

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.72.Ff, 61.72.Mm, 61.72.S-, 81.20.Vj, 81.30.Fb, 81.70.Jb

Влияние температуры пайки на структуру паяных разнородных соединений молибден–нержавеющая сталь

С. В. Максимова, В. В. Воронов, П. В. Ковальчук, А. В. Ларионов

*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Казимира Малевича, 11,
03150 Киев, Украина*

В работе представлены результаты металлографических и микрорентгеноспектральных исследований неразъёмных соединений разнородных материалов молибден–нержавеющая сталь, полученных с использованием радиационного нагрева в вакууме и припоя системы медь–марганец–никель. Изучено влияние температурного режима пайки на формирование соединений и структурообразование паяных швов. Показано, что при пайке плоских нахлесточных соединений молибден–нержавеющая сталь при температуре 1100°C формируются плотные паяные швы, наблюдается диспергация основного металла (нержавеющей стали). Установлено, что структурными составляющими паяного шва являются твёрдый раствор на основе меди и диспергированные частицы нержавеющей стали (размером около 20 мкм). Локальным микрорентгеноспектральным анализом установлено, что при вакуумной пайке происходит обогащение металла паяного шва составляющими элементами основного материала. Протекание диффузионных процессов на межфазной границе молибден–припой приводит к образованию диффузионного слоя (толщиной около 2 мкм), который выделяется в виде непрерывной полосы вдоль паяного шва со стороны молибдена. Снижение температуры пайки до 1084°C позволяет избежать диспергации основного металла и обеспечивает формирование плотных однородных паяных швов, состоящих из твёрдого раствора на основе меди и незначительного количества единичных частиц, обога-

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova
E-mail: maksymova@paton.kiev.ua

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazimir Malevich Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: 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.*, 39, No. 9: 1227–1237 (2017) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.39.09.1227.

щённых железом и другими составляющими элементами нержавеющей стали. Ширина диффузионного слоя уменьшается до 0,9–1,4 мкм, но соотношение концентраций химических элементов сохраняется прежним. На некоторых участках наблюдается проникновение припоя по границам зёрен основного металла — нержавеющей стали.

Ключевые слова: микроструктура, твёрдый раствор, разнородные материалы, паяный шов, молибден, нержавеющая сталь, температура пайки.

У роботі наведено результати металографічних і мікрорентгеноспектральних досліджень нерознімних з'єднань різнорідних матеріалів молібден–неіржавірна сталь, яких одержано із застосуванням радіаційного нагріву у вакуумі та люті системи мідь–манган–нікель. Вивчено вплив температурного режиму лютування на формування з'єднань і структуроутворення лютованих швів. Показано, що при лютуванні плоских напускних з'єднань молібден–неіржавірна сталь за температури у 1100°C формуються щільні лютовані шви, але спостерігається диспергація основного металу (неіржавірної сталі). Встановлено, що структурними складовими лютованого шва є твердий розчин на основі міді та дисперговані частинки неіржавірної сталі (розміром близько 20 мкм). Локальною мікрорентгеноспектральною аналізою встановлено, що при вакуумному лютуванні відбувається збагачення металу лютованого шва складовими елементами основного матеріалу. Перебіг дифузійних процесів на міжфазній межі молібден–люта приводить до утворення дифузійного шару (товщиною близько 2 мкм), який виділяється у вигляді неперервної смуги вздовж лютованого шва зі сторони молібдену. Пониження температури лютування до 1084°C уможливило уникнути диспергації основного металу і забезпечує формування щільних лютованих швів, що містять твердий розчин на основі міді та незначну кількість поодиноких частинок, які збагачені залізом й іншими складовими елементами неіржавірної сталі. Ширина дифузійного шару зменшується до 0,9–1,4 мкм за незмінного співвідношення концентрацій хемічних елементів. На деяких ділянках спостерігається проникнення люті по межах зерен основного металу — неіржавірної сталі.

Ключові слова: микроструктура, твердий розчин, різнорідні матеріали, паяний шов, молібден, неіржавірна сталь, температура паяння.

The paper represents the results of metallographic investigation and x-ray spectral microanalysis of permanent joints of dissimilar molybdenum–stainless steel materials, which are made using radiation heating in a vacuum and brazing filler metal of copper–manganese–nickel system. Influence of brazing temperature mode on joint formation and formation of brazed seams' structure is studied. As shown, the brazing of molybdenum–stainless steel flat lap joints at temperature of 1100°C provides formation of smooth fillets and impervious brazed seams, and dispergation of base metal (stainless steel). Local x-ray spectral microanalysis determines that copper-based solid solution and dispersed particles of stainless steel (of about 20 μm in size) are the structural constituents of brazed seam. Interaction between liquid brazing filler metal and solid material being brazed takes place at the brazing

temperature that results in enriching of the seam by the elements of brazed dissimilar metals. Diffusion processes at molybdenum-brazing filler metal interface promote formation of a molybdenum-based diffusion layer containing (wt.%) 22.27% of iron, 7.29% of chromium, 4.11% of nickel, 0.84% of silicon, and 0.71% of copper. It precipitates in a form of continuous band of about 2 μm thickness along the brazed seam at molybdenum side. Copper-based solid solution also contains stainless steel elements such as iron and chromium, but in significantly lower quantity 3.27–3.45% and 0.62–0.64%, respectively. Reduction of the brazing temperature to 1084°C allows eliminating base metal dispergation and provides formation of single-type brazed welds' seams. A matrix of brazed seam is presented by copper-based solid solution containing such concentration of elements as in seam brazed at higher temperature. Insignificant area of a vision field (of about 1%) is covered by precipitations of the particles enriched in 5.78% of molybdenum and constituent elements of stainless steel, *i.e.*, 39.54% of iron and up to 8.58% of chromium. Width of diffusion layer reduces to 0.9–1.4 μm , but relationship of concentrations of chemical elements is kept the same. Penetration of brazing filler metal (solid solution) over the grain boundaries of brazed metal (stainless steel) is observed in some areas of the weld.

Key words: microstructure, solid solution, dissimilar materials, brazed seam, molybdenum, stainless steel, brazing temperature.

(Получено 6 апреля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Пайка относится к перспективным методам получения ряда соединений, в том числе разнородных. Это один из наиболее сложных видов получения вакуумноплотных соединений, в основе которого лежит контактное взаимодействие на границе жидкого металлического припоя и твёрдого тела основного металла. При пайке разнородных соединений, отличающихся физико-химическими свойствами, возникают проблемы, связанные с разностью коэффициентов термического расширения, химическим составом, что приводит к возникновению остаточных напряжений, деформации изделий и появлению трещин [1–3].

Решение данных проблем возможно благодаря правильному выбору химического и структурного состава припоя, применению технологических приёмов и оптимизации параметров процесса пайки. Каждая конкретная пара разнородных материалов требует индивидуального подхода при выборе припоя. Температура плавления припоя должна быть ниже таковой для менее легкоплавкого паяемого материала. Припой должен обеспечить хорошее смачивание обоих материалов и формирование полных галтелей [4]. Для релаксации возникающих напряжений необходимо применять пластичный припой, например, со структурой твёрдого раствора.

В данной работе представлены результаты исследований структурного состояния паяных соединений разнородных материалов молибден–нержавеющая сталь, полученных с использованием вакуумной пайки и припоя системы Cu–Mn–Ni при разных температурных режимах.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований использовали припой системы Cu–Mn–Ni, которые выплавляли с помощью аргонно-дугового нагрева с нерасходуемым вольфрамовым электродом на холодной медной подложке в среде аргона. В качестве основного материала использовали пластины молибдена (МЧ) и нержавеющей стали (1Х18Н9). Пайку пластинчатых нахлесточных образцов проводили в вакуумной печи с радиационным нагревом. Это обусловлено особенностями молибдена, который имеет низкое сопротивление окислению — при температуре выше 500°C начинается сублимация MoO₃, при 600°C она становится значительной, а выше 800°C MoO₃ плавится, что ведёт к сверхактивному окислению в воздушной атмосфере [5].

Полученные паяные образцы резали перпендикулярно паяному шву и по стандартной методике готовили микрошлифы. Микроструктуру паяных соединений и элементный состав отдельных фаз исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа TescanMira 3 LMU, оснащённого энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm², под управлением программного пакета INCA. Локальность измерений составляла до 1 мкм. Распределение элементов и съёмку микроструктур проводили в обратно-отражённых электронах (BSE), позволяющих исследовать микрошлифы без химического травления [6]. Микрорентгено-спектральный метод обеспечивает высокую локальность исследований (до 1 мкм).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При пайке одним из главных условий получения надёжных соединений является смачивание поверхности твёрдого основного металла расплавом припоя. Внешний осмотр нахлесточных разнородных соединений, полученных с использованием вакуумной пайки при температуре $T_{\text{п}} = 1100^{\circ}\text{C}$ ($\tau = 5$ мин), показал хорошее смачивание паемых материалов и формирование полных плотных галтельных участков (рис. 1, а и б).

Применение вакуумной пайки в данной работе объясняется не только особенностями паемых материалов, а также рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами пайки. Так, не

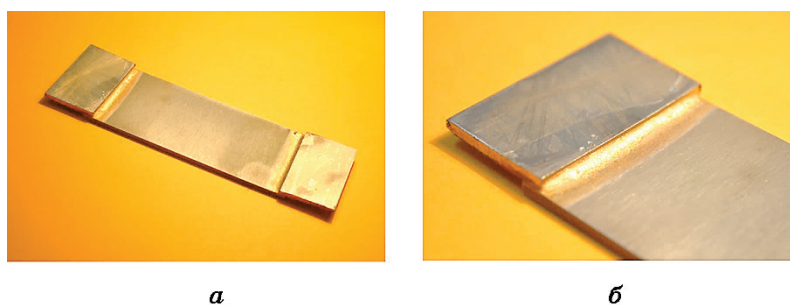


Рис. 1. Внешний вид (а) и галтельный участок (б) паяного соединения молибден–нержавеющая сталь.

Fig. 1. Appearance (a) and fillet weld area (b) of molybdenum–stainless steel brazed joint.

требуется применение флюсов и соответственно их удаление; появляется возможность повышения температуры распайки изделий за счёт испарения элементов, обладающих высокой упругостью пара (индия, марганца и др.); обеспечивается вакуумная плотность швов (отсутствие газовой пористости) [7]. Данные преимущества имеют большое значение для пайки ответственных конструкций из нержавеющей стали и подтверждаются результатами проведённых металлографических исследований.

Паяные швы соединений молибден–нержавеющая сталь характеризуются отсутствием каких-либо дефектов, непропаев, в том

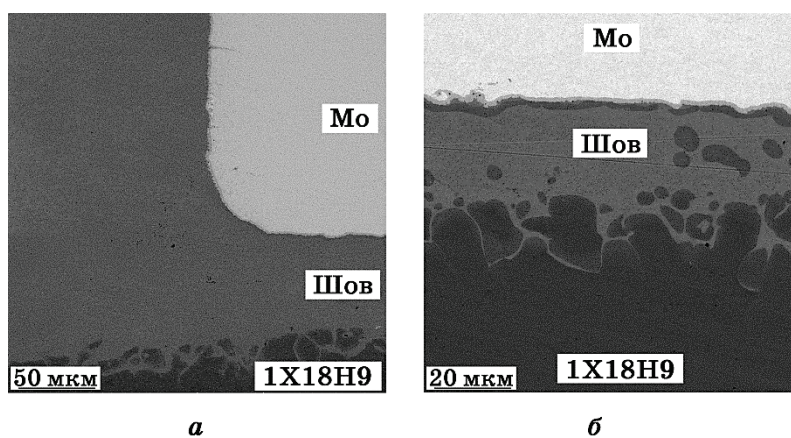


Рис. 2. Микроструктура прямой галтели (а) и паяного шва (б) соединения молибден–нержавеющая сталь.

Fig. 2. Microstructure of fillet being brazed (a) and brazed seam (b) of molybdenum–stainless steel joint.

числе пористости (рис. 2). Микрорентгеноспектральным анализом определено, что центральная зона паяного шва (рис. 2, б) состоит из твёрдого раствора на основе меди, наблюдается проникновение припоя по границам зёрен основного металла — нержавеющей стали (рис. 2, а и б).

Структура прямой галтели отличается от структуры обратной (рис. 3, а) химическим составом и морфологическим строением. Это обусловлено особенностями сборки и размещением припоя у зазора, на плоскости паяемой пластины. Во время пайки припой расплавляется, жидкая фаза затекает в капиллярный зазор, смачивает твёрдую паяемую поверхность и насыщается элементами основного металла.

Паяное соединение образуется в результате теплового и физико-химического взаимодействия между припоем и паяемым металлом.

В результате взаимодействия жидкого припоя и твёрдого основного металла при температуре пайки, происходит диспергация последнего (нержавеющей стали).

Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что прямая галтель состоит из медной матрицы — твёрдого раствора, содержащей 4,31% масс. железа (рис. 2, а). В медной матрице обратной галтели массовая доля железа практически не меняется (4,19% масс.), но появляется значительное количество диспергированных частиц на основе железа (67,83–67,89% вес.; рис. 3, а, табл. 1). Они содержат также никель (8,8–9,3%), хром (17,8%) и незначительные количества остальных составляющих элементов припоя и основного металла (рис. 3, а, табл. 1).

Данные результаты подтверждают идентичность химического

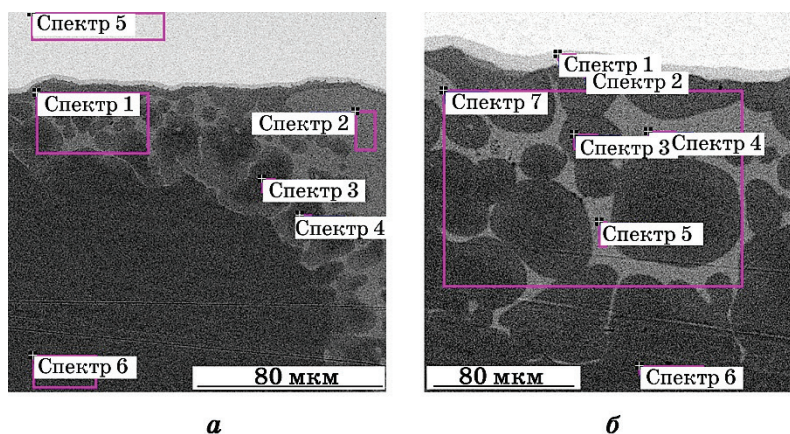


Рис. 3. Исследуемые участки обратной галтели (а) и паяного шва (б).

Fig. 3. Investigated areas of back fillet (a) and brazed seam (b).

состава нержавеющей стали и диспергированных частиц, находящихся в твёрдом растворе. Аналогичным образом формируется паяный шов со стороны обратной галтели. Округлые частицы разного размера занимают большую площадь паяного шва. В их состав входят все элементы паяемых металлов и припоя: железо, хром, никель, марганец, медь, кремний, молибден (рис. 3, б, табл. 2).

В твёрдом растворе на основе меди содержатся элементы нержавеющей стали, такие как железо и хром, но в значительно меньших количествах — 3,27–3,45% и 0,62–0,64% соответственно.

Вдоль паяного шва со стороны молибдена наблюдается в виде непрерывной полосы (шириной около 2 мкм) диффузионный слой на основе молибдена, содержащий повышенную концентрацию: 22,27% масс. железа, 7,29% масс. хрома, 0,84% масс. кремния (рис. 3, б, табл. 2). Полученные данные микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о протекании диффузионных процессов во время пайки, которые приводят к образованию соединений на межфазной границе и обогащению их составляющими элементами нержавеющей стали.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав галтельного участка (см. рис. 3, а).

TABLE 1. Composition of fillet area (see Fig. 3, a).

Номер спектра	Химические элементы, % масс.							
	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1	0,22	0,10	5,73	3,30	22,47	11,92	55,00	1,24
2	0,15	0,00	0,84	5,30	4,19	8,59	80,51	0,44
3	0,63	0,46	17,81	1,88	67,83	9,31	1,80	0,27
4	0,67	0,26	17,81	1,93	67,89	8,80	2,25	0,39
5	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	99,90
6	0,70	0,39	18,44	1,94	68,69	8,92	0,91	0,00

ТАБЛИЦА 2. Химический состав паяного шва (см. рис. 3, б).

TABLE 2. Composition of brazed seam (see Fig. 3, б).

Номер спектра	Химические элементы, % масс.							
	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1	0,84	0,00	7,29	0,99	22,27	4,11	0,71	63,78
2	0,29	0,09	6,77	3,38	24,82	8,25	48,08	8,32
3	0,46	0,10	11,25	3,55	44,15	16,77	21,57	2,15
4	0,00	0,08	0,64	5,29	3,27	3,79	86,66	0,27
5	0,08	0,00	0,62	5,14	3,45	3,61	86,86	0,24
6	0,84	0,68	18,33	1,95	68,13	8,59	1,14	0,34
7	0,29	0,16	8,34	2,98	30,10	7,84	49,10	1,19

Снижение температуры пайки до 1084°C позволяет избежать диспергации основного металла [8] и обеспечивает формирование плотных однородных паяных швов (рис. 4, *а* и *б*).

Матрицу паяного шва представляет твёрдый раствор на основе меди, содержащий такую же концентрацию элементов, как и твёрдый раствор при пайке при повышенной температуре. Незначительную площадь поля зрения микрошлифа (около 1%) составляют выделения частиц (размером 2–10 мкм), обогащённых молибденом 5,78%, железом 39,54% и другими составляющими элементами нержавеющей стали (рис. 4, табл. 3).

Ширина диффузионного слоя уменьшается до 0,9–1,4 мкм, но соотношение концентрации химических элементов сохраняется прежним. В некоторых участках шва наблюдается проникновение припоя (твёрдого раствора) по границам зёрен паяемого металла (нержавеющей стали).

В соответствии с диаграммами состояния двойных металлических систем железо и медь ограниченно растворимы при повышенной температуре, но с понижением температуры их растворимость снижается и при 20°C практически отсутствует. Бинарная система железо–никель характеризуется существованием непрерывного ряда твёрдых растворов между γ -железом и никелем при повышенной температуре. Понижение температуры приводит к образованию ряда промежуточных упорядоченных фаз (Fe_3Ni , FeNi , FeNi_3). Системе медь–никель характерно образование непрерывного ряда твёрдых растворов [9, 10]. Таким образом, можно предположить,

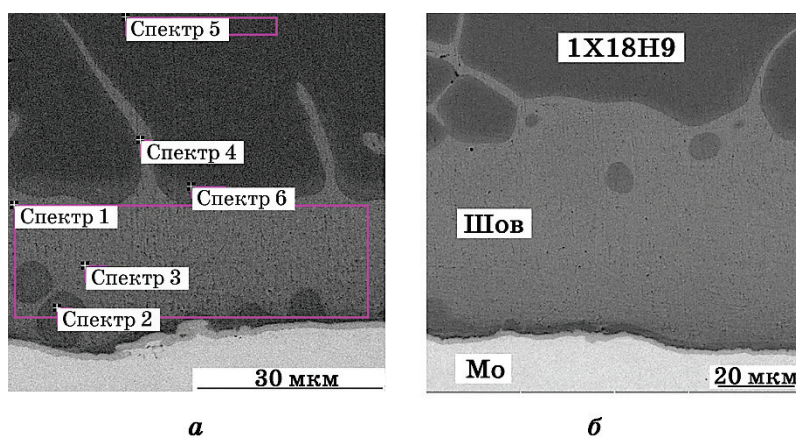


Рис. 4. Микроструктура паяного шва соединения молибден–нержавеющая сталь, полученного при температуре пайки 1084°C.

Fig. 4. Microstructure of brazed seam of molybdenum–stainless steel joint produced at brazing temperature of 1084°C.

ТАБЛИЦА 3. Химический состав паяного соединения при температуре пайки 1084°C (см. рис. 4, а).**TABLE 3.** Composition of brazed joint at brazing temperature of 1084°C (see Fig. 4, a).

Номер спектра	Химические элементы, % масс.						
	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1	0,19	1,59	7,64	6,88	7,65	75,29	0,77
2	0,43	8,58	4,34	39,54	26,32	15,01	5,78
3	0,07	0,74	8,28	3,54	6,21	81,16	0,00
4	0,11	1,73	7,57	6,52	5,42	78,38	0,27
5	0,85	18,00	1,48	72,11	5,72	1,85	0,00
6	0,49	12,04	3,21	51,19	19,09	10,38	3,60

что при кристаллизации паяного шва на фоне твёрдого раствора на основе меди формируются единичные частицы промежуточных фаз. Для уточнения данного предположения необходимо провести дополнительные исследования. В тоже время следует отметить, что при пайке многокомпонентными припоями кристаллизация металла паяного шва происходит в неравновесных условиях (в капиллярном зазоре) при наличии градиента концентрации на межфазной границе, что приводит к обогащению металла паяного шва составляющими химическими элементами паяемого металла. В результате диффузионных процессов в паяном шве образуются частицы на основе системы железо–никель–медь. В паяном шве — твёрдом растворе на основе меди концентрация железа существенно ниже и составляет 6–7%.

4. ВЫВОДЫ

Микрорентгеноспектральными исследованиями установлено, что при получении разнородных соединений молибден–нержавеющая сталь с использованием припоя на базе системы Cu–Mn–Ni центральная зона паяного шва состоит из твёрдого раствора на основе меди. В периферийном участке шва (со стороны молибдена) образуется диффузионный слой, выделяющийся в виде непрерывной полосы вдоль паяного шва. Во время пайки (при температуре 1100°C) происходит диспергация основного металла, что приводит к образованию отдельных частиц на основе железа, которые выделяются в твёрдом растворе.

Понижение температуры пайки до 1084°C позволяет избежать диспергации основного металла и обеспечивает формирование однородных паяных швов, состоящих из твёрдого раствора на основе меди и единичных частиц на основе системы железо–никель–медь.

Ширина диффузионного слоя уменьшается до 0,9–1,4 мкм, но соотношение концентрации химических элементов сохраняется прежним. На некоторых участках наблюдается проникновение припоя по границам зёрен основного металла (нержавеющей стали).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Машиностроение: Энциклопедия. Технология сварки, пайки и резки* (Ред. Б. Е. Патон) (Москва: Машиностроение: 2006), т. 111-4, с. 642.
2. *Справочник по пайке* (Ред. И. Е. Петрунин) (Москва: Машиностроение: 2003).
3. С. В. Лашко, Н. Ф. Лашко, *Пайка металлов* (Москва: Машиностроение: 1988).
4. *Паяння металів: Підручник* (Ред. В. Ф. Хорунов, В. Ф. Квасницький) (Миколаїв: НУК: 2015).
5. Т. Титц, Дж. Уилсон, *Тугоплавкие металлы и сплавы* (Москва: Металлургия: 1968) (пер. с англ.).
6. *Практическая растровая электронная микроскопия* (Ред. Дж. Гоулдстейн, Х. Яковиц) (Москва: Мир: 1978) (пер. с англ.).
7. В. Ф. Хорунов, *Основы пайки тонкостенных конструкций из высоколегированных сталей* (Киев: Наукова думка: 2008).
8. С. В. Максимова, В. В. Воронов, П. В. Ковальчук, А. В. Ларионов, *Автоматическая сварка*, 2: 15 (2017).
9. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* (Ред. Н. П. Лякишев) (Москва: Машиностроение: 1997), т. 2, с. 283.
10. Т. В. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM International: 1990).

REFERENCES

1. *Machinostroenie: Entsiklopediya. Tekhnologiya Svarki, Payki i Rezki* [Mechanical Engineering: Encyclopaedia. Technology of Welding, Brazing and Cutting] (Ed. B. E. Paton) (Moscow: Mashinostroenie: 2006), vol. 111-4, p. 642 (in Russian).
2. *Spravochnik po Payke* [Brazing Reference Book] (Ed. I. E. Petrunin) (Moscow: Mashinostroenie: 2003) (in Russian).
3. S. V. Lashko and N. F. Lashko, *Payka Metallov* [Brazing of Metals] (Moscow: Mashinostroenie: 1998) (in Russian).
4. *Payannya Metaliv: Pidruchnyk* [Brazing of Metals. Manual] (Eds. V. F. Khorunov and V. F. Kvasnitskiy) (Mykolayiv: NUK: 2015) (in Ukrainian).
5. T. Titts and J. Wilson, *Tugoplavkie Metally i Splavy* [Refractory Metals and Alloys] (Moscow: Metallurgiya: 1968) (Russian translation).
6. *Prakticheskaya Rastrovaya Elektronnaya Mikroskopiya* [Practical Scanning Electron Microscopy] (Eds. J. Goldstein, H. Yakowits, and D. E. Ewbury) (Moscow: Mir: 1978) (Russian translation).

7. V. F. Khorunov, *Osnovy Payki Tonkostennykh Konstruktsiy iz Vysokolegirovannykh Staley* [Fundamentals of Brazing of Thin-Wall Constructions from High-Alloyed Steels] (Kiev: Naukova Dumka: 2008) (in Russian).
8. S. V. Maksymova, V. V. Voronov, P. V. Kovalchuk, and A. V. Larionov, *Avtomaticheskaya Svarka*, **2**: 15 (2017) (in Russian).
9. *Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh Metallicheskih Sistem: Spravochnik* [Diagrams of State of Binary Metallic Systems: Reference Book] (Ed. N. P. Lyakishev) (Moscow: Mashinostroenie: 1997), vol. **2**, p. 283 (in Russian).
10. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, Ohio: ASM International: 1990).