



УДК 621.791.3.04

МИКРОСТРУКТУРА ПАЯНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

С. В. МАКСИМОВА, В. Ф. ХОРУНОВ, В. В. МЯСОЕД, В. В. ВОРОНОВ, П. В. КОВАЛЬЧУК

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Интерметаллидные сплавы на основе фаз Ni_3Al и $NiAl$ принадлежат к новому классу перспективных литейных конструкционных материалов. Применение материалов на основе Ni_3Al позволяет повысить срок службы деталей в 3–4 раза, рабочие температуры газа перед турбиной — на 50...100 °С, снизить массу турбин и, как следствие, увеличить их удельную тягу и экономичность. Широкое применение сплавов на основе Ni_3Al в промышленности требует разработки технологических процессов получения неразъемных соединений, в том числе методом пайки, поскольку сплавы, содержащие большой процент γ' -фазы, относятся к классу трудно свариваемых из-за возможного образования трещин. В настоящее время для пайки жаропрочных высоколегированных никелевых сплавов применяют никелевые припои, содержащие в качестве депрессантов кремний и бор, которые приводят к образованию в соединениях хрупких фаз (силицидов, боридов), отрицательно влияющих на усталостную долговечность. Их устранение связано с длительными режимами термообработки или практически невозможно. В данной работе показана возможность применения эвтектического припоя на никелевой основе, не содержащего бор и кремний. Приведены результаты металлографических исследований и микрорентгеноспектрального анализа паяных соединений интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы (Ni_3Al). Показаны морфологические особенности структурообразования паяных швов, полученных с помощью высокотемпературной вакуумной пайки и припоев на базе системы $Ni-Cr-Zr$ и $Ni-Co-Cr-W-Mo-Al-Nb-B$. Библиогр. 7, табл. 3, рис. 15.

Ключевые слова: интерметаллидные сплавы, алюминиды никеля, вакуумная пайка, припой, паяный шов, исследования на растекание, микроструктура, микрорентгеноспектральный анализ

Интерметаллидные сплавы на основе фаз Ni_3Al и $NiAl$ принадлежат к новому классу перспективных литейных конструкционных материалов, содержащих большое количество γ' -фазы, и являются реальной альтернативой металлическим материалам высокотемпературного назначения. Интерметаллиды Ni_3Al и $NiAl$ характеризуются упорядоченной кристаллической решеткой, что обеспечивает им комплекс высоких физико-механических свойств: повышенную стабильность при температурах до 1200...1300 °С, пониженную плотность (соответственно 7,3 и 5,9 г/см³), высокий модуль упругости и сопротивление окислению. Это открывает широкие перспективы их использования в высокотемпературных условиях, позволяет уменьшить массу создаваемых конструкций и увеличить их коэффициент полезного действия [1–5]. Для расширения применения сплавов на основе Ni_3Al в промышленности необходима разработка технологических процессов получения неразъемных соединений, в том числе пайки, поскольку сплавы с высоким содержанием γ' -фазы (92...95 %) относят к классу трудно свариваемых из-за риска образования трещин.

В настоящее время для пайки жаропрочных высоколегированных никелевых сплавов применяют никелевые припои ($Ni-Cr-Si-B$, $Ni-Cr-Co-B$, $Ni-W-Co-B$, $Ni-Cr-Al-B$, $Ni-Cr-Al-Si-B$,

$Ni-Si-B$), в которых в качестве депрессантов выступают кремний и бор. Они приводят к образованию в соединениях хрупких фаз (силицидов и боридов), устранение которых связано с длительным процессом термообработки или практически невозможно. Присутствие боридов в паяных соединениях нежелательно вследствие их отрицательного воздействия на усталостную долговечность. Примеры использования припоев систем $Ni-Cr-Fe-Si-B$ (MBF20) и $Ni-Co-Ti-Zr$ приведены в работах [6, 7].

В данной работе рассматриваются микроструктурные особенности соединений интерметаллидных сплавов на основе γ' -фазы (Ni_3Al), выполненных высокотемпературной вакуумной пайкой с использованием промышленного припоя ВПр27 ($Ni-Co-Cr-W-Mo-Al-Nb-B$) и опытного припоя системы $Ni-Cr-Zr$.

Для проведения экспериментов были выплавлены интерметаллидные никелевые сплавы двух составов (мас. %): $Ni-14Al$ и $Ni-14Al-5Mo-4Co-2,5W$, а также $Ni-Cr-Zr$ припой. Выплавку осуществляли электродуговым методом с обдувом аргоном на холодной подложке, пятикратным переворачиванием и переплавом. Полученные слитки имели каплевидную форму (рис. 1, а). Применяли также метод индукционного переплава с формированием слитка в секционном охлажда-

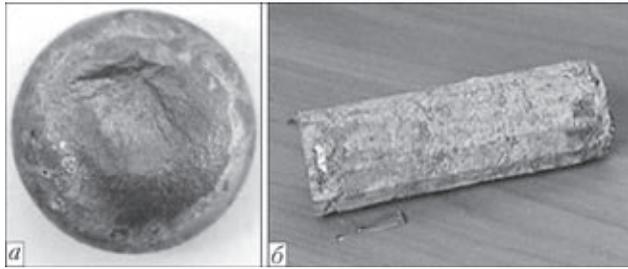


Рис. 1. Внешний вид опытных слитков, выплавленных с использованием дугового (а) и индукционного (б) нагрева

емом кристаллизаторе (рис. 1, б). В некоторых случаях с помощью вакуума расплав металла вытягивали в кварцевую трубку диаметром 4 мм. Полученные стержни длиной 10...15 мм и диаметром 4 мм распускали на шайбы высотой 1,2 мм и зачищали на наждачной бумаге. Такие пластины использовали для экспериментов по растеканию припоев и отработке технологического процесса пайки.

Сборку образцов производили с помощью контактной машины, затем паяли их в вакууме $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па с использованием радиационного нагрева. Температуру нагрева контролировали двумя термодарами: основной, находящейся в печи, и дополнительной, расположенной рядом с образцами (рис. 2).

Для определения контактного угла смачивания проводили эксперименты по растеканию припоев по нестандартной методике: навески припоев в литом виде устанавливали на середину выплавленных интерметаллидных сплавов, фиксировали с помощью контактной сварки и загружали в печь. Для статистики загружали по три образца с каждым припоем за одну садку, устанавливали их в печи на керамическую подставку рядом с термопарой и нагревали. Паяные соединения исследовали с помощью оптической (Neophot-32) и сканирующей электронной (Tescan MIRA 3 LMU) микроскопии, микрорентгеноспектральные исследования проводили на энергодисперсионном спектрометре «Oxford Instruments X-MAX 80» с программным пакетом INCA.

Результаты экспериментов показали, что при $T_{\text{п}} = 1200$ °С, $\tau = 5$ мин Ni–Cr–Zr припой хорошо растекается по Ni–Al подложке, кристаллизация



Рис. 2. Внешний вид образцов, подготовленных для пайки



Рис. 3. Растекание при $T_{\text{п}} = 1200$ °С опытного Ni–Cr–Zr припоя по Ni–Al ($\tau = 5$ мин) (а) и Ni–Al–Mo–Co–W ($\tau = 15$ мин) подложке (б) и промышленного припоя ВПр27 по Ni–Al–Mo–Co–W подложке ($\tau = 15$ мин) (в)

растекшейся капли происходит с образованием чистой поверхности (рис. 3, а). Данный припой относится к эвтектическим сплавам, характеризуется узким интервалом кристаллизации ($T_{\text{с}} = 1175$ °С, $T_{\text{л}} = 1200$ °С), что положительно сказывается на его способности к растеканию. Промышленный припой ВПр27 ($T_{\text{с}} = 1030$ °С, $T_{\text{л}} = 1080$ °С) тоже хорошо смачивал поверхность Ni–Al–Mo–Co–W интерметаллидного сплава (рис. 3, в).

Для определения контактного угла смачивания, который является одним из главных факторов при изучении растекания припоев, образцы после расплавления припоя разрезали перпендикулярно плоскости основного материала (пластине), изготавливали микрошлифы, измеряли контактный угол, образованный поверхностью капли припоя и основным металлом, и затем проводили металлографические исследования и микрорентгеноспектральный анализ. Полученные результаты показали, что при использовании промышленного припоя ВПр27 контактный угол составляет 12° (рис. 4, а), а при применении опытного Ni–Cr–Zr

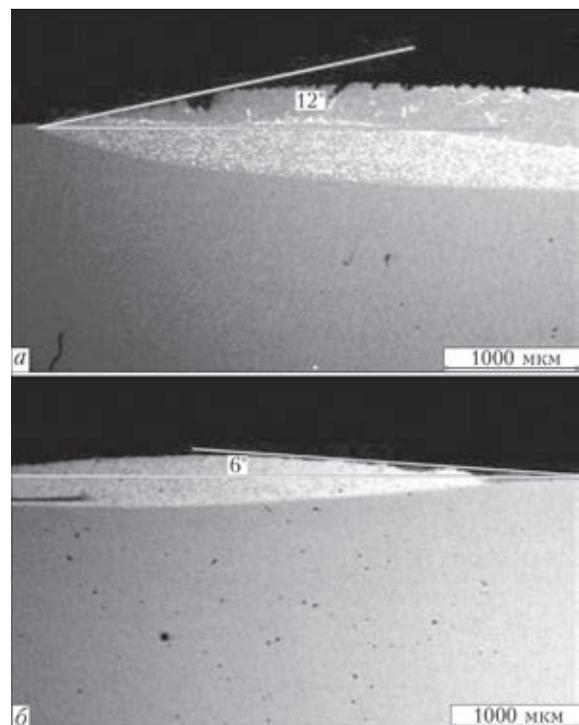


Рис. 4. Микроструктура расплавленного ВПр27 (а) и Ni–Cr–Zr (б) припоя на интерметаллидной подложке

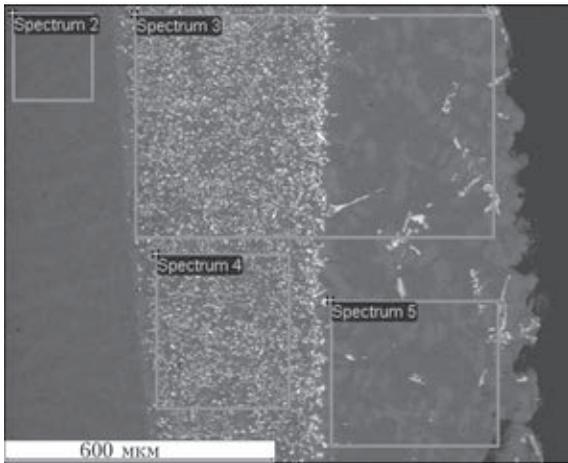


Рис. 5. Микроструктура и зональная ликвация в исследуемых участках при растекании припоя ВПр27 по Ni–Al–Mo–Co–W подложке

припоя он уменьшается до 6° (рис. 4, б), что подтверждает его лучшую способность к растеканию.

Микрорентгеноспектральный анализ выявил на границе раздела между припоем ВПр27 и интерметаллидным сплавом эрозию основного металла и зональную ликвацию с образованием двух зон, отличающихся по химическому составу (рис. 5, табл. 1). Было установлено также обогащение металла припоя, прилегающего к основному металлу, вольфрамом (до 14,19 %) и молибденом (4,59 %). Наблюдалась диффузия алюминия из основного металла в расплавленный припой, в результате чего его концентрация в зоне, прилегающей к основному металлу, составляла 3,97 %, а в верхней (наружной) зоне припоя она увеличивалась до 5,16 %. Концентрация остальных элементов отличалась незначительно (см. табл. 1).

С целью снижения эрозии основного металла пайку алиминидов никеля в состоянии после литья припоем ВПр27 в виде порошка проводили при более низкой температуре (1170 °С) в течение 3 мин. Паяные соединения бинарного Ni–Al сплава формировались с полными галтелями, в которых наблюдались ликвационные процессы (рис. 6). Структура галтельных участков существенно отличалась от структуры паяных швов как морфологическим строением, так и химическим составом. На фоне матрицы твердого раствора на основе никеля выделяются сложные интер-

Таблица 1. Распределение элементов в исследуемых участках при растекании промышленного припоя ВПр27 по Ni–Al–Mo–Co–W сплаву

Номер спектра (см. рис. 5)	Состав, мас. %							
	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	W
2	10,03	-	-	4,85	76,42	-	6,11	2,59
3	4,17	5,24	0,26	8,04	66,99	1,25	3,32	10,73
4	3,97	5,12	0,31	7,52	63,37	0,93	4,59	14,19
5	5,16	5,48	0,18	8,53	74,07	1,03	1,97	3,57

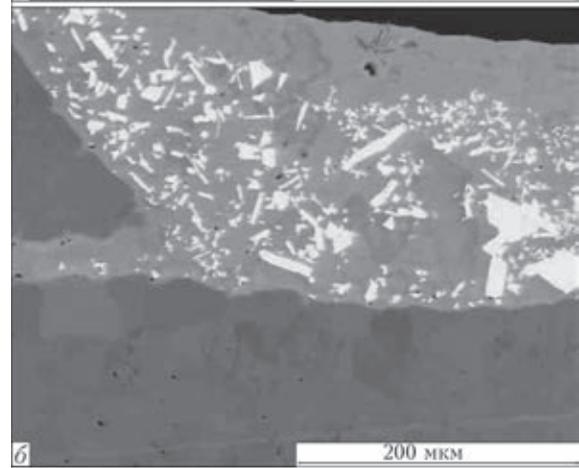
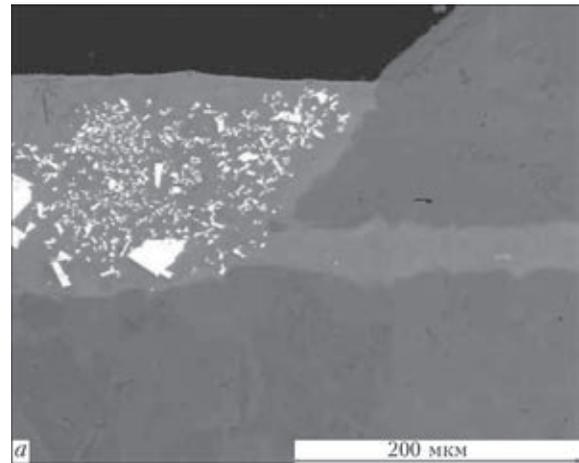


Рис. 6. Соединения Ni–Al сплава, выполненные припоем ВПр27, в состоянии после пайки (а) и термообработки при 1050 °С в течение 30 мин (б)

металлидные фазы, обогащенные вольфрамом (до 56), молибденом (до 9), кобальтом (до 5) и никелем (до 14 мас. %), которые кристаллизуются преимущественно в зоне, прилегающей к основному металлу. Встречаются к тому же единичные включения Cr–30Ni–8W–4Mo–5Co (мас. %).

Паяные швы также характеризуются химической неоднородностью. Наблюдаются участки, в которых по центру шва формируется фаза Cr–14Ni–19W–8Mo–6Co–0,7Nb (мас. %). В некоторых участках она выделяется в виде отдельных светлых зерен. Встречаются также единичные поры (рис. 7). Серая матрица шва, т. е. зона, прилегающая к паяемому материалу, является твердым раствором на основе никеля, содержащим около 7 мас. % Al и другие элементы в незначительном количестве. В околошовной зоне основного металла на основе никеля микрорентгеноспектральный анализ показал кроме 13 мас. % Al присутствие незначительного количества легирующих элементов припоя, мас. %: 0,24 Mo; 0,40 W; 0,24 Nb. Термическая обработка при 1050 °С в течение 30 мин не влияла на структуру паяных соединений, количество составляющих фаз и их размер оставались без изменений (см. рис. 6, б).

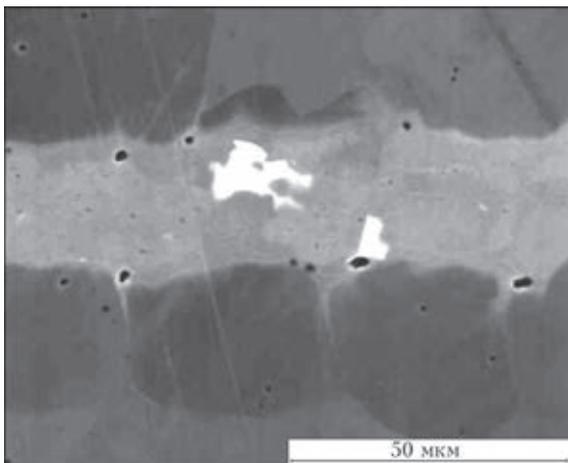


Рис. 7. Микроструктура паяного шва на алюминиде никеля, выполненного припоем ВПр27

Пайка на том же режиме сплава Ni–Al–Mo–Co–W, легированного тугоплавкими элементами, отличалась иным формированием структуры как в галтельных участках, так и в швах (рис. 8). Судя по результатам рентгеноспектрального микроанализа, матрицей шва является твердый раствор на основе Ni, легированный Al (7 %), Cr (5 %), Co (8 %), Mo (1 %), W (2 %). В виде дисперсных иглоподобных частиц выделяется фаза сложного со-

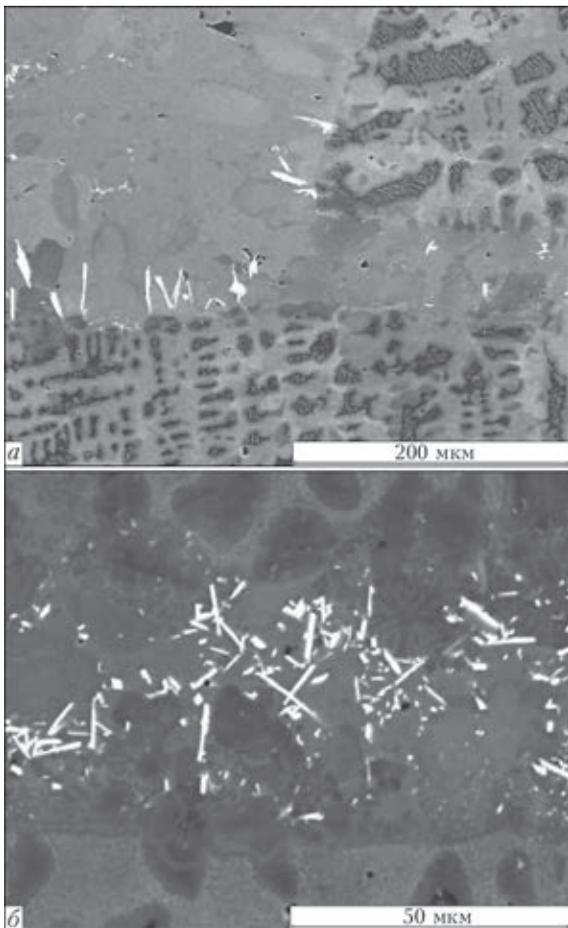


Рис. 8. Структура соединения Ni–Al–Mo–Co–W сплава, выполненного припоем ВПр27 при $T_n = 1170\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{ мин}$: а — галтельный участок; б — паяный шов

Таблица 2. Распределение элементов в исследуемых участках паяного соединения Ni–Al сплава при применении Ni–Cr–Zr припоя

Номер спектра (см. рис. 9)	Состав, мас. %			
	Al	Cr	Ni	Zr
2	11,67	-	88,33	-
3	8,45	0,54	91,01	-
4	0,40	4,97	82,31	12,32
5	0,37	3,23	80,06	16,34
6	0,45	8,49	90,37	0,69
7	0,11	0,85	74,11	24,93
8	-	1,18	19,47	79,34

става на основе W, обогащенная Mo (22 %), Ni (27 %), Cr (6 %). Массовая доля алюминия в этих частях снижается до 0,4 %. По морфологическому строению эту фазу можно отнести к интерметаллидному соединению на основе тугоплавких элементов из-за присущих им характерных правильных геометрических форм (рис. 8). В галтельном участке эта фаза занимает довольно малый процент площади (~1 %) по сравнению со швом. Основной структурной составляющей является твердый раствор на основе Ni (76 %), содержащий такие упрочняющие легирующие элементы, как Cr (6 %), Co (8 %), Al (4 %), и незначительную массовую долю (по ~1,5 %) остальных элементов — Nb, Mo и W.

Проведенные исследования показали, что на морфологическое строение паяных соединений оказывают влияние не только температурно-временные параметры технологического процесса пайки, но и химический состав паяемого материала. Так, при использовании легированного сплава Ni–14Al–5Mo–4Co–2,5W в качестве основного металла наблюдаются выделения фазы, обогащенной вольфрамом, в виде дисперсных игловидных частиц шириной 1,5...2,0 мкм как в галтельном участке, так и в паяном шве (см. рис. 8). При пайке бинарного Ni–14Al сплава фаза, обогащенная

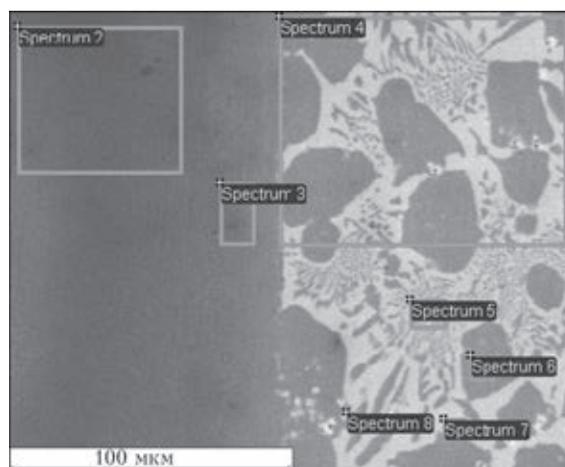


Рис. 9. Микроструктура межфазной границы Ni–Al сплав/ Ni–Cr–Zr припой

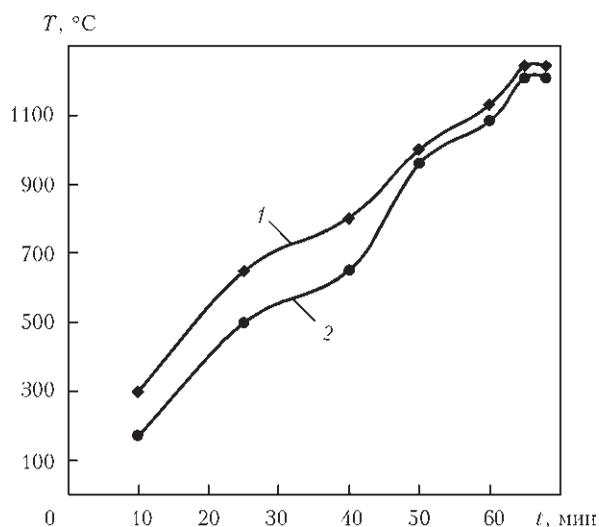


Рис. 10. Термограмма при пайке Ni-Cr-Zr припоем ($T_{п} = 1170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{ мин}$): 1 — термopapa в камерe; 2 — на образце

вольфрамом, выделяется в виде довольно крупных включений. В галтельном участке их размер составляет около 40 мкм, в шве — около 18 мкм.

Кроме того, микроструктура расплавленного припоя на интерметаллидной подложке отличается от микроструктуры паяного шва. Это можно объяснить влиянием на протекание диффузионных процессов при нагреве геометрических параметров (капиллярных зазоров, длины границы раздела основной металл-припой), а также количества припоя. При растекании Ni-Cr-Zr припоя по подложке бинарного Ni-Al сплава зональная кристаллизация отсутствует (см. рис. 4, б; рис. 9). Расплавленный припой кристаллизуется в виде эвтектического сплава, образованного первичными зернами твердого раствора на основе никеля и интерметаллидом, содержащим до 25 % Zr (см. рис. 9; табл. 2). Наблюдается незначительное количество единичных дисперсных выделений фазы на основе циркония (79,34 %). Алюминий в расплавленный припой практически не диффундирует, что подтверждают результаты микрорентгено-спектральных исследований.

Вакуумную пайку стыковых соединений припоем Ni-Cr-Zr проводили при 1210 °C с выдерж-

Таблица 3. Распределение элементов в исследуемых участках паяного соединения Ni-Al сплава, выполненного Ni-Cr-Zr припоем

Номер спектра (см. рис. 13)	Состав, мас. %						
	Al	Cr	Co	Ni	Zr	Mo	W
2	8,57	-	4,76	78,13	-	5,52	3,02
3	4,61	3,05	3,10	83,10	-	3,39	2,75
4	0,47	4,45	0,11	79,72	14,60	-	0,64
5	0,34	2,22	0,16	76,30	20,98	-	-
6	0,42	4,58	0,41	78,50	15,26	-	0,83
7	0,46	4,33	0,19	79,34	14,93	-	0,75

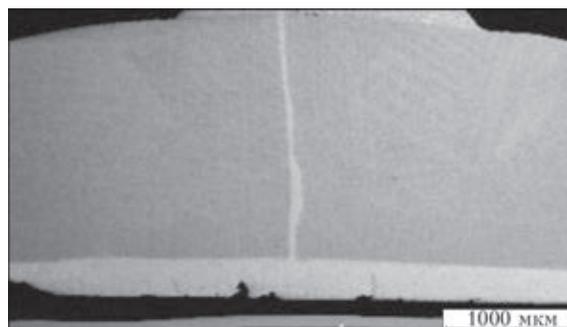


Рис. 11. Макрошлиф стыкового соединения Ni-Al сплава, выполненного Ni-Cr-Zr припоем

кой 3 мин. Температурный режим пайки записывали в виде термограммы (рис. 10). При пайке Ni-Al сплава и легированного Ni-Al-Mo-Co-W сплава припой системы Ni-Cr-Zr расплавляется, смачивает паяемый материал, затекает в капиллярный зазор и на обратную сторону образца с образованием полных плотных галтелей (рис. 11), что является подтверждением хорошей жидкотекучести эвтектического припоя.

После пайки опытные образцы разрезали на пластины для дальнейших исследований. Металлографические исследования паяных соединений интерметаллидного сплава Ni-14Al показали, что Ni-Cr-Zr припой формирует плотные швы переменной ширины от 30 до 50 мкм. В центральной зоне шва в виде нитевидной полосы шириной 5 мкм кристаллизуется эвтектическая фаза на основе никеля, обогащенная цирконием до

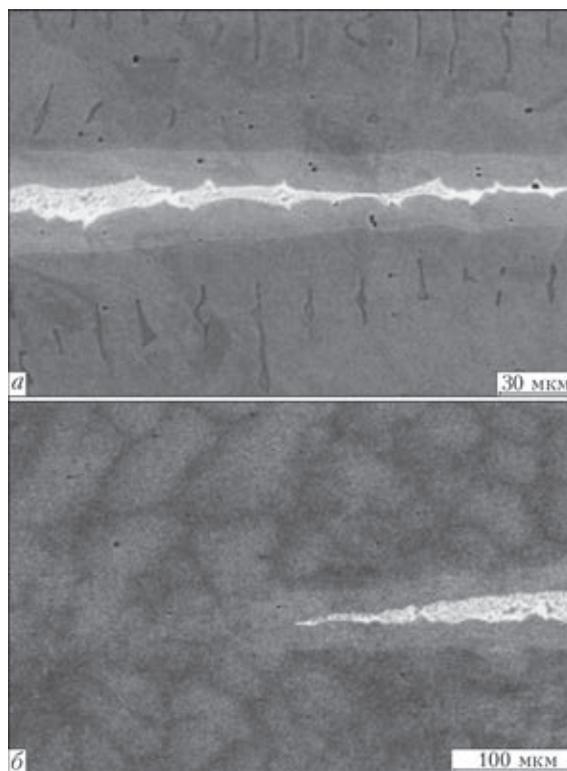


Рис. 12. Микроструктура паяного шва на Ni-Al сплаве, выполненного Ni-Cr-Zr припоем (а), и зона общих зерен основного металла (б)

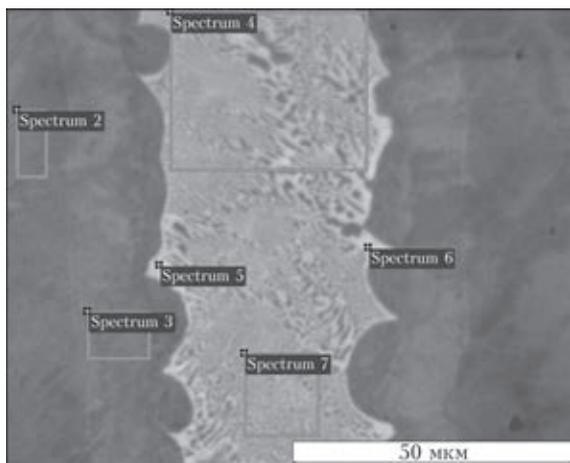


Рис. 13. Участки локального микроанализа после пайки Ni–Al сплава Ni–Cr–Zr припой

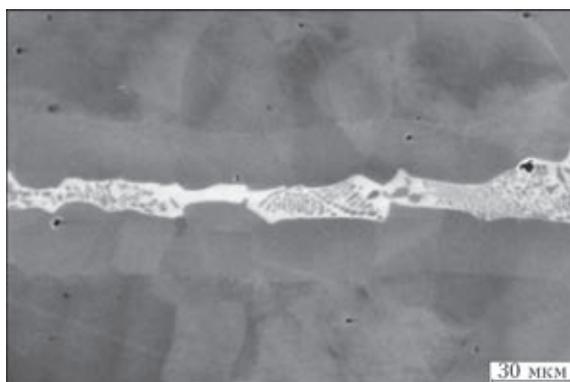


Рис. 14. Эвтектическая структура паяного шва (Ni–Al сплав, Ni–Cr–Zr припой) после термообработки при 1150 °C в течение 30 мин

7 мас. % (рис. 12, а). На границе соединения наблюдается зона общих зерен основного металла, в которой шов в классическом понимании отсутствует (рис. 12, б). Следует отметить, что концентрация циркония в темной части шва не превышает 0,49 мас. %, а концентрация алюминия достигает 7 мас. %, что свидетельствует о протекании диффузионных процессов на межфазной границе. Микрорентгеноспектральным анализом определено, что эвтектика образована твердым раствором на основе никеля и интерметаллидной фазой, обогащенной цирконием до 21 % (табл. 3, рис. 13).

После термической обработки паяных соединений при 1150 °C в течение 30 мин ширина шва составляла 32 мкм. Состав интерметаллидной фазы, которая кристаллизуется по центру шва, несколько изменяется: на фоне светлой фазы интерметаллида циркония, содержащего 20–23 мас. % Zr, формируется вторая фаза в виде глобулей темного цвета размером около 1,5 мкм, которая содержит 13–15 мас. % Zr. Выделения темной фазы (твердого раствора) в некоторых участках шва носят непрерывный характер, их состав соответствует соединению 87,66Ni–6,76Al–4,59Cr–0,99Zr.

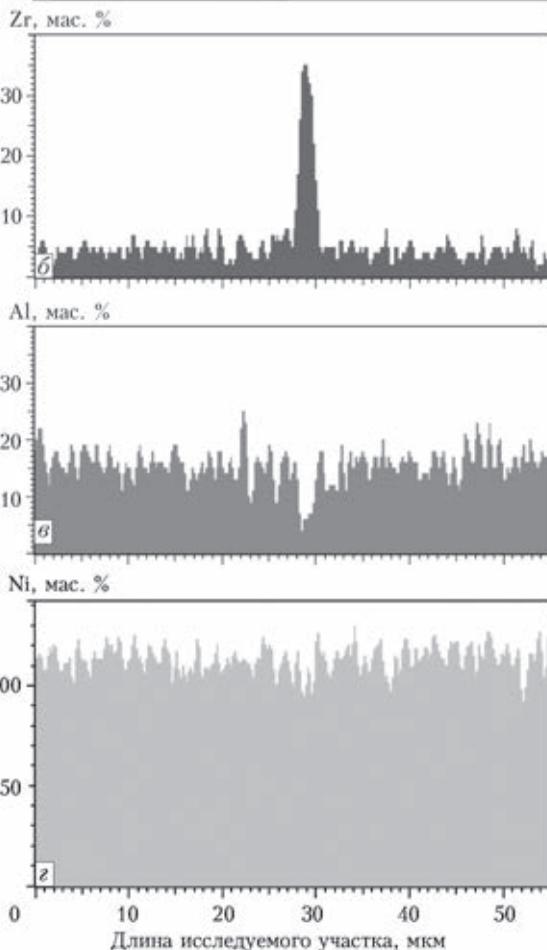
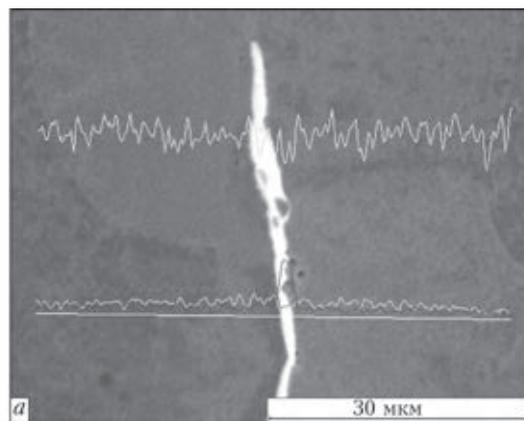


Рис. 15. Микроструктура (а) и распределение циркония (б), алюминия (в), никеля (г) в паяном шве (Ni–Al сплав, Ni–Cr–Zr припой)

Зона шва, прилегающая непосредственно к основному металлу, содержит около (мас. %) 1Zr, 6...7Al, 4Cr. После 30-минутной выдержки при 1150 °C за счет диффузионных процессов между паяемым материалом и металлом шва в последнем увеличивается концентрация хрома и циркония примерно на 1 мас. %. В швах сохраняется эвтектическая структура (рис. 14). Увеличение времени выдержки до 60 мин не оказало влияния на структуру швов: в центральной части кристаллизуется эвтектика, обогащенная цирконием; кон-



центрация алюминия снижается незначительно, никеля — не изменяется (рис. 15).

На основе проведенных исследований был сделан вывод, что эвтектические припои системы Ni–Cr–Zr хорошо растекаются по алюминиду никеля (контактный угол смачивания составляет 6°), затекают в вертикальные капиллярные зазоры и формируют плотные швы с эвтектической структурой. По длине образца встречаются довольно однородные участки шва, в которых наблюдаются сросшиеся зерна основного металла.

Металлографические исследования являются промежуточным этапом при разработке припоев. Работы следующего этапа будут включать определение механических свойств паяных соединений.

1. *Гринберг Б. А., Иванов М. А.* Интерметаллиды Ni₃Al: микроструктура, деформационное поведение. – Екатеринбург, 2002. – 360 с.

2. *Поварова К. Б., Казанская Н. К., Бунтушкин В. П.* и др. Термостабильность структуры сплава на основе Ni₃Al и его применение в рабочих лопатках малоразмерных ГТД // *Металлы*. – 2003. – № 3. – С. 95–100.

3. *Бунтушкин В. П., Каблов Е. Н., Базылева О. А.* и др. Сплавы на основе алюминидов никеля // *МитОМ*. – 1999. – № 1. – С. 32–34.

4. *Бунтушкин В. П., Бронфин М. Б., Базылева О. А.* и др. Влияние легирования и структуры отливок на жаропрочность интерметаллида Ni₃Al при высокой температуре // *Металлы*. – 2004. – № 2. – С. 107–110.

5. *Каблов Е. Н., Бунтушкин В. П., Поварова К. Б.* и др. Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида Ni₃Al // Там же. – 1999. – № 1. – С. 58–65.

6. *Хорунов В. Ф., Перевезенцев Б. Н., Убирайло О. Г.* Изучение структуры и химической неоднородности соединений интерметаллидного сплава Ni₃Al // Сб. докл. междунар. науч.-техн. конф. «Пайка–2013». – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2013. – С. 255–264.

7. *Хорунов В. Ф., Максимова С. В.* Перспективные системы припоев для пайки жаропрочных сплавов на основе никеля и титана. Физико-технические проблемы современного материаловедения. В 2-х т. – Киев: Академперіодика, 2013. – Т. 1. – С. 105–134.

Поступила в редакцию 12.03.2014

Международная конференция «СУДОСТРОЕНИЕ, СУДОРЕМОНТ. ВОПРОСЫ ЭКОНОМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И РАЗВИТИЯ»

в рамках выставки по судоходству, судостроению
и развитию портов «ОДЕССА-2014»

21–23 октября 2014

г. Одесса, Морской вокзал



На конференции будут работать секции по тематике **сварка в судостроении и судоремонте, подводная сварка, технологии и сварочное оборудование для эксплуатации контейнеров и портовых сооружений**.

Основными задачами выставочных мероприятий является стимулирование отечественного судостроения и судоремонта, укрепление инвестиционного климата отрасли, обсуждение путей консолидации государственных, технологических и инвестиционных ресурсов, а также развитие и модернизация портов и гидротехнических сооружений.

Контакты: ЧП «РИА «МедиаКомпас Украина», 65026, Одесса, ул. Жуковского, 15.
Тел./факс: +38(0482) 355-999. E-mail: conference@mediacompass.com.ua