

Izboljšanje mehanskih lastnosti spajkanih spojev s kompozitno spajko

Improvement of Mechanical Properties of Brazed Joints with Composite Filler Metal

Zorc B.,¹ Institut za varilstvo, Ljubljana

L. Kosec, Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Ljubljana

Mehanske lastnosti spajkanih spojev je moč izboljšati na več načinov. Kompozitni spoj omogoča sočasno rešitev nekaterih problemov spajkanih spojev. Opisujemo pristop k realizaciji kompozitnih spojev ter analizo idej o zgradbi spojev, za katere menimo, da bi jih lahko uresničili na ta način. Pomembne so reakcije med vsemi sestavinami spajkanega spoja, zaradi česar ima poimenovanje širši pomen kot v primeru kompozitnih materialov.

Ključne besede: spajkani spoj, povišanje mehanskih lastnosti, kovinska prevleka, difuzijsko žarjenje, mikrostruktura, kompozitna spajka

Mechanical properties of brazed joints can be improved in several ways. The so-called composite joint permits a simultaneous solution of some of the problems related to brazed joints. An approach to carrying out composite joints and analyses some ideas on the structure of the joints of which it is believed that they can be carried out in this way is described. Reactions among all the constituent parts of the brazed joint are important, therefore the term composite joint has a broader meaning as in composite materials.

Key words: brazed joint, improvement of mechanical properties, metal cladding, homogenizing, change in microstructure, composite braze filler material

1. Uvod

Spajkani spoji zelo redko dosegajo trdnost osnovnega materiala. Poznanih je kar nekaj poskusov, kako to pomanjkljivost popraviti. Nekateri uspehi na tem področju kažejo, da so pričakovanja upravičena.

Mehanske lastnosti spajkanih spojev lahko povečamo:

- z nanašanjem kovinskih prevlek na osnovo,
- s spajko ustrezne kemične sestave,
- s toplotno obdelavo spajkanih spojev,
- z armiranjem.

Med njimi je najmanj raziskana možnost z armiranjem spojev. O uporabi armature pri spajkanju kovinskih materialov ni podatkov. V spajko so dodajali kovinski prah, da bi zmanjšali tekočnost in omejili raztapljanje osnove pri spajkanju v široki reži. Ta poseg istočasno tudi izboljša mehanske lastnosti spojev.

Ena od možnosti povečevanja mehanskih lastnosti spojev s spajko eutektične sestave je vstavitve kovinske armature v obliki žic, mreže, valovite folije ali satovja. Namen dodane armature je omejitev ali popolna odstranitev krhkega eutektika iz spajkanega spoja, kar je posledica reakcije med tekočo spajko in trdno osnovo ter armaturo. Zaradi difuzije ene od sestavin spajke (npr. bor, fosfor) v osnovo in armaturo nastane trdna raztopina, ki žilavo poveže armaturo z obema spajkanima deloma. To močno poveča odpornost spoja proti širjenju razpoke. V primeru

popolne odstranitve eutektika iz spajkanega spoja se poveča tudi odpornost proti nastanku razpoke.

Z izbiro armature, njene kemične sestave in razporeditve, lahko pričakujemo tudi njen učinek na povečanje trdnosti in togosti spajkanega spoja.

Zanimiv je tudi učinek armature iz inertnih kovinskih ali nekovinskih materialov oziroma istočasne kombinacije kovinskih in nekovinskih sestavin, ki lahko še bolj poudarijo značilne lastnosti kompozitov.

2. Kompozitni spajkani spoj

Armiranje spajkanih spojev je znano že iz tridesetih let, ko pojma armiranje in kompozit tudi že v svoji primarni pripadnosti nista bila poznana. Večina literarnih virov opisuje spajkanje kermetov ali keramike s kovinami ali spajkanje keramike.

2.1. Spoji kermet ali keramika-kovina

Pri spajkanju keramike s kovino je največ težav zaradi razlik v temperaturni razteznosti obeh materialov, zato so pogoste razpoke v spoju ali keramiki. Nevšečnost tega pojava lahko zmanjšamo na več načinov kot je med drugim tudi dodatek duktilne kovine v spajko, ki se med spajkanjem ne stali in prevzame napetosti, nastale med strjevanjem in ohlajanjem.

Dober učinek ima tudi dodatek materialov z majhno temperaturno razteznostjo, ki zmanjšajo razlike v temperaturni razteznosti med keramiko, spajko in kovino.

¹ mag. Borut ZORC, dipl. inž. met.
Institut za varilstvo
Ptujška 19, 61000 Ljubljana

Najbolj znane so sendvič spajke, kjer se napetosti kompenzirajo s kovinsko folijo, prevlečeno na obeh straneh s spajko.

Ime kompozitni spajkani spoj se uporablja šele zadnja leta v primeru uporabe dodane kovinske mrežice ali delcev iz kovinskih in nekovinskih materialov v spajkanem spoju^{2,3,4}.

Duktilne in žilave kovine so bile nikelj, baker, srebro, železo, kobalt, aluminij, nikljeve in bakrove zlitine, austenitna in feritna nerjavna jekla ter ogljikova jekla^{2,3,7,8,23,24,25}.

Volframov karbid, ogljikova vlakna, molibden, volfram, titan, zlitine železa z nikljem in kobaltom so bili dodani kot elementi armiranja z majhno temperaturno razteznostjo^{2,4,23,24,25}.

Sestavljeni bimetalni elementi iz bakra in molibdena ter niobija in bakra imajo obe lastnosti, duktilnost in primerno razteznost²⁴.

Kovine so dodajali v obliki folije, perforirane pločevine, mrežice, valovite pločevine, satovja, prahu ali volne, nekovine pa kot prah ali volno. V nekaterih primerih so dodano armaturo ali delce prevlekli z nikljem, bakrom, srebrom ali cinkom. Tako so povečali omočljivost in oprijemljivost s spajko.

Spajke so bile srebrne, medni, novo srebro, baker in zlitine bakra s kromom ali niobijem.

Raziskave primerov, da bi spremenili evtektik v enofazno trdno raztopino ter s tem bolj žilavo povezali armaturo z uporabljenim osnovnim materialom, niso poznane.

2.2. Spoji kovina-kovina

T. Yoshida in H. Ohmura sta ugotovila pri spajkanju različnih ogljikovih jekel z bakrom ali zlitinami bakra z nikljem, zlata z bakrom ali zlata z nikljem, razraščanje stebrastih kristalov in transport ogljika skozi spajko, ki ga razlagata kot posledico raztapljanja jekla v spajki^{5,6,7,8,9}. Stebrasta zrna izboljšujejo mehanske lastnosti spojev.

Pri spajkanju istih jekel tega pojava nista opazila. Z uporabo sendvič spajke, sestavljene iz folije visokoogljikovega jekla, prevlečene z bakrom, se stebrasta zrna razraščajo tudi v primeru spajkanja nizkoogljikovega jekla. Pri spajkanju grafitu ali visokoogljikovega jekla pa sta razraščanje stebrastih zrn dosegla z bakrom prevlečeno folijo železa. Učinek je bil v obeh primerih podoben, razlika je bila le v smeri rasti stebrastih zrn. Folija iz visokoogljikovega jekla se razogljjiči, železova pa naogljjiči.

2.2.1. Spajkanje v široki reži

Tudi spajkanje v širokih režah se lahko olajša z dodatkom ustreznih prahov^{10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20}. Za spajkanje širokih rež so dobre spajke z majhno omočljivostjo, ki se malo razlivajo in ostanejo na svojem mestu. Te vrste spajk naj ne reagirajo z osnovo, da ne bi še povečale reže. Spajke so izdelane iz komercialnih spajk z dodatkom kovinskih prahov, ki se med spajkanjem ne stale. Prah je lahko enak ali podoben osnovnemu materialu, lahko pa zelo različen. Tudi spajke so lahko podobne ali pa se razlikujejo, tako od osnove ali dodanih prahov. Ti spoji imajo lastnosti kompozitov. Največ so preizkušali nikljeve evtektične spajke na osnovi nikelj-fosfor, nikelj-bor in nikelj-silicij z dodatki prahov iz nerjavnih jekel, niklja in nikljevih in kobaltovih zlitin^{10,11,12,13,14,15,16}.

Kovinski prah zmanjša tekočnost spajke in je difuzijska past za nekatere elemente (fosfor, silicij, bor), kar zmanjša raztapljanje osnove in tvorbo krhkih faz v osnovi ob reži. Največkrat so spajkali navadna konstrukcijska in nerjavna jekla.

Zelo pomembna je kombinacija spajke in prahu, ki reagirata tako, da nastane namesto evtektika trdna raztopina. Take rezultate so dosegli s spajkami na osnovi nikelj-bor in nikelj-silicij

z dodatki prahov nerjavnih jekel in nikljevih ter kobaltovih zlitin^{10,11,12,13,14,15,16}.

Z nikljevim prahom pri nobeni od teh spajk niso dosegli posebnih uspehov, ker so nastale povezane krhke faze¹³. Enak rezultat je bil dosežen ob uporabi spajke na osnovi nikelj-fosfor, ne glede na uporabljeni kovinski prah¹⁵. Krhke faze bi lahko odpravili edino s homogenizacijskim žarjenjem.

Kovinski prahovi v spajki se lahko podobno kot osnova ob reži utrdi zaradi precipitativ, ki nastanejo pri difuziji elementov iz spajke (fosfor, bor, silicij). Najboljše mehanske lastnosti spojev so dosežene v primeru, da je kovinski prah zelo fin, iz reže pa odstranjen evtektik.

Homogeno stanje spajkanega spoja z nikljevo spajko in dodanim kovinskim prahom nerjavnih jekel, nikljevih in kobaltovih zlitin je identično stanju, dobljenem s TLP procesom (Transient Liquid Phase), to je v posebnem primeru difuzijskega žarjenja, ki poteka na temperaturi staljene spajke.

V. Radziewski^{17,18,19,20} je široke reže pri ogljikovih jeklih (0,2-0,35 % C) spajkal z bakrom, medjo, zlitinami Cu-Ni-Mn, Cu-Ni, Mn-Ni, Cu-Mn, Ni-Mn-Cr, Ni-Cr-Si in Pd-Ni-Cr. Dodajal je prahove niklja, železa, ogljikovih jekel in zlitine železa z nikljem.

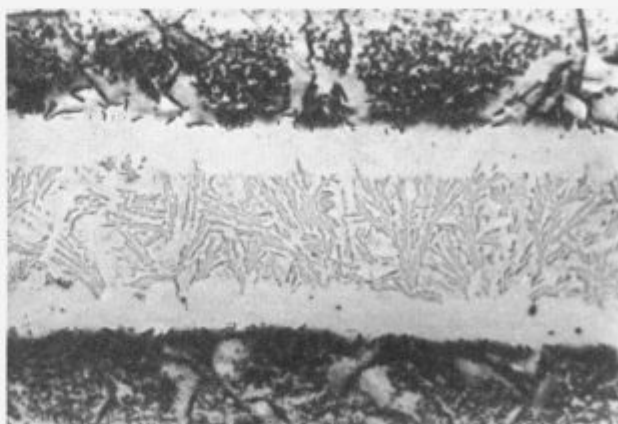
Ugotovil je, da so lastnosti spojev odvisne od obsega interakcije med spajko in dodanim prahom.

Pri podobnih poskusih spajkanja nerjavnega jekla in kovarja s srebrno spajko Ag-Cu, ko so z nikljevim ali titanovim prahom prevlekli osnovo, so ugotovili, da so lastnosti spojev pri uporabi nikljevega prahu primerljive s tistimi, ko je bila osnova prevlečena z nikljem. Spoji z dodanim titanovim prahom pa so imeli znatno slabše lastnosti²¹.

Tako imenovano samoarmiranje pa opisuje T. Enjo pri spajkanju kompozita s kovinsko matico (zlitina Al-Si-Mg) in kratkimi vlakni Al₂O₃²². Pred spajkanjem so površine osnovnega materiala pripravili tako, da so vlakna izstopila in tvorila armaturo v spoju. Za dodatni material so uporabili folijo zlitine Al-Cu-Mg (30 in 75 µm), srebra (6 µm) in bakra (5 µm). V najbolj ugodnih primerih so bile mehanske lastnosti spoja podobne lastnostim osnovnega materiala.

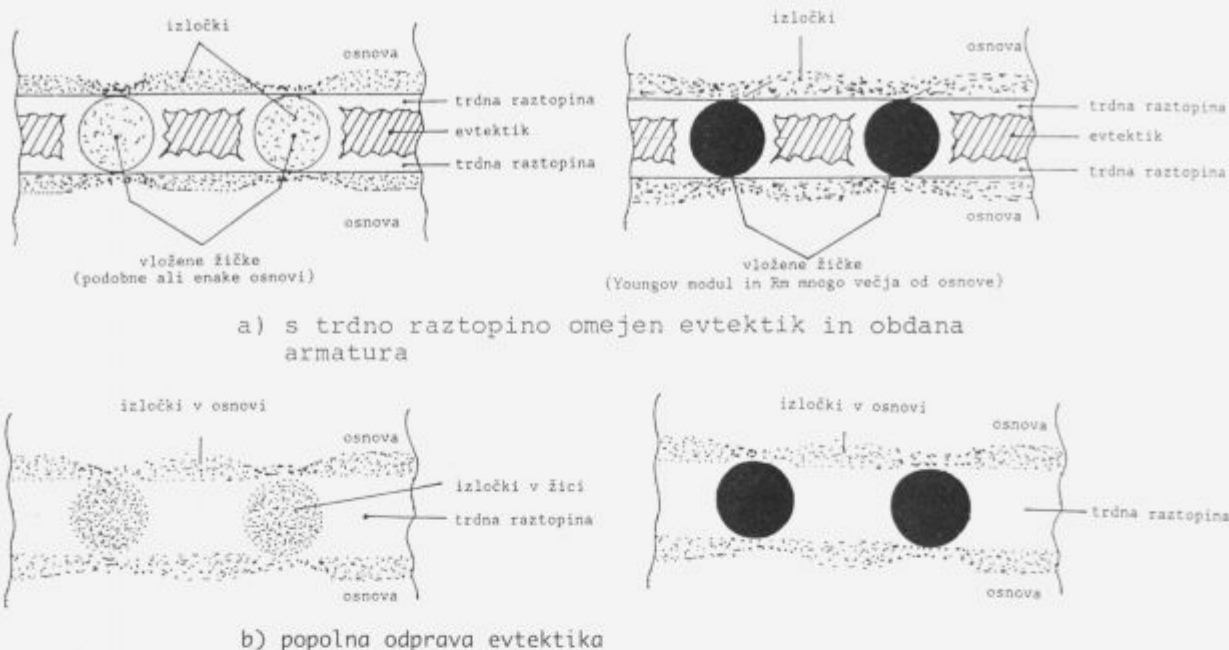
3. Razvoj armiranih spajkanih spojev kovina-kovina

Mehanske lastnosti spajkanih spojev kovin bi lahko z armiranjem izboljšali na več načinov, vsi pa temeljijo na spremembi

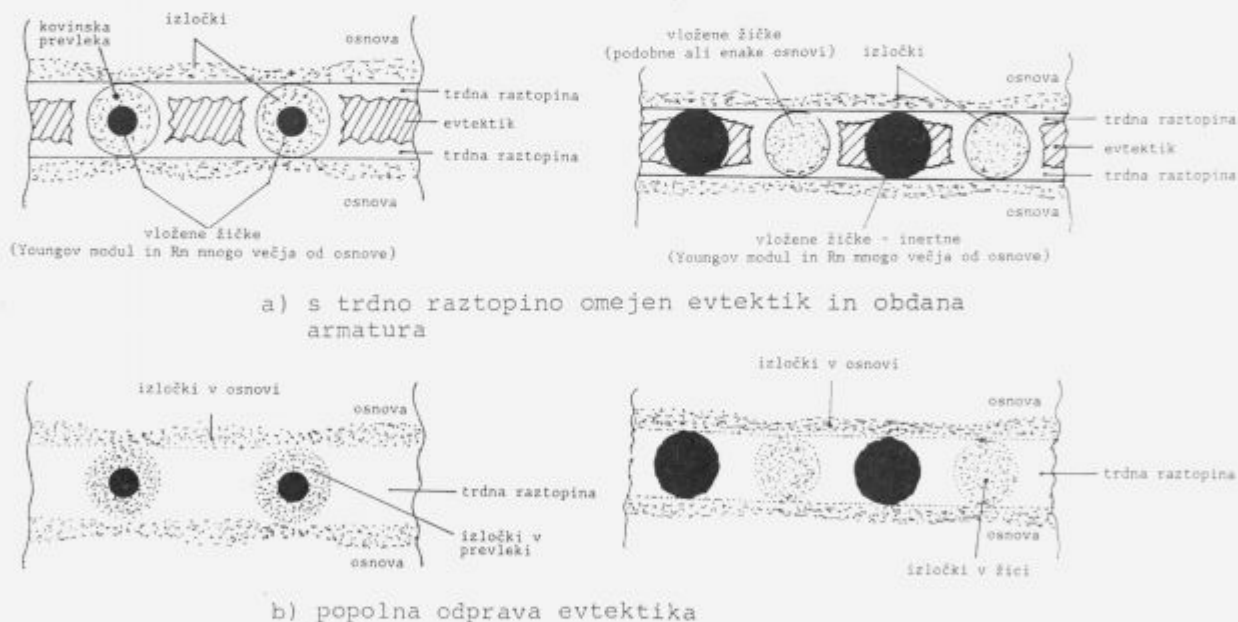


Slika 1: Rast trdne raztopine (belo) iz osnove proti sredini reže²⁸ (povečava 130 x)

Figure 1: Growth of solid solution (white) from base metal towards the middle of²⁸the braze gap (magnification 130 x)



Slika 2: Izolacija in eliminacija evtektika med interakcijo armature in osnove s spajko (pričakovano doseženo stanje)
Figure 2: Isolation and elimination of the eutectic during the interaction of the armour and base metal with the brazing filler metal (as anticipated and obtained)



Slika 3: Izolacija in eliminacija evtektika med interakcijo ene od sestavin armature in osnove s spajko (pričakovano doseženo stanje)
Figure 3: Isolation and elimination of the eutectic during the interaction of the one component of the armour and base metal with the brazing filler metal (as anticipated and obtained)

evtektične mikrostrukture v trdno raztopino, ki se razrašča iz osnove oziroma armature proti sredini reže. **Slika 1** prikazuje sekvenco eliminacije evtektika spajke Ni-B (Cr, Fe, Si) pri spajkanju nerjavnega jekla tipa 18 Cr/8 Ni. Zaradi dominantne difuzije bora v osnovo se evtektična spajka spremeni v trdno raztopino α (Ni)²⁶.

a) Dodana kovinska armatura bi se zaradi reakcije tekoče spajke z osnovnim materialom in armaturo že med spajkanjem, zanesljivo pa s toplotno obdelavo, žilavo povezala z osnovo s trdno raztopino, ki zamenja evtektik. Izolacija evtektika v reži poveča odpornost proti širjenju razpoke. Še boljše lastnosti

dobimo, če je iz reže evtektik popolnoma odpravljen. V primeru dodatka armature z večjo trdnostjo in modulom elastičnosti, glede na osnovo in pojavu izolacije oziroma eliminacije evtektika, je efekt utrjevanja še večji. Obe možnosti prikazuje **slika 2**.

b) Armaturo bi lahko sestavili iz dveh ali več sestavin, kovin ali zlitin. Sestavine bi bile lahko ločene ali v obliki bimetalov (platiranje). Vloga nekaterih sestavin bi bila, da reagirajo s spajko tako, da bi nastala namesto evtektika enofazna trdna raztopina. Druge sestavine pa naj bi bile inertne in tvorile v spoju armaturo, ki bi povečala trdnost in togost spoja. (**slika 3**).

c) Namesto kovinske bi lahko uporabili tudi nekovinske oziroma keramične armature. Z naknadno toplotno obdelavo se spremeni mikrostruktura spajke iz evtektika v trdno raztopino. Armatura je lahko sestavljena iz kovinske in keramične sestavine. Kovinska sestavina armature služi za spremembo evtektika v trdno raztopino, keramična pa prevzame vlogo armiranja. Ponazoritev je identična tisti, prikazani na **sliki 3**.

d) Z armiranjem bi lahko poleg mehanskih spreminjali tudi druge lastnosti, npr. toplotno in električno prevodnost spojev.

V okviru teh primerov lahko potekajo še nekateri vzporedni pojavi, npr. precipitacija v osnovnem materialu in armaturi. Različne učinke je pričakovati tudi pri izbiri geometrije, razporeda in kombinacijah kemične sestave armature, pri čemer so pričakovani tudi nekateri negativni učinki.

Z eliminacijo ali izolacijo evtektika naj bi se, odvisno od vrste vstavljene armature, povečala lomna žilavost spoja, trdnost, modul elastičnosti, toplotna in električna prevodnost in podobno.

4. Zaključek

Dosedanje raziskave armiranja spajkanih spojev so pokazale, da armiranje v večini primerov izboljša mehanske lastnosti spajkanih spojev. V nekaterih primerih pa so mehanske lastnosti spojev, izdelanih s kompozitno spajko, slabše od spojev, izdelanih s spajko, ki predstavlja v kompozitni spajki matico.

Lastnosti spajkanih spojev lahko kontroliramo v najširšem pogledu z geometrijo in kemično sestavo armature. V odvisnosti od kemične sestave armature lahko ta prispeva k trdnosti, lomni žilavosti in tudi togosti spajkanega spoja. S kemično sestavo in geometrijo armature v najširšem pomenu kontroliramo mikrostrukturo spajkanih spojev.

Največje učinke pričakujemo pri armiranju krhkih evtektičnih spajk.

5. Literatura

¹ D. S. Duvall et al.: TLP® Bonding: a New Method for Joining Heat Resistant Alloys. *Welding Journal*, 1974, 4, 203-214
² S. Cao, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Silver-Copper Brazing Filler Composites for Braze Ceramics. *Welding Journal*, 1992, 1, 218-248
³ Z. Mirski: Composite Brazed Joints with Sintered Carbides. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 148, Düsseldorf, 1992, 174-177
⁴ C. T. Ho, D. D. L. Chung: Carbon Fiber Reinforced Tin-Lead Alloys as a Low Thermal Expansion Solder Preform. *Journal of Materials Research*, 1990, 6, 1226-1270
⁵ T. Yoshida, H. Ohmura: Dissolutin and Deposit of Base Metal in Dissimilar Metal Brazing. *Welding Journal*, 1985, 1, 18-128
⁶ T. Yoshida, H. Ohmura: High-Impact Strength Brazed Joints in Steels. *Welding Journal*, 1986, 10, 2688-2728

⁷ H. Ohmura et al.: The Effect of Columnar Microstructure on the Toughness of Carbon Steel Braze Joints. *Welding Journal*, 1992, 3, 638-748
⁸ H. Ohmura et al.: A Technique for Brazing Graphite/ Graphite and Stainless Steel/High-Carbon Steel Joints. *Welding Journal*, 1994, 10, 2498-2568
⁹ T. Yoshida, H. Ohmura: Dissolutin and Deposit of Base Metal in Dissimilar Carbon Steel Brazing. *Welding Journal*, 1980, 10, 2788-2828
¹⁰ P. R. Mobley, G. S. Hoppin: "Wide-Gap" Brazing for High Temperature Service. *Welding Journal*, 1961, 6, 610-617
¹¹ J. W. Chasteen, G. E. Metzger: Brazing of Hastelloy X with Wide Clearance Butt Joints. *Welding Journal*, 1979, 4, 1118-1178
¹² E. Lugscheider et al.: Wide Joint Clearance Brazing with Nickel Base Filler Metals. *Welding Journal*, 1988, 2, 478-518
¹³ H. Zhuang et al.: Le brasage fort de l'acier inoxydable avec jeu important et utilisant des métaux d'apport a base de nickel. *Le Soudage dans le Monde*, 1986, 9/10, 201-208
¹⁴ E. Lugscheider et al.: Wide Gap Brazing of Off-Shore Oil Field Pipes. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf 1989, 10-15
¹⁵ E. Lugscheider, Th. Schittny: Wide Gap Brazing - a High Temperature Brazing Process for Joining Large Components. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf, 1989, 93-98
¹⁶ Y. Nakao et al.: New Development of Transient Liquefied Insert Metal Diffusion Bonding Using Alloying Powder. *Transaction of the Japan Welding Society*, 1992, 2, 20-25
¹⁷ V. N. Radziewskij, L. V. Baranova: Special Features of Penetration of a Brazed Joint in Wide Gaps with a Filler Metal when Vacuum Brazing Steel. *Welding International*, 1991, 4, 307-309
¹⁸ W. Radziewskij, K. Wittke: High Temperature Brazing of Large Steel Structures with Wide Braze Gaps. *Schweißen und Schneiden*, 1992, 11, E199-E201; 603-605
¹⁹ V. N. Radziewskij et al.: High Temperature Brazing in Vacuum with Wide Brazing Spacing-Gap. *Svaročnoe Proizv.*, 1988, 9, 28-29
²⁰ V. N. Radziewskij et al.: High-Temperature Brazing in Vacuum of Tee Joints Having Large Fillet Made of Metal Powder. *Svaročnoe Proizv.*, 1991, 8, 5-6
²¹ H. Zhuang, G. Lu: A New Technology for Brazing of Stainless Steel. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte Bd. 125, Düsseldorf 1989, 120-122
²² T. Enjo et al.: Diffusion Bonding of Al-Mg-Si Series 6063 Alloy Reinforced with Aluminium Short Fibres. *Transaction of JWRI*, 1987, 2, 57-64
²³ G. R. van Houten: A Survey of the Bonding of Cermets to Metals. *Welding Journal*, 1958, 12, 5588-5678
²⁴ A. G. Folley, D. J. Andrews: Joining Ceramics to Metals by Brazing. Hart- und Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, DVS-Berichte, Bd. 148, Düsseldorf 1992, 258-263
²⁵ *Welding Handbook*, 6th ed., Section 3B. American Welding Society, 1972, 50.91 - 60.92
²⁶ B. Zorc: Magistrsko delo, FNT - VTO Montanistika, Odsek za metalurgijo, Univerza v Ljubljani, 1992