

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О. ПАТОНА

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**КОВАЛЬЧУК ПЕТРО ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК: 621.791.37

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ТЕХНОЛОГІЯ ПАЯННЯ КОВАРУ В ОДНОРІДНОМУ ТА**  
**РІЗНОРІДНОМУ СПОЛУЧЕННІ**

Спеціальність 132 – Матеріалознавство

13 - Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



П.В. Ковальчук

Науковий керівник:

Максимова Світлана Василівна  
доктор технічних наук, старший  
науковий співробітник

Київ - 2022

## АНОТАЦІЯ

*Ковальчук П. В.* Технологія паяння Ковару в однорідному та різнорідному сполученні. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). - Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці технологічного процесу нанесення бар'єрного покриття на титановий сплав, високотемпературного припою та технологічного процесу паяння Ковару в різнорідному та однорідному сполученні.

Конструкції з прецизійних матеріалів, що характеризуються заданими фізичними характеристиками, знаходять широке застосування в різних галузях промисловості: приладобудуванні, авіакосмічній промисловості та інш. В літературі існують відомості з паяння прецизійних сплавів між собою, зокрема, для електронної промисловості, проте майже повністю відсутні відомості з паяння даних сплавів з іншими матеріалами, зокрема з хімічно-активними та тугоплавкими металами (титаном, молібденем). Сучасні розробки в галузі приладобудування потребують виконання саме таких з'єднань при виготовленні широкого спектру окремих вузлів (фотоприймачів, високочутливих оптичних елементів, тощо).

Основні проблеми, з якими стикаються при з'єднанні Ковару в різнорідному сполученні, викликані відмінностями фізико-механічних властивостей, зокрема температурних коефіцієнтів лінійного розширення, хімічним складом матеріалів, що поєднуються. Такі відмінності призводять до появи інтерметалідних фаз на міжфазних ділянках та суттєвих внутрішніх напружень, які погіршують механічні властивості, та, з рештою, можуть викликати руйнування виробу. З метою підвищення якості та надійності різнорідних з'єднань Ковар – титан, молібден необхідно розробити і застосувати прийоми, спрямовані на вдосконалення паяльних матеріалів,

технологічних підходів і оптимізації температурно-часових параметрів, що обумовлюють утворення герметичних з'єднань.

**Метою** даної роботи є розробка технологічного процесу вакуумного високотемпературного паяння Ковару в однорідному і різнорідному сполученні з титаном, молібденом і корозійностійкою сталлю, що забезпечує необхідну герметичність та роботоздатність паяним з'єднанням.

**Наукова новизна** полягає в тому, що:

1. **Встановлено** особливості процесу змочування та досліджено фізико-металургійні процеси, що протікають при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання. Доведено, що при розтіканні припоїв системи Cu-Mn-Co збільшення площі по: Ковару в 2,8 рази; по корозійностійкій сталі – в 1,7 рази; по молібдену - в 1,8 рази досягається завдяки підвищенню температури нагріву, що обумовлено збільшенням температури ліквідусу зі зростанням концентрації кобальту з 0,5 до 4,5 %. **Визначено**, що при розтіканні величина контактних кутів, які утворюються між припоєм ПСр72 і основним металом характеризується малою величиною і становить:  $11^\circ$  - на підкладці з Ковару;  $1^\circ 50'$  - на підкладці з титану. Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co знаходяться в межах  $5-27^\circ$ .

2. **Визначено**, що збільшення концентрації Co з 0,5 до 4,5 % в припої системи Cu-Mn призводить до підвищення міцності на зріз з 374 МПа до 434 МПа паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь (при постійній витримці 3 хв).

Збільшення часу витримки з 3 до 30 хв при високотемпературному паянні різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь сприяє зменшенню міцності з 434 до 248 МПа.

3. **Доведено**, що зменшення величини зазору з 100 до 20 мкм при високотемпературному вакуумному паянні з'єднань Ковар – Ковар обумовлює підвищення міцності з  $297 \pm 10$  до  $408 \pm 6$  МПа та змінює

морфологію металу паяного шва шляхом збільшення об'ємної частки фази  $(\text{FeMnCo})_x(\text{NiCu})_y$ .

4. **Встановлено**, що при високотемпературному вакуумному паянні різнорідних з'єднань Ковар-молібден з застосуванням припою системи  $\text{Cu-Mn-4,5Co}$  збільшення часу паяння з 1 до 15 хвилин сприяє збільшенню ширини (з 1 мкм до 3 мкм) реакційного шару  $\text{Mo-Fe}$ , який формується на міжфазній границі молібден-припій.

#### **Практичне значення роботи містить:**

Створено припій для високотемпературного вакуумного паяння різнорідних з'єднань Ковар – молібден (корозійностійка сталь). Запропонований і реалізований метод нанесення бар'єрного покриття на титановий сплав, що забезпечує його цілісність при термічному режимі високотемпературного вакуумного паяння різнорідних з'єднань Ковар-титановий сплав та герметичну щільність отриманим паяним з'єднанням. Розроблений технологічний процес паяння реалізовано на підприємстві КП СПБ «Арсенал», що підтверджується відповідним актом впровадження.

**У першому розділі** представлено результати аналітичного огляду літературних джерел з питань дисертаційної роботи. Аналіз літературних даних по з'єднанню Ковару в однорідному та різнорідному сполученні (молібден, титан, корозійностійка сталь) різними способами показав, що при безпосередньому контакті даних матеріалів утворюються інтерметалідні прошарки, які впливають на характеристики різнорідних з'єднань.

Високотемпературне паяння є домінуючим методом отримання нероз'ємних з'єднань завдяки можливості збереження вихідної структури основного металу, що забезпечується вибором або розробкою оптимального складу припою і термічного циклу паяння. Паяння Ковару промисловими припоями вказує на те, що головною проблемою є руйнування паяних з'єднань, пов'язане з проникненням припою по границях зерен. Руйнування починається в точці максимальної концентрації напружень, що розтягують, і є поступовим (прогресуючими).

Показано основні системи припоїв, що використовують для паяння такого типу матеріалів. Але механічні властивості паяних з'єднань висвітленні вкрай слабо, що не дає повної картини про експлуатаційні характеристики з'єднань даних пар матеріалів.

У другому розділі розглянуто основні фізико-механічні властивості матеріалів: Ковару, титану, корозійностійкої сталі та молібдену. Представлено обладнання, яке використовували при дослідженні та розробці високотемпературного припою для високотемпературного вакуумного паяння.

Описано методику отримання бар'єрних покриттів на титані.

Дослідження температури плавлення експериментальних припоїв проводили за допомогою установки високотемпературного диференційного термічного аналізу ВДТА-8МЗ.

Нагрівання дослідних зразків виконували з застосуванням радіаційного нагріву в вакуумній установці СВГ-2,5 (вакуум не більше  $7 \times 10^{-3}$  Па), та за допомогою газового пальника.

Структуру припою та паяних з'єднань досліджували за допомогою електронного растрового мікроскопу TescanMira 3 LMU, оснащеного енергодисперсійним спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup> під керуванням програмного пакету INCA. Локальність мікрорентгеноспектральних досліджень не перевищувала 1 мкм. Розподіл хімічних елементів і зйомку мікроструктур проводили в зворотній – відображених електронах (BSE), що дозволяє досліджувати зразки без хімічного травлення.

Мікротвердість паяних зразків, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв, визначали на мікротвердомірі ПМТ-3.

Механічні властивості паяних з'єднань досліджували при кімнатній температурі на універсальній випробувальній машині ZDM 10, що призначена для випробування на розтяг, стиск, вигин зразків з чорних і кольорових металів.

**Третій розділ** присвячений дослідженням фізико-металургійних процесів, які мають місце при взаємодії припою з основним металом при розтіканні. Показано вплив легуючих елементів на температуру солідусу і ліквідусу, хімічну неоднорідність і розподіл хімічних елементів в припоях, які знаходяться в литому стані.

Досліджено вплив кобальту на температуру ліквідусу припою системи Cu-Mn. На основі отриманих результатів досліджень обрано композиції припоїв, які прийнятні для високотемпературного вакуумного паяння різнорідних сплавів. Показано вплив температури паяння на закономірності розтікання припою.

**В четвертому розділі** викладені результати з вивчення впливу температурно-часових параметрів, попередньої підготовки основного металу на структуру і механічні властивості паяних з'єднань.

Приведені результати мікрорентгеноспектральних досліджень формування структури паяних з'єднань, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв. Показано вплив взаємних дифузійних процесів і нерівноважних умов кристалізації на структуру металу паяного шва. Описано технологічний процес паяння, виготовлення макетних зразків різнорідних і однорідних з'єднань.

Показані результати механічних випробувань паяних з'єднань різнорідних матеріалів, що мають різні фізичні властивості. Встановлено, що використання припою на основі міді забезпечує стабільні показники короткочасної міцності при кімнатній температурі.

**В п'ятому розділі** описано технологічний процес паяння, виготовлення макетних зразків різнорідних і однорідних з'єднань. Досліджено розподіл мікротвердості в паяних з'єднаннях. Проведено дослідження експлуатаційних властивостей макетних зразків різнорідних з'єднань Ковар - титан методами неруйнівними контролю.

**Ключові слова:** вакуумне високотемпературне паяння, припій, Ковар, молібден, титан, корозійностійка сталь, герметичність, мікроструктура,

паяний вузол, твердий розчин, реакційний шар, міцність на зріз, покриття, мікротвердість.

## ABSTRACT

*Kovalchuk P.V.* Brazing technology Kovar in a homogeneous and inhomogeneous combination. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 132 “Materials science” (13 - Mechanical engineering). - E.O. Paton Electric Welding Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2021.

The dissertation is devoted to the development of the technological process of applying a barrier coating on a titanium alloy, high-temperature brazing filler metals and the technological process of brazing Kovar in a heterogeneous and homogeneous combination.

Constructions of precision materials, characterized by given physical characteristics, are widely used in various industries: instrumentation, aerospace industry and others. In the literature there is information on brazing of precision alloys, in particular, for the electronics industry, but there is almost no information on brazing of these alloys with other materials, in particular with chemically active and refractory metals (titanium, molybdenum). Modern developments in the field of instrumentation require the implementation of such connections in the manufacture of a wide range of individual components (photodetectors, high-sensitivity optical elements, etc.).

The main problems encountered when joining Kovar in a heterogeneous combination are caused by differences in physical and mechanical properties, in particular the temperature coefficients of linear expansion, the chemical composition of the materials being combined. Such differences lead to the appearance of intermetallic phases in the interphase sections and significant internal stresses, which degrade the mechanical properties, and, with the rest, can cause the destruction of

the product. In order to improve the quality and reliability of heterogeneous joints Kovar - titanium, molybdenum, it is necessary to develop and apply techniques aimed at improving brazing materials, technological approaches and optimization of temperature and time parameters that cause the formation of tight connections.

**The aim of the work** is to develop a technological process of vacuum high-temperature brazing Kovar in a homogeneous and heterogeneous combination with titanium, molybdenum and stainless steel, which provides the necessary tightness and efficiency of the brazed joint.

**The scientific novelty be that:**

1. The peculiarities of the wetting process are established and the physical and metallurgical processes that take place during the interaction of the brazing filler metal with the base metal (Kovar, titanium, molybdenum, stainless steel) during spreading are investigated. It is proved that when the brazing filler metals of the Cu-Mn-Co system spread, the area increases by: Kovar by 2.8 times; on stainless steel - 1.7 times; for molybdenum - 1.8 times is achieved by increasing the heating temperature, due to the increase in liquidus temperature with increasing cobalt concentration from 0.5 to 4.5%. It is determined that when spreading, the value of the contact angles formed between the brazing filler metal PSr72 and the base metal is characterized by a small value and is:  $11^\circ$  - on a substrate of Kovar;  $1^\circ 50'$  - on a titanium substrate. The contact angles formed by the use of brazing filler metals of the Cu-Mn-Co system are also characterized by small sizes in the range of  $5-27^\circ$ .

2. In order to avoid peeling of the barrier coating on titanium alloy when brazing dissimilar materials, a 4-stage technology of its application has been developed, which ensures its integrity under vacuum heating and allows to protect the base metal from contact with molten brazing filler metal.

3. It is determined that an increase in the brazing temperature with increasing concentration of Co to 4.5% leads to an increase in shear strength (at a constant exposure time of 3 min) of brazed joints: Kovar-stainless steel - by 16%. Increasing the holding time (from 3 to 30 minutes) and brazing gap (from 0 to 100 microns)



with high-temperature brazing of dissimilar joints (Kovar - stainless steel) reduces the strength by 42% and 28%, respectively.

4. It has been established that the preliminary preparation of the base metal and the developed process of applying a barrier coating on a titanium alloy provide an increase in the shear strength of dissimilar 29NK + Ti connections by 45%. The technological process of vacuum brazing in relation to the production of individual models of brazing assemblies of the elements of the photodetector device has been developed. Experimental and industrial verification of operational characteristics of models of brazed assemblies is performed and their compliance with the requirements of the technical task is shown. Technological recommendations for brazing of heterogeneous (VT1-0 + Kovar) and homogeneous (Kovar + Kovar) materials have been developed.

**The practical significance of the work includes:**

A brazing filler metal for high-temperature vacuum brazing of dissimilar Kovar-molybdenum (stainless steel) joints has been created. A two-stage method of applying a barrier coating on a titanium alloy is proposed and implemented, which ensures its integrity under the thermal regime of high-temperature vacuum brazing of heterogeneous joints. The developed brazing process was implemented at the enterprise of KP SPB "Arsenal", which is confirmed by the relevant act of implementation.

**The first section** presents the results of an analytical review of literature sources on the dissertation. Analysis of the literature data on the Kovar compound in homogeneous and heterogeneous joints (molybdenum, titanium, stainless steel) in different ways showed that the direct contact of the constituent components of the alloys forms intermetallic layers, which affect the characteristics of heterogeneous joints. Brazing of Kovar by industrial brazing filler metals indicates that the main problem is the destruction of brazed joints associated with the penetration of brazing filler metal along the grain boundaries. Fracture begins at the point of maximum concentration of tensile stresses and is gradual (progressive). High-temperature brazing is the dominant method of obtaining one-piece joints due to the ability to

preserve the original structure of the base metal, which is provided by the selection or development of the optimal composition of the brazing filler metal and the thermal cycle of brazing.

The main types of brazing filler metal used for brazing this type of materials are shown. Unfortunately, the mechanical properties of brazed joints are extremely poorly covered, which does not give a complete picture of the characteristics and performance of these pairs of materials.

**The second section** considers the main physical and mechanical properties of materials: Kovar, titanium, stainless steel and molybdenum. The equipment used in the development and research of high-temperature brazing filler metal for high-temperature vacuum brazing is presented.

The method of obtaining barrier coatings on titanium is described.

The study of the melting temperature of the experimental brazing filler metals was performed using a high-temperature differential thermal analysis of VDTA-8M3.

The experimental samples were heated using radiant heating in a vacuum unit SVG-2.5 (vacuum not more than  $7 \times 10^{-3}$  Pa), and using a kerosene burner.

The structure of the brazing filler metal and brazed joints was examined using a TescanMira 3 LMU scanning electron microscope equipped with an Oxford Instruments X – max 80 mm<sup>2</sup> energy-dispersive spectrometer controlled by the INCA software package. The locality of micro-X-ray spectral studies did not exceed 1  $\mu$ m. The distribution of chemical elements and the survey of microstructures were performed in inversely reflected electrons (BSE), which allows the study of samples without chemical etching.

The microhardness of brazed samples obtained using experimental brazing alloys was measured on a microhardness tester PMT-3.

The mechanical properties of brazed joints at room temperature were investigated on a universal testing machine ZDM 10 designed for tensile, compression, bending samples of ferrous and nonferrous metals.

**The third section** is devoted to the study of physical and metallurgical processes in the interaction of brazing filler metal with the parent metal during spreading on the parent metal.

The influence of cobalt on the liquidus temperature of the Cu-Mn system brazing filler metal was studied. Based on the obtained research results, brazing filler metal compositions are selected that are acceptable for high-temperature vacuum brazing of dissimilar alloys. The influence of brazing temperature on the patterns of brazing filler metal spreading is shown.

**The fourth section** examines the effect of temperature and time parameters, pre-treatment of the base metal on the structure and mechanical properties of brazed joints.

The results of micro-X-ray spectral studies of the formation of the structure of brazed joints obtained using experimental brazing fillers metals are presented. The influence of mutual diffusion processes and nonequilibrium crystallization conditions on the metal structure of the brazed weld-seam is shown. The technological process of brazing, production of mock-ups of heterogeneous and homogeneous joints is described.

The results of mechanical tests of brazed joints of dissimilar materials with different physical properties are shown. It is established that the use of copper-based brazing fillers metal provides stable short-term strength at room temperature.

**The fifth section** describes the technological process of brazing, making mock-ups of heterogeneous and homogeneous joints. The distribution of microhardness in brazed joints was studied. A study of the performance properties of mock-ups of heterogeneous joints Kovar - titanium by non-destructive testing methods.

**Keywords:** vacuum high-temperature brazing, brazing filler metal, Kovar, molybdenum, titanium, stainless steel, tightness, microstructure, brazed unit, solid solution, reaction layer, shear strength, coating, microhardness.

**Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

1. Патент на винахід №118895. Спосіб нанесення нікелевого покриття на титан і його сплави / Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В., Лозбін Д. В., №а201702533; Заявл. 20.03.2017; Опубл. 25-03-2019, Бюл. №6.
2. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив кобальту на структуру і технологічні властивості сплавів системи Cu–Mn. *Металофізика та новітні технології*. 2019. №10 (т. 41). С. 1365-1375. (Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3) <https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365>
3. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив Со на структуру і механічні властивості паяних з'єднань Ковар-корозійностійка сталь. *Металофізика та новітні технології*. 2021 т. 43, №4, С. 553–566. (Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3) <https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0553>.
4. Максимова С.В., Ковальчук П.В., Воронов В.В. Вакуумне паяння різнорідних з'єднань Ковар – молібден. Автоматичне зварювання. 2021. №7. С. 15-20. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК) <https://doi.org/10.37434/as2021.07.03>

**Публікації в яких апробовано матеріали дисертації**

5. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Использование покрытий при пайке разнородных материалов. *Труды Междунар. науч.-техн. конф. «Инженерия поверхности и реновация изделий»*. Свалява. 2018. С.86-88.
6. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Морфология технологических никелевых покрытий на титановом сплаве. *Сб. трудов Междунар. научн. конф. «Материалы для работы в экстремальных условиях-8»* Київ. КПИ. 2018. С.163-165.

7. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. «LÖT 2019, 12-th International Conference on Brazing, Poster presentation» Germany, Aachen 2019

8. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. The structure of brazed joints of dissimilar materials titanium – Kovar using a barrier coating «IBSC 2021, 8-th International Brazing and Brazing Conference USA: American Welding Society, 2021. Session 10, presentation 3, pages 1-4.

## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
ABSTRACT.....	7
ВСТУП.....	17
1 АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ, ВИБІР СИСТЕМ ЛЕГУВАННЯ ПРИПОЇВ ДЛЯ ПАЯННЯ КОВАРУ (29НК) В ОДНОРІДНОМУ І РІЗНОРІДНОМУ СПОЛУЧЕННІ.....	22
1.1 Властивості та методи отримання з'єднань Ковару.....	22
1.2 Паяння Ковару в різнорідному сполучені.....	27
1.3 Способи нанесення покриттів.....	37
Висновки за розділом та постановка завдань дослідження.....	43
2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	45
2.1 Основні матеріали для проведення експериментів.....	45
2.2 Обладнання та методи досліджень.....	48
2.3 Неруйнівні і руйнівні методи контролю якості паяних з'єднань...	52
Висновки до 2 розділу.....	54
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ПРИПОЮ ПРИ РОЗТІКАННІ ПО ОСНОВНОМУ МЕТАЛУ.....	55
3.1 Дослідження розтікання срібних припоїв по сплаву Ковар.....	56
3.2 Дослідження розтікання срібного припою по сплаву ВТ1-0.....	60
3.3 Структура та властивості експериментальних припоїв системи Cu- Mn-Co.....	65
3.3.1 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по Ковару.....	71
3.3.2 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по корозійностійкій сталі (12X18H10T).....	74
3.3.3 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по підкладках з молібдену.....	75
3.4 Відпрацювання попередньої обробки титанового сплаву при паянні різнорідних з'єднань.....	77

	Висновки до 3 розділу.....	15 79
4	ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ ПАРАМЕТРІВ ПАЯННЯ ТА ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ОСНОВНОГО МЕТАЛУ НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ .....	81
4.1	Дослідження впливу температурно - часових параметрів на формування структури паяних швів зразків різнорідних з'єднань.	81
4.1.1	Структура паяних з'єднань Ковар - ВТ1-0 при застосуванні припою ПСр72, механічні властивості паяних різнорідних з'єднань.....	81
4.1.2	Формування структури паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co та механічні властивості.....	93
4.1.3	Особливості формування структури, механічні властивості паяних з'єднань Ковар – молібден при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co.....	114
4.1.4	Формування структури паяних з'єднань Ковар – Ковар при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co та вплив величини зазору на міцність паяних з'єднань .....	124
4.2	Технологія газополуменевого паяння, формування структури паяних швів зразків 29НК, механічні властивості паяних з'єднань.....	128
	Висновки до 4 розділу.....	132
5	ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ПАЯННЯ, ВИГОТОВЛЕННЯ МАКЕТНИХ ЗРАЗКІВ РІЗНОРІДНИХ З'ЄДНАНЬ КОВАР – ТИТАН.....	134
5.1	Відпрацювання процесу паяння макетних зразків елементів фотоприймального пристрою.....	134

	16
5.2 Дослідження експлуатаційних властивостей макетних зразків різнорідних з'єднань Ковар - титан методами неруйнівними контролю.....	139
5.3 Технологічні рекомендації з паяння та попередньої обробки титану перед паянням.....	142
Висновки до 5 розділу.....	143
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	160
ДОДАТОК Б. ПАТЕНТ.....	162
ДОДАТОК В. АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ.....	163
ДОДАТОК Г. ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ.....	164



## ВСТУП

**Актуальність теми.** В умовах сучасної промисловості сплави з заданими фізичними характеристиками знайшли широке використання в вигляді окремих конструкцій і паяних вузлів. Основні проблеми, з якими стикаються при з'єднанні Ковару в різнорідному сполученні викликані відмінностями фізико-механічних властивостей, зокрема температурних коефіцієнтів лінійного розширення матеріалів, що поєднуються. Такі відмінності призводять до появи суттєвих внутрішніх напружень, які погіршують механічні властивості, та, з рештою, можуть викликати руйнування виробу.

В літературі існують відомості з паяння прецизійних сплавів між собою, зокрема для електронної промисловості, проте майже повністю відсутні відомості з паяння даних сплавів з іншими елементами, зокрема з хімічно-активними та тугоплавкими металами (титан, молібден). Проте сучасні розробки в галузі приладобудування потребують виконання саме таких з'єднань при виготовленні цілого спектру окремих вузлів (фотоприймачів, високочутливих оптичних елементів, тощо).

Паяння Ковару промисловими припоями вказує на те, що головною проблемою є руйнування паяних з'єднань, пов'язане з проникненням припою по границях зерен. Руйнування починається в точці максимальної концентрації напружень, що розтягують, і є поступовим (прогресуючим).

З метою підвищення якості та надійності різнорідних з'єднань Ковар - титан необхідно розробити і застосувати прийоми, спрямовані на вдосконалення паяльних матеріалів, технологічних підходів і оптимізації температурно-часових параметрів, що обумовлюють утворення якісних з'єднань.

Таким чином, головною метою даного дослідження є розробка комплексної технології паяння Ковару в однорідному та різнорідному сполученні з титаном, молібденом та корозійностійкою сталлю .

**1. Мета і задачі досліджень.** Метою даної роботи є розробка технологічного процесу вакуумного високотемпературного паяння Ковару в однорідному і різнорідному сполученні з титаном, молібденом і корозійностійкою сталлю, що забезпечує необхідну герметичність та роботоздатність паяним з'єднанням.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити фізико-металургійні процеси при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання, визначити площі розтікання та контактні кути змочування;
- визначити необхідність застосування та розробити технологію отримання бар'єрного покриття на титановому сплаві, що забезпечує його цілісність в процесі нагріву під час паяння;
- визначити вплив температурно-часових та геометричних параметрів, попередньої підготовки основного металу на структуру і механічні властивості паяних з'єднань;
- дослідити експлуатаційні властивості паяних різнорідних і однорідних з'єднань методами руйнівного та неруйнівного контролю, розробити технологічний процес паяння різнорідних і однорідних матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана в відділі фізико-хімічних процесів паяння Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в період з 2016-2017 р.р. відповідно до науково-дослідної теми: Договір ІЕЗ-2016/2(26.05.16) «Розробка та впровадження технології паяння однорідних і різнорідних з'єднань для виготовлення окремих вузлів корпусу фотоприймального пристрою УФП-303».

**Об'єкт дослідження** – процеси паяння та формування з'єднання Ковару в різнорідному та однорідному сполученні.

**Предмет дослідження** – структура, бар'єрні покриття, механічні властивості паяних з'єднань.

**Методи дослідження.** Диференційний термічний аналіз дослідних припоїв проводили на ВДТА-8МЗ, структуру та розподіл хімічних елементів досліджували з допомогою електронного растрового мікроскопу TescanMira 3 LMU, що оснащений енергодисперсійним спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup> під керуванням програмного пакету INCA, дослідження механічних властивостей при проводили на машині ZDM 10. Паяння зразків проводили в вакуумній печі СВГ-2,5. Мікротвердість паяних зразків, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв, визначали на мікротвердомірі ПМТ-3.

### **Наукова новизна роботи.**

1. **Встановлено** особливості процесу змочування та досліджено фізико-металургійні процеси, що протікають при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання. Доведено, що при розтіканні припоїв системи Cu-Mn-Co збільшення площі по: Ковару в 2,8 рази; по корозійностійкій сталі – в 1,7 рази; по молібдену - в 1,8 рази досягається завдяки підвищенню температури нагріву, що обумовлено збільшенням температури ліквідусу зі зростанням концентрації кобальту з 0,5 до 4,5 %. **Визначено**, що при розтіканні величина контактних кутів, які утворюються між припоєм ПСр72 і основним металом характеризується малою величиною і становить: 11° - на підкладці з Ковару; 1°50' - на підкладці з титану. Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co знаходяться в межах 5-27 °.

2. **Визначено**, що збільшення концентрації Co з 0,5 до 4,5 % в припої системи Cu-Mn призводить до підвищення міцності на зріз з 374 МПа до 434 МПа паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь (при постійній витримці 3 хв).

Збільшення часу витримки з 3 до 30 хв при високотемпературному паянні різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь сприяє зменшенню міцності з 434 до 248 МПа.

3. **Доведено**, що зменшення величини зазору з 100 до 20 мкм при високотемпературному вакуумному паянні з'єднань Ковар – Ковар обумовлює підвищення міцності з  $297 \pm 10$  до  $408 \pm 6$  МПа та змінює морфологію металу паяного шва шляхом збільшення об'ємної частки фази  $(\text{FeMnCo})_x(\text{NiCu})_y$ .

4. **Встановлено**, що при високотемпературному вакуумному паянні різнорідних з'єднань Ковар-молібден з застосуванням припою системи  $\text{Cu-Mn-4,5Co}$  збільшення часу паяння з 1 до 15 хвилин сприяє збільшенню ширини (з 1 мкм до 3 мкм) реакційного шару  $\text{Mo-Fe}$ , який формується на міжфазній границі молібден-припій.

#### **Практичне значення роботи.**

Розроблено технологічний процес високотемпературного вакуумного паяння різнорідних Ковар +  $\text{VT1-0}$ , Ковар + Молібден, Ковар + корозійностійка сталь і однорідних Ковар + Ковар матеріалів, що забезпечує високі показники короткочасної міцності при кімнатній температурі ( $20^\circ\text{C}$ ).

На базі отриманих результатів розроблено технологічну інструкцію на процес вакуумного паяння різнорідних з'єднань Ковар + титан. Дослідно-промислове випробування макетних паяних зразків показало їх відповідність вимогам ТЗ і може бути застосовано в приладобудуванні при виготовленні окремих вузлів.

#### **Апробація результатів дисертації.**

Результати роботи і наукові положення дисертації доповідались і обговорювались на: Міжнародній науково-технічній конференції «Современные проблемы производства и ремонта в промышленности и на транспорте» (Свалява, 2018 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Материалы для работы в экстремальных условиях-8» (Київ, КПИ, 2018р.); на міжнародних конференціях «LÖT 2019, 12-th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. Poster presentation» (Germany, Aachen 2019) і «IBSC 2021, 8-th International Brazing and Brazing Conference (USA: American Welding Society, 2021).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 6 робіт, з котрих 1 стаття в фаховому науковому журналі, що входить до переліку МОН України, в тому числі 2 статті в журналі, який входить до науково метричної бази «SCOPUS», 2 в збірниках наукових праць матеріалів всеукраїнських конференцій та представлено дві презентації на міжнародних науково-технічних конференціях (High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. «LÖT 2019» Germany, Aachen 2019), «IBSC 2021, 8-th International Brazing and Brazing Conference» USA: AWS, 2021», отримано патент України винахід..

**Особистий внесок здобувача.** Дисертація є результатом експериментальних і теоретичних досліджень, які автор проводив особисто. Постановка завдань, аналіз та узагальнення отриманих результатів досліджень проводились спільно з науковим керівником. Автор особисто виготовляв припої різних систем, дослідні зразки, паяні з'єднання та проводив обробку експериментальних результатів механічних випробувань. Виконував дослідження температурних інтервалів плавлення експериментальних припоїв. Приймав особисту участь в дослідженні властивостей паяного шву, розробці технології паяння даних пар матеріалів.

**Структура та об'єм роботи.** Дисертація складається з вступу, 5 розділів, загальних висновків, списку використаної літератури з 140 найменувань на 13 сторінках та чотирьох додатків. Загальний об'єм дисертації 164 сторінок машинописного тексту, містить 100 рисунків, 37 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ, ВИБІР СИСТЕМ ЛЕГУВАННЯ  
ПРИПОЇВ ДЛЯ ПАЯННЯ КОВАРУ (29НК) В ОДНОРІДНОМУ І  
РІЗНОРІДНОМУ СПОЛУЧЕННІ**1.1 Властивості та методи отримання з'єднань Ковару**

Ковар (англ. Kovar® - торгова марка, зареєстрована американською фірмою Carpenter Technology Corporation) - сплав на основі заліза, що містить кобальт (18 %), нікель (29 %) і незначні домішки інших металів, зокрема міді (0,2%) та хрому (0,1%). За ГОСТ 10994-74 [1] Ковар маркується як 29НК (з контрольованим вмістом алюмінію не більше 0,2%) і 29НК-1 (з контрольованим вмістом титану не більше 0,1%) [2-10]. Вміст газів у Коварі вакуумної плавки становить не більше: кисню - 0,008%; азоту - 0,01% і водню - 0,001%. Низький вміст розчинених газів дозволяє використовувати Ковар для виготовлення деталей, що експлуатуються в високому вакуумі при температурі до 500°C [3].

Матеріал є феромагнітним, температура Кюрі 420°C. Температура плавлення 1450°C, питомий електричний опір 0,5 Ом·мм<sup>2</sup>/м. У вологому середовищі сплав піддається корозії, вимагає захисного антикорозійного покриття. Фізико-механічні характеристики: густина 8350 кг/м<sup>3</sup>; модуль пружності  $1,96 \cdot 10^{11}$  Па (Н / м<sup>2</sup>); межа міцності 0,65 ГПа; теплопровідність 19 Вт · м<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

Ковар - спеціально розроблений сплав для з'єднання зі склом типу С47-1, С48-1, С49-1, С49-2, так як добре поєднується з ними по температурному коефіцієнту лінійного розширення (ТКЛР). Цей сплав можна також з успіхом застосовувати і для зварювання з оптичними склом, що мають ТКЛР в діапазоні  $4,5-5,5 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Особливістю сплаву Ковару є висока температура точки Кюрі, яка майже збігається з температурою перетворення боросилікатного скла [5].

У порівнянні зі сталлю Ковар є більш корозійно-стійким. При окисленні він утворює щільну і міцну оксидну плівку. При дослідженні корозійної стійкості зразків зі сплаву Ковар на повітрі при температурах 700 та 800°C було виявлено, що оксидна плівка є складною та містить декілька шарів з різними композиціями [6].

Ковар найбільш часто застосовується для отримання з'єднань зі склом та керамікою ( $Al_2O_3$ ) [5, 11-16]. Це пояснюється близькістю його коефіцієнта теплового розширення до коефіцієнта розширення скла, легкістю обробки його тиском і різанням, високою здатністю до зчеплення окисної плівки зі склом і достатніми антикорозійними властивостями.

З'єднання Ковару з іншими металами зазвичай використовуються в приладобудуванні, електроенергетичній, хімічній, нафтохімічній, атомній промисловості [10, 17-22].

#### *Способи отримання з'єднань.*

Для з'єднання сплаву 29НК в однорідному та різнорідному сполученні використовують різні способи. З'єднання матеріалів найбільш широке застосування набули паяння, дифузійне та електронно-променеве, лазерне зварювання та інші. [9, 23- 29].

Практично при всіх температурах коефіцієнт лінійного розширення сплаву 29НК у 3 рази менший, ніж стали 12Х18Н10Т. Відмінність коефіцієнтів лінійного розширення зварювальних матеріалів призводить до виникнення значних напруг у зоні сплавлення. Зварні з'єднання таких матеріалів залишаються напруженими навіть після їхньої термічної обробки. У зв'язку з цим досить важко отримати якісне зварні з'єднання.

Було виявлено, що традиційні методи з'єднання, такі як дугове зварювання, при зварюванні різнорідних пар матеріалів (Ковар – титан, Ковар корозійностійка сталь, Ковар - молібден та . ін), вводять надмірну кількість тепла, що призводить до утворення великих об'ємів інтерметалідів [25 - 27].

Проблема зварюваності аустенітної сталі 12Х18Н10Т і прецизійного сплаву 29НК полягає в тому, що в зварних з'єднаннях деталей із застосуванням лазерної технології зварювання спостерігаються дефекти у вигляді тріщин [25].

Встановлено, що тріщини мають міжкристалічний характер і відносяться до дефектів так званих гарячих тріщин. Вони утворюються в різних ділянках зварних з'єднань і, як правило, проходять по границі кристалітів, що мають пористу будову (рис 1.1).

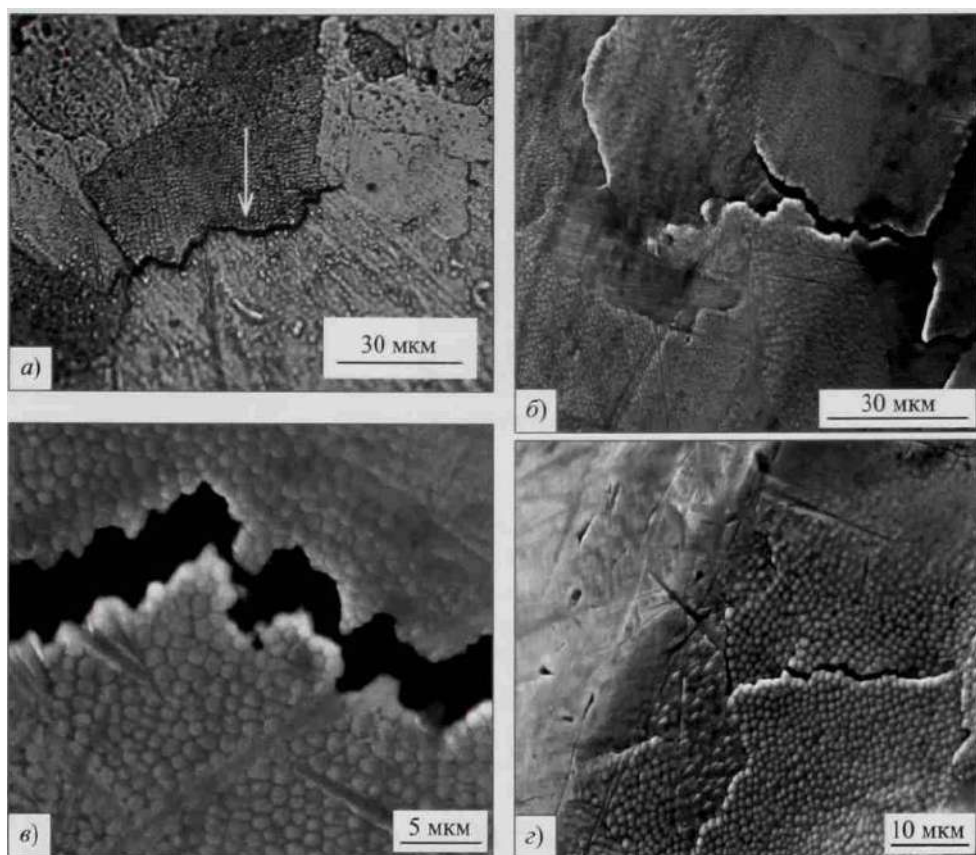


Рисунок 1.1 – Структура зварного з'єднання зі сплаву Ковар та корозійностійкої сталі при різному збільшенні [25]

Крім того, високі температурні градієнти також сприяють високим залишковим напруженням, які, в свою чергу, впливають на цілісність різнорідних з'єднань [25]. Тому більш надійним і технологічно простим способом є паяння. Переваги паяння як технологічного процесу і переваги паяних з'єднань обумовлені головним чином можливістю формування паяного



шва нижче температури автономного плавлення матеріалів, що з'єднуються. Технологічні процеси паяння дозволяють з'єднувати при необхідності деталі не по контуру, а одночасно по всій поверхні, забезпечуючи високу продуктивності процесу і міцність з'єднань. Також застосування паяння замість зварювання плавленням сприяє зниженню металоємності виробів.

### *Паяння високотемпературними припоями*

Ковар як і інші слави з'єднують за допомогою паяння. Паяння (лютування) - процес формування з'єднання з міжатомними зв'язками шляхом нагрівання матеріалів, що паяються, при температурі, що нижча за температуру їх плавлення. Відбувається змочування розплавленим припоєм основного матеріалу, затікання припою в зазор між деталями і наступна його кристалізація [30-34].

Ковар - сплав, що має температуру плавлення 1450°C тому його можна паяти тугоплавкими припоями. Щоб забезпечити надійну міцність та хороші експлуатаційні характеристики використовують срібні припої (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 - Срібні припої для паяння Ковару [35]

<b>Марка припою</b>	<b>Застосування</b>
<b>ПСр10</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз
<b>ПСр15</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння і лудіння ювелірних виробів; самофлюсуючі припої для паяння міді з бронзою, міді з міддю, бронзи з бронзою
<b>ПСр2</b>	Паяння міді і нікелю з склом (емаллю) і керамікою; Паяння і лудіння ювелірних виробів
<b>ПСр2.5</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуні і бронзи; паяння і лудіння кольорових металів і сталей

<b>ПСр2.5С</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння і лудіння кольорових металів і сталей
<b>ПСр25</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння сталі з міддю, нікелем, мідними і мідно-нікелевими сплавами; паяння і лудіння ювелірних виробів
<b>ПСр37.5</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння міді та мідних сплавів з жароміцними сплавами і нержавіючими сталями
<b>ПСр40</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння сталі з міддю, нікелем, мідними і мідно-нікелевими сплавами; паяння міді та латуні з Коваром, нікелем, з нержавіючими сталями і жароміцними сплавами, паяння свинцево-олов'яних бронз.
<b>ПСр45</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння і лудіння ювелірних виробів.
<b>ПСр50</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння титану і титанових сплавів з корозійностійкою сталлю.
<b>ПСр50Кд</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз
<b>ПСр62</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння сталі з міддю, нікелем, мідними і мідно-нікелевими сплавами; паяння міді з нікельованим вольфрамом
<b>ПСр71</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; самофлюсуючий припій для паяння міді з бронзою, міді з міддю, бронзи з бронзою
<b>ПСр72</b>	Лудіння та паяння міді, мідних і мідно-нікелевих сплавів, нікелю, Ковару, нейзильберу, латуней та бронз; паяння сталі з міддю, нікелем, мідними і мідно-нікелевими сплавами; паяння міді з нікельованим вольфрамом; паяння і лудіння ювелірних виробів

Паяння деталей з Ковару срібними припоями має свої особливості, так як із зростанням температури паяння дифузія атомів припою по межах зерен Ковару збільшується. Тому перегрів припою при паянні супроводжується інтенсивною дифузією його по границі зерен та погіршенням властивостей

паяних з'єднань. Проникнення припою по межах зерен призводить до появи мікротріщин у місці спаю та втрати герметичності виробів. Руйнування починається в точці максимальної концентрації напружень, що розтягують, і є поступовим (прогресуючим) [36, 37].

## 1.2 Паяння Ковару в різнорідному сполученні

Область застосування конструкцій виготовлених з титану та його сплавів постійно розширюється по мірі збільшення обсягу його виготовлення і зниження вартості. Цьому сприяє, звичайно ж, вигідне поєднання механічних і спеціальних властивостей титану, до яких, в першу чергу, відносяться його мала питома вага і висока корозійна стійкість.

Більшість методів з'єднання титану, включаючи зварювання, паяння, дифузійне зварювання, активно розвивалися в останні чотири десятиліття, що дало можливість створення нових вузлів та конструкцій.

Технологія паяння і припої повинні забезпечувати паяним швам властивості, близькі до властивостей основного матеріалу. Цим встановлюються важливі температурно-часові межі циклів паяння, які визначаються природою титанових сплавів. Дані межі обмежують можливість появи небажаних змін в структурі і властивостях сплавів, які обумовлені поліморфними перетвореннями в титані. При температурі нижче 882 °C титан знаходиться в  $\alpha$ -стані (гексагональна ґратка), а вище - в  $\beta$ -стані [38].

Ця обставина істотно впливає на паяємість титану і дифузю депресантів в метал, що паяється. Залежно від легування існують три типи титанових сплавів відповідно до їх домінуючого фазового складу при кімнатній температурі:  $\alpha$  і псевдо- $\alpha$ ;  $\alpha + \beta$ ;  $\beta$ -сплави [39]. В даній роботі титановий сплав марки ВТ1-0 відноситься до  $\alpha$ -сплавів, що деформуються.

Для паяння титану і його сплавів застосовують срібні припої як загального призначення - чисте срібло, ПСр72 і інші, так і спеціальні - 82Ag-9Pd- Ga; 95Ag- 5Pd, Ag-Cu2- Al7, Ag54-Cu39-Al7 та ін. [40-46].

Титанові з'єднання, що паяні при температурі 1100°C чистим сріблом, показали міцність (близько 150 МПа) і хорошу пластичність завдяки відносно пластичній природі інтерметаліду AgTi [42, 47-51]. Але існують і інші дослідження які показують що інтерметаліди AgTi крихкі і мають велику твердість [52].

*Паяння різнорідних з'єднань Ковар + титановий сплав.*

Отримання різнорідних з'єднань Ковару з титановими сплавами в літературі освітлені вкрай слабо. Головним завданням з'єднань такого типу є забезпечення зниження ваги готової конструкції при збереженні особливих властивостей її окремих елементів [53-57].

При виборі припоїв, способів нагріву, типів з'єднання при паянні різнорідних з'єднань Ковар + титановий сплав необхідно враховувати [36]:

- 1) ступінь відмінності фізичних властивостей матеріалів і коефіцієнтів теплового розширення, теплопровідності і температури плавлення;
- 2) особливості хімічних властивостей - наявність оксидів, їх хімічну стійкість, окислюваність і активність по відношенню до таких газів, як азот, водень;
- 3) змочування різними припоями;
- 4) можливість і умови утворення інтерметалідних прошарків.

Різниця фізичних властивостей, таких як коефіцієнт теплового розширення, густини і теплопровідності, може призвести до великих залишкових напружень та мікроструктурної неоднорідності в міжфазній області [58-60]. При паянні конструкцій з різнорідних металів неминуче відбувається зміна паяльного зазору через різницю коефіцієнтів термічного розширення. При більшому коефіцієнті теплового розширення з'єднувальний зазор, що охоплює деталі, при нагріванні може збільшитися настільки, що припій витече або не піднімається по капіляру. Якщо ж деталь з великим коефіцієнтом термічного розширення розташовується всередині, то зазор при температурі паяння може зменшитися і шар припою виявиться тонким, що призведе до руйнування при охолодженні або виникнення внутрішніх

напружень. Для запобігання руйнуванню паяних з'єднань з матеріалів з різними коефіцієнтами лінійного розширення слід застосовувати припій, що володіє підвищеною пластичністю і компенсує різницю в зазначених властивостях, наприклад припої на основі індію або чистий індій [36]. Але застосування даного елемента є економічно недоцільним.

Відомо, що при безпосередньому контакті з титаном в умовах рідкофазної взаємодії компоненти сплаву 29НК утворюють з титаном інтерметалідні сполуки (рис. 1.2 а, б, в), що знижують експлуатаційні властивості комбінованих з'єднань титану, а часом роблять їх нероботоздатними [40-41, 61].

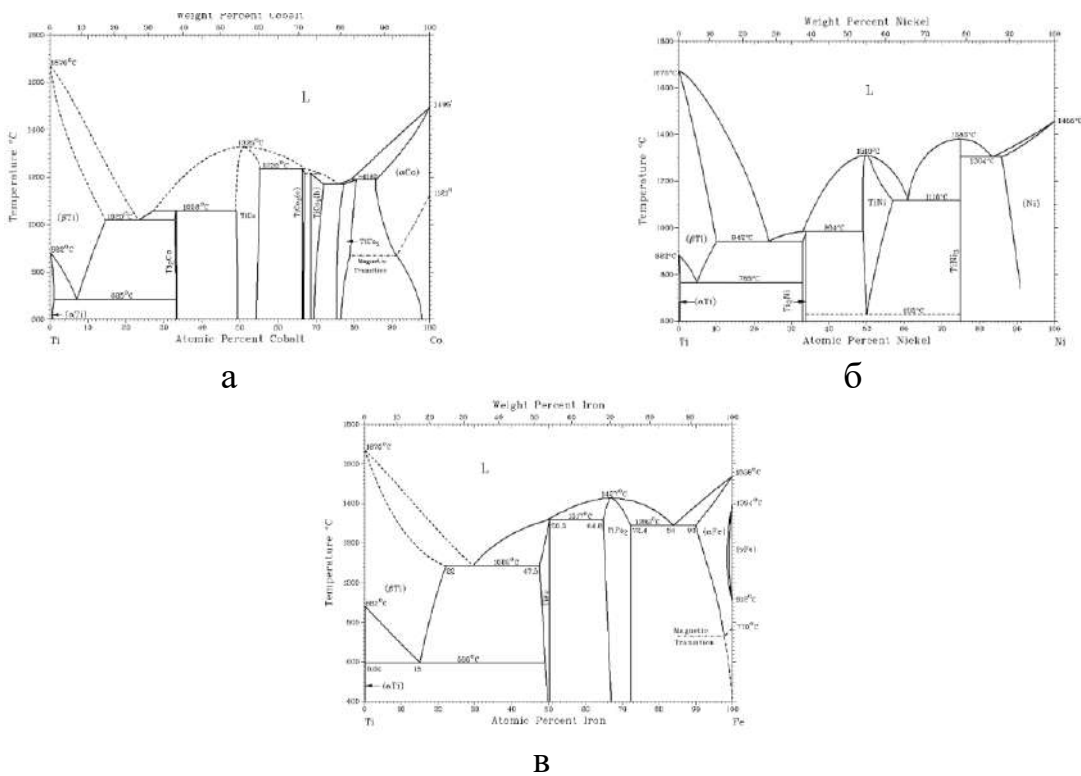


Рисунок 1.2 - Діаграми стану титан-кобальт (а), титан-нікель (б) та титан-залізо (в) [38]

З метою підвищення якості та надійності комбінованих з'єднань титану необхідно розробити і застосувати різні прийоми, які спрямовані на вдосконалення паяльних матеріалів, конструктивного виконання з'єднань,

технологічних підходів і оптимізації параметрів фізичних і термохімічних процесів, що обумовлюють утворення якісних з'єднань.

### *Паяння з'єднань Ковар – молібден.*

Молібден є важливим конструкційним матеріалом електровакуумної, ракетної, авіаційної техніки, ядерної енергетики [62]. Вдале поєднання комплексу цінних фізико механічних і корозійних властивостей робить цей метал одним з основних конструкційних матеріалів нової техніки.

Основне утруднення при паянні молібдену виникає через велику спорідненість його з киснем, а також схильність до зростання зерна при високих температурах. Температура рекристалізації молібдену (850-1220°C) залежить від багатьох чинників і в першу чергу від ступеня деформації і чистоти. При переході через поріг рекристалізації молібден стає крихким, що необхідно враховувати при виборі припою для його паяння. Крім того, молібден має невеликий температурний коефіцієнт лінійного розширення ( $\alpha = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), що відрізняє його від металів і сплавів, з якими він зазвичай з'єднується при паянні (мідь, нікель, залізо) [33].

Істотні проблеми виникають при паянні різнорідних матеріалів [63]. Припій при температурі паяння повинен однаково добре змочувати обидва матеріали, інакше він замість заповнення паяльних зазорів буде розтікатися по поверхні краще змочуваного матеріалу.

З'єднувати молібден та Ковар доволі складно через різницю в їх фізико-механічних властивостях. Як відомо молібден є вогнетривким матеріалом, і його сполучення із 29НК використовується в деталях які експлуатуються при високих температурах.

Вакуумне паяння є ефективною методикою для з'єднання різнорідних металів, які мають значну різницю у їх фізико-механічних властивостях. Паянню молібдену з Коваром присвячено значно менше робіт, в порівнянні з паянням корозійностійкої сталі з молібденом. Все ж протягом багатьох років

такі роботи проводяться, і вони стали особливо актуальними у зв'язку зі створенням нових установок та конструкційних елементів.

Ковар - сплав на основі Fe легований Ni та Co. Молібден і залізо мають значні області розчинності при високих температурах, але при зниженні температури ці області швидко зменшуються і при кімнатній температурі взаємна розчинність практично відсутня (рис. 1.3).

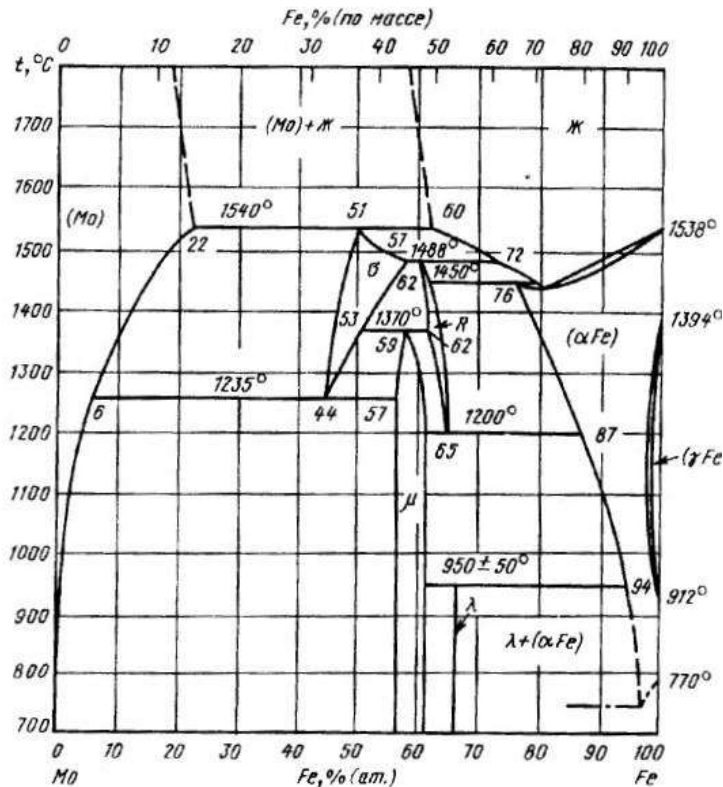


Рисунок 1.3 - Діаграма стану залізо молібден [64]

Між розглянутими елементами є ряд інтерметалідних фаз, які відіграють негативну роль, приводячи до крихкості паяного з'єднання.

Автори роботи [65] проводили вакуумне паяння зразків молібден - Ковар в вакуумній печі з використанням міді в якості припою. Вакуум гарячої зони печі підтримували на рівні не менше, ніж  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Міцність паяних з'єднань оцінювали на універсальній випробувальній машині за допомогою пристосувань відповідно до стандарту AWS C 3.2. Міцність паяного з'єднання залежить від ряду факторів [66, 67]. На жаль при паянні з'єднань Ковар-молібден автори [65] отримали низьку міцність ( $\sigma_b = 72-75$  МПа). Тому на

сьогоднішній день необхідно провести дослідження процесу отримання нероз'ємних з'єднань Ковар-молібден з метою оптимізації параметрів термічного циклу паяння та з урахуванням хімічного складу припою.

Авторами патенту [68] запропонований спосіб паяння тугоплавких металів з корозійно-стійкими, жаростійкими сталями або нікелевими сплавами, що включає розміщення припою на основі міді між паяними деталями, нагрівання до розплавлення припою та охолодження. Нагрівання здійснюють до температури 1200°C зі швидкістю нагрівання 200°C/с та витримкою при цій температурі 1,5 с, при цьому пайку здійснюють у вакуумі не нижче  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт.ст. Даний спосіб має багато недоліків серед яких:

1. Неможливість застосування даного циклу нагріву (швидкість 200°C/с) для паяння габаритних виробів, а також виробів зі складною геометрією.
2. Зниження міцності з'єднань за наявності мікротріщин по межах зерен. Зазначене явище пояснюється дією рідкої міді, проникаючої по границях зерен при одночасній дії термічних напружень, викликаних різницею коефіцієнтів термічних напружень металів, що сполучаються.

Відомо застосування в якості припою сплаву на основі золота: 82 % золота -18 % нікелю [69]. Даний припій відноситься до високоміцних сплавів, що має відмінну корозійну стійкість. Завдяки своїй низькій температурі плавлення ( 950°C) і винятковим характеристикам змочування та розтікання по вольфраму, молібдену та корозійностійкій сталі він широко застосовується для паяння таких металів: міді, нікелю та Ковару. Недоліком цього припою є його ціна.

Існує цілий ряд припоїв (табл. 1.2), які можна використовувати для паяння Ковару однорідному і різнорідному сполученні. На жаль в літературі немає інформації про механічні та інші випробування паяних з'єднань вище наведених матеріалів.



Таблиця 1.2 - Золоті та паладієві припої [70]

Назва припою	Галузева специфікація	Номінальний склад %						T <sub>сольвдус</sub>	T <sub>ліквідус</sub>	Застосування
		Au	Pd	Ag	Ni	Cu	Ін.	°C	°C	
G375	AWS A5.8 BAu-1	37.5				62.5		991	1016	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G80	AWS A5.8 BAu-2, BVAu-2	80				20		891	891	Застосування при низьких температурах
G35N	AWS A5.8 BAu-3, BVAu-3 RBO170-065	35			3	62		974	1029	Корозійностійка сталь, Ковар, молібден, марганець, нікель
G82	AWS A5.8 BAu-4, BVAu-4 AMS4787, PWA698 B20L1A, B20L1C MSRR9500/118 RBO170-064 GPS2451-1 Type II	82			18			950	950	Корозійностійка сталь, нікель, Ковар, інконелі; Туби, колектори, насадки, ланцюгові кільця
P685	AWS A5.8 BVAg-30		5	68		27		807	810	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
P5810	AWS A5.8 BVAg-31		10	58		32		824	852	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
P5425	AWS A5.8 BVAg-32 PWA706		25	54		21		899	949	Корозійностійка сталь, нікель, Ковар, інконелі; Туби, колектори, насадки, ланцюгові кільця
P6515			15	65		20		850	900	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
P30	B50TF198 M385, Alloy 30		30.5		56.6		10.5 Cr, 2.45 B	941	977	Корозійностійка сталь, нікель, Ковар, інконелі; Трубки, колектори, статори, ланцюгові кільця
P36	PWA36099, CPW475		36		50		10.5 Cr, 2.85 B, 0.65 Si	821	960	Корозійностійка сталь, нікель, Ковар, інконелі; Трубки, колектори, статори,

										ланцюгові кільця
G35	AWS A5.8 BVAu-9	35				65		990	1010	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G20I		2			78		2 In	975	1025	Корозійностійка сталь, Ковар, молібден, марганець, нікель
G50	AWS A5.8 BVAu-10	50				50		955	970	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G40		40				60		980	1000	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G81N		81.5			2	16.5		910	925	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G60I		60				37	3 In	860	900	Корозійностійка сталь, Ковар, молібден, марганець, нікель
P829			9	82			9 Ga	845	880	З'єднання титан корозійностійка сталь
P4822			22.5	48.5	10	19		910	1179	Для широких зазорів з нержавіючих сталей
P9010			10	90				1025	1070	Титан, нержавіючі сталі
G30	MSRR9500/710	30				70		929	954	Мідь, Нікель, Ковар, Металізована кераміка
G205	B50TF145	20.5			66.4		2.2 Fe, 3.3 Si, 2.1 B	941	971	Корозійностійка сталь, Ковар, молібден, марганець, нікель

*Паяння з'єднань Ковар - корозійностійка сталь.*

Паяння цієї пари сплавів ускладнюється, тим що вони мають різні коефіцієнти лінійного розширення (табл. 1.3, 1.4) [71,72] та різний хімічний склад.

Таблиця 1.3 - Фізичні властивості 12X18H10T [73]

Температура, °С	Коефіцієнти температурного (лінійного) розширення), 10(-6)/°С
20	-
100	16.6
200	17
300	17.2
400	17.5
500	17.9
600	18.2
700	18.6
800	18.9
900	19.3

Таблиця 1.4 - Коефіцієнти температурного (лінійного) розширення 29НК [74]

Температура		Коефіцієнти температурного (лінійного) розширення	
77°F	25°C	10(-6)/°F	10(-6)/°С
212	100	3.25	5.86
392	200	2.89	5.20
572	300	2.85	5.13
662	350	2.72	4.89
752	400	2.81	5.06
842	450	2.92	5.25
932	500	3.41	6.15
1112	600	4.34	7.80
1292	700	5.06	9.12
1472	800	5.73	10.31
1652	900	6.25	11.26

Корозійностійка сталь та Ковар з'єднуються між собою за допомогою високотемпературного вакуумного паяння. В роботі [75] для впаювання балансувального елемента з Ковару у сталевий корпус автори статті використовують аморфний нікелевий припій MBF20 (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 - Склад і температура припою MBF20 [76]

Склад, (масові %)						Температура, °С		
Cr	Fe	Si	C	B	Ni	Солідус	Ліквідус	Паяння
7.0	3.0	4.5	0.06	3.2	Bal	969	1024	1055

В роботі [75] зазначається, що процес паяння відбувається в вакуумній камері при температурі від 1040°C до 1060°C . При дослідженні мікрошліфів було виявлено формування боридів хрому (темних), які є крихкими інтерметалевими фазами. Утворення крихких боридних фаз в паяному шві погіршує його механічні властивості (рис. 1.4).

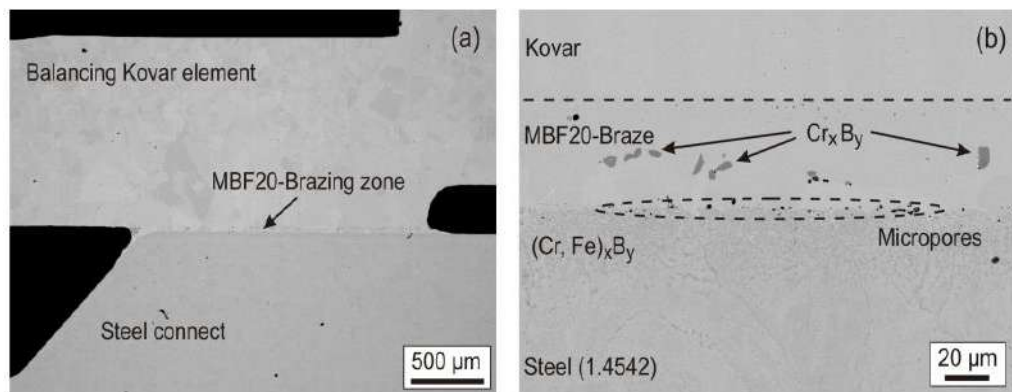


Рисунок 1.4 - Електронні мікрофотографії з'єднання Ковар - сталь, паяні припоєм MBF-20, загальний вигляд (a) мікроструктура в (b) [75]

Відомо [77], що коли використовують срібномісткий припій для паяння елементів Ковару з корозійностійкою сталлю, то існує ризик розтріскування матеріалу через міжкристалічну корозію. Іноді ці тріщини можуть з'являтися не задовго після операції паяння. Подальший нагрів паяного з'єднання також може спричинити такі тріщини. Це явище називається корозійним розтріскуванням і вимагає застосування для паяння золотовмісних сплавів або міді без кисню. Для уникнення корозійного розтріскування при використанні срібних припоїв застосовують запобіжні заходи [78,79]:

- відпал 29НК перед паянням,
- зменшення часу паяння до мінімуму,
- покриття поверхні 29НК нікелем або міддю.

В зв'язку з цим при паянні різнорідних з'єднань часто використовують бар'єрні покриття.

### 1.3 Способи нанесення покриттів

Головним напрямком, який пропонується в літературі для отримання якісних різнорідних паяних з'єднань - це застосування захисних (бар'єрних) покриттів [80-95]. Однією з найголовніших характеристик покриття будь-якого призначення є адгезія, тобто міцність зчеплення покриття з основою. Сучасні методи дозволяють одержувати покриття з високими характеристиками (жароміцні, зносостійкі, корозійностійкі і т.д.), але якщо не забезпечується необхідний рівень зчеплення покриття з поверхнею деталі тобто адгезія, що відповідає умовам експлуатації даної деталі, то таке покриття не знайде практичного застосування. В основі взаємодії покриття з підкладкою лежать два фактори, які визначають механізм утворення міцного зв'язку: механічна взаємодія і молекулярне взаємодія [96].

Механічна адгезія визначається шорсткістю, зачепленням нерівностей контактуючих поверхонь. У ряді випадків необхідна ступінь шорсткості задається спеціальною обробкою перед нанесенням покриття.

Молекулярна адгезія визначається характером і величиною міжмолекулярної (міжатомної) взаємодії контактуючих на границі розділу покриття-основа матеріалів: метал - метал, метал - оксид, метал - кераміка, та ін. У всіх випадках безпосередньо на межі поділу фаз покриття-основа на механічну адгезію накладається молекулярна адгезія [97].

Величина адгезії, а значить і роботоздатність деталей з покриттями, в значній мірі залежить від стану їх поверхневого шару перед нанесенням покриття, тому слід враховувати вплив основних параметрів поверхневого шару деталей на якість нанесених покриттів і технологію підготовки поверхні під покриття. [97]

Залежно від вимог, що пред'являються до експлуатаційних характеристик деталей, розрізняють три види покриттів:

- спеціальні покриття, що застосовуються з метою надання поверхні спеціальних властивостей (зносостійкості, твердості, електроізоляційних,

магнітних властивостей та ін.) та покриття які використовуються при паянні (бар'єрні, технологічні);

- захисні покриття, призначені для захисту від корозії деталей в різних агресивних середовищах, в тому числі при високих температурах;
- захисно-декоративні покриття для декоративного оздоблення деталей з одночасним захистом їх від корозії;

При виборі покриття враховують призначення і матеріали котрими буде покриватися деталь, умови її експлуатації, властивості покриття і способи нанесення, а також економічну доцільність його застосування. Під час вибору виду покриття необхідно враховувати умови роботи виробу і окремих його деталей. Для створення оптимальних умов взаємодії матеріалу покриття з матеріалом підкладки та отримання високої адгезії використовуються різні методи попередньої обробки поверхні [98]. Ці методи можна умовно розділити на окремі групи, які представлені в (табл. 1.6)

Таблиця 1.6 - Методи попередньої обробки поверхні перед нанесенням покриттів [98]

Метод	Спосіб	Мета
Механічний метод	Шліфування, галтовка, полірування, струменево - абразивна обробка	Очищення від грубих забруднень, оксидних плівок, активація поверхні, зміна шорсткості
Хімічні методи	Обезжирення, травлення, полірування, ультразвукове очищення	Видалення жирів, зменшення шорсткості
Фізичні методи	Іонна, електронна бомбардування, вакуумний відпал	Видалення забруднень за рахунок розпилення їх з поверхні, активація поверхні
Нанесення проміжних покриттів	Обезжирення, травлення, полірування, ультразвукове очищення, шліфування, полірування, струменево - абразивна обробка	Підвищення адгезії перед нанесенням основного покриття.

Покриття можна класифікувати за рядом ознак: за товщиною, за міцністю зв'язку покриття з основою, за хімічним складом, за функціональними ознаками, за методами нанесення (рис. 1.5).

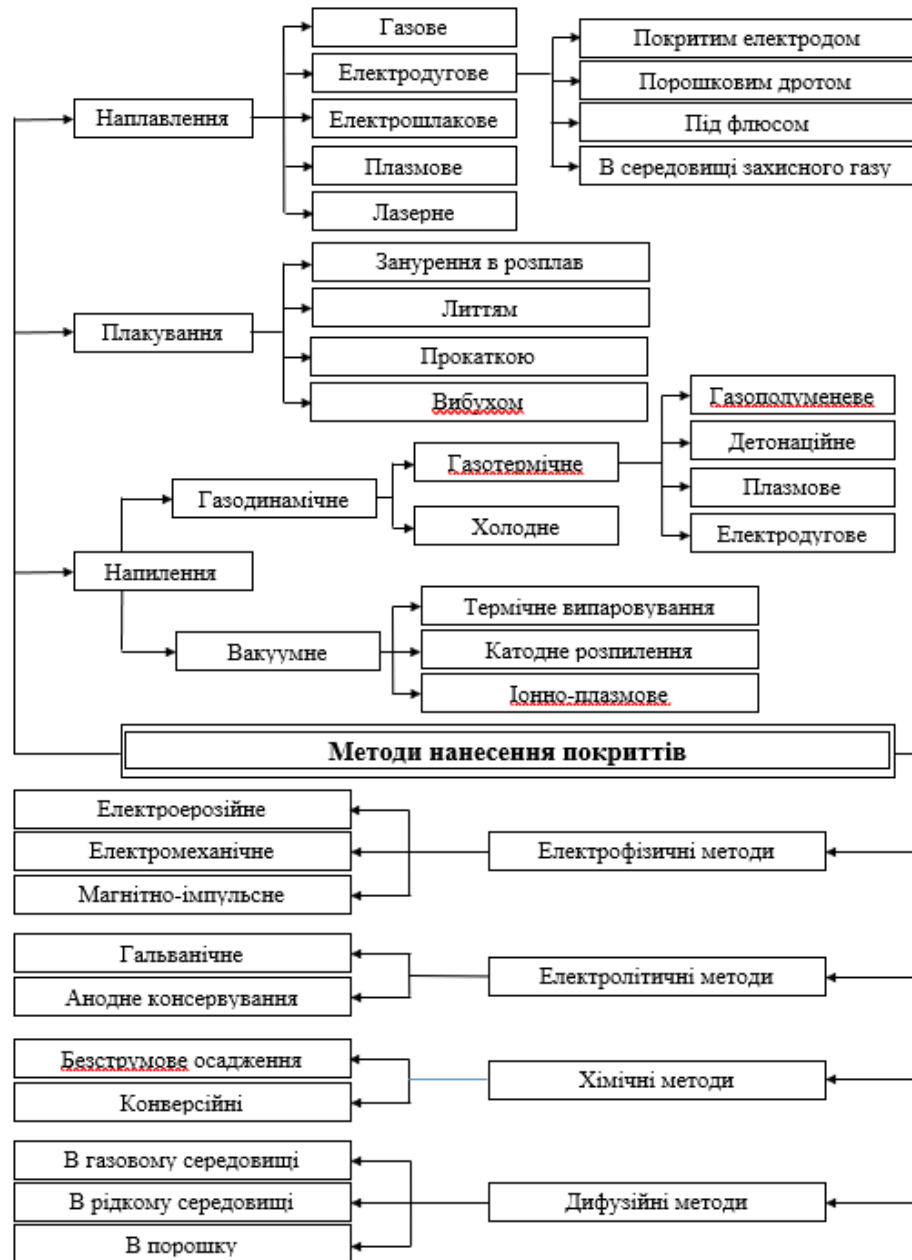


Рисунок 1.5 - Класифікація процесів нанесення покриттів [99]

Основні вимоги, що висуваються до металічного покриття, такі: забезпечення міцного зчеплення з основним металом; дрібнокристалічної структури, мінімальної пористості; рівномірної товщини, що забезпечує найкращі механічні властивості.

За характером розташування на поверхні виробів розрізняють дифузійні і нашаровані покриття. Дифузійні покриття проникають в матеріал виробу, майже не змінюючи його розмірів. Глибина дифузійного шару зазвичай не перевищує 0,2 мм, але доходить іноді до 2-3 мм. Нашаровані покриття закріплюються на поверхні у вигляді шарів різної товщини від десятих мікрметра до 10 мм і більше. Дифузійні покриття утворюються при тривалому контакті парів металів і неметалів або їх летючих з'єднань і активних газових середовищ, а також розплавів, паст і твердих порошків з нагрітою поверхнею матеріалів, здатних активно поглинати ті чи інші контактуючі речовини. За відсутності таких умов виходять нашаровані покриття, а при проміжних обставинах - дифузійно-нашаровані покриття. Класифікація методів отримання дифузійних і нашарованих покриттів заснована на відмінностях агрегатного та фізичного стану речовини [100].

Основними методами нанесення покриттів на титан являються: вакуумне напилення; електролітичне та хімічне осадження. Вакуумне конденсаційне напилення (PVD метод) (рис. 1.6) - отримання покриття з парогазової фази з використанням контрольованих процесів випаровування, синтезу, конденсації і сорбції речовини покриття у вигляді окремих атомів і молекул в вакуумі.

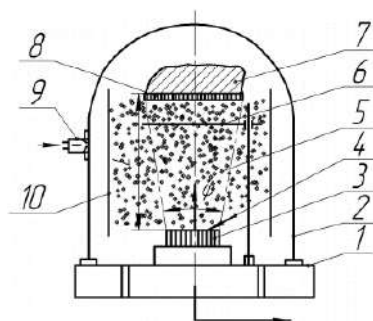


Рисунок 1.6 - Узагальнена схема процесу вакуумного конденсаційного напилювання покриттів: 1- базова плита; 2-камера; 3-матеріал, що розпилюється; 4-підведення енергії для розпилення матеріалу; 5-потік розпилюваних частинок; 6-заслінка; 7-напилюваний виріб; 8-покриття; 9-наповнювач робочого газу; 10-екран [101]



Відомо, що покриття при вакуумному конденсаційному напилюванні формуються з потоку частинок, що знаходяться в атомарному, молекулярному або іонізованому стані. Потік частинок отримують розпиленням матеріалу за допомогою впливу на нього різними енергетичними джерелами. Розрізняють розпилення матеріалу, який наносять, методом термічного випаровування, вибухового випаровування, іонним розпиленням твердого матеріалу. Процес вакуумного конденсаційного напилювання проводять у жорстких герметичних камерах при тиску  $7 \cdot 10^{-5}$  Па. Завдяки цьому забезпечується необхідна довжина вільного пробігу частинок і захист процесу від взаємодії з атмосферними газами.

Можливості методів вакуумного осадження дозволяють отримувати покриття товщиною від десятків нанометрів до сотень мікрометрів з різних матеріалів [101]. Міцність на зріз дифузійно-паяних (через нікелеве покриття) зразків нанесених таким методом становить лише 80-90 МПа [102].

**Гальванічний (електролітичний)** спосіб покриття є найбільш поширеним. Він полягає в осадженні металів при електролізі водних розчинів відповідних солей. Покриття наносять в гальванічних ваннах, в котрі деталі поміщають на спеціальних підвісках, а дрібні деталі - в сітчасті кошики. Деталь що покривається служить катодом, а метал покриття - анодом. Структура покриттів і рівномірність відкладення металу залежать від умов електролізу (складу, температури і чистоти електроліту, щільності струму і ін.). Позитивний вплив на структуру покриття надає застосування струму змінної полярності. Осадження металу виходять більш дрібнозернистими і щільними, ніж при постійному струмі.

Головними перевагами електролітичного нанесення нікелю є простота процесу, його відносна дешевизна та можливість нанесення по всій поверхні виробу, а також стабільність та контрольованість процесу.

Нікелеві покриття застосовують в різних галузях промисловості як в якості підшару, так і самостійно для захисно-декоративних і спеціальних цілей. Вони характеризуються твердістю  $> 150$  кгс/мм<sup>2</sup>, значною корозійною

стійкістю і хорошою відбивною здатністю (58-62%), коефіцієнтом електроопору  $8,3 \cdot 10^{-2}$  Ом/м. Нікелеві покриття наносять на мідь, залізо і їх сплави, а також на титан, вольфрам та інші метали. На сталеві деталі наносять підшар міді. Покриття нікелем можуть бути блискучими, чорними і зносостійкими. Крім нікелевих широко застосовують покриття такими сплавами, як Ni-Co, Ni-Zn, Ni-Cu, Ni-Ru, Ni-Fe та ін. [103].

Гальванічний спосіб дає можливість отримувати покриття високої якості і певної товщини. До числа недоліків відносяться пористість і неможливість отримання рівномірного осаду на всіх ділянках поверхні деталі складної форми.

Отримання гальванічних покриттів на титані та його сплавах пов'язане з цілою низкою труднощів. Головна з них - низька міцність зчеплення гальванопокриття з титаном.

Тому для нанесення покриття на титан необхідне застосування спеціальної підготовки поверхні з метою створення проміжного підшару, необхідного для запобігання контакту поверхні титану від окислення в процесі нанесення покриття [104-109].

Проміжний підшар може бути сформований за рахунок утворення:

- фторидної плівки;
- гідридної плівки;
- плівки контактено-осажденного металу.

При нанесенні фторидної і гідридної плівок, водень, який виділяється в атомарному стані, дифундує в титанову основу, насичуючи її аж до утворення гідридів титану (так звана гідридна обробка).

Активне травлення з наводненням має місце і при обробці в кислих розчинах, що містять іони нікелю.

Наводнення поверхні підкладки різко знижує механічні властивості титанових виробів, створює ризик часткового відшарування покриттів (особливо при нагріванні) і зменшує міцність зчеплення.

Для покращення зчеплення даних захисних шарів необхідне формування підшару контактено-осажденного металу [86, 87, 110-115].

Товщина нікелевих покриттів може бути 0,5... 300 мкм і вибирається залежно від умов експлуатації покриттів (ГОСТ 9.303-84). Для нікелювання використовують електроліти, в яких нікель перебуває в основному у вигляді двовалентних катіонів  $Ni^{2+}$ . Залежно від того, яку сіль нікелю використовують, електроліти при нікелюванні поділяють на три основні групи: сульфатні, сульфаматні та фторборатні. Крім солей нікелю до складу електролітів нікелювання вводять різні органічні та неорганічні добавки, які сприяють підвищенню електропровідності розчинів та розчинності анодів, запобігають утворенню шламу, дозволяють одержувати блискучі осади з вирівнюванням поверхні основного металу, збільшують твердість, зменшують пористість та усувають процес утворення пітингу в покриттях. [110]

Виходячи з цього можна зробити висновок, що отримання гальванічних покриттів на титані та його сплавах пов'язане з цілим рядом труднощів. Головна з них - низька міцність зчеплення з титаном, яка обумовлена методами підготовки поверхні титану перед нанесенням покриттів. Однак до цього часу немає єдиної думки про вибір способу підготовки поверхні титану при нанесенні гальванопокриття.

## **Висновки до 1 розділу**

1. Аналіз літературних даних по з'єднанню Ковару в однорідному та різнорідному сполученні (молібден, титан, корозійностійка сталь) різними способами дозволив зробити висновок, що основні проблеми, викликані відмінностями фізико-механічних властивостей, зокрема температурних коефіцієнтів лінійного розширення, хімічним складом матеріалів, що поєднуються. Такі відмінності призводять до появи інтерметалідних фаз на міжфазних ділянках та суттєвих внутрішніх напружень, які погіршують механічні властивості, та, з рештою, можуть викликати руйнування виробу. З метою підвищення якості та надійності різнорідних з'єднань Ковар – титан,

молібден необхідно розробити і застосувати прийоми, спрямовані на вдосконалення паяльних матеріалів, технологічних підходів і оптимізації температурно-часових параметрів, що обумовлюють утворення герметичних з'єднань.

2. Головним напрямком, який пропонується в літературі для отримання якісних різнорідних паяних з'єднань Ковару з титаном - це застосування захисних (бар'єрних) покриттів. Таким чином, метою даної роботи є дослідження та розробка технологічного процесу вакуумного високотемпературного паяння Ковару в однорідному і різнорідному сполученні з титаном, молібденом і корозійностійкою сталлю, які забезпечують необхідну герметичність та роботоздатність паяним з'єднанням. Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

- дослідити фізико-металургійні процеси при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання, визначити площі розтікання та контактні кути змочування;

- визначити необхідність застосування та розробити технологію отримання бар'єрного покриття на титановому сплаві, що забезпечує його цілісність в процесі нагріву під час паяння;

- визначити вплив температурно-часових та геометричних параметрів, попередньої підготовки основного металу на структуру і механічні властивості паяних з'єднань;

- дослідити експлуатаційні властивості паяних різнорідних і однорідних з'єднань методами руйнівного та неруйнівного контролю, розробити технологічний процес паяння різнорідних і однорідних матеріалів.

## РОЗДІЛ 2

## МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

## 2.1 Основні матеріали для проведення експериментів

Основним об'єктом дослідження в даній роботі використовувався прецизійний сплав 29НК з заданими температурним коефіцієнтом лінійного розширення (ГОСТ 10994-74). Також використовували титанові сплави ВТ1-0, ВТ5 (ГОСТ 19807-91), корозійностійку сталь марки 12Х18Н10Т (ГОСТ 5582-75) зарубіжний аналог AISI 321 і молібден марки МЧ (ГОСТ 25442-82). Склад і властивості використаних матеріалів наведені в (табл. 2.1-2.7).

Таблиця 2.1 - Хімічний склад в % матеріалу 29НК (ГОСТ 10994-74)

Fe	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Co	Ti	Al	Cu
51.1 4 - 4.5	до 0.03	0.3	0.4	28.5 - 29.5	до 0.015	до 0.01 5	0.1	17 - 18	0.1	0.2	0.2

Таблиця 2.2 - Механічні властивості при T=20°C матеріалу 29НК (ГОСТ 14080-78)

Сортамент	Розмір, мм	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_5$ , %
Стрічка	2	490-610	23

Коефіцієнти лінійного розширення 29НК та сталі 12Х18Н10Т наведені в першому розділі (табл. 1.6, 1.7) даної роботи.

Таблиця 2.3 - Марка та хімічний склад (%) титанових сплавів

Марка	Ti	Si	Fe	O	H	N	C
ВТ1-0	Осн.	0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07
ВТ5	Осн.	0,12	0,30	0,20	0,0015	0,05	0,10

Таблиця 2.4 - Механічні властивості листів із титанових сплавів

Марки титанових сплавів	Стан зразків при випробуванні	Товщина листів, мм	Межа міцності, $\sigma_b$ , МПа	Відносне видовження, $\delta$ , % не менше
BT1-0	Відпалені	0,3–10,5	375	25 (25–20)
BT-5	Відпалені	1,2-1,8	735	12

Корозійностійка сталь та молібден використовували в даній роботі в вигляді листів, характеристики та хімічний склад яких зазначені в (табл. 2.5-2.8).

Таблиця 2.5 - Хімічний склад в % матеріалу 12X18H10T (ГОСТ 5 632 – 72)

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	-
до 0.12	до 0.8	до 2	9 - 11	до 0.02	до 0.035	17 - 19	до 0.3	решта Fe

Таблиця 2.6 - Механічні властивості при T=20°C матеріалу 12X18H10T (ГОСТ 5582-75)

Сортамент	Розмір, мм	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\delta_5$ , %	Термообр.
Лист тонкий	2	530	205	40	Закалювання 1050-1080°C

Для виготовлення паяних різнорідних з'єднань використовували Ковар-молібден використовували молібден марки МЧ (табл. 2.7)

Таблиця 2.7 - Хімічний склад в % молібдену марки МЧ

Fe	C	Si	Ni	Al	Ca	Mg	O	Mo
до 0.01	до 0.005	до 0.01	до 0.005	до 0.004	до 0.003	до 0.002	до 0.008	решта

Таблиця 2.8 - Механічні властивості при  $T=20^{\circ}\text{C}$  молібдену марки МЧ

Сортамент	Розмір, мм	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_5$ ,%
Лист тонкий	3	не менше 686	15

Для розтікання та паяння використовували стандартні припої системи Ag-Cu, Cu-Ag-Sn, Ag-Cu-In-Ti та експериментальні припої системи Cu-Mn-Co. Для паяння пари Ковар - титановий сплав (BT1-0 та BT5) вибрали евтектичний припій ПСр72 (ГОСТ 19738-74), його перевагами є: температура плавлення що немає інтервалу і складає  $779^{\circ}\text{C}$ , що є важливим фактором при паянні матеріалів з бар'єрними покриттями. Інші пари Ковар – Ковар, Ковар – молібден, Ковар – корозійностійка сталь, з'єднували за допомогою експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co, які отримували шляхом лиття та подальшої прокатки.

Для нанесення бар'єрних покриттів електролітичним способом схема якого зображена на (рис. 2.1) використовували електроліт наступного складу г. л: нікель сірчаноокислий ( $\text{NiSO}_4$ ) -250-300; нікель хлористий ( $\text{NiCl}_2$ ) -50-60; борна кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) -25-30.

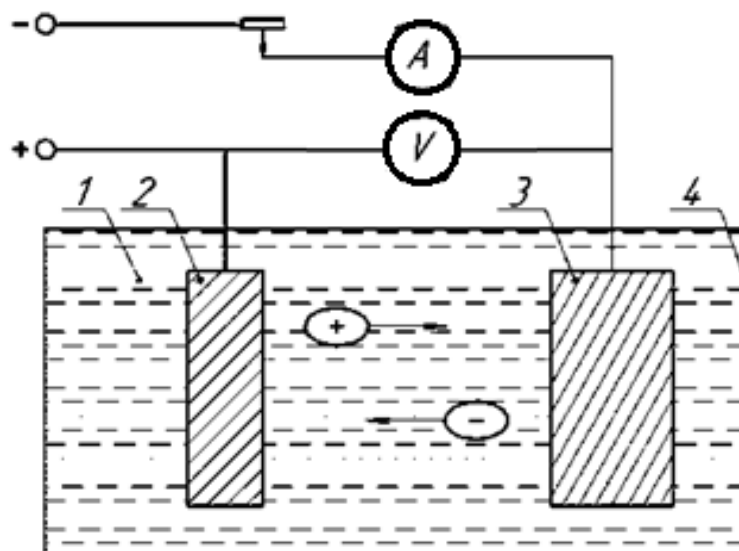


Рисунок 2.1 - Схема електролітичного нанесення бар'єрного покриття: 1- електроліт, 2 – анод, 3 – катод, 4 – ємність

Проміжний підшар наносили хімічним способом за допомогою розчину (г / л):  $\text{NiCl}_2$  200-220  $\text{HCl}$  140-150, Фтористий амоній 20-40.

В якості анода використовували пластини з нікелю марки Н-0, характеристики якого наведені в (табл. 2.9).

Таблиця 2.9 - Хімічний склад в % матеріалу Н-0

Ni	Fe	C	Si	Mn	S	P	Co	Al	Cu
99.99	0.002	0.005	0.001	0.001	0.001	0.001	0.005	0.001	0.001

## 2.2 Обладнання та методи досліджень

Вакуумне паяння зразків проводили в вакуумній печі (СГВ 2,4-2/ 15-І3) з радіаційним нагрівом (рис. 2. 2).



Рисунок 2.2 - Вакуумна піч СГВ 2,4-2/ 15-І3

Розрідження робочого простору якої складає  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст. Швидкість охолодження печі знаходиться (в діапазоні 1000-600°C): 30-40°C/с. Технічні характеристики якої наведені в (табл.2.10).



Таблиця 2.10 - Технічні характеристики СГВ 2,4-2/ 15-ІЗ

Потужність встановлення	кВт	25
Потужність (нагрівання камери)	кВт	19,5
Номинальна температура	°С	1500
Розмір робочого простору: діаметр x висота	мм	200 x 400
Габаритні розміри: висота в плані	мм мм	2260 2170 x 1715
Маса садки	кг	25 ± 0,5
Середовище в робочому просторі		Вакуум
Надмірний тиск водню	Па (кг/см <sup>2</sup> )	0,005 - 0,015 (0,05 - 0,15)
Напруга мережі живлення	В	380/220
Частота струму	Гц	50
Число фаз		3
Витрата води на охолодження	м <sup>3</sup> /ч	1,5
Маса електропечі	т	2,0
Граничне залишковий тиск в холодному стані	Па (мм рт. ст)	6,65 x 10 <sup>-5</sup> (5 - 10 <sup>-5</sup> )
Рівномірність розподілу t ° без завантаження по висоті робочого простору при управлінні нагріванням системою автоматичного регулювання	°С	±10
Стабільність підтримання номінальної t ° при управлінні нагріванням системою автоматичного регулювання	°С	± 5

Мікротвердість паяних зразків, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв, виміряли на мікротвердомірі ПМТ-3 з навантаженням 50 г.

Досліджувані сплави системи Cu-Mn-Co виплавляли в лабораторній установці неплавким вольфрамовим електродом на мідній підкладці, яка охолоджувалася водою. Захист забезпечувався обдуванням аргоном високої чистоти ТУ 6-21-12-94.

Дослідження температурних інтервалів плавлення (солідус, ліквідус) проводили на установці високотемпературного диференційного термічного аналізу ВДТА-8МЗ (рис.2.3) в середовищі високочистого гелію ГОСТ 20461-75.



Рисунок 2.3 - Установка високотемпературного диференційного термічного аналізу ВДТА-8МЗ

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) заснований на реєстрації різниці температур досліджуваної речовини і інертного зразка порівняння при їх одночасному нагріванні або охолодженні. При зміні температури в зразку можуть протікати процеси зі зміною ентальпії, як наприклад, плавлення, перебудова кристалічної структури, випаровування, реакції дегідратації, дисоціації або розкладання, окислення або відновлення. Такі перетворення супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, завдяки чому температура зразка і еталона починають різнитись. Цим методом вдається зафіксувати навіть малі зміни температури зразка, завдяки конструкції приладу, а саме тому, що термопари від зразка і еталона з'єднані назустріч одна одній. Підвищена чутливість диференційного методу дозволяє досліджувати зразки малої ваги [116-117]. Експериментальний сигнал від двох осередків (S і R, див. рис. 2.4) вимірюється одночасно.

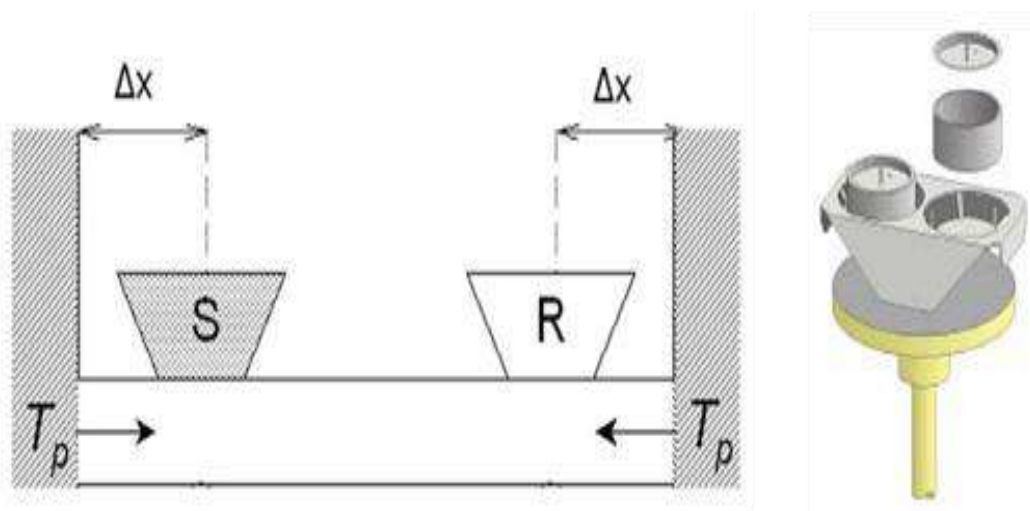


Рисунок 2.4 - Схема и рисунок вимірювальної комірки диференціального термічного аналізу:  $T_p$  – температура нагрівача; S – зразок; R- еталон та  $\Delta x$  – відстань від нагрівача [118]

Оскільки комірки сконструйовані симетрично, процеси пов'язані з перенесенням тепла, діють на них однаково.

Для проведення експериментів використовували тиглі із кераміки на основі оксиду ітрію. Точність проведення експериментів складала  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Заготовки мікрошліфів вирізали з напускних і (або) стикових паяних з'єднань на електроерозійному верстаті. Підготовка мікрошліфів здійснювалася поліруванням на верстаті "Метаполан" за стандартною методикою.

Мікроструктуру паяних з'єднань, припоїв і елементний склад окремих фаз досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа ТесканМіра 3 LMU, оснащеного енергодисперсійним спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup>, під керуванням програмного пакета INCA. Локальність вимірювань становила до 1 мкм. Розподіл елементів і зйомку мікроструктур проводили в обернено-відбитих електронах (BSE), що дозволяють досліджувати мікрошліф без хімічного травлення [119].

Площу розтікання рахували за допомогою програмного пакета КОМПАС-3D V16.1.

### 2.3 Неруйнівні і руйнівні методи контролю якості паяних з'єднань

Випробування зразків-імітаторів проводили за допомогою речовин фірми Ely Chemical Company, згідно ДСТУ EN 571-1 інструкції по застосуванню речовин-пенетратів:

- на контрольовану поверхню деталі (попередньо знежирену) наносили червону фарбу-пенетрат.

- потім відбувалося змивання пенетрату за допомогою спеціального розчинника та нанесення на поверхню білої суспензії. (При наявності поверхневих дефектів через 5-60 хв. на білому фоні з'являються їх відбитки, збільшені у декілька разів).

#### **Випробування методом газової проби.**

Для контролю герметичності широко використовують газову пробу. Для цього наносять крейдову обмазку з одного боку паяного з'єднання, а з іншого змочують його проникаючою рідиною, зазвичай гасом, який характеризується високою капілярною активністю. Після витримки не менше 4 год виявляють наскрізні дефекти за появи бурих плям на крейдяній масі. Газова проба високочутлива, нею виявляються дефекти діаметром 0,05 мм і більше.

#### **Випробування на вакуумну герметичність**

Суть методу полягала в вакуумуванні дослідного зразка та контроль натікання за допомогою вакуумметра.

Для проведення випробувань зразок під'єднали до вакуумної установки СГВ 2,4-2/15-ИЗ. Після чого проводили відкачку до значення залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па. Після чого за допомогою вентилів відсікали елемент-імітатор і контролювали рівень натікання.

#### **Випробування на надлишковий тиск**

В процесі проведення випробувань дослідні зразки-імітатори «трубка + фланець» з титанового сплаву та фланець (Ковар 29НК) навантажували надлишковим тиском 12 атмосфер (газ-гелій). Зразки витримували на протязі 2 годин в резервуарі з водою.

### Дослідження механічної міцності паяних з'єднань

Для дослідження механічних властивостей різномірних паяних з'єднань Ковар - титановий сплав, Ковар-корозійностійка сталь та Ковар-молібден виконаних в рамках даної роботи, використані стандартні методики та типові обладнання для випробувань на статичний розтяг. Випробування зразків проводили на машині ZDM 10 (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 - Універсальна випробувальна машина ZDM 10

Швидкість навантаження при випробуваннях в умовах кімнатної температури не перевищувала 1 мм/хв. Межа міцності на зріз  $\tau_{зр}$ , (МПа) розраховують по формулі (2.1)

$$\tau_{зр} = \frac{P_{max}}{F_n} \quad (2.1)$$

де,  $P_{max}$  максимальне навантаження при руйнуванні зразку, Н;  
 $F_n$  - площа паяного шву, мм<sup>2</sup>.

## **Висновки до 2 розділу**

1. Для дослідження структури і механічних властивостей паяних з'єднань вибрані наступні матеріали: Ковар, титанові сплави, сталь 12Х18Н19Т та молібден. В якості припоїв використовували припій ПСр72 і експериментальні припої системи Cu- Mn-Co.
2. Для проведення досліджень застосовували високотемпературне вакуумне паяння і експериментальні припої, які отримували шляхом дугового плавлення на холодній підкладці.
3. Для визначення температури солідусу і ліквідусу використовували високотемпературний диференційний термічний аналіз. Мікроструктуру паяних з'єднань вивчали з застосуванням оптичної і електронної растрової мікроскопії. Хімічну неоднорідність і хімічний склад окремих фаз в паяних з'єднаннях визначали шляхом локального мікрорентгеноспектрального аналізу.

## РОЗДІЛ 3

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ПРИПОЮ ПРИ РОЗТІКАННІ ПО ОСНОВНОМУ МЕТАЛУ

Одним з основних кількісних методів дослідження контактної взаємодії твердого тіла (підкладки паяного матеріалу) з рідким припоєм є вивчення змочування поверхні підкладки рідким припоєм. Вивчення змочування є невід'ємним процесом як при розробці нових припоїв, так і при оцінці сумісності паяємих матеріалів. [96, 120-121].

Аналітично оцінити кількісно змочування і розтікання для будь-якої пари матеріалів є практично неможливим, оскільки визначення поверхневого натягу має значні експериментальні труднощі. Тому оцінювання змочування й розтікання ведуть дослідним шляхом, розплавляючи на поверхні основного металу припій і заміряючи площу розтікання краплі і вимірюючи крайовий кут. Зіставляючи результати різних дослідів, можна зробити висновки про технологічні властивості припоїв в даних конкретних умовах, а змінюючи склад флюсу та припою, температуру й час паяння, підготовку поверхні, – підібрати найсприятливіші умови паяння [122].

Важливою характеристикою фізико-хімічної взаємодії припою з основним металом є крайовий кут змочування  $\theta$ . Повне змочування настає коли  $\theta = 0$ , якщо  $\theta > 75^\circ$  процес змочування проходить погано, а при  $\theta > 90^\circ$  змочування відсутнє (рис.3.1) [31].

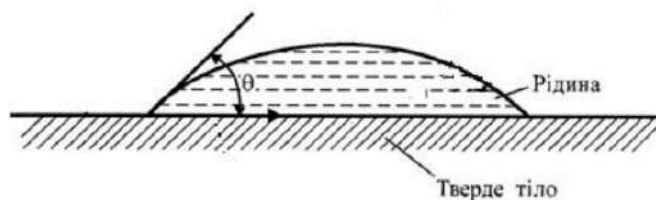


Рисунок 3.1 – Крайовий кут змочування  $\theta$  краплі по твердому тілі [31]

Дослідження фізико-металургійних процесів при розтіканні припою по основному матеріалу відіграє значну роль при виборі та подальшому аналізі результатів. Для дослідження розтікання були вибрані наступні системи припоїв Ag-Cu, Cu-Ag-Sn, Ag-Cu-In-Ti та експериментальні припої системи Cu-Mn-Co.

### 3.1 Дослідження розтікання срібних припоїв по сплаву Ковар

Для дослідження розтікання по підкладці сплаву 29НК використовували срібний припій евтектичного складу ПСр72 системи мідь-срібло, що має температуру плавлення 799 °С. Експерименти з розтікання припою (0.05 г) по підкладці сплаву 29НК проводили в вакуумній печі з радіаційним нагрівом при температурі  $T_{\text{п}} = 810 - 815^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3$  хв. Температуру контролювали за допомогою термопарі ХА, яку фіксували на зразку (рис. 3. 2 а).



а



б

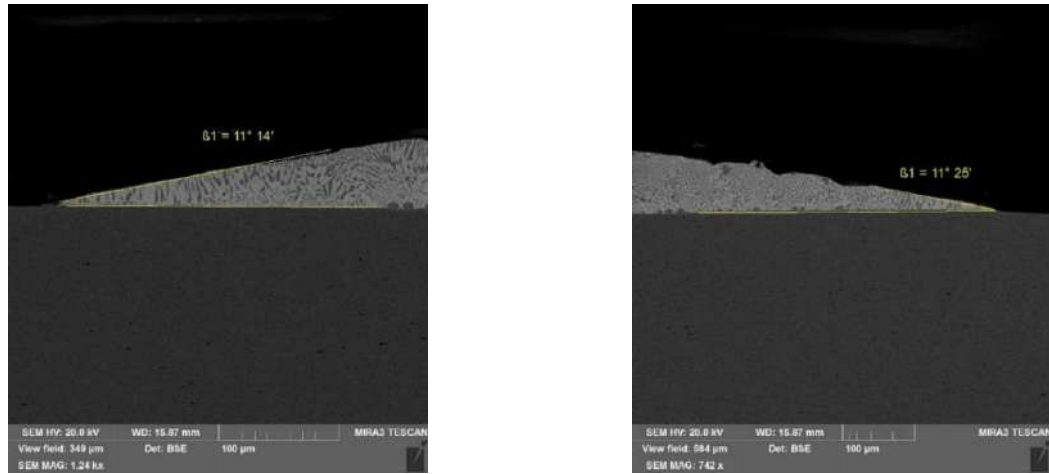
Рисунок 3.2 - Зовнішній вигляд зразку сплаву 29НК з припоєм до (а) і після нагріву (б)

Після нагріву припій розтікається по підкладці основного матеріалу з утворенням литої структури (рис. 3. 2 б).

Для визначення контактного кута змочування зразок різали пополам (перпендикулярно до підкладки) і за стандартною методикою готували мікросліфи, які досліджували із застосуванням оптичної і електронної



растрової мікроскопії. Проведені дослідження показали, що припій добре змочує основний метал з утворенням незначного контактного кута (біля  $11^\circ$ , рис. 3.3 а, б).



а

б

Рисунок 3.3 - Величина контактної кута при розтіканні припою по сплаву 29НК

Металографічні дослідження показали, що в припої після охолодження формується евтектична структура, яка складається з двох фаз (твердих розчинів): на основі срібла і на основі міді (рис. 3.4, табл. 3.1).

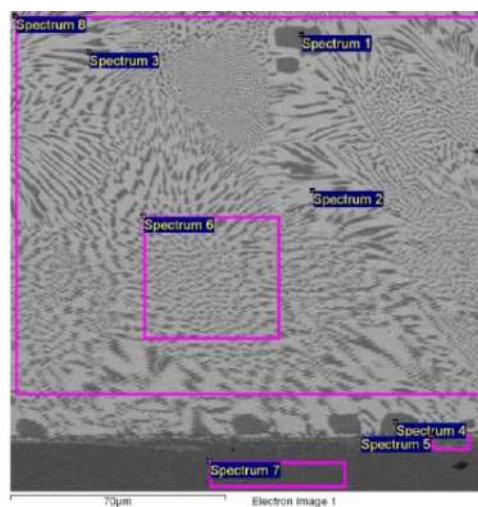


Рисунок 3.4 - Мікроструктура припою після розтікання по підкладці сплаву 29НК

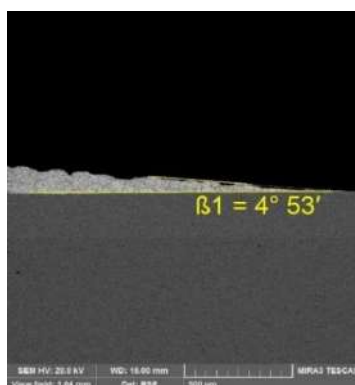
Таблиця 3.1 - Хімічний склад окремих структурних складових припою після розтікання по підкладці сплаву 29НК

№ спектру	Хімічні елементи, мас.%				
	Fe	Co	Ni	Cu	Ag
1	0.36	0.11	1.02	91.36	7.15
2	0.00	0.00	0.19	10.01	89.80
3	0.00	0.00	0.00	66.70	33.30
4	0.17	0.20	0.00	6.06	93.57
5	0.95	0.46	0.72	43.26	54.60
6	0.09	0.00	0.00	44.48	55.42
7	49.27	16.55	22.93	6.81	4.44
8	0.00	0.00	0.12	44.44	55.44

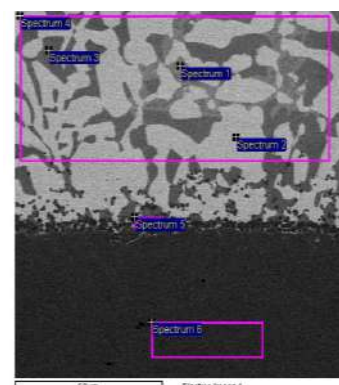
Також було досліджено змочування сплаву 29НК припоєм системи Cu-Ag-Sn в вакуумі ( $T_{\text{п}}=767^{\circ}\text{C}$ , 1 хв) відбувається повне розтікання (рис. 3.5, а) визначено контактний кут, який не перевищує  $4^{\circ}53'$  (рис. 3.5, б).



а



б



в

Рисунок 3.5 - Зовнішній вигляд підкладки з припоєм (а), контактний кут змочування (б), ділянки з визначеним хімічним складом (в) при розтіканні припою Cu-Ag-Sn по підкладці сплаву 29НК

Структура припою трифазна, на границі розділу між підкладкою і припоєм спостерігається дифузійна зона (рис. 3.5, в), яка містить окрім складових елементів припою, елементи сплаву 29НК: залізо -28,29%, кобальт - 7,24%, нікель -1,98% (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 - Хімічний склад окремих фаз припою, що змочив сплав 29НК

№ спектру	Хімічні елементи, мас. %					
	Fe	Co	Ni	Cu	Ag	Sn
1	0.00	0.00	0.68	70.95	1.81	26.55
2	0.00	0.00	0.24	16.79	78.22	4.75
3	0.17	0.19	0.27	62.66	30.61	6.10
4	0.00	0.00	0.00	49.02	42.84	8.13
5	20.89	7.24	1.98	57.40	10.38	2.11
6	53.93	17.82	28.25	0.00	0.00	0.00

Слід зазначити, що в припої виявлено фазу на основі міді, що містить 26,55% олова. Відповідно до бінарної діаграми стану системи мідь-олово, розчинність олова в міді обмежена, що сприяє утворенню інтерметалідів при охолодженні.

Так, структура сплавів, які містять більше 8 % олова, представлена первинними кристалами твердого розчину змінної концентрації і евтектоїдом (тв. р-н  $+Cu_{31}Sn_8$ ). Евтектоїд представляє собою світло-сірі кристали сполуки  $Cu_{31}Sn_8$ , всередині яких залягають темні вкраплення твердого розчину. Евтектоїд характеризується високою твердістю і крихкістю, що негативно впливає на пластичність сплаву [38, 123].

Такі сплави характеризуються невисокою пластичністю і не можуть сприяти релаксації напружень, виникаючих за рахунок різниці в коефіцієнтах термічного розширення. Наступні дослідження показали, що даний припій погано зарекомендував себе при паянні різнорідних з'єднань Ковар – титановий сплав.

При нагріванні припою Ag-Cu-In-Ti на підкладці сплаву 29НК при температурі  $T=780^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=1\text{хв}$  припій плавиться, але розтікання не відбувається, хоча його температурний інтервал плавлення складає  $T_c=730^{\circ}\text{C}$ ,  $T_D=760^{\circ}\text{C}$ .

З отриманих результатів випливає, що евтектичний припій ПСр72 має кут розтікання  $11^{\circ}$  та формує структуру евтектичну структуру при розтіканні по підкладкам з Ковару. Також при паянні титанових сплавів з бар'єрним покриттям важливими факторами є час та температура при якій розплавлений припій контактує з захисним шаром. Щоб зменшити час контакту припою з покриттям слід використовувати припої з вузьким інтервалом плавлення (евтектичні сплави), до таких сплавів і відноситься припій ПСр72.

### **3.2 Дослідження розтікання срібного припою по сплаву ВТ1-0**

З метою уникнення формування інтерметалідних фаз в паяних різнорідних з'єднаннях застосовували бар'єрне / захисне покриття: на титановий сплав ВТ1-0 наносили шар нікелю. У процесі проведення експериментів встановлено, що застосування стандартних методик і складів для нанесення нікелевого покриття не дозволяє отримати стабільне зчеплення з основним металом для подальшої обробки у вакуумі. Електролітичні покриття відрізнялися низьким зчепленням з підкладкою і при нагріванні в вакуумі відбувалося їх здуття і відшарування (рис. 3.6, а, б).



Рисунок 3.6 - Підкладка сплаву VT1-0, що покрита шаром нікелю електролітичним шляхом: а - до нагріву в вакуумі; б – після нагріву (вакуум  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.,  $500^{\circ}\text{C}$ , 3 год)

При обробці в вакуумі хімічно-нанесених покриттів відбувалося їх руйнування. З огляду на отримані результати була розроблена 4-х стадійна технологія нанесення нікелевих покриттів на титановий сплав для подальшої вакуумної обробки, яка включала:

- механічну зачистку;
- нанесення допоміжного нікелевого підшару хімічним способом; (склад розчину (г / л):  $\text{NiCl}_2$  200-220  $\text{HCl}$  140-150 Фтористий амоній 20-40,  $35-40^{\circ}\text{C}$ , 3 ... 25 с.);
- вакуумний відпал по режиму  $500^{\circ}\text{C}$  2,5 ч. (Вакуум не гірше  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.);
- електролітичне або хімічне нанесення основного шару нікелю.

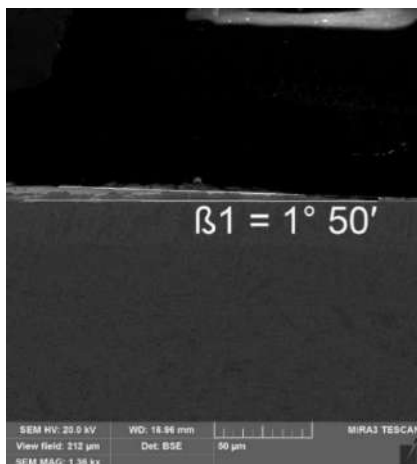
Склад електроліту для електролітичного нанесення (г/л): нікель сірчаноокислий ( $\text{NiSO}_4$ ) -250-300; нікель хлористий ( $\text{NiCl}_2$ ) -50-60; борна кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) -25-30 с.

Склад електроліту для хімічного нанесення (г / л): нікель хлористий - 12-15; натрію гіпофосфіт 15-25; натрій лимоннокислий 30-50; амоній хлористий 30-40; аміак водний 25% 70-100.

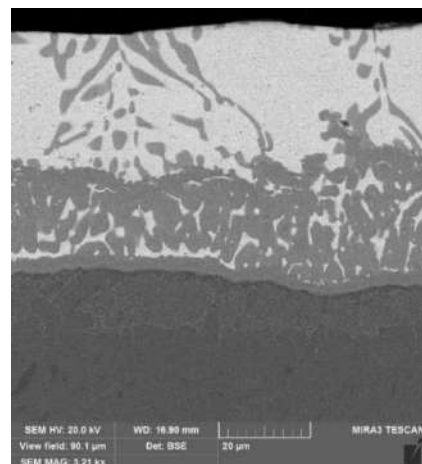
Слід зазначити, що пропоноване в літературі травлення і нанесення підшарів за допомогою суміші азотної і плавикової кислот в будь-якій концентрації призводить до погіршення властивостей покриття та його зчеплення з підкладкою, що викликає відшаровування в процесі нагрівання. Це пов'язано з утворенням на поверхні гідриду титану, який при нагріванні в вакуумі розкладається з виділенням водню, що і призводить до здуття покриттів. При дослідженні розтікання припою ПСр72 по сплаву ВТ1-0 видно, що припій добре розтікається з утворенням контактного кута величиною  $1^{\circ}50'$ , що свідчить про достатньо хороше змочування підкладки (рис. 3.7, а, б, в).



а



б



в

Рисунок 3.7 - Зовнішній вигляд краплі припою (а) на підкладці сплаву ВТ1-0 з нікелевим покриттям, контактний кут (б) і його структура (в) після розтікання ( $T_H=805-812^{\circ}\text{C}$ ,  $t=1$  хв)

Структура припою евтектична, в верхній частині превалює фаза на основі срібла, ближче до границі з основним металом визначено присутність нікелю, який характеризується повною розчинністю в бінарній системі мідь-нікель.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу свідчать, що при змочуванні розплавленим припоєм основного металу протікають дифузійні процеси і взаємодія з покриттям, що призводить до його часткового розчинення. В результаті в припої, який прилягає до титанового сплаву, утворюється фаза на основі міді, яка збагачена титаном і нікелем: Cu-26,53Ti-12,76Ni-1,9Ag (рис. 3. 8, табл. 3. 3).

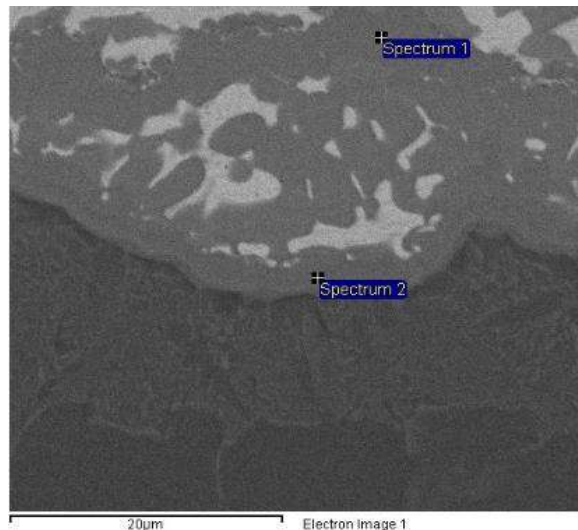


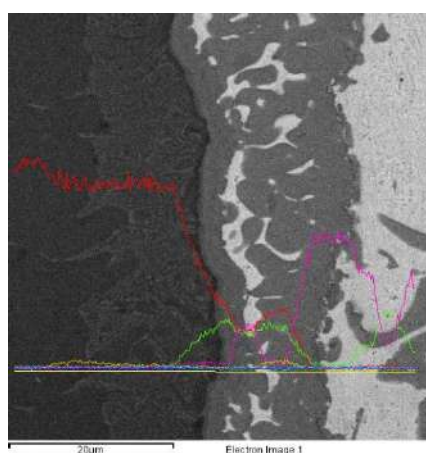
Рисунок 3.8 - Мікроструктура міжфазної границі основний метал- припій

Таблиця 3.3 - Хімічний склад окремих фаз в припої

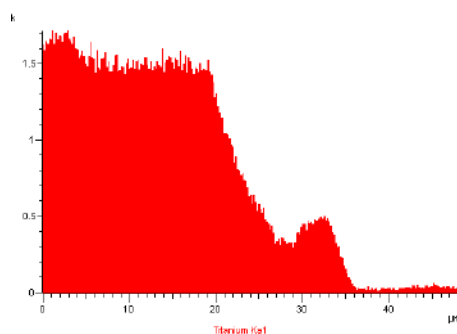
№ спектру	Хімічні елементи, мас. %							
	Al	Si	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Ag
1	0.14	0.12	26.53	0.00	0.00	12.76	58.54	1.90
2	0.00	0.00	38.87	0.20	0.19	1.02	56.32	3.40

За результатами локального точкового мікрорентгеноспектрального аналізу в фазі на основі міді виявлено титан. Слід зазначити, що його концентрація підвищується в фазі, яка прилягає до основного металу - титану (табл. 3. 3).

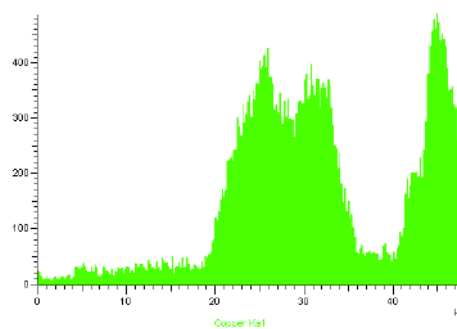
Отримані дані підтверджуються результатами досліджень при скануванні електронним променем перпендикулярно підкладці, які наглядно демонструють підвищення (зниження) концентрації титану, міді і срібла (рис. 3.9).



а



Ti



Cu



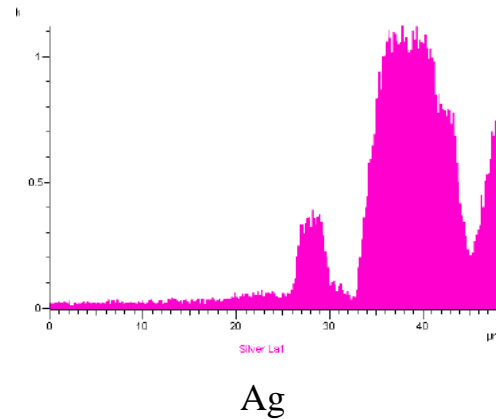


Рисунок 3.9 - Мікроструктура (а) і розподіл хімічних елементів Ti, Cu, Ag на міжфазній границі сплав ВТ1-0 – припій

Таким чином, підтверджено що при змочуванні розплавленим припоєм основного металу ВТ1-0 з бар'єрним нікелевим покриттям протікають дифузійні процеси і взаємодія з покриттям, що призводить до його часткового розчинення. Також слід зазначити, що кількість припою також впливає на розчинення бар'єрного покриття.

### 3.3 Структура та властивості експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co

Для паяння різних матеріалів широко використовують в якості припоїв сплави на основі бінарної системи мідь-марганець, що характеризуються структурою твердого розчину [124-126]. На кривій ліквідусу діаграми стану системи мідь-марганець присутній мінімум з температурою плавлення 870 °С при концентрації марганцю ~ 33,7 мас. % [124]. Відомо, що в бінарній системі мідь-марганець при температурі 400 °С відбуваються процеси упорядкування, що призводять до утворення фази  $MnCu_5$  [127] і до підвищення міцності сплаву, що може позитивно відбиватися на механічних властивостях паяних з'єднань. Такі особливості даної системи сприятливі для застосування сплавів системи мідь-марганець в якості основи при розробці припоїв. Двокомпонентні припої використовують не часто. Сплави системи мідь –

марганець добре змочують більшість матеріалів, затікають в капілярні зазори, але в зв'язку з високою пружністю парів марганцю при нагріванні відбувається зміна хімічного складу припою, що відбивається на розтіканні по підкладці основного металу, формуванні структури паяних швів і, відповідно. механічних властивостях паяних з'єднань. З метою підвищення механічних характеристик паяних з'єднань застосовують додаткове легування припоїв даної системи іншими хімічними елементами [128-132]. До найбільш поширених відносяться нікель, залізо, кремній, кобальт.

Для покращення технологічних властивостей (механічних) сплав подвійної системи Cu-34Mn легували кобальтом. Отримали чотири експериментальні сплави наступного складу: Cu-Mn-0.5Co; Cu -Mn -1Co; Cu -Mn -2Co та Cu-Mn-4,5Co (рис. 3.10).

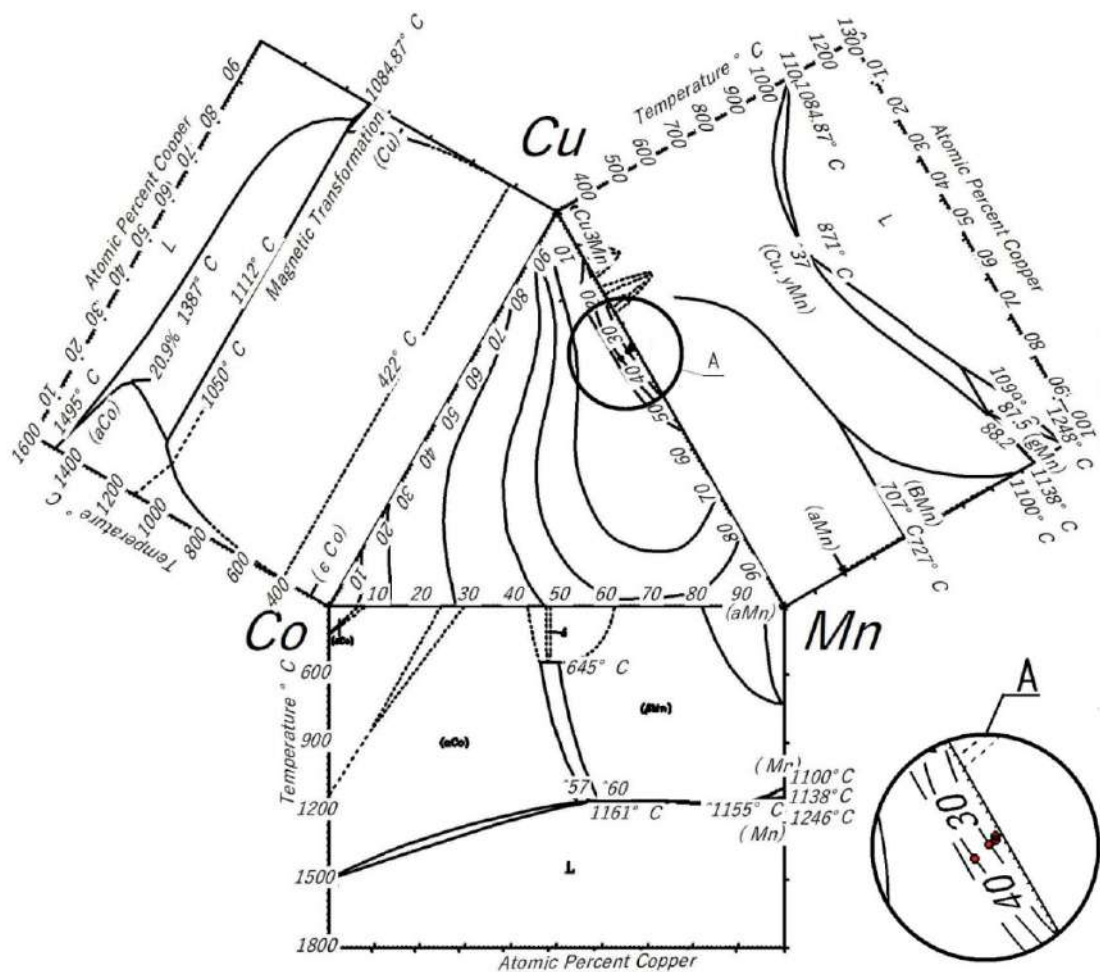


Рисунок 3.10 - Область розташування експериментальних сплавів в потрійній системі мідь-марганець-кобальт [133]

Аналіз отриманих даних з диференційного термічного аналізу вказує, що легування бінарного сплаву мідь-марганець кобальтом впливає на температуру фазових перетворень і інтервали плавлення (рис. 3.11, а, б, в, г).

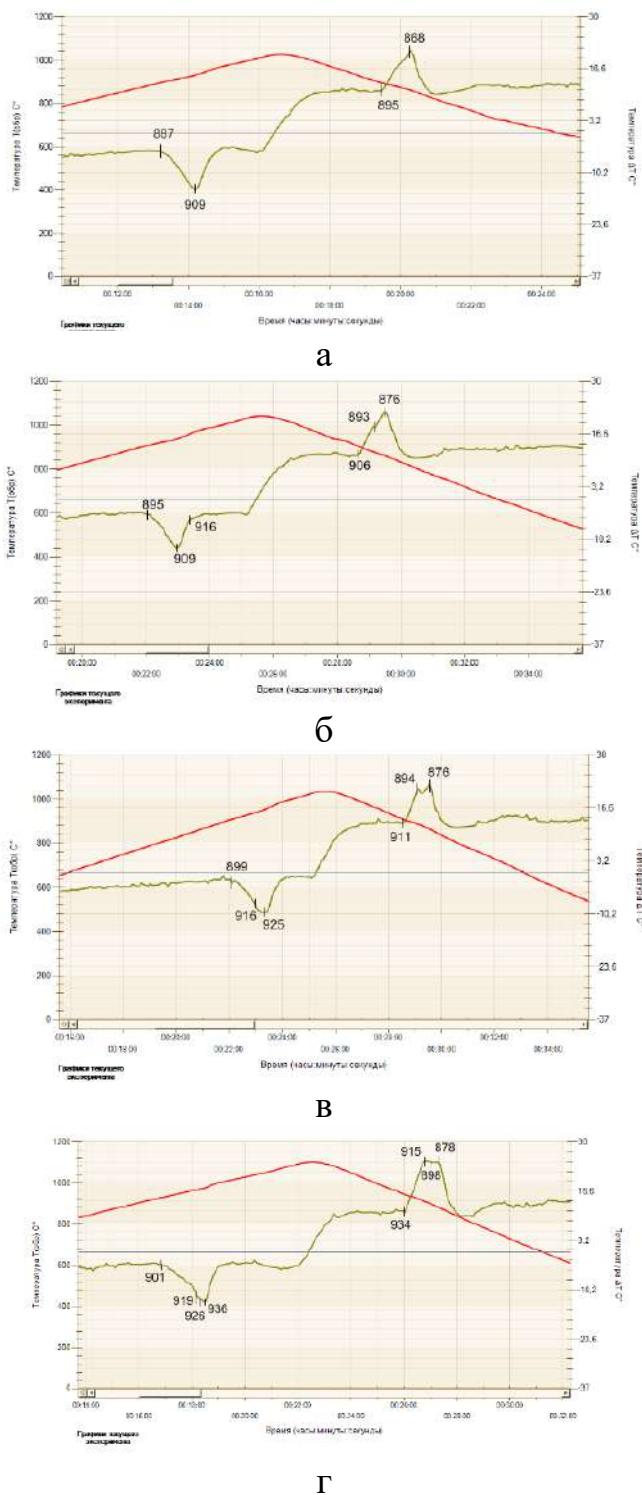


Рисунок 3.11 - Температурні інтервали плавлення сплавів системи Cu-Mn при легуванні кобальтом: 0,5 Co (а); 1 Co (б); 2 Co (в); 4,5 Co (г)

Температура солідусу сплаву, що містить 0,5 % кобальту, становить 887 °С, а ліквідусу – 909 °С. В сплаві Cu -Mn -2Co температура солідусу підвищується незначно – на 12 °С, а ліквідусу – на 26 °С.

Результати високотемпературного диференційного аналізу свідчать про те, що підвищення температури плавлення сплавів системи мідь-марганець знаходиться в прямій залежності від концентрації кобальту: чим більша концентрація кобальту, тим вища температура солідусу і ліквідусу. При цьому розширюється інтервал плавлення сплавів (рис. 3.12).

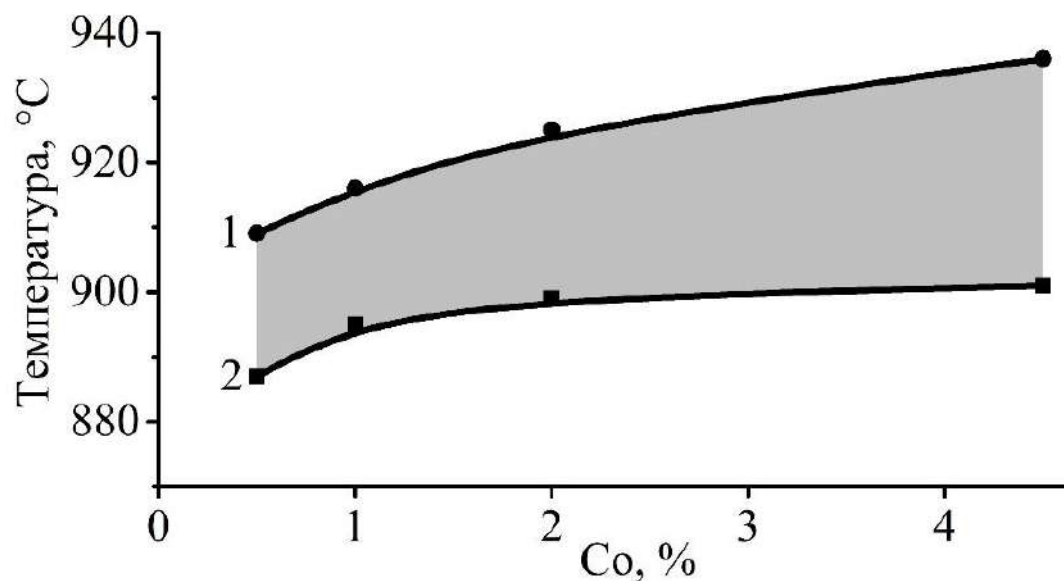


Рисунок 3.12 - Залежність температури від вмісту кобальту: 1- ліквідусу; 2- солідусу

Структура сплавів подвійної системи мідь-марганець двофазна і містить два твердих розчини: основною фазою є твердий розчин на основі міді по границям зерен якого виділяються дендрити твердого розчину на основі марганцю [127]. Дисперсність фаз залежить від швидкості охолодження сплаву.

Потрійні сплави теж характеризуються литою дендритною структурою твердого розчину (рис. 3.13) з явно вираженою ліквіацією, що притаманна сплавам даної системи [133].

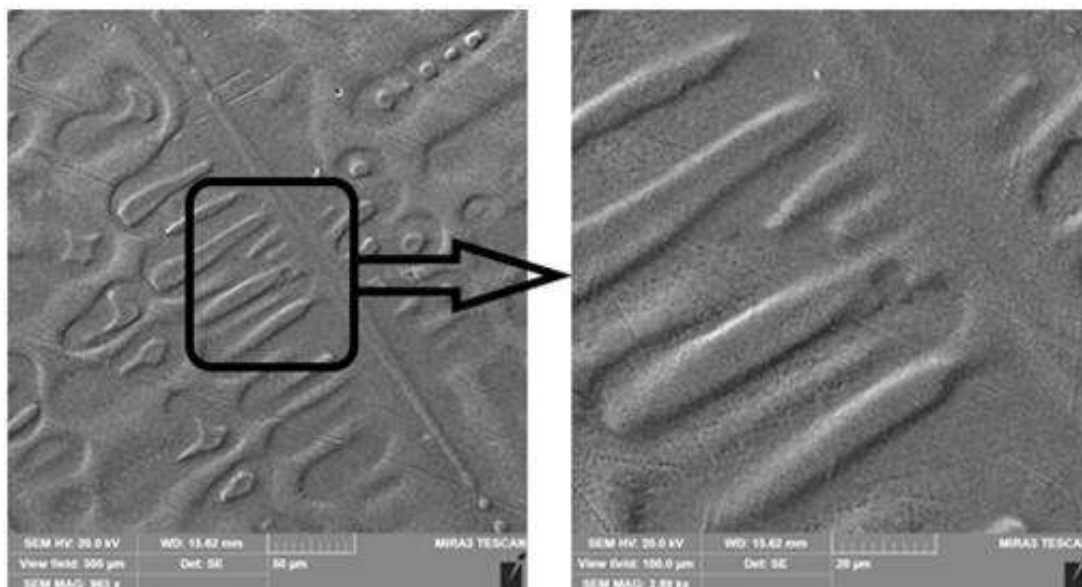
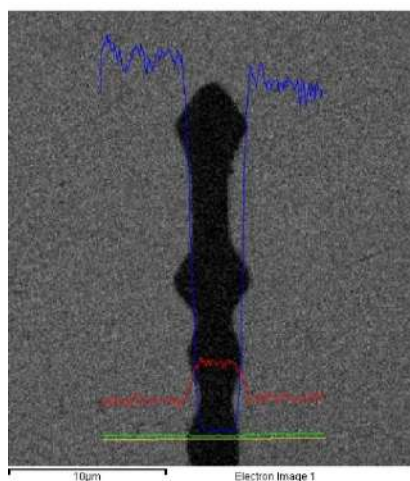


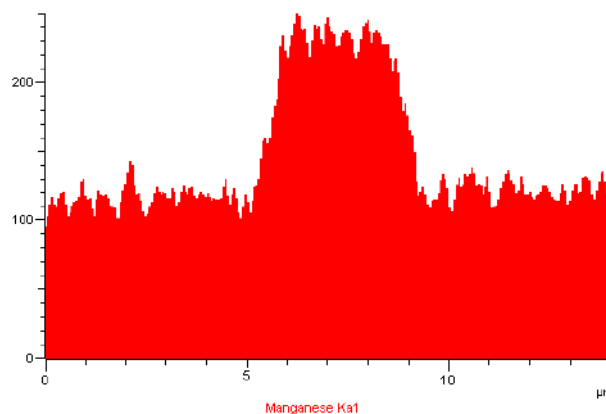
Рисунок 3. 13 - Мікроструктура сплаву Cu - Mn - 4,5Co

Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу показують наявність твердих розчинів на основі  $\alpha$  - міді і  $\gamma$  – марганцю і добре співпадають з даними, що отримані шляхом сканування Cu-Mn-2Co електронним променем перпендикулярно осі дендриту. Вони свідчать про неоднорідний розподіл елементів: спостерігається підвищення концентрації марганцю і синхронне зниження концентрації міді в дендриті (рис.3.14, а, б, в, г).

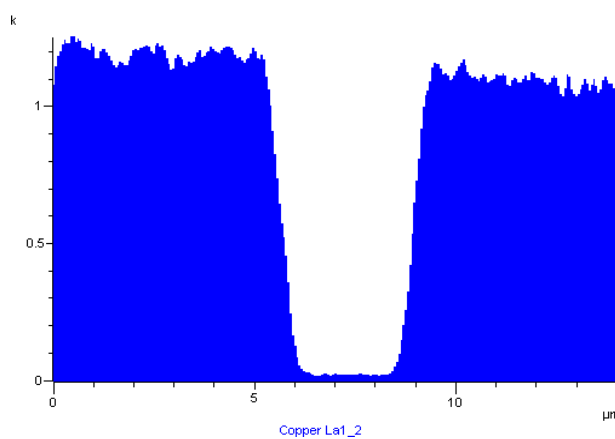
Кобальт входить переважно до твердого розчину на основі міді і його концентрація в дендриті незначно знижується (рис. 3.14, г).



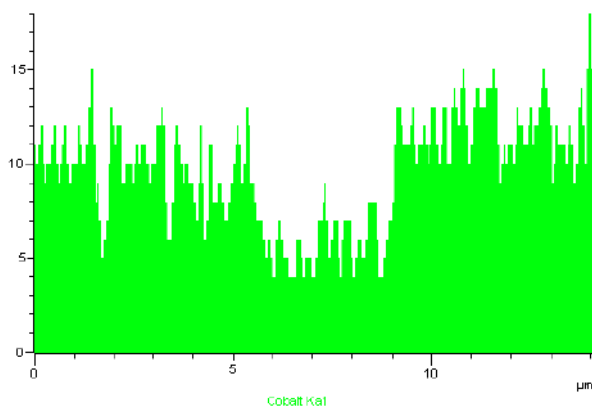
а



б



в



г

Рисунок 3.14 - Електронне зображення мікроструктури (а) і спектри марганцю (б), міді (в) кобальту (г)

Зі збільшенням кількості кобальту до 4,5 % в литих мідно-марганцевих сплавах відбувається підвищення їх мікротвердості, що більш наглядно проявляється при вмісті кобальту, який відповідає 4,5 % (рис. 3.15).

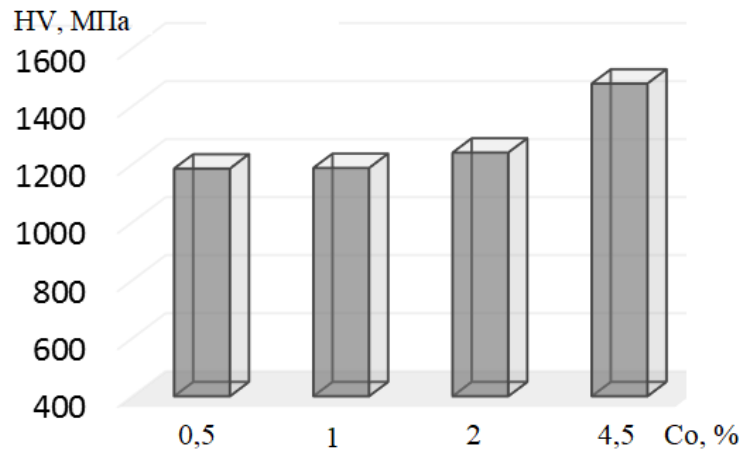


Рисунок 3.15 - Залежність мікротвердості сплавів системи Cu-Mn від вмісту кобальту

### 3.3.1 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по Ковару

За результатами визначених температур плавлення припоїв системи мідь – марганець - кобальт проведено експерименти з розтікання експериментальних припоїв по Ковару (рис. 3.16).

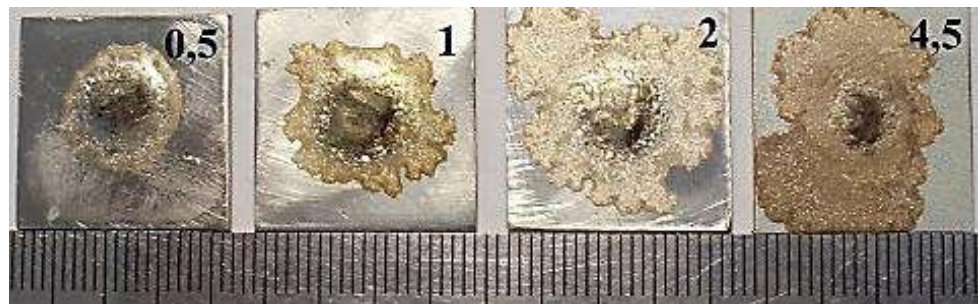


Рисунок 3.16 - Зовнішній вигляд підкладки (Ковар) з припоями системи Cu-Mn-Co після нагріву за термічним циклом паяння

При обробці отриманих даних встановлено, що при розтіканні припою, який містить 0,5 % кобальту, формуються невеликі крайові кути ( $\sim 8^\circ$ ) і це свідчить про хороше змочування основного металу. Збільшення концентрації кобальту в припої з 0,5 % до 4,5 % призводить до збільшення крайового кута змочування від  $8^\circ$  до  $26^\circ$ .

В центральній зоні краплі спостерігається значна частина припою, яка не розтікласть повністю (рис. 3.17, а).

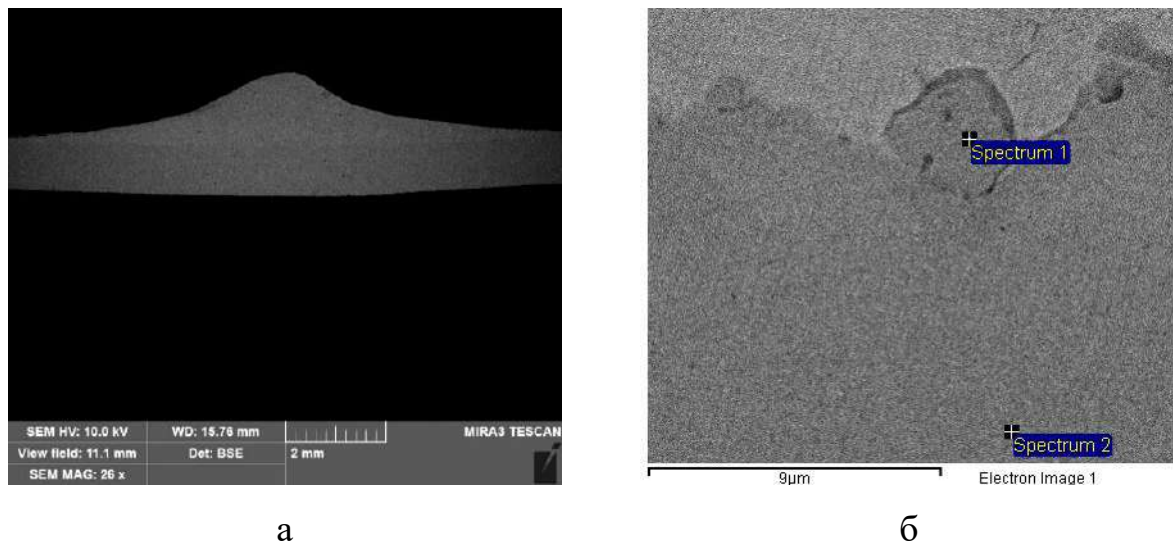


Рисунок 3.17 - Зовнішній вигляд зразка (а) і міжфазна границя основний метал-припій (б) після розтікання припою по підкладці основного металу

Такі особливості розтікання припою в вакуумі можуть бути обумовлені високою пружністю пару марганцю, який може випаровуватися з припою в вакуумі під час нагрівання і тим самим впливати на концентрацію хімічних елементів і підвищувати температуру плавлення припою [10].

Аналіз результатів металографічних і мікрорентгеноспектральних досліджень показує, що при нагріванні Cu-Mn-2Co з вмістом кобальту 2 % на підкладці сплаву Ковар відбуваються дифузійні процеси, які обумовлені градієнтом концентрацій складових елементів припою і основного металу і кристалізацією металу припою в нерівноважних термодинамічних умовах, що призводить до структурної гетерогенності і утворення фази на основі системи марганець-мідь, яка збагачена залізом – до 18,84 % і кобальтом – до 18,78 % (рис. 3.17, б, табл. 3.4).



Таблиця 3.4 - Хімічний склад основного металу-Ковару і фази  $(Mn,Cu,Co)_xFe_y$

№ спектру	Хімічні елементи, мас.%				
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	40.00	18.84	18.78	-	22.38
2	-	53.47	16.29	30.24	-

Формується вона на міжфазній границі припій-основний метал (зі сторони поверхні Ковару) в вигляді дисперсних часточок розміром біля 3 мкм на фоні твердого розчину  $Cu-30,31Mn-4,67Co$  (рис. 3.15, б, табл. 2).

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом встановлено дискретний розподіл кобальту в сплаві і показано, що він міститься в твердому розчині на основі міді.

За результатами дослідження розтікання припоїв по підкладках з Ковару при підвищенні температури нагріву виявлено зростання площі, що обумовлено покращанням розтікання твердого розчину на основі міді (рис. 3.18).

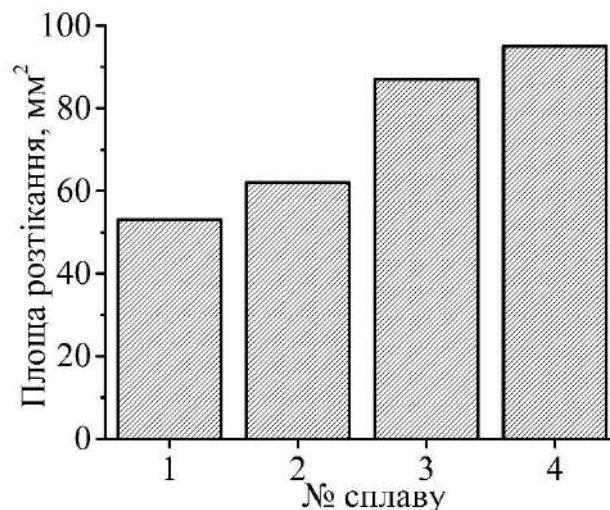


Рисунок 3.18 – Площа розтікання припоїв системи  $Cu-Mn-Co$  по підкладках з Ковару: (1)  $0,5Co$ ,  $T_{п}=939^{\circ}C$ ; (2)  $1Co$ ,  $T_{п}=946^{\circ}C$ ; (3)  $2Co$ ,  $T_{п}=955^{\circ}C$  та (4)  $4,5Co$ ,  $T_{п}=966^{\circ}C$

### 3.3.2 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по корозійностійкій сталі

Експерименти з розтікання припою по підкладці з корозійностійкої сталі 12X18Н10Т проводили в вакуумній печі СГВ 2,4-2/15-ІЗ в вакуумі з розрідженням  $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст. при температурі  $T_{п} + 30^{\circ} \text{C}$ ,  $\tau = 3$  хв. Температуру контролювали за допомогою термопари фіксованої на зразках.

З зовнішнього вигляду зразків видно, що припій не повністю розтікається по корозійностійкій сталі (рис. 3.19).

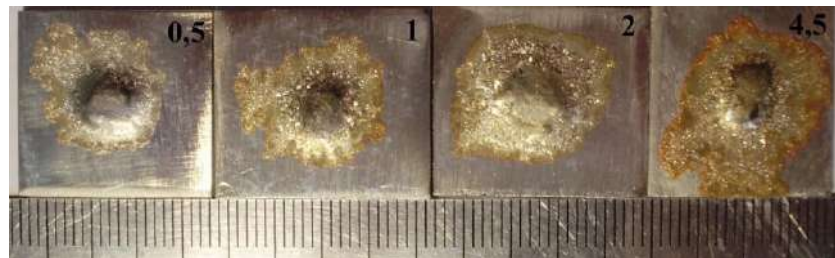


Рисунок 3.19 - Зовнішній вигляд підкладки (корозійностійка сталь) з припоями системи Cu-Mn-Co після розтікання

Аналіз результатів проведених досліджень показує, що підвищення температури нагріву призводить до збільшення площі розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co (рис. 3.20).

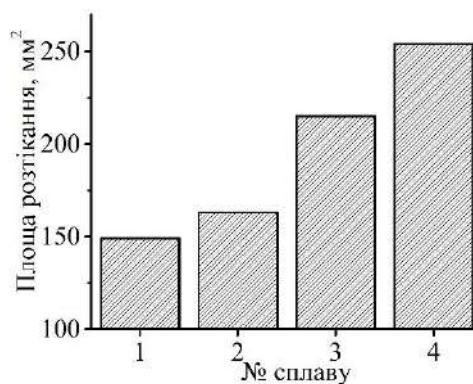


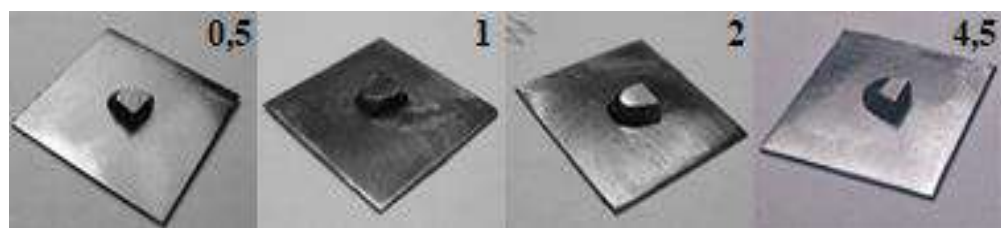
Рисунок 3.20 – Площа розтікання припоїв системи Cu-Mn-Co по підкладках з: 12X18Н10Т: (1) 0,5Co,  $T_{п}=939^{\circ}\text{C}$ ; (2) 1Co,  $T_{п}=946^{\circ}\text{C}$ ; (3) 2Co,  $T_{п}=955^{\circ}\text{C}$  та (4) 4,5Co,  $T_{п}=966^{\circ}\text{C}$

З отриманих результатів розтікання по Ковару та корозійностійкій сталі можна зробити висновок, що на обох підкладках спостерігається збільшення площі розтікання при зростанні температури нагріву Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co теж характеризуються невеликими розмірами в межах 5-27°. При візуальному дослідженні сліди ерозії не виявлені. На вершині краплі припою присутні залишки тугоплавкої складової.

### 3.3.3 Розтікання експериментальних припоїв системи Cu-Mn-Co по підкладках з молібдену

Отримані результати досліджень свідчать про те, що після розтікання експериментальних припоїв з різним вмістом кобальту на пластині основного металу (Mo) залишається тугоплавка складова, яка спостерігається на всіх зразках (рис. 3.21, а, б)

Площі розтікання експериментальних припоїв вимірювали за допомогою сканування та програми КОМПАС-3D v16.1.



а



б

Рисунок 3.21 – Зовнішній вигляд зразків перед (а) і після (б) розтікання

Виходячи з результатів експериментів видно, що площі розтікання експериментальних припоїв по підкладках з молібдену збільшуються при підвищенні концентрації кобальту (рис. 3.22).

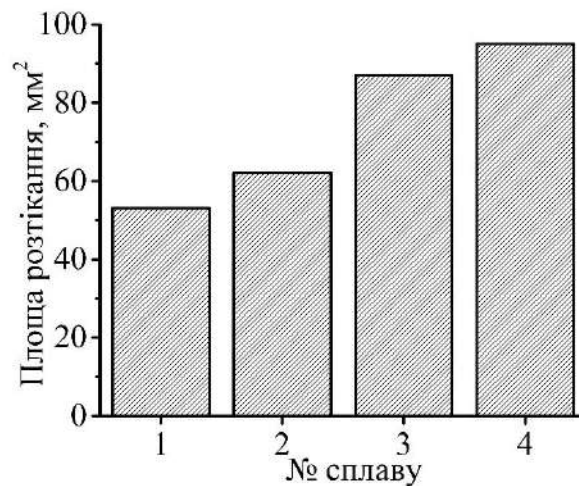


Рисунок 3.22 – Площа розтікання припоїв системи Cu-Mn-Co по підкладках з молібдену: (1) 0,5Co,  $T_{\text{п}}=939^{\circ}\text{C}$ ; (2) 1Co,  $T_{\text{п}}=946^{\circ}\text{C}$ ; (3) 2Co,  $T_{\text{п}}=955^{\circ}\text{C}$  та (4) 4,5Co,  $T_{\text{п}}=966^{\circ}\text{C}$

На підставі проведених досліджень встановлено, що при розтіканні литого припою системи Cu-Mn-Co по молібдену, формується крапля з неоднорідною структурою, яку умовно можна розділити на зони (рис. 3.23, а).

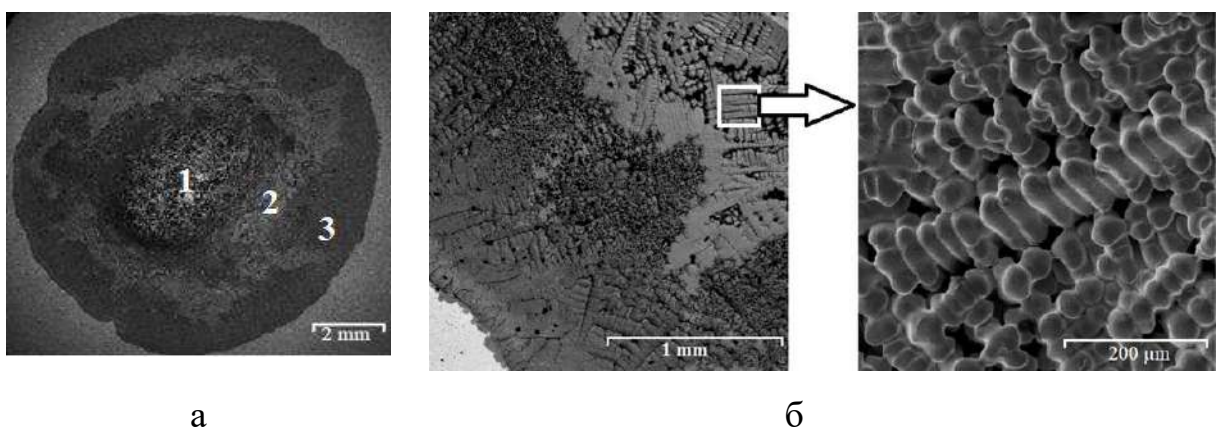


Рисунок 3.23 - Припій Cu-Mn-4,5Co після розтікання (а) та структура проміжної зони - дендрити твердого розчину на основі міді (б) [134].

В центральній зоні (№ 1) кристалізується твердий розчин на основі марганцю в вигляді дисперсних дендритів, які формують вершину краплі припою. Вони розташовані на тлі мідної матриці, але їх температура ліквідусу вища за температуру ліквідусу твердого розчину на основі міді [124]. В проміжній зоні (№ 2) спостерігаються доволі крупні дендрити твердого розчину на основі міді, що містять 16,2 % марганцю і 3,58 % кобальту (рис. 3.23 б). По периметру краплі (зона № 3) спостерігається ореол в вигляді плоского фронту кристалізації, що утворений твердим розчином на основі міді (Cu-12,92Mn-4,69Co), який характеризується мінімальною концентрацією марганцю та кристалізується в останню чергу. Концентрація марганцю в даній зоні значно менша, що обумовлено високою пружністю пару і часом перебування припою в рідкому стані в умовах вакууму. Слід зазначити, що зональне формування структури при розтіканні по молібдену характерно для всіх досліджуваних припоїв даної системи.

Експериментально доведено, що при підвищенні температури нагріву площа розтікання припоїв збільшується (рис. 3.22) за рахунок покращання розтікання твердого розчину на основі міді, який кристалізується по периметру краплі припою в вигляді ореолу. Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co теж характеризуються невеликими розмірами в межах 5-27°. Отримані дані свідчать про хороші капілярні властивості припоїв системи Cu-Mn-Co.

### **3.4 Відпрацювання попередньої обробки титанового сплаву при паянні різнорідних з'єднань**

Під попередньою обробкою титанового сплаву мається на увазі: підготовка поверхні; нанесення підшару; термічна обробка підшару та нанесення покриття.

Перед нанесенням покриттів титанові сплави BT-1-0 та BT5 механічно зачищали на алмазному крузі зернистістю 120 мкм.

Для хімічного нанесення використовувався розчин (нікель хлористий - 12-15, натрію гіпофосфіт 15-25, натрій лимоннокислий 30-50, амоній хлористий 30-40, аміак водний 25% 70-100 (кількість г / л). Час нанесення складав 1...1.5 год. Розчин підігрівали до температури 80 - 90°C. Після цього проводили експерименти з паяння. Дане захисне покриття, навіть при продовженні часу нанесення до 1,5 годин не дало бажаного результату. Було прийнято рішення про проведення термічної обробки даного покриття. Термообробка проводилася при температурі 500°C,  $\tau = 2.5$  год. По завершенню термічної обробки проводили експерименти з нагрівання зразків по циклу паяння, але позитивних результатів не отримали (рис. 3.24).



Рисунок 3.24 – Зразок титанового сплаву VT-1-0 з хімічного нанесеним нікелевим покриттям зі слідами руйнування бар'єрного шару

На другому етапі по нанесенню бар'єрних покриттів було використано електролітичне нанесення. Для цього використали нікель сірчанокислий ( $\text{NiSO}_4$ )-250-300, нікель хлористий ( $\text{NiCl}_2$ ) - 50-60, борну кислоту ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) -25-30). Нагрівання в вакуумі титанового зразка з покриттям, що отримано з застосуванням даного електроліту, приводило до спучування (відшарування) захисного нікелевого шару, ця особливість не давала підстав для подальшого паяння зразків (рис. 3.25).

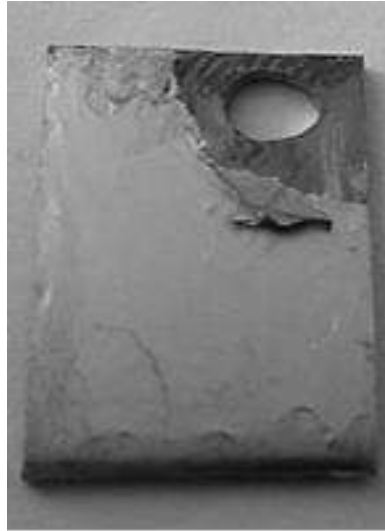


Рисунок 3.25 – Зразок зі слідами руйнування захисного шару нанесеного електролітичним методом

Для запобігання цьому ефекту використали проміжний підшар наступного складу (г/л):  $\text{NiCl}_2$  200-220  $\text{HCl}$  140-150, фтористий амоній 20-40. Для отримання проміжного підшару використовували різний час перебування зразків в розчині від 3 до 20 с. Експериментально встановлено оптимальну витримку, що становить 10-20 с. Після проведення експериментів з паяння було прийнято рішення, проводити термічну обробку проміжного підшару. Експериментально обрано режим термічної обробки, яку проводили в вакуумі при температурі  $500^\circ\text{C}$  на протязі 2.5 годин. Дана вакуумна термообробка дала змогу отримати більш стабільні результати та підвищити механічні властивості паяних з'єднань. В ході роботи також було виявлено, що підготовка поверхні перед нанесенням проміжного покриття відіграє важливу роль. Зразки, які полірували перед нанесенням покриття ( $R_a \approx 0.05$ ), як правило мали кращі результати міцності на зріз.

### Висновки до третього розділу

1. Встановлено особливості процесу змочування та досліджено фізико-металургійні процеси, що протікають при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання, визначено вплив температури на площу розтікання та контактні

кути змочування: контактний кут змочування припоєм ПСр72 по Ковару становить  $11^\circ$ , по титану  $1^\circ 50'$ .

2. Досліджено потрійні експериментальні сплави Cu-Mn-Co з вмістом кобальту 0.5, 1, 2 та 4.5%. Визначено їх температурний інтервал плавлення в межах  $887-909^\circ\text{C}$  (0,5Co),  $895-916^\circ\text{C}$  (1Co),  $899-925^\circ\text{C}$  (2Co),  $901-936^\circ\text{C}$  (4,5Co). Після виплавки вони характеризуються литою дендритною структурою твердого розчину основі  $\alpha$  - міді і  $\gamma$  – марганцю з явно вираженою ліквідацією, що притаманна сплавам даної системи. Кобальт в даних сплавах входить переважно до твердого розчину на основі міді.

3. Площа розтікання припоїв системи Cu-Mn-Co по Ковару при вмісті кобальту 0,5% становить  $102\text{ мм}^2$ . Збільшення концентрації кобальту в припої до 4,5% Co призводить до збільшення площі розтікання до  $290\text{ мм}^2$ . Площа розтікання по корозійностійкій сталі при 0,5% Co становить  $149\text{ мм}^2$ , при 4,5% Co площа збільшується до  $254\text{ мм}^2$ . Площа розтікання по молібдену при 0,5% Co становить  $53\text{ мм}^2$ , при 4,5% Co площа збільшується до  $95\text{ мм}^2$ . Експерименти з розтікання припоїв системи Cu-Mn-Co по молібдену показують, що при підвищенні температури нагріву площа розтікання припоїв збільшується за рахунок покращання розтікання твердого розчину на основі міді, який кристалізується по периметру краплі припою в вигляді ореолу.

4. На основі систематичних досліджень розроблено технологічний процес вакуумного паяння різнорідних (BT1-0 + 29НК) матеріалів. Установлено, що при паянні різнорідних матеріалів застосування розробленого процесу нанесення бар'єрного покриття (за 4-х стадійним режимом нанесення нікелевого покриття на титановий сплав) дозволяє захистити титан від контакту з розплавленим мідно-срібним припоєм і уникнути утворення крихких інтерметалідів в паяному шві. Визначено і відпрацьовано регламент нанесення бар'єрного покриття на титановий сплав.



## РОЗДІЛ 4

### ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ ПАРАМЕТРІВ ПЯЯННЯ ТА ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ОСНОВНОГО МЕТАЛУ НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЯЯНИХ З'ЄДНАНЬ

В основі отримання паяних з'єднань лежить фізико-хімічний процес взаємодії розплавленого припою з основним матеріалом. Паяння відбувається при температурі, що нижча за температуру автономного плавлення матеріалів, які з'єднуються. Неодмінною умовою процесу паяння є змочування поверхні деталей, що з'єднуються припоєм, розтікання і затікання його в зазор з подальшою кристалізацією [121].

Технологічний процес паяння включає комплекс послідовних операцій, основними з яких є наступні: попередня підготовка поверхонь; складання деталей, що включає укладку припою, в ряді випадків нанесення флюсу; процес паяння; обробка деталей після паяння.

#### **4.1 Дослідження впливу температурно - часових параметрів на формування структури паяних швів зразків різнорідних з'єднань**

Температура, час та атмосфера, в якій проходять процеси паяння, є основними параметрами, котрі в свою чергу впливають на якість та експлуатаційні характеристики виробів. Важливим фактором використання паяних з'єднань є характеристика міцності [36].

##### **4.1.1 Структура паяних з'єднань Ковар - ВТ1-0 при застосуванні припою ПСр72, механічні властивості паяних різнорідних з'єднань**

Для проведення експериментів паяли плоскі напускні з'єднання титанового сплаву (ВТ1-0) з Коваром (29НК). Перед паянням на титановий сплав наносили бар'єрне нікелеве покриття (рис. 4.1).

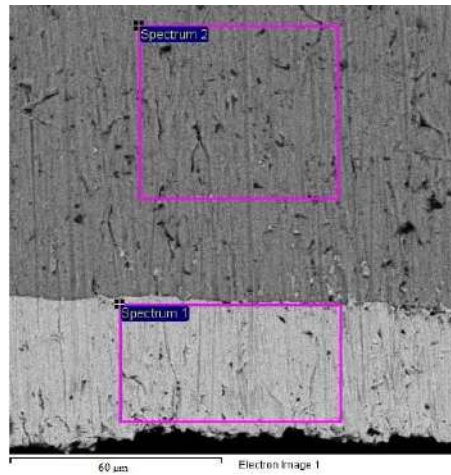


Рисунок 4.1 - Зразок титанового сплаву з бар'єрним покриттям

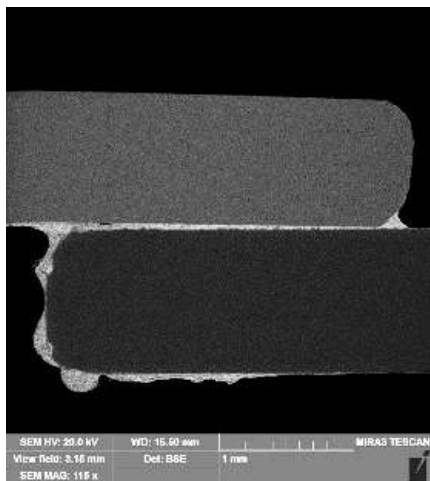
Мікрорентгеноспектральними дослідженнями підтверджено якісне формування щільного покриття по всій поверхні зразка, тобто зразок не містить порожнин, різного роду включень, відсутні тріщини. ( табл. 4.1., рис. 4.1).

Таблиця 4.1 – Результати мікрорентгеноспектральних досліджень зразка з бар'єрним покриттям

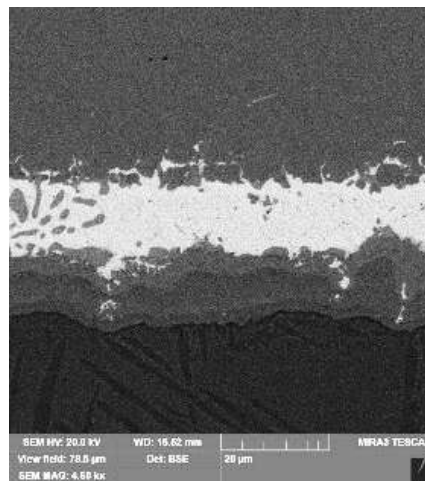
№ спектру	Хімічні елементи, мас. %			
	Al	Si	Ti	Ni
1	-	0.47	0.58	98.94
2	0.40	0.82	96.30	2.48

Паяння різнорідних з'єднань виконували в вакуумній печі з радіаційним нагрівом. З отриманих з'єднань вирізали зразки і за стандартною методикою готували мікрошліфи, які досліджували з застосуванням електронної мікроскопії.

Паяння при температурі 820 °С ( $\tau=15$  хв) сприяє розтіканню припою по всій поверхні титанового сплаву з утворенням напливів припою на боковій і нижній зоні зразка (рис. 4.2, а). На деяких ділянках паяного шва припій проникає по границям зерен основного металу-Ковару (рис. 4.2, б).



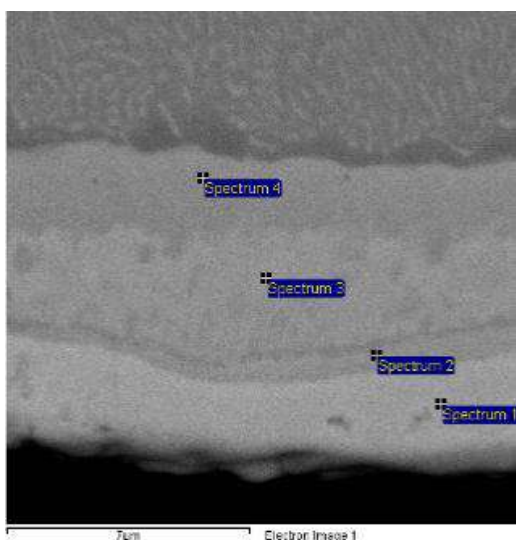
а



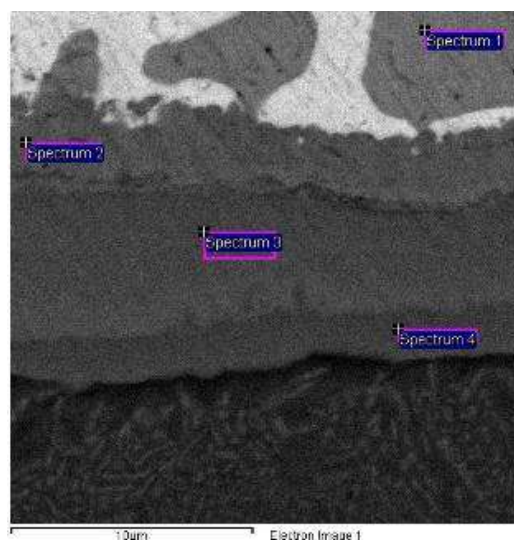
б

Рисунок 4.2 - Зовнішній вигляд (а) і мікроструктура шва (б) паяного зразка різнорідних матеріалів

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що хімічний склад бар'єрного нікелевого покриття на поверхні титанового сплаву має шарувату структуру і кожен шар відрізняється за хімічним складом (рис. 4.3, табл. 4. 2).



а



б

Рисунок 4.3 - Структура бар'єрного покриття на зовнішній (а) і внутрішній поверхні (б) титанового сплаву

Таблиця 4.2 - Хімічний склад покриття на зовнішній поверхні паяного зразка

№ спектру	Хімічні елементи, ат. %						
	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Ag
1	0.53	26.92	0.00	0.00	72.35	0.00	0.20
2	0.00	47.16	0.00	0.00	52.84	0.00	0.00
3	0.00	50.64	0.40	0.00	48.73	0.00	0.23
4	0.00	67.89	0.00	0.00	31.94	0.00	0.17

Концентрація титану в покритті на зовнішній (табл. 4. 2, рис. 4.3, а) і внутрішній поверхні зразка (табл. 4.3, рис. 4.3, б) близькі.

Таблиця 4.3 - Хімічний склад покриття на внутрішній поверхні

№ спектра	Хімічні елементи, ат. %						
	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Ag
1	0.00	0.56	1.00	0.00	1.79	92.88	3.77
2	0.00	26.15	1.08	1.03	68.01	3.42	0.32
3	0.00	50.32	1.56	0.97	44.67	2.09	0.38
4	0.35	67.13	0.21	0.00	32.31	0.00	0.00

Концентрація нікелю відрізняється, що обумовлено фізико-металургійними процесами, які протікають під час паяння в вузьких зазорах, а також наявністю градієнта концентрацій складових хімічних елементів припою і основного металу [31, 135-136].

Аналіз отриманих даних показує, що покриття представляє собою сплав на базі системи титан-нікель. Відповідно до бінарних діаграм стану в металевій системі титан-нікель [137] утворюються три сполуки:  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  і  $TiNi_3$ .

На основі даних локального мікрорентгеноспектрального аналізу і бінарних діаграм стану можна припустити, що ближче до титанового сплаву спостерігається утворення шару фази  $Ti_2Ni$  (біля 33 ат. % нікелю). Сполука  $TiNi_3$  (біля 75 ат. % нікелю) спостерігається в вигляді зовнішнього шару на міжфазній границі метал паяного шву - покриття. Між даними шарами виділяється сполука  $TiNi$  з концентрацією нікелю (49 -53 % ат.).

В зв'язку з тим, що температура паяння знаходиться на рівні  $820^{\circ}C$  і витримка складає  $\tau = 15$  хв, в паяному шві спостерігаються одиничні дефекти в вигляді непропаїв (рис. 4.4).

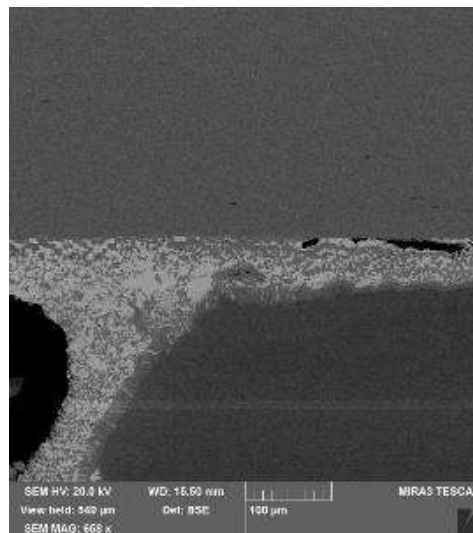


Рисунок 4.4 - Дефекти в паяному шві різнорідного з'єднання Ковар – титановий сплав VT1-0

Скорочення часу паяння до 5 хвилин при цій же температурі не впливає на формування паяних швів. Припій також повністю змочує титановий сплав, затікає на зворотню сторону титаної пластини і утворює тонкий шар, який охоплює титанову пластину з усіх сторін (рис. 4.5, а). При цьому припій частково витікає з паяльного зазору, що призводить до утворення дефектів в вигляді пор і непропаїв (рис. 4.5, б).

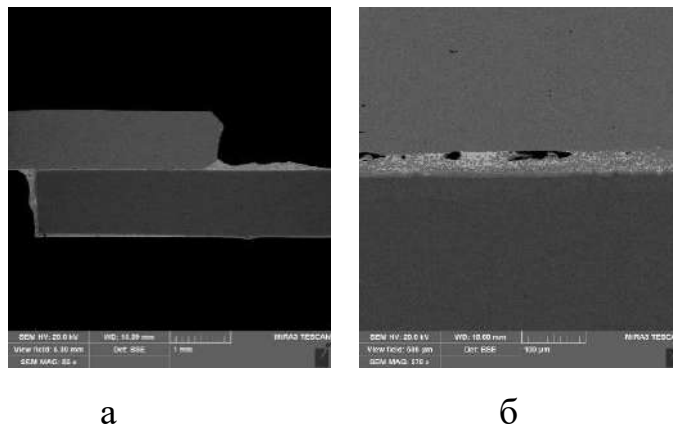


Рисунок 4.5 - Зовнішній вигляд (а) і мікроструктура (б) паяного зразка за режимом:  $T_{п} = 820 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв}$

На зовнішній поверхні зразка спостерігається велика кількість припою, а в шві його кількість зменшується, що і являється причиною утворення дефектів.

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом визначено хімічний склад окремих фаз в паяному шві, що свідчить про взаємодію титанового сплаву з нікелевим покриттям під час паяння, що призводить до насичення останнього титаном.

Паяний шов характеризується двофазною структурою, наявністю двох твердих розчинів: на основі срібла (93%, світла фаза) і на основі системи Cu-Ni, в якому розчинилось 2,36% заліза, 0,78% срібла (рис. 4. 6, а, б, табл. 4. 4).

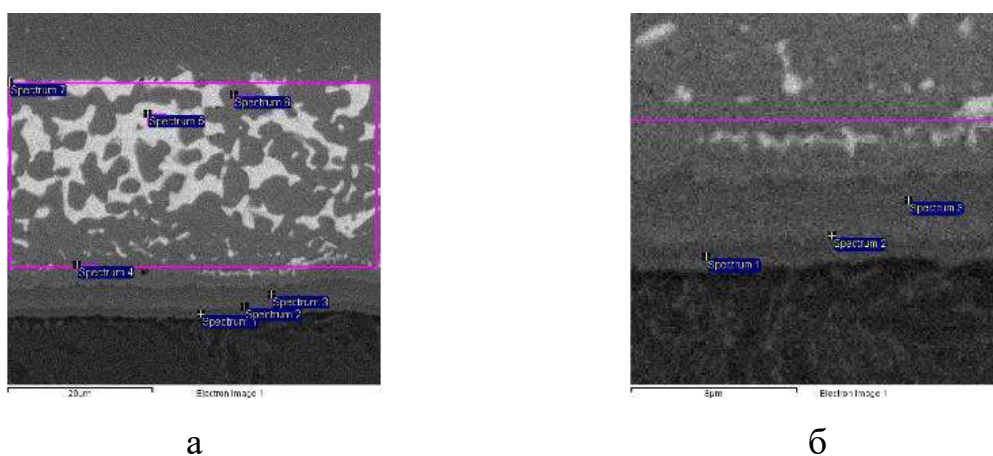


Рисунок 4.6 - Мікроструктура паяного шва (а) і покриття (б) різнофазного з'єднання ( $T_{п} = 820 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв}$ )

Таблиця 4.4 - Хімічний склад покриття на внутрішній поверхні паяного зразка

№ спектра	Хімічні елементи, мас.%						
	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Ag
1	0.17	54.49	1.95	0.00	43.39	0.00	0.00
2	0.14	42.72	0.00	0.00	56.87	0.00	0.27
3	0.00	39.50	0.00	0.00	58.93	1.29	0.28
4	0.00	2.04	0.00	0.17	77.72	19.81	0.26
5	0.00	0.00	1.89	0.00	1.29	4.31	92.51
6	0.00	0.06	2.36	0.60	47.96	48.25	0.78
7	0.00	0.21	0.00	0.20	40.45	33.25	25.88

В паяному шві спостерігаються ділянки, які містять до 74,12 % нікелю. В той час, як галтельні ділянки характеризуються класичною евтектичною структурою, характерною для даного припою (рис. 4.7).

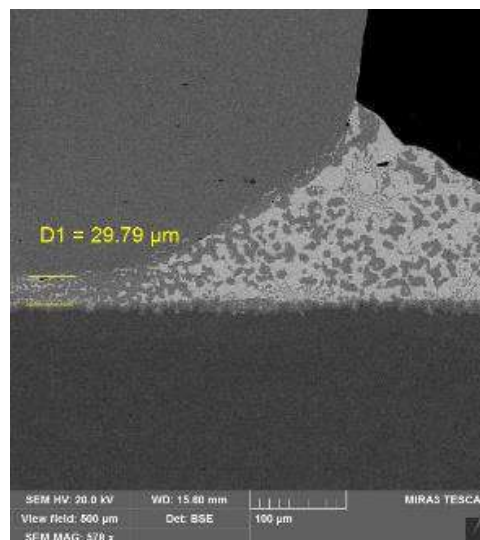


Рисунок 4.7 - Мікроструктура галтельної ділянки паяного різнорідного з'єднання ( $T_{п} = 820 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5 \text{ хв}$ )

Шарувата структура покриття зберігається: шар, що прилягає до титанового сплаву містить до 57 % титану; шар, що прилягає безпосередньо

до паяного шву містить 77,72 % нікелю, 19,81% міді. Практично це твердий розчин міді в нікелі.

Зниження температури паяння до 797<sup>0</sup>С при витримці 15 хвилин не покращує якість паяних швів різнорідних з'єднань (рис. 4.8, а).

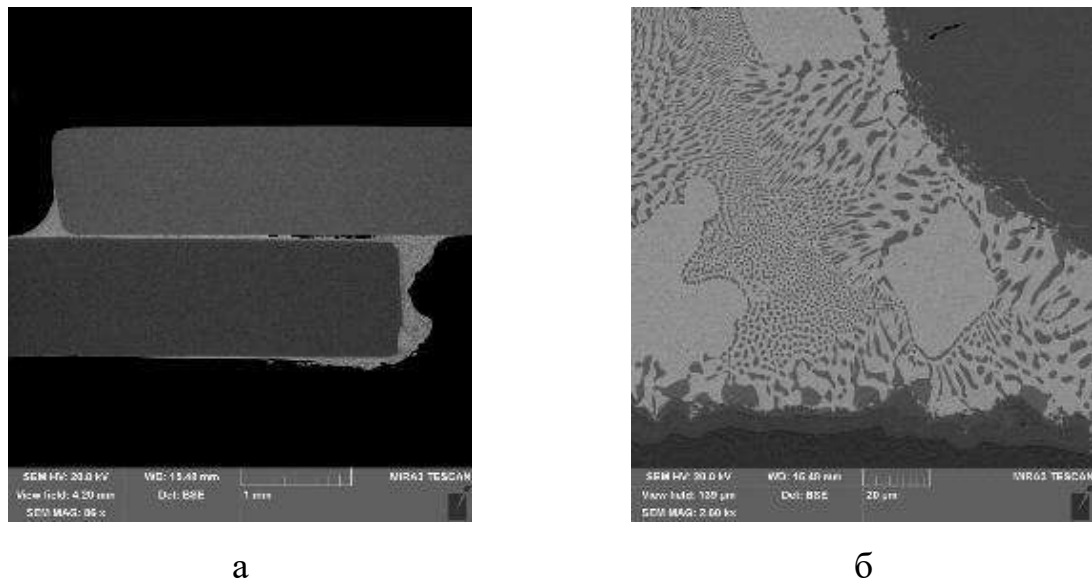


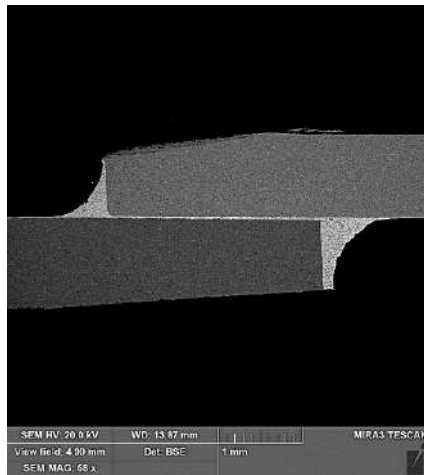
Рисунок 4.8 - Зовнішній вигляд напускного різнорідного з'єднання (а) і мікроструктура галтельної ділянки (б)

Спостерігається розтікання припою по всій поверхні основного металу, утворення дефектів в вигляді непропаю (рис. 4.8, а). Припій, який застосовується для паяння різнорідних з'єднань, характеризується евтектичною структурою (рис. 4.8, б), кристалізація його відбувається при постійній температурі. За рахунок підвищеної рідкотекучості припій частково витікає з паяльного зазору, що призводить до утворення непропаю. Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що в бар'єрне покриття містить в незначній кількості складові елементи припою. Зменшення часу паяння до 5 хвилин не дозволяє усунути утворення дефектів.

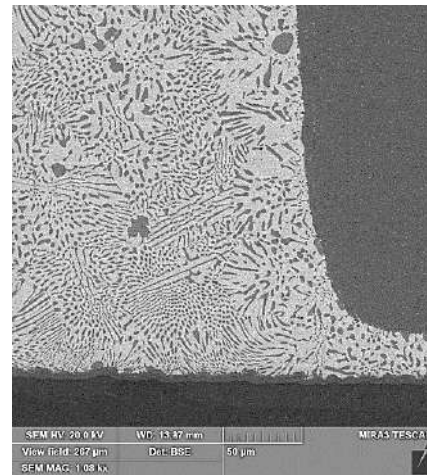
Подальше зменшення часу паяння до 1 хвилини забезпечило якісне формування паяного шву, в якому відсутні дефекти (рис. 4.9, а). Спостерігаються повні плавні галтельні ділянки, що утворені зернами



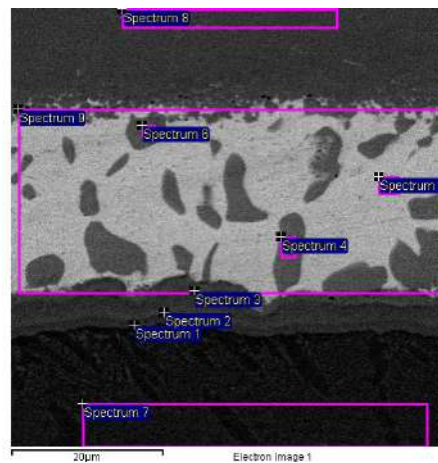
твердого розчину на основі міді і на основі срібла (рис. 4.9, б). які формують евтектичну стільникову структуру, характерну для даного припою.



а



б



в

Рисунок 4.9 - Зовнішній вигляд паяного напускового зразка 29НК+ВТ1-0 (а), мікроструктура галтельної ділянки (б) і паяного шву (в)

В даному випадку хімічний склад галтельної ділянки і паяного шву мало відрізняються. Слід зазначити, що кристалізація металу паяного шва протікає в обмеженому об'ємі при наявності близької міжфазної границі. Матрицю паяного шва представляє твердий розчин на основі срібла, в якому виділяються зерна твердого розчину на основі міді (табл. 4.5, рис. 4.9, в). Такі особливості позитивно відображаються на властивостях паяних з'єднань.

Таблиця 4.5 - Хімічний склад окремих структурних складових паяного різнорідного з'єднання

№ спектру	Хімічні елементи, % мас.						
	Al	Ti	Fe	Co	Ni	Cu	Ag
1	0.34	64.12	0.00	0.00	35.40	0.00	0.13
2	0.15	54.36	0.00	0.19	43.82	1.11	0.36
3	0.18	39.11	2.46	1.55	52.60	3.42	0.69
4	0.00	0.58	1.00	0.00	1.47	90.89	6.06
5	0.00	0.11	0.00	0.18	0.00	8.53	91.18
6	0.08	0.08	1.55	0.29	5.19	74.59	18.22
7	0.35	88.41	0.00	0.00	11.24	0.00	0.00
8	0.00	0.09	47.62	13.27	37.13	1.65	0.24
9	0.00	3.76	1.30	0.18	7.89	37.55	49.33

Вивчення впливу температурного режиму вакуумного паяння на формування структури паяних різнорідних з'єднань (BT1-0 +29НК) показало, що паяння при підвищеній температурі ( $T_p=820^\circ\text{C}$ ) призводить до часткового витікання припою з паяльного зазору і утворення дефектів в вигляді непропаю. Підвищена температура паяння ( $T_p=820^\circ\text{C}$ ) сприяє розтіканню припою по поверхні зразка, що паяється і призводить до повного покриття основного металу тонким шаром припою. В результаті дифузійних процесів, які протікають під час паяння на міжфазній границі припій - нікелеве покриття відбувається його насичення елементами основного металу і припою.

З отриманих результатів досліджень витікає, що оптимальним температурним інтервалом паяння плоских зразків різнорідних матеріалів є температура, яка близька до температури ліквідусу припою.

*Міцність на зріз паяних з'єднань Ковар - BT1-0. Мікротвердість паяних з'єднань Ковар - BT1-0.*

Для дослідження міцності BT1-0 - 29НК використовували срібний припій ПСр72 в вигляді стрічки товщиною 100 мкм, яку розміщали в зазорі. Зразки паяли в струбціні без додаткового навантаження. Паяння титанових зразків проводили з електролітично нанесеним нікелевим покриттям і з

застосуванням допоміжної термічної обробки підшару та без неї. Для механічних випробувань застосовували зразки розміром  $90 \times 30 \times 1$  і спеціальну оснастку (рис.4.10).

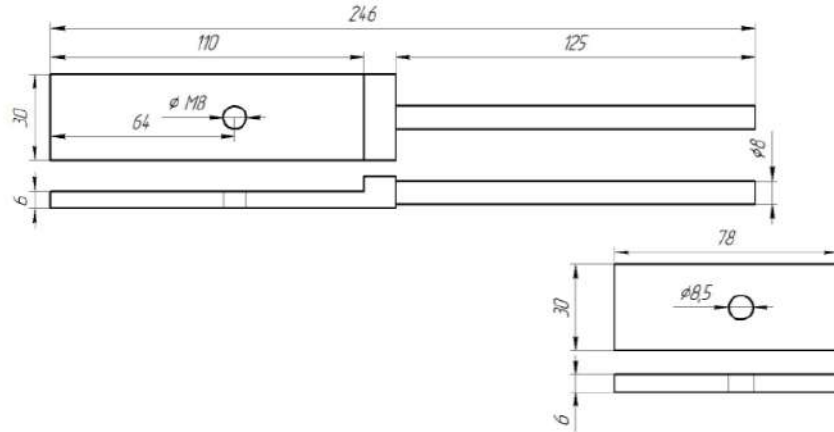


Рисунок 4.10 - Оснастка для механічних випробування тонких зразків

Механічні випробування показали, що міцність на зріз паяних зразків без термічної обробки допоміжного підшару становить 102-140 МПа. Проведення термічної обробки допоміжного підшару сприяє незначному на 11% підвищенню міцності на зріз паяних з'єднань (рис. 4.11).

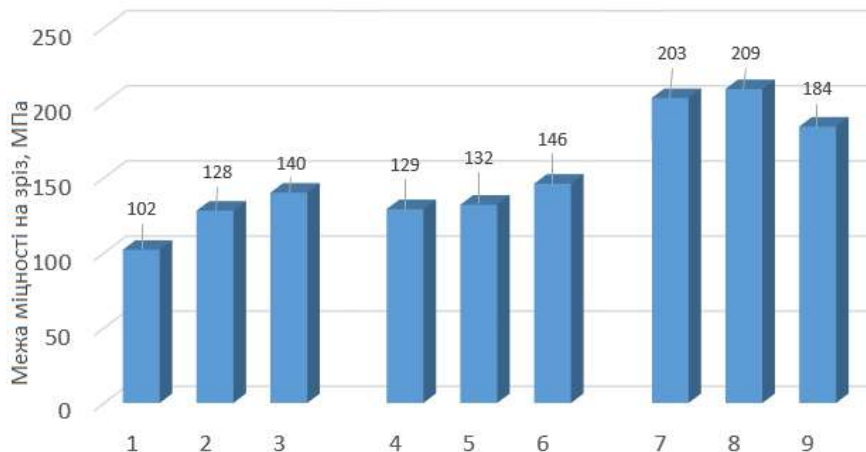
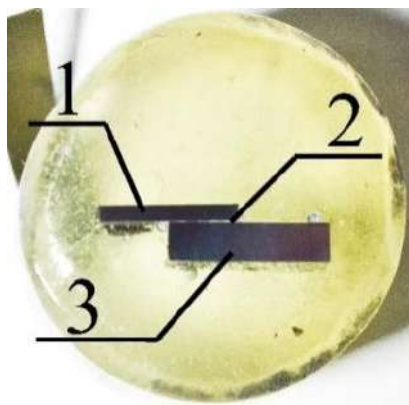


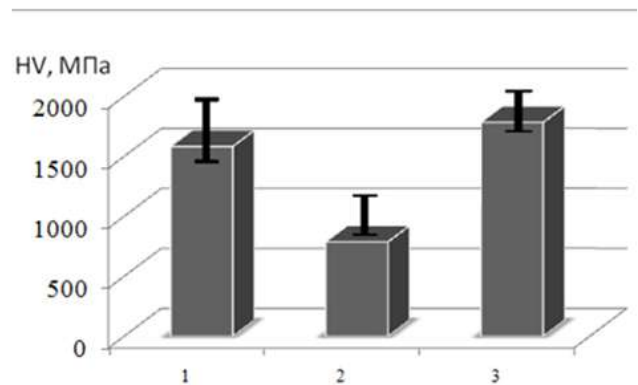
Рисунок 4.11 - Міцність на зріз паяних з'єднань ВТ1-0 - Ковар: 1, 2, 3 – без термічної обробки допоміжного підшару; 4, 5, 6 – з термічною обробкою допоміжного підшару; 7, 8, 9 – з термічною обробкою допоміжного підшару та поліруванням титану перед нанесенням покриття

Подальше підвищення міцності на зріз на 47 % забезпечує застосування термічної обробки допоміжного підшару та полірування титану ( $R_a \approx 0,050$ ) перед нанесенням допоміжного підшар.

Мікротвердість паяних з'єднань досліджували з застосуванням мікротвердоміра ПМТ-3 при навантаженні  $P = 50$  г. Отримані результати досліджень показали, що числові значення мікротвердості паяного шва займають проміжне положення між мікротвердістю Ковару і титанового сплаву (рис. 4.12).



а



б

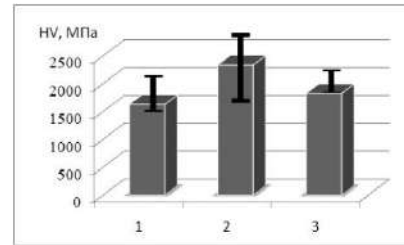
Рисунок 4.12 – Макрошліф (а) паяного з'єднання ВТ1-0 (1) + припій (2) + 29НК(3) і мікротвердість (б)

З метою визначення впливу попередньої обробки основного металу на мікротвердість проводили порівняльні дослідження мікротвердості паяних з'єднань, які паяли без бар'єрного покриття.

Отримані результати досліджень показали, що при вакуумному паянні різномірних матеріалів ВТ1-0 + 29НК без захисного покриття мікротвердість паяного шва значно підвищується (рис. 4.13, а, б), що свідчить про утворення в паяному шві твердих інтерметалідних фаз.



а



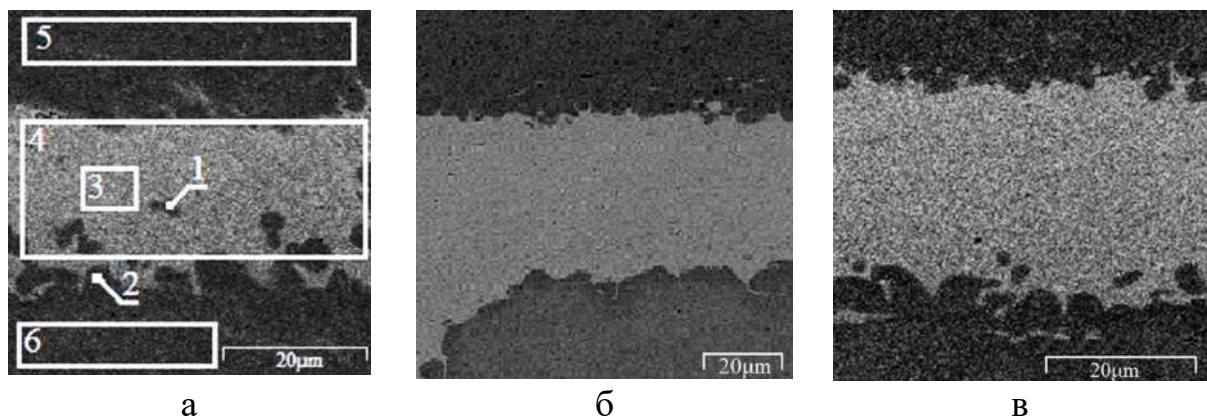
б

Рисунок 4.13 – Макрошліф паяного з'єднання (а) без бар'єрного покриття ВТ1-0 (1) + припій (2) + 29НК(3) і мікротвердість (б)

Таким чином, отримані експериментальні дані досліджень з визначення мікротвердості паяних з'єднань показали, що застосування розробленої технології нанесення бар'єрного покриття забезпечує зниження мікротвердості паяного шва на ~ 800-1000 МПа (рис. 4.12, 4.13).

#### 4.1.2 Формування структури паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь та механічні властивості при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co

Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу паяних з'єднань Ковар- корозійностійка сталь (припій Cu-Mn-0,5Co) показали, що в паяному шві кристалізується структура твердого розчину на основі системи Cu-Mn (рис. 4.14 а, табл. 4.6, спектр 3).



а

б

в

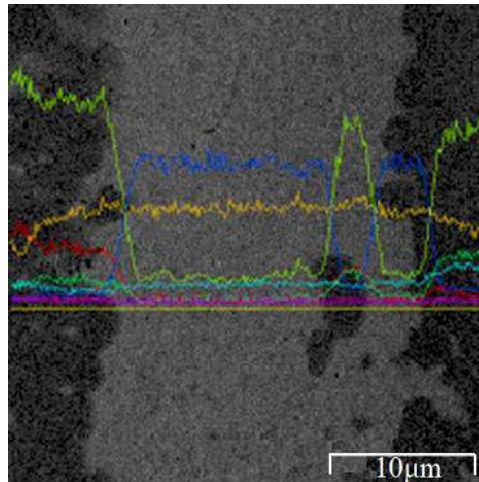
Рисунок 4.14 - Мікроструктура паяного шву при застосуванні припою системи Cu-Mn-0,5Co (а) і Cu-Mn-1,0Co (б, в)

Таблиця 4.6 - Хімічний склад окремих фаз паяного шва (припій Cu-Mn-0,5Co)

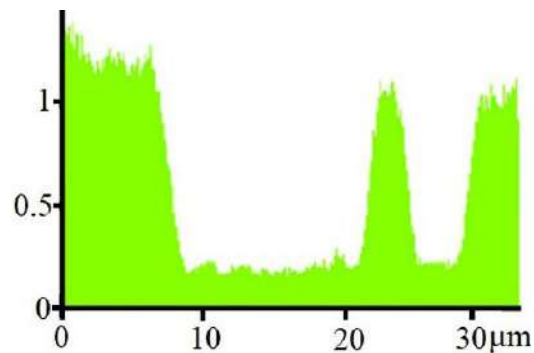
№ спектра	Хімічні елементи, мас. %						
	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.20	5.96	21.91	46.54	8.44	6.39	10.57
2	0.12	5.49	20.82	44.31	7.74	8.57	12.95
3	0.08	0.41	19.92	4.00	0.78	5.45	69.37
4	0.00	1.24	20.06	8.19	1.49	6.28	62.74
5	0.45	16.05	6.49	66.05	0.77	8.29	1.90
6	0.00	0.23	6.29	48.18	15.53	23.99	5.78

В периферійній зоні паяного шву, що знаходиться ближче до основного металу, кристалізуються зерна фази на основі твердого розчину Fe-Mn, що містять також інші складові елементи припою (табл. 4.6, спектр 2) [134].

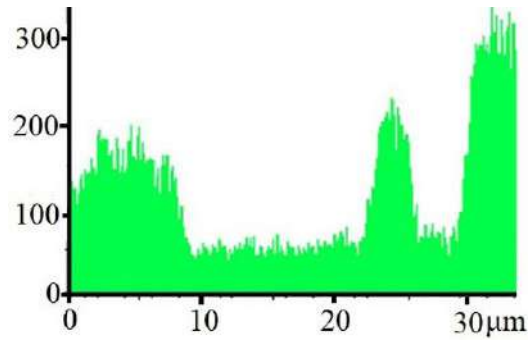
Дані локального мікрорентгеноспектрального аналізу добре корелюють з результатами, що отримані шляхом сканування електронним променем перпендикулярно паяному шву (рис. 4.15).



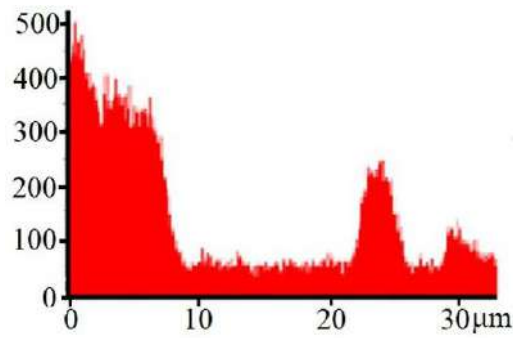
а



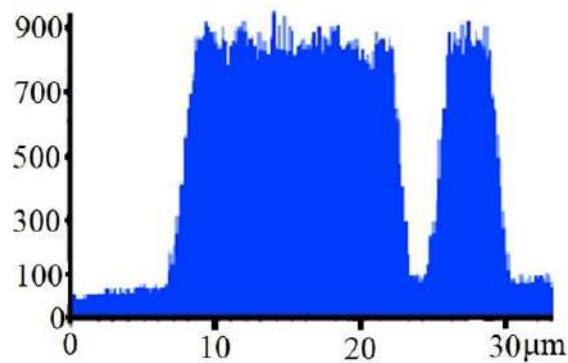
б



B



Г



Д

Рисунок 4.15 - Електронне зображення (а) і якісний розподіл елементів: заліза (б), кобальту (в), хрому (г) і міді (д) при застосуванні припою системи  $\text{Cu} - \text{Mn} - 0,5\text{Co}$

Вони свідчать про підвищення концентрації заліза, кобальту і хрому в часточках фази, що виділяється в паяному шві в зоні міжфазної границі припій-основний метал, і одночасне зниження концентрації міді (рис. 4.15 б, в, г, д).

При застосуванні припою з підвищеною концентрацією кобальту (з 0,5 до 1 мас. %) при вакуумному паянні різнорідних з'єднань ковар-

корозійностійка сталь спостерігається аналогічна морфологічна будова паяного шву. Його основною складовою є твердий розчин на основі системи Cu-Mn. В приграничній з основним металом зоні формується незначна кількість зерен фази Fe-Mn-Co (рис. 4.14 б, в).

Мікроструктура прямої галтелі і шву не відрізняється за хімічним складом і містить матрицю - твердий розчин на основі міді (рис. 4,14 а) і окремі одиничні зерна фази на основі заліза: 45,09Fe-23,9Mn-12,04Co-9,29Cu-5,91Ni-4,22Cr-0,15Si, які кристалізуються ближче до межі з основним металом (рис. 4.14 б, в).

В процесі нагріву після досягнення температури паяння і певній витримці основний метал взаємодіє з припоєм. Наявність градієнту концентрацій на міжфазній границі припій-основний метал сприяє протіканню розчинно-дифузійних процесів. Швидкість їх протікання обумовлена коефіцієнтами дифузії кожного складового елемента, часом (витримкою) при паянні, величиною паяльного зазору та іншими параметрами. В перші секунди витримки при температурі паяння метал паяного шва насичується складовими елементами основного металу до певної концентрації, після чого формуються відповідні фази. Процес формування структури паяного шва дуже складний і залежить від багатьох факторів. Важливе значення мають фізико - металургійні процеси, що протікають під час паяння, метод нагріву, параметри термічного режиму, величина паяльного зазору та інші. Кристалізація металу паяного шва відбувається в гетерогенному середовищі (різні агрегатні стани основного твердого металу і рідкого припою) за наявності градієнту концентрацій. Відомо, що присутність марганцю в припої сприяє інтенсифікації процесу розчинення основного металу при паянні сталей [90].

В паяному з'єднанні спостерігаються ділянки, в яких класичний паяний шов не візуалізується (рис. 4.16 а).



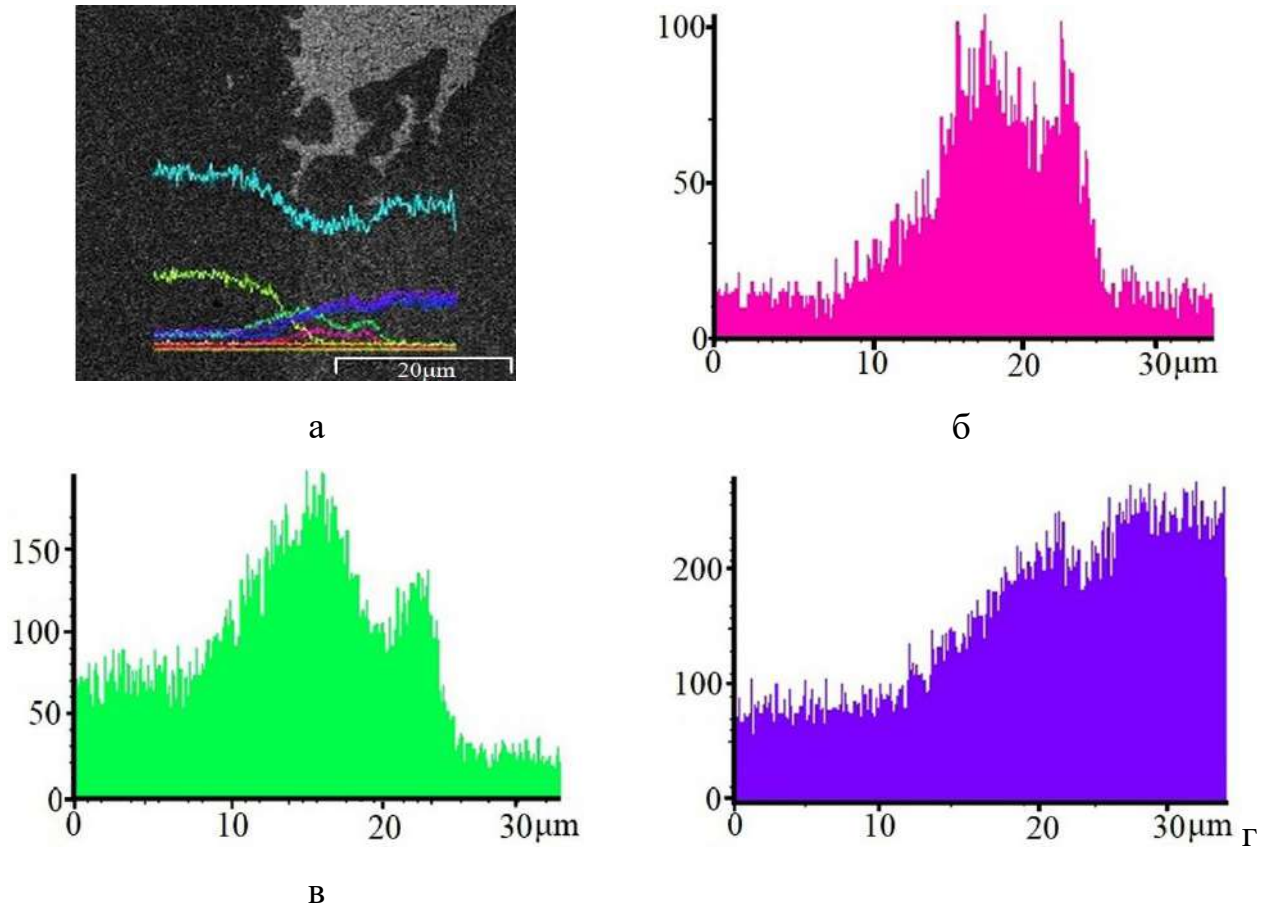


Рисунок 4.16 - Мікроструктура (а) і характеристичні спектри розподілу елементів: міді (б); марганцю (в) і нікелю (г) в паяному зразку

З метою визначення наявності складових елементів припою в даній ділянці проводили мікрорентгеноспектральні дослідження шляхом сканування електронним променем перпендикулярно до пластин і паяного шву на відстані 20 мкм від галтельної ділянки (рис. 4.16 а). Як свідчать результати якісного розподілу елементів, тобто характеристичні спектри складових елементів, в даній ділянці спостерігається підвищення концентрації міді і марганцю (рис. 4.16, б, в). Даний факт є підтвердженням наявності твердого розчину мідь-марганець в ділянці паяного шву, що обумовлено діаграмами стану металічних систем, зокрема, наявністю безперервного ряду твердих розчинів в системі мідь – марганець у всьому інтервалі концентрацій [138]. Концентрація нікелю плавно підвищується (рис. 4.16 г).

Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що результатом взаємодії розплавленого припою (Cu-Mn-2Co) і твердого основного металу є утворення

окрім твердого розчину на основі міді фази FeMnCo, що містить незначну кількість Cu, Ni і Cr. Відповідно до діаграм стану [138] дана сполука може відповідати  $\gamma$  – фазі (FeMnCo).

В галтельній ділянці, біля міжфазної границі зі сторони Ковару і зі сторони корозійностійкої сталі формуються окремі зерна фази на основі заліза, які збагачені марганцем, кобальтом, міддю ( $39\text{Fe}26\text{Mn}20\text{Co}8\text{Cu}4\text{Ni}3\text{Cr}$ ). Слід зазначити, що галтельна ділянка займає більшу площу в порівнянні зі швом, містить більшу кількість припою, але такі особливості не впливають на характер структуроутворення. Концентрація складових елементів припою і основного металу в даній фазі практично відповідає такій, що показана в попередніх дослідженнях (табл. 4.6, спектр 1 і 2). За винятком кобальту, вміст якого підвищується і зростає з підвищенням його концентрації в припої.

При використанні припою Cu-Mn-4,5Co вакуумне паяння різнорідних з'єднань Ковар - корозійностійка сталь виконували відповідно до термічного режиму (Рис. 4.17).

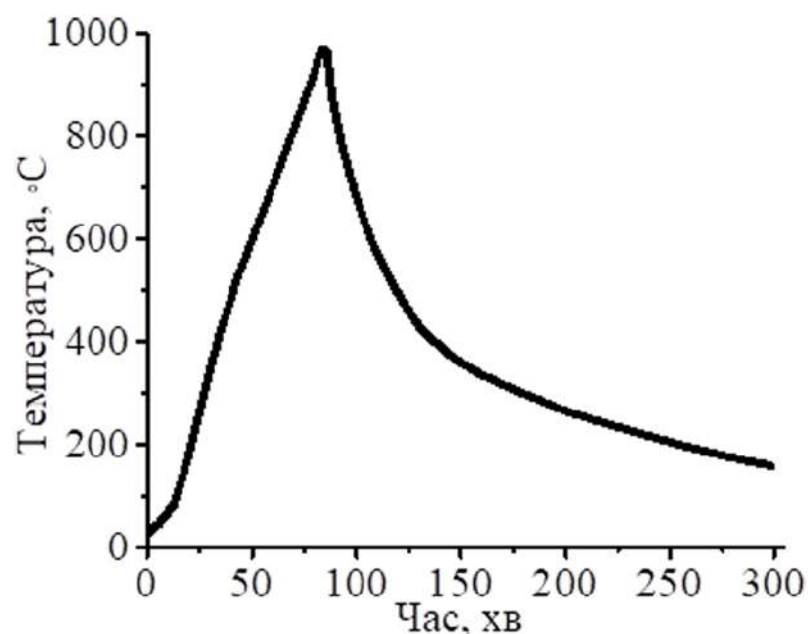


Рисунок 4.17 - Термограма циклу паяння зразків припоєм Cu-Mn-4,5Co

Встановлено, що подальше збільшення концентрації кобальту з 0,5% до 4,5 % в вихідному припої системи Cu-Mn незначно впливає на морфологію

шва. Основною складовою паяного шва залишається твердий розчин на основі системи мідь-марганець, що містить незначну кількість інших складових елементів (рис. 4.18, табл. 4.7).

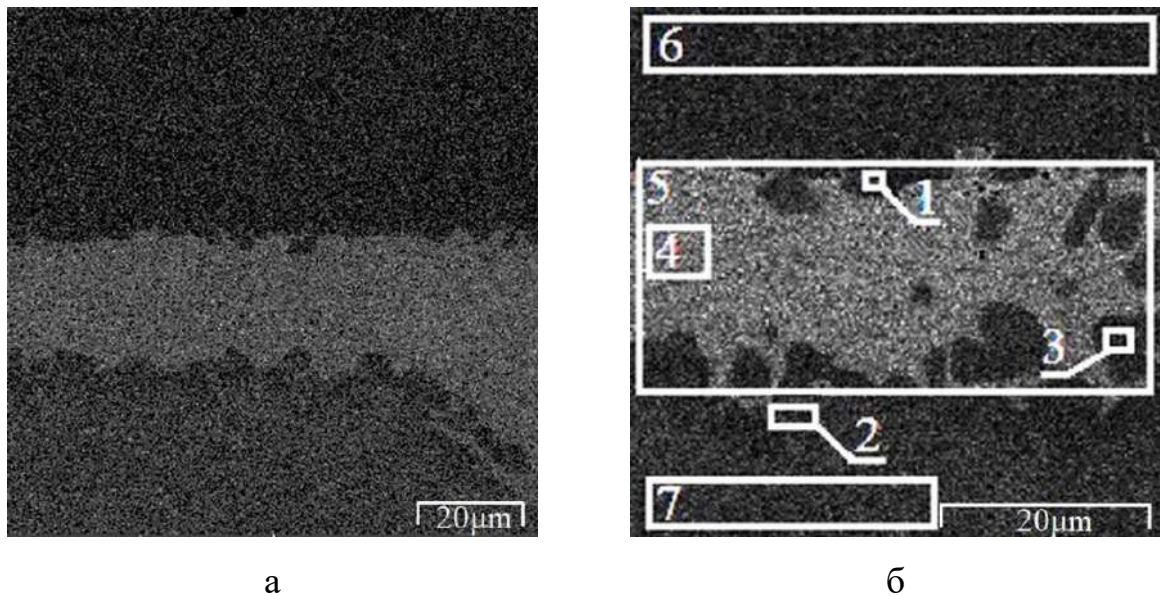


Рисунок 4.18 - Мікроструктура (а) паяного шву і досліджувані ділянки при застосуванні припою Cu -Mn-4,5Co (б)

Таблиця 4.7 - Хімічний склад окремих фаз в паяному шві

№ спектру	Хімічні елементи, мас. %						
	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.29	4.79	25.19	36.25	19.83	5.22	8.43
2	0.23	2.57	24.92	37.76	17.43	8.30	8.79
3	0.22	3.99	26.00	34.31	19.71	5.73	10.03
4	0.00	0.52	22.27	4.28	2.74	5.53	64.66
5	0.12	1.63	22.73	12.50	7.15	5.56	50.29
6	0.46	17.69	2.60	69.13	0.80	8.64	0.68
7	0.28	0.09	0.56	52.82	17.34	28.90	0.00

З обох сторін периферійних ділянок паяного шву, що прилягають до основного металу, формуються зерна фази FeMnCo(Cu,Ni,Cr). Концентрація складових елементів практично не змінюється, але підвищується концентрація кобальту до 17,43-19,83 %. Слід зазначити, що кількість таких зерен теж збільшується (рис. 4.18 б).

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що збільшення кількості кобальту в вихідному припої з 0,5% до 4,5 % призводить до підвищення його концентрації в структурних складових паяного шва. Так, в твердому розчині Cu-Mn спостерігається плавне незначне підвищення концентрації кобальту з 0,78 до 2,74 % (рис. 4.19).

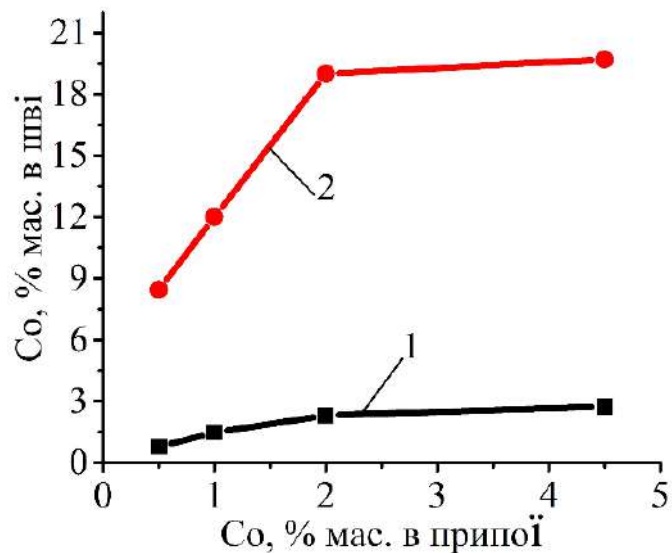


Рисунок 4.19 - Вплив кобальту в вихідному припої на його концентрацію в складових фазах паяного шву: в твердому розчині (1) і фазі на основі заліза (2) [133]

Стрімке підвищення концентрації кобальту відбувається в зернах фази на основі системи Fe-Mn-Co при збільшенні його кількості в вихідному припої з 0,5 до 2 % (рис. 4.15). Подальше збільшення вмісту кобальту з 2 до 4,5 % майже не впливає на його концентрацію в даній фазі (рис. 4.19).

Отримані результати мікрорентгеноспектральних досліджень показують, що при формуванні структури паяних швів відбуваються активні взаємні дифузійні процеси складових елементів припою і основних металів, зокрема заліза, кобальту, нікелю, хрому, марганцю, що призводить до формування фази на основі заліза (FeMnCo), яка містить незначну кількість міді, нікелю і хрому. Виділяється дана фаза в вигляді дискретних одиничних зерен в твердому розчині на основі міді. Такі структурні особливості

формування паяних швів позитивно впливають на механічні властивості паяних з'єднань.

Проведене вакуумне паяння ( $T=966^{\circ}\text{C}$ ,  $t=3\text{хв}$ ) та дослідження різнорідного з'єднання з перемінним зазором (від 0 до 1 мм) Ковар – корозійностійка сталь. Перед паянням зразок фіксували в струбцині. Припій №(4) Cu-Mn-4,5Co використовували в вигляді прокатаної стрічки товщиною 100 мкм (рис 4.20).

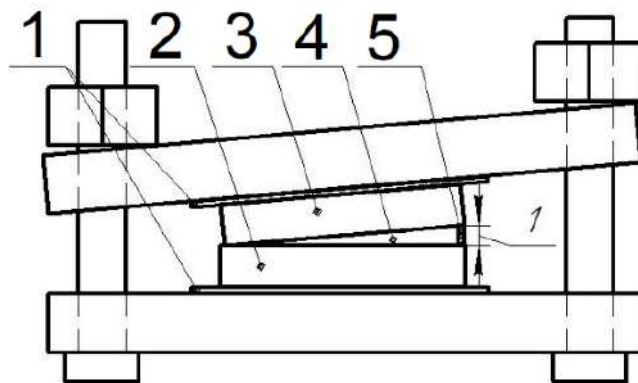


Рисунок 4.20 - Схема фіксування зразку в струбцині: 1- підкладки з кераміки; 2 - 29НК; 3-корозійностійка сталь; 4- припій; 5- фіксатор зазору (кераміка товщиною 1мм)

Як видно з отриманих результатів припій добре заповнює зазор і утримується в ньому (рис 4.21).

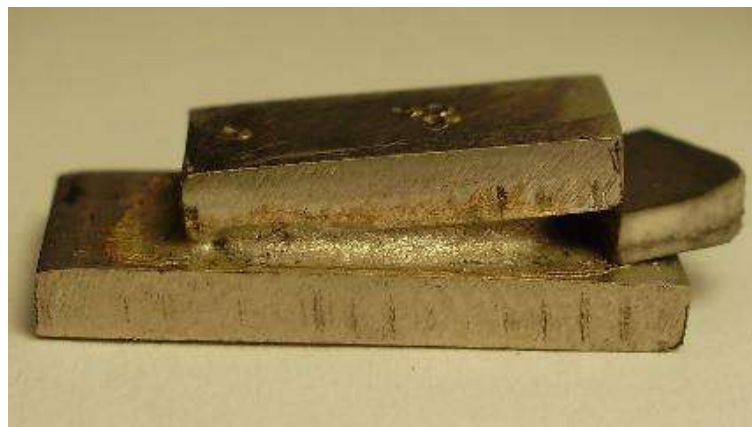
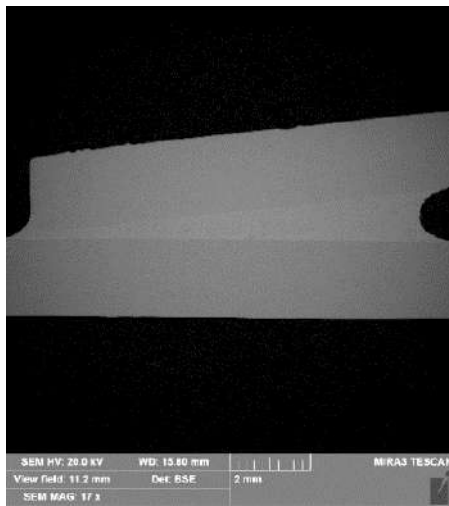


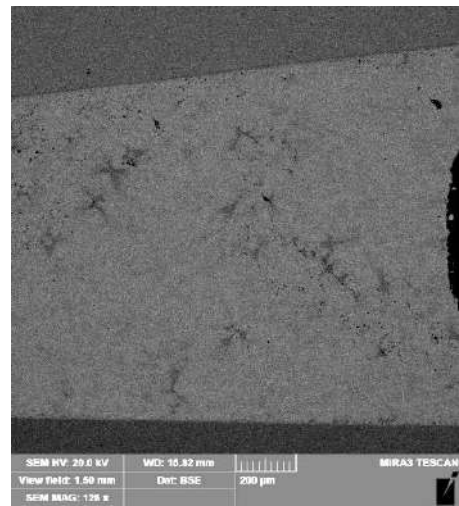
Рисунок 4.21 - Зовнішній вигляд паяного зразка

Припій, що містить в своєму складі 4.5% Со здатен заповнювати зазори та утримуватися в великих зазорах, що більші за 300 мкм. Ця особливість дає змогу значно заощадити на підготовці зразків до паяння, а саме не потрібно високоточної підгонки деталей.

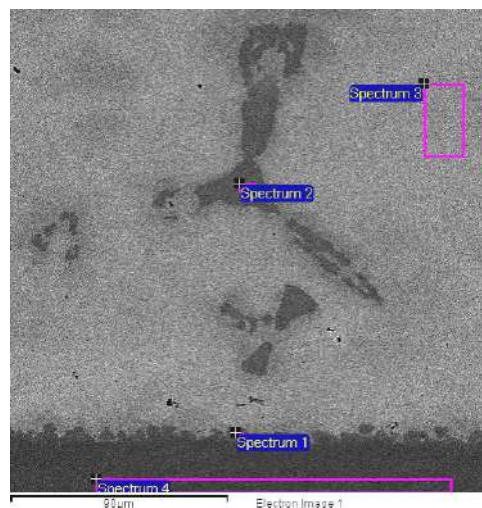
Металографічні дослідження паяних з'єднань дозволили встановити, що при використанні припою Cu-Mn-4.5Co в шві формуються фази, які відрізняються за хімічним складом від припою. Зокрема, спостерігається фаза на основі системи Mn-Co-Fe. Вона утворюється завдяки дифузійним процесам, котрі відбуваються під час процесу паяння.



а



б



в

Рисунок 4.22 – Мікроструктура паяного різномірного з'єднання Ковар – корозійностійка сталь: а – загальний вигляд; б, в – структура паяного шву

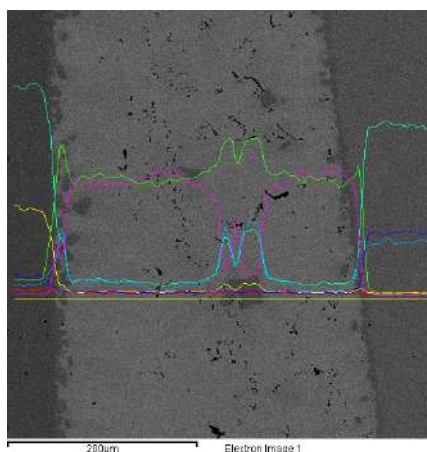
Дослідження розподілу елементного складу в локальних ділянках паяного з'єднання, проведене за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу, виявило підвищену концентрацію кобальту та марганцю в окремих фазах (рис 4.22 в, табл.4.8, спектр 2).

Таблиця 4.8 – Розподіл елементів в паяному шві з'єднання Ковар – корозійностійка сталь

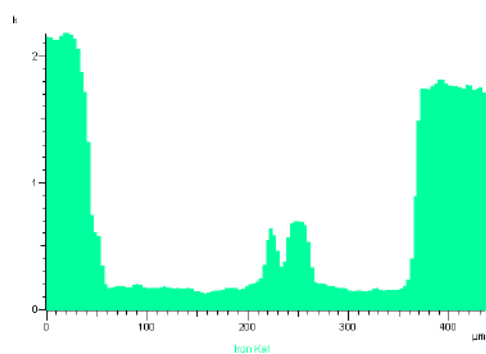
№ Спектру	Хімічні елементи, мас. %							
	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.00	0.00	2.10	38.53	13.62	27.06	0.00	18.68
2	0.00	0.00	1.03	36.88	9.11	21.86	2.19	28.93
3	0.12	0.00	0.12	25.47	0.34	2.80	3.51	67.64
4	0.38	0.35	17.23	1.13	67.06	0.43	13.41	0.00

Зі сторони корозійностійкої сталі (нижня частина) визначено фазу, яка містить підвищену концентрацію кобальту і заліза (рис 4.22, в, табл.4.8 спектр 1). Вона значно менша за розмірами та розташована на границі припій корозійностійка сталь.

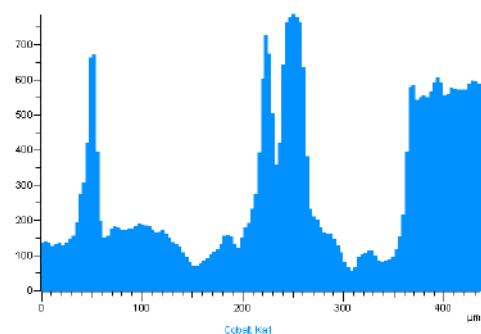
При дослідженні розподілу елементів в паяному з'єднанні Ковар – корозійностійка сталь шляхом сканування електронним променем поперечного перерізу паяного шву підтверджується присутність в центральній ділянці шву фази на основі системи Mn-Co-Fe (рис. 4.23, а, б, в).



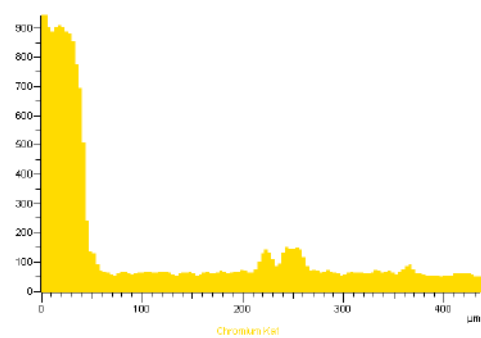
а



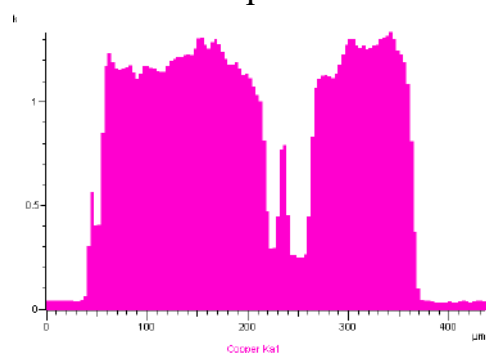
б



в



г



д

Рисунок 4.23 – Електронне зображення (а) і розподіл складових елементів: заліза (б); кобальту (в); хрому (г); міді (д) при скануванні променем паяного з'єднання Ковар – корозійностійка сталь



Отримані результати мікрорентгеноспектральних досліджень добре корелюють між собою і свідчать про наявність дифузійних процесів і формування фази на основі системи Mn-Co-Fe при кристалізації металу паяного шва в нерівноважних умовах.

Проведені експерименти по визначенню впливу витримки при паянні різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь показали, що збільшення часу витримки з трьох до 15 хвилин впливає на формування структури шву (рис4.24).

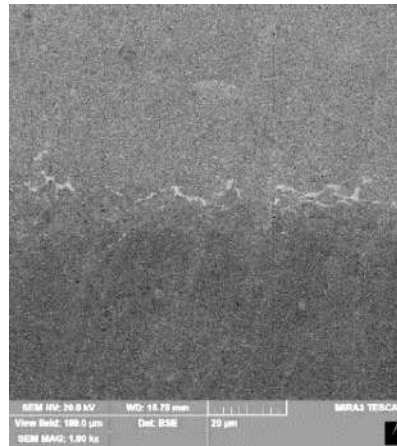
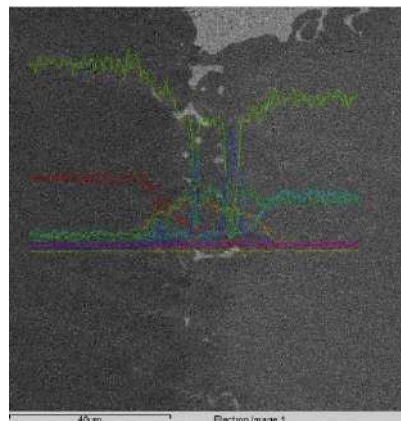


Рисунок 4.24 – Мікроструктура паяного різнорідного з'єднання Ковар – корозійностійка сталь при часі витримки 15 хвилин

При дослідженні розподілу елементів в паяному з'єднанні Ковар – корозійностійка сталь шляхом сканування електронним променем поперечного перерізу паяного шву видно, що відбувається дифузія кобальту та хрому в паяний шов. (рис. 4.25).



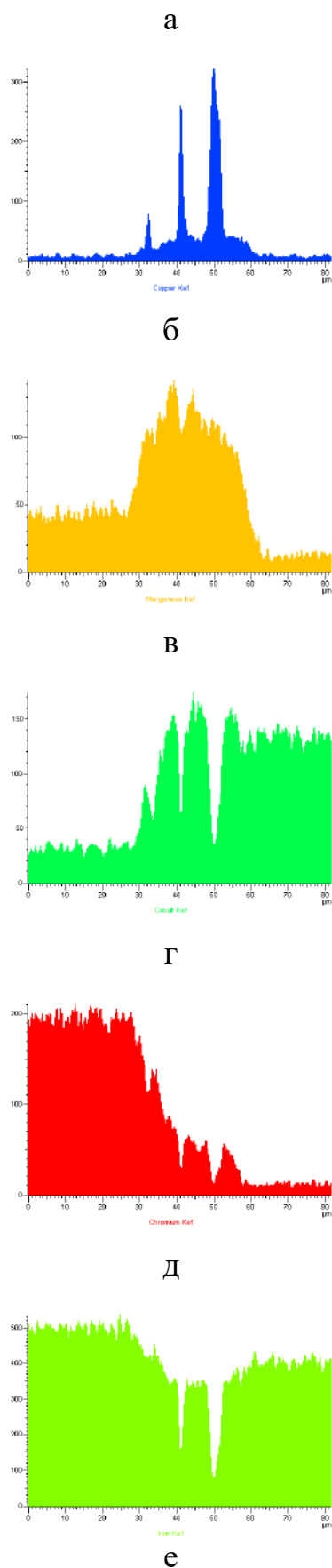


Рисунок 4.25 – Електронне зображення (а) і розподіл складових елементів: міді (б); марганцю (в); кобальту (г); хрому (д); заліза (е) при скануванні променем паяного з'єднання Ковар – корозійностійка сталь

Отримані результати мікрорентгеноспектральних досліджень свідчать про наявність дифузійних процесів та зменшення об'ємної доли фази на основі системи Cu-Mn.

Збільшення часу витримки до 30 хвилин при паянні різнорідних з'єднань Ковар - корозійностійка сталь призводить до майже повного зникнення фази на основі міді в паяному шві (рис. 4.26 а).

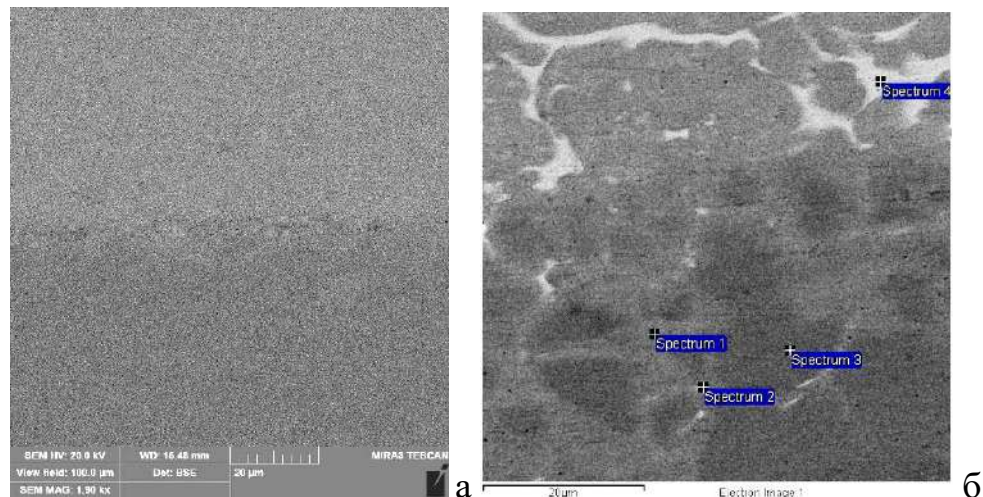


Рисунок 4.26 – Мікроструктура (а) паяного шву і досліджувані ділянки при застосуванні припою Cu -Mn-4,5Co та витримці 30 хвилин

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що при збільшенні часу витримки до 30 хв. відбувається проникнення припою по границях зерен основного металу (корозійностійкої сталі) (рис. 4.26, б, табл. 4.9 спектр 4).

Таблиця 4.9 - Розподіл елементів в паяному шві з'єднання Ковар – корозійностійка сталь при часі витримки 30 хвилин

№ спектру вес	Хімічні елементи, мас. %							
	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.31	0.27	12.66	9.76	52.79	8.51	10.40	5.30
2	0.18	0.20	9.33	8.90	34.01	1.53	6.94	38.91
3	0.36	0.23	17.85	1.42	70.49	0.33	8.63	0.70
4	0.08	0.00	0.52	13.29	4.26	2.74	8.02	71.10

Мікрорентгеноспектральні дослідження паяного шву показали, що збільшення витримки з 3 до 30 хв. при температурі паяння зразків Ковар - корозійностійка сталь сприяє підвищенню концентрації міді в твердому розчині і заліза в фазі на основі системи Fe-Mn-Co (рис. 4.27)

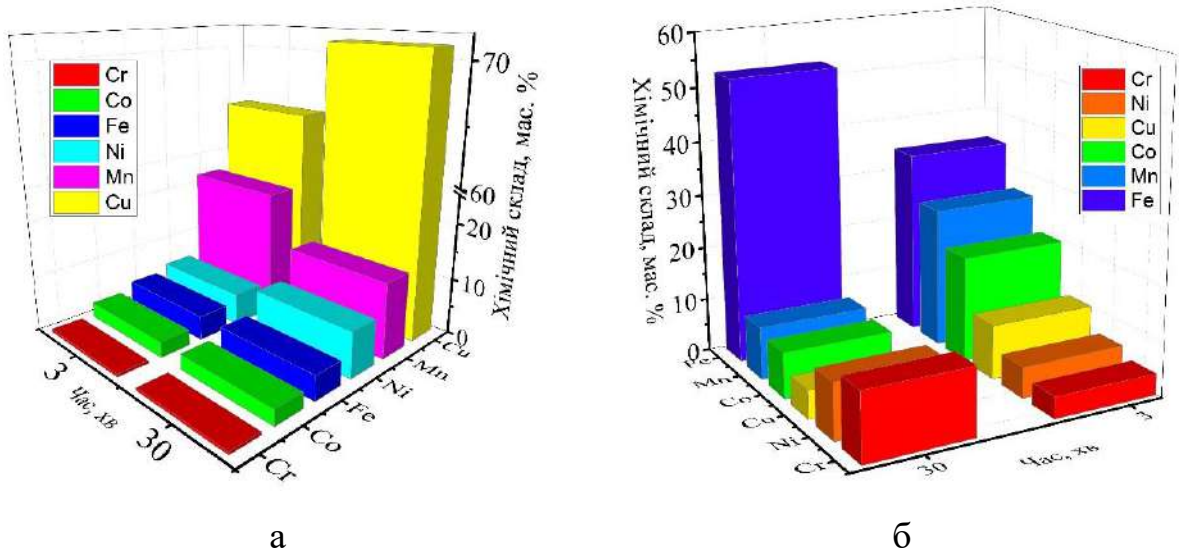


Рисунок 4.27 – Залежність хімічного складу твердого розчину (а) та фази на основі Fe від часу витримки в паяному шві

Кількість марганцю зменшується в обої фазах: твердому розчині на основі міді і в фазі на основі заліза (зі збільшенням часу витримки при паянні). При цьому концентрація хрому і нікелю зростає при паянні різнорідних з'єднань Ковар - корозійностійка сталь.

*Міцність на зріз паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь (12X18H10T), мікротвердість з'єднань Ковар+ корозійностійка сталь (12X18H10T)*

Напускні зразки Ковар – корозійностійка сталь (12X18H10T) розміщували на графітових підкладках (рис. 4.28). Вакуумне паяння проводили з нульовим фіксованим зазором.



Рисунок 4.28 – Зовнішній вигляд зразків в печі

Температура нагріву контролювали за допомогою термопари, яка закріплена безпосередньо на зразках, що дає змогу керувати циклом паяння (рис. 4.29).

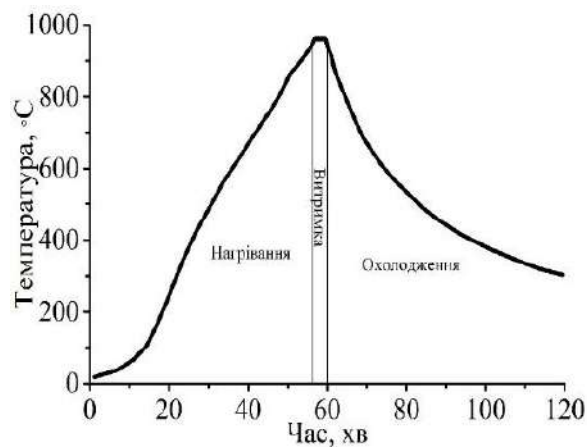


Рисунок 4.29 – Термічний цикл паяння зразків

Зразки (розміром 90x20x2мм) для визначення механічних випробувань паяних з'єднань Ковар-корозійностійка сталь виготовляли на фрезерному верстаті з послідуєчим механічним поліруванням на алмазному крузі зернистістю 125 мкм. Після операції полірування проводили обезжирювання бензином «Калоша» та зневоднення за допомогою технічного спирту. Припій використовували в литому стані в вигляді невеликих шматків (масою 0.07-0.08 г), які розміщували біля зазору (рис. 4.30) і фіксували за допомогою контактно-зварювальної машини.

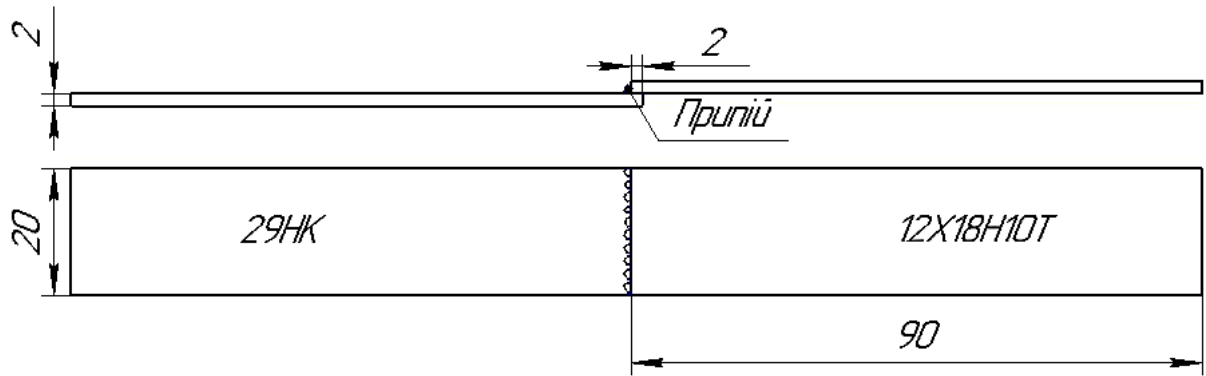


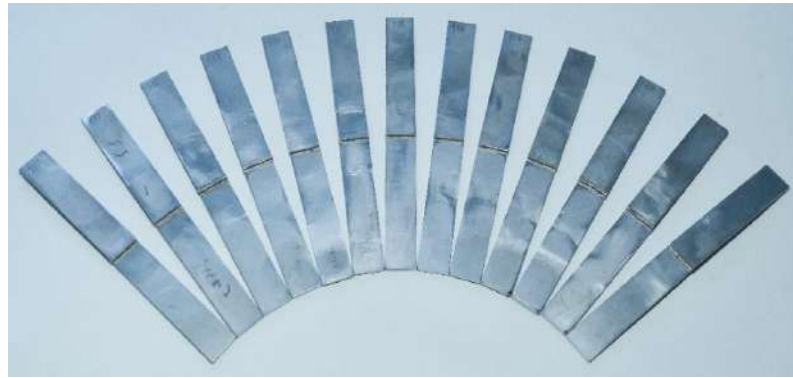
Рисунок 4.30 - Схематичне зображення різнорідного з'єднання 29HK - 12X18H10T

Температура та режими паяння експериментальними припоями з різним вмістом кобальту наведені в (табл. 4.10).

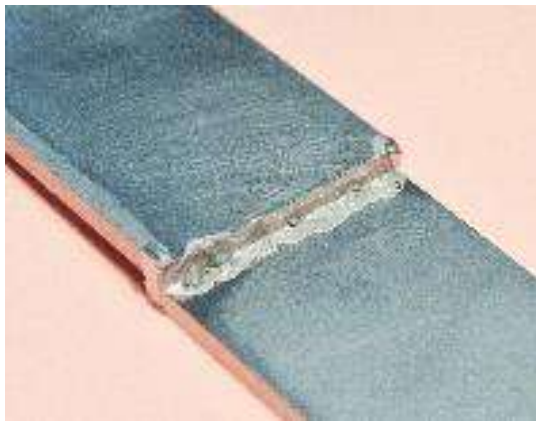
Таблиця 4.10 - Режими паяння дослідними припоями

№ зразка	Матеріал	Припій	T, °C	t, c
110	29HK - 12X18H10 T	№(1) Cu-Mn-0.5Co	939	180
111				
112				
113		№(2) Cu -Mn -1Co	946	
114				
115				
119		№(4) Cu-Mn-4,5Co	966	
120				
121				

Зовнішній вигляд паяних зразків після паяння представлено на рис. 4.31, а, б, в. Вони характеризуються формуванням повних галтельних ділянок (прямої і зворотної).



а



б



в

Рисунок 4.31 - Зовнішній вигляд паяних різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь (а), пряма галтель(б), зворотна галтель (в)

Після паяння різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь припій, що розміщували вигляді невеликих шматочків майже повністю розплавився. Аналізуючи розтікання припою можна зробити висновок, що припій плавиться краще коли має меншу фракцію не залишаючи темної кірки на місцях його фіксації. Слід також зазначити, що припій добре затікає в капілярні зазори свідченням чого є повні вихідні галтелі які формуються на зворотній стороні паяного шву.

З зовнішнього вигляду розірваних зразків видно, що зона розриву характеризується незначною пластичною деформацією. Руйнування зразків відбувалося по місцях спаю (рис. 4.32).

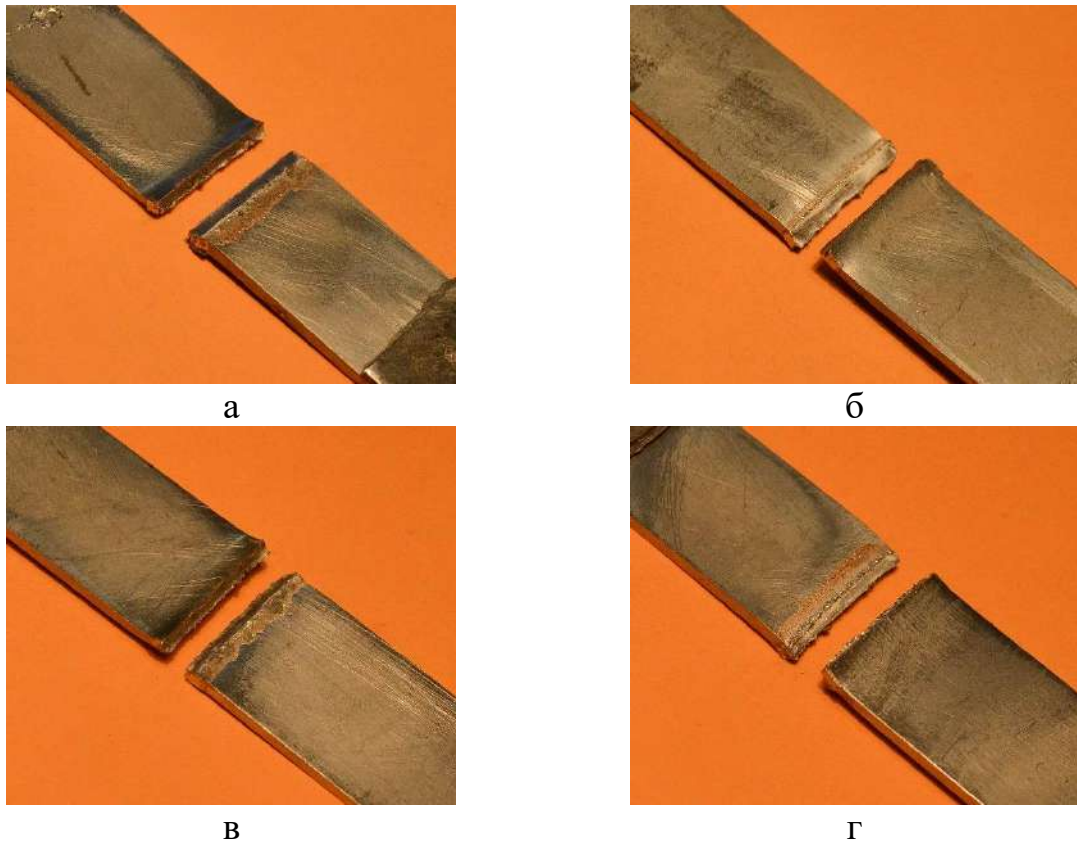


Рисунок 4.32 - Зовнішній вигляд паяних зразків після механічних випробувань: припій №(1) Cu - Mn - 0,5Co пряма галтель (а), зворотна галтель (б); припій №(4) Cu - Mn - 4,5Co пряма галтель (а), зворотна галтель (б)

З діаграми видно (рис. 4.33), що при збільшенні вмісту кобальту від 0.5 до 4,5 % міцність зростає. З проведені дослідження вказують на те, що: кобальт в системі мідь-марганець має суттєвий вплив на механічні властивості при паянні даної пари матеріалів.

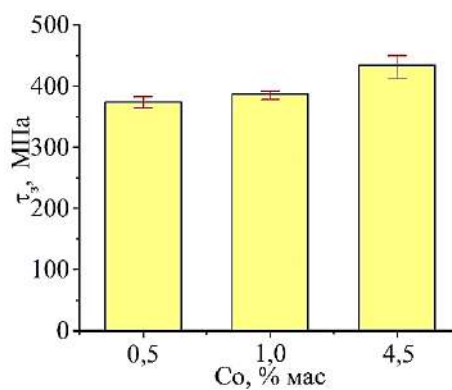


Рисунок 4.33 – Залежність міцності на зріз паяних різнорідних з'єднань від вмісту кобальту в припої [139]



Для подальшого дослідження впливу температурно-часових параметрів на механічні властивості паяних різнорідних з'єднань використовували припій системи Cu - Mn - Co, що містить 4.5 % кобальту, який забезпечив міцність на зріз в межах 415 – 451 МПа.

Експерименти проводили в вакуумній печі при  $T=966\text{ }^{\circ}\text{C}$  з витримкою: 3; 15; 30 хв. З отриманих результатів видно, що збільшення часу витримки з 3 до 15 хв. призводить до зменшення міцності на зріз майже вдвічі в межах 224-265 МПа (рис. 4.34).

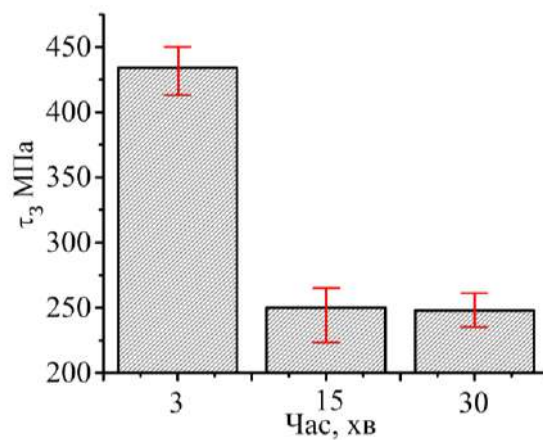


Рисунок 4.34 - Залежність міцності на зріз паяних з'єднань Ковар-корозійностійка сталь від часу витримки

Подальше збільшення часу витримки до 30 хв. майже не впливає на міцність паяних з'єднань. Це пов'язано активною взаємною дифузією компонентів припою і основного металу. Тому для паяння даної пари матеріалів рекомендовано скоротити час витримки при температурі паяння до трьох хвилин.

Дослідження мікротвердості різнорідних напускних з'єднань Ковар + корозійностійка сталь, виконаних за допомогою вакуумного паяння з використанням припою Cu-Mn-4,5Co при температурі при  $T=966\text{ }^{\circ}\text{C}$  з витримкою три хвилини показали, що мікротвердість шву знаходиться на рівні 1537-1790 МПа та не перевищує твердість корозійностійкої сталі (рис. 4.35).

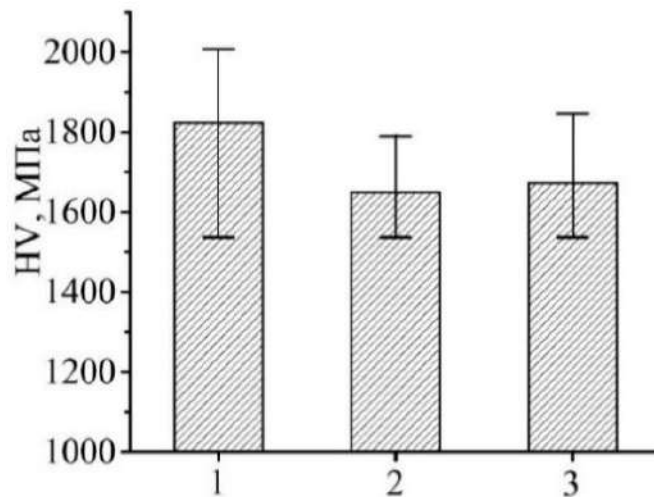


Рисунок 4.35 – Мікротвердість паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь: (1) корозійностійка сталь ; (2) паяний шов; (3) ковар

#### 4.1.3 Особливості формування структури, механічні властивості паяних з'єднань Ковар – молібден при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co

Паяння напускних різнорідних з'єднань Ковар – молібден проводили в при температурі  $T_{\text{солідус}} + 30^{\circ}\text{C}$  експериментальних сплавів. Зразки паяли без струбцини та без додаткового навантаження.

З проведені експерименти показали, що припої добре розтікаються як по Ковару так і молібдену формуючи повну зворотну гантель і бездефектні паяні шви (рис 4.36).



а



б

Рисунок 4.36 - Зовнішній вигляд паяного різнорідного з'єднання Ковар – молібден пряма (а) та зворотна галтелі (б)

З метою визначення впливу часу паяння на формування реакційної фази, яка утворюється в вигляді суцільного шару вздовж міжфазної границі молибден-припій проведена низка експериментів. Показано, що при паянні молибдену з Коваром ( $T = 966 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1 \text{ хв}$ ) формується реакційний шар  $56,42\text{Mo}-18,26\text{Fe}-11,80\text{Co}-10,25\text{Mn}$  шириною  $1 \text{ мкм}$ , який містить незначну кількість міді і нікелю (рис. 4.37, а, б, в, табл. 4.11).

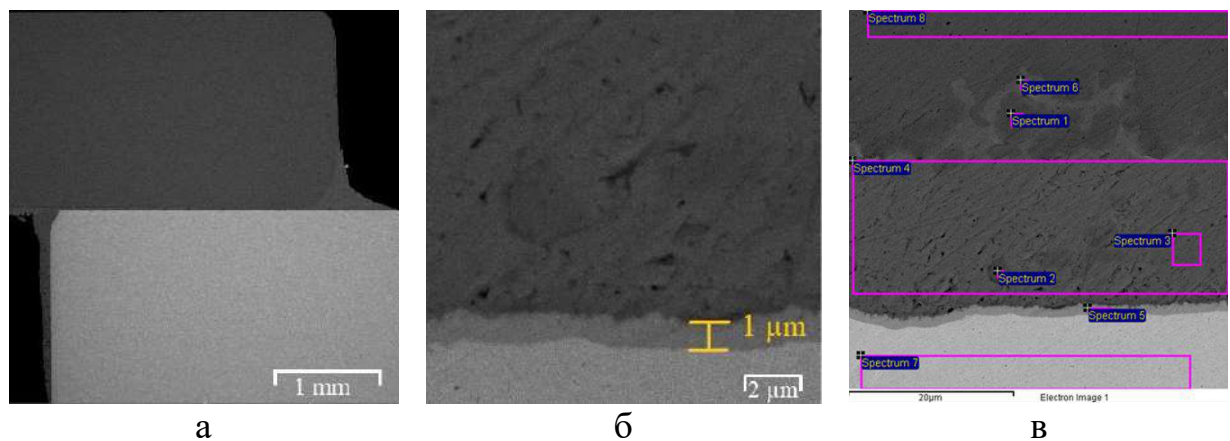


Рисунок 4.37 – Зовнішній вигляд (а), реакційний шар (б) і ділянки, в яких визначали хімічну неоднорідність (в) паяного з'єднання Мо-Ковар ( $\tau = 1 \text{ хв}$ )

Таблиця 4.11 – Хімічна неоднорідність паяного з'єднання Мо-Ковар ( $\tau = 1 \text{ хв}$ )

№ спектру	Хімічні елементи, мас %					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
1	22.12	39.49	17.62	13.50	6.42	0.85
2	29.99	28.25	21.43	5.06	10.07	5.21
3	26.53	4.52	4.41	5.37	59.17	-
4	26.33	5.71	5.02	5.15	57.79	-
5	10.25	18.26	11.80	0.69	2.57	56.42
6	24.06	8.87	5.62	9.15	52.30	-
7	-	-	-	-	0.48	99.52
8	0.69	52.79	17.75	28.77	-	-

Збільшення часу витримки з однієї до трьох хвилин призводить до незначного збільшення його ширини до  $1.25 \mu\text{m}$  (рис. 4.38, табл. 4.12 спектр 2).

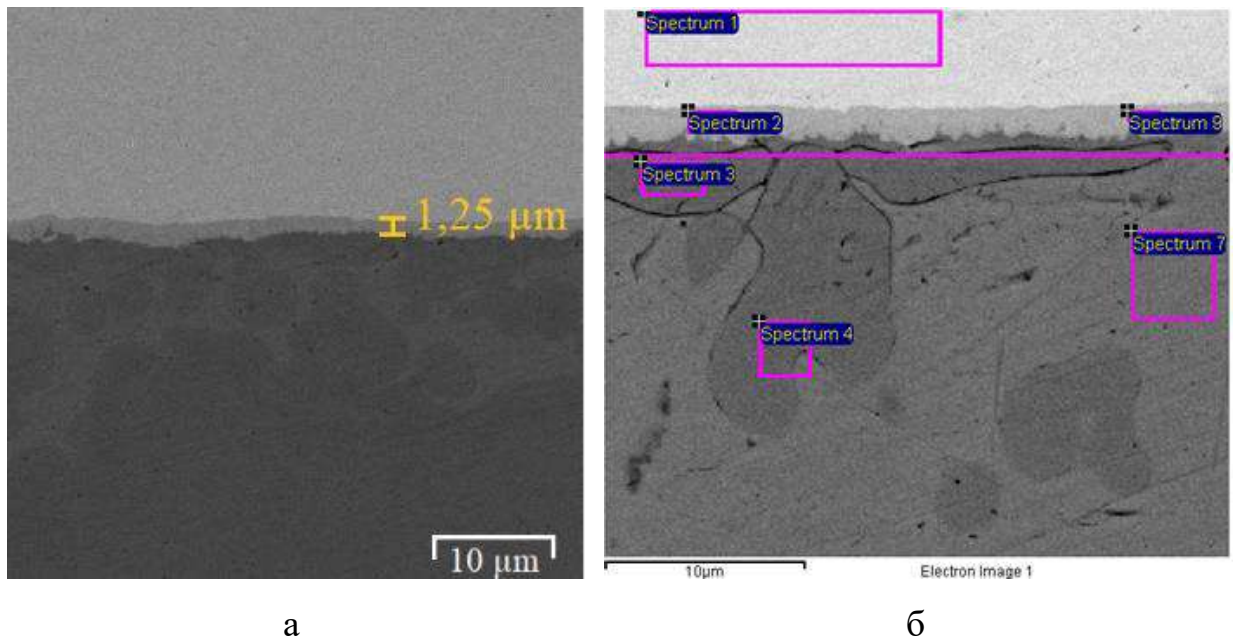


Рисунок 4.38 – Мікроструктура (а) і електронне зображення (б) паяного з'єднання Мо-Ковар ( $\tau = 3$  хв)

Таблиця 4.12 – Хімічна неоднорідність паяного з'єднання Ковар - Мо ( $\tau = 3$  хв)

№ спектру	Хімічні елементи, мас. %					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
1	-	-	-	-	-	100.00
2	8.64	19.78	11.08	1.29	2.78	56.43
3	26.51	30.35	20.89	5.62	11.06	5.56
4	26.54	28.36	18.20	7.17	19.73	
7	24.01	4.43	3.16	5.19	63.21	
8	23.68	10.09	6.48	6.14	52.24	1.39
9	7.76	19.97	10.98	1.17	1.07	59.05

Подальше збільшення часу витримки до 15 хвилин призводить до збільшення ширини прошарку в межах  $2 - 3 \mu\text{m}$ . (рис. 4.39 а, б, в, г).

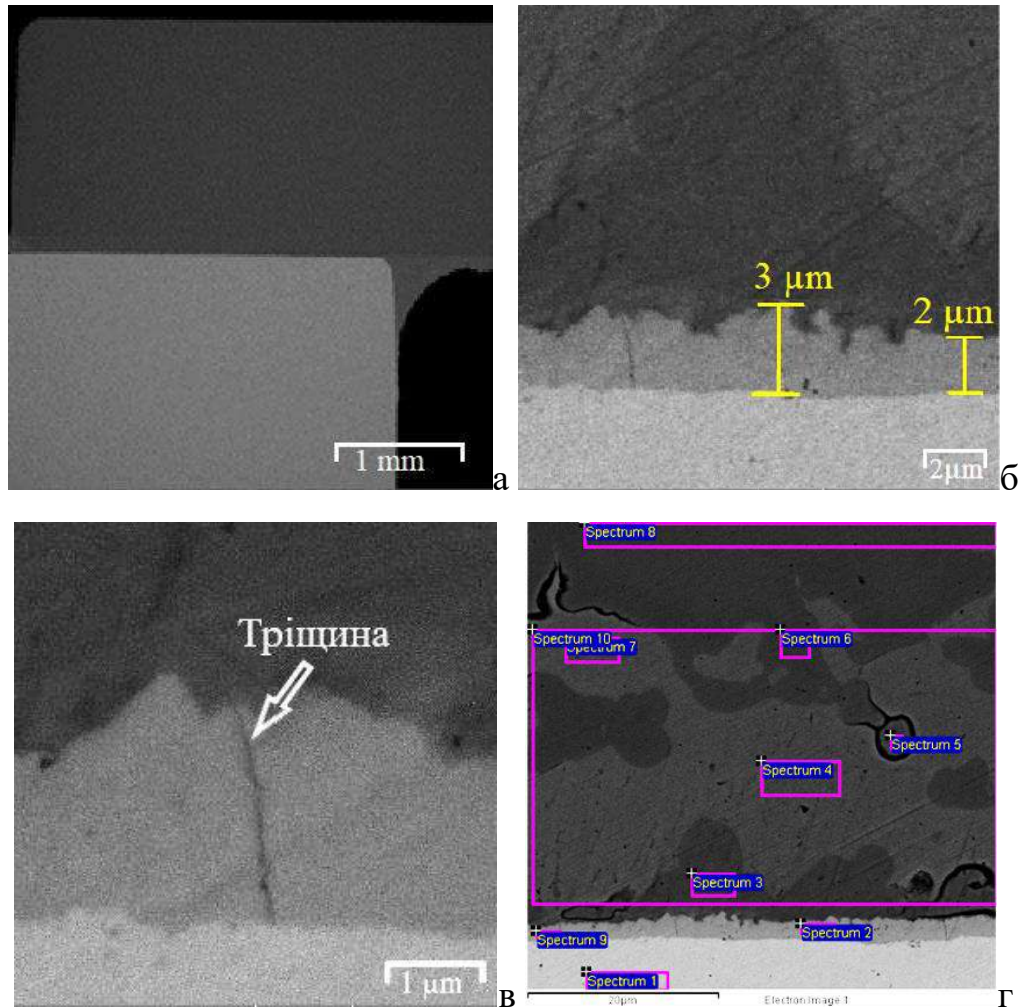


Рисунок 4.39 – Зовнішній вигляд (а), реакційний шар і електронне зображення мікроструктури паяного з'єднання Мо-Ковар ( $\tau = 3$  хв)

В окремих ділянках його морфологія змінюється і трансформується в ограничену фазу зі сторони припою (рис. 4.39, б, в, г). Окрім того, збільшення часу витримки призводить не тільки до збільшення ширини реакційного прошарку, а й до появи тріщин в деяких його ділянках (рис. 4.39, б, в). Концентрація складових елементів окремих фаз паяного шву теж змінюється (табл. 4.12).

В твердому розчині концентрація марганцю складає 18.71-19.11 мас. %. В темній фазі концентрація заліза залишається на одному рівні і становить в межах 31.69-31.97 %, а концентрація кобальту зростає (табл. 4.13).

Таблиця 4.13 - Хімічна неоднорідність паяного з'єднання Мо-Ковар ( $\tau = 15$  хв)

№ спектру	Хімічні елементи, мас %					
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
1	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	99.81
2	7.00	22.47	12.58	1.79	0.00	56.16
3	21.03	31.97	17.42	8.31	17.18	4.10
4	19.11	4.95	3.71	6.21	66.01	0.00
5	20.36	31.69	16.14	10.58	18.39	2.85
6	9.15	47.56	16.34	24.07	2.41	0.47
7	18.71	6.15	4.14	6.45	64.36	0.19
8	4.44	48.94	16.63	24.78	5.20	0.00
9	6.57	21.92	12.63	1.76	1.31	55.81
10	17.24	12.60	6.60	6.90	55.98	0.69

Мікрорентгеноспектральні дослідження показали, що збільшення витримки з однієї до 15 хв. при температурі паяння зразків Ковар - Мо сприяє підвищенню концентрації заліза, нікелю (в зернах темної фази, що розташовані біля Ковару) та зниженню вмісту марганцю та міді (рис. 4.40)

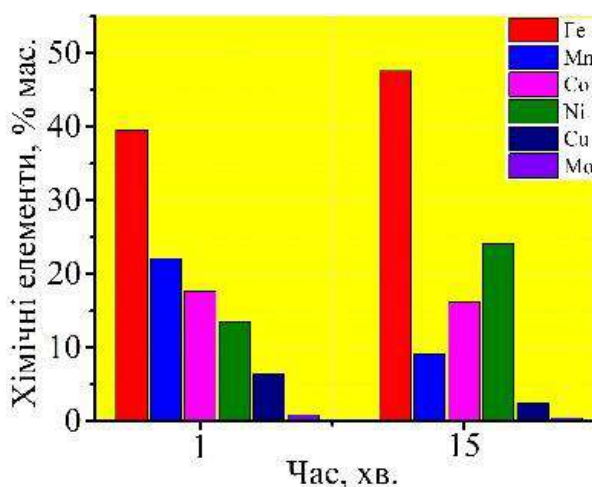


Рисунок 4.40 – Залежність вмісту хімічних елементів в фазі на основі заліза від часу витримки при паянні різномірних з'єднань Ковар – Мо

Окрім того, слід зазначити, що підвищення концентрації заліза проявляється в більшій мірі в зернах даної фази, які розташовані зі сторони Ковару. В зернах, що розташовані в центральній зоні шву відбувається підвищення концентрації, але в меншій мірі.

Аналіз даних показав, що збільшення часу витримки при паянні сприяє підвищенню концентрації міді в твердому розчині на основі міді (матриці металу паяного шву), але кількість заліза практично не змінюється і знаходиться в межах 4,52- 4,95 % (рис. 5, а).

З проведених досліджень випливає, що зі збільшенням часу витримки до 15 хв збільшується ширина реакційного шару, але його хімічний склад (фази на основі молібдену) не змінюється (рис. 4.41, б).

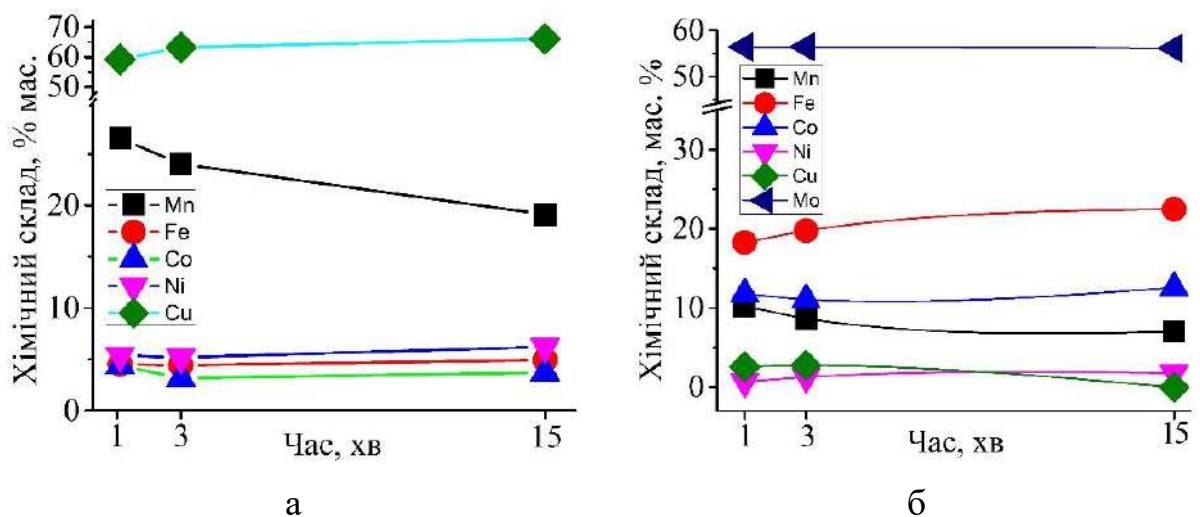
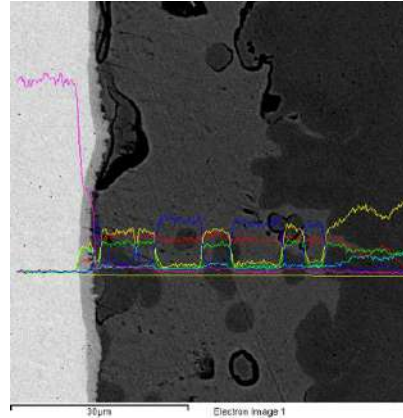


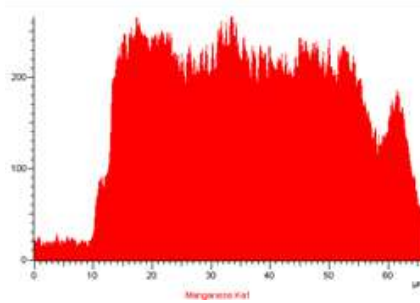
Рисунок 4.41 – Вплив часу витримки на концентрацію хімічних елементів в фазах: твердому розчині (а); фазі на основі молібдену (б) при паянні різномірних з'єднань Ковар – Мо

В матриці (твердому розчині на основі міді) концентрація хімічних елементів практично не змінюється. Отримані дані добре корелюють з результатами досліджень розподілу елементів в паяному з'єднанні Ковар – Мо шляхом сканування електронним променем поперечного перерізу паяного шву. Підтверджується присутність в центральній ділянці шву фази на основі системи Fe-Co-Mn та фази на основі молібдену котра розміщена вздовж

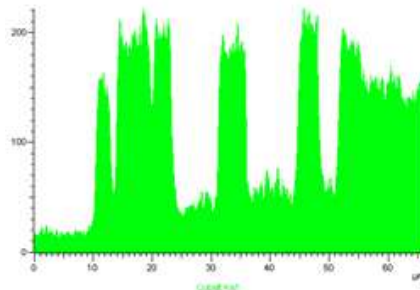
границі припій молібден. Що обумовлено нерівноважними умовами кристалізації металу шва та наявністю концентраційного градієнту на міжфазній границі основний метал-припій (рис. 4.42, а, б, в, г, д, є)



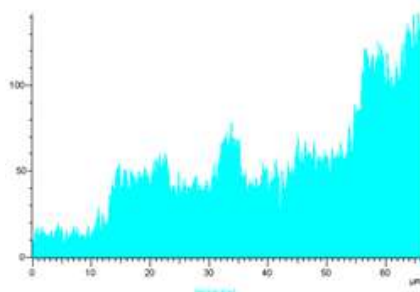
а



б

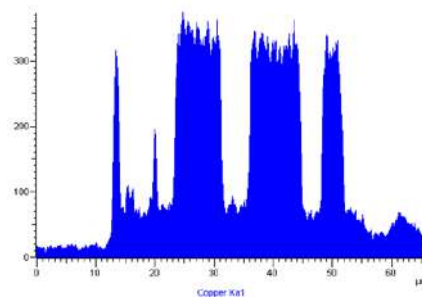


в

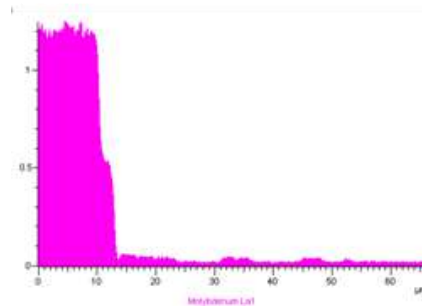


г

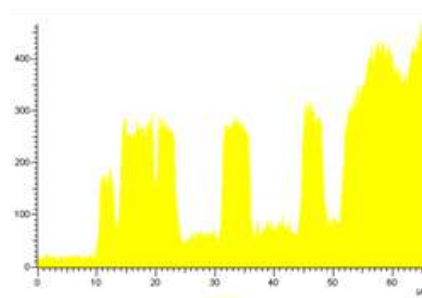




Д



е



є

Рисунок 4.42 - Електронне зображення (а) і якісний розподіл елементів в паяному шві різнорідного з'єднання: марганцю (б), кобальту (в), нікелю (г), міді (д), молібдену (е) та заліза (є) при застосуванні припою системи Cu -Mn - 4,5Co

Таким чином, локальним мікрорентгеноспектральним аналізом доведено, що збільшення часу витримки з 1- 15 хвилин при паянні з'єднань молібден-Ковар сприяє збільшенню ширини реакційного шару, що формується на міжфазній межі молібден - метал шву, але не впливає на його хімічний склад (рис. 4.43). Окрім того, збільшення ширини даного реакційного шару з 1 до 3 мкм призводить до появи тріщин.

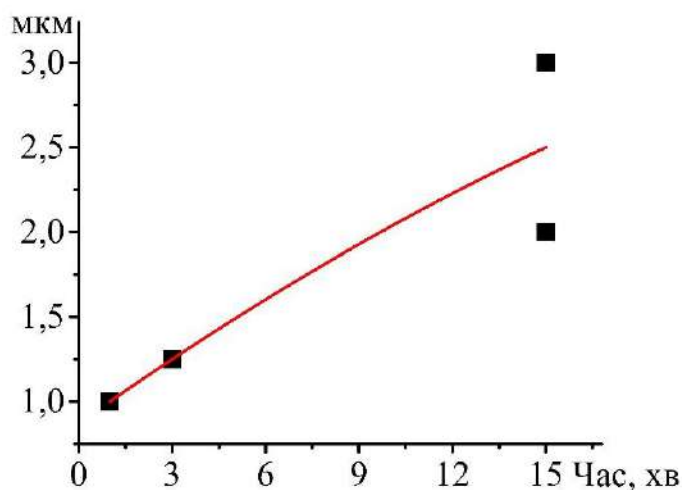


Рисунок 4.43 - Залежність ширини реакційного шару, що формується на міжфазній межі молібден - метал шву від часу витримки при температурі паяння

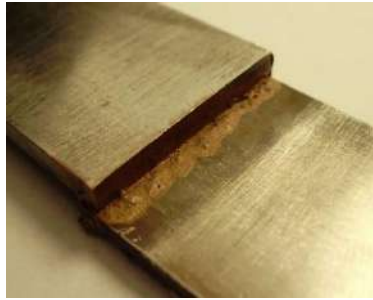
#### *Міцність на зріз паяних з'єднань Ковар – молібден*

Для отримання паяних різномірних напускних з'єднань Ковар – молібден використовували литий припій №(4) Cu-Mn-4,5Co і режим паяння, що аналогічний термічному циклу паяння пари Ковар – корозійностійка сталь. Зовнішній вигляд зразків після паяння представлено на рис. 4.44.



Рисунок 4.44 - Зовнішній вигляд паяних зразків Ковар – молібден

Результати механічних випробувань показали, що міцність на зріз паяних зразків знаходиться в межах 168 – 178 МПа. Варто зазначити, що частина зразків руйнувалася по основному матеріалу - молібдену (рис 4.45. г, д, ж).



а



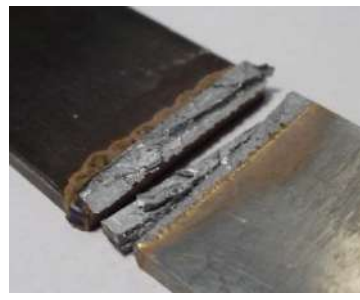
б



в



г



д



ж

Рисунок 4.45 - Зовнішній вигляд паяних зразків; а, б, в – після паяння, г, д, ж – після механічних випробувань

Таким чином, в процесі проведення механічних випробувань встановлено, що припої системи мідь – марганець – кобальт дозволяють отримати якісні напускні паяні з'єднання з міцністю на зріз в межах 168 – 178 МПа. Слід зазначити, що після паяння зразки не деформуються і зберігають незмінні геометричні параметри.

Отримані дані мікротвердості паяних різнорідних з'єднань Ковар + Мо вказують на те, що мікротвердість молібдену майже вдвічі вища ніж Ковару. Це спричинене впливом циклу паяння на молібден. (рис. 4.46).

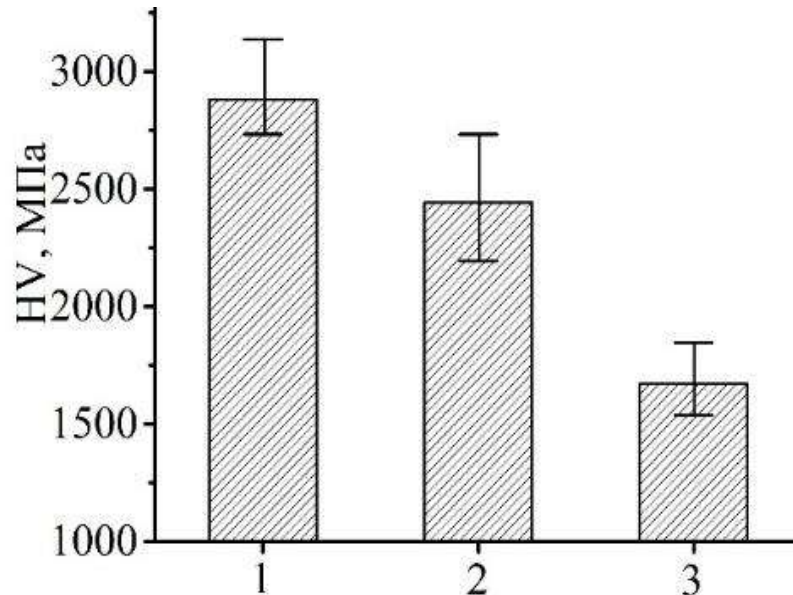


Рисунок 4.46 – Мікротвердість паяних з'єднань Ковар – молибден: (1); (2) паяний шов; (3) Ковар

Паяний шов має значну твердість це пояснюється тим, що при паянні в шві утворюються реакційний прошарок який значно перевищує твердість самого припою, яка становить 1450 МПа. Це явище негативно впливає на міцність різнорідних з'єднань та підтверджується даними механічних випробувань.

#### 4.1.4 Формування структури паяних з'єднань Ковар – Ковар при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co та вплив величини зазору на міцність паяних з'єднань

При вакуумному високотемпературному паянні однорідних з'єднань Ковар - Ковар припоєм системи Cu-Mn-4,5Co при температурі  $T_{\text{солідус}} + 30^{\circ}$  С експериментальних сплавів формуються повні галтели (рис. 4.47, а, б) і щільний бездефектний паяний шов.

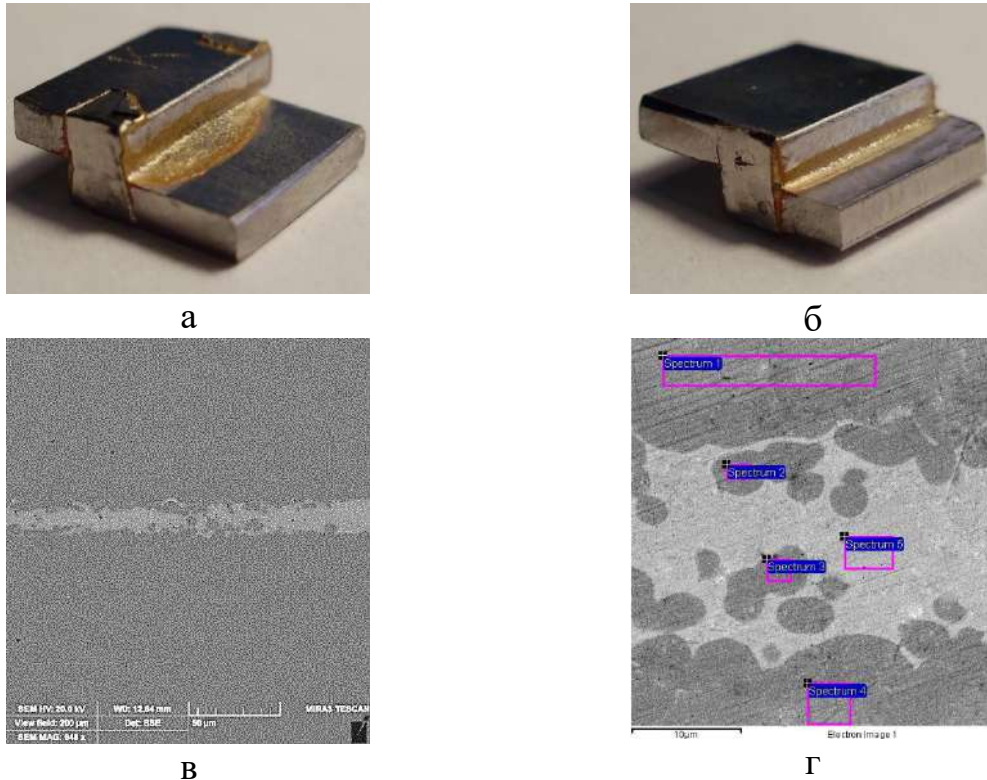


Рисунок 4.47 - Зовнішній вигляд паяного однорідного з'єднання Ковар - Ковар пряма (а) та зворотна галтелі (б), мікроструктура (в) і ділянки паяного шву, в яких визначали хімічний склад (г)

Результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу визначено, що структура паяного шву утворена твердим розчином на основі міді, на фоні якого кристалізуються окремі зерна фази на основі заліза (рис. 4.47, в та г, табл. 4.13), які за хімічним складом близькі до основного металу. Вони містять значну кількість складових елементів припою: марганцю та міді. (табл. 4.14, рис. 4.47, г).

Таблиця 4.14 – Розподіл елементів в паяному шві з'єднання Ковар – Ковар

№ спектра	Хімічні елементи, мас. %				
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	2.73	51.46	17.43	26.89	1.48
2	23.16	33.83	17.55	11.21	14.25
3	24.19	30.80	18.04	9.63	17.34
4	5.02	50.63	17.18	25.43	1.73
5	21.86	7.34	5.35	8.69	56.76

### *Механічні властивості паяних з'єднань Ковар – Ковар*

При паянні напускних зразків Ковар + Ковар (товщиною 2 мм) використовували експериментальний припій №(4) Cu-Mn-4,5Co. Першу партію зразків паяли з зазором 20 мкм та струбцини (рис. 4.48). Другу партію паяли з зазором 100 мкм, напуск та температура в обох випадках становив ~ 2,0 мм,  $T_{\text{п}} = 966 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , час 3хв.



Рисунок 4.48 - Зовнішній вигляд паяних зразків Ковар – Ковар

Міцність на зріз паяних однорідних з'єднань з мінімальним зазором (20 мкм) становить  $408 \pm 6$  МПа. Збільшення зазору (до 100 мкм) сприяє зниженню міцності до  $297 \pm 10$  МПа.

Відповідно до бінарних діаграм стану Fe-Mn і Fe-Co дані елементи утворюють тверді розчини на основі заліза [38]. В вузькому зазорі паяного з'єднання спостерігається більша кількість фази, збагаченої залізом, яка кристалізується в вигляді окремих зерен на фоні твердого розчину на основі міді (рис. 4.49).

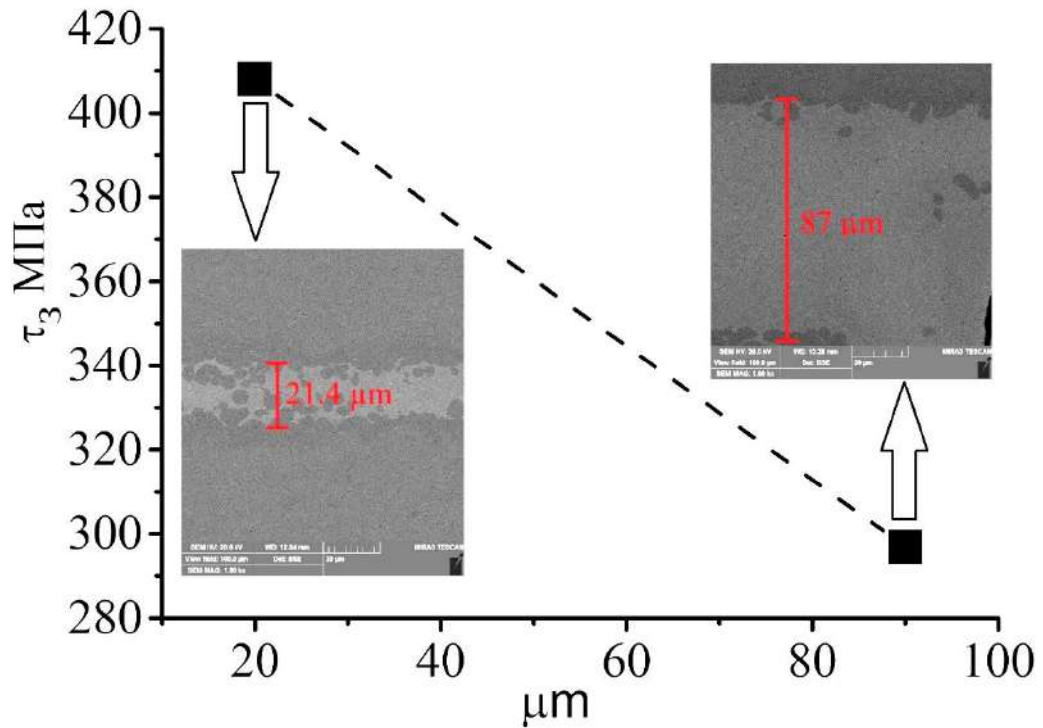


Рисунок 4.49 – Міцність на зріз паяних з'єднань Ковар – Ковар в залежності від величини паяльного зазору

Можна припустити, що включення зерен даної фази сприяють зміцненню твердого розчину на основі міді і забезпечують високі показники міцності на зріз ( $408 \pm 6$  МПа). Мікротвердість паяних з'єднань Ковар – Ковар показано на рис. 4.50.

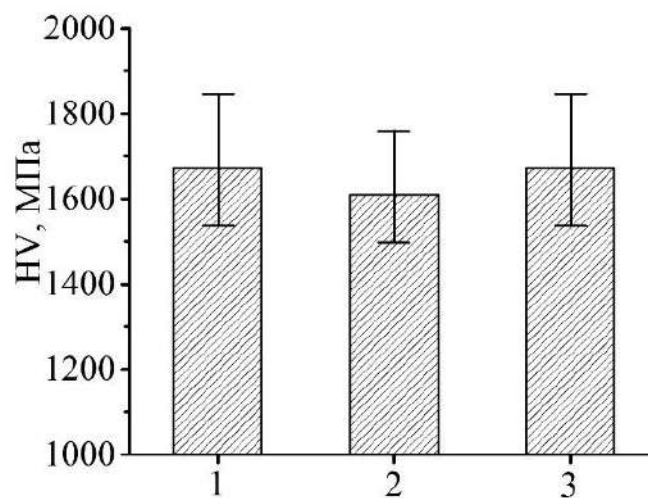


Рисунок 4.50 – Мікротвердість паяних з'єднань Ковар – Ковар: (1) Ковар; (2) Паяний шов; (3) Ковар

Отримані результати дослідження мікротвердості паяного з'єднання Ковар - Ковар показують, що основний паяний шов характеризується дещо меншим значеннями мікротвердості в порівнянні з основним металом.

#### 4.2 Формування структури паяних швів зразків 29НК при газополуменевому паянні, механічні властивості паяних з'єднань

Технологія газополуменевого паяння відрізняється від вакуумного паяння насамперед простотою обладнання при достатньо високій міцності паяного з'єднання, але дана технологія не завжди може використовуватися для ряду металів і сплавів. Паяння напускних зразків Ковар + Ковар проводили за допомогою газового пальника з використанням воднено-кисневої суміші газів. Зразки збирали без зазору, припої розміщували біля зазору в вигляді невеликих шматків котрі були контактено приварені. Величина напуску становила приблизно 1мм (рис. 4.51).

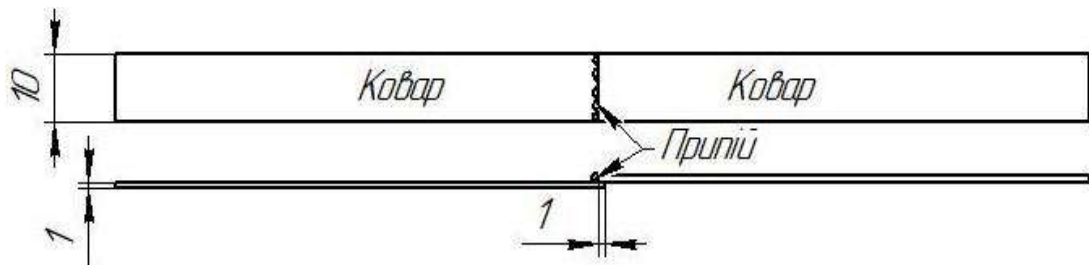


Рисунок 4.51 - Схема зразків Ковар – Ковар для механічних випробувань

Для захисту зразків від окислення при паянні на повітрі використовували флюс ПВ-209 (табл. 4.15).

Таблиця 4.15 - Склад флюсу ПВ-209 (ГОСТ 23178-78)

Марка флюсу	Масова доля елемента, %			
	Фтор (F)	Кисень (O)	Калій (K)	Бор (B)
ПВ-209Х	26.7-28.5	21.8-27.5	33.5-36.4	12.3-13.3



Флюс ПВ-209 дозволяє уникнути появи оксидних плівок при нагріві, а також видалити раніше утворені на поверхні зразків оксидні плівки. Він також сприяє зменшенню поверхневого натягу рідкого припою під час паяння. Флюс використовували в вигляді водної суспензії (в співвідношенні 1:1) і за допомогою пензлика наносили на місце паяння.

Нагрівання проводили плавно не допускаючи перегріву припою. Тому, що припій має в своєму складі марганець, який має високу пружність пару і при перегріві починає випаровуватись. Внаслідок чого в паяних швах з'являються дефекти в вигляді порожнин, які суттєво впливають на механічні та експлуатаційні властивості з'єднань.

Обладнання та апаратура, що застосовуються для газополуменевого паяння виробів, повинні відповідати вимогам ГОСТ 12.2.008-75. У приміщеннях, де відбувається паяння, має бути встановлена механічна приточно-витяжна вентиляція з кратністю повітрообміну не нижче 5.

Після паяння залишки флюсу необхідно видаляти. Виконати це можна промивши місце паяння гарячою водою, потім протерти щіткою. Можна використовувати для промивання розчин води з лимонною кислотою (10% розчин). Зовнішній вигляд зразків після промивання зони паяння зображено на рис. 4.52.



Рисунок – 4.52 Зовнішній вигляд паяних зразків 29НК+29НК

Отримані паяні з'єднання характеризуються щільними бездефектними паяними швами (рис. 4.53).

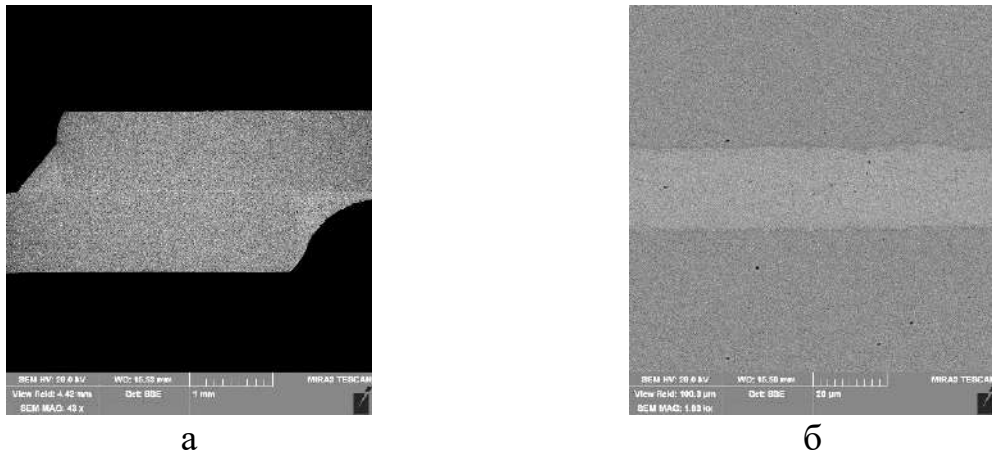


Рисунок 4.53 – Паяне з'єднання Ковар – Ковар, отримане за допомогою газополуменевого нагріву: а – загальний вигляд; б – мікроструктура ділянки шва

При газополуменевому паянні припій добре змочує основний метал, затікає в паяльний зазор та формує повні вхідні та вихідні галтелі. Ширина шва (рис. 4.53) не перевищує 20 мкм.

При паянні однорідних з'єднань з Ковару в зоні паяного шву уздовж границі припій – Ковар спостерігається виділення фази  $MnCoFe$  ( $Cu, Ni$ ) (рис. 4.54, табл. 4.16).

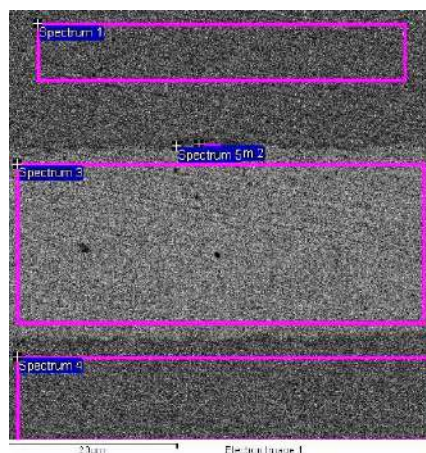


Рисунок 4.54 – Мікроструктура паяного з'єднання Ковар - Ковар, яке отримано з використанням припою  $Cu-Mn-4,5Co$

Таблиця 4.16 – Розподіл елементів в паяних шві з'єднання Ковар – Ковар

№ спектру	Хімічні елементи, % мас.				
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1	0.32	53.00	17.77	28.62	0.30
2	30.84	18.47	21.95	5.69	23.05
3	28.60	1.33	3.24	1.20	65.64
4	0.55	52.96	18.00	28.23	0.26
5	33.21	11.20	17.28	3.45	34.87

При збільшенні кількості кобальту в припої, зростає міцність на зріз паяних з'єднань, що отримані газополуменевим паянням (рис. 4.55).

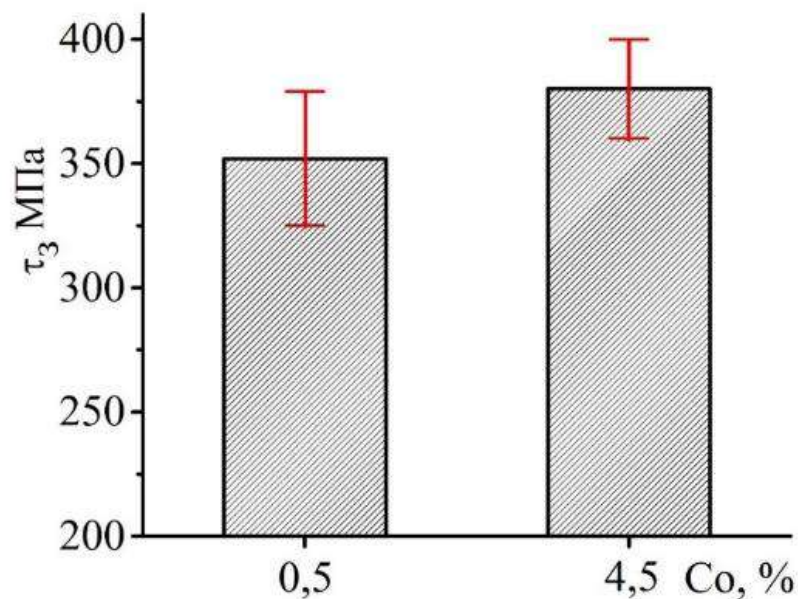


Рисунок 4.55 - Міцність на зріз паяних напускних з'єднань Ковар – Ковар

Таким чином, результати механічних випробувань однорідних з'єднань, що паяні експериментальними припоями системи Cu-Mn-Co показали, що зростання вмісту кобальту позитивно впливає на механічні властивості та забезпечує стабільність отриманих даних. Технологія паяння дозволяє отримувати міцність на зріз напускних з'єднань Ковар – Ковар на рівні 352±27 МПа при застосуванні припою Cu-Mn-0.5Co. При збільшенні

концентрації кобальту до 4,5 % в припої зростає міцність на зріз до  $380 \pm 20$  МПа.

Слід зазначити, що при застосуванні газополуменевого нагріву спостерігається більший розбіг даних міцності на зріз. Його можна застосовувати для паяння невідповідальних конструкцій.

#### **Висновки до 4 розділу**

1. Проведені дослідження показали, що оптимальним температурним інтервалом паяння пластинчатих зразків різнорідних матеріалів Ковар - титан є температура, яка близька до температури ліквідусу припою. Кристалізація металу паяного шва протікає в обмеженому об'ємі при наявності близької міжфазної границі. Матрицю паяного шва представляє твердий розчин на основі срібла, в якому виділяються зерна твердого розчину на основі міді. Міцність на зріз паяних зразків становить: без термічної обробки допоміжного підшару 102-140 МПа; з термічною обробкою допоміжного підшару 129 – 146 МПа; з термічною обробкою допоміжного підшару та поліруванням титану перед нанесенням покриття 184 – 209 МПа.

2. Результати досліджень паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь показують, що збільшення концентрації кобальту з 0,5% до 4,5 % в вихідному припої системи Cu-Mn незначно впливає на морфологічні особливості паяного шва. Основною складовою паяного шва є твердий розчин на основі системи мідь-марганець, що містить незначну кількість інших складових елементів. При збільшенні концентрації кобальту з 0.5 % до 4.5% зростає міцність паяних швів з 374 МПа при до 434 МПа відповідно.

3. Встановлено, що збільшення часу витримки при паянні з'єднань 12X18H10T - 29HK при використанні експериментального припою з вмістом кобальту 4,5% негативно впливає на міцність на зріз паяних з'єднань: при витримці 3 хв

$\tau_{зр} = 434$  МПа, збільшення часу до 15 хв. і 30 хв призводить до зменшення міцності відповідно до 250 МПа, і 248 МПа. Це пов'язано з тим, що

збільшення часу витримки призводить до формування більшої кількості фази, збагаченої залізом, яка кристалізується в вигляді окремих зерен на фоні твердого розчину на основі міді.

3. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом доведено, що збільшення часу витримки при паянні з'єднань Ковар - молібден сприяє збільшенню ширини реакційного шару, що формується на міжфазній межі молібден - метал шву, але не впливає на його хімічний склад. Окрім того, збільшення ширини даного реакційного шару з 1 до 3 мкм призводить до утворення тріщин. При паянні Ковару з молібденом отримано міцність на зріз в межах 168 – 178 МПа.

4. Міцність паяних однорідних з'єднань Ковар – Ковар без зазору становить  $408 \pm 6$  МПа. Зразки, що паялися з фіксованим зазором 100 мкм мають міцність на рівні 297 МПа.

5. Технологія газополуменевого паяння дозволяє отримувати паяні напускні з'єднання Ковар – Ковар з міцністю на рівні  $380 \pm 20$  МПа (припій Cu-Mn-4.5Co) та  $352 \pm 27$  МПа (припій Cu-Mn-0.5Co).

6. Отримані експериментальні дані з мікротвердості паяних з'єднань титан – Ковар показали, що застосування розробленої технології паяння забезпечує зниження мікротвердості паяного шву на 800 - 1000 МПа в порівнянні з мікротвердістю без паяного шву без покриття (1500-2500 МПа). Мікротвердість паяного шву в з'єднаннях Ковар-Ковар знаходиться на рівні 1497-1748 МПа; Ковар-корозійностійка сталь 1537 - 1790 МПа і в з'єднання Ковар-Мо 2191 - 2732 МПа.

5 РОЗДІЛ  
ВІДПРАЦЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ПАЯННЯ,  
ВИГОТОВЛЕННЯ МАКЕТНИХ ЗРАЗКІВ РІЗНОРІДНИХ З'ЄДНАНЬ  
КОВАР – ТИТАН

**5.1 Відпрацювання процесу паяння макетних зразків елементів фотоприймального пристрою**

Відпрацювання процесу паяння макетних зразків елементів фотоприймального пристрою проводили в два етапи.

На першому етапі проводили експерименти з відпрацювання нанесення бар'єрного покриття і температурно-часових режимів циклу паяння.

Подальші дослідження направлені на отримання макетних зразків фотоприймального пристрою (шляхом паяння), дослідження експлуатаційних характеристик.

В якості макетних зразків використовували елементи корпусу фотоприймача (рис. 5.1).



а



б

Рисунок 5.1 - Зовнішній вигляд елементів корпусу фотоприймального пристрою: «стійка + втулка  $\varnothing$  6мм» (а); «стійка  $\varnothing$  16мм + втулка+ заглушка» (б)

Макетний зразок першого типорозміру складається з двох елементів – стійки та втулки, з діаметром посадочного місця 6 мм. Другий зразок складається з трьох елементів – стійки, втулки (з діаметром посадки 16 мм) та заглушки (з діаметром посадочного місця 2,5 мм).

В результаті проведених досліджень відпрацьовано регламент процесу підготовки елементів макетних зразків до паяння (табл. 5. 1).

Таблиця 5.1 - Підготовка елементів макетних зразків до паяння

Деталь (матеріал)	Операції
Стойка Ø 6мм (BT5); стойка Ø 16мм (BT5)	Механічне зачищення металеву щіткою
	Промивання в бензині Б-70 ГОСТ 443
	Нанесення підшару
Втулка Ø 6мм (29НК); втулка Ø 16мм (29НК);	Механічне зачищення металеву щіткою
	Промивання в бензині Б-70 ГОСТ 443
	Промивання у спирті ректифікованому ГОСТ 51652
Припій ПСр-72 (дріт)	Механічне зачищення
	Промивання у спирті ректифікованому ГОСТ 51652

Процес паяння проводили в вакуумі  $2 \cdot 10^{-3}$  Па за режимом  $797^{\circ}\text{C}$ , з витримкою 1 хвилина. Припій в вигляді кільця з дроту укладали на внутрішню фаску елементу «стійка».

При паянні зразків діаметром 6 мм. отримано щільні паяні шви з плавними входними і вихідними галтелями ( рис. 5.2, а).



а



б

Рисунок 5.2 - Зовнішній вигляд паяного з'єднання вузла «стійка + втулка  $\varnothing$  6мм»: без дефектів ( а); наявний невеликий перекос втулки (б)

Проте встановлено, що наявність паяльних зазорів та положення втулки в процесі паяння накладає додаткові вимоги до якості збирання та фіксації зразків, недотримання яких може призводити до появи дефектів, порушення геометричних параметрів виробу (рис. 5. 2, б).

З метою уникнення вищезгаданих дефектів виготовлено спеціальну оснастку для збирання та паяння зразків (рис. 5.3).



Рисунок 5.3 - Спеціальна оснастка для збирання та паяння макетних зразків



В результаті відпрацювання технологічного процесу вакуумного високотемпературного паяння за режимом (рис. 5.4) отримано якісні зразки зі щільними рівномірними галтелями без видимих зовнішніх дефектів (рис. 5.5, а, б).

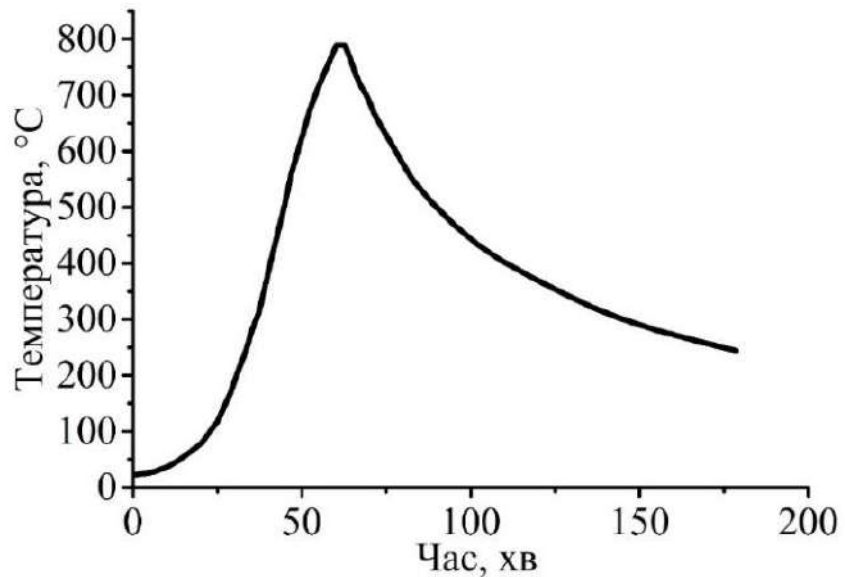


Рисунок 5.4 - Термічний цикл паяння макетних зразків елементів фотоприймального пристрою: для вузла «стійка  $\varnothing$  6мм +втулка» та вузла «стійка  $\varnothing$  16 мм +втулка+ заглушка»



а



б

Рисунок 5.5 - Зовнішній вигляд паяних вузлів елементів корпусу фотоприймального пристрою: вузол «стійка+втулка  $\varnothing$  6мм» ( а); вузол «стійка  $\varnothing$  16мм +втулка+ заглушка» (б)

При відпрацюванні технології паяння макетних зразків встановлено, що для отримання якісних з'єднань (без дефектів в паяних швах) необхідно керуватись наступними вимогами:

- а) підготовка поверхні зразків, відповідає наведеним вище вимогам (табл. 5. 1);
- б) укладання припою ПСр 72 і фіксація зразків в спеціальній оснастці;
- в) вакуум не гірше  $5 \cdot 10^{-3}$  Па;
- г) режим паяння відповідає наведеному вище (рис. 5.5, а);
- д) -швидкість охолодження: в інтервалі  $790 \dots 600^\circ\text{C}$  – не вище  $15^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ; в інтервалі  $600 \dots 80^\circ\text{C}$  – не вище  $5^\circ\text{C}/\text{хв.}$
- є) вивантаження паяних зразків з камери при температурі, що не перевищує  $80^\circ\text{C}$ .

Паяні макетні зразки, які виконані з дотриманням даних вимог наведені на рис 5. 6. а, б, в, г, д).

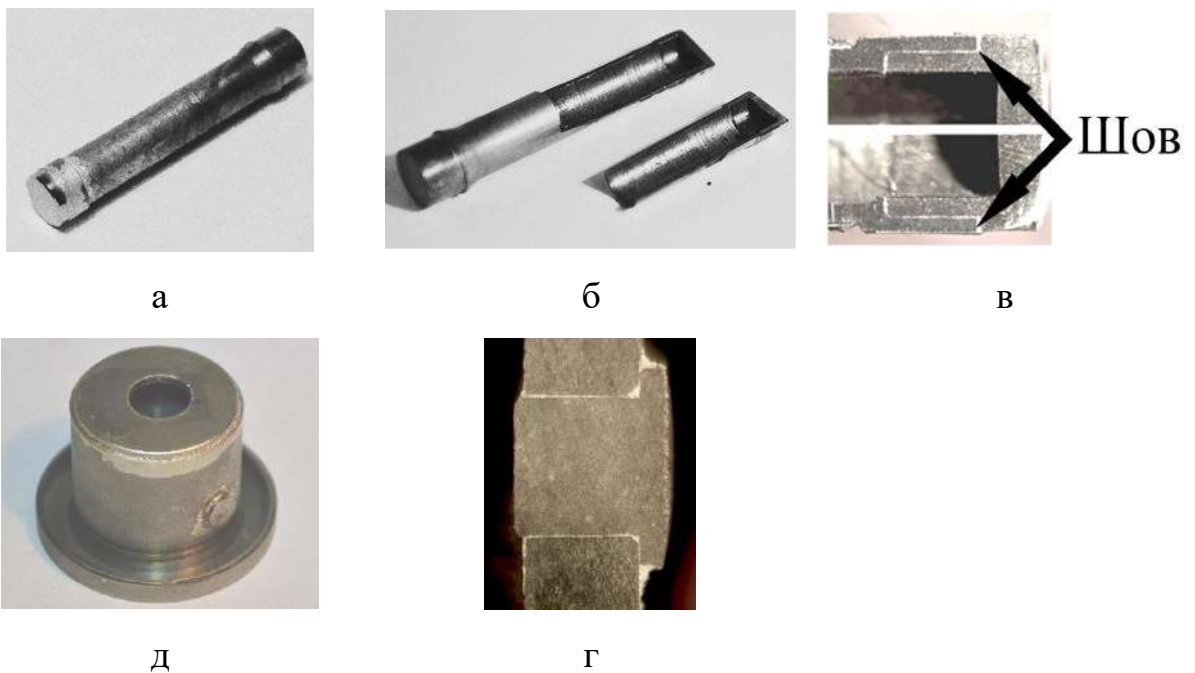


Рисунок 5.6 - Паяний вузол «стійка + втулка  $\varnothing$  6 мм»: зовнішній вигляд (а); поперечний переріз (б); макрошліф (в); стійка + втулка  $\varnothing$  16 мм (г); макрошліф «стійка + заглушка» (д)

В результаті проведених досліджень виготовлено макетні паяні вузли, експлуатаційні характеристики яких досліджували методами неруйнівного контролю.

## 5.2 Дослідження експлуатаційних властивостей макетних зразків різнорідних з'єднань Ковар - титан методами неруйнівними контролю

### *Випробування методом фарб (кольорової дефектоскопії)*

Документами, що регламентують застосування методу, є ДСТУ EN 571-1-201 «Неруйнівний контроль, капілярний контроль», а також ГОСТ 18442—80 «Контроль неруйнівний. Капілярні методи контролю», ГОСТ 23349-78 «Дефектоскопи капілярні. Загальні технічні вимоги і методи випробувань» і ГОСТ 24522-80 «Контроль неруйнівний капілярний. Терміни і визначення».

Було проведено випробування зразка-імітатора «трубка + фланець» з титанового сплаву (трубка) та фланець з Ковару (рис. 5.7).

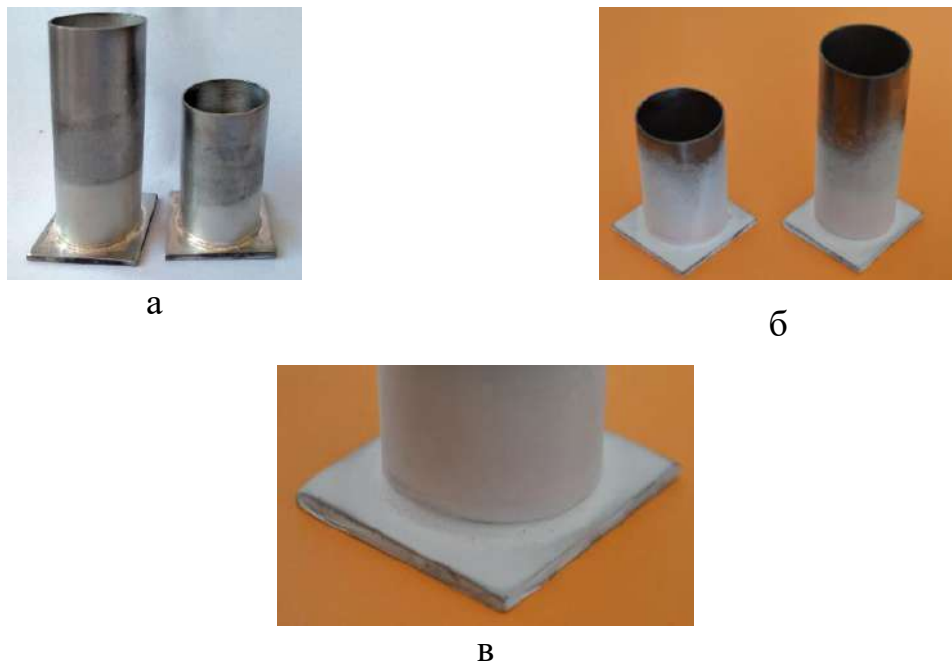


Рисунок 5.7 – Дослідні зразки-імітатори: до випробувань (після паяння, а); після випробувань методом кольорової дефектоскопії, що виконані за допомогою речовин фірми Ely Chemical Company, згідно ДСТУ EN 571-1 (б, в)

Випробування зразків-імітаторів (рис. 5.13, а) проводили за допомогою речовин фірми Ely Chemical Company, згідно ДСТУ EN 571-1 [140] та інструкції по застосуванню речовин-пенетратів:

- на контрольовану поверхню деталі (попередньо знежирену) наносили червону фарбу-пенетрат.

- потім відбувалося змивання пенетрату за допомогою спеціального розчинника та нанесення на поверхню білої суспензії. (При наявності поверхневих дефектів через 5-60 хв. на білому фоні з'являються їх відбитки, збільшені у декілька разів).

Результати досліджень (методом капілярної дефектоскопії) паяних зразків-імітаторів показали, що індикаторні сліди на поверхні паяних швів не виявлено, що свідчить про відсутність дефектів (рис. 5.7, б, в).

#### *Випробування методом газової проби*

Для контролю непроникності баків та інших подібних конструкцій широко застосовують «газову пробу», для чого наносять крейдову обмазку з одного боку паяного з'єднання, а з іншого змочують його проникаючої рідиною, зазвичай гасом, який характеризується високою капілярної активністю (ГОСТ 3242—79). Після витримки не менше 4 год виявляють наскрізні дефекти за появи бурих плям на крейдяній масі. Газова проба високочутлива, нею виявляються дефекти діаметром 0,05 мм і більше.

Було проведено випробування зразка-імітатора «трубка+фланець» з титанового сплаву (трубка) та фланець (Ковар).

- на контрольовану поверхню деталі (попередньо знежирену) наносили крейдяний шар.

- у внутрішній об'єм наливали гас (50 мл).

- час витримки складав 24 год.

Після випробувань зразки-імітатори характеризуються однорідним кольором (рис. 5.8), бурі плями відсутні, дефекти не виявлено.



Рисунок 5.8 - Дослідний паяний зразок імітатор «трубка + фланець» після газової проби

#### *Випробування на вакуумну герметичність*

Суть методу полягала в вакуумуванні дослідного зразка та контроль натікання за допомогою вакуумметра.

Для проведення випробувань зразок від'єднували до вакуумної установки СГВ 2,4-2/15-ИЗ. Після чого провели відкачку до значення залишкового тиску  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па (рис. 5.9).



Рисунок 5.9 - Випробування дослідного зразка на вакуумну щільність

Після чого за допомогою вентилів відсікали елемент-імітатор і контролювали рівень натікання.

В результаті було отримано натікання на рівні  $5 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>\*Па/с. При цьому слід зазначити, що деяка частина з цього натікання припадає на допоміжні з'єднувальні елементи, що були задіяні в експерименті.

В процесі проведення випробувань дослідні зразки-імітатори «трубка + фланець» з титанового сплаву (трубка) та фланець (Ковар) навантажували надлишковим тиском 12 атмосфер (газ – гелій ТУ У 19.2-33305671-002:2016). Зразки витримували в резервуарі з водою. Витримка при випробуваннях складала 2 години.

В процесі випробувань зразок зберіг конструктивну цілісність та геометричні параметри з'єднання. Видимих дефектів не виявлено.

Результати досліджень експлуатаційних характеристик паяних різнорідних і однорідних вузлів зразків - імітаторів (на герметичність, вакуумну щільність та надлишковий тиск) показали їх відповідність вимогам ТЗ.

### **5.3 Технологічні рекомендації з паяння та попередньої обробки титану перед паянням**

За результатами проведених експериментів розроблено наступні вимоги до технологічного процесу з паяння окремих вузлів корпусу фотоприймального пристрою.

1. Перед паянням проводити механічну обробку і наносити бар'єрне покриття на титанові деталі. Ретельно готувати основний метал, видаляти задири на деталях, що підлягають паянню.

1. При виготовленні паяних вузлів фотоприймального пристрою необхідно використовувати припій ПСр72 (ГОСТ 19746-74).

2. При паянні контролювати вакуум не нижче  $5 \cdot 10^{-3}$  Па;

3. Величину зазорів для всіх з'єднань зменшити до рівня не більше 0,05 мм (50 мкм) на сторону, що особливо актуально для з'єднання «бокова заглушка + стійка (велика)», яку необхідно паяти у вертикальному положенні. В зв'язку з чим відбувається витікання припою з паяльного зазору.

4. вивантаження паяних зразків з камери при температурі, що не перевищує 80 °С.

Враховуючи дані рекомендації розроблено технологічну інструкцію з паяння окремих вузлів корпусу фотоприймального пристрою.

### **Висновки до 5 розділу**

1. Для отримання якісних паяних з'єднань необхідно дотримуватись технологічних рекомендацій, які перераховані вище: забезпечення конструктивних та геометричних параметрів заготовок основного металу перед паянням; проведення їх ретельної попередньої підготовки до процесу паяння; фіксування в кондукторі; розташування припою та дотримання термічного циклу паяння.

2. На основі проведених досліджень розроблено технологічний процес вакуумного високотемпературного паяння однорідних і різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь, Ковар - молибден, підготовлено технологічну інструкцію та виготовлено макети паяних вузлів різнорідних з'єднань (титан-Ковар) для перевірки їх експлуатаційних характеристик.

3. Дослідно-промислові випробування макетних зразків на герметичність, вакуумну щільність та надлишковий тиск макетів паяних вузлів різнорідних з'єднань (титан-Ковар) показали їх відповідність вимогам ТЗ.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що підвищення концентрації кобальту з 0,5 до 4,5 % в потрібних сплавах системи Cu-Mn-Co сприяє незначному підвищенню температури солідусу (на 14 °C) і ліквідусу (на 27 °C) та розширенню температурного інтервалу плавлення. Мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що сплави даної системи Cu-Mn-Co характеризуються литою дендритною структурою твердих розчинів на основі  $\alpha$  - міді і  $\gamma$  – марганцю з явно вираженою ліквідацією, що притаманна сплавам даної системи. Кобальт в даних сплавах входить переважно до твердого розчину на основі міді.

2. Експериментально доведено, що з підвищенням концентрації кобальту з 0,5 до 4,5 % збільшується площа розтікання припою системи Cu-Mn-Co по основному металу: Ковару в 2,8 рази; корозійностійкій сталі в 1,7 рази; молібдену в 1,8 рази. Це обумовлено тим, що з підвищенням температури нагріву покращується розтікання твердого розчину на основі міді, який кристалізується по периметру краплі припою в вигляді ореолу. Дендрити твердого розчину на основі марганцю концентруються в верхній (центральної) зоні припою.

3. Визначено, що при розтіканні величина контактних кутів, які утворюються між припоєм ПСр72 і основним металом, характеризується малою величиною і становить:  $11^\circ$  - на підкладці з Ковару;  $1^\circ 50'$  - на підкладці з титану. Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co теж характеризуються невеликими розмірами в межах  $5-27^\circ$ , що позитивно впливає на процес паяння.

4. З метою уникнення відшарування бар'єрного нікелевого покриття на титановому сплаві при паянні різнорідних матеріалів титан - Ковар розроблено 4-х стадійну технологію його нанесення, яка забезпечує цілісність бар'єрного покриття при вакуумному нагріві і захищає основний метал від контакту з розплавленим припоєм. Встановлено, що підвищення міцності на зріз паяних з'єднань різнорідних матеріалів Ковар - титан на 45 %



досягається шляхом полірування ( $R_a=0.05$ ) основного металу (титану) перед нанесенням покриття та роведенням термічної обробки допоміжного нікелевого підшару.

5. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом доведено, що збільшення часу витримки (з 1 до 30 хв) при паянні з'єднань Ковар – молібден припоєм Cu-Mn<sub>4,5</sub>Co сприяє збільшенню ширини реакційного шару, що формується на міжфазній границі молібден - метал шву, але не впливає на його хімічний склад. Окрім того, збільшення ширини даного реакційного шару з 1 до 3 мкм призводить до утворення тріщин в ньому.

6. Встановлено, що при паянні різнорідних з'єднань 12X18H10T - 29HK зменшення часу витримки (з 30 до 3 хв) забезпечує збільшення міцності на зріз на 75 % (з 240 до 434 МПа).

7. Доведено, що підвищення міцності на зріз на 16 % різнорідних паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь досягається шляхом збільшення концентрації кобальту з 0.5 до 4.5 % в припої системи Cu-Mn-Co. Кобальт зміцнює твердий розчин на основі системи Cu-Mn, що корелює з результатами дослідження мікротвердості.

8. Встановлено причину зменшення міцності на зріз (на 28 %) паяних з'єднань Ковар – Ковар при збільшенні величини зазору з 20 до 100 мкм при застосуванні припою системи Cu-Mn-Co, яка полягає в формуванні різної морфологічної будови паяного шву. В широкому зазорі кристалізується переважно твердий розчин на основі міді, а в вузькому зазорі спостерігається значна кількість фази, збагаченої залізом, яка кристалізується в вигляді окремих зерен на фоні твердого розчину.

9. Розроблено технологію процесу вакуумного високотемпературного паяння і попередньої обробки основного металу, що забезпечує герметичність, вакуумну щільність, збереження геометричних параметрів і конструктивну цілісність паяним різнорідним з'єднанням Ковар-титан (Mo, корозійностійка сталь). Розроблено технологічні рекомендації з

паяння різнорідних (ВТ1-0 + 29НК) і однорідних (29НК+29НК) матеріалів. Виконана дослідно-промислова перевірка експлуатаційних характеристик макетів паяних вузлів Ковар – титан і показана їх відповідність вимогам технічного завдання.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] *Сплавы прецизионные. Марки*, ГОСТ 10994-74, 1974.
- [2] “Ковар”, Вікіпедія. [Електронний ресурс]. Доступно: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ковар> дата звернення: 07.01.2021.
- [3] Е. А. Коленко, *Технология лабораторного эксперимента*. Санкт-Петербург, Россия: Политехника, 1994.
- [4] “Ковар”, Большая Энциклопедия Нефти Газа, [Електронний ресурс]. Доступно: <http://www.ngpedia.ru/id087899p1.html> (дата звернення: 11.01.2019).
- [5] Н. Ф. Казаков, *Диффузионная сварка материалов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1986.
- [6] P. M. Yates, C. F. Mallinson, P. M. Mallinson, M. J. Whiting, J. A. Yeomans, “An Investigation into the Nature of the Oxide Layer Formed on Kovar (Fe-29Ni-17Co) Wires Following Oxidation in Air at 700 and 800 °C” *Oxidation of Metals*, vol.88, no.5-6, pp. 733–47, 2017.
- [7] Е. С. Фролов и др., *Вакуумные системы и их элементы*. Москва Россия: Машиностроение, 1968.
- [8] T. Song, X. Jiang, Z. Shao, D. Mo, D. Zhu, M. Zhu. “The Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Diffusion-Bonded Joints of 316L Stainless Steel and the 4J29 Kovar Alloy Using Nickel as an Interlayer”, *Metals*. vol.6, no. 11, p. 263, 2016. doi.org/10.3390/met6110263
- [9] Yong-jian Fang, Xiao-song Jiang, De-feng Mo, Ting-feng Song, Zhen-yi Shao, De-gui Zhu, Ming-hao Zhu, Zhi-ping Luo, "Microstructure and Mechanical Properties of Electron Beam-Welded Joints of Titanium TC4 (Ti-6Al-4V) and Kovar (Fe-29Ni-17Co) Alloys with Cu/Nb Multi-Interlayer", *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, Article ID 2042871, p. 11, 2018. doi.org/10.1155/2018/2042871
- [10] A. M. Olowinsky, T. Kramer, F. Durand, "Laser beam microwelding in the watch industry," 4637, *Photon Processing in Microelectronics and Photonics*, vol. 4637, June 2002. doi: 10.1117/12.470666

- [11] К. П. Шумский, *Вакуумные аппараты и приборы химического машиностроения*. Москва, Россия: Машиностроение, 1974.
- [12] C. Xin, Y. Jiazhen, N. Li, W. Liu, J. Du, Y. Cao, & H. Shi, “Microstructural evolution during the brazing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic to kovar alloy by sputtering Ti/Mo films on the ceramic surface”, *Ceramics International*, Vol. 42, no. 11, pp. 12586-12593, 2016. doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.094
- [13] N. Deng J. Zhao, L. Yang, Z. Zheng, “Effects of Brazing Technology on Hermeticity of Alumina Ceramic-Metal Joint Used in Nuclear Power Plants”, *Front. Mater*, Vol. 7:580938. 2021. doi: 10.12073/j.hjxb.2018390222
- [14] C. Xin, N. Li, J. Yan, “Investigation of brazing joints of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics to Kovar alloys by Ti+Nb/Mo metallization. Hanjie Xuebao/Transactions of the China Welding Institution”, Vol. 39. pp. 45–48. 2018. doi.org/10.12073/j.hjxb.2018390222.
- [15] Z. S. Yu, P. Yang, R. F. Li & K. Qi, “Crack formation mechanisms in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Kovar brazed joint”, *Materials Science and Technology*, Vol. 22, no. 7, pp. 864–866, 2006. DOI: 10.1179/174328406X102435
- [16] G. J. Qiao, H. J. Wang, J. Q. Gao, Z. H. Jin, “Brazing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Kovar Alloy with Ni/Ti/Ni Interlayer and Dramatic Increasing of Joint Strength after Thermal Cycles”, *MSF*, Vol. 486–487, pp. 481–484, 2005. [doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.486-487.481](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.486-487.481)
- [17] Z. Sun, J.C. Ion, “Laser welding of dissimilar metal combinations”, *J. Mater. Sci.* Vol. 30, pp. 4205–4214. 1995. DOI:10.1007/BF00361499
- [18] G. Sepold, E. Schubert, E. Zerner, “Laser beam joining of dissimilar materials”, *IW*, IV-739-99, Lissabon, 1999.
- [19] Н. С. Лившиц, А. И. Хакимов, *Металловедение сварки и термическая обработка сварных соединений*. Москва, Россия: Машиностроение, 1989.
- [20] И. Гривняк *Свариваемость сталей*. Москва, Россия: Машиностроение, 1984.
- [21] Б. Е. Патона. *Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением* / Москва, СССР: Машиностроение, 1974.

- [22] Б. И. Медовар, *Сварка жаропрочных аустенитных сталей и сплавов*. Москва, СССР: Машиностроение, 1966.
- [23] T. A. Mai, A. C. Spowage, "Characterisation of dissimilar joints in laser welding of steel–kovar, copper–steel and copper–aluminium", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 374 no.1-2, pp. 224–233, 2004. doi: 10.1016/j.msea.2004.02.025
- [24] M M. A. Fadhali, S. J. Zainal, Y. Munajat, A. Jalil, R. Rahman,. "Laser Welding Characterization of Kovar and Stainless Steel Alloys as Suitable Materials for Components of Photonic Devices Packaging", *International Conference on Advancement of Materials and Nanotechnology: (ICAMN - 2007)* United States, 2010. doi.org/10.1063/1.3377802.
- [25] Ю.В. Калетина, Е.Д. Ефимова, М.К. Романов, "Проблемы свариваемости деталей из аустенитной стали 12Х18Н10Т и прецизионного сплава 29НХ", *Металловедение и термическая обработка металлов*. т. 6, с. 26–29. 2014.
- [26] И. П. Копылова, Б. К. Клокова, *Справочник по электрическим машинам*. Т. 2, Москва, Россия: Энергоатомиздат, 1989. ISBN 5-283-00531-3
- [27] Z. Sun, T. Moio, "Melting ratio in laser welding of dissimilar metals", *J. Mater. Sci. Lett*, Vol. 13, pp. 980–982, 1994. doi.org/10.1007/BF00701444
- [28] M. Hansen, P. E. Rodney, A. S. Franck, *Constitution of binary alloys*, New York, McGraw-Hill, 1958.
- [29] S. H. Baghjari, M. Gholambargani, S. A. A. Akbari Mousavi, "Application of the Pulsed Nd: YAG Laser Welding to Investigate the Effect of Laser Beam Position on Weld Characteristics of AISI 420 Stainless Steel to Kovar Alloy", *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, vol. 6, pp. 14–25, 2018. doi:10.1007/s40516-018-0078
- [30] Б. Рицар, К. Семенистый, І. Кочан Російсько-український та українсько-російський словник з радіоелектроніки. Львів, Україна: Логос, 1995.
- [31] Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький, С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. В. Чигарьов, *Паяння матеріалів: підручник*, Миколаїв, Україна: НУК, 2015.

- [32] В. П. Красовський, І. І. Габ, Т. В. Стецюк, Н. О. Красовська, “Змочування кварцового скла легкоплавкими припійними розплавами”, *Адгезія расплавов и пайка материалов*, т. 50, с. 18–27, 2017.
- [33] И. Е. Петрунина, *Справочник по пайке*. 3-е изд., Москва, Россия Машиностроение, 2003.
- [34] Ю. В. Найдіч, А. А. Адамовський, В. С. Журавльов, М. С. Зюкін, “Змочування та пайка надтвердих матеріалів”, *Порошкова металургія*, № 07/08, с. 145–152, 2019.
- [35] “Марочник стали и сплавов. Материалы. Серебряные припои [Электронный ресурс]. Доступно: [http://www.splav-kharkov.com/choose\\_mat.php?class\\_id=116](http://www.splav-kharkov.com/choose_mat.php?class_id=116) (дата звернення: 10.05.2021).
- [36] Фетисов Г. П. *Материаловедение и технология металлов*. Москва, Россия: Высшая школа, 2001.
- [37] Б. З. Персов, *Расчет и проектирование экспериментальных установок*. Москва-Ижевск, Россия: Институт компьютерных исследований, 2004.
- [38] Т. В. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for metals. Ohio, Metals Park, ASM International: 1990, CD.
- [39] Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, *Механические свойства титана и его сплавов*. Москва, Россия: Металлургия, 1974.
- [40] Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко, *Пайка металлов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1977.
- [41] F. Gillespie, “Titanium in fatigue critical military aircraft structures, Fatigue Behavior of titanium alloys,” TMS. p. 299–306, 1999.
- [42] A. Shapiro, A. Rabinkin, “State of the art of titanium-based brazing filler metals,” *Welding J.* vol. 82, no. 10, p. 36–43, 2003.
- [43] В. Н. Еременко, *Титан и его сплавы*. Киев, Украина: АН Украинской ССР, 1960.
- [44] J.B. Williamson, “Superplastic forming/diffusion bonding of titanium. An Air Force Overview” *Titanium Int. Conf.*, vol. 2, p. 1087–1112, 1986

- [45] R. I. Batista, “Brazing of Refractory and Reactive Metals”, *Welding, Brazing, and Brazing*, vol 6, ASM Handbook, Edited By David LeRoy Olson, Thomas A. Siewert, Stephen Liu, Glen R. Edwards, ASM International, p. 941–947, 1993. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v06.a0001456>
- [46] С. Е. Kimbal, “Acoustic structures in producing titanium honeycomb acoustic cylinders”, *Welding J.*, vol. 59, no. 10, p. 26–30, 1980.
- [47] С. Н. Лоцманов, И. Е. Петрунин, *Пайка металлов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1966.
- [48] Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко, *Пайка металлов*. изд. 2-е, Москва, Россия: Машиностроение, 1967.
- [49] F. Bollenrath, G. Metzger, “The brazing of titanium to aluminium”, *Welding J.*, №10, p. 42–49, 1963
- [50] Е. К. Молчанова, *Атлас диаграмм состояний титановых сплавов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1964.
- [51] Binary Systems. Part 1 \_ Elements and Binary Systems from Ag-Al to Au-Tl · Ag-Ti Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry [https://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-49418-8\\_20](https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-49418-8_20)
- [52] В. С. Рыльников, А. М Губин. “Пайка титана серебряными припоями”, *Сварочное производство*. № 1, с. 32, 1979.
- [53] Nana Kwabena Adomako, Jeng O. Kim, Se Hwan, Lee Kyung-Ho Noh, Jeoung Han Kim, “Dissimilar welding between Ti–6Al–4V and 17-4PH stainless steel using a vanadium interlayer”, *Materials Science and Engineering*. vol. 732, p. 378-397, 2018, [doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.015](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.015)
- [54] Ting-feng Song, Xiao-Song Jiang, Zhen-yi Shao, et al., “Interfacial microstructure and mechanical properties of diffusion-bonded joints of titanium TC4 (Ti-6Al-4V) and Kovar (Fe-29Ni-17Co) alloys”, *Journal of Iron and Steel Research International*, vol 24, no 10, pp. 1023–1031. 2017. [doi:10.1016/S1006-706X\(17\)30149-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(17)30149-8)
- [55] D. Mo, T. Song, Y. Fang, X. Jiang, C. Q. Luo, M. D. Simpson, Z. Luo, “A Review on Diffusion Bonding between Titanium Alloys and Stainless Steels”,

*Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, p.15 2018.

<https://doi:10.1155/2018/8701890>

[56] A. R. Zareena, M. Rahman, Y. S. Wong, in: Proceedings of the 33rd International SAMPE Technical Conference, vol. 33, pp. 739–750, 2001,

[57] L. Deshayes, J.L. Evans, R. Ivester, Int. Mech. Eng. Congr. Expo. IMEC p. 503–512, 2005.

[58] J. Song, A. Kostka, M. Veehmayer, and D. Raabe, “Hierarchical microstructure of explosive joints: example of titanium to steel cladding,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, no. 6, pp. 2641–2647, 2011.

[59] N. N. Kumar, G. D. J. Ram, S. S. Bhattacharya, H. C. Dey, and S. K. Albert, “Spark plasma welding of austenitic stainless steel AISI 304L to commercially pure titanium,” *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 68, no. 2, pp. 289–297, 2015.

[60] Y. Fang, X. Jiang, S. Tingfeng, Mo. Defeng, Z. Luo, “Interfacial reaction and microstructure investigation of TC4/Co/4J29 diffusion-bonded joints”, *Materials Letters*, vol. 253, pp. 59–62, 2019. doi:10.1016/j.matlet.2019.06.032

[61] Г. С. Федорович, О. А. Митрофанович, "Структурно-фазовое состояние и механические свойства сварных соединений при лазерной сварке титана и нержавеющей стали", *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, т. 321, №. 2, с. 94-99, 2012.

[62] “Молибден”, Вікіпедія. [Електронний ресурс]. Доступно: <http://uk.wikipedia.org/wiki/Молибден> дата звернення: 02.10.2019.

[63] В. Ф. Квасницкий, *Специальные способы сварки и пайки в судостроении*. Ленинград, Россия: Судостроение, 1984.

[64] Н. П. Лякишева, *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.* т. 2, Москва, Россия: Машиностроение, 1997.

[65] S. Kumar, A. Upadhyay, P. D. Kumar, A. Agarwal “Vacuum brazing of Molybdenum – Kovar and evaluation of its joint strength”, *Materials Science Forum*, vol. 830-831, pp. 282-285, 2015. ISSN: 1662-9752



- [66] Z. Minguang, D D L Chung, “Improving Strength of Brazed joints to Alumina by adding Carbon Fibres”, *Journal of Material Science*, vol. 32, pp. 5321-5333, 1997.
- [67] M. H. Sloboda, “Design and Strength of Brazed Joints”, *Welding & Metal Fab.*, , vol. 29, no. 7, pp. 291–296, 1961.
- [68] В. М. Ишков, О. О. Федоркин, А. С. Бодунов, “Способ пайки тугоплавких металлов с коррозиостойкими, жаропрочными сталями и никелевыми сплавами”, № 2359792, МПК В23 К 1/19 №20071239256/02, 27.06.2009.
- [69] M.M. Schwartz, “Application for Gold- Base Brazing Alloys”, *Gold Bull.*, vol. 8 no. 4, 1975.
- [70] “Золото та паладієві сплави” [Електронний ресурс]. Доступно: <http://www.aimtek.com/brazing-alloys/gold-palladium> дата звернення: 12.05.2020.
- [71] Ф. Б. Пикеринг, *Физическое металловедение и разработка сталей*. Москва, Россия: Металлургия, 1982.
- [72] К. В. Багрянский, Г.С. Кузьмин, *Сварка никеля и его сплавов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1963.
- [73] “Марки стали и сплавы. Сталь конструкционная. Сталь марки”, [Електронний ресурс]. Доступно: [http://metallicheckiy-portal.ru/marki\\_metallov/stk/12X18H10T](http://metallicheckiy-portal.ru/marki_metallov/stk/12X18H10T) дата звернення: 12.04.2021.
- [74] “KOVAR® TECHNICAL DATA”, [Електронний ресурс]. Доступно: <http://www.hightempmetals.com/techdata/hitempKovardata.php#4> дата звернення: 12.04.2021.
- [75] J. Schilm, A. Goldberg, U. Partsch, W. Dürfeld, D. Arndt, A. Pönicke, and A. Michaelis, “Joining technologies for a temperature-stable integration of a LTCC-based pressure sensor”, *J. Sens. Sens. Syst.*, vol. 5, pp.73–83, 2016.
- [76] “Аморфні припої”, [Електронний ресурс]. Доступно: <https://metglas.com/request-a-quote/?alloy=MBF20> дата звернення: 12.12.2020.

- [77] G. Sidhu and R. Mathew, "Prevention of Stress-Corrosion Cracking of Kovar Material," in *IEEE Transactions on Parts, Materials and Packaging*, vol. 4, no. 1, pp. 30-30, March 1968, doi: 10.1109/TPMP.1968.1135883.
- [78] F. Rosebury, *Handbook of Electron Tube and Vacuum Techniques*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1965.
- [79] W. H. Kohl, *Materials and Techniques for Electron Tubes*. New York: Reinhold, 1960.
- [80] В. Ш. Авагян, "Диффузионное соединение титана со сталью", *Вісник Донбаської державної машинобудівної академії*. № 2 (19), с. 21–26, 2010.
- [81] В. В. Андреева, В. И. Казарин, "Новые конструкционные химически-стойкие материалы", Москва, Россия: Госхимиздат, 1961.
- [82] Способ получения конусного охватывающего соединения алюмооксидной керамики с металлом, [Электронный ресурс]. Доступно: <http://ru-patent.info/20/25-29/2029753.html> дата звернення: 12.10.2017.
- [83] B. Szwed, M. Konieczny, "Structural changes during the formation of diffusion bonded joints between titanium and stainless steel", *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 461 012082 2018. DOI: 10.1088/1757-899X/461/1/012082.
- [84] S. Kundu, S. Chatterjee, "Structure and properties of diffusion bonded transition joints between commercially pure titanium and type 304 stainless steel using a nickel interlayer", *Journal of Materials Science*, vol. 42 pp. 7906–7912, 2007.
- [85] S. Kundu, S. Chatterjee, "Characterization of diffusion bonded joint between titanium and 304 stainless steel using a Ni interlayer", *Materials Characterization*, vol 59, pp. 631–637, 2008.
- [86] "Покрытие титана. Часть 2", [Электронный ресурс]. Доступно: <http://blog.tep-nn.ru/?p=2658> дата звернення: 05.09.2017.
- [87] "Техника и технологии", [Электронный ресурс]. Доступно: <http://www.aspar.com.ua/svarkametalov/9.html> дата звернення: 12.10.2021.
- [88] Ю. С. Домов, З. В. Никифорова, *Пайка новых конструкционных материалов*. Москва, Россия: Машиностроение, 1980.

- [89] И. Е. Петрунин, С. Н. Лоцманов, Г. А. Николаев, *Пайка металлов*. Москва, Россия: Металлургия, 1973.
- [90] И. Е. Петрунин, И. Ю. Маркова, А. С. Екатова, *Металловедение пайки*. Москва, Россия: Металлургия, 1976.
- [91] А. К. Голицын, Ю. П. Калинин, И. Ф. Шилов, “Пайка вольфрамовых сплавов ВПЖ7-3, ВПМ5-3 со сталями и титановыми сплавами” тез. докл. всесоюзн. Семинара. *Пайка и ее роль в повышении качества продукции и эффективности производства*. Москва, 1976, с. 190–194.
- [92] Л. А. Маркович, В. Т. Штукин, “Гальванический метод улучшения свойств припоев”, материалы семинара. *Механизация и автоматизация процессов пайки*. Москва: 1976, с. 136–138.
- [93] Н. Д. Голего, “Высокотемпературная обработка металлов и сплавов” *Автоматическая сварка*. № 10, с. 20–23, 1965.
- [94] М. Омори, “Низкотемпературная пайка молибдена со сталью”, Яп. Пат., кл.В 23 К 1/20, В 23 К 1/100, №56-14391, заявл. 28.02.72, № 47-20462, опубл. 03.04.81
- [95] Ю. В. Будкин, Е. Н. Сивов, “Технология получения сварно-паяных переходников из молибдена и стали”, *Сварочное производство*. № 6, с. 35–39, 1997.
- [96] А. Д. Зимон, *Адгезия пленок и покрытий*. Москва, Россия: Химия, 1977.
- [97] М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских, “Защитные покрытия”, науч. ред. Ю. Г. Эйсмонт. Екатеринбург, Россия: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
- [98] М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, Ефимов Е. А. *Коррозия и защита металлов*. Москва, Россия; «Металлургия», 1981.
- [99] “Защитные покрытия”, *Современные технологии производства*. [Электронный ресурс]. Доступно: <https://extxe.com/14890/zashhitnye-pokrytija-2/> дата звернення: 12.10.2021.
- [100] А. А. Аппен, *Температурустойчивые неорганические покрытия*. Изд. 2-е, пер. и доп. Ленинград, Россия: Химия, 1976.

- [101] О. П. Шиліна, В. І. Савуляк, А. Ю. Осадчук. *Вакуумно-конденсаційне напилювання покрить*. Навчальний посібник. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2007.
- [102] A. Elrefaey, L. Wojarski, J. Janczak-Rusch, W. Tillmann. “Vacuum brazing titanium using thin nickel layer deposited by PVD technique”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 565, no. 10 pp. 180–186, 2013. DOI: 10.1016/j.msea.2012.12.028
- [103] П. С. Мельников, *Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении*. Москва, Россия: Машиностроение, 1979.
- [104] С. А. Вишенков, *Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий*. Москва, Россия: Машиностроение, 1975.
- [105] К. М. Горбунова, А. А. Никифорова, *Физико-химические основы процесса химического никелирования*. Москва, СССР: Изд-во АН СССР, 1960.
- [106] В. А. Ильин, *Металлизация диэлектриков*. Ленинград, Россия: Машиностроение, 1977.
- [107] Н. Т. Кудрявцев, *Электрические покрытия металлами*. Москва, СССР: Химия, 1979.
- [108] Л. И. Никандрова, *Химические способы получения металлических покрытий*. Ленинград, СССР: Машиностроение, 1971.
- [109] Г. И. Розовский, А. И. Вяшкалис, *Химическое меднение*. Вильнюс, РИНТИП, 1966.
- [110] Г. Я. Якименко, В.М. Артеменко, *Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництваю*. за ред.. Б.І. Байрачного, Харків, Україна: НТУ «ХП», 2006.
- [111] В. И. Лайнер, *Современная гальванотехника*. Москва, СССР: Металлургия, 1967.
- [112] С. В. Бурдина, А.Г.Самарцев “О природе и свойствах поверхностной пленки, образующейся на титане при травлении его в кислотах” *ЖПХ*. т.34, с.2566–2568, 1961.
- [113] Н. Т. Кудрявцев, С. С Кругликов, *Исследование электролитов для выравнивающего никелирования*”, *ЖПХ*. т. 35, № 4. с. 781–791. 1962.

- [114] Н. А. Марченко, И. Н. Гладкий, З. С. Райбер, “Сцепление гальванических покрытий с электроотрицательной основой” *ЖПХ*. Москва, СССР: Ленинград, т. 35, с. 2445–2449, 1962.
- [115] В. В. Бондарев, В. В. Стендер, “Гальваническое покрытие титана под пайку” *Коррозия и электрохимия цветных металлов*, Москва, СССР; т 31, 1969.
- [116] У. Уэндландт, *Термические методы анализа*. /Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Москва, СССР: Мир, 1978.
- [117] В. Хеммингер, Г. Хене, *Калориметрия. Теория и практика*. /Пер. с англ. О. Б. Саламатиной, Москва, Россия: Химия, 1989.
- [118] Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е. Веряева, *Методы термического анализа. Методическая разработка*. Москва, Россия: МГУ им. Ломоносова, 2011.
- [119] S. V. Maksymova, V. V. Voronov, P. V. Kovalchuk, and A. V. Larionov, “Influence of Temperature of the Brazing on Structure of Brazed Heterogeneous Molybdenum–Stainless Steel Joints”, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, vol. 39, no. 9 pp. 1227–1237, 2017.
- [120] Л. Х. Айрапетян, В. Д. Заика, Л. Д. Елецкая, Л. А. Яншина, *Справочник по клеям*. Москва, СССР: Химия, 1980.
- [121] М. И. Чеботарев, В. Л. Лихачев, Б. Ф. Тарасенко, *Сварочное дело: пайка : учебное пособие*. Москва, Россия: Инфра-Инженерия, 2020. [Электронный ресурс]. Доступно: <https://znanium.com/catalog/product/1168555> дата обращения: 02.09.2021.
- [122] О. Л. Гайдамак, А. Ю. Осадчук, *Паяння, склеювання та споріднені процеси. Лабораторний практикум*. Вінниця, Україна: ВНТУ, 2016.
- [123] Б. А. Колачев, В. А. Ливанов, В. И. Елагин, *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. Москва, Россия: Металлургия, 1981.
- [124] М.Е. Дриц и др. *Двойные и многокомпонентные системы на основе меди*, *Справочник*. Москва, СССР: Наука. 1979.

- [125] А.И. Пашков, “Исследование и разработка технологии получения сплавов системы Cu–Ni–Mn методом механического легирования для высокотемпературной пайки”, дисс. канд. наук., Москва, МИСиС, 2009.
- [126] S. Nobuya, M. Yasuhiro, *Journal of Japan Foundry Engineering Society*, vol. 70, no. 12, p. 884–890, 1998.
- [127] А. Салли, *Марганец*. Москва, СССР: НТИ по черной и цветной металлургии, 1959.
- [128] В. Е. Баженов, “О диаграмме состояния системы Cu–Ni–Mn”, *Известия вузов. Цветная металлургия*. №1, с.49–55, 2013.
- [129] В. К. Носенко, Г. П. Брехаря, В. З. Балан, Т. Ю. Николаева, “Особливості впливу легуючих елементів на структурно-фазові перетворення у припійних сплавах системи Cu–Mn–Fe–Ni–Si”, *Металознавство та термічна обробка металів*, № 2, с. 63-67, 2016.
- [130] L. Qiuhui, X. Chunzhi, X. Xiangping, Z. Jiasheng, “Research on vacuum brazing of W-Cu composite to stainless steel with Cu-Mn-Co brazing metal”, *Sci Eng Compos Mater*, vol. 22, no. 3 p. 245–250, 2015. DOI: 10.1515/secm-2013-0206
- [131] И. И. Ильина, Ю. И. Березников, И. Н. Пашков, С. В. Шокин, И. В. Родин, “Припой для пайки изделий и способ для его изготовления” RU 95 108 511 A1, 20.04.1997.
- [132] В. Н. Семенов, “Припой для пайки бронзы со сталью”, Патент RU 96 116 690 A, 27.11.1998.
- [133] С. В. Максимова, П. В. Ковальчук, В. В. Воронов, “Вплив кобальту на структуру і технологічні властивості сплавів системи Cu–Mn”, *Металофізика та новітні технології*, т. 41, №10, с. 1365–1375, 2019. [doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365](https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365)
- [134] С. В. Максимова, П. В. Ковальчук, В. В. Воронов. “Вакуумне паяння різнорідних з’єднань ковар–молібден”, *Автоматичне зварювання*. №7, с. 15–20 2021. [doi.org/10.37434/as2021.07.03](https://doi.org/10.37434/as2021.07.03)

- [135] Khorunov V.F. Maksymova S.V. “Materials used in brazing” in *Advances in Brazing*, 1st edition, ed., P. Sekulic, Oxford Cambridge Philadelphia New Delhi, Woodhead Publishing, p. 85–120, 2013.
- [136] S. V. Maksymova, V. F. Khorunov, “Diffusion processes and formation of structure of brazed joints on titanium aluminides”, *Journal of Applied Physical Science International*, vol. 2, no. 1, p. 24-29, 2015.
- [137] Н. П. Лякишева, *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Справочник: в 3 т. т. 1, Москва, Россия: Машиностроение, 1996.
- [138] Захаров А.М. *Диаграммы состояния двойных и тройных систем*. Москва, Россия: Металлургия. 1990.
- [139] С.В. Максимова, П.В. Ковальчук, В.В. Воронов, “Вплив Со на структуру і механічні властивості паяних з'єднань Ковар-корозійностійка сталь”, *Металофізика та новітні технології*. т. 43, №4, с. 553–566 2021 <https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0553>.
- [140] *Неруйнівний контроль. Капілярний контроль. Частина 1. Загальні вимоги*, Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, ДСТУ EN 571-1-2001.

## ДОДАТКИ

### Додаток А

#### **Список опублікованих праць за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації**

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. Патент на винахід №118895. Спосіб нанесення нікелевого покриття на титан і його сплави / Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В., Лозбін Д. В., №а201702533; Заявл. 20.03.2017; Опубл. 25-03-2019, Бюл. №6.
2. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив кобальту на структуру і технологічні властивості сплавів системи Cu–Mn. Металофізика та новітні технології. 2019. т. 41, №10, С. 1365-1375. (Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3)  
<https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365>
3. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив Со на структуру і механічні властивості паяних з'єднань Ковар-корозійностійка сталь. Металофізика та новітні технології. 2021 т. 43, №4, С. 553–566. (Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3)  
<https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0553>.
4. Максимова С.В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вакуумне паяння різнорідних з'єднань Ковар – молібден. Автоматичне зварювання. 2021. №7. С. 15-20. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК)  
<https://doi.org/10.37434/as2021.07.03>
5. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Использование покрытий при пайке разнородных материалов. Труды Междунар. науч.-техн. конф. «Инженерия поверхности и реновация изделий». Свалява. 2018. С.86-88.
6. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Морфология технологических никелевых покрытий на титановом сплаве. Сб. трудов Междунар. научн. конф. “Материалы для работы в экстремальных условиях-8” Київ. КПИ. 2018. С.163-165.



7. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. «LÖT 2019,12-th International Conference on Brazing, Poster presentation» Germany, Aachen 2019
8. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. The structure of brazed joints of dissimilar materials titanium – Kovar using a barrier coating «IBSC 2021, 8-th International Brazing and Brazing Conference» USA: American Welding Society, 2021. Session 10, presentation 3, pages 1-4.

Додаток Б  
Патент України



## Додаток В

## Акт впровадження

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
Заступник директора  
ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України  
академік НАН України  
С. І. Кучук-Яценко

2017 р.



«ПОГОДЖЕНО»  
Директор-головний конструктор  
КП СІБ «Арсенал»  
член-кореспондент НАН України  
М. І. Дихоліт

2017 р.



## АКТ

впровадження науково-дослідної роботи

Згідно науково-технічної теми «Розробка та впровадження технології паяння однорідних і різнорідних з'єднань для виготовлення окремих вузлів корпусу фотоприймального пристрою УФП-303» в 2016-2017 рр. Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України виконані науково-дослідні роботи, спрямовані на підготовку підприємств Укроборонпрому, а також КП СІБ «Арсенал», до виконання державних цільових програм з модернізації і виготовлення приладів ракетних комплексів (українського виробництва), зокрема корпусу фотоприймального пристрою (УФП-303), що включає окремі елементи паяних вузлів.


В ході їх виконання:

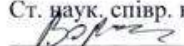
- встановлено вплив попередньої підготовки основного металу на формування різнорідних з'єднань, розроблено технологічний процес нанесення бар'єрного покриття, спеціальну оснастку для паяння;
- на основі вивчення фізико-металургійних процесів, що протікають при паянні однорідних і різнорідних матеріалів, визначено вплив складу припою на процеси змочування, розтікання та величину контактного кута між припоєм і основним металом;
- встановлено вплив температурно-часових параметрів на структуроутворення паяних з'єднань, відпрацьовано оптимальні параметри термічного циклу вакуумного паяння;
- підготовлено технологічну інструкцію з паяння елементів корпусу фотоприймального пристрою;
- методиками неруйнівного контролю проведено дослідження експлуатаційних характеристик паяних з'єднань (герметичність, вакуумну щільність, надлишковий тиск) шляхом випробування зразків-імітаторів.


Розроблений технологічний процес паяння однорідних і різнорідних з'єднань застосовано при виготовленні макетів окремих вузлів фото-приймального пристрою УФП-303 і апробовано на КП СІБ «Арсенал». Дослідно-промислові випробування макетних зразків показали їх відповідність вимогам ТЗ.

Отримані результати науково-дослідної роботи є необхідною умовою для модернізації і виготовлення ракетних комплексів вітчизняного виробництва.


Завідуючий відділу №29,  
д. т. н., с. н. с.,


 С. В. Максимова

Ст. наук. співр. від. № 29, к. т. н.  
 В. В. Воронов

Мол. наук. співр. від. № 29  
 П. В. Ковальчук

Керівник НВК-3,  
головний конструктор напрямку  
д. т. н., професор

 А. В. Молодик

Заступник керівника відділу 32,  
Керівник сектору 321  
 Д. В. Лозбін

## Додаток Г

## Технологічна інструкція

Національна академія наук України  
Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Заст. Директора  
ІЕЗ ім. Є. О. Патона  
академік НАН України



*С.Л. Кучук-Яценко*  
С.Л. Кучук-Яценко  
» 12 2017 г.

**ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ  
З ПАЯННЯ РІЗНОРІДНИХ З'ЄДНАНЬ  
ЕЛЕМЕНТІВ КОРПУСУ ФОТОПРИЙМАЛЬНОГО ПРИСТРОЮ**

Київ 2017г.

Инв. № годв.	Подп. и дата	Взам. инв. №	Инв. № дубл	Подп. и дата	Лист
Ізм	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	