



ПРИПОИ СИСТЕМЫ Ti–Zr–(Fe, Mn, Co) ДЛЯ ПАЙКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

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

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

Титановые сплавы являются перспективными материалами для различных отраслей промышленности. С появлением новых высокопрочных материалов, особенно интерметаллидных сплавов, все больший интерес проявляется к процессам их соединения способами пайки. Между тем, наиболее распространенные припои (систем Ti–Cu–Ni и Ti–Zr–Cu–Ni) разработаны десятилетия назад и не всегда отвечают современным требованиям, как, например, при пайке интерметаллидных сплавов. В данной работе представлены результаты комплексных исследований припоев систем Ti–Zr–Fe, Ti–Zr–Mn, Ti–Zr–Co с использованием дифференциального термического анализа, оптической и растровой микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа. Получены данные об интервалах плавления опытных сплавов и с применением симплекс-решетчатого метода построены поверхности ликвидуса данных систем. Предложены припои, которые охватывают температурный интервал пайки современных конструктивных титановых материалов как на основе твердых растворов, так и интерметаллидов. Изучена структура, химическая неоднородность и прочностные характеристики паяных соединений. Установлено, что при пайке сплавов на основе твердых растворов (OT4, BT6) с использованием указанных припоев прочностные характеристики соединений не уступают таковым, полученным при использовании известных припоев. При пайке сплава на основе интерметаллида γ -TiAl предложенные припои обеспечивают равнопрочность основному материалу при комнатной, повышенной температуре, а также при испытаниях на длительную прочность. Библиогр. 13, табл. 4, рис. 8.

Ключевые слова: вакуумная пайка, титановые сплавы, интерметаллидные сплавы, припои, паяные соединения, структура, прочность паяных соединений

Область применения сварных конструкций из титана и его сплавов постоянно расширяется по мере увеличения объема его изготовления и снижения стоимости. Этому способствует, конечно же, выгодное сочетание механических и специальных свойств титана, к которым, в первую очередь, относятся его низкий удельный вес, высокая прочность и коррозионная стойкость. Безусловно, ведущая роль в создании конструкций из титана принадлежит сварке. Однако во многих случаях, особенно при создании многослойных тонкостенных конструкций, технологические процессы пайки более приемлемы, а иногда являются единственно возможными. Появление новых высокопрочных титановых сплавов на основе интерметаллидов также увеличивает вероятность использования технологий пайки. Этим обусловлено постоянное внимание широкого круга специалистов к разработке припоев для пайки титановых сплавов и способов их получения в удобной для практики форме.

Нужно отметить, что в мировой практике для пайки титановых сплавов в основном используют припои систем Ti–Cu–Ni, Ti–Zr–Cu–Ni, Zr–Ti–Ni, Cu–Zr–Ti в виде тонких пластичных фольг, полученных способом сверхбыстрой закалки или традиционными способами металлургического передела с обработкой давлением (прокаткой),

осаждением из паровой фазы, а также в виде порошков [1–5].

Однако разработки новых систем сплавов не прекращались. Это связано как с задачами снижения температуры пайки для деформируемых титановых сплавов, так и с расширением области применения припоев (например, в области медицины, при пайке интерметаллидных сплавов и др.). Следует отметить, что при снижении температуры пайки деформируемых титановых сплавов припоями существующих систем, как правило, снижаются прочностные характеристики паяных соединений.

В данной работе на основе комплексного исследования сплавов системы Ti–Zr–(Fe, Mn, Co) выбраны припойные композиции для пайки деформируемых и интерметаллидных титановых сплавов, обеспечивающие температурно-временные параметры технологического процесса вакуумной пайки, сохраняющие микроструктуру и механические свойства исходного паяемого материала, а также исключают образование хрупких интерметаллидных фаз в металле паяных швов.

В Институте электросварки им. Е. О. Патона в качестве альтернативы существующим были изучены сплавы системы Ti–Zr–Fe, Ti–Zr–Mn, Ti–Zr–Co [6–8]. Диаграммы состояния систем Ti–Fe, Ti–Mn, Ti–Co схожи. В высокотитановой области этих сплавов присутствуют эвтектики с высоким содержанием титана и широкая область твердого

Таблица 1. Температура плавления эвтектики и эвтектоидного превращения сплавов систем [9]

Температура, °С	Ti-Mn	Zr-Mn	Ti-Fe	Zr-Fe	Ti-Co	Zr-Co
Плавление эвтектики	1180	1090	1085	928	1020	981
Эвтектоидное превращение	550	790	595	730	685	834

раствора на основе титана и эвтектоид. Температура плавления эвтектики наибольшая в системе Ti-Mn, существенно ниже в системе Ti-Fe и наименьшая — в Ti-Co (табл. 1).

В сплавах двойных систем Zr-Fe, Zr-Mn, Zr-Co описанные выше характерные черты сохраняются [9]. В то же время области твердых растворов более узкие, а эвтектоидное превращение происходит при более высокой температуре. Температуры плавления эвтектик повторяют тенденцию указанных сплавов на основе титана за исключением системы Zr-Co (табл. 1).

На основе изучения двойных систем можно предположить, что в тройных системах существуют тройные эвтектики с приемлемой температурой (не более 935 °С) для пайки титановых деформируемых псевдо- α - и ($\alpha + \beta$)-сплавов и интерметаллидных сплавов (выше 1150 °С). С

целью подтверждения этого предположения необходимо было построить поверхности ликвидуса указанных тройных систем. Для реализации этой задачи использовали сочетание расчетного и экспериментального методов, в частности, метод симплекс-решетчатого планирования эксперимента [10,11]. Этот метод разработан с целью сокращения количества физических экспериментов, затрат времени, а также затрат материальных ресурсов. Область применения данного метода довольно широка и может быть использована при построении диаграмм «состав-свойство», поверхностей ликвидуса и поверхностей фазовых превращений в многокомпонентных системах и т. д.

Для получения необходимых данных для расчетов было изготовлено от 33 до 57 сплавов каждой системы и определены их интервалы плав-

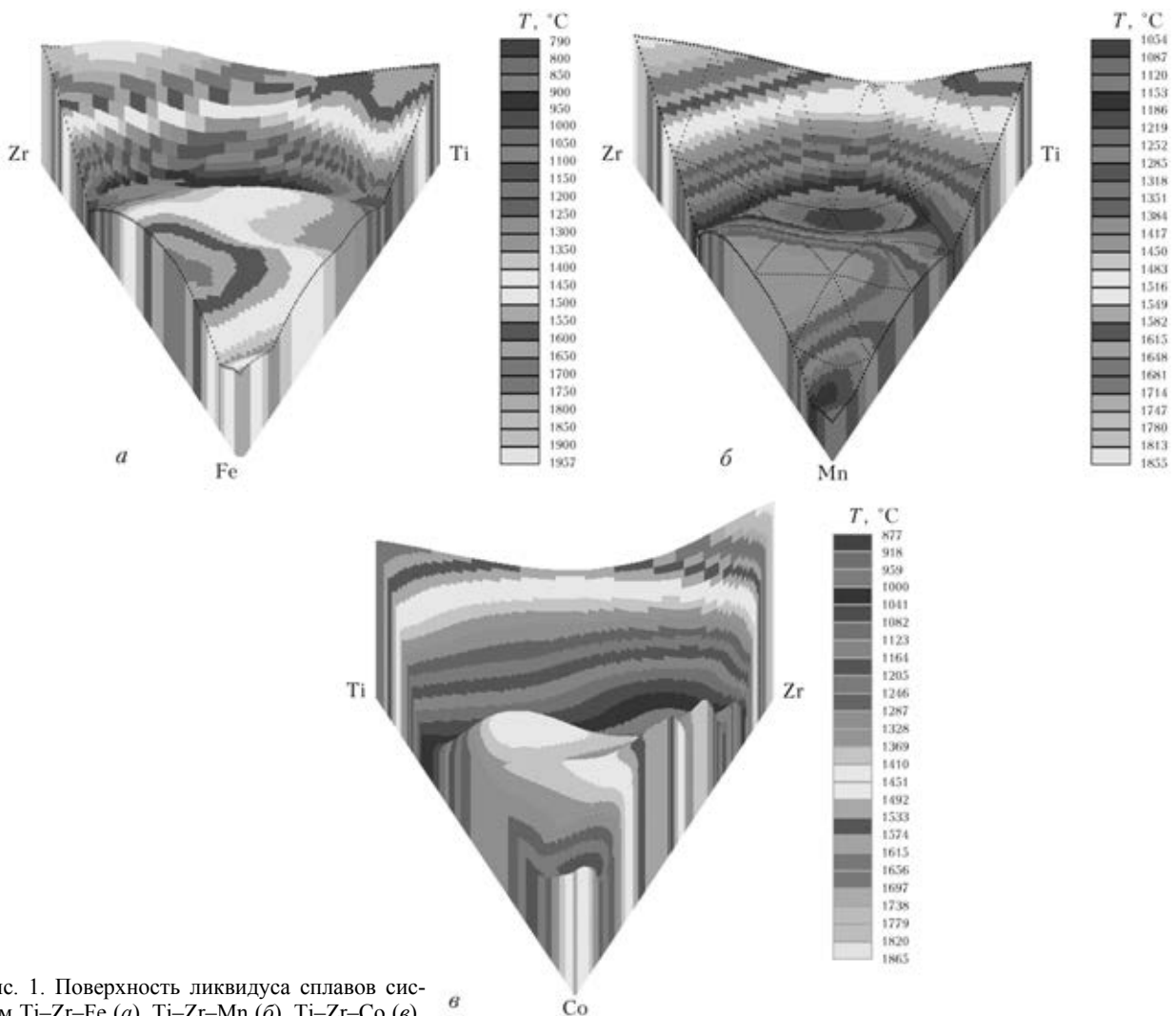


Рис. 1. Поверхность ликвидуса сплавов систем Ti-Zr-Fe (а), Ti-Zr-Mn (б), Ti-Zr-Co (в)

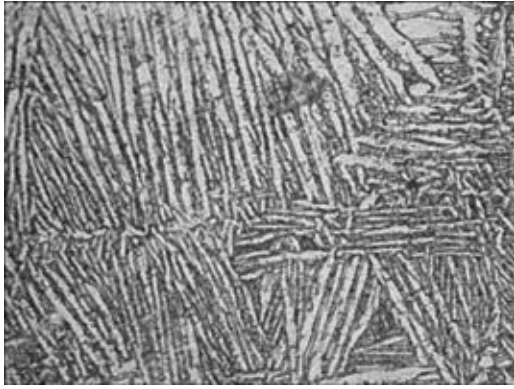


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$, оптический микроскоп) центрального участка металла шва паяного соединения (основной металл ОТ4, припой системы Ti–Zr–Co)

ления. Результаты расчетов в графическом виде представлены на рис. 1, а–в.

Анализ полученных результатов показывает, что определенная часть каждой из трех систем сплавов, содержащих моновариантные эвтектики с пониженной температурой плавления, наиболее подходит для использования в качестве припоев при пайке титана и его сплавов. Как и ожидалось, сплавы системы Ti–Zr–Mn оказались наиболее тугоплавкими, Ti–Zr–Co — с наименьшей температурой плавления. Было выбрано по одному припою каждой системы для исследования их технологических свойств и прочности паяных соединений для сравнения с известными припоями. При пайке конструктивных титановых сплавов использовали (наряду с промышленным припоем системы Ti–Zr–Cu–Ni) припои систем Ti–Zr–Fe и Ti–Zr–Co, а для сплавов на основе соединения γ -TiAl — систем Ti–Zr–Mn и Ti–Zr–Fe.

Пайку образцов проводили в вакууме ($7 \cdot 10^{-3}$ Па) с помощью радиационного нагрева. Температура пайки деформируемых титановых сплавов ОТ4 (Ti–4Al–1,0Mn) и BT6 (Ti–6Al–4V) при использовании припоев систем Ti–Zr–Co и Ti–Zr–Fe соответственно равнялась 920 и 990 °С, время пайки — 15 мин. Интерметаллидный титановый сплав (Ti–45Al–2Nb–2Mn+0,8 об. % TiB₂) паяли при температуре, близкой к температуре термообработки — 1250 °С при выдержке 60 мин.

В результате проведенных экспериментов установлено, что припои в литом виде хорошо растекаются по поверхности титановых сплавов и образуют плавные полные галтели.

Металлографические исследования паяных образцов подтверждают, что внешне швы, паянные выбранными промышленными и экспериментальными припоями, не имеют существенных отличий. Паяный шов при некотором удалении от галтели представляет собой общие сросшиеся зерна основного металла. Иногда данные участки невозможно отличить от основного металла, и лишь при изучении химической неоднородности можно определить зону соединения (рис. 2).

Распределение элементов в металле шва отражает существенное выравнивание концентраций элементов даже при указанной небольшой выдержке. При этом массовая доля титана и железа практически не меняется в поперечном сечении шва, в то время как массовая доля циркония несколько повышена в центре шва. Это можно объяснить образованием твердого раствора циркония в титане (рис. 3).

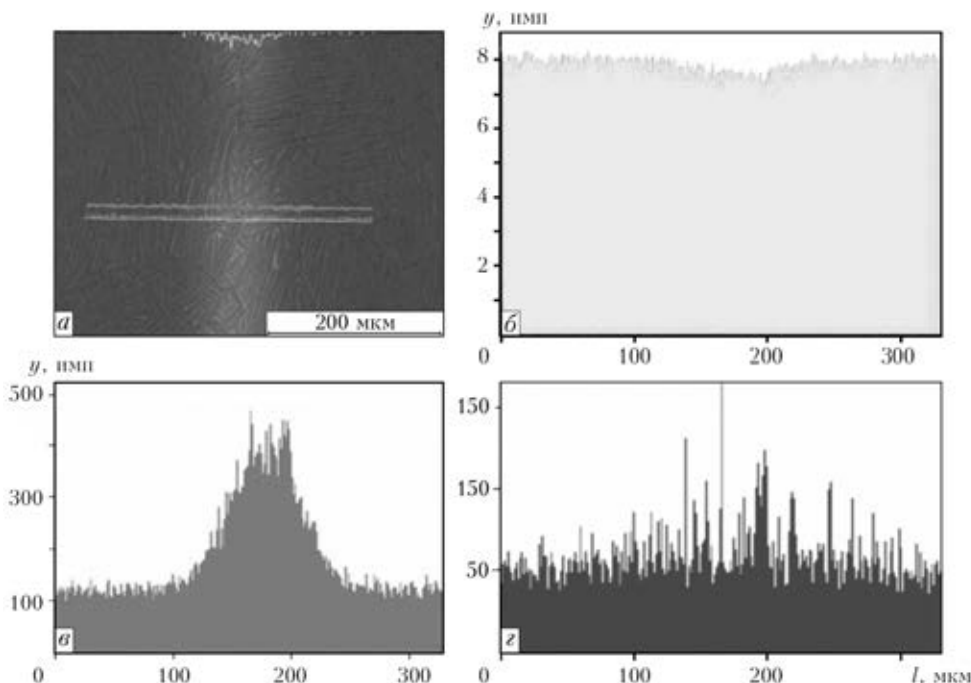


Рис. 3. Микроструктура металла паяного шва (а) и качественное распределение титана (б), циркония (в), кобальта (г) по ширине паяного соединения вдоль линий сканирования (основной металл ОТ4, припой системы Ti–Zr–Co)

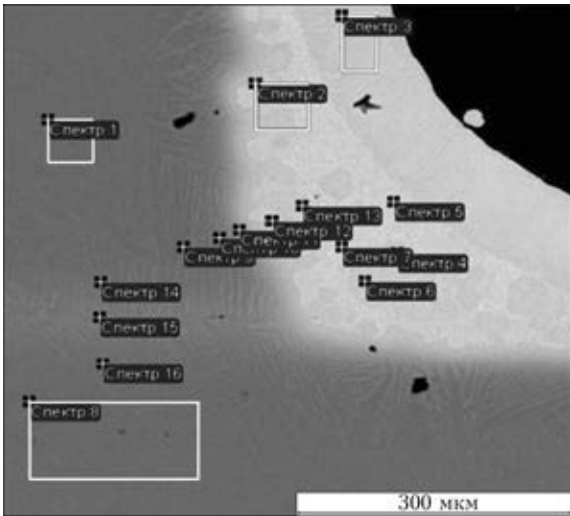


Рис. 4. Микроструктура и участки микрорентгеноспектрального анализа паяного соединения (основной металл ОТ4, припой системы Ti-Zr-Co)

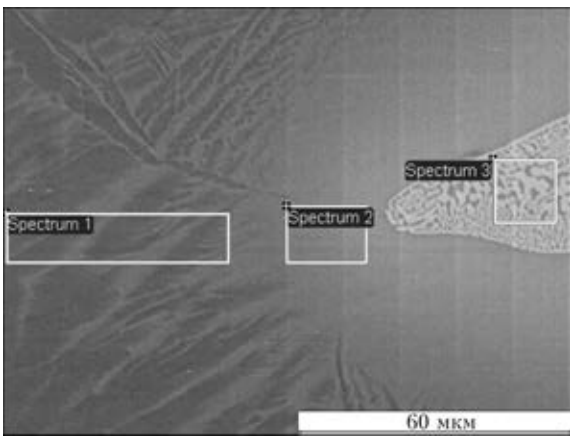


Рис. 5. Микроструктура и участки микрорентгеноспектрального анализа паяного соединения у галтели (основной металл ОТ4, припой системы Ti-Zr-Fe)

Результаты микрорентгеноспектрального анализа металла паяного шва и галтельного участка более информативно представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Прежде всего, следует отметить, что состав основного металла, определенный по выделенной площади, полностью соответствует требованиям стандарта на сплав ОТ4 (табл. 2, спектры 1, 8).

Результаты измерений, полученные в поперечном сечении шва на некотором удалении от галтели (табл. 2, спектры 14, 15), близки к этим значениям, то есть даже при небольшой выдержке при температуре пайки химический состав шва близок к составу паяемого металла. Концентрация титана и алюминия практически соответствует таковой для паяемого металла (рис. 4, табл. 2).

Данные о химическом составе металла галтели (табл. 2, спектры 2–7) показывают, что, несмотря на некоторые отличия, наблюдаются общие тенденции: существенное снижение содержания титана и алюминия, высокое содержание циркония и переменное — кобальта (1,6...9,57 %) по срав-

Таблица 2. Химический состав паяного соединения (основной металл ОТ4, припой системы Ti-Zr-Co), мас. %

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Co	Zr
1	3,91	94,89	1,20	—	—
2	0,90	36,49	—	10,45	52,15
3	1,00	41,20	—	3,36	54,44
4	1,10	44,04	—	1,06	53,80
5	0,34	39,16	—	4,28	56,22
6	0,99	41,60	—	1,98	55,42
7	0,31	20,00	—	9,57	70,13
8	3,98	94,94	1,08	—	—
9	4,10	94,19	0,71	1,00	—
10	4,24	90,35	0,36	1,68	3,37
11	1,78	65,86	0,51	6,43	25,42
12	0,77	45,65	—	4,10	49,49
13	0,77	42,01	—	1,70	55,53
14	4,10	92,77	0,32	—	2,82
15	3,87	88,57	0,27	—	7,29
16	3,19	92,94	2,18	1,70	—

нению с металлом паяного шва. При этом спектр 7 отличается от остальных особо низким содержанием титана и высоким — циркония. Это можно объяснить тем, что структура галтели — двухфазная и результат зависит от того, какие фазы попали в зону действия зонда. Можно добавить, что прилегающий к шву основной металл имеет типичную пластинчатую структуру, состоящую из двух фаз.

Сказанное выше подтверждается исследованиями распределения элементов переходной зоны от основного металла к галтели (табл. 2, спектры 9–12). Химический состав в данном участке (спектр 11) близок к составу основного металла, затем четко проявляется указанная выше тенденция: снижение содержания титана и алюминия и повышение — циркония. Спектр 13 (табл. 2) полностью отвечает составу галтели.

При использовании припоя системы Ti-Zr-Fe распределение элементов в металле шва не имеет принципиальных отличий от рассмотренных выше, за исключением железа, концентрация которого плавно повышается в центральном участке шва.

Структура прилегающего к галтели основного металла двухфазная (рис. 5), химический состав близок к исходному составу сплава ОТ 4 и содержит незначительные количества химических элементов припоя (табл. 3, спектр 1).

В переходной зоне (табл. 3, спектр 2) существенно снижается содержание титана, алюминия,



Таблица 3. Химический состав паяного соединения (основной металл ОТ4, припой системы Ti-Zr-Fe)

Номер спектра	Al	Ti	Mn	Fe	Zr
1	2,93	89,95	0,89	3,57	2,67
2	1,7	76,57	0,41	10,73	10,59
3	0,58	48	0,41	21,67	29,34

марганца и значительно увеличивается — железа и циркония. В галтельном участке эта тенденция проявляется заметнее (табл. 3, спектр 3).

Исходя из вышеизложенного, можно констатировать, что при пайке обоими припоями выдержка 15 мин достаточна, чтобы в шве образовался сплав, близкий к паяемому металлу. При этом в галтели сохраняется эвтектическая структура.

Для получения представления о прочностных характеристиках паяных соединений титановых сплавов была изготовлена серия стыковых и нахлесточных образцов из титановых сплавов ОТ4

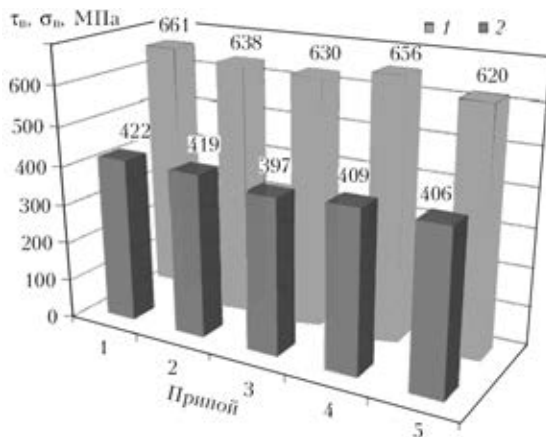


Рис. 6. Прочность на растяжение паяных стыковых σ_B (1) и нахлесточных τ_B (2) образцов (основной металл ОТ4), полученных с использованием припоев на базе систем: 1 — Ti-Zr-Co; 2 — Ti-Zr-Cu-Ni; 3 — Ti-Zr-Cu-Ni; 4 — Ti-Zr-Fe; 5 — Ti-Zr-Fe

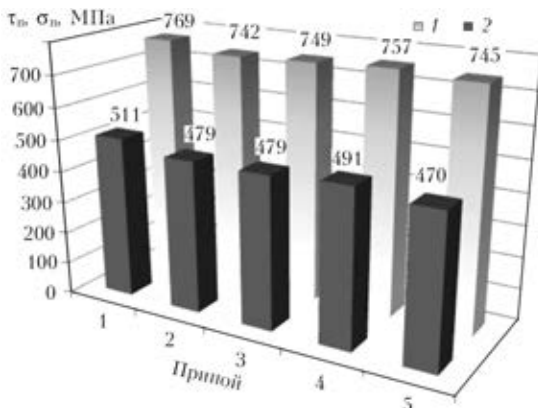


Рис. 7. Прочность на растяжение паяных стыковых σ_B (1) и нахлесточных τ_B (2) образцов (основной металл BT6), полученных с использованием припоев на базе систем: 1 — Ti-Zr-Co; 2 — Ti-Zr-Cu-Ni; 3 — Ti-Zr-Cu-Ni; 4 — Ti-Zr-Fe; 5 — Ti-Zr-Fe

Таблица 4. Припой и режимы пайки деформируемых титановых сплавов ОТ4 и BT6

Припой системы	Исходное состояние припоя	Температура пайки, °C
Ti-Zr-Co	Литой	920
Ti-Zr-Cu-Ni	Аморфная лента	1000
Ti-Zr-Cu-Ni	Литой	1000
Ti-Zr-Fe	Литой	990
Ti-Zr-Fe	Аморфно-кристаллическая лента	990

и BT6 с использованием стандартных и исследуемых припоев (табл. 4).

Анализ результатов механических испытаний показывает, что предложенные системы припоев обеспечивают механические свойства паяных соединений, не уступающие таковым, полученным при пайке известным припоем системы Ti-Zr-Cu-Ni. В случае применения припоя системы Ti-Zr-Co это достигается при существенно более низкой температуре пайки. Результаты испытаний (среднее из трех измерений) приведены на рис. 6, 7.

При пайке интерметаллидного сплава Ti-45Al-2Nb-2Mn+0,8 об. % TiB₂ припоем системы Ti-Zr-Fe образуются паяные швы переменной ширины с двухфазной структурой (γ -TiAl и Ti₃Al), не содержащие эвтектической составляющей (рис. 8).

Ширина швов и их химический состав обусловлены капиллярными особенностями припоя и диффузионными процессами, происходящими при пайке на границе раздела жидкий припой — твердая подложка. Наблюдается формирование паяных швов с пластинчатой (ламельной) структурой, близкой к структуре основного материала [12]. На этих участках химический состав практически идентичен основному материалу. Основной металл после пайки сохраняет ламельную структуру.

Результаты исследований, полученные с использованием электронной растровой микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа, показывают, что химический состав и структура ме-

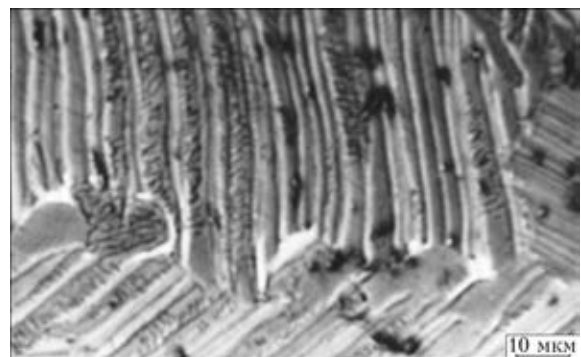


Рис. 8. Микроструктура паяных соединений алюминидов титана, полученная с использованием припоя системы Ti-Zr-Fe с литой структурой

талла паяных швов существенно отличаются от таковых для исходного припоя. Обусловлено это градиентом концентрации составляющих химических элементов припоя и основного материала на межфазной границе, капиллярными (0,05 мм) зазорами, неравновесными условиями кристаллизации. Диффузионные процессы, имеющие место на межфазной границе твердый основной материал — жидкий припой, приводят, в частности, к выравниванию концентрации алюминия в основном материале и металле паяного шва и образованию фаз, концентрация алюминия в которых соответствует таковой для основного материала.

Аналогичное формирование паяных швов происходит при пайке припоем системы Ti–Zr–Mn. Имеются участки, где металл паяного шва имеет пластинчатую (ламелльную) структуру, близкую к структуре основного металла. В некоторых участках наблюдаются сросшиеся зерна основного материала и химический состав металла на границе соединения практически идентичен основному металлу.

Результаты прочностных испытаний, проведенных при комнатной температуре на стыковых образцах, показали, что сплавы на базе систем Ti–Zr–Fe и Ti–Zr–Mn обеспечивают паяным соединениям прочность на разрыв 650...700 МПа и она находится на уровне кратковременной прочности паемого материала. При температуре испытаний 700 °С прочность паяных соединений — около 300 МПа.

Важным показателем жаропрочности паяных соединений являются результаты испытаний на длительную прочность, подтверждающие работоспособность соединений в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным [13]. При испытаниях на длительную прочность при температуре 700 °С и напряжении 140 МПа паяные образцы не разрушались в течении 500 ч. Повышение напряжения до 200 МПа тоже не привело к разрушению образцов.

Следует отметить, что по результатам испытаний прочность паяных соединений, полученных с использованием припоя системы Ti–Zr–Cu–Ni ниже на 12...18 %, чем при использовании припоев систем Ti–Zr–Fe и Ti–Zr–Mn.

Таким образом, разработанные на основе проведенных исследований припои, позволили получить паяные соединения интерметаллидного сплава γ -TiAl по структуре и свойствам близкие к основному металлу. Полученные результаты могут служить базой для создания ответственных конструкций различного назначения из новых перспективных титановых материалов на интерметаллидной основе с использованием выше рас-

смотренных припоев. Созданные припои не содержат меди и никеля и могут применяться в изделиях не только технического, но и медицинского назначения.

Выводы

1. В результате комплексных исследований сплавов систем Ti–Zr–Fe, Ti–Zr–Mn, Ti–Zr–Co предложены припои, которые охватывают температурный интервал пайки современных конструктивных титановых материалов как на основе твердых растворов, так и интерметаллидов.

2. При пайке сплавов на основе твердых растворов с использованием указанных припоев установлено, что прочностные характеристики не уступают таковым, полученным при использовании известных припоев, даже в случае, когда они получены при более низкой температуре пайки.

3. Результаты механических испытаний паяных соединений сплава на основе интерметаллида γ -TiAl показали, что предложенные припои обеспечивают равнопрочность основному материалу при комнатной и повышенной температуре, а также при испытаниях на длительную прочность.

1. Shapiro A. E., Rabinkin A. State of the art and new potential aerospace applications of titanium-based brazing filler metals: overview // *Welding J.* — 2003. — **82**, № 10. — P. 36–43.
2. ВИАМ, Авиационные материалы. Припои // http://viam.ru/index.php?id_page=51.
3. Kotaro Matsu. Titanium brazing for manufacturing titanium heat exchangers // *Proc. of the 3rd Intern. brazing and soldering conf.*, April 24–26, 2006, San Antonio, Texas. — Ohio: ASM International, Materials Park, 2006. — P. 307–309.
4. *Справочник по пайке.* — 3-е изд. / Под ред. И. Е. Петрунина — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.
5. Schwartz M. M. *Brazing.* — Ohio: ASM International, Metals Park, 1987. — 455 p.
6. Chorunov V. F. Brazing of high-temperature creep resisting alloys based on nickel and titanium // *Biuletyn Instytutu Spawalnictwa w Gliwicach.* — 2008. — № 5. — S. 93–99. — (Naukowo-techniczna konferencja spawalnicza, Sosnowiec, 21–23.10.2008).
7. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Зелинская Г. М. Исследование структуры и фазового состава сплавов на основе системы Ti–Zr–Fe // *Автомат. сварка.* — 2010. — № 9. — С. 14–19.
8. Хорунов В. Ф., Максимова С. В., Воронов В. В. Исследование сплавов системы Ti–Zr–Co и использование их как припоев // *Свароч. пр-во.* — 2013. — № 2. — С. 29–33.
9. *Binary alloy phase diagrams* / Ed. T. B. Massalski. — Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. — CD.
10. Зедгендзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. — М.: Наука, 1976. — 390 с.
11. Scheffe H. Experiments with mixtures // *J. Roy. Statist. Soc.* — 1958. — Ser. B. — **20**, № 2. — P. 334.
12. Максимова С. В. Формирование паяных соединений алюминидом титана // *Автомат. сварка.* — 2009. — № 3. — С. 7–13.
13. Khorunov V. F., Maksymova S. V. Structure and properties of intermetallic alloys brazed joints // *Proc. of Intern. welding conf.*, Hefei, China, Oct., 2007. — P. 348–352.

Поступила в редакцию 06.06.2013