УДК 621.791.3.04 DOI: https://doi.org/10.37434/as2021.08.05

ВПЛИВ ЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ТЕМПЕРАТУРИ СОЛІДУСУ І ЛІКВІДУСУ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu–Mn–Ni–Si*

С.В. Максимова, І.В. Зволінський, Е.В. Іванченко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Для плазмового паяння сталей застосовують припої, які мають температуру ліквідусу вище 1000 °С. В даній роботі показана можливість зниження температури паяння шляхом застосування припоїв, що мають меншу температуру плавлення. Методом високотемпературного диференційного термічного аналізу встановлено вплив марганцю, нікелю та кремнію на температури солідусу та ліквідусу експериментальних сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si. З застосуванням емпіричних даних та з залученням математичних методів обробки визначено вплив хімічних елементів на розрахункові коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу та ліквідусу сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si, що сприяє зниженню температури плавлення. Досліджено вплив вмісту нікелю та кремнію при фіксованій кількості марганцю 10 та 16 мас. % на площу розтікання по сталі 08кп та температурний інтервал плавлення. Експериментально доведено якісне формування паяних з'єднань зі сплаву 08кп, що отримані шляхом плазмового паяння з застосуванням досліджуваних сплавів. Бібліогр. 16, табл. 2, рис. 5.

Ключові слова: плазмове паяння, площа розтікання, температура солідусу та ліквідусу, високотемпературний диференційний термічний аналіз, температурний інтервал плавлення

В даний час, як альтернатива MIG-паянню розвивається процес плазмового паяння, при якому використовуються дві незалежні дуги – чергова та основна. Чергова дуга горить між соплом та вольфрамовим електродом, а основна – між вольфрамовим електродом та виробом. Паяння виконується з використанням постійного незмінного та модульованого струму, припій подається автоматично. Плазмове паяння досить успішно застосовують для з'єднання деталей при виготовленні кузовів автомобілів, металопластикових вікон та вентиляційних коробів [1–6]. Для плазмового паяння пропонується широке коло стандартних припоїв на основі міді, які розділені на три групи в залежності від характеру легування (табл. 1).

Найбільш часто використовують бронзи, що леговані кремнієм (SG–CuSi3) та алюмінієм (SG-CuAl8). Всі припої мають температуру ліквідусу близько 1000 °С та вище. Зменшення температури плавлення припою дозволяє зменшити погонну енергію, необхідну для отримання якісних паяних з'єднань [6, 9, 10]. Це призводить також до зменшення залишкових напружень та збільшення терміну служби паяних з'єднань.

Таблиця 1. Хімічний склад припоїв і температури плавлення [7, 8]

Порядковий номер	Марка бронзи	Температурний інтервал плавлення, °С
1	SG–CuSi3	910…1025
2	SG–CuSn6	910…1040
3	SG–CuAl8	1030…1040

Метою даної роботи є встановлення закономірностей впливу Mn, Ni, Si на температури солідусу і ліквідусу сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si, які використовують в якості припоїв при плазмовому паянні.

Методика експерименту. Для проведення досліджень виготовляли литі припої в лабораторній електродуговій установці (рис. 1) на мідній водоохолоджуваній підкладці в атмосфері очищеного аргону.

В якості вихідних компонентів використовували матеріали чистотою не нижче 99,95 мас. %. Визначення температури солідусу і ліквідусу отриманих сплавів визначали методом висо-

Рис. 1. Лабораторна установка для виплавки припоїв в середовищі аргону

* Друкується по матеріалам доповіді на міжнародній конференції «Сучасні технології з'єднання матеріалів», ІЕЗ ім. Є.О. Патона, Київ, 31 травня – 02 червня 2021 р.

Максимова С.В. – https://orsid.org/0000-0003-0158-5760, Зволінський І.В. – https://orsid.org/0000-0003-1442-7980, Іванченко Е.В. https://orcid.org/0000-0001-7417-4087

© С.В. Максимова, І.В. Зволінський, Е.В. Іванченко, 2021

котемпературного диференційного термічного аналізу на установці ВДТА-8М в середовищі гелію при швидкостях нагрівання та охолоджування 40 °С/хв. На підставі методу багатофакторного планування [11] та аналізу подвійних діаграм стану Cu–Mn, Cu–Ni, Cu–Si [12, 13] побудована матриця зі змінним складом легуючих елементів Mn, Ni, Si. Базовим обраний сплав Cu–13Mn–2Ni–2Si** з температурою солідусу 823 °С, ліквідусу – 962 °С (температурний інтервал кристалізації 139 °С). Концентраційні межі марганцю (10…16 мас. %) обрано на базі аналізу бінарних діаграм стану мідь–марганець [12] з урахуванням температурного інтервалу плавлення.

Змочування експериментальними припоями сталі 08кп проводили з застосуванням дугового (TIG) методу, який сприяє рівномірному нагріву більшої площини підкладки основного металу в порівнянні з плазмовим нагрівом [14]. Температуру нагріву контролювали з використанням термопари ХА та прибору ТРМ.

Кінцівки термопари приварювали зі зворотного боку основного металу (підкладки) для отримання гарячого спаю. Обрахунок отриманих експериментальних даних з розтікання (площі розтікання) проводили з використанням програми AutoCard.

Для плазмового паяння зразків зі сталі 08кп застосовували джерело живлення KEMPPI Master TIG 2300 з плазмовим модулем.

За стандартною методикою готували мікрошліфи, які досліджували без хімічного травлення з використанням електронного скануючого мікроскопу TescanMira 3 LMU.

Результати експериментів та їх аналіз. Вплив легуючих елементів Mn, Ni, Si на температуру ліквідусу та солідусу сплавів на основі міді оцінювали з використанням формул (1) та (2). Фактично це означає розкладання функції впливу в ряд Тейлора [15, 16] в області плавлення чистої міді.

$$T^{sol.}_{(\mathrm{Cu})} = T_{\mathrm{Cu}} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_{\mathrm{Mn}}}\right)^{sol.} C_{Mn} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_{\mathrm{Ni}}}\right)^{sol.} C_{\mathrm{Ni}} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Si}}}{\partial C_{\mathrm{Si}}}\right)^{sol.} C_{\mathrm{Si}} \quad (1)$$

$$T^{lic.}_{(\mathrm{Cu})} = T_{\mathrm{Cu}} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_{\mathrm{Mn}}}\right)^{lic.} C_{\mathrm{Mn}} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_{\mathrm{Ni}}}\right)^{lic} C_{\mathrm{Ni}} + \left(\frac{\partial T_{\mathrm{Si}}}{\partial C_{\mathrm{Si}}}\right)^{lic.} C_{\mathrm{Si}}, \quad (2)$$

де $\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_i}$ – тангенс кута нахилу ліній солідусу та ліквідусу біля точки плавлення чистої міді на діаграмах стану відповідних бінарних систем [13]. Область задіяних концентрацій легування показує, що залежності температури солідусу і ліквідусу можна прийняти близькими до лінійних та співвідношення $\frac{\partial T_{\mathrm{Cu}}}{\partial C_i}$ можна замінити на $\frac{\Delta T_{\mathrm{Cu}}}{\Delta C_i}$, яке свідчить вплив Mn, Ni, Si на температури солідусу та ліквідусу сплавів на основі міді у межах легуючого комплексу, %: 1…3 кремнію; 1…3 нікелю; 10…16 марганцю. Результатами розрахунків визначено, що кремній максимально впливає на зниження температури солідусу і ліквідусу (табл. 2).

Розрахункові коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу та ліквідусу в сплавах системи Cu–Mn–Ni–Si показують, що при заданій зміні концентраційного інтервалу легуючих елементів більший вплив на зниження температури солідусу і ліквідусу чинить вміст кремнію з коефіцієнтом для температури солідусу –40,5 та ліквідусу –23,5. Кількість марганцю в меншій мірі впливає на зменшення температури солідусу і ліквідусу, на що вказують менші величини коефіцієнтів: –8,3 та –0,33 (для температури солідусу і ліквідусу відповідно).

На підставі експериментальних даних, які отримано при розтіканні досліджуваних сплавів встановлено, що наявність нікелю в межах 1…3 % в припої системи Cu–Mn–Ni–Si при фіксованій концентрації марганцю 10 і кремнію менше 2 % призводить до зменшення площі розтікання (в порівнянні з базовим). Підвищення концентрації кремнію більше 2 % та зменшення вмісту нікелю сприяє збільшенню площі розтікання в порівнянні з базовим сплавом (рис. 2).

При концентрації марганцю 16 %, кремнію менше 2 % зменшення вмісту нікелю (до 1 %), в

Таблиця 2. Коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу та ліквідусу сплавів на основі міді (розрахункові дані)

Легуючий елемент *i*	$\Delta T_i^{lic.}$, °С	$\Delta T_i^{sol.}$, °С	ΔC_i, мас. %	$(\Delta T/\Delta C)^{lic.}$	$(\Delta T/\Delta C)^{sol}$
Mn	–62	–50	6	–10,33	–8,33
Ni	12	7	2	6	3,5
Si	–47	–81	2	–23,5	–40,5
Примітка. ΔC – зміна концентраційного інтервалу, в якому спостерігається зниження температури плавлення на величину ΔT. ΔT – зміна температурного інтервалу, який залежить від концентрації складових елементів.					

**тут і надалі мас. %.

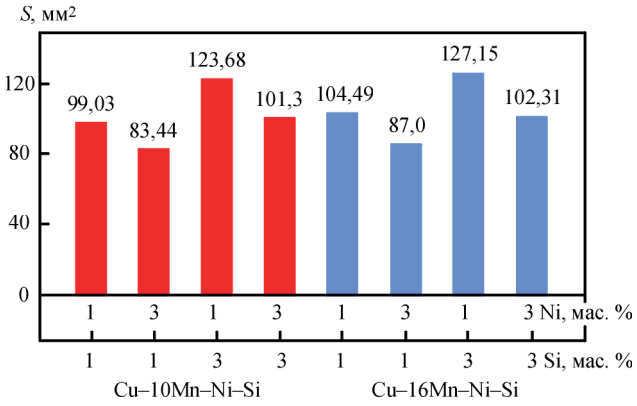

Рис. 2. Залежність площі розтікання експериментальних сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si при фіксованому вмісті Mn від кількості Ni та Si

порівнянні з базовим, збільшує площу розтікання, а збільшення нікелю більше 2 % призводить до зменшення площі розтікання. У сплавах з вмістом марганцю 16 % і нікелю менше 2 % та кремнію в межах 1…3 % спостерігається поступове збільшення площі розтікання до 104,49 та 127,15 мм^2 відповідно. При кількості нікелю більше 2 % зменшення вмісту кремнію, в порівнянні з базовим, зменшує площу розтікання.

Результати досліджень високотемпературного диференційного термічного аналізу експериментальних припоїв показали, що при вмісті марганцю 10 % і кремнію менше 2 % легування нікелем в межах 1…3 % підвищує температуру солідусу та ліквідусу. При зменшенні кількості нікелю в сплаві, що містить 10 % марганцю та більше 2 % кремнію відбувається зниження температури солідусу та ліквідусу сплаву. Збільшення вмісту нікелю підвищує температуру солідусу (рис. 3, *а*).

В сплаві, що містить 16 % марганцю і менше 2 % кремнію легування нікелем сприяє підвищенню температури солідусу. Температура ліквідусу теж зростає, але незначно (рис. 3, *б*). Легування сплаву, що містить підвищену концентрацію нікелю (до 3 %) кремнієм (до 3 %), сприяє зниженню температури солідусу і ліквідусу (рис. 3, *а*, *б*).

Відомо, що температурний інтервал плавлення – це різниця між температурами солідусу та ліквідусу сплаву. З отриманих результатів досліджень витікає наступне. При концентрації марганцю 10 % та кремнію менше 2 % легування нікелем зменшує інтервал кристалізації в порівнянні з базовим сплавом.

Вміст кремнію більше 2 % та зменшення кількості нікелю призводить до збільшення температурного інтервалу плавлення в порівнянні з базовими значеннями. А збільшення вмісту нікелю зменшує його (рис. 4).

Легування нікелем в межах 1…3 % сплаву системи Cu–Mn–Ni–Si, що містить 16 % марганцю та менше 2 % кремнію призводить до зменшення тем-

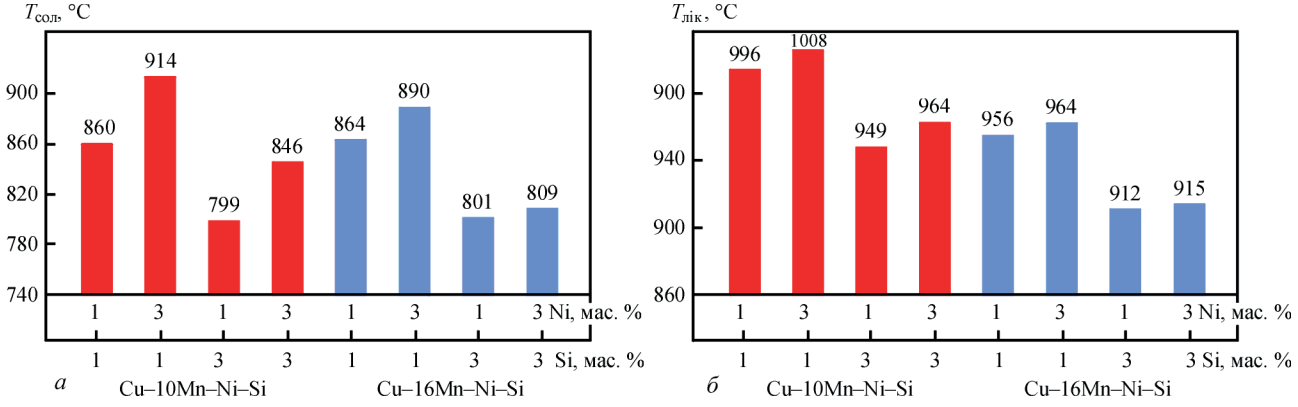

Рис. 3. Залежність температури солідусу (*а*) і ліквідусу (*б*) експериментальних сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si від вмісту марганцю, нікелю та кремнію

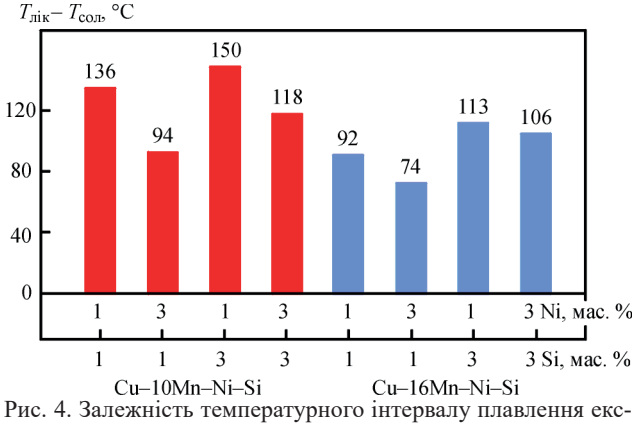

Рис. 4. Залежність температурного інтервалу плавлення експериментальних сплавів системи Cu–Mn–Ni–Si від вмісту марганцю, нікелю та кремнію

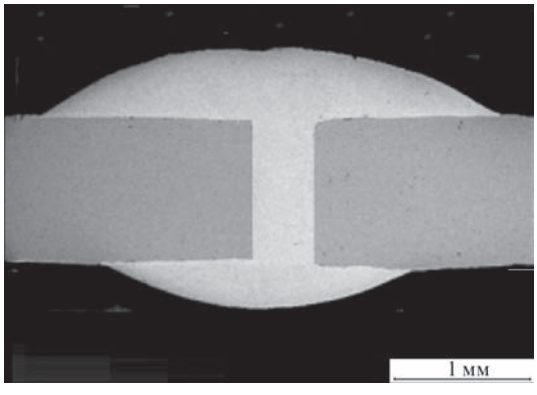

Рис. 5. Паяне з'єднання зі сталі 08кп, що отримано при плазмовому паянні

пературного інтервалу плавлення, що також спостерігається в сплавах, які містять більше 2 % кремнію.

На основі отриманих результатів експериментальних досліджень обрані оптимальні склади припоїв з прийнятним температурним інтервалом, які використали при плазмовому паянні. Структурні дослідження паяних з'єднань показали якісне формування щільних бездефектних швів при застосуванні припою Cu–16Mn–1Ni–3Si (T_{lic} = 912 °С) (рис. 5).

Висновки

Розрахунковим шляхом визначено коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу та ліквідусу в сплавах системи Cu–Mn–Ni–Si, які показують, що при заданій зміні концентраційного інтервалу легуючих елементів більший вплив на зменшення температури солідусу і ліквідусу чинить вміст кремнію з коефіцієнтом для температури солідусу –40,5 та ліквідусу –23,5. Кількість марганцю в меншій мірі впливає на зменшення температури солідусу і ліквідусу, на що вказують нижчі коефіцієнти: –8,3 та –10,33 (для температури солідусу і ліквідусу відповідно).

Експериментально доведено, що легування нікелем в межах 1…3 % сплаву системи Cu–Mn–Si, який містить фіксовану кількість марганцю 10 %, кремнію менше 2 %, призводить до зменшення площі розтікання (до 99,03…83,44 мм^2) та підвищення температури солідусу до 860…914 °С і ліквідусу до 996…1008 °С в порівнянні з базовим сплавом. При підвищенні концентрації кремнію до 3 % зменшення вмісту нікелю сприяє збільшенню площі розтікання до 123,68 мм^2 в порівнянні з базовим сплавом.

Результатами експериментальних досліджень визначено, що збільшення вмісту нікелю при концентрації марганцю 10 % і кремнію менше 2 % зменшує температурний інтервал плавлення з 136 до 94 °С в порівнянні з базовим. Зменшення кількості нікелю в сплаві з підвищеною концентрацією кремнію (більше 2 %) збільшує температурний інтервал плавлення до 150 °С в порівнянні з аналогічними показниками базового сплаву.

Легування нікелем сплаву, що містить 16 % марганцю та менше 2 % кремнію зменшує температурний інтервал кристалізації до 74…92 °С в порівнянні з базовими значеннями. При підвищеній концентрації кремнію легування нікелем призводить до зростання інтервалу плавлення до 106…113 °С.

На підставі комплексного оцінювання емпіричних даних обрано концентраційні межі легуючих елементів, мас. %: 10…16 Mn, 1…3 Ni, 1…3 Si, які забезпечують прийнятну температуру солідусу та ліквідусу припою на основі міді і якісне формування паяних з'єднань зі сталі 08кп.

Список літератури/References

1. Frigs, A., Stockel, S. (2012) Vollmechaniches Metall-Inert gas hartloten von feuerverzinktem *Feinblech aus Stahl. Schweissen und Schneiden*, **12**, 624–629.
2. Chovet, C., Guiheux, S. (2006) Possibilities offered by MIG and TIG brazing of galvanized ultra-high strength steel for automotive applications. *La metallurgia Italiana*, **7-8**, 47–53.
3. Kim, Y., Park, K. (2016) A Review of Arc Brazing Process and Its Application in Automotive Institute for Advanced Engineering. Robot Center, Yongin, Republic of Korea, Sungbok Kwak Duckyang Ind. Co., Ltd., R&D Center, Suwon, Republic of Korea. *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 5, **4**, 246–250.
4. Matusiak, J., Wycislik, J. (2015) Influence of shielding gas on fume and gas emission during arc weld brazing of steel sheets with coatings. *SHIELDING GAS ON FUMEing arc weld brazing of steel sheets with coatings Metalurgija*, 54, 71–74.
5. Wook-Je Cho, Tae-Jin Yoon, Sung-Yun Kwak et al. (2017) Effects of Brazing Current on Mechanical Properties of Gas Metal Arc Brazed Joint of 1000MPa Grade DP Steel. *Journal of Welding and Joining*, 35(**2**), 23–29.
6. Norbert Knopp, Mündersbach, Robert Killing, Solingen (2005) Brazing of galvanised sheets using an arc-reliable and economically viable. *Welding and Cutting*, 4, **6**, 7–9.
7. Belkacem Bouaifi (2003) Low-heat process enhances joining of coated sheet metals. *Welding J.*, **1**, 26–30.
8. Knopp N., Killing R. (2004) Hartlöten verzinkter Feinbleche mit dem lichtbogen sicher und wirtschaftlich [Teil 2]. *Der Praktiker*, **1**, 8–12.
9. Maksymova, S.V., Zvolinskyy, I.V., Yurkiv, V.V. et al. (2020) Residual stresses in thin-sheet galvanized steel joint after arc welding and plasma brazing. *The Paton Welding J.*, **9**, 31–35 [in English]. DOI: https://doi.org/10.37434/tpwj2020.09.05
10. Knopp, N., Killing, R. (2003) Hartloten verzinkter Feinbleche mit dem Lichtbogen – sicher und wirtschaftlict (Teil 1). *Der Praktiker,* **12**, 366–371 [in German].
11. Ашмарин И.П., Васильев Н.Н., Амбросов В.А. (1975) *Быстрые методы статистической обработки и планирование экспериментов.* Изд. Ленинградского университета.
    Ashmarin, I.P., Vasiliev, N.N., Ambrosov, V.A. (1975) *Fast statistical methods and experimental design*. Izd.-vo Leningrad. Un-ta [in Russian].
12. Лякишев Н.П. (1997) *Диаграммы состояния двойных металлических систем.* Справочник в 3 т. Т. 2. Москва, Машиностроение.
    Lyakishev, N.P. (1997) *Constitutional diagrams of binary metal systems.* In: Refer. book, 3 Vol., Vol. 2. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
13. Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R., Kacprzak, L. (1990) Binary alloy phase diagrams. The materials information society. *ASM International*, 1.
14. *Применение процесса плазменной и плазменной+TIG сварки.*https://www.svartools.ru/technology/primenenie-protsessa-plazmennoy-i-plazmennoy-tig-varki
    Application of the process of plasma and plasma+TIG welding. https://www.svartools.ru/technology/primenenie-protsessa-plazmennoy-i-plazmennoy-tig-varki
15. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. (1986) *Справочник по математике*. Москва, Наука.
    Bronshtejn, I.N., Semendyaev, K.A. (1986) *Mathematics handbook*. Moscow, Nauka [in Russian].
16. Иванченко В.Г., Ошкадеров С.П., Северина С.Н. (2012) Определение оптимальных составов литых сложнолегированных с твердорастворным упрочнением сплавов на основе никель–хром для ортопедической стоматологии. *Металлофизика и новейшие технологии,* 34, **8**, 1133–1143.
    Ivanchenko, V.G., Oshkaderov, S.P., Severina, S.N. (2012) Determination of optimum compositions of complex solid solution hardened alloys based on nickel-chrome for orthopedic dentistry. *Metallofizika i Novejshie Tekhnologii*, 34(**8**), 1133–1143 [in Russian].

INFLUENCE OF ALLOYING ELEMENTS ON SOLIDUS AND LIQUIDUS TEMPERATURES OF Cu–Mn–Ni–Si SYSTEM ALLOYS

S.V. Maksymova, I.V. Zvolinskyy, E.V. Ivanchenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150 Kyiv, Ukraine.
E-mail: office@paton.kiev.ua

Plasma brazing of steels is performed using brazing filler metals having liquidus temperature above 1000 °C. This work shows the possibility of lowering the brazing temperature by applying brazing filler metals having a lower melting temperature. The method of high-temperature differential thermal analysis was used to establish the influence of manganese, nickel and silicon on solidus and liquidus temperatures of experimental alloys of Cu–Mn–Ni–Si system. Empirical data and mathematical processing methods were applied to determine the influence of chemical elements on calculated coefficients of the impact of alloying elements on solidus and liquidus temperatures of alloys of Cu–Mn–Ni–Si system that promotes lowering of melting temperature. The influence of nickel and silicon content at fixed quantity of manganese of 10 and 16 wt.% on the area of spreading over 08kp (rimmed) steel and melting temperature range was studied. Sound formation of brazed joints from 08kp alloy produced by plasma brazing with application of the studied alloys was proved experimentally. Ref. 16, Tabl. 2, Fig. 5

Keywords: plasma brazing, spreading area, solidus and liquidus temperature, high-temperature differential thermal analysis, melting temperature range

Надійшла до редакції 28.04.2021

НОВІ КНИГИ

Недосека А.Я., Недосека С.А. Основы расчета и диагностики сварных конструкций. – К.: Издательство «ИНДПРОМ», 2020. – 886 с, 406 рис., 35 табл. – Библиогр.: 18 назв.

Изложены основные проблемы, связанные с обеспечением безопасности эксплуатации конструкций и сооружений, возникающие при расчете их прочности, при испытаниях и в процессе эксплуатации. Большое внимание уделено теории, методам и средствам диагностики и оценки состояния материала конструкций, его остаточному ресурсу. Изложены основные вопросы теории прогнозирования и принятия решений при оценке состояния конструкций. Освещены современные методы расчета и измерения температурных полей, напряжений и деформаций, показаны способы борьбы с вредными последствиями сварочных напряжений и деформаций, рассмотрены основы классической и квантовой механики разрушения.

Предназначена для студентов, аспирантов и преподавателей машиностроительных специальностей вузов, для специалистов, проходящих переподготовку на курсах повышения квалификации по направлению «Техническая диагностика», а также для инженеров предприятий и организаций, занимающихся контролем и диагностикой конструкций.

Глава 1. Температурное поле при сварке
Глава 2. Сварочные напряжения и деформации
Глава 3. Несущая способность сварных конструкций
Глава 4. Диагностика и прогнозирование остаточного ресурса сварных конструкций
Глава 5. Акустическая эмиссия
Глава 6. Дополнительные разделы
Приложения

Электронно-лучевая сварка. Технологии. Оборудование. Материалы: Сб. статей под ред. чл.-кор. НАН Украины В.М. Нестеренкова. — Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, 2021. — 390 с.

Замовлення на книги прохання надсидати до редакції журналу.
Тел.: (044) 200-82-77, E-mail: journal@paton.kiev.ua