На підставі проведених досліджень рекомендується температура $950 \text{ }^\circ\text{C}$ для контакт-реактивного паяння сплавом системи Ti-Cu евтектичного складу.

Для зниження напруженого стану кераміки під час паяння до вибраного складу припою системи Cu-Ti вводять 10...30 % мас. молибдену. Для кращої взаємодії розплаву з молибденом і кращого розтікання, підвищити температуру виплавлення сплаву вибрано $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ з витримкою 5 хв. Структура сплаву досліджувалась після виплавлення та після термообробки.

Діаграма стану Cu-Ti показує, що в твердому стані при $950 \text{ }^\circ\text{C}$, молибден розчиняється в міді до 2,2 %. Мідь мало розчиняється в молибдені, але молибден з титаном утворюють необмежений розчин [7]. Тому в сплаві Cu-Ti-Mo частки молибдену не виявляються.

Аналіз хімічного складу фаз сплаву Cu-Ti-Mo показує, що інтегральна концентрація молибдену в сплаві складає 25,1 %, мас. При концентрації титану 27,5...30,5 %, мас. Пофазний аналіз показав, що локальна концентрація молибдену спостерігається 0,47; 3,5; 6,0; 9,1; 25,1; 31,7; 36,6; 62,4; 64,3 %, мас., що, очевидно, не пов'язано з утворенням окремих фаз, а з взаємодією системи Cu-Ti з Mo. У жодному випадку не виявлено ізольованих частинок молибдену. Локальний аналіз показав, що понад 60 %, мас. Молибдену знаходиться в середині утворених фаз.

Результати досліджень показують, що термічна обробка забезпечує гомогенізацію зерен, які кристалізуються на частинках Мо (рис. 3, б), без термічної обробки частинки зерна з високою концентрацією Мо виглядає більш світлою (див. рис 3, а), що додавання молібдену сприяє подрібненню структури сплаву Cu-Ti-Mo (див. рис. 3) і в жодному випадку не виявлено тріщин в сплаві, що дозволяє рекомендувати системи Cu-Ti-Mo для паяння кераміки з металом. Оскільки збільшення вмісту Мо пов'язано з підвищенням температури паяння, то його вміст рекомендується 10 %. Аналогічну кількість наповнювача (Ti) рекомендовано в роботі [2] при паянні легкоплавким припоєм.

ВИСНОВКИ

Використання контактної реактивної паяння фольги міді і титану однакової товщини при паянні кераміки з металами дозволяє отримати евтектичний розплав і мінімальна температура паяння не може бути нижчою 950 °С.

Структура сплаву Cu-Ti після виплавлення і після термообробки при температурі 580 °С з витримкою 60 хв. принципово не змінюється. Вона стає більш гомогенною і дещо підвищується мікротвердість.

Хімічний склад сплаву Cu-Ti після виплавлення і термічної обробки близький до складу вихідної порошкової суміші.

Додавання до складу сплаву Cu-Ti молібдену суттєво подрібнює мікроструктуру сплаву і робить її більш стійкою проти утворення тріщин. Молібден добре змочується розплавом Cu-Ti і знаходиться в середині фази.

За результатами досліджень можна прогнозувати позитивний вплив молібдену на формування і властивості з'єднань метал-кераміка, що дозволяє його застосовувати при паянні металокерамічних вузлів для зниження залишкових (власних) напружень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Паяння матеріалів : підручник / Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький. – Миколаїв : НУК, 2015. – 340 с.
2. Розробка способу виготовлення вакуумнощільного ненапруженого зеднання кварцового скла з алюмінієвими сплавами / І. І. Габ, В. П. Красовський, Т. В. Стецюк, Н. А. Красовська // Адгезія расплавов и пайка материалів – 2018. – № 51. – С. 104–111.
3. Квасницький В. В. Влияние режима охлаждения после диффузионной сварки и пайки на остаточные напряжения торцевых соединений графита и меди / В. В. Квасницький, Г. В. Еромолаєв, М. В. Матвиєнко // Автоматическая сварка. – 2015. – № 11. – С. 25–31.
4. Квасницький В. В. Влияние напряженно-деформированного состояния на структуру и свойства соединений при разнородных материалов / В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький, Л. И. Маркашова // Автоматическая сварка. – 2014. – № 8. – С. 10–16.
5. Махненко В. И. Особенности формирования напряженно-деформированного состояния в соединении разнородных металлов полученных диффузионной сваркой / В. И. Махненко, В. В. Квасницький // Автоматическая сварка. – 2009. – № 8. С. 11–16.
6. Лямлин Я. В. О напряженно-состоянии сварных соединений разнородных материалов, полученных диффузионной сваркой / Я. В. Лямлин, Р. А. Мусин, В. Н. Иванов // Автоматическая сварка. – 1986. – № 9. – С. 13–17.
7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди : справочник [Текст] / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей и др.; отв. ред. Н. Х. Абрикосов. – М. : Наука, 1970. – 248 с.