

В. С. Журавлев***О ВОЗМОЖНОСТИ ПАЙКИ НИОБИЯ С АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКОЙ ВК94-1 МЕДЬЮ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫМИ ПРИПОЯМИ БЕЗ ПРИЛОЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ**

Исследовано влияние добавок Ni в медь на смачивание ниобия. Показано, что введение даже 1% (мас.) Ni снижает контактный угол с 70—85 до 30—35 град, а добавка Ni до 7% (мас.) в насыщенную ниобием медь на смачивание керамики ВК94-1 практически не влияет. Однако присутствие никеля в меди существенно изменяет микроструктуру паяного шва: на границе с ниобием появляется новая прослойка с микротвердостью 7,1—7,3 ГПа и исчезают глобулы, наблюдаемые в системе Cu—Nb. Предложены методика и устройство для определения температурной зависимости прочности при изгибе: образец в специальном устройстве нагружают постоянной изгибающей нагрузкой, загружают устройство в печь, нагревают и фиксируют температуру разрушения балки (образца). Исследования прочности показали, что прочность керамики ВК94-1 при комнатной температуре составляет 280—340 МПа и сохраняется до 700—760 °С, а затем уменьшается до 170 МПа. Прочность паяных соединений при комнатной температуре составляет 240—310 МПа, при 780 °С снижается до 120 МПа, а при 900 °С — до 50 МПа. Температура распайки несколько превышает температуру плавления меди. Влияния добавки никеля в медь в пределах 3—7% на прочность паяных соединений не установлено. Разрушение паяных образцов происходит по керамике на расстоянии 0,1—0,4 мм от паяного шва. Понижение режимов пайки приводит к уменьшению прочности соединений. В ходе исследований установлено, что пайка ниобия с неметаллами припоями на основе меди и медно-никелевыми сплавами может выполняться без применения вакуумного прессового оборудования.

Ключевые слова: смачивание, пайка неметаллов, Nb-содержащий припой, свойства паяных соединений.

Введение

В последнее время активно разрабатываются технологии соединения (пайки) тугоплавких металлов с неметаллами на основе оксидов, нитридов и других неметаллических материалов с использованием Nb-содержащих металлических расплавов. Они позволяют получать паяные соединения с высокими техническими характеристиками. При этом разрабатывают такие способы и режимы пайки, при которых происходит частичная или полная изотермическая кристаллизация расплава припоя. Подобные технологии в литературе известны как LFAJ (liquid—film—assisted joining), TLP (transient liquid phase), PTLP (partial transient liquid—phase) и др. [1—6]. Для получения паяных соединений используют тонкие прослойки припоев (единицы микрометров), прокладывают их между химически активным металлом и неметаллом, прикладывают давление (2—5 МПа) и делают значительные изотермические выдержки при температуре соединения. Характерным примером технологии LFAJ может быть соединение ниобиевой ленты толщиной 127 мкм с алюмооксидной

* В. С. Журавлев — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев.

керамикой с использованием медной пленки [4—6]. Для этого на ленту или керамику наносят слой меди толщиной 3 мкм, собирают паяемую деталь и помещают в вакуумный пресс для горячего прессования. Прикладывают давление 2,2 МПа и более, нагревают до 1150—1450 °С с последующей изотермической выдержкой продолжительностью от нескольких десятков минут до нескольких часов. При этом ниобий растворяется в меди и, как химически активный к кислороду элемент, хемосорбируется на оксидном материале, а медь оттесняется в межзёренные выемки на ниобии [4]. Такая технология позволяет получать термостойкие высокотемпературные соединения. К ее недостаткам следует отнести то, что для процесса необходимо иметь вакуумный пресс для горячего прессования. Величина прикладываемой нагрузки на деталь зависит от ряда параметров: толщины ниобиевой подсоединяемой части, ее плоскостности, чистоты обработки и др. Медь относительно плохо смачивает ниобий, краевые углы в зависимости от разрежения и состава рабочей газовой среды пресса, а также от состояния поверхности ниобия при плавлении меди составляют 64—85 град [7].

Цель работы — определить возможности пайки ниобия с алюмооксидной керамикой ВК94-1 медным и медно-никелевым припоями без приложения давления, то есть пайки в стандартных вакуумных печах, используемых для данных работ, и изучить термомеханические свойства получаемых таким способом соединений. При этом важно установить влияние добавок никеля в меди на смачивание паяемых материалов, изменение микроструктуры паяного шва, а также определить температурную зависимость прочности при изгибе паяных соединений керамика-ниобий-керамика. Для определения прочности необходимо разработать методику и приспособление, позволяющие проводить данные исследования в стандартной вакуумной печи для изготовления паяных соединений.

Материалы, методики проведения экспериментов и оборудование

Исходными материалами выбраны ниобий чистотой 99,9% (мас.) вакуумной плавки, медь чистотой 99,999% (мас.), никель электролитический чистотой 99,9% (мас.), ниобиевая фольга чистотой 99,9% (мас.) толщиной 0,05 и 0,3 мм, полированные пластинки из лейкосапфира (99,95% Al_2O_3) толщиной 0,3 мм и керамика ВК94-1 (шихтовый состав: (% (мас.)), Al_2O_3 —2,8 SiO_2 —2,4 MnO —0,3 Cr_2O_3). Фольгу толщиной 0,05 мм использовали для пайки, а толщиной 0,3 мм — для смачивания. Медь переплавляли, а ее сплавы с никелем готовили в вакуумной печи на подложках из Al_2O_3 . Фольгу из этих сплавов (с содержанием никеля до 7% (мас.)) толщиной 0,04 мм получали прокаткой при комнатной температуре. Образцы из керамики ВК94-1 для смачивания и пайки вырезали алмазным диском и шлифовали алмазным порошком зернистостью 7/10 мкм. Эксперименты по смачиванию, пайке и испытанию на изгиб проводили в вакуумных печах с разрежением $(5—10) \cdot 10^{-3}$ Па. Исследования по смачиванию выполнены двумя способами: методом лежащей капли и частичным погружением вертикально расположенной пластины из исследуемого материала в исследуемый

расплав с последующим неполным извлечением ее из расплава. Последняя методика позволяет определять контактные углы как натекания, так и оттекания. Паяные образцы получали пайкой двух керамических стержней диаметром 13 мм и высотой 13 мм, из которых вырезали по 4 балки размером 3 x 3 x 26 мм. В отдельных экспериментах использовали образцы размером 2,5 x 2,5 x 26 мм. Припой, состоящий из ниобиевой пластинки с обкладками с двух сторон из медной или медно-никелевой фольги, размещали между керамическими стержнями. При пайке образцы для фиксации незначительно пригружали (0,12—0,15 кПа). Температуру варьировали (исходя из данных работ [8, 9]) в пределах 1120—1150 °С, а продолжительность изотермической выдержки — в интервале 15—30 мин. В отдельных экспериментах один из паяемых керамических стержней заменяли тонкой прозрачной полированной пластинкой из лейкосапфира, что позволило, наблюдая в микроскоп, через нее увидеть микроструктуру контактной зоны на большой площади, непосредственно прилегающей к неметаллу, и более полно оценить роль добавок никеля в медный припой.

Исследования температурной зависимости прочности при изгибе выполняли по следующей методике: образцы в специальном устройстве нагружали задаваемым усилием и нагревали со скоростью 8—10 °С/мин. При этом фиксировали температуру разрушения образца. Последний разрушался хрупко. Для проведения данных исследований сконструировано и изготовлено специальное устройство рычажного типа, которое с установленным в него образцом помещали в обычную вакуумную печь для пайки. Испытания осуществляли по трехточечной схеме. Разрушение образца фиксировалось по замыканию специальных электрических контактов и подачей соответствующего сигнала.

Следует особо отметить, что в данном исследовании обработку всех паяемых деталей (очистку, шлифовку, отмывку) и пайку проводили в условиях, приближенных к промышленному производству паяных соединений, то есть полученные результаты по смачиванию и прочности паяных соединений максимально приближены к характеристикам паяемых деталей.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование смачивания ниобиевой фольги медью показало, что контактные углы при ее плавлении составляют 75—85 град. В максимально чистых условиях, согласно работе [7], они равны 76 град. Введение в медь даже 1% (мас.) никеля снижает их до 35—40 град.

Контактные углы натекания меди, насыщенной ниобием, на керамике составляют 95—110 град. Добавка в сплав меди, насыщенной ниобием ($\leq 2\%$ (ат.)), до 7% (мас.) Ni не приводит к заметному изменению смачивания керамики (метод лежащей капли), краевые углы составляют 94—100 град. При погружении пластинки из ВК94-1 в расплав Cu—5% Ni, выдержанный 30 мин в тигле из ниобия (рис. 1), угол натекания составляет более 90 град, а при ее извлечении часть пластины, контактировавшая с расплавом, остается полностью покрытой металлом.

Такое явление указывает на то, что медно-никелевый расплав, насыщенный ниобием и помещенный в твердом состоянии между двумя

керамическими пластинами, после расплавления капиллярными силами не будет удалён из паяльного зазора. Причиной большого гистерезиса смачивания керамики ВК94-1 является различие во взаимодействии ниобия с компонентами керамики. Так, в работе [10] показано, что в алюмооксидной керамике, содержащей даже 0,5% (мас.) диоксида кремния, на контактной границе с ниобием образуются локальные точечные участки силицидов ниобия, которые хорошо смачиваются металлическими расплавами [8].



Рис. 1. Натекание и оттеkanie расплава Cu—Ni—Nb с пластинки из ВК94-1 при $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a* — погружение пластинки в расплав; *б, в* — частичное и полное извлечение соответственно

Fig. 1. Advancing and receding Cu—Ni—Nb melt from BK94-1 ceramic plate $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a* — when plate is immersed into the melt; *б, в* — partial and complete extractions

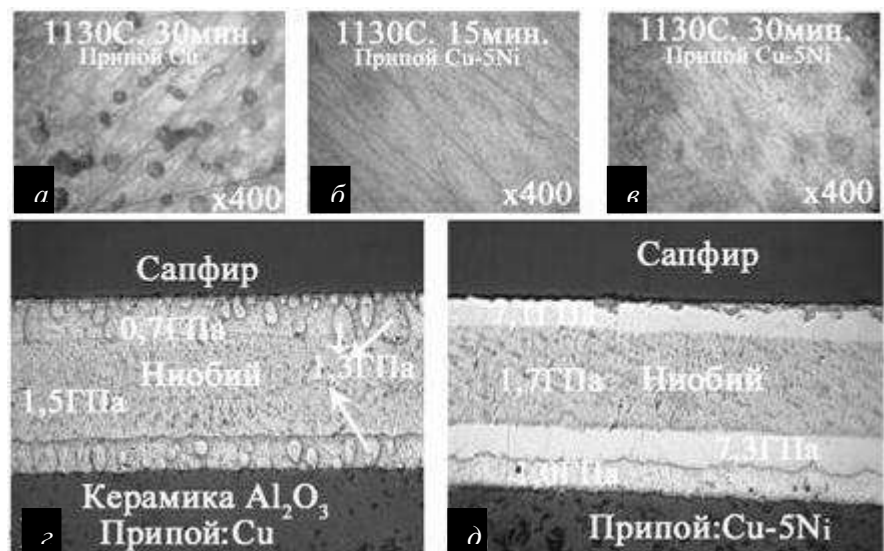


Рис. 2. Микроструктура паяного шва ниобия ($\delta = 50\text{ мкм}$) с сапфиром и керамикой Al_2O_3 медью и сплавом Cu—5Ni, полученных при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, выдержка 15—30 мин: *a—в* — вид через сапфир; *г, д* — поперечный разрез

Fig. 2. Microstructure of niobium brazed seam ($\delta = 50\text{ mkm}$) with sapphire and ceramic Al_2O_3 which were received using copper and Cu—5Ni alloy ($T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15—30 min): *a—в* — the view through a sapphire; *г, д* — cross section

Исследования контактного взаимодействия расплавов Cu—Nb и Cu—Ni—Nb с алюмооксидными материалами (лейкосапфиром и керамикой ВК94-1) показали (рис. 2), что даже небольшие добавки никеля в медь существенно влияют и на микроструктуру паяного шва. Так, через прозрачную пластинку лейкосапфира видно, что из меди, контактировавшей с ниобием при 1150 °С в течение 30 мин, при кристаллизации выделяются глобулы с микротвердостью 1,0—1,3 ГПа (рис. 2, а). По данным работы [11], при электродуговой плавке шихты Cu—20% (мас.) Nb микроструктура сплава состоит из медной матрицы (100% Cu) и сферических частиц, содержащих более 96% (мас.) ниобия. Из медного расплава с 5% (мас.) никеля после 15 мин выдержки при кристаллизации выделяются дисперсные включения (рис. 2, б), а после 30 мин появляются более крупные частицы (рис. 2, в), по форме отличающиеся от глобул. Микроструктуры поперечных сечений паяных швов также обнаруживают существенные различия в их структуре (рис. 2, г, д). Из медного расплава выделяются отдельные глобулы с микротвердостью 1,3 ГПа (исходя из фазовой диаграммы [12], они содержат до 98% (мас.) Nb), а из расплава Cu—Ni никель сорбируется на ниобии, образуя соединение, вероятно Ni₃Nb, с содержанием меди около 15% (мас.) [13]. Микротвердость его составляет 7,1—7,3 ГПа. Присутствие никеля в медном растворе приводит к небольшому увеличению растворения ниобия [13], в результате чего повышается и микротвердость медного сплава, очевидно содержащего дисперсные включения, с 0,7 до 1,0 ГПа. На рис. 2, а—в видны царапины на лейкосапфире, которые не наблюдались до пайки. Это свидетельствует о некотором растворении монокристалла оксида алюминия (особенно в местах его скрытых дефектов) в ниобийсодержащем расплаве, о чем отмечалось ранее в работах [8, 9].

Результаты исследований температурной зависимости прочности использованной нами керамики и паяных соединений при изгибе приведены на рис. 3. Видно, что прочность самой керамики при комнатной температуре составляет 280—340 МПа и сохраняется до 700—760 °С, а затем уменьшается до 170 МПа. Это, вероятно, вызвано изменением состояния стеклофазы керамики (ее размягчения). По данным работы [14], прочность ВК94-1 при изгибе при 20 °С составляет 400 МПа, а при 1000 °С — 90 МПа. Паяные соединения, полученные при 1150 °С и изотермической выдержке 30 мин, практически все разрушались по керамике на расстоянии 0,1—0,4 мм от паяного шва. Добавки никеля в медь до 7% (мас.) способствовали лишь незначительному повышению прочности. Влияния введения никеля в медь в пределах 3—7% (мас.) на прочность не установлено. При комнатной температуре она составляет 240—310 МПа, при 780 °С снижается до 120 МПа, а при 900 °С — до 50 МПа.

Таким образом, добавки никеля в медь улучшают смачивание ниобиевой вставки, заполнение припоем паяльного зазора, а также снижают некоторую податливость припоя в шве, что полезно для работы соединений при повышенных температурах и в условиях частых теплосмен. Большое содержание никеля в припое, очевидно, нежелательно из-за увеличения толщин прослоек в системе Ni—Nb. При снижении

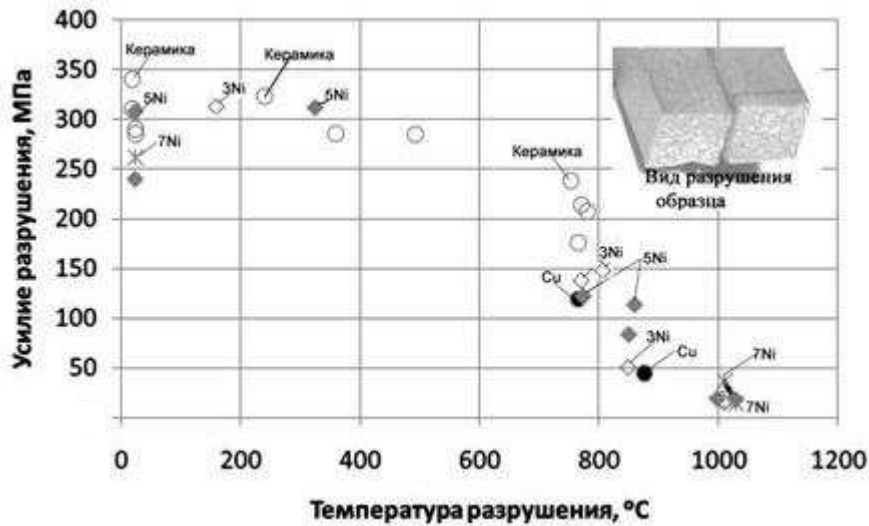


Рис. 3. Температурная зависимость прочности при изгибе керамики BK94-1 и ее паяных соединений с ниобием ($\delta = 50$ мкм) медным и медно-никелевыми (3—7% (мас.) Ni) припоями ($\delta = 40$ мкм) (1150 °C, 30 мин)

Fig. 3. The temperature dependence of the bending strength of BK94-1 ceramics, and its brazed joints to niobium ($\delta = 50$ mkm) with copper and copper–nickel (3—7% (wt.) Ni) fillers ($\delta = 40$ mkm) (1150 °C, 30 min)



Рис. 4. Керамический паяный образец, повторно нагретый до 1100 °C под нагрузкой 0,15 МПа, и вид торцов керамики после расплавления шва [(Cu—5Ni)—Nb 50 мкм — (Cu—5Ni)]. Фото при 1100 °C

Fig. 4. Ceramic brazed sample which was re-heated to 1100 °C under a load of 0,15 MPa, and the view of ceramics ends after melting of the seam [(Cu—5Ni)—Nb 50 μ m — (Cu—5Ni)]. Photo 1100 °C

температуры пайки до 1120—1130 °С и уменьшении изотермических выдержек до 30 мин прочность паяных соединений воспроизводилась значительно хуже и часто при испытаниях они разрушались хрупко по приконтактной зоне с керамикой.

Обращает особое внимание прочность при температурах, приближающихся к температуре плавления меди и даже превосходящих ее. На рис. 4 приведена фотография ранее паяной балки припоем Cu—5Ni со вставкой из Nb, нагретой до 1100 °С (на фото внизу видна капля расплавленной чистой меди). Образец под нагрузкой 0,15 МПа изогнулся в шве, а припой принял клинообразную форму. На снимке, внизу слева показаны поверхности керамики после расплавления (разрушения) шва: торцы полностью металлизированы. Данный эффект может быть вызван образованием на поверхности керамики более тугоплавких соединений (кроме силицидов ниобия) системы Nb—Ni, например NbNi₃. В случае пайки чистой медью в таких же экспериментах торцы распаянного шва в большинстве случаев или оголяются, или металлическое покрытие на керамике имеет пятнистый вид.

Выводы

В результате проведенных исследований показано, что небольшие добавки никеля в медь положительно влияют на смачивание ниобия, а также улучшают условия формирования паяного шва и изменения его структуры. Установлено различие в микроструктуре паяного шва при использовании в качестве основы припоя меди или медно-никелевых сплавов. Поверхность керамики после распайки припоев Cu—Ni остаётся полностью покрытой металлом, что, вероятно, вызвано образованием в шве более тугоплавких соединений типа NbNi₃. Предложенные в работе методика и устройство для измерений температурной зависимости прочности паяных соединений при изгибе позволили измерить данные характеристики при температурах до 1100 °С. Результаты измерений показали высокую прочность пайки при изгибе даже при 750—800 °С (120 МПа), а при 900 °С — 50 МПа. Разрушение паяных образцов в основном происходит по керамике. Показано, что высококачественные относительно тугоплавкие паяные соединения ниобия с неметаллами с использованием в качестве припоев меди и медно-никелевых сплавов можно получать в вакуумных печах без применения прессового оборудования.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив добавок Ni в мідь на змочування ніобію. Показано, що введення навіть 1% (мас.) Ni знижує контактний кут з 70—85 до 30—35 град а добавка 7% (мас.) в насичену ніобієм мідь на змочування кераміки ВК94-1 практично не впливає. Присутність Ni в Cu суттєво змінює микроструктуру паяного шва: на межі з ніобієм з'являється новий прошарок з мікротвердістю 7,1—7,3 ГПа і зникають глобули, які спостерігалися в системі Cu—Nb. Запропоновано методику та пристрій для визначення температурної залежності міцності при вигині. Зразок у спеціальному пристрої навантажують постійним навантаженням, що вигинає, нагрівають і фіксують температуру його руйнування.

Дослідження показали, що міцність кераміки ВК94-1 при кімнатній температурі становить 280—340 МПа і зберігається до 700—760 °С, а потім зменшується до 170 МПа. Міцність паяних з'єднань при кімнатній температурі становить 240—310 МПа, при 780 °С знижується до 120 МПа, а при 900 °С — до 50 МПа. Температура розпаювання трохи перевищує температуру плавлення міді. Впливу добавок нікелю до розплаву міді в межах 3—7% (мас.) на міцність пайки не встановлено. Руйнування паяних зразків відбувалося по кераміці на відстані 0,1—0,4 мм від паяного шва. Зниження режимів паяння призводило до зменшення міцності з'єднань. В результаті досліджень встановлено, що високоякісне паяння ніобію з неметалами припоями на основі міді та мідно-нікелевих сплавів може виконуватися без застосування вакуумного пресового устаткування.

Ключові слова: змочування, пайка оксидів, Nb-вміщуючий приніп, властивості паяних з'єднань.

1. McKeown J. T. Processing of alumina-niobium interfaces via liquid-film-assisted joining / [J. T. McKeown, J. D. Sugar, R. Gronsky, A. M. Glaeser] // *Welding J.* — 2005. — P. 41—51.
2. Sugar J. D. Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics / [J. D. Sugar, J. T. McKeown, T. Akashi et al.] // *J. European Ceram. Soc.* — 2006. — **26**. — P. 363—372.
3. Sugar J. D. Liquid-film-assisted formation of alumina/niobium interfaces / J. D. Sugar, J. T. McKeown, R. A. Marks // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2003. — **85**, No. 10. — P. 2523—2530
4. Shalz M. L. Ceramic joining: III. Bonding of alumina via Cu/Nb/Cu interlayers / [M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia et al.] // *J. Mater. Sci.* — 1994. — **29**. — P. 3678—3690.
5. Marks R. A. Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers / [R. A. Marks, D. P. Chapman, T. Danielson, A. M. Glaeser] // *Acta Mater.* — 2000. — **48**, No. 18—19. — P. 4425—4438.
6. Marks R. A. Ceramic joining: IV. Effects of processing conditions on the properties of alumina joined via Cu/Nb/Cu interlayers / R. A. Marks, J. D. Sugar, and A. M. Glaeser // *J. Mater. Sci.* — 2001. — **36**. — P. 5609—5624.
7. Delima O. F. Wetting characteristics of copper on niobium / O. F. Delima, M. Krehl, Schuzek // *Ibid.* — 1985. — **20**. — P. 2464—2470.
8. Zhuravlev V. S. Wetting and interface microstructure in the system of Al₂O₃—SiO₂ based ceramics / Nb-containing melts. / [V. S. Zhuravlev, N. Yu. Taranets, A. Yu. Koval et al.] // *The Open Ceram. Sci. J.* — 2012. — **2**. — P. 8—14.
9. Журавлев В. С. Капиллярные и контактные процессы при взаимодействии Nb-содержащих расплавов с материалами системы Al₂O₃—SiO₂ при пайке оксидной керамики с тугоплавкими металлами / [В. С. Журавлев, Н. Ю. Таранец, А. Ю. Коваль и др.] // *Збір. наук. праць Національного ун-ту кораблебудування.* — 2009. — № 3. — С. 38—46.

10. McKeown J. T. Effects of impurities on alumina-niobium interfacial microstructures / [J. T. McKeown, J. D. Sugar, R. Gronsky, and A. M. Glaeser] // Mater. Charact. — 2006. — **57**. — P. 50—57.
11. Gluchowski W. Microstructural characterization of high strength conductivity Cu—Nb microcomposite wires / [W. Gluchowski, J. P. Storama, Z. M. Marszowcki et al.] // J. Achievements Mater. Metallurgical Engineering. — 2011. — **46**. — P. 40—48.
12. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams / T. B. Massalski and H. Okamoto. — OH: ASM Internat./Materials Park, 1990.
13. Li P. Diffusion bonding titanium to stainless steel using Nb/Cu/Ni multylayer // Mater. Characterization. — 2012. — **68**. — P. 62—67.
14. Паяння матеріалів: (Підручник) / За загальною ред. В. Ф. Хорунова і В. Ф. Квасницького. — Миколаїв : НУК, 2015. — 337 с.

Поступила 04.07.15

Zhuravlev V. S.

About the possibility of brazing of niobium to alumina BK94-1 ceramics by copper and copper-nickel brazing fillers without applying pressure

The effect of Ni addition to copper on wetting of niobium-substrate illustrates that additive of even 1% Ni decreases of contact angles from 70—85 to 30—35 deg. The addition of 7% Ni to copper which was saturated by niobium almost not influence on wetting of BK94-1 ceramics. The presence of Ni in Cu melt significantly alters the microstructure of brazed seam: on the border with niobium is formed a new layer with microhardness about 7,1—7,3 GPa and disappear globules which were observed in Cu—Nb system. The technique and special device for determining the temperature dependence of the bending strength were elaborated: the sample is loaded in device at the constant bending load, is heated and fixed beams destruction temperature. Studies have shown that the ceramics strength at room temperature is 280—340 MPa, and saved up to 700—760 °C, then decreases up to 170 MPa. The mechanical strength of brazed joints at environment temperatures is 240—310 MPa, at 780 °C — reduced up to 120 MPa, and at 900 °C — respectively up to 50 MPa. The brazing temperature is slightly higher than the copper melting point. The effects of the introduction of nickel to copper in the range of 3—7% on the strength of brazed joints are not installed. The destruction of the brazed samples occurred in ceramics at a distance of 0,1—0,4 mm from the brazed seam. Lowering the soldering conditions led to decrease in the strength of connections. As a result of the researches it was shown that brazing of the niobium and non-metals with use of fillers on base of copper and copper — nickel alloys can be carry out without using of vacuum pressing equipment.

Keywords: *wetting, brazing non-metals, Nb-containing properties of brazed joints.*