

ВЫБОР ПРИПОЕВ ДЛЯ ПАЙКИ ТОНКОСТЕННЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ УСТРОЙСТВ

Чл.-кор. НАН Украины В. Ф. ХОРУНОВ, С. В. МАКСИМОВА, канд. техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Представлены особенности структуры паяных швов тонколистовых соединений нержавеющей стали, полученных с помощью вакуумной пайки с использованием в качестве припоея меди и никелевых сплавов. Приведены результаты металлографических исследований и механических испытаний паяных соединений. Показана перспективность применения припоея на базе системы Ni–Mn для пайки тонкостенных конструкций, в частности пластинчато-ребристых теплообменников.

Ключевые слова: вакуумная пайка, теплообменное устройство, нержавеющая сталь, микроструктура, припой, паяный шов, бор, прочность

Получение неразъемных соединений с помощью вакуумной пайки находит широкое применение во многих отраслях промышленности при изготовлении конструкций различного назначения, в основном, из коррозионностойких, жаропрочных сталей и сплавов, суперсплавов, используемых в авиа- и ракетостроении, космической технике, ядерной промышленности.

Пайка в вакууме по сравнению с традиционными способами характеризуется рядом преимуществ. Она превосходит все другие способы и технологии пайки, поскольку благодаря ей достигается практически полное отсутствие каких-либо веществ в атмосфере вакуумной печи. Так, в вакууме при разрежении рабочего пространства $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па на 1 см³ печи приходится $3 \cdot 10^{10}$ молекул, что соответствует точке росы –90 °C.

Пайка в вакууме позволяет наиболее эффективно повышать температуру распайки соединения за счет испарения легколетучих элементов, входящих в состав припоея (индия, марганца и др.), что создает определенные технологические трудности, которые, однако, полностью компенсируются высоким качеством изделий.

Важнейшая особенность пайки в вакууме — возможность осуществления процесса без применения флюсов. Это позволяет получать соединения высокой прочности, коррозионной стойкости, вакуумной плотности, что приобретает особое значение при изготовлении многих конструкций, в частности, высокоэффективных теплообменных устройств из нержавеющих сталей. Высокая эффективность теплообмена, снижение термических напряжений и уменьшение массы теплообменников достигаются при изготовлении пластинчатых теплообменников из тонколистовых (0,05...0,30 мм) материалов. При

их создании существуют широкие возможности выбора формы каналов и способов интенсификации теплообмена. Степень компактности авиационных пластинчатых теплообменников, под которой понимают отношение площади теплопередающей поверхности к ее объему, доведена до 4000 м²/м³, что гораздо выше, чем у лучших образцов трубчатых теплообменников (2275 м²/м³). Для обычных трубчатых конструкций этот показатель составляет 130...325 м²/м³. Компактные пластинчатые матрицы имеют меньшую стоимость 1 м² теплопередающей поверхности и более высокий коэффициент теплоотдачи.

Пайка пластинчато-ребристых теплообменников является сложным технологическим процессом, поскольку одновременно получают швы большой протяженности (в теплообменниках могут быть сотни и даже тысячи метров паяных швов) и невозможно исправление дефектов, образующихся внутри конструкции.

Важным элементом технологического процесса пайки пластинчатых теплообменников является состав припоя. Как уже отмечалось выше, теплообменники изготавливают из тонколистовых элементов, при этом эрозионная активность припоя должна быть минимальной. В связи с этим желательно применение припоея с узким интервалом кристаллизации. В данной работе в качестве припоея использовалась медь, эвтектический аморфный припой системы Ni–Cr–Si–В и порошковые припой системы Ni–Mn, разработанные в ИЭС им. Е. О. Патона. При проведении исследований в качестве основного металла использовали нержавеющую сталь 10Х18Н10Т (Fe–(17...19)Cr–(9,0...11)Ni–(1,0...2,0)Mn–(≤0,8)Si–(≤0,8)Ti–(≤0,12)C), температура закалки которой составляет 1100 °C. Во избежание значительного роста зерна и ухудшения механических свойств паяемого металла температура пайки также не должна превышать 1100 °C [1].

Для проведения металлографических исследований и изучения химической неоднородности пав-

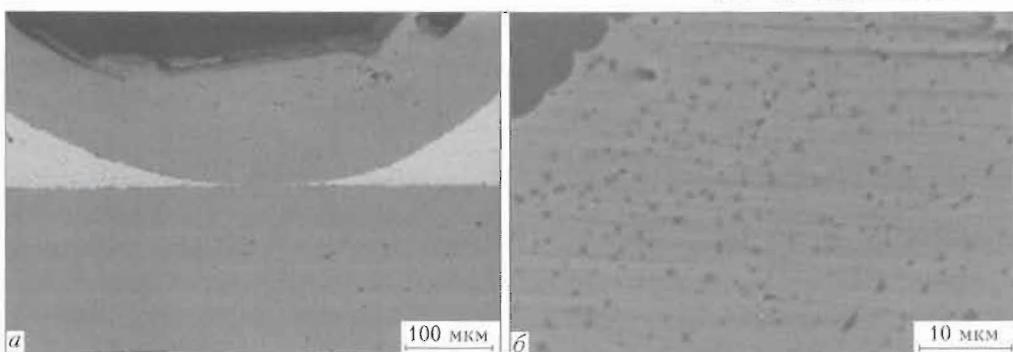


Рис. 1. Микроструктура соединений, полученных пайкой с медью: *а* — общий вид; *б* — галтельный участок

яных соединений использовали растровый электронный микроскоп «CamScan», оснащенный рентгеновским микроанализатором системы «Link».

Традиционно для пайки теплообменных устройств из нержавеющих сталей в качестве припоя применяют медь [2], которую в виде фольги или электролитическим путем наносят на паяемый материал тонким слоем толщиной 10...20 мкм. При оптимальной толщине покрытия и режиме пайки она хорошо затекает в капиллярные зазоры, образуя бездефектные соединения (рис. 1). Медь ограничено растворима в железе при высокой температуре, явно выраженная диффузионная зона не обнаруживается [3]. При этом между припоеем и основным металлом происходит диффузия и паяный шов представляет собой медную матрицу, упрочненную дисперсными частицами, содержащими железо, хром, марганец, никель (табл. 1, рис. 2).

К недостаткам меди как припоя можно отнести ее проникновение по границам зерен в основной металл, что способствует его охрупчиванию, низкой тепло- и коррозионной стойкости. Это является основной причиной отказа от меди как припоя при пайке пластинчато-ребристых высокотемпературных теплообменников, например авиационных. Однако для других целей (в автомобильной и тракторной промышленности и др.) этот припой ввиду его доступности и дешевизны является вполне приемлемым.

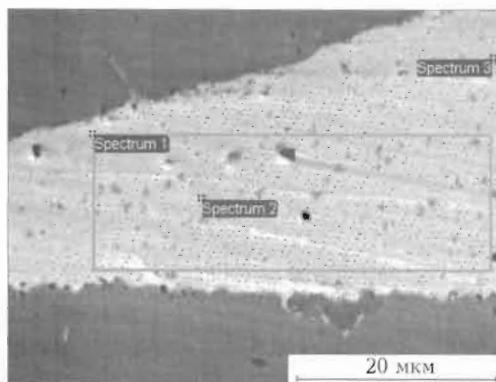


Рис. 2. Микроструктура галтельный участка паяного медью соединения с обозначением анализируемых участков (спектров)

Работы по созданию теплообменных устройств ведутся во многих странах мира как часть глобальной стратегии передачи высоких технологий в промышленность. Опыт ИЭС им. Е. О. Патона в области вакуумной пайки пластинчато-ребристых теплообменников оказался весьма полезным, в том числе и для создания высокопроизводительного оборудования.

Переход при пайке компактных теплообменников к никелевым припоям — сложный и болезненный процесс, который до сих пор не имеет однозначного решения. Существуют два основных пути его решения: один предусматривает использование тонких аморфных припоеv с высоким содержанием бора и кремния и соответственно высокой эрозионной активностью; второй — использование малоэрзационно активных припоеv, например, на основе системы Ni—Mn.

Установлено [4, 5], что припой с большим количеством бора и кремния не пригодны для пайки тонкостенных (0,1...0,2 мм) конструкций из нержавеющих сталей. Однако применение припоеv в аморфном состоянии толщиной 0,03...0,04 мм может способствовать, по мнению некоторых авторов, получению соединений без хрупких фаз. Исследования показали, что при пайке нержавеющей стали никелевыми припоями, содержащими бор, в паяном шве кристаллизуются борсодержащие фазы, например, бориды хрома (рис. 3, *а*), которые ухудшают пластические свойства паяных соединений и приводят к образованию трещин в галтельных участках (рис. 3, *б*).

С увеличением выдержки при высокой температуре бор активно диффундирует из металла паяного шва в нержавеющую сталь. Поскольку он не растворяется в никелевой матрице паяного шва, а также в паяемом материале, то боридная

Таблица 1. Содержание (мас. %) химических элементов в галтельном участке паяного соединения при пайке медью

№ спектра	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1	—	1,25	2,70	1,67	94,38
2	2,22	1,03	10,76	2,33	83,66
3	1,81	0,96	9,05	2,09	86,08

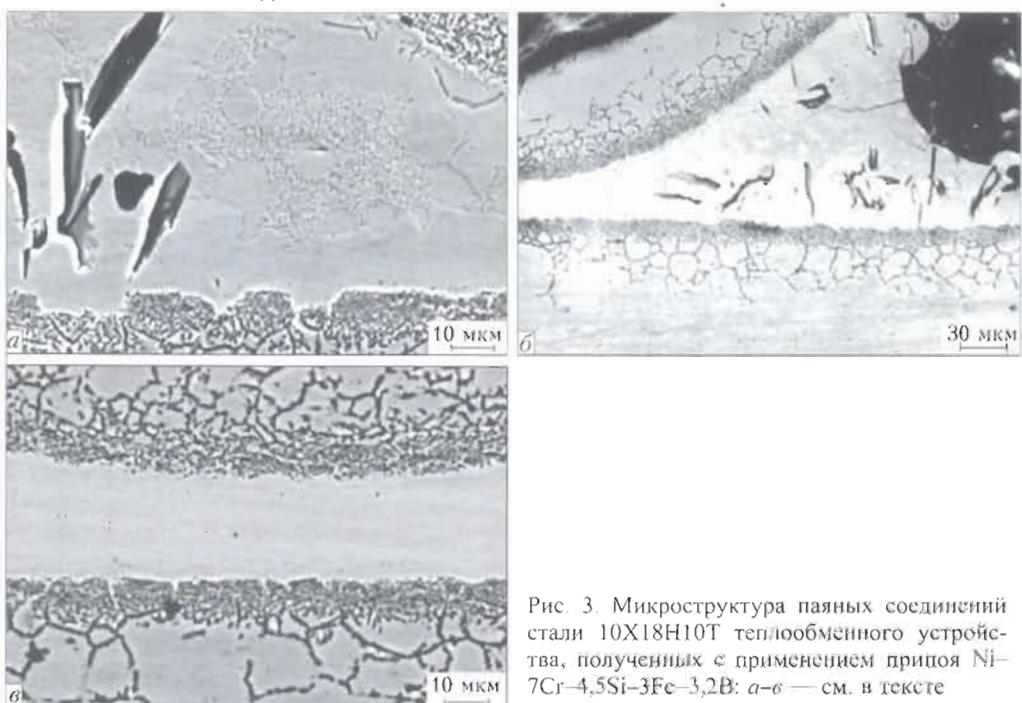


Рис. 3. Микроструктура паяных соединений стали 10Х18Н10Т теплообменного устройства, полученных с применением припоя Ni-7Cr-4,5Si-3Fe-3,2B: а-в — см. в тексте

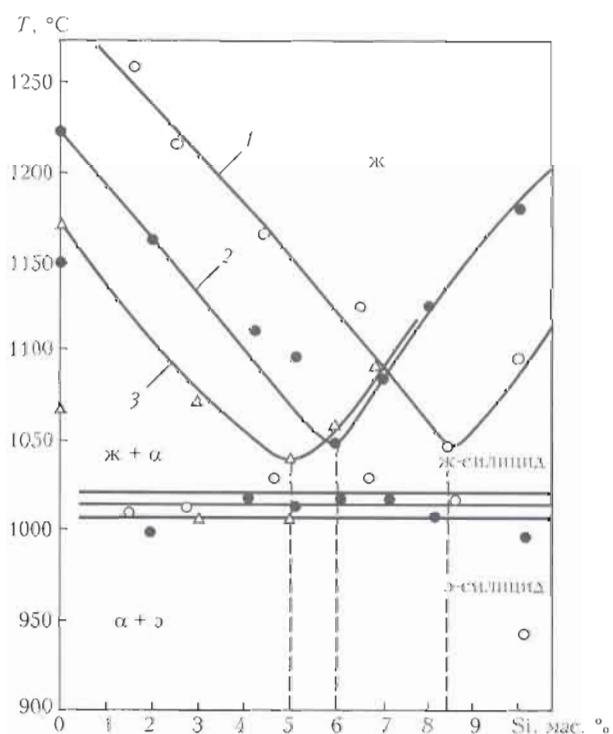


Рис. 4. Сечения поверхностей ликвидуса и солидуса на полиграфических разрезах сплавов системы Ni-Mn-Si, расположенных на изоконцентрациях с 19 % Mn (1), 28 (2) и 35 (3)

фаза выделяется по границам зерен основного металла (рис. 3, в), что отрицательно влияет на механические свойства и коррозионную стойкость паяных соединений.

В работе [6] предложен специальный припой для пайки пластинчато-ребристых теплообменников с повышенным содержанием кремния и пониженным — бора. При понятном стремлении авторов к уменьшению содержания бора следует

отметить, что повышение содержания кремния также создает свои проблемы: силициды диссоциируют очень медленно даже при высоких температурах и длительных выдержках. Как следует из работы [6], при использовании борсодержащих припоев, в частности припоя Ni-15Cr-1,4B-7,25Si, уменьшить вероятность образования боридной фазы или растворить ее можно путем применения многоступенчатого режима пайки: нагрева до 1190 °С, выдержки 2,5 ч; охлаждения до 1100 °С и выдержки 3 ч; охлаждения в азоте до 70 °С в течение 30 мин.

Однако приведенный режим термообработки может пагубно сказаться на свойствах нержавеющей стали. Кроме того, с экономической точки зрения такой длительный и энергоемкий процесс неприемлем для производителей пластинчатых конструкций. В связи с этим в настоящее время разрабатываются припой с пониженным содержанием бора или вообще без него.

Исходя из этих посылок, в качестве основы для разработки припоев выбрана система Ni-Mn. Сплавы рассматриваемой системы отличаются малой эрозионной активностью, имеют диаграмму плавкости с температурным минимумом и структуру твердого раствора различной концентрации. Исследовано влияние дополнительного легирования сплавов системы Ni-Mn хромом, железом, бором, кремнием, ванадием и др. Изучены сплавы системы Ni-Mn с содержанием марганца 19..35 мас. %, определено влияние кремния на структуру и интервалы их плавления, установлено положение эвтектической точки для каждой группы сплавов (рис. 4). На основе результатов этих исследований на базе системы Ni-Mn-Cr-Si-Fe разработаны припой ПР-Н58 и ПНС-6

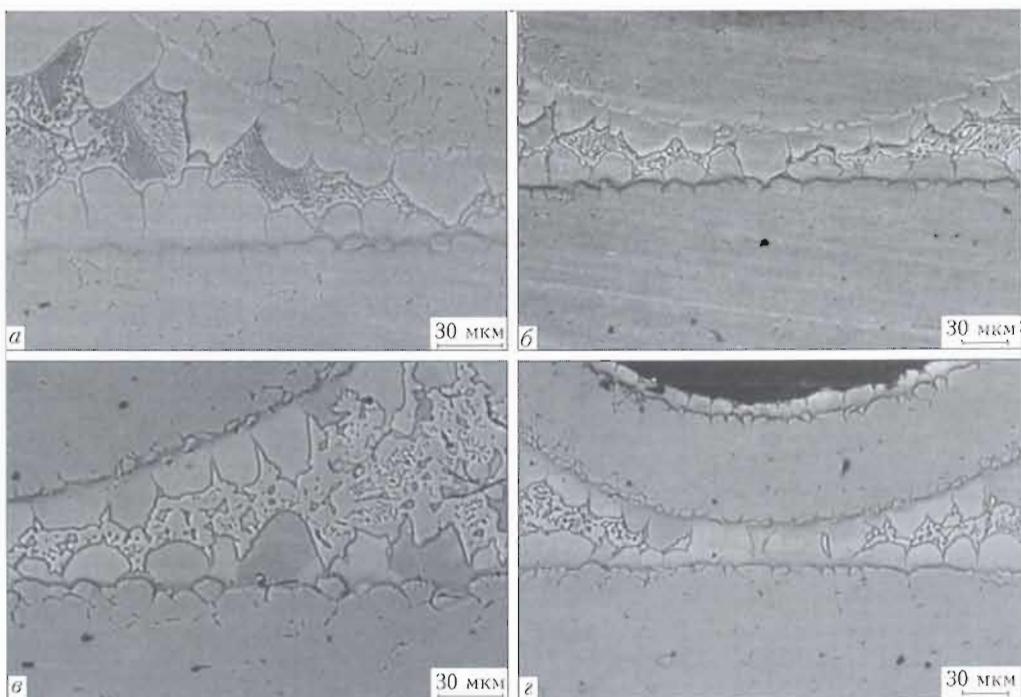


Рис. 5. Микроструктура паяных соединений, полученных с использованием припоя на базе системы Ni-Cr-Mn-Si — ПР-Н58 (а, б) и ПН-6 (в, г): а, в — галтельный участок; б, г — паяный шов

для пайки нержавеющей стали.

Изучение особенностей формирования паяных соединений в макетах теплообменных устройств, полученных с применением припоея без бора ПНС-6 и ПР-Н58, показали качественное формирование паяных швов, отсутствие трещин и других дефектов (рис. 5).

Исследования химической неоднородности паяных соединений показали, что при пайке припояем ПР-Н58 металл шва, представляющий собой твердый раствор на основе никеля, обогащается элементами основного металла — железом (до 17 мас. %) и хромом (до 8,5 мас. %) (табл. 2, рис. 6).

Количество структурных составляющих металла паяного шва зависит от его ширины, иными словами, от паяльного зазора. Так, при зазоре, не превышающем 30...40 мкм, металл паяного шва представлен только одной структурной составляющей — твердым раствором на основе никеля. В галтельном участке, где во время пайки находится большое количество жидкого припоя, кристаллизуются структурные составляющие, характерные для припоя, т. е. наряду с твердым раствором образуется эвтектика, состоящая из силицидов (марганца, никеля) и твердого раствора на основе никеля.

Результаты механических испытаний стыковых соединений стали 10Х18Н10Т, полученных при комнатной и повышенной температуре, показали перспективность применения указанных припоея (рис. 7, а). Так, при 500 °C (припой ПР-Н58) прочность стыковых соединений при растяжении составляет 370...400 МПа, при 700 °C она несколько снижается (280...290 МПа). В связи

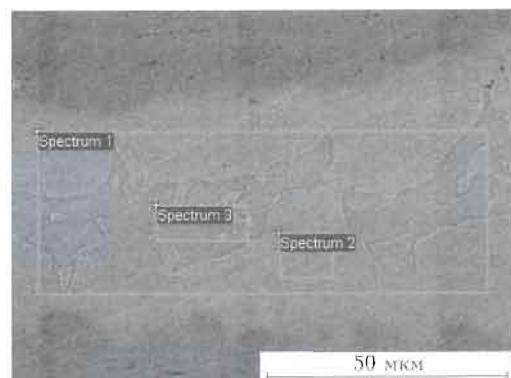


Рис. 6. Микроструктура паяного припоя ПР-Н58 соединения с обозначением спектров соединения

Таблица 2. Содержание (мас. %) химических элементов в шве, полученном с использованием припоя ПР-Н58

№ спектра	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
1	4,39	5,80	28,05	11,50	50,26
2	2,78	8,50	24,06	17,12	47,54
3	6,76	3,03	32,23	4,83	53,15

с тем, что теплообменники эксплуатируются продолжительное время при высоких температурах были проведены испытания на длительную прочность. При температуре 600 °C и нагрузке 200 МПа паяные соединения показали хорошую работоспособность и не разрушались в течение 1358 ч. Прочность паяных соединений, полученных с применением припоя ПНС-6, находится примерно на таком же уровне (рис. 7, б).

Изготовленные пластинчато-ребристые теплообменники из нержавеющей стали с использова-

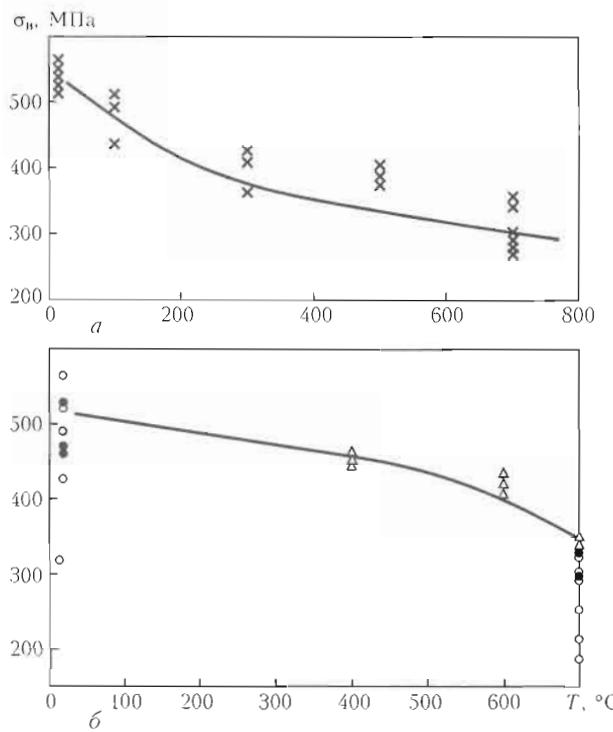


Рис. 7. Зависимость прочности стыковых паяных соединений стали 10X18H10T от температуры испытаний: а — припой ПР-Н58 (температура пайки $T_h = 1100$ °C, 3 мин); б — припой ПНС-6 (\circ — $T_h = 1080$ °C, 3 мин; ● — $T_h = 1080$ °C, 10 мин; Δ — $T_h = 1100$ °C, 3 мин)

нием припоя ПР-Н58 успешно прошли испытания на герметичность, эффективность теплообмена и коррозионную стойкость в условиях коррозионно-активного теплоносителя [7]. При этом теплоноситель сохранял оптическую прозрачность. Такие теплообменники могут длительно работать в автономном режиме на удаленных объектах под периодическим наблюдением обслуживающего персонала.

Недостатком технологии пайки является то, что порошковые припои использовались в виде пасты или суспензии, альтернативой которым должны стать припои в аморфном виде.

The paper deals with the structural features of braze welds on sheet joints of stainless steel, produced by vacuum brazing using copper and nickel alloys as braze alloys. Results of metallographic examination and mechanical testing of brazed joints are given. The good prospects for application of braze alloys based on Ni-Mn system for brazing thin-walled structures, in particular, plate-finned heat exchangers, are demonstrated.

Выводы

1. Применение эвтектических аморфных припоев системы Ni-Cr-B-Si создает опасность образования хрупких фаз и трещин даже при пониженном (1,4 мас. %) содержании бора. Устранить нежелательные последствия этого за счет термообработки при пайке тонкостенного металла практически невозможно.

2. Для пайки тонкостенных конструкций из нержавеющих сталей, в частности пластинчато-ребристых теплообменников, наиболее целесообразно применение малоактивных припоев системы Ni-Mn. Существенным недостатком таких припоев является то, что они применяются в виде порошка, что создает ряд проблем, особенно при пайке в вакууме. Необходимо провести дальнейшие исследования по оптимизации химического состава этих припоев с целью повышения их склонности к аморфизации.

3. Медь как припой по-прежнему является перспективным материалом для пайки широкого спектра теплообменных устройств, эксплуатирующихся при температуре не более 500 °C.

- Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. — М.: Металлургия, 1967. — 798 с.
- Машиностроение: Энцикл. / Под ред. Б. Е. Патона: В 40 т. — Т. III-4: Технология сварки, пайки и резки. — М.: Машиностроение, 2006. — 767 с.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ.: В 3 т. — М.: Машиностроение, 1997. — Т. 2. — 1024 с.
- Lugscheider E., Partz K. High temperature brazing of stainless steel with nickel-base filler metals BNi2, BNi5 and BNi7 // Welding J. — 1983. — **62**, № 6. — P. 160–164.
- Lamb S., Miller F. The effects of aggression by nickel-base filler metals // Ibid. — 1969. — **48**, № 7. — P. 283–289.
- Rabinkin A., Wenski E., Ribaudo A. Brazing stainless steel using a new MBF-series of Ni-Cr-B-Si amorphous brazing foils // Welding J. — 1998. — № 2. — P. 66–75.
- Хорунов В. Ф., Максимова С. В. Вакуумная пайка тонкостенных металлов // Сб. докл. 7-й Междунар. конф. «Вакуумные нанотехнологии и оборудование», г. Харьков, 2–6 окт. 2006 г.; — В 2 т. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. — Т. I. — С. 62–65.

Поступила в редакцию 07.06.2007,
в окончательном варианте 15.10.2007