

УДК 621.791

DOI 10.17073/0021-3438-2015-1s-50-56

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ В СОЕДИНЕНИИ ИЗ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СПЛАВОВ

© 2015 г. А.Г. Илларионов, О.А. Оленева, С.М. Илларионова, М.С. Карабаналов

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Методами растровой электронной микроскопии, микродюротрии, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализов изучено изменение структуры, химического и фазового составов по сечению паяного серебряным припоем соединения «титановый сплав – нержавеющая сталь». Показано, что за счет взаимной диффузии химических элементов, входящих в припой (Ag, Cu) и сплав ПТЗВ (Ti, Al, V), формируется диффузионная зона со структурой эвтектоидного типа (α + интерметаллид $Ti_2(AgCu)$) с дюротрическими характеристиками, близкими к основному металлу ПТЗВ. Со стороны нержавеющей стали X18H10T образуется диффузионная зона с характерными слоями: слой припоя Ag–Cu, обедненный медью, с частицами интерметаллида TiAg; слой на основе комплексного интерметаллида Ti(CuFe); слой на основе комплексного интерметаллида Ti(FeNi); слой на основе интерметаллида Ti(Fe, Cr)₂; слой из тройного соединения $Ti_5Cr_8Fe_{16}$ переменной растворимости; слой стали, обогащенный по хромю, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой. Наличие интерметаллидных соединений в диффузионной зоне со стороны стали способствовало повышению микродюротрических характеристик по сравнению с основным металлом X18H10T.

Ключевые слова: псевдо- α -титановый сплав, нержавеющая аустенитная сталь, серебряный припой, диффузионная зона, электронная микроскопия, рентгенография, структура, фазы, интерметаллидные соединения, микрорентгеноспектральный анализ, микротвердость.

By means of methods of scanning electron microscopy, microhardness, X-ray and electron microscope analysis were studied changes of structure, chemical and phase composition for gradient of soldering by silver solder joint «titanium alloy-stainless». There was demonstrated that owing to interdiffusion of chemical elements, containing in solder (Ag, Cu) and alloy PT3V (Ti, Al, V) is formed diffusion zone with structure of eutectoid type ($\alpha + Ti_2(Ag, Cu)$ intermetallide) with microhardness characteristic with close to the basic metal PT3V. On the side of stainless 18Cr10NiTi is formed diffusion zone with following layers: solder layer Ag–Cu, with depleted copper layer, and particles of intermetallide TiAg; layer on the base of intermetallic compound Ti (CuFe); layer on the base of intermetallic compound Ti (FeNi); layer on the base of intermetallic compound Ti (Fe, Cr)₂; layer from tertiary compounds $Ti_5Cr_8Fe_{16}$ of variable solubility; layer of steel, enriched by chromium, with three phase structure $\alpha + \gamma + \sigma$. Availability of intermetallic compounds in diffusion zone from the side of steel contributed to increasing of microhardness in comparison with the basic metal 18Cr10NiTi.

Keywords: pseudo- α -titanium alloy, stainless austenitic steel, silver solder, diffusion zone, electron microscopy, X-ray, structure, phases, intermetallic compounds, electron microprobe analysis, microhardness.

Введение

Титановые псевдо- α -сплавы и нержавеющие аустенитные стали относятся к числу коррозионно-стойких материалов, широко используемых в промышленности. Получение композиционных соединений «титановый сплав – нержавеющая сталь»

является перспективным направлением в области создания облегченных многофункциональных конструкций для изделий ракетной и атомной техники, сверхзвуковой авиации, морских систем, химико-перерабатывающего производства [1, 2],

Илларионов А.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры термообработки и физики металлов Института материаловедения и металлургии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19). E-mail: illarionovag@mail.ru.

Оленева О.А. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: olenevaolga@mail.ru.

Илларионова С.М. – зав. лабораторией этой кафедры. E-mail: svetlana.illarionova.66@mail.ru.

Карабаналов М.С. – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: m.s.karabanalov@urfu.ru.

у которых внутренняя и внешняя поверхности работают при разных условиях эксплуатации. Непосредственное соединение сплавов титана со сталью известными способами сварки плавлением практически исключено [3] из-за незначительной взаимной растворимости титана и железа при низких температурах, приводящей к выделению интерметаллидных фаз, что влечет охрупчивание сварного шва и его растрескивание. Более широко применяются соединения сплавов титана со сталью и интерметаллидами, полученные в твердом состоянии — диффузионной сваркой давлением, взрывом [4–7], а также пайкой припоями на основе алюминия [8], меди [9], серебра [10], при которых можно избежать (или снизить влияние) негативного эффекта охрупчивания, роста зерна, хотя проблема образования интерметаллидных фаз остается и изучена не в полной мере. При этом использование припоев на основе серебра имеет преимущества перед алюминиевыми и медными припоями по коррозионной стойкости, тепло- и электропроводности. В связи с этим в данной работе исследованы особенности формирования структуры, химического, фазового составов и дюрометрических характеристик в соединении «титановый псевдо- α -сплав — нержавеющая аустенитная сталь», полученном пайкой серебряным припоем.

Материалы и методики исследования

В качестве материалов для получения паяного соединения применяли серебряный припой системы Ag—Cu, псевдо- α -титановый сплав ПТЗВ и нержавеющую сталь X18H10T, плакированную тонким слоем титана из-за необходимости активизации диффузионных процессов при пайке вследствие отсутствия взаимной растворимости серебра в твердом и жидком состояниях в железе [11]. Пайку проводили в вакууме при температуре, близкой к температуре плавления припоя.

В работе использовали оптический микроскоп «Neophot» с приставкой микротвердости, растровый электронный микроскоп JSM6990 с приставкой для микроанализа, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М.

Результаты и их обсуждение

Микроструктурный анализ диффузионной зоны (ДЗ), возникшей при пайке в области «сереб-

ряный припой — сплав ПТЗВ», показал, что она имеет типичную эвтектоидную структуру, измельчающуюся при приближении к основному металлу (ОМ) со стороны ПТЗВ, с характерной пластинчатой α -структурой и тонкими межпластинчатыми прослойками β -твердого раствора (рис. 1, а). Ширина диффузионной зоны составляет порядка 60 мкм. Со стороны стали X18H10T диффузионная зона более сложная (рис. 2, а), так как формируется за счет взаимодействия трех составляющих: серебряный припой, плакирующее покрытие из титана, нержавеющая сталь. Количество различных образующихся диффузионных слоев между серебряным припоем и сталью, исходя из различий контраста, наблюдаемого в растровом электронном микроскопе, — не менее 6. Ширина диффузионной зоны уже, чем со стороны сплава ПТЗВ, и составляет не более 15 мкм. Основным металлом стали X18H10T характеризуется типичной структурой (не приведена) из равноосных аустенитных зерен со средним размером 20 мкм с двойниками отжига внутри, а также отдельными выделениями нитридов и карбидов титана.

Расчет дифрактограмм, снятых с основного металла сплава ПТЗВ, стали X18H10T и околосдиффузионных зон со стороны этих металлов, прилегающих к серебряному припою, показал, что при продвижении от ОМ титанового сплава ПТЗВ к зоне спая период a ГПУ-решетки α -фазы снижается от 0,2946 до 0,2907 нм, а период c — возрастает с 0,4672 до 0,4700 нм. Это приводит к увеличению отношения параметров c/a от 1,586 до 1,617, что может несколько уменьшить пластические свойства α -фазы, так как в этом случае снижается возможность призматического и пирамидального скольжений [12]. Период ГЦК-решетки аустенита (a_γ) в стали повышается с 0,3582 (ОМ) до 0,3606 нм вблизи контактной поверхности с припоем. Данные изменения периодов решетки α - и γ -фаз, очевидно, связаны с перераспределением химических элементов сплавов и припоя в диффузионных зонах спаев (см. рис. 1, 2).

Анализ полученных методом микроанализа (МРСА) кривых распределения элементов по сечению паяного соединения показал, что вблизи зоны контакта припоя с ПТЗВ преимущественно идет диффузия серебра и меди, содержащихся в припое, в титановый сплав и в меньшей степени — диффузия Ti, Al и V в припой (см. рис. 1). При этом изменение концентраций Ti,

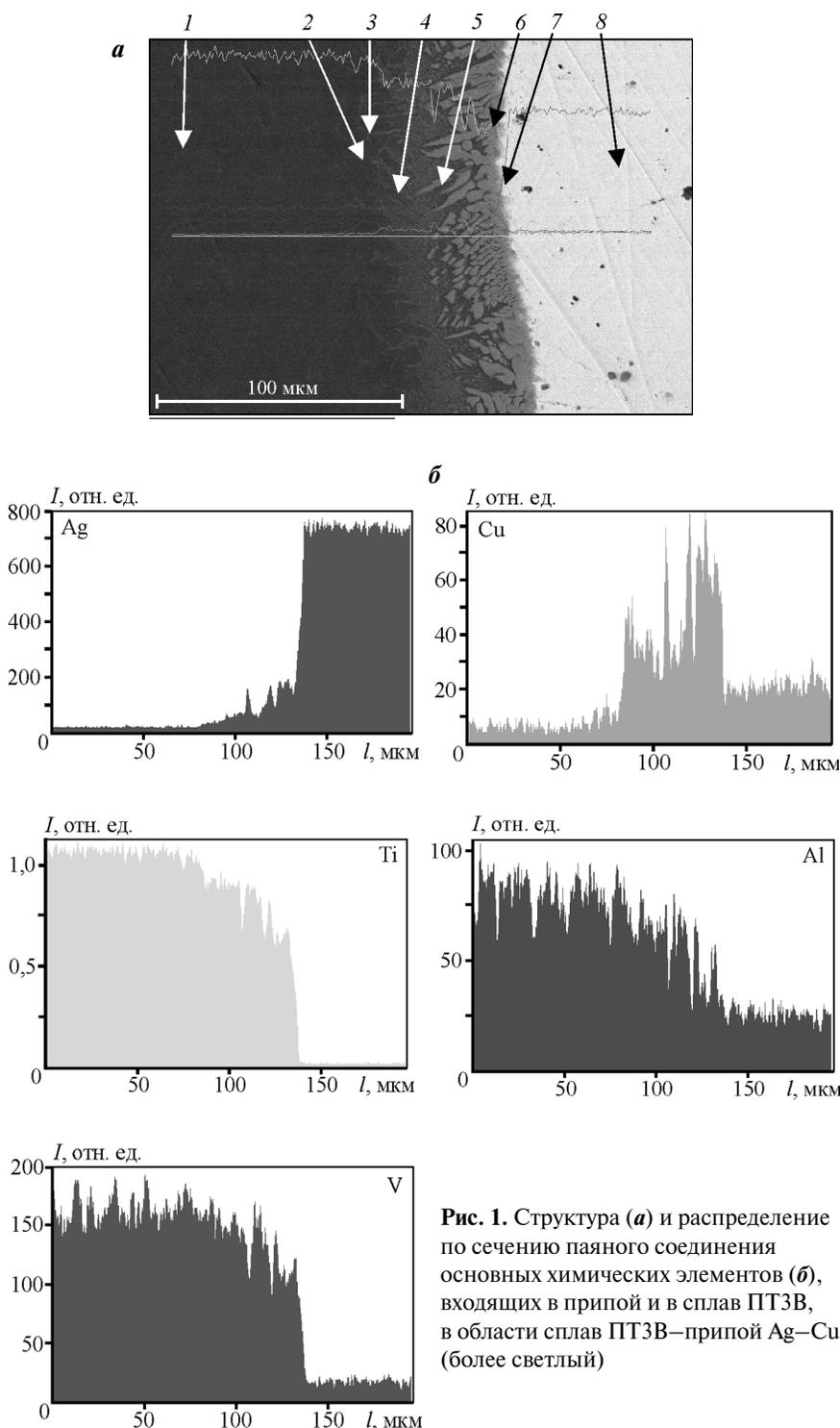


Рис. 1. Структура (а) и распределение по сечению паяного соединения основных химических элементов (б), входящих в припой и в сплав ПТЗВ, в области сплав ПТЗВ–припой Ag–Cu (более светлый)

Ag и Cu в диффузионной зоне носит немонотонный характер (см. рис. 1, б). Вероятно, это происходит из-за попадания зонда при анализе в области с разными фазами в эвтектоидной структуре, имеющими различное содержание элементов. Это подтвердил локальный МРСА (см. табл. 1). Сопоставление данных МРСА и структуры, с которых они получены, позволяет сделать следующие заключения о

формировании фазового состава со стороны сплава ПТЗВ при пайке.

В припое наибольший диффузионный путь преодолевает медь, которая фиксируется как в α-фазе основного металла, так и β-прослойках, обогащенных ванадием и обедненных алюминием, в то время как присутствие серебра в этих составляющих не обнаружено. Более активная, по сравнению с серебром, диффузия меди в титановом сплаве, очевидно, связана с ее меньшими атомным размером ($r_{Cu} = 0,128$ нм, $r_{Ag} = 0,144$ нм) и атомной массой ($M_{Cu} = 63,55$, $M_{Ag} = 107,87$). При этом содержание меди в β-фазе выше, чем в α-фазе, вследствие того, что медь является эвтектоидообразующим β-стабилизатором [13]. Как отмечалось выше, структура диффузионной зоны со стороны ПТЗВ сходна с эвтектоидом и, исходя из соотношения основных элементов в его светлых пластинах ($Ti/(Ag + Cu) \sim 2/1$) и темных межпластинчатых областях (основа-титан с повышенным содержанием алюминия и пониженной по отношению к β-фазе долей ванадия + до 10 % ($Cu + Ag$)), указанная ДЗ — это эвтектоид $\alpha + Ti_2(Ag, Cu)$.

О том, что возможно образование комплексного интерметаллида $Ti_2(Ag, Cu)$, в котором серебро и медь замещают друг друга, свидетельствуют данные работ [14, 15], в соответствии с которыми двойные интерметаллиды Ti_2Ag , Ti_2Cu являются изоструктурными (относятся к структурному типу $MoSi_2$) и имеют неограниченную растворимость друг в друге. Образование интерметаллида $Ti_2(Ag, Cu)$ с повышенным содержанием, по отношению к составу припоя, меди приводит к обеднению ею

Таблица 1
Результаты МРСА в диффузионных зонах (см. рис. 1, а) в области «сплав ПТЗВ–припой Ag–Cu»

№ области	Область съемки	Содержание химических элементов, ат.%					
		Ti	Al	V	Ag	Cu	Прочие
1	Основной металл ПТЗВ	90,64	7,6	1,76	–	–	–
2	Пластина α -фазы вблизи ДЗ	88,77	9,06	1,13	–	1,04	–
3	β -прослойка ОМ вблизи ДЗ	83,57	4,54	8,28	–	3,21	0,47 (Fe)
4	Между пластинами в эвтектоиде в ДЗ ближе к ОМ ПТЗВ	87,48	8,2	0,9	1,53	1,9	–
5	Между пластинами в эвтектоиде	84,03	7,78	2,06	3,05	3,07	–
6	Пластина в эвтектоиде	58,42	2,47	–	24,14	14,97	–
7	Зона со стороны припоя, прилегающая к ДЗ	1,71	–	–	1,89	96,4	–
8	Припой Ag–Cu	–	–	–	5,46	94,54	–

областей припоя, прилегающих к диффузионной зоне (см. табл. 1).

Исходя из анализа данных МРСА (рис. 2 и табл. 2) в области «Ag–Cu-припой–Ti-прослойка–сталь X18H10T» следует отметить активную диффузию титана как в сторону припоя, так и стали, а также меди, железа и никеля в прослойку титана и практически отсутствие диффузии хрома из стали в титан. При этом со стороны стали формируется тонкий диффузионный слой, обогащенный хромом и обедненный никелем.

Сопоставляя зоны съемки (см. рис. 2, а) и соответствующие им данные табл. 2, можно следующим образом интерпретировать развитие диффузионных процессов при пайке со стороны стали. В зоне 1 припоя Ag–Cu, прилегающей к прослойке титана, наблюдается некоторое обеднение по меди (разница с исходным содержанием составляет до 1,5 ат.%), по видимому из-за ее активной диффузии в титановую прослойку. Образовавшиеся при пайке частицы сферической формы (зона 2), расположенные в припое и на границе раздела с ним, представляют собой интерметаллид TiAg, легированный железом и медью.

Зона 3, характеризующая переходный слой между припоем и исходной прослойкой титана, имеет сильное обогащение по меди (до 29 ат.%) и повышенное содержание железа (до 10 ат.%) и серебра (до 12 ат.%) — последнее мы связываем с возможной «подсветкой» при МРСА с этой области со стороны припоя Ag–Cu. Если исключить из рассмотрения долю серебра (из-за «подсветки»), то суммарное содержание меди и железа (в ат.%) практически

находится на уровне титана, что соответствует по стехиометрии образованию соединения Ti(CuFe) с небольшими добавками никеля, хрома и алюминия. Указанное соединение, согласно [16], является стабильным в системе Ti–Fe–Cu. Рассуждая аналогичным образом, можно утверждать, что в ходе пайки вся прослойка титана (зона 4) превратилась в комплексный интерметаллид Ti(CuFe) с переменным составом по железу и меди, дополнительно легированный никелем, серебром и хромом, а затем в аналогичный интерметаллид Ti(FeNi) (зона 5), в котором медь замещается железом, никелем, а также хромом в пределах растворимости. Тонкая зона 6 по своему стехиометрическому составу близка к интерметаллидному соединению (Fe, Cr)₂Ti, а зона 7 — к тройному соединению Ti₅Cr₈Fe₁₆ (в пересчете на 100 % оно соответствует 55Fe–27,5Cr–17,5Ti), данные соединения являются равновесными в системе Fe–Cr–Ti [17]. Зона 8, прилегающая к нержавеющей стали, обогащена по хромом и согласно диаграмме Fe–Cr–Ni [18] может представлять собой трехфазную область $\alpha + \gamma + \sigma$. Далее идет основной металл с аустенитной структурой (зона 9) (см. рис. 2).

Как видно из проведенного анализа, в процессе пайки диффузионная зона со стороны области «Ag–Cu-припой–Ti-прослойка–сталь X18H10T» имеет многослойную структуру из следующих диффузионных слоев (по мере продвижения от припоя к стали):

— слой припоя Ag–Cu, обедненный по меди, с частицами интерметаллида TiAg, легированных железом и медью;

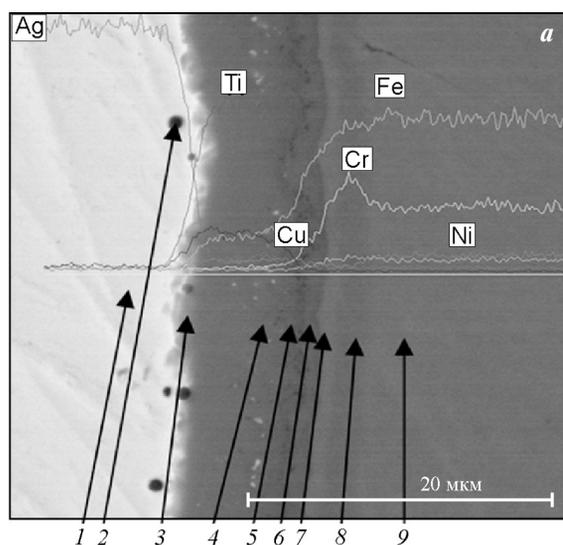
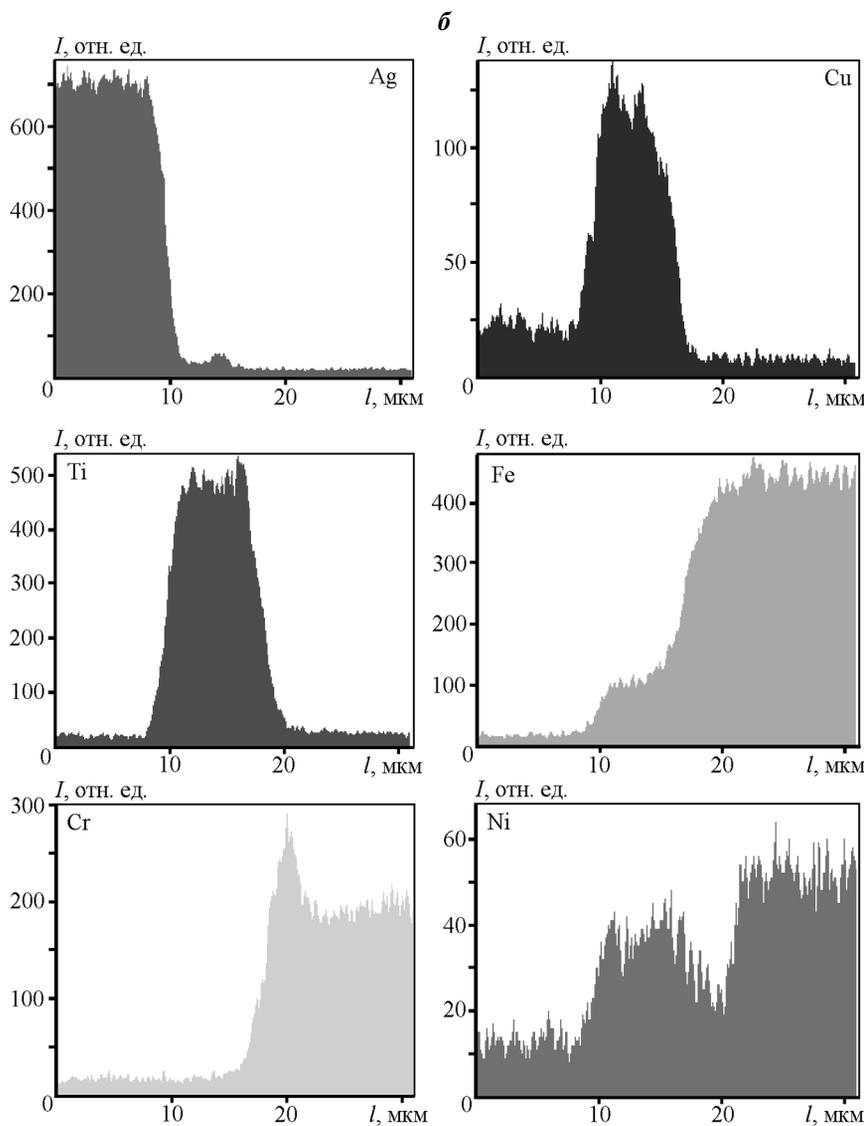


Рис. 2. Структура и спектры химических элементов (а), распределение по сечению паяного соединения основных химических элементов (б), входящих в припой и плакированную сталь, в области «Ag–Cu–припой (более светлый) – прослойка титана – Х18Н10Т»



— слой, состоящий из комплексного интерметаллида $Ti(CuFe)$ с добавками Ni, Cr, Ag, Al, в который превратилась прослойка титана в результате диффузии элементов со стороны припоя и стали;

— слой, представленный комплексным интерметаллидом $Ti(FeNi)$, легированным Cu, Fe, Cr в пределах растворимости;

— слой из интерметаллида $Ti(Fe, Cr)_2$, легированного Ni, Mn, Si и Al;

— слой из тройного соединения $Ti_5Cr_8Fe_{16}$, имеющего переменную растворимость, с добавками Ni, Mn и Si;

— слой стали, обогащенный по хрому, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой.

Полученные результаты хорошо коррелируют с изменением микротвердости по сечению паяного соединения (рис. 3).

Со стороны сплава ПТЗВ в диффузионной зоне величина HV меняется незначительно и сильно уменьшается в серебряном припое (см. рис. 3). Со стороны стали картина несколько иная — в тонкой диффузионной зоне микротвердость достаточно сильно возрастает. Такое различие связано с тем, что со стороны титана преимущественно формируется эвтектидная структура $\alpha + Ti_2(AgCu)$, которая, как известно [19], не дает существенного упрочнения, а со стороны стали происходит образование интерметаллидов типа $Ti(CuFe)$, $Ti(FeNi)$, $Ti(Fe, Cr)_2$, обладающих более высокими дюрOMETРИЧЕСКИМИ характеристиками, чем аустенитная матрица. Кроме того, зона, обогащенная хромом, также может приводить к упрочнению за счет образования легированного феррита с выделениями σ -фазы. Что касается припоя

Таблица 2

Результаты МРСА в диффузионных зонах (см. рис. 2, а) в области «Ag–Cu-припой – Ti-прослойка – X18H10T»

Зона	Содержание химических элементов, ат.%								
	Fe	Cr	Ni	Mn	Ti	Si	Al	Cu	Ag
Припой	–	–	–	–	–	–	–	5,46	94,54
1	–	–	–	–	–	–	–	3,97	96,03
2	0,98	–	–	–	52,43	–	–	3,02	43,58
3	9,89	0,95	4,27	–	40,9	–	2,69	29,07	12,23
4	16,37	1,34	6,0	–	48,86	–	1,31	20,12	6
5	28,31	10,96	6,82	–	50,61	0,32	–	–	–
6	48,31	10,33	5,07	0,68	31,26	3,05	0,36	–	–
7	56,84	22,63	4,35	1,28	13,67	1,22	–	–	–
8	65,16	26,61	4,46	0,86	1,8	0,5	0,61	–	–
9 (X18H10T)	66,59	19,40	10,77	1,09	0,93	1,12	–	–	–

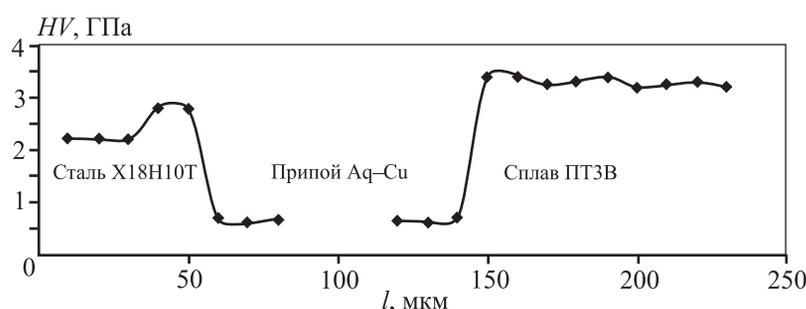


Рис. 3. Изменение микротвердости по сечению паяного соединения

Ag–Cu, то он имеет очень низкие микродюрметрические характеристики (менее 700 МПа).

Заключение

Установлено, что в исследованном паяном Ag–Cu-припоем соединении «титановый сплав ПТЗВ – аустенитная сталь X18H10T, плакированная титаном» со стороны сплава ПТЗВ за результате взаимной диффузии химических элементов, входящих в припой (Ag, Cu) и титановый сплав (Ti, Al, V), формируется диффузионная зона шириной около 60 мкм со структурой эвтектоидного типа α + интерметаллид $Ti_2(AgCu)$ с прочностью, близкой к основному металлу ПТЗВ. Со стороны стали в результате диффузии плакирующей прослойки титана в серебряный припой и сталь X18H10T образуется диффузионная зона шириной около 15 мкм, состоящая из

следующих слоев (от припоя к стали): слой припоя, обедненный медью, с частицами интерметаллида $TiAg$; слой на основе комплексного интерметаллида $Ti(CuFe)$; слой на основе комплексного интерметаллида $Ti(FeNi)$; слой на основе интерметаллида $Ti(Fe, Cr)_2$; слой из тройного соединения $Ti_5Cr_8Fe_{16}$, имеющего переменную растворимость; слой стали,

обогащенный по хром, с трехфазной $\alpha + \gamma + \sigma$ -структурой. Наличие сложных интерметаллидных соединений в диффузионной зоне со стороны стали X18H10T способствует повышению в 1,2–1,3 раза микродюрметрических характеристик по сравнению с нержавеющей сталью.

Авторы выражают признательность Минобрнауки РФ за поддержку в рамках выполнения госзадания УрФУ № 2014/236 и главному научному сотруднику Института физики металлов УрО РАН Б.А. Гринберг за предоставление материала для исследований.

Литература

1. Boyer R. // Mater. Sci. Eng. A. 1996. Vol. 213 (1–2). P. 103–114.
2. Schwartz M. Brazing: For the engineering technologist. 2-nd ed. Ohio: Materials Park, ASM International, 2003.
3. Гуревич С.М., Замков В.Н., Блашук В.Е. и др. Метал-

- лургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. В.Н. Замкова. 2-е изд., доп. и перераб. Киев: Наук. думка, 1986.
4. Рыбин В.В., Семенов В.А., Семенов А.Н. и др. // Вопр. материаловедения. 2003. № 2 (34). С. 13.
 5. Рыбин В.В., Семенов В.А., Семенов А.Н. и др. // Там же. 2004. № 2 (38). С. 47.
 6. Рыбин В.В., Семенов В.А., Семенов А.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 99, № 2. С. 82.
 7. Беляев В.И., Чигринова Н.М. // Цв. металлы. 1981. № 11. С. 51.
 8. Elrefaey L., Wojarski J., Pfeiffer W. // Weld. J. 2013. Vol. 92, № 5. P. 148.
 9. Elrefaey L., Wojarski W. // J. Mater. Eng. Perform. 2012. Vol. 21, № 5. P. 696.
 10. Liu C.C., Ou C.L., Shiu R.K. // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37, № 11. P. 2225.
 11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
 12. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979.
 13. Колачев Б.А., Ливанов Б.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005.
 14. Jialin Y., Keyzer J., Kubaschewski O. et al. Ag—Cu—Ti (Silver—Copper—Titanium) / Eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. Mater. Sci. Int. Team (MSIT). Springer Materials—The Landolt-Börnstein. <http://www.springermaterials.com>. DOI: 10.1007/978-3-540-47004-5_10.
 15. Еременко В.Н., Буянов Ю.И., Панченко Н.М. // Порошк. металлургия. 1970. № 5. С. 73.
 16. Van Beek J.A., Kodentsov A.A., Van Loo F.J.J. // J. Alloys Compd. 1995. Vol. 217. P. 97.
 17. Raghavan V. // Phase Diagrams Ternary Iron Alloys. Indian Inst. Met. 1987. № 1. P. 43.
 18. Raynor G.V., Rivlin V.G. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1981. Vol. 2, № 1. P. 90.
 19. Гришин Л.В., Лашко С.В. // Пайка в приборостроении: Сборник. М.: Моск. дом науч.-техн. пропаганды им. Ф.Э. Дзержинского, 1964. С. 86—98.