

И.Л. Синани, А.И. Дегтярев, Г.А. Береснев, А.С. Михальский

Пермский государственный технический университет

СЛОИСТАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПАЙКИ РАЗНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработана слоистая композиция Mo–Ni на титановом сплаве ОТ4 с применением экологически чистого магнетронного метода. Исследован механизм образования соединения в контактной паре ОТ4 – Mo на стадии нанесения покрытия. Показано, что в условиях температурного режима пайки слоистой композиции (850 °С) происходит взаимное диффузионное проникновение материалов, что обеспечивает высокое качество сцепления в контактных парах ОТ4 – Mo и Mo – Ni.

Широкое использование в узлах энергетических установок получили паяные соединения из титанового сплава ОТ4 с другими конструкционными материалами. Для обеспечения совместимости титановых сплавов с этими материалами применяют пайку по «барьерным» покрытиям, нанесенным на титановый сплав и полностью изолирующим его от припоя [1–4].

В качестве таких барьерных покрытий на титановых сплавах хорошо зарекомендовала себя слоистая композиция «молибден – никель». Молибден играет роль «барьерного» покрытия, предотвращающего образование хрупких интерметаллидов титана, а никель улучшает растекание припоя и обеспечивает соединение с другими материалами [5–7].

В настоящее время молибденовое и никелевое покрытия наносятся на поверхность титанового сплава ОТ4 методом парофазной металлизации в вакууме путем диссоциации соответствующих карбониллов металлов [8–11]. Этот метод хорошо показал себя на практике, но является экологически вредным ввиду сильной токсичности исходного сырья – карбониллов (ПДК карбонила никеля 0,0005 мг/м³). Нами предложен экологически чистый магнетронный метод нанесения молибденовых и никелевых слоев на титановый сплав ОТ4 [12–15]. Необходимым условием для использования этого метода является достижение хорошего соединения в контактных парах ОТ4 – Mo и Mo – Ni.

Последовательное нанесение молибденовых и никелевых покрытий на предварительно очищенную и обезжиренную поверхность цилиндрических образцов из ОТ4 диаметром 30 мм длиной 40 мм осуществляли в вакуумной камере (давление $6 \cdot 10^{-3}$ Па) установки МИР-2, оборудованной двумя дугowymi испарителями с титановыми катодами, предназначенными для нагрева образцов, и двумя магнетронными распылительными системами (МРС) с мо-

либденовой (марки МЧ) и никелевой (НМПА-1) мишенями. Плазменный поток в дуговых ускорителях, состоящий на 85–90 % из многозарядных ионов титана, ускорялся напряжением (1–1,5 кВт) с энергией ионов от 10 до 150 эВ и производил одновременно ионную очистку поверхности детали и ее нагрев до необходимой температуры; температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой. После нагрева детали включалась МРС с молибденовой мишенью и генерировался поток молибденовой плазмы в аргоне с параметрами горения $V = 550$ В, $I = 5$ А. За время распыления (90 мин) на поверхности образца формировалось молибденовое покрытие толщиной 22–27 мкм. Затем включалась вторая МРС с никелевой мишенью с параметрами горения $V = 500$ В, $I = 5$ А, которая в течение 60 мин давала на поверхности молибденового покрытия слой никеля толщиной 12–15 мкм.

При магнетронном напылении молибдена на поверхность сплава ОТ4 важное значение для достижения хорошего сцепления этих материалов играет природа окисных пленок, образующихся на титановом сплаве [16–19]. Поэтому в задачу исследования входило создание на поверхности сплава ОТ4 плотной окисной пленки титана, которая обеспечила бы физический контакт молибденового покрытия с металлической основой. Дальнейшее растворение этой пленки в титановой основе [20] приводило к образованию объемного контакта за счет диффузионных процессов на границе ОТ4 – Мо. Решая данную задачу с помощью метода измерения микротвердости, мы установили, что в условиях магнетронного распыления на поверхности ОТ4 образуются окисные слои титана с высокой твердостью и сплошностью, предположительно содержащие субоксидную фазу Ti_6O , являющиеся хорошим соединительным слоем. При этом для области температур существования α -составов была получена температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в сплав ОТ4 [21]

$$D_{\alpha} = 4,8 \cdot 10^{-3} \exp(-138,33/RT). \quad (1)$$

Высокотемпературное окисление титановых сплавов предполагает растворение кислорода в металлической основе и образование окисла на его поверхности [20]. Общая скорость окисления ν является мерой количества кислорода, расходуемого в единицу времени, и равна сумме скорости его расхода на растворение в сплав ОТ4 (ν_1) и на образование окисла (ν_2). При $\nu_1 < \nu_2$ наблюдается утолщение пленки, а при $\nu_1 > \nu_2$ – ее утончение.

Исходя из особенностей окисления титановых сплавов, нами был предложен следующий механизм процесса образования прочного соединения в контактной паре ОТ4 – Мо, суть которого определяет выбор части технологических параметров нанесения молибденового покрытия на поверхность сплава ОТ4 (рис. 1). Первые монослои молибденового покрытия осаждаются

на плотный и стабильный окисел, что обеспечивает начальный физический контакт молибденового покрытия. Эти слои изолируют оксидную поверхность от кислородсодержащей среды, и в зоне контакта реализуются условия автовакуумирования, при этом составляющая ν_2 стремится к нулю.

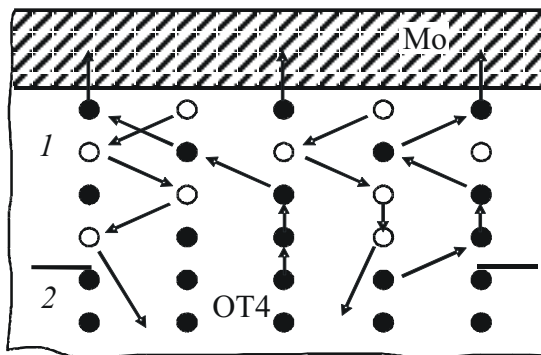


Рис. 1. Схема образования соединения в контактной паре Мо – ОТ4

В этих условиях резко ускоряются процессы растворения окисной пленки 1 в металлической основе, которые сопровождаются воспроизводством катионного окружения при распаде окисной пленки [20]. Одновременно идет встречная диффузия атомов титана 2 в оксидную пленку с выходом на поверхность и образованием на ней большого числа активных центров. Роль активных центров при таких процессах могут играть как активные атомы титана, так и точечные дефекты вакансионного характера, так как они являются источниками и носителями ненасыщенных связей. При взаимодействии такой активной поверхности с атомами молибденового покрытия образуются прочные металлические связи, и как следствие – хорошее сцепление в контактной паре. Лимитирующей стадией данного процесса является диффузия поверхностного кислорода вглубь титановой основы [22].

Используя подход, предложенный в работе [22], с учетом уравнения (1) нам удалось описать количественную сторону этого процесса:

$$\tau = b^2 / 9,6 \exp(-138,33/RT), \text{ мин.} \quad (2)$$

Расчет по формуле (2) показывает, что при температуре 700 °С окисная пленка толщиной $b = 25$ мкм растворится в металлической основе за 17 мин.

Пайка деталей с использованием слоистой композиции ОТ4 – Мо – Ni осуществляется при температурах порядка 850 °С, в вакууме 10^{-3} Па, в течение 1 ч. В таких условиях следует ожидать взаимного диффузионного проникновения материалов, что должно обеспечить дальнейшее увеличение сил сцепления в контактных парах. Поэтому представляло интерес изучение

диффузионного взаимодействия в контактных парах ОТ4 – Мо и Мо – Ni на стадии их отжига по температурному режиму пайки.

Исследованию подвергались образцы, полученные как по базовому карбонильному, так по предлагаемому магнетронному вариантам. Образцы с покрытиями отжигались в печи URSAMAR RK 42 в интервале температур 700–950 °С с поддержанием необходимой температуры с точностью ± 10 °С. Для исключения окисления образцов использовался специально изготовленный контейнер с геттером из порошка карбида титана и экраном из титановой фольги.

На рис. 2 приведены фотографии микрошлифов с исследуемой композицией, полученной по карбонильному и магнетронному вариантам, которые не обнаруживают заметной разницы в микроструктуре слоев.

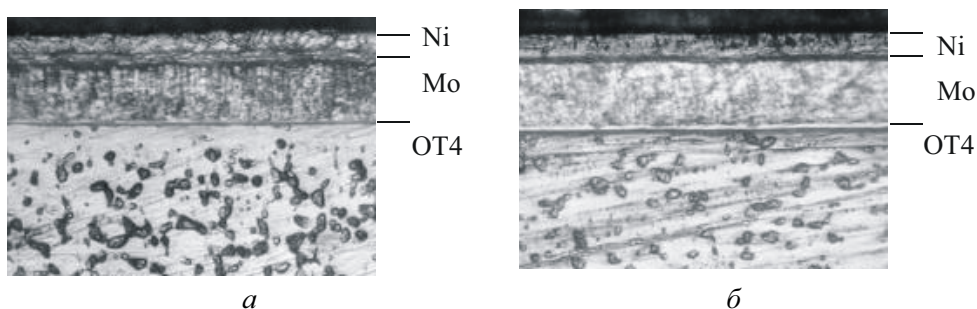


Рис. 2. Микроструктура слоев молибдена и никеля на сплаве ОТ4: *а* – полученных карбонильным методом; *б* – полученных магнетронным методами, $\times 600$

Микротвердость покрытий, полученных по магнетронному варианту, до отжига составляла для молибденового слоя 4500–6000 МПа, для никелевого – 3500–4000 МПа, после отжига при температуре 800 °С в течение 1 ч – соответственно 2500–3500 и 1900–2100 МПа. Последние значения соответствуют микротвердости покрытий, полученных по базовому варианту.

Характеристики взаимной диффузии, описывающие суммарный диффузионный поток, дают общие представления о величинах коэффициента диффузии. В практике пайки существенное значение имеет возможность оценки глубины диффузионных слоев, образовавшихся в процессе температурного режима пайки [1].

Нами предпринята попытка оценки глубины диффузионных слоев, с учетом ряда допущений. Из анализа коэффициентов самодиффузии в металлах контактных пар, характеризующих диффузионную подвижность атомов этих металлов, можно заключить, что в интервале температур 700–900 °С диффузионная подвижность атомов титана и никеля более чем на 10 порядков выше подвижности атомов молибдена [23].

Исследование зон, полученных при одной температуре, но при разной продолжительности отжига, показало, что толщина их меняется по параболическому закону, что позволяет записать для коэффициента диффузии простое уравнение

$$D_x = \delta^2 / 2\tau, \quad (3)$$

где δ – средняя глубина проникновения диффундирующего элемента (Ti, Ni) в молибден, $\delta = x$; τ – продолжительность процесса диффузии.

Из уравнения (3) глубина диффузионного слоя определится как

$$\delta = 2(D\tau)^{1/2}. \quad (4)$$

Математическая обработка экспериментальных данных и их интерпретация в аррениусовых координатах позволяет определить сначала энергии активации процессов диффузии в контактных парах, равные для пары Ti – Mo 186 кДж/г·атом (44,5 ккал/г·атом) и для пары Mo – Ni – 234 кДж/г·атом (55,7 ккал/г·атом), а затем и значения предэкспоненциального множителя D_0 , что позволяет записать температурные зависимости коэффициентов диффузии для этих пар:

$$D_{Ti} = 2,47 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-186/RT) \text{ – для пары Ti – Mo,}$$

$$D_{Ni} = 11 \cdot \exp(-234/RT) \text{ – для пары Mo – Ni.}$$

Следует отметить, что полученные значения энергий активации хорошо согласуются с литературными данными более ранних работ [23, 24]. Подставляя найденные значения коэффициентов диффузии в (4), получим уравнения для толщины диффузионных зон в рассматриваемых контактных парах:

$$\delta = 0,31 \cdot \exp(-93/RT) \sqrt{\tau} \text{ (Ti – Mo),}$$

$$\delta = 6,64 \cdot \exp(-117/RT) \sqrt{\tau} \text{ (Mo – Ni).}$$

Эти уравнения позволяют определить глубину продиффундировавшего элемента в зависимости от температурно-временного режима пайки в каждом конкретном случае. Приведенные уравнения можно использовать как для магнетронного, так и для карбонильного вариантов нанесения покрытий, так как отличие диффузионных характеристик для обоих вариантов практически отсутствует. Результаты расчетов толщин диффузионных зон в контактных парах Ti – Mo и Mo – Ni на стадии технологического процесса инноплазменного осаждения и на стадии процесса пайки представлены на рис. 3.

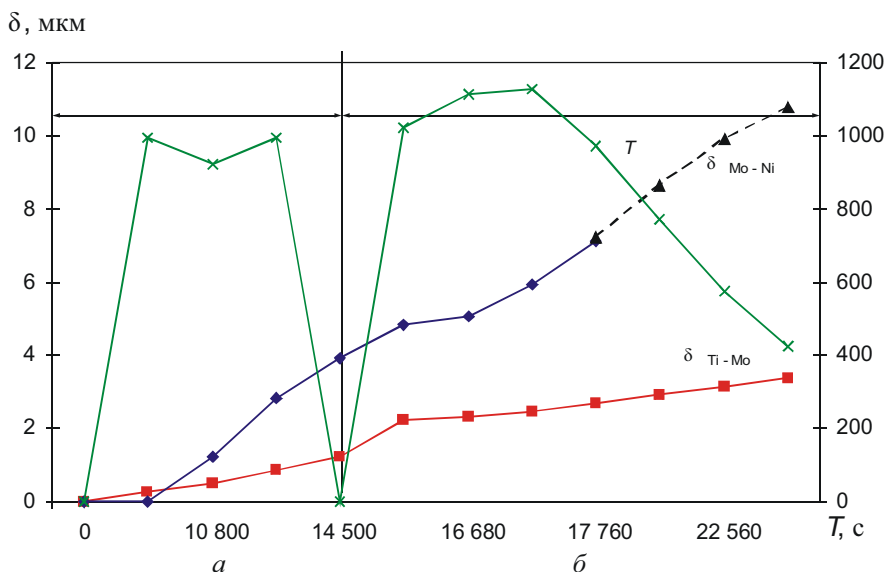


Рис. 3. Зависимость толщины протиффундировавшего слоя от температурного режима: *a* – на стадии осаждения; *b* – на стадии пайки

Анализ результатов расчетов позволяет заключить следующее. В контактной паре Ti – Mo диффузионное взаимодействие на стадии формирования молибденового покрытия незначительно и составляет около 1 мкм, а к концу температурного режима пайки толщина зоны взаимодействия увеличивается до 3,5 мкм. В процессе диффузионного взаимодействия титана с молибденом образуется диффузионная зона, состоящая из непрерывного ряда твердых растворов Ti и Mo [4], который обеспечивает хорошее сцепление молибденового покрытия с основным материалом.

В контактной паре Mo – Ni на стадии процесса формирования покрытия образуется диффузионная зона толщиной около 3 мкм, обеспечивающая прочное сцепление остального слоя никеля (15–17 мкм) с молибденовым покрытием. На стадии процесса пайки диффузионное взаимодействие молибдена и никеля продолжается, и к концу процесса соединительный слой может составить около 10–12 мкм.

Известно, что образование качественного паяного соединения зависит от вида взаимодействия компонентов припоя с паяемым материалом. Оценка сродства компонентов припоя серебра и меди к никелю была проведена с помощью анализа двойных диаграмм состояния в системах Ag – Ni и Cu – Ni [23]. На основании такого анализа было установлено, что в интервале температур пайки медь с никелем образует непрерывный ряд твердых растворов, в то время как серебро и никель практически не взаимодействуют.

В зоне, не прилегающей к никелевому слою, образуется равномерный по концентрации компонентов участок с эвтектикой серебра и меди (рис. 4).

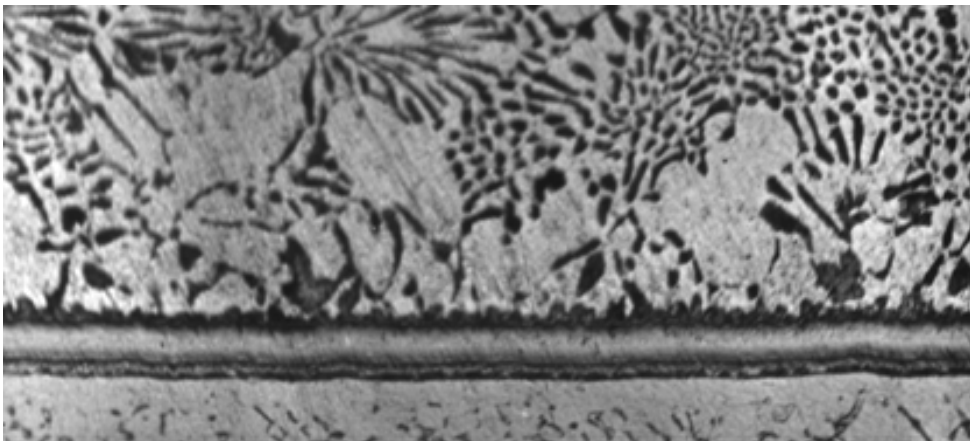


Рис. 4. Структура паяного соединения, $\times 280$

Ближе к никелевому слою равномерность состава припоя нарушается, и в микроскоп хорошо наблюдаются округлые образования красного цвета, очевидно медные, которые коагулируют и растекаются по никелевому слою. На рис. 5 показано изменение состава паяного соединения в зоне контакта с никелем. В зоне, непосредственно прилегающей к никелевому слою, концентрация серебра падает почти до нуля, а концентрации никеля и меди возрастают, что свидетельствует об их взаимном растворении примерно в одинаковых пропорциях.

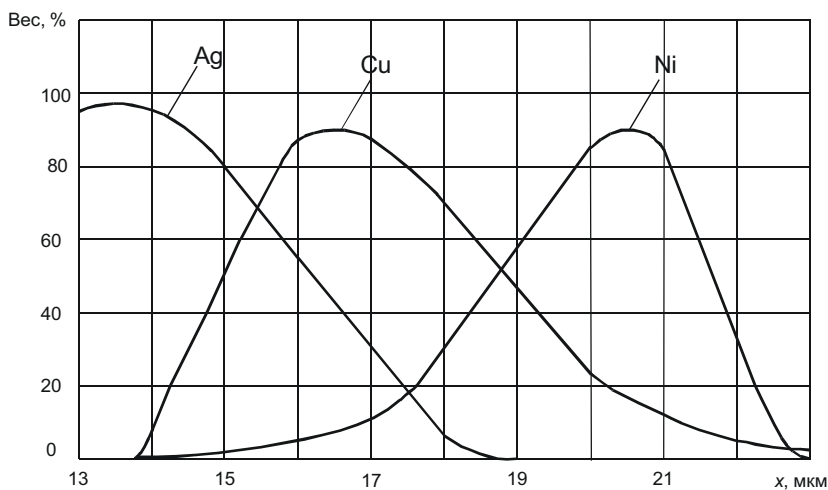


Рис. 5. Кривые распределения элементов по сечению паяного соединения в зоне контакта с никелевым покрытием

Толщина растворенного никелевого покрытия в медной составляющей припоя (см. рис. 3) составляет около 5–7 мкм. Таким образом, на границах никелевого покрытия в процессе пайки протекают одновременно два процесса – диффузионное взаимодействие никеля и молибдена и растворение никеля в медной составляющей припоя ПСр70.

Количественная оценка двух одновременно протекающих процессов показывает, что растворение никеля в жидкофазной меди составляет 6 мкм/ч, а средняя величина взаимодействия никеля с молибденом (см. рис. 3) составляет около 1 мкм/ч. Следовательно, толщина никелевого покрытия должна быть не менее 14 мкм, так как за счет вышеописанных факторов покрытие никеля может полностью раствориться, что может привести к нежелательным граничным взаимодействиям с составляющими припоя.

Таким образом, показана возможность получения хорошего соединения в контактных парах слоистой композиции $OT4 - Mo - Ni$ при магнетронном распылении молибдена и никеля, что делает возможным ее использование для пайки разнородных материалов и сохраняет преимущества магнетронного метода.

Список литературы

1. Рыльников В.С., Губин А.М. Пайка титана серебряными припоями // Сварочное производство. – 1979. – № 1. – С. 32.
2. Домов Ю.С., Никифорова З.В. Пайка новых конструкционных материалов. – М.: Машиностроение, 1980. – 29 с.
3. Петрунин И.Е., Лоцманов С.Н., Николаев Г.А. Пайка металлов. – М.: Металлургия, 1973. – 300 с.
4. Петрунин И.Е., Маркова И.Ю., Екатова А.С. Металловедение пайки. – М.: Металлургия, 1976. – 261 с.
5. Голицын А.К., Калинин Ю.Н., Шилов И.Ф. Пайка вольфрамовых сплавов ВНЖ7–3, ВНМ5–3 со сталями и титановыми сплавами // Пайка и ее роль в повышении качества продукции и эффективности производства: тез. докл. всесоюз. семинара. – М., 1976. – С. 190–194.
6. Маркович Л.А., Штукин В.Т. Гальванический метод улучшения свойств припоев // Механизация и автоматизация процессов пайки: материалы семинара. – М.: 1976. – С. 136–138.
7. Голего Н.Д. Высокотемпературная обработка металлов и сплавов // Автоматическая сварка. – 1965. – 203 с.
8. Сыркин В.Г. Газофазная металлизация через карбонилы. – М.: Металлургия, 1985. – 264 с.
9. Сыркин В.Г. Карбонильные металлы. – М.: Металлургия, 1978. – 256 с.

10. Сыркин В.Г. Химия и технология карбонильных материалов. – М.: Химия, 1972. – 240 с.
11. Сыркин В.Г., Бабин В.Н. Газ выращивает металлы. – М.: Наука, 1986. – 191 с.
12. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.: Машиностроение, 1989. – 362 с.
13. Лабуков В.А. Современные магнетронные распылительные устройства. // Зарубежная электронная техника. – 1982. – Вып. 10. – 143 с.
14. Данилин Б.С., Сырчин В.К., Тимофеева П.А. Исследование равномерности нанесения тонкопленочных слоев в магнетронных системах ионного распыления материалов // Физика и химия обработки материалов. – 1979. – № 3. – С. 164.
15. Данилин Б.С. Вакуумное нанесение тонких пленок. – М.: Машиностроение, 1967. – 210 с.
16. Семенов А.П. Схватывание металлов. – М., Машгиз, 1958. – 230 с.
17. Есенберлин Р.Е. Пайка металлов в печах с газовой средой. – М.: Машгиз, 1969. – 130 с.
18. Пешков В.В., Воронцов Е.С., Рыжков Ф.Н. // Сварочное производство. – 1974. – №5. – 258 с.
19. Гельман А.С., Большаков М.В., Семенов А.П. Влияние окисных пленок на формирование соединений при сварке металлов давлением // Сварочное производство. – 1967. – №4. – С. 46–49.
20. Диффузионная сварка титана. / Э.С. Каракозов [и др.]. – М.: Металлургия, 1977. – 480 с.
21. Образование соединения в контактной паре ОТ4 – Мо при магнетронном распылении молибдена / Р.К. Мусин [и др.] // Вестник ПГТУ. Механика и технология материалов и конструкций. – 2000. – № 3. – С. 38–41.
22. Можаяев С.С., Сокирянский Л.Ф. О расчете кинетики растворения кислорода в титане // Титан и его сплавы: сб. тр. / АН СССР. – М., 1963. – № 10. – С. 131–143.
23. Грузин П.Л., Земский С.В., Поликарпов Ю.А. О роли диффузии в процессах получения и обработки металлов // Защитные покрытия на металлах. – 1967. – № 1. – С. 27–37.
24. Грузин П.Л., Земский С.В., Тютюнник А.Д. Диффузия в титане и сплавах на его основе // Проблемы металловедения и физики металлов. – 1958. – № 5. – С. 366–382.

Получено 5.05.2010