

Stanisław J. Skrzypek
Marcin Goły
Irena Dul
Tomasz Babul
Tomasz Korzeń
Mieczysław Choroszyński

Analiza fazowa złączy superstopów niklu ze stałą austenityczną lutowanych próżniowo

Phase analysis of brazing in the high vacuum brazing of nickel-based superalloys and austenitic steel

Streszczenie

Wysokotemperaturowe lutowanie próżniowe jest szeroko stosowane do metali i stopów pracujących w warunkach żaroodporności i żarowytrzymałości, które często zawierają powierzchniowe tlenki trudno ulegające dysocjacji. Dotyczy to superstopów zawierających Ni i Al, tworzące trwałe warstewki tlenkowe. Próżnia lub kontrolowana atmosfera służą do przeciwdziałania tworzeniu się tlenków i sprzyjają ich termicznej dysocjacji. Przed procesem lutowania wszystkie części muszą podlegać wstępnej obróbce oczyszczania powierzchni z powłok, smaru, oleju i z drobinek jakichkolwiek obcych substancji.

Zastosowano i omówiono próżniowe lutowanie superstopu Inconel 625 (X10NiNbCoAl58-4) z elementami ze stali austenitycznej (X10CrNiMn20-10-2) przy ciśnieniu ok. $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa. Materiał lutowniczy (NiCrSiBFe) w formie folii o grubości 0,1 mm miał strukturę amorficzną. Po procesie lutowania struktura lutowia uległa przebudowie na fazy krystaliczne.

Abstract

The high temperature vacuum brazing is widely used in joining metals and alloys applied in high temperature loading machine parts. It is important particularly for alloys with surface layers of oxide, resistant to dissociation. Among them such materials as super alloys containing Ni and Al which easy create stable layer oxides. Metal parts before brazing should have removed oxides, solid and mineral particles such as oil and grease.

In this paper some examples of brazing of Inconel 625 samples and austenitic stainless steel in aspect of metallography and phase composition are introduced. Brazing material in a form of foil 0.1 mm thick composed with NiCrSiBFe was in amorphous state. The joining plates 1 mm thick made of join alloys were annealed, mechanically prepared and cleaned. The brazing process was in vacuum at the pressure of $11,3 \cdot 10^{-2}$ Pa. After solidification and cooling with furnace the brazing material appeared in specific metallographic and phase structure.

Wstęp

Żaroodporne i żarowytrzymałe stopy niklu stanowią priorytetową grupę materiałów stosowanych w przemyśle chemicznym, energetyce oraz lotnictwie. Wykorzystuje się je przede wszystkim do budowy elementów maszyn i urządzeń pracujących w wysokiej temperaturze

przy jednoczesnym zmiennym, a także dynamicznym obciążeniu oraz działającym na nie agresywnym środowisku korozyjnym zawierającym związki siarki, azotu tlenu i węgla [1, 3].

Ze względu na *skład chemiczny* żaroodporne i żarowytrzymałe stopy (nadstopy) dzieli się na trzy grupy [2]: na bazie niklu, kobaltu i żelaza (zawsze z dodatkami Ni i Cr).

Ze względu na *sposób umocnienia* nadstopy na bazie niklu dzielimy na umacniane roztworowo, wydzielonowo, dyspersyjnymi cząstkami tlenków [5].

Wszystkie te stopy zaliczane są do grupy materiałów metalicznych, których osnową jest austenit – faza γ o sieci krystalicznej A1 (regularnej ściennie

Prof. dr hab. inż. Stanisław J. Skrzypek, dr inż. Marcin Goły, Tomasz Korzeń – AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; **dr inż. Irena Dul** – WSK PZL-Rzeszów; **dr hab. inż. Tomasz Babul** – Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie; **Mieczysław Choroszyński** – Scientific Metal Treating CO, USA

centrowanej RSC). Stabilność termiczna fazy γ , możliwość umacniania roztworowego i wydzieleniowego oraz wysoki moduł sprężystości wpływają na wysokie właściwości stopów na bazie niklu, kobaltu oraz żelaza. Rodzaj oraz zawartość głównego składnika stopowego decydują o właściwościach stopu, stabilności struktury, właściwościach w czasie eksploatacji w wysokiej temperaturze, a także odporności na korozję [1].

Stopy niklu stosowane w lotnictwie i energetyce, poza bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, w tym wysokim modułem sprężystości, dodatkowo charakteryzują się niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, a także stosunkowo małym ciężarem właściwym [6]. Do typowych zastosowań nadstopów na bazie niklu należą elementy gazowych turbin przemysłowych, silników lotniczych, takich jak łopatki czy wirniki turbiny wysokiego, średniego i niskiego ciśnienia spalania [1, 4].

Nadstopy charakteryzują się wysokimi, a także stabilnymi właściwościami mechanicznymi utrzymanymi w temperaturze podwyższonej, tj. żarowytrzymałością oraz wyjątkową odpornością powierzchni stopów na działanie agresywnego środowiska w wysokiej temperaturze pracy, tj. żaroodpornością [1, 2]. W zależności od zastosowania zakres temperatury pracy nadstopów może być bardzo zróżnicowany i sięga nawet 900°C.

Spośród wielu metod lutowania twardego w nowoczesnych gałęziach przemysłu wykorzystuje się najczęściej: lutowanie płomieniowe, indukcyjne i piecowe w atmosferach kontrolowanych, a także lutowanie łukowe i laserowe [7]. Lutowanie piecowe w atmosferach kontrolowanych i próżni to unikalny sposób łączenia w produkcji masowej podzespołów o złożonej konstrukcji, a w przypadku produkcji jednostkowej głównie podzespołów wykonywanych z nowoczesnych inżynierskich materiałów konstrukcyjnych, należących do trudno spajalnych. Do takich materiałów należą: wysokostopowe stale odporne na korozję, metale wysokotopliwe (molibden, wolfram, niob) oraz ich stopy, metale reaktywne (Ti, Zr, Be) i ich stopy, specjalistyczne stopy żelaza i aluminium wzmacniane wydzieleniami dyspersyjnymi (ODS), nadstopy – drobnokrystaliczne i monokrystaliczne, stopy na podstawie faz międzymetalicznych (Ni-Al, Ti-Al), a także materiały kompozytowe na podstawie metalowej. Główne dziedziny zastosowania lutowania piecowego to przede wszystkim produkcja osprzętu pojazdów lotniczych i kosmicznych, produkcja turbin do energetyki, aparatury elektropróżniowej, chemicznej, pomiarowej, a także produkcja wymienników ciepła z aluminium, miedzi, tytanu i jego stopów, stali odpornych na korozję oraz stopów żarowytrzymałych [7].

Mechanizm tworzenia połączeń w procesie lutowania, w którym elementy łączone pozostają w stanie stałym, a spoiwo ulega stopieniu, uzależniony jest od wielu zjawisk fizykochemicznych, takich jak: redukcja chemiczna lub dysocjacja termiczna tlenków (na powierzchni materiałów łączonych i spoiwa),

topienie (spoiwa), zjawiska związane z lutownością (rozplywność, zwilżanie, wnikanie kapilarne ciekłego spoiwa), dyfuzja i rozpuszczanie oraz krystalizacja (lutowiny) [8]. Zjawisko kapilarności w procesie lutowania twardego związane jest ze zjawiskami dyfuzji i rozpuszczania się składników lutu i powierzchni elementów łączonych, wielokrotnie określanych jako roztwarzanie lub migracja składników. Za pomocą ogólnie znanych mikroskopowych teorii dyfuzji możliwe jest opisanie mechanizmu występujących zjawisk dyfuzyjnych w zależności od właściwości fizykochemicznych spoiwa i materiałów łączonych oraz warunków metalurgiczno-technologicznych procesu lutowania.

Technologia lutowania to nie tylko samo spajanie, lecz także wiele procesów technologicznych ściśle ze sobą powiązanych, wzajemnie oddziałujących i przeprowadzanych w odpowiedniej kolejności. Takimi procesami są m.in.:

- dobór geometrii złącza,
- mechaniczne przygotowanie powierzchni,
- odtłuszczenie i mycie powierzchni,
- naniesienie powłok technicznych (np. niklowanie galwaniczne),
- zabieg nakładania lutu pod różnymi postaciami (pasty, proszki, taśmy, folie, druty),
- proces montażu i pozycjonowania całego układu przed rozpoczęciem lutowania.

Najistotniejszą operacją jest sam proces lutowania oraz dobrane parametry:

- prędkość grzania,
- temperatura i czas lutowania,
- temperatura i czas ewentualnych przystanków, tzw. *przystanków temperaturowych*,
- wysokość próżni,
- prędkość chłodzenia,
- wysokość tzw. ciśnienia cząsteczkowego gazu obojętnego, stosowanego w procesie lutowania, a także czas, w którym jest włączany do komory pieca.

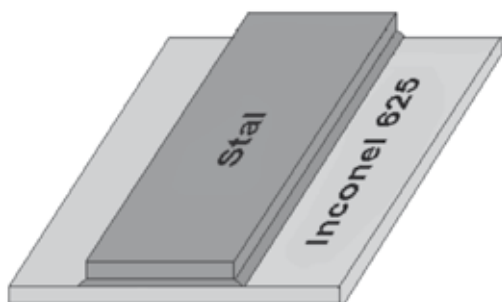
Wszystkie te operacje wpływają na wypełnienie szczeliny lutowniczej, zwilżalność powierzchni lutowanych, a tym samym na jakość wytworzonego złącza [9, 10].

W artykule opisano niektóre zjawiska przemian fazowych i zmian mikrostruktury zachodzące w obszarze stal austenityczna (X10CrNiMn20-10-2)–lut NiCrSiBFe–Inconel 625 podczas lutowania twardego w piecu próżniowym.

Przygotowanie materiału do lutowania próżniowego

Próbki w kształcie płaskowników o grubości 1 mm. Zostały ze sobą połączone w pakiety (rys. 1) z umieszczonym pomiędzy spajanymi elementami lutownikiem w postaci pasty i folii oraz poddane procesowi lutowania. Czas lutowania wynosił 5 min w temperaturze 1065°C.

Lutowanie wykonano w piecu próżniowym przy ciśnieniu ok. $11,3 \cdot 10^{-2}$ Pa. Między powierzchniami łączonymi szczelina wynosiła 0,1 mm. Powierzchnie łączące oczyszczono mechanicznie papierami ściernymi o gradacji 240, a następnie przemyto wodnymi środkami myjącymi.



Rys. 1. Schemat połączenia lutowanego: stal austenityczna – Inconel 625
Fig. 1. Model of braized samples: austenitic steel – Inconel 625

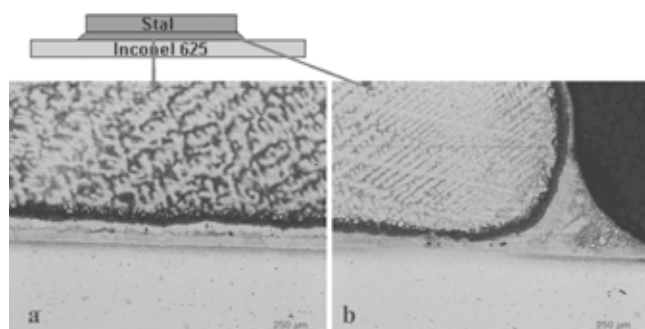
Badania metalograficzne

Badania mikrostrukturalne połączeń lutowanych wykonano za pomocą mikroskopu świetlnego Leica 3500N, na prostopadłym do powierzchni próbki zgładzie metalograficznym, po trawieniu chemicznym (rys. 2). Do ujawnienia mikrostruktury spoiny lutowniczej użyto odczynnika chemicznego o składzie [6]:

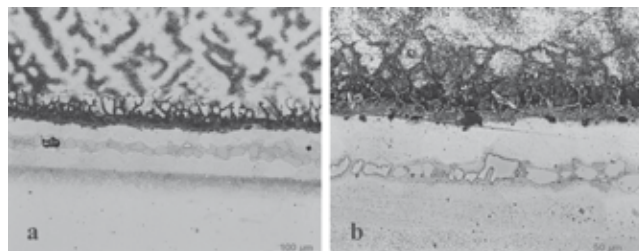
- chlorek miedzi CuCl_2 ,
- kwas solny HCl,
- alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Mikrostruktura połączenia lutowanego została przedstawiona na rysunkach 2 i 3. Na rysunku 2 zaznaczono miejsca wykonania mikrofotografii. Lutovina jest równomierna na całej długości połączenia lutowanego (rys. 3a). Na rysunku 2b widoczny jest fragment połączenia lutowanego od strony podawania pasty lutowniczej. Można zauważyć bardzo dobre wypełnienie szczeliny lutowania w całym obszarze połączenia, co świadczy o dobrej zwilżalności materiału przez ciekły lut.

Analizując mikrostrukturę lutownicy pokazaną na rysunkach 2 i 3, można stwierdzić, że dominującym składnikiem strukturalnym jest austenit (γ) oraz umiejscowione w centralnej części lutownicy fazy międzymetaliczne z układu Ni-Cr-Si-B (rys. 2a i 2b).



Rys. 2 Mikrostruktury połączenia lutowanego. Połączenie stali austenitycznej ze stopem Inconel 625 lutowiem NiCrSiBFe w postaci pasty: a) obszar spoiny lutowniczej; b) lico spoiny
Fig. 2. Microstructure of braized joint. austenitic steel and Inconel 625 joint with NiCrSiBFe feeler in a paste form: a) joint area; b) joint face

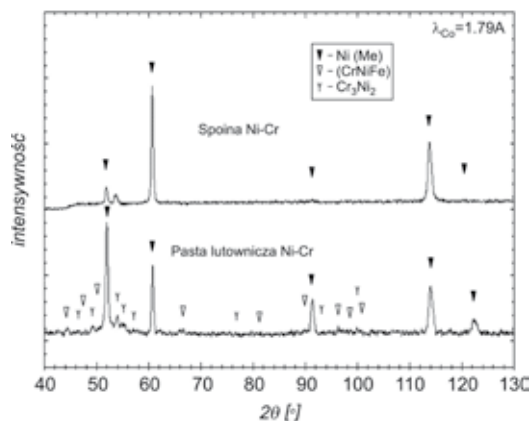


Rys. 3. Mikrostruktury połączenia lutowanego. Połączenie stali ze stopem Inconel 625 lutowiem Ni-Cr-Si-B: a) fragment połączenia lutowanego, pow. 200x; b) obszar spoiny lutowniczej, pow. 500x
Fig. 3. Microstructure of braized joint of steel and Inconel 625 with Ni-Cr-Si-B filler: a) joint area, magn. 200x; b) joint area, magn. 500x

Rentgenowskie badania dyfrakcyjne

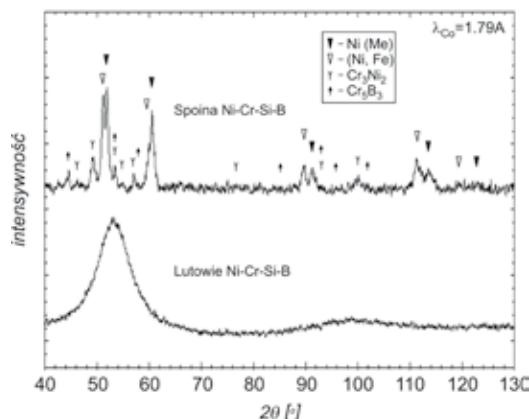
Pomiary rentgenowskie wykonano z tych samych obszarów, w których prowadzono badania metalograficzne na powierzchni zewnętrznej spoiny bez wstępnej preparatyki powierzchni pomiarowej.

Dyfraktogramy otrzymano przy użyciu promieniowania lampy Co na dyfraktometrze D8-Advance (rys. 4 i 5).



Rys. 4. Obrazy dyfrakcyjne i analiza fazowa lutu wyjściowego Ni-Cr w postaci pasty i w lutownicy

Fig. 4. Diffraction patterns and phase analysis of solder Ni-Cr paste and brazing area



Rys. 5. Obrazy dyfrakcyjne i analiza fazowa lutu wyjściowego NiCrSiBFe w postaci folii w stanie amorficznym i w lutownicy w stanie krystalicznym

Fig. 5. Diffraction patterns and phase analysis of NiCrSiBFe solder foil and brazing area

Wnioski

Wykonano eksperymentalne lutowanie dwóch stopów, tj. austenitycznej stali żarowytrzymałej z nadstopem niklu (Inconel 625).

Spoiny badano pod względem mikrostruktury i składu fazowego w stanie wyjściowym i po procesie lutowania. Zastosowane procedury technologiczne wykazały prawidłową rozpląwność lutu. Jednak mikrostruktura lutu na przekroju poprzecznym wykazała niejednorodność zarówno pod względem wielkości ziarna, jak i pasmowości. Mikrostruktura ma charakter wieloskładnikowy/wielofazowy z widocznymi strefami: centralna/środkowa z eutektyką, dwie strefy boczne z dużymi i równoosiowymi ziarnami i obustronne strefy przejściowe. Na zglądzie metalograficznym po trawieniu zaobserwowano dyfuzyjną strefę przejściową/pośrednią. Wstępne pomiary wykazały,

że zmiany struktury, a ich zasięg z dyfuzji pierwiastków znajdujących się w lutowiu wynosił w stali austenitycznej ok. 75 μm , a w Inconelu 625 ok. 50 μm . Jednak dokładny zasięg i stopień dyfuzyjnego przemieszczenia się atomów można będzie określić po wykonaniu dodatkowych pomiarów.

Rentgenowskie badania dyfrakcyjne wykazały wystąpienie znacznych różnic między składem fazowym lutowia wyjściowego i po procesie lutowania. Największa różnica wystąpiła przy zastosowaniu folii lutowniczej w stanie amorficznym. Po procesie próżniowego lutowania lut przemienił się w wielofazowy stop (dwa roztwory stałe γ oraz dwa związki międzymetaliczne Cr_3Ni_2 i Cr_5B_3).

W drugim przypadku lut wielofazowy (stopowy austenit niklowy, fazy międzymetaliczne CrNiFe i Cr_3Ni_2) zamienił się w stopowy austenit niklowy o innej teksturze krystalograficznej z niewielką ilością Cr_3Ni_2 .

Literatura

- [1] Mikułowski B.: Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe – nadstopy, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997.
- [2] Hernas M., Maciejny A.: Żarowytrzymałe stopy metali, Wydawnictwo Ossolineum, Wrocław 1989.
- [3] Dobrzański L.A.: Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Gliwice 2002.
- [4] Campbell F.C.: Manufacturing technology for aerospace structural materials, Elsevier B.V., Amsterdam 2006.
- [5] Davies J.R. (red.): Heat-Resistant materials (ASM Speciality Handbook), ASM International 1997.
- [6] Głowacki Z.: Zbiór odczynników metalograficznych, PWN, Warszawa 1952.
- [7] Winiowski A.: Lutowanie twarde metali – rozwój materiałów dodatkowych, technologii oraz normalizacji. Przegląd Spawalnictwa 9/2007.
- [8] Winiowski A.: Lutowność w lutowaniu twardym – definicje i przykłady jej badania. Przegląd Spawalnictwa 9/2010.
- [9] Dul I., Kopeć J., Poradka A., Turowska L., Babul T., Kowalski S., Jakubowski J., Senkara J.: Wpływ wybranych czynników technologicznych na proces lutowania próżniowego stopów Ni i stali wysokostopowej 10-8. Przegląd Spawalnictwa 10/2009.
- [10] T. Babul, S. Kowalski, J. Senkara, J. Jakubowski, J. Kopeć, L. Turowska: Vacuum brazing of honeycomb seals in vane ring made of nickel alloy: Hastelloy and Inconel by use filler material type NiCrSiB, 2 Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna pod hasłem „Postęp w technologiach lutowania”, Wrocław, 24 września, 2007.

ARTYKUŁY ARCHIWALNE PRZEGLĄDU SPAWALNICTWA

Cena

Cena 1 artykułu z numeru archiwalnego w wersji elektronicznej: 21 zł (w tym 5% VAT)

W celu zamówienia artykułu należy wypełnić formularz zamieszczony obok i przesłać go w formie skanu wraz z potwierdzeniem wpłaty adres:

pspaw@ps.pl

Wpłaty należy dokonać na rachunek bankowy:

Bank BPH S.A. Oddział w Warszawie
45 1060 0076 0000 3200 0043 1836

Artykuły wysyłane są drogą elektroniczną w ciągu 2 dni od otrzymania zamówienia.

REDAKCJA – Przegląd Spawalnictwa AW SIMP

ul. Świętokrzyska 14a, 00-050 Warszawa
tel.: 22 827 25 42, faks: 22 336 14 79

Zamawiam artykuły:

Nr zeszytu:, rok, strony

Nr zeszytu:, rok, strony

Nr zeszytu:, rok, strony

Adres e-mail

Imię i nazwisko

Firma

Adres

NIP

Kontakt do osoby zamawiającej:

Oświadczam, że jestem podatnikiem VAT i upoważniam firmę do wystawienia faktury bez podpisu

Podpis