

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗНОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕН–НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ С ПОМОЩЬЮ ВАКУУМНОЙ ПАЙКИ

С. В. МАКСИМОВА, В. В. ВОРОНОВ, П. В. КОВАЛЬЧУК, А. В. ЛАРИОНОВ

ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В данной работе показана возможность использования припоев со структурой твердого раствора на базе системы Cu–Mn–Ni для пайки разнородных соединений молибден–нержавеющая сталь, представлены результаты микрорентгеноспектральных исследований, прочностные характеристики паяных соединений. Микрорентгеноспектральными исследованиями установлено, что при получении разнородных соединений молибден–нержавеющая сталь с использованием припоев на базе системы Cu–Mn–Ni центральная зона паяного шва состоит из твердого раствора на основе меди. Диффузионная зона шва (со стороны молибдена) образована фазой на основе молибдена, которая выделяется в виде непрерывной полосы вдоль паяного шва. Применение припоя на базе системы Cu–Mn–Ni со структурой твердого раствора обеспечивает формирование плотных паяных швов без трещин. Прочность на срез находится на уровне 200...210 МПа при разрушении по паяному шву и 300 МПа – при разрушении по основному металлу (молибдену). Библиогр. 9, табл. 3, рис. 10.

Ключевые слова: разнородные соединения, вакуумная пайка, припой, структура, твердый раствор, шов, механические свойства

Оптимальные эксплуатационные свойства ряда конструкций можно обеспечить путем применения составных комбинированных узлов из разнородных металлов. В этом случае наиболее полно реализуются преимущества каждого из них и экономятся дорогие металлы [1]. Соединения разнородных материалов, полученные с помощью пайки, востребованы в разных отраслях промышленности [2, 3].

В частности, соединения молибден–нержавеющая сталь используются при изготовлении деталей, длительно работающих при высокой температуре в соплах ракет и электровакуумных приборах, в атомной энергетике при изготовлении ядерных реакторов, при производстве круглых анодов рентгеновских трубок, теплообменников, для изготовления оборудования, работающего в агрессивных средах и ряда других изделий [4, 5]. Многие современные конструкции удалось сделать наиболее технологичными главным образом за счет использования новейших достижений в области пайки. Выбор и использование разнородных металлов в качестве конструкционных материалов определяется эксплуатационными требованиями, предъявляемыми к конструкции, и экономическими показателями.

Естественно, соединение разнородных металлов представляет более сложную задачу, чем соединение однородных. Обусловлено это разностью химического состава и физико-механических

свойств соединяемых материалов. Так, при пайке разнородных металлов большой проблемой является обеспечение смачивания обоих материалов и преодоление разницы в коэффициентах термического расширения, что может приводить к образованию хрупких интерметаллидных прослоек на межфазной границе, возникновению внутренних напряжений, появлению трещин.

Каждая пара разнородных соединяемых материалов требует индивидуального подхода при выборе припоев и параметров технологического процесса пайки [6]. Используемые припои должны обеспечить хорошее смачивание обоих металлов, температура плавления припоя не должна превышать температуру солидуса более легкоплавкого основного металла. Конечной целью технологического процесса пайки является формирование работоспособных соединений с заданными эксплуатационными характеристиками.

При пайке тугоплавких, химически активных металлов (молибдена и др.) с коррозионно-стойкими сталями необходимо использовать припои со структурой твердого раствора или пластичные припои на основе системы медь–серебро, которые будут способствовать релаксации напряжений в паяном соединении, и служить демпфером между двумя соединяемыми металлами. Однако припои на основе серебра характеризуются низкой температурой плавления и низкой стойкостью в условиях нейтронного облучения.

Таблица 1. Используемые припои и режимы пайки

Номер припоя	Базовая система легирования припоя	Температура пайки, °С/время, мин
1	Cu–Mn–Ni–Fe–Si	1050/3
2	Cu–Mn–Ni–Si	1100/5
3	Cu–Mn–Ni	1084/3

В данной работе рассмотрены особенности формирования паяных соединений молибден–нержавеющая сталь при использовании припоев со структурой твердого раствора на базе системы медь–марганец, представлены результаты микрорентгеноспектральных исследований паяных соединений и их прочностные характеристики.

В качестве основного металла использовали молибден, нержавеющую сталь 09X18H10T и припой на базе системы медь–марганец. Припои использовали в литом виде, получали их путем выплавки в лабораторной установке в защитной среде аргона. Полученные слитки переворачивали и переплавляли (до 5 раз) с целью усреднения химического состава и обеспечения однородного распределения элементов. Температуры солидуса и ликвидуса литых припоев определяли с помощью установки высокотемпературного дифференциального анализа в защитной атмосфере гелия с постоянной скоростью нагрева и охлаждения (40 °С/мин).

Для проведения металлографических исследований паяли нахлесточные соединения, вырезали образцы перпендикулярно шву, по стандартной методике изготавливали микрошлифы и исследовали с помощью электронного растрового микроскопа TescanMira 3 LMU. Распределение химических элементов исследовали методом локального микрорентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments X-max (80 мм²), под управлением программного пакета INCA. Локальность микрорентгеноспектральных измерений не превышала 1 мкм, съемку микроструктур проводили в обратно-отраженных электронах (BSE), позволяющих исследовать микрошлифы без химического травления.

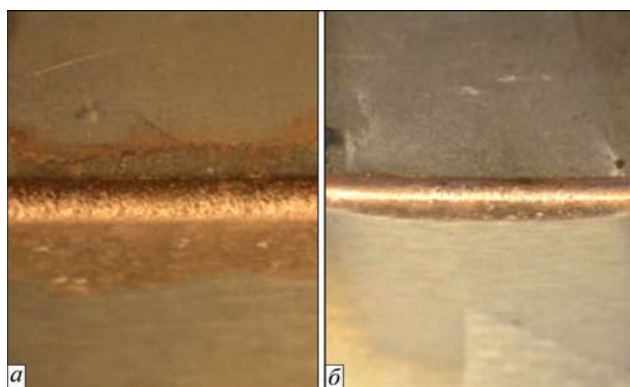


Рис. 1. Внешний вид паяных образцов молибден–сталь 09X18H10T: а — прямая; б — обратная галтель

Для проведения механических испытаний паяли плоские нахлесточные соединения размером 100×30×3 и испытывали с использованием установки MTS-810.

К особенностям молибдена принадлежит низкое сопротивление окислению при высоких температурах. Выше 500 °С начинается сублимация MoO₃, а при 600 °С она становится значительной и выше 800 °С MoO₃ плавится, что ведет к сверхактивному окислению в воздушной атмосфере [7]. Поэтому пайку молибдена проводили в вакууме. При сборке образцов под пайку припой укладывали у паяльного зазора. При нагреве припой плавился и за счет капиллярных сил затекал в зазор.

Визуальный осмотр внешнего вида паяных образцов показал, что при использовании припоев (табл. 1) формируется плавная полная прямая галтель (рис. 1, а). Обратная галтель отличается от прямой меньшим размером (рис. 1, б).

При пайке разнородных соединений нержавеющей стали–молибден припоем № 1 по режиму, приведенному на рис. 2, формируется широкий паяный шов на основе меди (рис. 3, а).

В центральной зоне паяного шва кристаллизуется твердый раствор на основе меди (92,58 %), содержащий, кроме составляющих элементов припоя, незначительное количество железа — 2,87 %.

В некоторых участках припой проникает в нержавеющую сталь на максимальную глубину до 20 мкм (рис. 3, а).

В периферийной зоне паяного шва, которая граничит с молибденом, наблюдаются два диффузионных слоя, выделяющиеся в виде узких сплошных полос вдоль паяного шва. Один из них на основе молибдена (51,21 %), обогащен железом (31,71 %), кремнием (до 5,88 %) и расположен

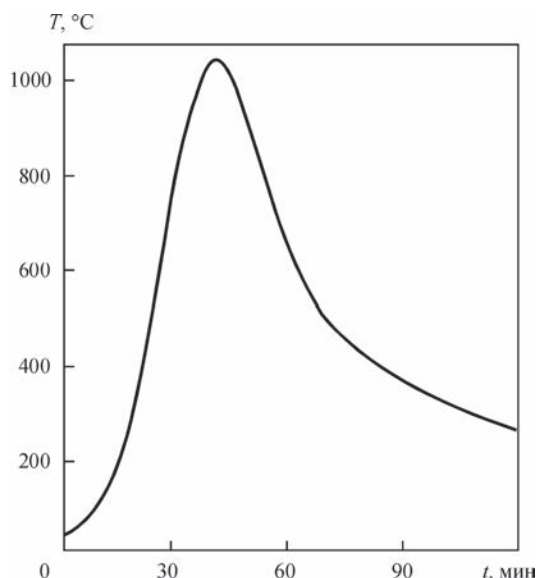


Рис. 2. Термограмма нагрева при пайке молибдена с нержавеющей сталью припоем № 1

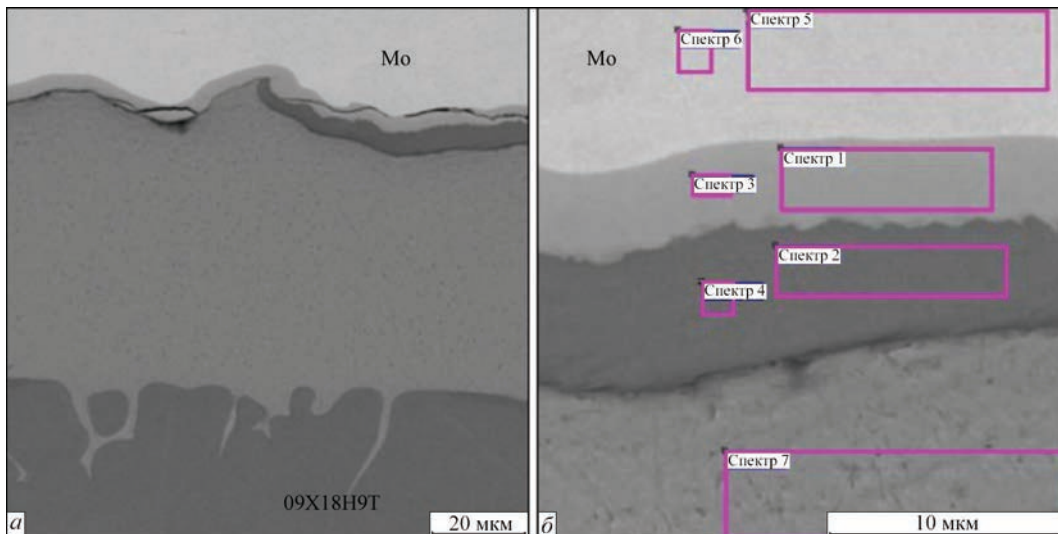


Рис. 3. Микроструктура (а) и исследуемые участки паяного соединения (б), полученного при использовании припоя № 1

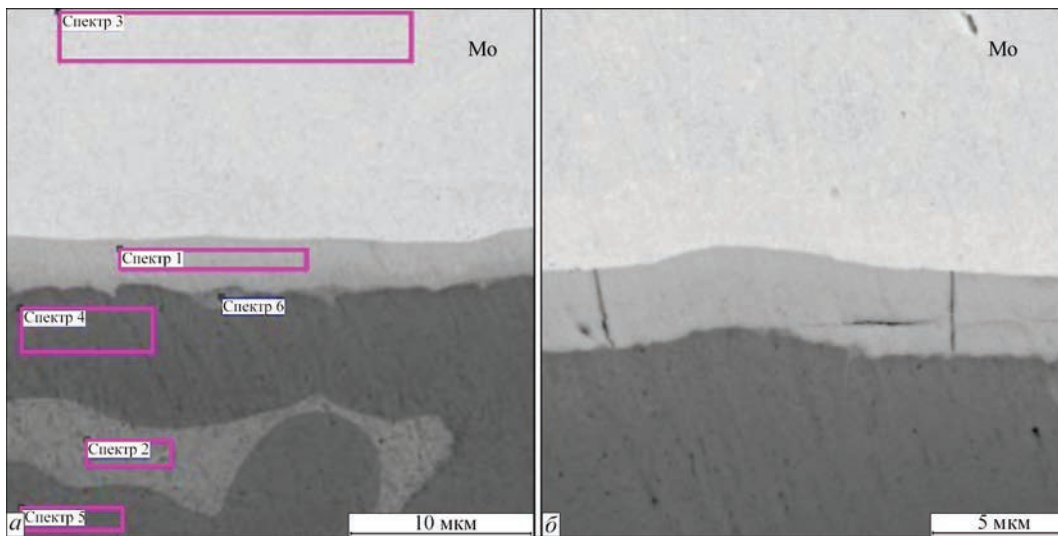


Рис. 4. Исследуемые участки шва паяного соединения, полученного при использовании припоя № 2

ближе к молибдену (рис. 3, б). Второй — на основе железа (68,02 %) и не содержит молибдена, но тоже обогащен кремнием, граничит с твердым раствором на основе меди. Ширина их переменная, но для каждого не превышает 5 мкм. Общим для этих слоев является присутствие повышенной концентрации кремния от 4,83 до 5,88 % (табл. 2).

Очевидно, что во время пайки кремний взаимодействует с железом и молибденом, но при охлаждении паяных соединений в неравновесных условиях (при снижении температуры и ограниченной растворимости кремния) образуются фазы, обогащенные последним.

Наличие градиента концентраций химических элементов в этих участках способствует образованию продольных трещин (рис. 3, а) вдоль шва со стороны молибдена по диффузионному слою на основе молибдена (51,21...52,59 %), обогащенном железом (31,71...32,07 %) (табл. 2, спектр 1, 3). Такое формирова-

ние паяных соединений обусловлено взаимными диффузионными процессами, протекающими на межфазной границе припой – нержавеющая сталь.

При пайке припоем со сниженной (0,2 %) концентрацией кремния (№ 2) формирование галтельных участков внешне не отличается от предыдущего образца. Припой хорошо смачивает основные металлы, тоже проникает в основной металл (нержавеющую сталь) по границам зерен. Исследование структуры паяных швов при больших увеличениях показало, что между не-

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа отдельных фаз паяного соединения при использовании припоя № 1

Номер спектра	Химические элементы, мас. %							
	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1	-	5,88	7,08	0,77	31,71	2,54	0,81	51,21
2	-	4,83	16,79	2,23	68,02	4,46	3,67	-
3	-	5,65	6,56	0,86	32,07	2,27	0,00	52,59
4	-	4,92	16,50	2,48	66,79	4,63	4,68	-
5	1,74	-	-	-	-	-	-	98,26
6	1,85	-	-	-	-	-	-	98,15
7	-	-	0,30	3,04	2,87	1,21	92,58	-

Таблица 3. Химический состав исследуемых участков при использовании припоя № 2

Номер спектра	Химические элементы, мас. %							
	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Mo
1	0,92	0,00	8,41	0,69	23,55	2,52	0,49	63,41
2	0,09	0,00	0,98	4,93	4,65	2,22	87,13	0,00
3	0,08	0,11	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	99,65
4	0,69	0,00	13,66	2,92	61,36	9,84	5,66	5,87
5	0,61	0,00	15,52	2,55	64,90	8,75	6,12	1,55
6	1,11	0,00	11,55	1,97	36,83	3,43	4,27	40,84

ржавеющей сталью и молибденом наблюдается диффузионный слой в виде сплошной полосы шириной 2,5 мкм на основе молибдена, который содержит до 23,55 % железа, но концентрация кремния в нем меньшая и не превышает 0,92 % (рис. 4, табл. 3).

В соответствии с бинарными диаграммами металлических систем в системе молибден–железо имеются значительные области растворимости при высоких температурах, но при снижении температуры эти области быстро уменьшаются и при комнатной температуре взаимная растворимость практически отсутствует. Между рассматриваемыми элементами имеется ряд интерметаллидных фаз, которые могут играть негативную роль, приводя к хрупкости паяного соединения [8].

Полученные результаты исследований показывают, что в некоторых участках по диффузионному слою наблюдаются микротрещины (рис. 4, б), расположены они перпендикулярно паяемым пластинам, но в паяном шве они отсутствуют.

С целью исключения образования трещин в паяных соединениях для пайки использовали припой № 3, который не содержит кремния. Тройные сплавы системы Cu–Mn–Ni характеризуются неограниченной растворимостью в жидком и твердом состоянии (рис. 5).

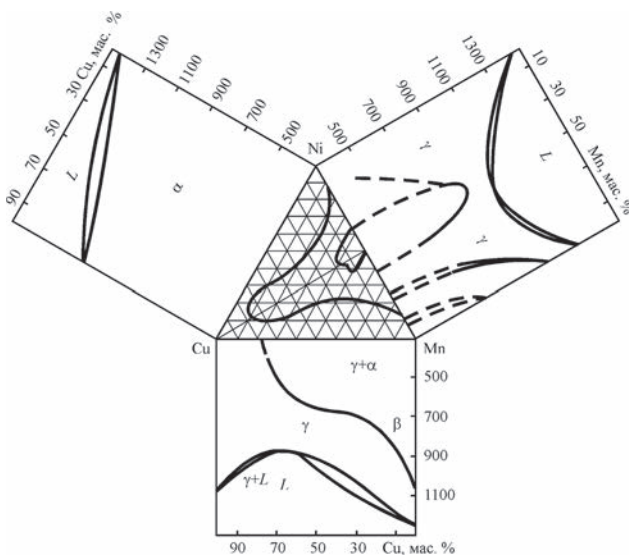


Рис. 5. Тройная диаграмма состояния Cu–Mn–Ni с прилегающими бинарными системами [9]

В системе Mn–Ni при снижении температуры происходит упорядочение твердого раствора с образованием фазы Mn–Ni [8].

Применение припоев со структурой твердого раствора при пайке разнородных соединений с протяженными паяными швами позволяет уменьшить влияние разницы коэффициентов термического расширения. Припой выступает в качестве мягкой прослойки, которая обеспечивает релаксацию возникающих при нагреве и охлаждении внутренних напряжений.

Результаты высокотемпературного дифференциального термического анализа хорошо согласуются с диаграммами состояния металлических систем. На термической кривой нагрева зафиксирован один тепловой эффект, который показывает интервал плавления и соответствует температуре солидуса и ликвидуса данного сплава (рис. 6).

Режим пайки данным припоем соответствовал температуре 1084 °C, но при исследовании паяных швов трещины не обнаружены, наблюдаются плотные паяные швы (рис. 7, а).

Использование незначительного давления во время пайки не оказывает влияния на образование и химический состав диффузионных слоев, при этом обеспечивает формирование плотных паяных швов без трещин (рис. 7, б).

После проведения металлографических и микро-рентгеноспектральных исследований отработаны параметры технологического процесса пайки и изготовлены плоские образцы нахлесточных соединений (по три образца на каждый припой) для проведения механических испытаний на растяжение при комнатной температуре (рис. 8, а, б).

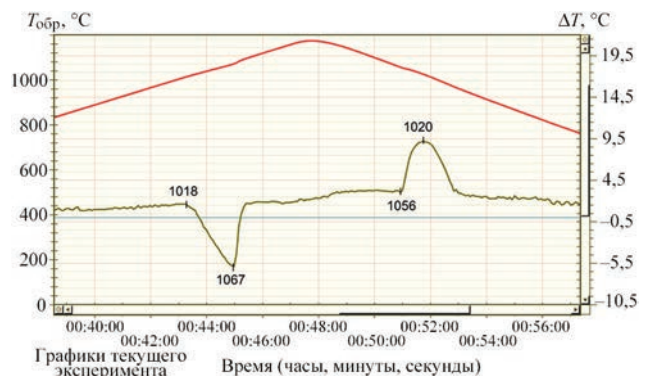


Рис. 6. Температурные интервалы плавления сплава системы Cu–Mn–Ni

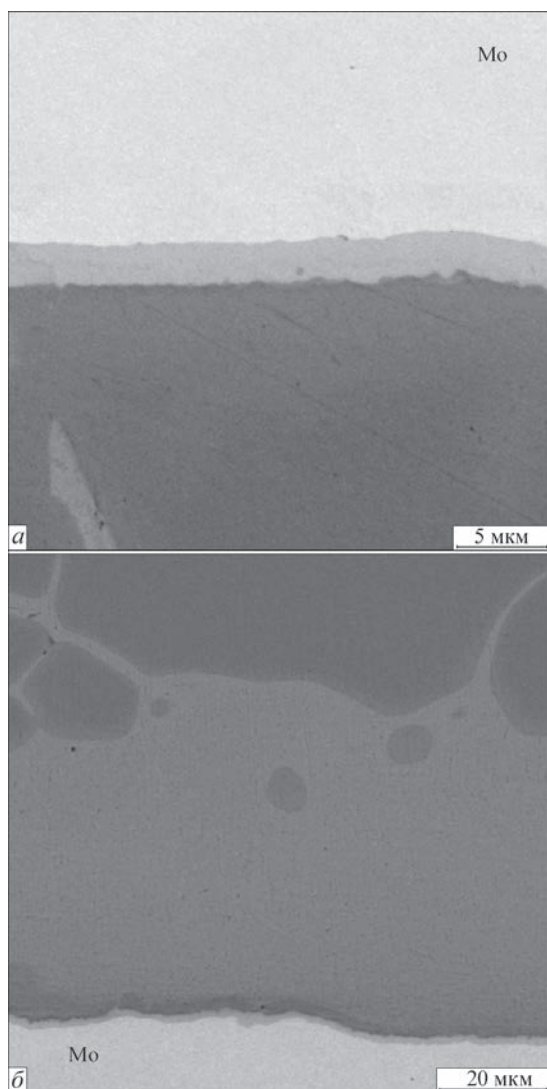


Рис. 7. Микроструктура паяного соединения, полученного при пайке без (а) и с давлением (б) при использовании припоя № 3

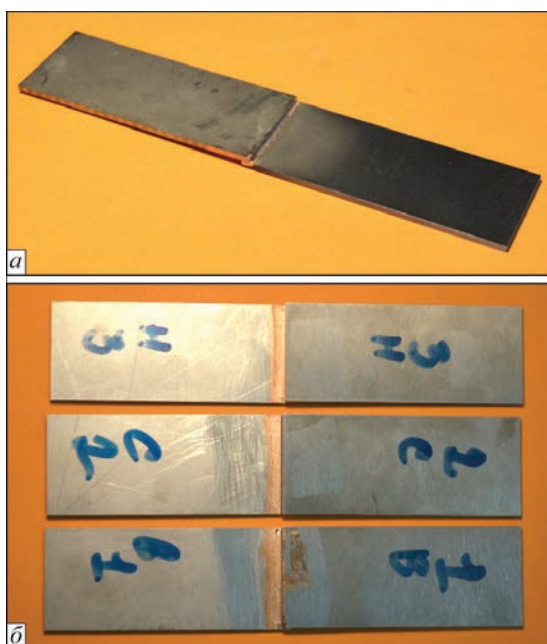


Рис. 8. Внешний вид образцов для механических испытаний

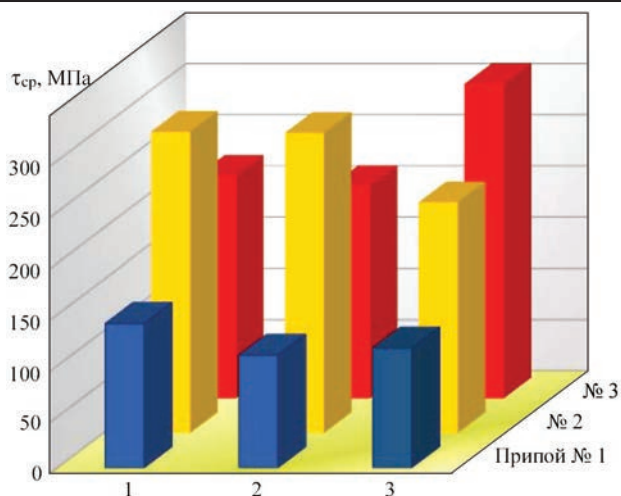


Рис. 9. Прочность на срез паяных соединений молибден–нержавеющая сталь

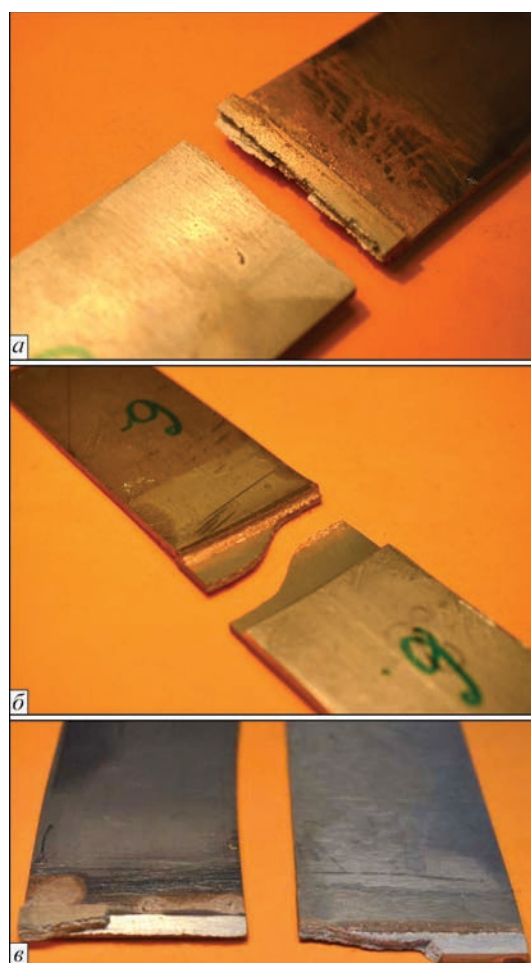


Рис. 10. Паяные образцы после механических испытаний (описание а–в см. в тексте)

Проведенные испытания показали, что использование припоя на базе системы Cu–Mn–Ni, содержащего кремний (1 %), не позволяет получить прочность на срез выше 110 МПа (рис. 9).

Снижение концентрации кремния в припое № 2 обеспечило повышение прочности на срез. Применение припоя на базе системы Cu–Mn–Ni (№ 3), со структурой твердого раствора, не содер-

жащего кремний, позволило повысить прочность паяных соединений до 300 МПа (рис. 9).

Следует отметить, что при испытаниях паяных образцов, полученных с использованием припоя № 3, разрушение образцов происходило по паяному шву (рис. 10, а) и по основному металлу — молибдену (рис. 10, б).

При разрушении по шву прочность на срез находилась на уровне 200...210 (среднее значение 205) МПа. При разрушении по молибдену максимальная прочность на срез составляла 300 МПа. В некоторых случаях наблюдался смешанный характер разрушения — частично по шву и частично по основному металлу (рис. 10, в).

Выводы

Микрорентгеноспектральными исследованиями установлено, что при получении разнородных соединений молибден–нержавеющая сталь с использованием припоев на базе системы Cu–Mn–Ni–(Fe–Si) центральная зона паяного шва состоит из твердого раствора на основе меди. Периферийная зона шва (со стороны молибдена) образована диффузионными фазами на основе железа и молибдена, которые выделяются в виде непрерывных полос вдоль паяного шва. При концентрации кремния в припое 1 % данные зоны обогащаются последним, их состав и свойства существенно отличаются от химического состава и свойств паяного шва. Таким образом, наличие концентрационного градиента на межфазной границе приводит к образованию продольных трещин и низким механическим свойствам паяных соединений.

Проведенные механические испытания паяных соединений показали, что использование припоя на базе системы Cu–Mn–Ni со структурой твердого раствора, не содержащего кремний, обеспечивает формирование плотных паяных швов без трещин. Прочность на срез находится на уровне 200...210 МПа при разрушении по паяному шву, и 300 МПа — при разрушении по основному металлу (молибдену).

1. Электронный ресурс: Режим доступа: <http://stroirem.net/board/i-121776/svarka-svarivanie-raznorodnykh-tsvetnykh-metallov/> (дата звернення 21.10.2016).
2. НЕФТЬ-ГАЗ Электронный ресурс: Режим доступа: <http://www.tehn.oglib.ru/bgl/4010/577.html> (дата звернення 21.10.2016).

3. Метотехника Электронный ресурс: Режим доступа: http://www.metotech.ru/art_molibden_1.htm (дата звернення 21.10.2016).
4. ТК РЗМ-Металлургия Электронный ресурс: Режим доступа: <http://uralferrum.ru/molibden> (дата звернення 21.10.2016).
5. Palmer A. J. Brazing refractory metals used in high-temperature nuclear instrumentation / A. J. Palmer, C. J. Woolstenhulme // First international conference advancements in nuclear instrumentation measurement methods and their applications (ANIMMA), 7–10 June 2009, Marseille, France. – Publisher: IEEE, 2009. – CD-ROM ISBN: 978-1-4244-5208-8.
6. Машиностроение. Энциклопедия / ред. совет: К. В. Фролов (пред.) и др. // Технология сварки, пайки и резки. – Т. 3-4 / В. К. Лебедев и др.; под ред. Б. Е. Патона. – М: Машиностроение, 2006. – 768 с.
7. Титц Т. Тугоплавкие металлы и сплавы / Т. Титц, Дж. Уилсон; пер. с англ. – М.: Metallurgia, 1968. – 352 с.
8. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей [и др.]. – М: Наука, 1979. – 248 с.
9. Чжан-Бао-Чан. Изучение тройных медных сплавов Cu–Ni–Mn / Чжан-Бао-Чан // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1958. – № 5. – С. 107–115.

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

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України.
03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

ОТРИМАННЯ РІЗНОРІДНИХ З'ЄДНАНЬ МОЛІБДЕН – НЕРЖАВІЮЧА СТАЛЬ ЗА ДОПОМОГОЮ ВАКУУМНОЇ ПАЙКИ

У даній роботі показана можливість використання припоїв зі структурою твердого розчину на базі системи Cu–Mn–Ni для пайки різнорідних з'єднань молибден–нержавіюча сталь, представлені результати мікрорентгеноспектральних досліджень, характеристики міцності паяних з'єднань. Мікрорентгеноспектральними дослідженнями встановлено, що при отриманні різнорідних з'єднань молибден–нержавіюча сталь з використанням припоїв на базі системи Cu–Mn–Ni центральна зона паяного шва складається з твердого розчину на основі міді. Дифузійна зона шва (зі сторони молибдену) утворена фазою на основі молибдену, яка виділяється у вигляді безперервної смуги уздовж паяного шва. Застосування припою на базі системи Cu–Mn–Ni зі структурою твердого розчину забезпечує формування щільних паяних швів без тріщин. Міцність на зріз знаходиться на рівні 200...210 МПа при руйнуванні по паяному шву і 300 МПа — при руйнуванні по основному металу (молибдену). Бібліогр. 9, табл. 3, рис. 10.

Ключові слова: різнорідні з'єднання, вакуумна пайка, припій, структура, твердий розчин, шов, механічні властивості

Поступила в редакції. 24.10.2016