

Spajkanje korozijsko obstojnih zlitin v zaščitni atmosferi

Brazing of Corrosion-Resistant Alloys in Controlled Atmospheres

B. Zorc¹, Inštitut za varilstvo, Ljubljana
L. Kosec, FNT, Odsek za metalurgijo in materiale, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S spajkanjem v zaščitni atmosferi dobimo čiste, neoksidirane površine izdelkov. V argonu in razkrojenem amoniaku smo spajkali tanke pločevine (0,5 do 1,0 mm) nikljevih zlitin in nerjavnih jekel. Uporabili smo visokotemperaturni nikljevi spajki B-Ni 7 (Ni-Cr-P) in B-Ni 1 (Ni-Cr-Fe-Si-B). Raziskali smo vpliv pogojev spajkanja in kemične sestave osnovnih materialov na omočljivost obeh spajk. Analizirali smo reakcije med spajkama in osnovo ter odvisnost mehanskih lastnosti od mikrostrukture spajkanih spojev. Z načinom spajkanja in naknadno toplotno obdelavo smo eutektično mikrostrukturo v reži spremenili v enofazno trdno raztopino. Na ta način smo povečali duktilnost in odpornost spoja proti nastanku in širjenju razpoke.

Ključne besede: spajkanje v zaščitni atmosferi, korozijsko odporne zlitine in spajke, omočljivost spajk, mikrostruktura spoja, mehanske lastnosti, toplotna obdelava

In gas-shielded brazing, a clean, non-oxidized surface of products is obtained. Thin plates (0.5 - 1.0 mm) of nickel alloys and stainless steels were brazed in argon and in decomposed ammonia. High-temperature nickel-based brazing alloys B-Ni 7 (Ni-Cr-P) and B-Ni 1 (Ni-Cr-Fe-Si-B) were used. The influence of brazing and of chemical composition of the parent metals on the wettability of each of the brazing alloys was studied. Reactions between the brazing alloys and the parent metal as well as dependency of mechanical properties on the microstructure of the brazed joints were analyzed. With the application of the brazing process and heat treatment after brazing, eutectic microstructure in the gap was changed into one-phase solid solution. In this way, ductility and crack resistance of the joint were increased.

Key words: gas-shielded brazing, corrosion-resistant alloys and brazing filler metals, wettability of brazing filler metals, microstructure of joint, mechanical properties, heat treatment

1 Uvod

S spajkanjem v zaščitni atmosferi dobimo kvalitetne spajkane spoje in čiste, neoksidirane površine izdelkov. Uporaba talil ni potrebna, kar eliminira postopek čiščenja in odpravi možnost korozijskega napada zaradi ostankov talila.

Kot zaščitna atmosfera nam rabijo različne plinske mešanice vodika, dušika, ogljikovega monoksida in ogljikovega dioksida, čisti vodik, mešanica vodika in dušika (razkrojeni amoniak), inertni plini (argon, helij) in vakuum. Uporaba zaščitne atmosfere je odvisna od materiala, ki ga spajkamo, kar podaja tudi različna strokovna literatura^{1,2}.

Nerjavna jekla in nikljeve zlitine spajkamo v zaščitni atmosferi pretežno z nikljevim spajkami, ki jih lahko razdelimo v tri skupine: Ni-P, Ni-B-Si, Ni-Si z dodatki kroma in železa³.

Nekatere spajke vsebujejo tudi volfram, mangan in baker⁴. Značilnost nikljevih spajk je njihova zelo dobra korozijska odpornost, spajkani spoji pa dosežejo ob primernem vodenju toplotnega ciklusa izenačenje mehanskih lastnosti z lastnostmi osnovnega materiala⁵.

2 Eksperimentalno delo

V eksperimentalnem delu smo študirali spajkanje nerjavnih jekel in nikljevih zlitin v zaščitni atmosferi razkrojenega amoniaka (N₂+H₂) in argona (Ar). Kot dodatni material sta bili uporabljeni dve različni nikljevi spajki tovarne "Degussa", BNi7 in BNi1 (AWS).

Raziskali smo različne vplive na omočljivost spajk, reakcije med spajkama in osnovnimi materiali ter vpliv pogojev spajkanja in kemične sestave uporabljenih materialov na mikrostrukturo spojev in mehanske lastnosti.

¹ Mag. Borut ZORC, dipl.inž.met.
Inštitut za varilstvo
1000 Ljubljana, Pujska 19

Tabela 1: Kemična sestava in debelina uporabljenih materialov (mas. %)

Zlitina	Ni	Cr	Mn	Fe	Si	Al	Ti	Mo	Cu	Nb	B	C	P	S	d (mm)
INCONEL 625	61,0	21,5	0,25	2,5	0,25	0,2	0,4	9,0	/	3,65	/	0,05	/	0,008	0,5
INCOLOY 800	32,5	21,0	0,75	46,0	0,5	0,38	0,2	/	0,38	/	/	0,05	/	0,008	0,6; 0,7
ACRONI 11 Ti	10,0	18,0	2,0	68,8	1,0	/	> 5x%C	/	/	/	/	< 0,1	/	< 0,025	0,7
ACRONI 11 extra	9,5	18,0	2,0	69,5	1,0	/	/	/	/	/	/	< 0,08	/	< 0,025	1,0
ACHROM 18/2 Nb	0,22	19,0	0,22	77,5	0,45	/	/	2,0	0,18	0,34	/	0,023	/	0,001	0,8
BNi7	77	13	/	/	/	/	/	/	/	/	/	< 0,1	10	/	pasta
BNi1	74	14	/	4,5	4,5	/	/	/	/	/	3	0,8	/	/	pasta

Omočljivost spajk smo analizirali na vzorcih s prispajkano kapljico spajke na osnovnem materialu. Po spajkanju smo vse vzorce obrusili do polovice kapljice. Iz fotografskih posnetkov smo s tangento v trojni stični točki izračunali kote omočenja.

Druge preiskave smo naredili na prekrovno spajkanih pločevinah.

2.1 Uporabljene peči in pogoji spajkanja

2.1.1 Spajkanje v zaščitni atmosferi razkrojenega amoniaka

Spajkanje smo izvedli v DO ETA Cerkno v industrijski tračni uporovni peči s tremi komorami (tip ELSINS ELSIMA, SOCIETA INDUSTRIALE TREVISO, letnik konstrukcije 1983). Pri tem smo temperature ogrevalnih komor izenačili zaradi definiranja pogojev spajkanja. Temperaturna razlika med komorami je bila največ ± 5 K.

Pogoji spajkanja so bili:

- zaščitna atmosfera: plinska mešanica vodika in dušika
- temperaturi spajkanja: 1000°C, 1050°C
- čas spajkanja: 10 minut
- temperaturi rosišča: - 25°C, - 30°C.

Časa spajkanja nismo mogli spreminjati zaradi proizvodnje. Grelniki peči niso dopuščali gretja na temperaturo 1100°C.

2.1.2 Spajkanje v zaščitni atmosferi argona

Spajkanje vzorcev smo naredili v laboratorijski kremenovi peči, ki se prvenstveno uporablja za določevanje ogljika v zlitinah. Vanjo smo dodatno z ene strani pihali argon. Temperaturo smo kontrolirali s termoelementom Ni-NiCr v cevi.

Pogoji spajkanja:

- zaščitna atmosfera: argon
- srednje temperature spajkanja: 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C; med spajkanjem je temperatura nihala vedno za ± 10 K
- čas spajkanja: 1 minuta, 5 minut, 10 minut
- temperature rosišča nismo merili.

2.1.3 Difuzijsko žarjenje spajkanih spojev

Naknadno difuzijsko žarjenje spajkanih spojev (spajkano pri temperaturi 1100°C, 10 minut) smo izvedli v atmosferi argona v peči s kremenovo cevjo. Žarjenje je bilo dvostopenjsko, ker po prvem žarjenju nismo dobili želenih rezultatov. Pogoji žarjenja so bili:

1. stopnja: $T = 1050 \pm 10^\circ\text{C}$, $t = 2$ uri
2. stopnja: $T = 1100 \pm 10^\circ\text{C}$, $t = 6$ ur.

Namen difuzijskega žarjenja je bil spremeniti evtektično mikrostrukturo spoja v trdno raztopino, kar močno poveča odpornost spajkanega spoja proti nastanku in širjenju razpok.

2.2 Uporabljeni materiali

Preiskave smo naredili na petih različno legiranih zlitinah z dvema nikljevima spajkama v obliki paste BNi7 in BNi1. Okvirne kemične sestave zlitin so v tabeli 1.

Tališče spajke BNi7 je 890°C, medtem ko se spajka BNi1 tali v temperaturnem intervalu 970 - 1040°C³, kar je bilo tudi izmerjeno⁶.

3 Rezultati in diskusija

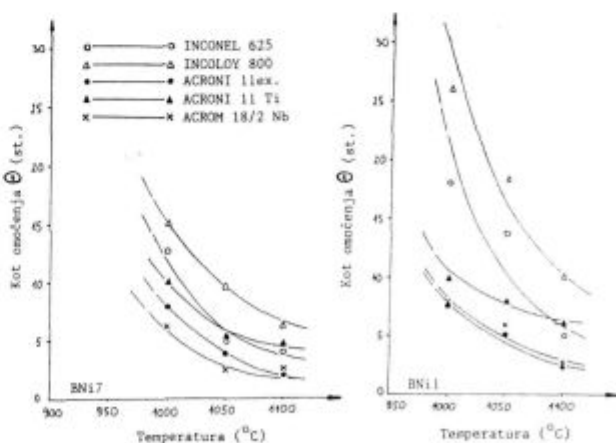
3.1 Preiskava omočljivosti spajk

V študiji smo ugotavljali odvisnost omočljivosti spajk od temperature in časa spajkanja, vrste atmosfere in njene čistosti, hrupavosti površine ter kemične sestave spajk in osnovnega materiala.

Rezultati kažejo močno izboljšanje omočljivosti spajk z rastočo temperaturo (slika 1), kar je posledica zmanjšanja površinske napetosti tekoče spajke.

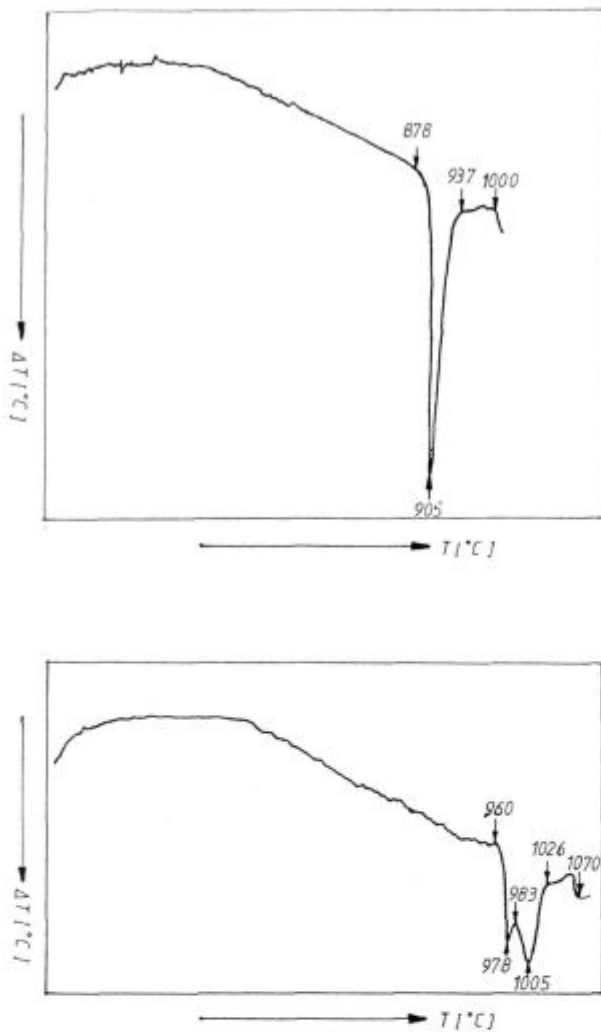
Izboljšanje omočljivosti v odvisnosti od časa spajkanja je očitno predvsem pri spajki BNi1 zaradi njenega strjevanja v temperaturnem intervalu. Z DTA (slika 2) je bilo izmerjeno, da se spajka BNi7 strjuje praktično izotermno, medtem ko pri spajki BNi1 zajame strjevanje na likvidus ploskvi (primarna kristalizacija), strjevanje v žlebu (binarna kristalizacija) in strjevanje v ternarni evtektični točki zlitinskega sistema Ni-Si-B.

To je tudi razlog, da je spajka BNi1 slabše omočljiva od BNi7, kar prikazuje slika 1. Omočljivost se izboljša tudi s hrupavo površino, kar je bilo dokazano na vzorcih (številka vodoravnega papirja: 220)⁶. Brusne raze povečajo kapilarni učinek,



Slika 1: Odvisnost omočljivosti spajk BNi7 in BNi1 in temperature spajkanja

Figure 1: Relationship between wettability and temperature of brazing alloys BNi7 and BNi1



Slika 2: DTA krivulje spajk BNi7 in BNi1

Figure 2: DTA curves for brazing alloys BNi7 and BNi1

poleg tega pa se odstrani ali stanjša plast površinskih oksidov. Podobno se omočljivost izboljša, če je zaščitna atmosfera čistejša. Omočljivost spajke BNi7 je bila boljša pri spajkanju pri temperaturi 1000°C in temperaturi rosišča razkrojenega amoniaka -30°C, kot pri spajkanju na temperaturi 1050°C in temperaturi rosišča -25°C⁶.

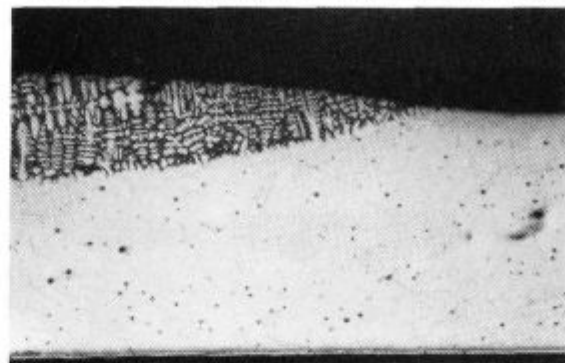
Zelo velik učinek na omočljivost spajk ima kemična sestava osnovnega materiala. Slika 3 prikazuje omočljivost spajke BNi7 na zlitinah INCOLOY 800 in ACROM 18/2 Nb.

Rezultati nam povedo, da je najslabše omočljiv INCOLOY 800, boljše pa so INCONEL 625, ACRONI 11 Ti, ACRONI 11 extra in ACROM 18/2 Nb.

Primerjava kotov omočenja s kemično sestavo osnovnih materialov pokaže, da imata na omočljivost negativen vpliv aluminij in titan že v majhnih koncentracijah zaradi stabilnih površinskih oksidov. Titan ima manjši vpliv zaradi velike afinitete do ogljika. Vpliva kroma, niobija in silicija nismo opazili (mogoče bi se pokazal pri njihovih večjih koncentracijah).

3.2 Preiskava spajkanih spojev

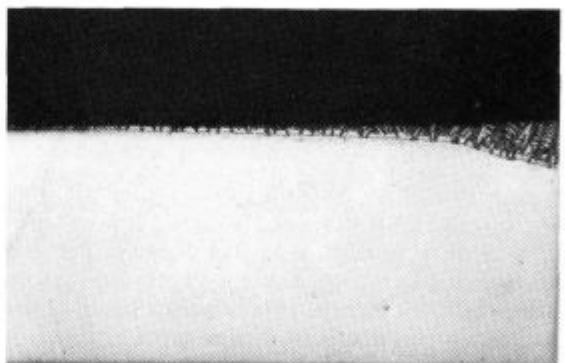
Spajki omogočata spajkanje prekrivnih in sočelnih spojev, vendar rezultati kažejo na manjšo primernost sočelnih spojev iz tankih materialov. Spajki sta namreč dovolj agresivni, da lahko



INCOLOY 800

Povečava: 40 x

Magnification: 40 x



ACROM 18/2 Nb

Povečava: 40 x

Magnification: 40 x

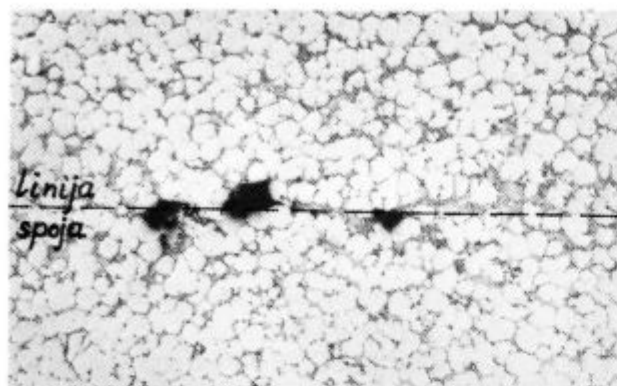
Slika 3: Omočljivost spajke BNi7 na zlitinah INCOLOY 800 in ACROM 18/2 Nb (temperatura spajkanja: 1100°C, čas spajkanja: 10 min, argon)

Figure 3: Wettability of brazing alloy BNi7 on alloys INCOLOY 800 and ACROM 18/2 Nb (brazing temperature: 1100°C, brazing time: 10 min, argon)

stanjšata debelino osnove z nataljevanjem, kar vodi do znižanja nosilnosti spoja. Za kvaliteten spoj je izredno pomembna količina nanese spajke že zaradi prej omenjenega nataljevanja osnove, ki lahko posebno pri višjih temperaturah ($T = 1100^{\circ}\text{C}$, 1150°C) preide do popolne penetracije spajke po kristalnih mejah zrn. Rezultat tega je krhka evtektična mreža po celotni debelini osnove (slika 4), kar poslabša duktilnost in žilavost osnove. Tem nevšečnostim se lahko izognemo z optimalno količino spajke ali s spajkanjem pri višji temperaturi krajši čas (npr. $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min ali $T = 1100$, 1150°C , $t = 5$ min). Pri teh parametrih je bila penetracija spajk po mejah osnove omejena na minimum.

Obe spajki difundirata in se raztapljata v osnovnem materialu. Čim višja je temperatura spajkanja oziroma daljši je čas zadržanja, tem več je v reži dendritov trdne raztopine, ki se medsebojno zraščajo. Količina evtektika se s tem skladno zmanjšuje. Trdna raztopina se najprej izloča na meji z osnovo zaradi največjega koncentracijskega gradienta, kar privede v splošnem do zveznega pasu trdne raztopine v tem območju, medtem ko je v sredini reže evtektična mikrostruktura (slika 5a).

Izločanje trdne raztopine poteče nekajkrat hitreje pri spajki BNi1, kar se je zelo očitno pokazalo pri difuzijsko žarjenih spojih. Celotna reža spajkanega spoja (tudi na mestu največje količine spajke - kot spoja - največja širina reže) je popolnoma enofazna, iz avstenita (slika 5 b).



Slika 4: Penetracija spajke BNi1 po kristalnih mejah v zlitini INCONEL 625 (Povečava: 50 x)

Figure 4: Grain boundary penetration of brazing alloy BNi1 into alloy INCONEL 625 (Magnification: 50 x)

Pri istih pogojih je potekalo popolno izločanje trdne raztopine iz spajke BNi7 le v reži $\leq 105 \mu\text{m}$. Vzrok za takšno razliko najdemo v kemični sestavi obeh spajk. Bor je v avstenitu intersticijsko raztopljen, zato je njegova difuzija v osnovo mnogo lažja kot fosforja, ki je raztopljen substitucijsko. Hitrejšo difuzijo bora v osnovo v primerjavi s fosforjem in silicijem so pokazale tudi naše preiskave (nevtronsko induci-

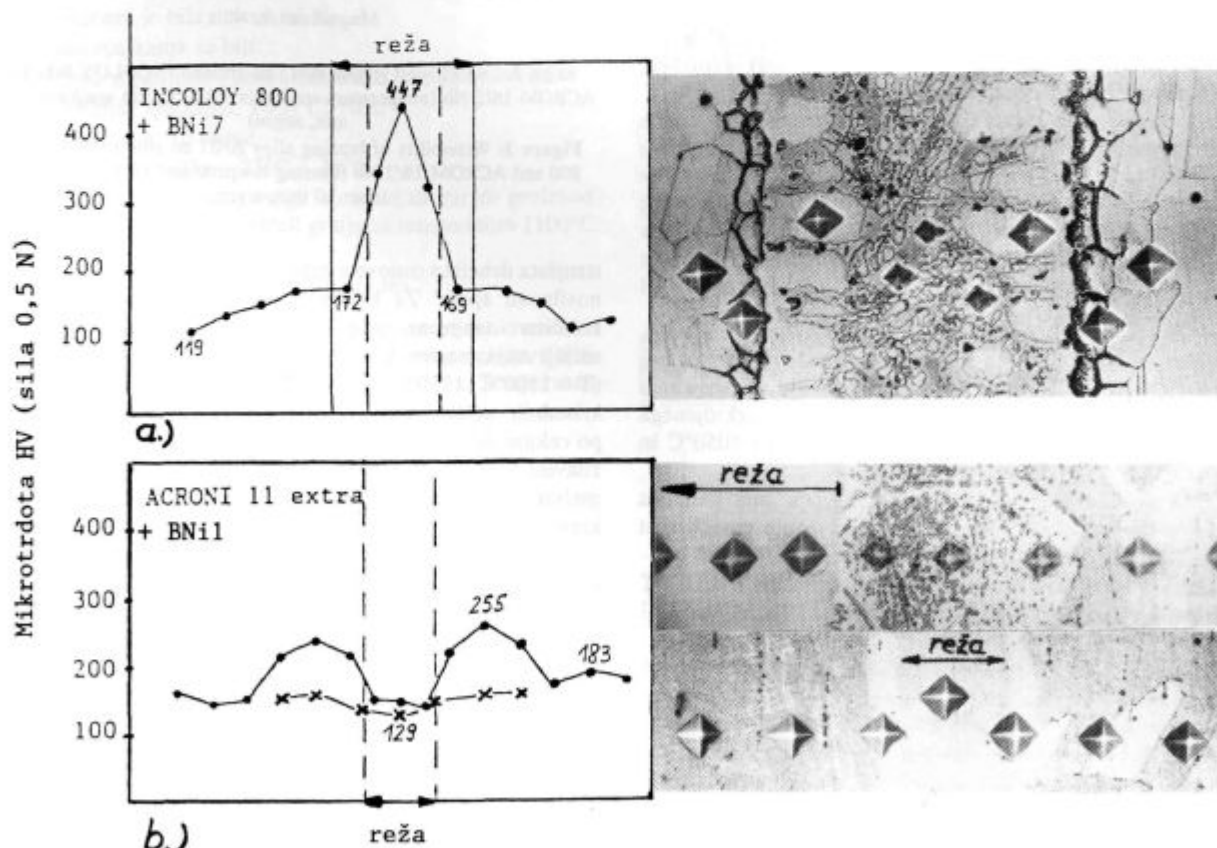
rana avtoradiografija in elektronska mikroanaliza). Bor tudi v feritu dosti hitreje difundira v primerjavi s fosforjem in silicijem.

Že med spajkanjem se pri uporabi spajke BNi1 v osnovo izločajo precipitati. To so predvsem kromovi boridi, ki lahko vsebujejo še železo, molibden in titan, odvisno od kemične sestave osnove. Verjetno se tudi ogljik veže s temi elementi v borokarbide oziroma karborbide. Izločajo se po kristalnih mejah in zrnih. Večji izločki so na kristalnih mejah, kar kaže na prednostno difuzijo (slika 5).

Izločki lahko po ustrezno dolgem žarjenju (odvisno od širine reže) v osnovi izginejo, kar pomeni, da so se izločki raztopili v osnovi (slika 5 b, spodaj). To je tudi idealno stanje spajkanega spoja, saj se mehanske lastnosti na tem mestu v bistvu ne razlikujejo od osnove, to kaže tudi enakomeren potek mikrotredote. V primeru izločkov je v osnovnem materialu ob reži povišana trdota (255 HV).

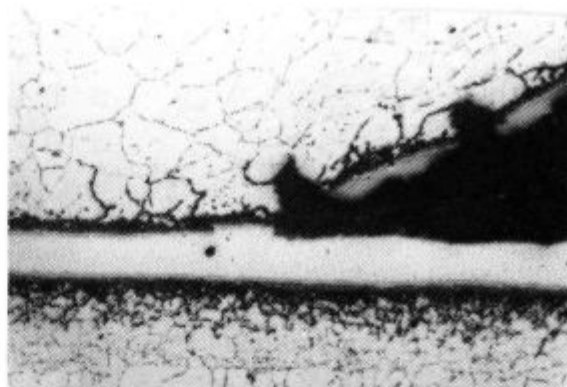
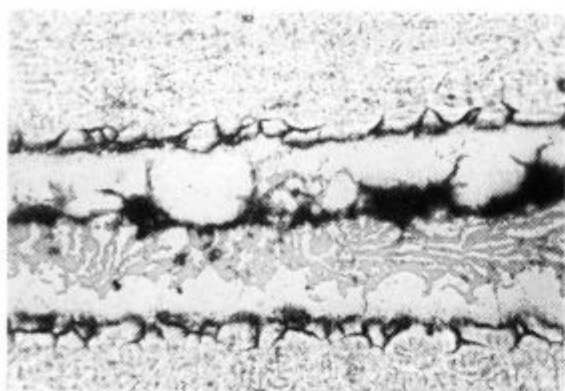
Pri uporabi spajke BNi7 so izločki vidni šele po dolgotrajnem žarjenju. Nastanejo mešani fosfidi, sestavljeni iz kroma, titana, molibdena in železa. To je odvisno od osnovnega materiala.

V trdoti posameznih sestavin spajke ni bistvenih razlik med obema spajkama. Najtrši in najbolj krhek je evtektik spajke (maksimalno 681 HV), zato se tudi prelom širi po njem. Trdna raztopina je mehka (maksimalno 209 HV). Izločki so prisotni predvsem pri spajki BNi1.



a) INCOLOY 800 + BNi7: T = 1050°C, t = 10 min, N₂+H₂; b) Difuzijsko žarjeni spoj, ACRONI 11 extra + BNi1

Slika 5: Primerjava različnih stanj spajkanih spojev (povečava: 260 x)
Figure 5: Comparison of different states of brazed joints (magnification: 260 x)



a) v evtektiku (BNi7) b) v območju izločkov (BNi1); a) into the eutectic b) into the precipitation range

Slika 6: Širjenje razpoke v spajkanem spoju
Figure 6: The crack propagation in brazed joints

Pri difuzijsko zaraščenih režah se prelom širi v območju izločkov in trdni raztopini ob meji z osnovo, saj predstavlja leto v tem primeru najbolj krhko območje (slika 6 b).

Posamezni difuzijsko žarjeni sočelni spoji so pri upogibnem preizkusu dosegli kot 180° brez razpok^{6,11}.

Strižne trdnosti smo merili le na spajkanih spojih, ki niso bili toplotno obdelani. Strižne trdnosti spojev se gibljejo 80 in 205 N/mm² pri spajki BNi7 ter 140 - 331 N/mm² pri BNi1.

4 Sklepi

Rezultati opravljenih raziskav povedo, da:

- lahko uspešno spajkamo različne visokolegirane materiale na osnovi niklja oziroma železa s spajkama BNi1 in BNi7. Spajka BNi7 je uporabna v obeh atmosferah (argon in razkrojeni amoniak), dočim je BNi1 uporabna le v zaščitni atmosferi argona. Spajka BNi1 ni uporabna v razkrojenem amoniaku zaradi reakcije bora z dušikom;
- je spajka BNi7 bolj omočljiva od BNi1 zaradi izotermnega strjevanja. Omočljivost spajk se izboljša z višjo temperaturo, s hrapavo površino osnove in večjo čistostjo zaščitne atmosfere. Močno pa se poslabša, če sta v osnovnem materialu aluminij in (ali) titan, ki tvorita stabilne površinske okside. Pri tem ima aluminij močnejši vpliv kot titan;
- lahko s toplotno obdelavo zelo izboljšamo mehanske lastnosti spajkanih spojev in jih približamo lastnostim osnovnega materiala. V reakciji med evtektikom in osnovo nastane trdna raztopina. Evtektik lahko v celoti izgine. Hitrost tega procesa je pri spajki BNi1 (Ni-Cr-Si-B) nekajkrat večja kot pri BNi7 (Ni-Cr-P) zaradi večje difuzijske hitrosti bora v primerjavi s fosforjem;
- se zaradi difuzije elementov spajke v osnovo pri spajki BNi1 v osnovnem materialu ob reži izločajo drobni precipitati, ki so kromovi, železovi, molibdenovi in titanovi boridi, kar je odvisno od kemične sestave osnove. Pri spaj-

ki BNi7 nastajajo v osnovi ob reži kromovi, železovi, molibdenovi in titanovi fosfidi (odvisno od kemične sestave osnove), vendar šele po dolgotrajnem žarjenju. Izločki močno utrjujejo osnovo;

- je pri nanosu spajk potrebno paziti na količino, saj lahko preveč spajke povzroči preobsežno nataljevanje osnove. Reža naj bo čim ožja, s čimer se zagotovi hitra odprava evtektika;
- je evtektična (začetna) mikrostruktura relativno trda in krhka. Zato razpoka nastane in se širi po evtektiku. Če se evtektik v celoti odpravi iz spoja, je najbolj dovzetno območje za širjenje razpoke v osnovi ob reži, kjer so precipitati. Idealno stanje spajkanih spojev je doseženo, ko se tudi izločki raztope v osnovi in praktično več ni področja z dodanim materialom (spajko).

5 Literatura

- ¹ *Brazing Manual*, American Welding Society, 1963
- ² G. Sheward: *High Temperature Brazing in Controlled Atmospheres*, Pergamon Press Ltd, 1985
- ³ *Degussa - Technik die Verbindet*, katalog dodatnih materialov
- ⁴ *Source Book on Brazing and Brazing Technology*, American Society for Metals, 1980, str. 20
- ⁵ D. S. Duvall et al.: TLP Bonding: A New Method for Joining Heat Resistant Alloys, *Welding Journal*, 1974, 4, 203-214
- ⁶ B. Zorc: Spajkanje nerjavečih materialov v zaščitni atmosferi, *Magistrsko delo*, FNT - Odsek za metalurgijo, Ljubljana 1992
- ⁷ B. Zorc: Omočljivost visokotemperaturnih nikljevih spajk, *Varilna tehnika*, 1991, 4, 11-14
- ⁸ B. Zorc: Kapilarnost visokotemperaturnih nikljevih spajk in njihovo razlivanje vzdolž roba spajkanega spoja, *Varilna tehnika*, 1992, 1, 6-11
- ⁹ B. Zorc: Spajkanje INCONELA 625 v zaščitni atmosferi argona in razkrojenega amoniaka, *Varilna tehnika*, 1992, 3, 63-68
- ¹⁰ B. Zorc: Spajkanje nerjavnih jekel v zaščitni atmosferi argona in razkrojenega amoniaka, *Varilna tehnika*, 1992, 4, 102-106
- ¹¹ B. Zorc: Difuzijsko žarjenje spajkanih spojev, izvedenih s spajko BNi1 in BNi7, *Varilna tehnika*, 1993, 1, 12-17