

## АНОТАЦІЯ

*Ковальчук П. В.* Технологія паяння Ковару в однорідному та різнорідному сполученні. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» (13 – Механічна інженерія). - Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці технологічного процесу нанесення бар'єрного покриття на титановий сплав, високотемпературного припою та технологічного процесу паяння Ковару в різнорідному та однорідному сполученні.

Конструкції з прецизійних матеріалів, що характеризуються заданими фізичними характеристиками, знаходять широке застосування в різних галузях промисловості: приладобудуванні, авіакосмічній промисловості та інш. В літературі існують відомості з паяння прецизійних сплавів між собою, зокрема, для електронної промисловості, проте майже повністю відсутні відомості з паяння даних сплавів з іншими матеріалами, зокрема з хімічно-активними та тугоплавкими металами (титаном, молібденом). Сучасні розробки в галузі приладобудування потребують виконання саме таких з'єднань при виготовленні широкого спектру окремих вузлів (фотоприймачів, високочутливих оптичних елементів, тощо).

Основні проблеми, з якими стикаються при з'єднанні Ковару в різнорідному сполученні, викликані відмінностями фізико-механічних властивостей, зокрема температурних коефіцієнтів лінійного розширення, хімічним складом матеріалів, що поєднуються. Такі відмінності призводять до появи інтерметалідних фаз на міжфазних ділянках та суттєвих внутрішніх напружень, які погіршують механічні властивості, та, з рештою, можуть викликати руйнування виробу. З метою підвищення якості та надійності різнорідних з'єднань Ковар – титан, молібден необхідно розробити і застосувати прийоми, спрямовані на вдосконалення паяльних матеріалів, технологічних

підходів і оптимізації температурно-часових параметрів, що обумовлюють утворення герметичних з'єднань.

**Метою** даної роботи є розробка технологічного процесу вакуумного високотемпературного паяння Ковару в однорідному і різнорідному сполученні з титаном, молібденом і корозійностійкою сталлю, що забезпечує необхідну герметичність та роботоздатність паяним з'єднанням.

**Наукова новизна** полягає в тому, що:

1. **Встановлено** особливості процесу змочування та досліджено фізико-металургійні процеси, що протікають при взаємодії припою з основним металом (Коваром, титаном, молібденом, корозійностійкою сталлю) під час розтікання. Доведено, що при розтіканні припоїв системи Cu-Mn-Co збільшення площі по: Ковару в 2,8 рази; по корозійностійкій сталі – в 1,7 рази; по молібдену - в 1,8 рази досягається завдяки підвищенню температури нагріву, що обумовлено збільшенням температури ліквідусу зі зростанням концентрації кобальту з 0,5 до 4,5 %. **Визначено**, що при розтіканні величина контактних кутів, які утворюються між припоєм ПСр72 і основним металом характеризується малою величиною і становить:  $11^\circ$  - на підкладці з Ковару;  $1^\circ 50'$  - на підкладці з титану. Контактні кути, що утворюються при застосуванні припоїв системи Cu-Mn-Co знаходяться в межах  $5-27^\circ$ .

2. **Визначено**, що збільшення концентрації Co з 0,5 до 4,5% в припої системи Cu-Mn призводить до підвищення міцності на зріз з 374 МПа до 434 МПа паяних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь (при постійній витримці 3 хв).

Збільшення часу витримки з 3 до 30 хв при високотемпературному паянні різнорідних з'єднань Ковар – корозійностійка сталь сприяє зменшенню міцності з 434 до 248 МПа.

3. **Доведено**, що зменшення величини зазору з 100 до 20 мкм при високотемпературному вакуумному паянні з'єднань Ковар – Ковар обумовлює

підвищення міцності з  $297 \pm 10$  до  $408 \pm 6$  МПа та змінює морфологію металу паяного шва шляхом збільшення об'ємної частки фази  $(\text{FeMnCo})_x(\text{NiCu})_y$ .

4. **Встановлено**, що при високотемпературному вакуумному паянні різнорідних з'єднань Ковар-молібден з застосуванням припою системи Cu-Mn-4,5Co збільшення часу паяння з 1 до 15 хвилин сприяє збільшенню ширини (з 1 мкм до 3 мкм) реакційного шару Mo-Fe, який формується на міжфазній границі молібден-припій.

#### **Практичне значення роботи містить:**

Створено припій для високотемпературного вакуумного паяння різнорідних з'єднань Ковар – молібден (корозійностійка сталь). Запропонований і реалізований метод нанесення бар'єрного покриття на титановий сплав, що забезпечує його цілісність при термічному режимі високотемпературного вакуумного паяння різнорідних з'єднань Ковар-титановий сплав та герметичну щільність отриманим паяним з'єднанням. Розроблений технологічний процес паяння реалізовано на підприємстві КП СПБ «Арсенал», що підтверджується відповідним актом впровадження.

**У першому розділі** представлено результати аналітичного огляду літературних джерел з питань дисертаційної роботи. Аналіз літературних даних по з'єднанню Ковару в однорідному та різнорідному сполученні (молібден, титан, корозійностійка сталь) різними способами показав, що при безпосередньому контакті даних матеріалів утворюються інтерметалідні прошарки, які впливають на характеристики різнорідних з'єднань.

Високотемпературне паяння є домінуючим методом отримання нероз'ємних з'єднань завдяки можливості збереження вихідної структури основного металу, що забезпечується вибором або розробкою оптимального складу припою і термічного циклу паяння. Паяння Ковару промисловими припоями вказує на те, що головною проблемою є руйнування паяних з'єднань, пов'язане з проникненням припою по границях зерен. Руйнування починається в точці максимальної концентрації напружень, що розтягують, і є поступовим (прогресуючими).

Показано основні системи припоїв, що використовують для паяння такого типу матеріалів. Але механічні властивості паяних з'єднань висвітленні вкрай слабо, що не дає повної картини про експлуатаційні характеристики з'єднань даних пар матеріалів.

**У другому розділі** розглянуто основні фізико-механічні властивості матеріалів: Ковару, титану, корозійностійкої сталі та молібдену. Представлено обладнання, яке використовували при дослідженні та розробці високотемпературного припою для високотемпературного вакуумного паяння.

Описано методику отримання бар'єрних покриттів на титані.

Дослідження температури плавлення експериментальних припоїв проводили за допомогою установки високотемпературного диференційного термічного аналізу ВДТА-8МЗ.

Нагрівання дослідних зразків виконували з застосуванням радіаційного нагріву в вакуумній установці СВГ-2,5 (вакуум не більше  $7 \times 10^{-3}$  Па), та за допомогою газового пальника.

Структуру припою та паяних з'єднань досліджували за допомогою електронного растрового мікроскопу TescanMira 3 LMU, оснащеного енергодисперсійним спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm<sup>2</sup> під керуванням програмного пакету INCA. Локальність мікрорентгеноспектральних досліджень не перевищувала 1 мкм. Розподіл хімічних елементів і зйомку мікроструктур проводили в зворотню – відображених електронах (BSE), що дозволяє досліджувати зразки без хімічного травлення.

Мікротвердість паяних зразків, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв, визначали на мікротвердомірі ПМТ-3.

Механічні властивості паяних з'єднань досліджували при кімнатній температурі на універсальній випробувальній машині ZDM 10, що призначена для випробування на розтяг, стиск, вигин зразків з чорних і кольорових металів.

**Третій розділ** присвячений дослідженням фізико-металургійних процесів, які мають місце при взаємодії припою з основним металом при розтіканні. Показано вплив легуючих елементів на температуру солідусу і ліквідусу, хімічну неоднорідність і розподіл хімічних елементів в припоях, які знаходяться в литому стані.

Досліджено вплив кобальту на температуру ліквідусу припою системи Cu-Mn. На основі отриманих результатів досліджень обрано композиції припоїв, які прийнятні для високотемпературного вакуумного паяння різнорідних сплавів. Показано вплив температури паяння на закономірності розтікання припою.

**В четвертому розділі** викладені результати з вивчення впливу температурно-часових параметрів, попередньої підготовки основного металу на структуру і механічні властивості паяних з'єднань.

Приведені результати мікрорентгеноспектральних досліджень формування структури паяних з'єднань, що отримані з застосуванням експериментальних припоїв. Показано вплив взаємних дифузійних процесів і нерівноважних умов кристалізації на структуру металу паяного шва. Описано технологічний процес паяння, виготовлення макетних зразків різнорідних і однорідних з'єднань.

Показані результати механічних випробувань паяних з'єднань різнорідних матеріалів, що мають різні фізичні властивості. Встановлено, що використання припою на основі міді забезпечує стабільні показники короткочасної міцності при кімнатній температурі.

**В п'ятому розділі** описано технологічний процес паяння, виготовлення макетних зразків різнорідних і однорідних з'єднань. Досліджено розподіл мікротвердості в паяних з'єднаннях. Проведено дослідження експлуатаційних властивостей макетних зразків різнорідних з'єднань Ковар - титан методами неруйнівними контролю.

**Ключові слова:** вакуумне високотемпературне паяння, припій, Ковар, молибден, титан, корозійностійка сталь, герметичність, мікроструктура, паяний вузол, твердий розчин, реакційний шар, міцність на зріз, покриття, мікротвердість.

## ABSTRACT

*Kovalchuk P.V.* Brazing technology Kovar in a homogeneous and inhomogeneous combination. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 132 “Materials science” (13 - Mechanical engineering). - E.O. Paton Electric Welding Institute, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 2021.

The dissertation is devoted to the development of the technological process of applying a barrier coating on a titanium alloy, high-temperature brazing filler metals and the technological process of brazing Kovar in a heterogeneous and homogeneous combination.

Constructions of precision materials, characterized by given physical characteristics, are widely used in various industries: instrumentation, aerospace industry and others. In the literature there is information on brazing of precision alloys, in particular, for the electronics industry, but there is almost no information on brazing of these alloys with other materials, in particular with chemically active and refractory metals (titanium, molybdenum). Modern developments in the field of instrumentation require the implementation of such connections in the manufacture of a wide range of individual components (photodetectors, high-sensitivity optical elements, etc.).

The main problems encountered when joining Kovar in a heterogeneous combination are caused by differences in physical and mechanical properties, in particular the temperature coefficients of linear expansion, the chemical composition of the materials being combined. Such differences lead to the appearance of intermetallic phases in the interphase sections and significant internal stresses, which degrade the mechanical properties, and, with the rest, can cause the destruction of the

product. In order to improve the quality and reliability of heterogeneous joints Kovar - titanium, molybdenum, it is necessary to develop and apply techniques aimed at improving brazing materials, technological approaches and optimization of temperature and time parameters that cause the formation of tight connections.

**The aim of the work** is to develop a technological process of vacuum high-temperature brazing Kovar in a homogeneous and heterogeneous combination with titanium, molybdenum and stainless steel, which provides the necessary tightness and efficiency of the brazed joint.

**The scientific novelty be that:**

1. The peculiarities of the wetting process are established and the physical and metallurgical processes of the filler metal interaction with the base metal (Kovar, titanium, molybdenum, corrosion-resistant steel) during spreading are studied. It is proved that the use of solders of the Cu-Mn-Co system increases the spreading area by: Kovar 2.8 times; on corrosion-resistant steel - 1.7 times; for molybdenum - 1.8 times. This is achieved by growing the heating temperature due to the increase in liquidus temperature with increasing cobalt concentration from 0.5 to 4.5%. It is determined that the magnitude of the contact angles formed between the PSr72 - filler metal and the base metal is characterized by a small value about  $11^\circ$  - on a substrate of Kovar and  $1^\circ 50'$  - on a titanium substrate. The contact angles formed by the use of solders of the Cu-Mn-Co system are in the range of  $5-27^\circ$ .

2. It was determined that increasing the concentration of Co from 0.5 to 4.5% in the Cu-Mn-based filler metal leads to growing the shear strength from 374 MPa to 434 MPa of brazed joints Kovar with corrosion-resistant steel (at a constant exposure time of 3 minutes).

Increasing the holding time from 3 to 30 minutes at high-temperature brazing of dissimilar joints Kovar with corrosion-resistant steel reduces strength from 434 to 248 MPa.

3. It is proved that the reduction of the gap from 100 to 20  $\mu\text{m}$  during high-temperature vacuum brazing of Kovar joints helps to increase the strength from  $297 \pm$

10 to  $408 \pm 6$  MPa and changes the morphology of the weld metal by growing the volume fraction of phase  $(\text{FeMnCo})_x (\text{NiCu})_y$ .

4. It is established that the rise of the brazing time from 1 to 15 minutes at high-temperature vacuum brazing of heterogeneous joints Kovar with molybdenum using the Cu-Mn-4,5Co filler metal, helps to increase the width (from 1  $\mu\text{m}$  to 3  $\mu\text{m}$ ) of the reaction layer Mo-Fe, which is formed at the interfacial boundary of molybdenum-filler.

**The practical significance of the work includes:**

A brazing filler metal for high-temperature vacuum brazing of dissimilar Kovar-molybdenum (stainless steel) joints has been created. A two-stage method of applying a barrier coating on a titanium alloy is proposed and implemented, which ensures its integrity under the thermal regime of high-temperature vacuum brazing of heterogeneous joints. The developed brazing process was implemented at the enterprise of KP SPB "Arsenal", which is confirmed by the relevant act of implementation.

**The first section** presents the results of an analytical review of literature sources on the dissertation. Analysis of the literature data on the Kovar compound in homogeneous and heterogeneous joints (molybdenum, titanium, stainless steel) in different ways showed that the direct contact of the constituent components of the alloys forms intermetallic layers, which affect the characteristics of heterogeneous joints. Brazing of Kovar by industrial brazing filler metals indicates that the main problem is the destruction of brazed joints associated with the penetration of brazing filler metal along the grain boundaries. Fracture begins at the point of maximum concentration of tensile stresses and is gradual (progressive). High-temperature brazing is the dominant method of obtaining one-piece joints due to the ability to preserve the original structure of the base metal, which is provided by the selection or development of the optimal composition of the brazing filler metal and the thermal cycle of brazing.

The main types of brazing filler metal used for brazing this type of materials are shown. Unfortunately, the mechanical properties of brazed joints are extremely poorly



covered, which does not give a complete picture of the characteristics and performance of these pairs of materials.

**The second section** considers the main physical and mechanical properties of materials: Kovar, titanium, stainless steel and molybdenum. The equipment used in the development and research of high-temperature brazing filler metal for high-temperature vacuum brazing is presented.

The method of obtaining barrier coatings on titanium is described.

The study of the melting temperature of the experimental brazing filler metals was performed using a high-temperature differential thermal analysis of VDTA-8M3.

The experimental samples were heated using radiant heating in a vacuum unit SVG-2.5 (vacuum not more than  $7 \times 10^{-3}$  Pa), and using a kerosene burner.

The structure of the brazing filler metal and brazed joints was examined using a TescanMira 3 LMU scanning electron microscope equipped with an Oxford Instruments X – max 80 mm<sup>2</sup> energy-dispersive spectrometer controlled by the INCA software package. The locality of micro-X-ray spectral studies did not exceed 1  $\mu$ m. The distribution of chemical elements and the survey of microstructures were performed in backscattered electrons (BSE), which allows the study of samples without chemical etching.

The microhardness of brazed samples obtained using experimental brazing alloys was measured on a microhardness tester PMT-3.

The mechanical properties of brazed joints at room temperature were investigated on a universal testing machine ZDM 10 designed for tensile, compression, bending samples of ferrous and nonferrous metals.

**The third section** is devoted to the study of physical and metallurgical processes in the interaction of brazing filler metal with the parent metal during spreading on the parent metal.

The influence of cobalt on the liquidus temperature of the Cu-Mn system brazing filler metal was studied. Based on the obtained research results, brazing filler metal

compositions are selected that are acceptable for high-temperature vacuum brazing of dissimilar alloys. The influence of brazing temperature on the patterns of brazing filler metal spreading is shown.

**The fourth section** examines the effect of temperature and time parameters, pre-treatment of the base metal on the structure and mechanical properties of brazed joints.

The results of micro-X-ray spectral studies of the formation of the structure of brazed joints obtained using experimental brazing fillers metals are presented. The influence of mutual diffusion processes and nonequilibrium crystallization conditions on the metal structure of the brazed weld-seam is shown. The technological process of brazing, production of mock-ups of heterogeneous and homogeneous joints is described.

The results of mechanical tests of brazed joints of dissimilar materials with different physical properties are shown. It is established that the use of copper-based brazing fillers metal provides stable short-term strength at room temperature.

**The fifth section** describes the technological process of brazing, making mock-ups of heterogeneous and homogeneous joints. The distribution of microhardness in brazed joints was studied. A study of the performance properties of mock-ups of heterogeneous joints Kovar - titanium by non-destructive testing methods.

**Keywords:** vacuum high-temperature brazing, brazing filler metal, Kovar, molybdenum, titanium, stainless steel, tightness, microstructure, brazed unit, solid solution, reaction layer, shear strength, coating, microhardness.

#### **Публікації, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації**

1. Патент на винахід №118895. Спосіб нанесення нікелевого покриття на титан і його сплави / Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В., Лозбін Д. В., №а201702533; Заявл. 20.03.2017; Опубл. 25-03-2019, Бюл. №6.

2. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив кобальту на структуру і технологічні властивості сплавів системи Cu–Mn. *Металофізика та новітні технології*. 2019. №10 (т. 41). С. 1365-1375. (Журнал входить до

міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3)

<https://doi.org/10.15407/mfint.41.10.1365>

3. Максимова С. В., Ковальчук П. В., Воронов В. В. Вплив Со на структуру і механічні властивості паяних з'єднань Ковар - нержавіюча сталь. *Металофізика та новітні технології*. 2021 т. 43, №4, С. 553–566. (Журнал входить до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS, Q3)  
<https://doi.org/10.15407/mfint.43.01.0553>.

4. Максимова С.В., Ковальчук П.В., Воронов В.В. Вакуумне паяння різнорідних з'єднань Ковар – молібден. Автоматичне зварювання. 2021. №7. С. 15-20. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК)

<https://doi.org/10.37434/as2021.07.03>

#### **Публікації в яких апробовано матеріали дисертації**

5. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Использование покрытий при пайке разнородных материалов. *Труды Междунар. науч.-техн. конф. «Инженерия поверхности и реновация изделий»*. Свальява. 2018. С.86-88.

6. Максимова С. В., Воронов В. В., Ковальчук П. В. Морфология технологических никелевых покрытий на титановом сплаве. *Сб. трудов Междунар. научн. конф. «Материалы для работы в экстремальных условиях-8»* Київ. КПИ. 2018. С.163-165.

7. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. High Temperature Brazing and Diffusion Bonding. «LÖT 2019,12-th International Conference on Brazing, Poster presentation» Germany, Aachen 2019

8. Maksymova S. V., Kovalchuk P. V., Voronov V. V. The structure of brazed joints of dissimilar materials titanium – Kovar using a barrier coating «IBSC 2021, 8-th International Brazing and Brazing Conference USA: American Welding Society, 2021. Session 10, presentation 3, pages 1-4.