



ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССАНТОВ И ОСНОВНОГО МЕТАЛЛА НА МИКРОСТРУКТУРУ ПАЯНЫХ ШВОВ СОЕДИНЕНИЙ СПЛАВА НА ОСНОВЕ Ni₃Al СО СПЛАВОМ ИНКОНЕЛЬ 718

С.В. МАКСИМОВА, В. Ф. ХОРУНОВ, В.В. МЯСОЕД

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

Свойства паяных соединений обусловлены их микроструктурой. Поэтому металлографические и микрорентгеноспектральные исследования паяных соединений имеют большое значение при выборе химического состава припоя и параметров технологического режима пайки. Актуальность таких исследований возрастает при создании технологических процессов пайки соединений из материалов нового поколения, к которым относятся никелевые сплавы на основе интерметаллида γ -Ni₃Al. В данной работе представлены результаты металлографических и микрорентгеноспектральных исследований паяных соединений жаропрочного никелевого сплава на основе интерметаллида Ni₃Al с деформируемым сплавом марки Инконель 718, полученных с помощью припоев системы Ni–Cr–Fe–B–Si и Ni–Pd–Cr–X(Ge, Co). Показано влияние депрессантов — бора и кремния на формирование структуры в паяных швах. Определено влияние составляющих элементов паяемого материала на химический состав и морфологическое строение паяного шва. Установлено, что при пайке сплава на основе Ni₃Al припоем системы Ni–Pd–Cr–X(Ge, Co) структура паяного шва состоит из твердого раствора на основе никеля и единичных дисперсных фаз, обогащенных алюминием типа (Pd, X)Al, концентрация которого соответствует концентрации алюминия в основном металле. Их образование происходит благодаря диффузионным процессам на межфазной границе. В паяном шве наблюдаются однофазные участки, состоящие из твердого раствора на основе никеля. Библиогр. 12, табл. 6, рис. 7.

Ключевые слова: вакуумная пайка, жаропрочный сплав на основе Ni₃Al, микроструктура, шов, микрорентгено-спектральный анализ, твердый раствор, припой

Пайка находит широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря возможности сохранять структуру основного металла (поскольку расплавляется только припой, который имеет более низкую температуру плавления) и возможности соединять материалы в труднодоступных местах [1–3]. В настоящее время существует большое количество припоев для высокотемпературного применения. Однако каждый паяемый материал требует индивидуального подхода при выборе состава припоя, что обусловлено его структурными особенностями, конкретными условиями эксплуатации и требуемыми механическими свойствами паяных соединений. Свойства паяных соединений определяются микроструктурой паяных швов. Поэтому большое внимание уделяется металлографическим и микрорентгеноспектральным исследованиям паяных соединений, которые обуславливают выбор химического состава припоя и параметры технологического режима пайки [4].

Актуальность таких исследований возрастает при создании технологических процессов получения паяных соединений из материалов нового поколения, к которым относятся никелевые сплавы на основе интерметаллида γ -Ni₃Al. Интерме-

таллическое соединение Ni₃Al обладает высокой температурой плавления (1385 °С), пониженной плотностью (7,5 кг/м³) и термической стабильностью структуры до температуры плавления [5, 6].

В данной работе представлены результаты металлографических и микрорентгеноспектральных исследований по изучению влияния химического состава основного металла (сплава на основе Ni₃Al) и депрессантов (бора) на структуру и морфологическое строение паяных соединений, полученных с использованием припоев систем Ni–Cr–Fe–B–Si и Ni–Pd–Cr–X. Для проведения экспериментов в качестве основного металла использовали никелевые жаропрочные сплавы на основе интерметаллида Ni₃Al в однородном и разнородном сочетании с деформируемым никелевым сплавом Инконель 718 (табл. 1).

Вакуумную пайку нахлесточных соединений образцов проводили в вакуумной печи (1,33×10⁻⁴ Па) с радиационным нагревом. Никелевый сплав

Таблица 1. Химический состав основного металла

Марка сплава	Массовая доля химических элементов, %									
	Ni	Al	Cr	Nb	Mo	Si	Ti	W	Fe	C
Ni ₃ Al (1)	Основа	10	4	-	-	1,5	1	3	-	-
Ni ₃ Al (2)	Основа	9	-	-	18	-	-	-	-	-
Инконель 718		53	0,8	19	5,5	3,3	-	0,95	18	0,08

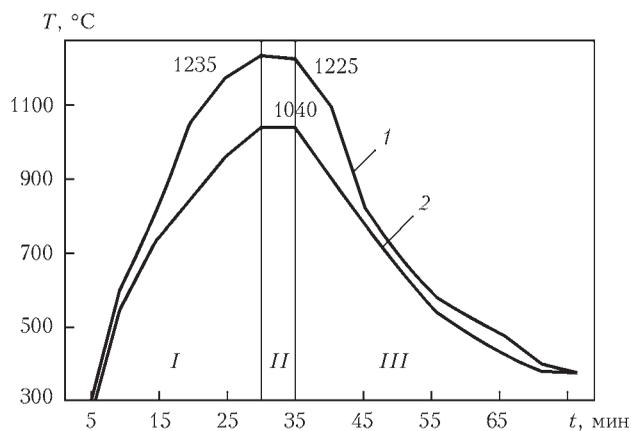


Рис. 1. Кривые термического цикла пайки образцов: 1 — палладиевым припоем; 2 — борсодержащим (I — нагрев; II — выдержка; III — охлаждение)

на основе Ni_3Al паяли с деформируемым сплавом Инконель 718 палладиевым припоем Ni-Pd-Cr-X по режиму 1, борсодержащим припоем BMF-20 (Ni-Cr-Fe-B-Si) по режиму 2 (рис. 1).

По стандартной методике изготавливали микрошлифы паяных соединений для проведения металлографических и микрорентгеноспектральных исследований с привлечением электронного растрового микроскопа TescanMira 3 LMU, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm² (с программным обеспечением INCA). Локальность микрорентгеноспектральных измерений не превышала 1 мкм. Распределение химических элементов и съемку микроструктур проводили в режиме обратно — отраженных электронов (BSI), позволяющих различать структурные составляющие по атомной массе (без химического травления).

При визуальном осмотре полученных образцов в обоих случаях наблюдалось хорошее смачивание припоями паяемых металлов, затекание в капиллярные зазоры, формирование полных галтелей (рис. 2).

Металлографические исследования показали, что при использовании припоя системы Ni-Cr-Fe-B-Si в паяном шве и основном металле Инко-

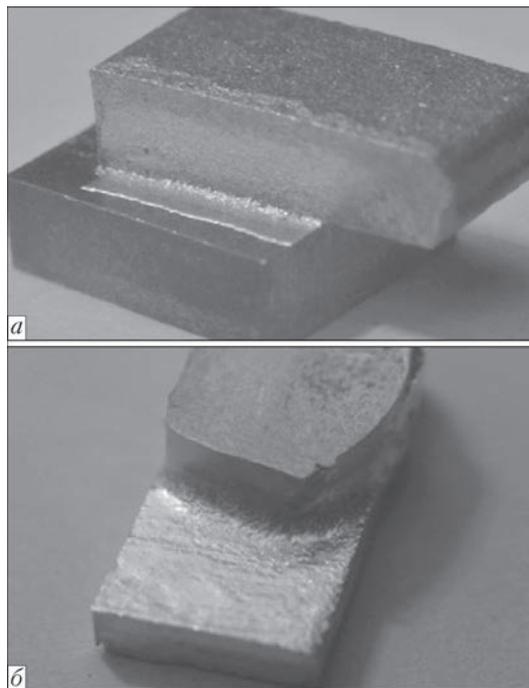


Рис. 2. Внешний вид паяных образцов Ni_3Al + Инконель 718, полученных с применением припоев на основе систем: Ni-Cr-Fe-B-Si (а); Ni-Pd-Cr-X (б)

нель 718 на фоне светлой матрицы наблюдаются иглоподобные частицы темной фазы (рис. 3, а-в). Исследование распределения элементного состава в локальных участках паяного соединения, проведенное с помощью микрорентгеноспектрального анализа, выявило повышенную концентрацию хрома в этих частицах (рис. 3, г; табл. 2, спектр 1, 2). Выделяются они преимущественно в зоне сплава Инконель 718 (нижний образец), прилегающей ко шву, и на межфазной границе в зоне шва.

При исследовании изменения концентрации элементов по линии сканирования, проходящей через эту частицу, наблюдается повышенное содержание бора и одновременное понижение содержания никеля, что свидетельствует об образовании фазы, содержащей бор. Это можно объяснить высоким содержанием хрома (19 %) в паяемом материале Инконель 718 по сравнению со сплавом на основе Ni_3Al (4 %), что создает возможность дополнительного поступления хрома в жидкий припой (во время пайки), и способствует активному образованию и выделению боридов хрома. На границе с никелевым сплавом на основе Ni_3Al (верхний образец) количество таких выделений незначительно (рис. 3, а, б).

Исследование химической неоднородности паяных соединений показало, что повышенная концентрация хрома (24,78...37,93 %) наблюдается в иглоподобных частицах в зоне паяного шва со стороны Инконель 718 и в центральной

Таблица 2. Распределение элементов в паяном шве соединения Ni_3Al + Инконель 718

№ спектра	Химические элементы, мас.%								
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W
1	1,14	2,47	0,32	24,78	6,45	60,30	1,09	3,46	-
2	0,61	1,50	0,25	37,93	5,81	47,45	0,76	4,68	1,01
3	0,91	1,34	0,18	53,37	3,33	38,67	0,50	0,92	0,78
4	16,13	1,71	0,09	4,99	-	76,62	0,00	0,00	0,46
5	2,32	2,30	0,36	7,25	5,07	79,97	1,42	0,57	0,73
6	9,59	0,62	1,12	3,76	-	82,65	-	-	2,27
7	0,51	0,89	0,67	18,77	13,70	57,48	4,69	3,29	-
8	1,93	2,39	0,40	13,16	5,49	74,88	1,00	0,29	0,45
9	10,16	1,02	1,44	4,76	0,17	79,53	-	-	2,92
10	0,45	0,14	0,90	19,69	17,16	51,88	5,91	3,87	-

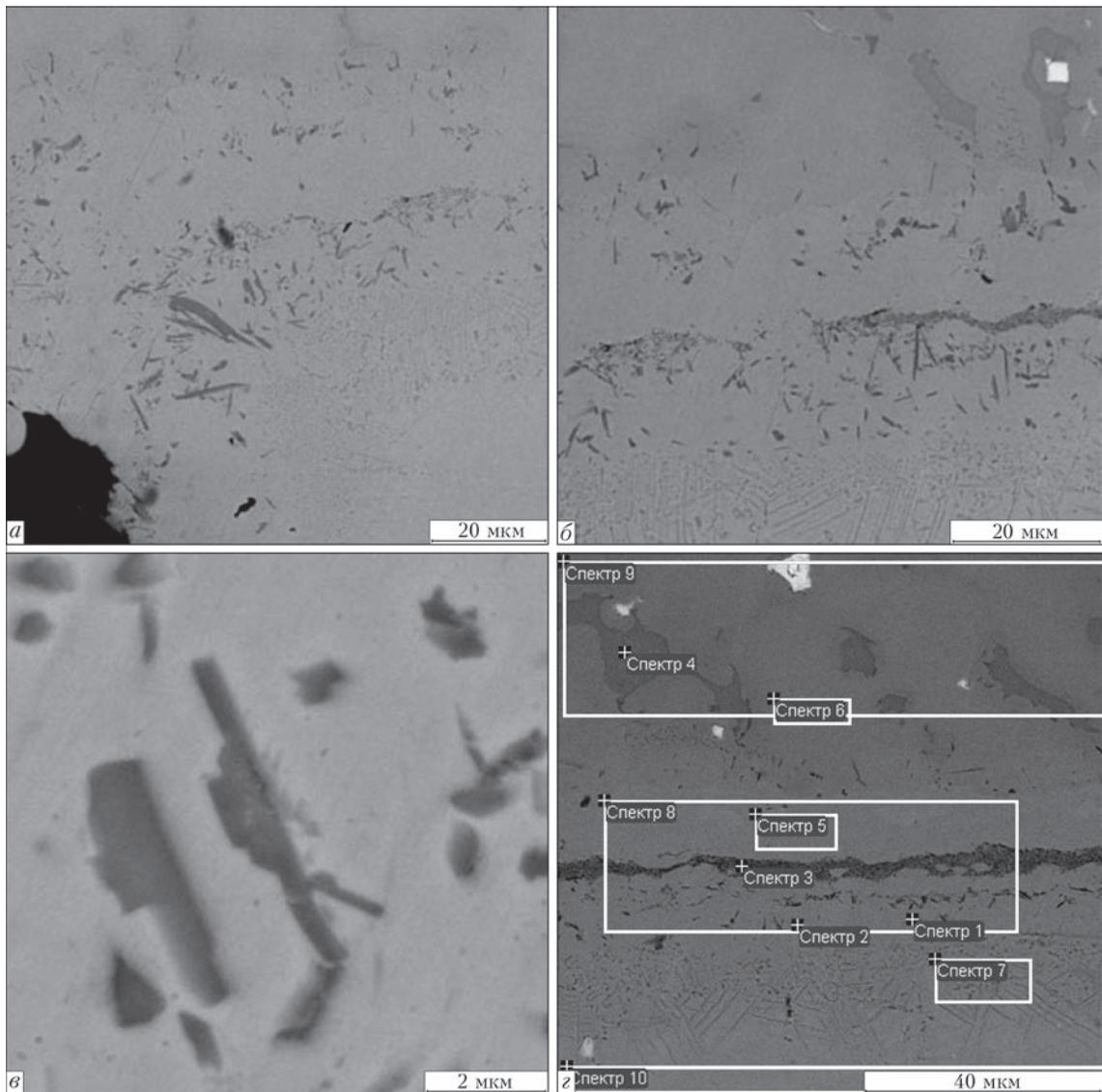


Рис. 3. Микроструктура паяного разнородного соединения Ni_3Al + Инконель 718, полученного с использованием борсодержащего припоя (Ni–Cr–Fe–B–Si): *a* — гальванический участок; *b* — паяный шов; *в* — бориды хрома; *г* — исследуемые участки

зоне шва (рис. 3, *г*; табл. 2). В последнем случае фаза на основе хрома выделяется в виде непрерывной полосы. Такие структурные особенности неблагоприятно влияют на свойства паяных соединений.

При пайке алюминидов никеля в однородном сочетании (по аналогичному режиму) в центральной зоне паяного шва наблюдается выделение крупных темных частиц на основе никеля и хрома, обогащенных бором (рис. 4; табл. 3).

Полученные результаты исследований показывают, что при пайке образуются два типа боридов: на основе никеля и на основе хрома. При сканировании по линии, перпендикулярно паяному шву, наблюдается повышение концентрации бора и хрома в центральной зоне шва (рис. 5) и, соответственно, понижение никеля, что хорошо согласуется с предыдущими результатами и является подтверждением наличия боридных фаз в центре шва.

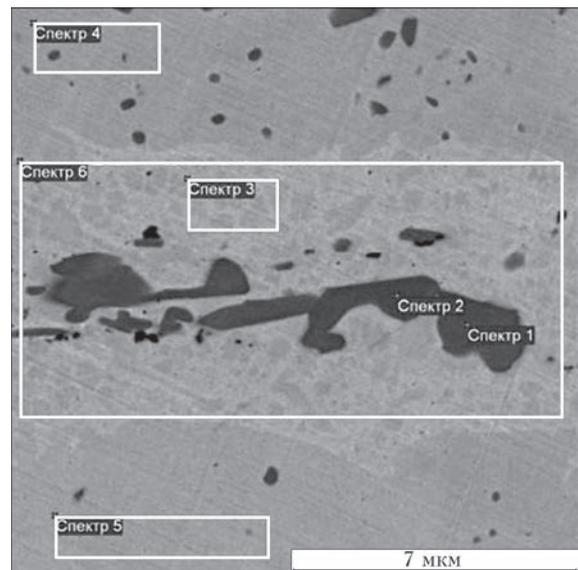


Рис. 4. Микроструктура соединения Ni_3Al в однородном сочетании, полученного с использованием борсодержащего припоя



Таблица 3. Распределение элементов в паяном соединении Ni₃Al + Ni₃Al

№ спектра	Химические элементы, мас. %							
	B*	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	W
1	11,62	-	-	-	81,97	-	3,27	3,14
2	6,58	2,37	1,16	-	37,70	1,66	48,72	1,81
3	-	3,04	1,73	0,42	6,01	2,53	86,27	-
4	-	5,83	1,69	0,31	3,54	1,06	86,95	0,62
5	-	6,41	1,61	0,85	2,72	1,25	85,01	2,15
6	-	2,86	1,55	-	15,91	2,41	76,57	0,70

B* – определен качественно.

Аналогичное формирование паяных швов и распределение элементов наблюдается при пайке борсодержащими припоями нержавеющей стали [7, 8]. Во время пайки бор активно диффундирует из паяного шва в нержавеющую сталь и борсодержащие фазы выделяются по границам зерен основного металла. Наличие такой фазы отрицательно влияет на механические свойства и коррозионную стойкость паяных соединений. Образование легкоплавких боридных эвтектик и силицидов в паяных швах и паяемом материале отрицательно влияет на длительную прочность при повышенной температуре [9].

В связи с этим дальнейшие исследования направлены на то, чтобы исключить образование хрупких фаз в паяном соединении. Для этого использовали опытный палладиевый припой на основе твердого раствора, не содержащий бор и кремний. В качестве депрессанта использовали германий, который имеет большую область растворимости в никеле по сравнению с кремнием [10]. В исходном, литом состоянии микроструктура данного припоя состоит из матрицы – твердого раствора на основе никеля и дисперсных частиц фазы на основе палладия, обогащенной германием.

Микроструктура паяных швов соединений Ni₃Al + Инконель 718, полученных с помощью палладиевого припоя по режиму 1 (рис. 1), состоит из твердого раствора на основе никеля и дисперсной фазы на основе палладия, обогащенной алюминием до 9,71 % (рис. 6, а; табл. 4). Количество данной фазы на фоне паяного шва незначительно, выделяется она в виде единичных дисперсных частиц (островков размером до 20 мкм) в матрице твердого раствора и может выступать как вторичная упрочняющая фаза.

В твердом растворе на основе никеля выявлено в незначительных количествах составляющие элементы паяемых материалов. Так, концентрация железа составляет 6,99 %, алюминия – не превышает 1,78 %, Объясняется это наличием градиента концентраций на межфазной границе, приводящей к насыщению металла шва составляющими элементами основного металла [11, 12]. Надо отметить, что гер-

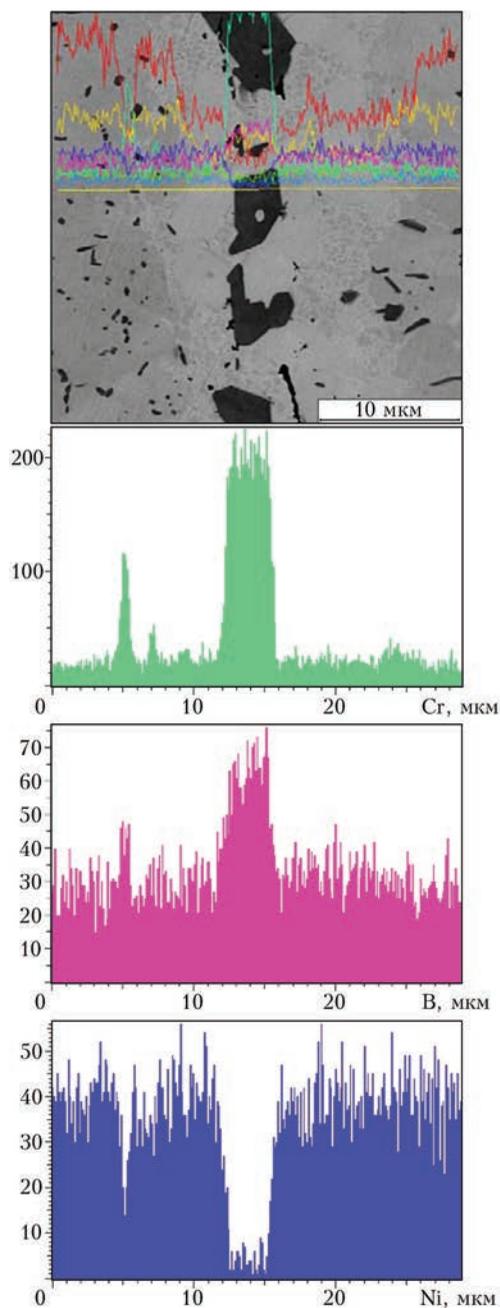


Рис. 5. Распределение составляющих элементов припоя по линии сканирования соединения Ni₃Al + Ni₃Al (припой, содержащий бор)

маний выявлен только в твердом растворе и его концентрация не превышает 0,54 %.

В некоторых участках швов сложно визуализировать, в качестве паяного шва служит осветленная полоса — твердый раствор на основе никеля, содержащий составляющие элементы припоя и паяемого материала. В твердом растворе содержание алюминия повышается от нуля до 3,34 %, в то время как в паяемом материале его количество составляет 7,16 % (рис. 6, б; табл. 5).

В галтельных участках (прямой и обратной) наблюдается аналогичное формирование структуры (как в паяном шве): твердый раствор на основе никеля и дисперсные выделения фазы на ос-

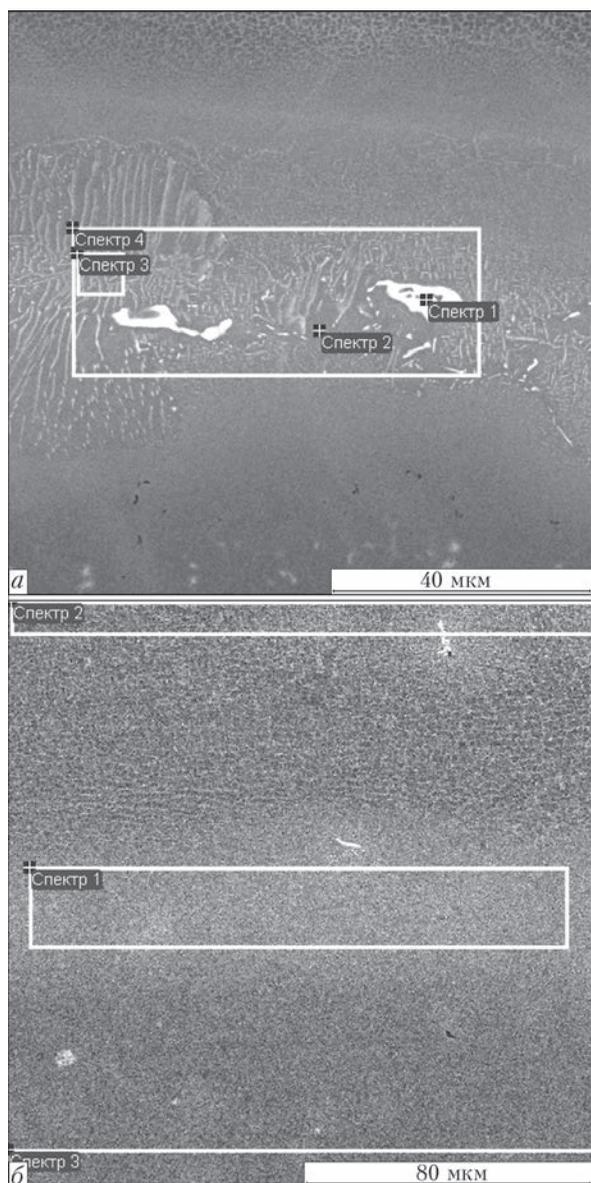


Рис. 6. Исследуемые участки паяного соединения Ni₃Al + Инконель 718, полученного с использованием палладиевого припоя: а — двухфазный паяный шов с фазой на основе палладия; б — однофазный паяный шов со структурой твердого раствора

нове палладия (рис. 6, а, б). Выявлена разница в концентрации алюминия: в палладиевой фазе в паяном шве она большая и составляет 13,10 % по сравнению с концентрацией алюминия в аналогичной фазе в галтельном участке — 9,23 % (рис. 7; табл. 6). Интенсивность и скорость роста данной фазы определяются коэффициентами диффузии для каждого элемента [11. 12]. В паяном шве большая протяженность межфазной границы, узкий зазор между паяемыми металлами создают более благоприятные условия для протекания диффузионных процессов, что способствует активному насыщению металла шва алюминием.

Известно, что прочность паяных соединений и их эксплуатационные характеристики определяются прочностью межфазной связи элементов припоя с элементами основного металла. Другими словами, если образуются прочные соединения в паяном шве, преимущественно твердые растворы, то они обеспечивают большую прочность, чем грубые боридные фазы. Следует подчеркнуть, что диффузионные слои и интерметаллидные фазы в виде сплошных полос вдоль паяного шва, которые могут снижать свойства паяных соединений, не образуются при пайке палладиевым припоем.

Установлено, что при пайке жаропрочного никелевого сплава на основе интерметаллида Ni₃Al между собой и с деформируемым никелевым сплавом марки Инконель 718 борсодержащим припоем в паяном шве и диффузионной зоне основного металла (Инконель 718) образуются бориды хрома.

При использовании припоя на базе системы Ni–Pd–Cr–X (Ge, Co) получены плотные бездефектные паяные швы. При изучении химического состава и морфологии паяных соединений выяснен интересный факт, что микроструктура паяного шва и исходного припоя отличаются не только химическим составом, но и морфологическим строением. Обусловлено это наличием

Таблица 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа металла шва паяного соединения Ni₃Al + Инконель 718 (палладиевый припой)

№ спектра	Химические элементы, мас. %										
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Ge	Nb	Mo	Pd
1	9,71	-	0,29	0,62	0,38	-	6,57	-	-	-	82,43
2	0,99	0,13	0,71	13,64	6,99	1,08	53,53	0,54	4,89	4,79	12,70
3	1,78	0,14	0,60	12,57	6,42	1,11	49,19	0,39	4,63	4,41	18,76
4	2,23	0,12	0,50	12,06	6,08	1,13	48,23	0,26	4,06	4,63	20,69

Таблица 5. Распределение элементов в паяном шве (участок со структурой твердого раствора) соединения Ni₃Al + Инконель 718

№ спектра	Химические элементы, мас. %										
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Mo	Pd	
1	3,34	0,08	0,45	10,24	5,82	0,80	59,24	2,63	9,76	7,64	
2	7,16	-	-	-	-	-	75,65	-	17,01	0,18	
3	0,59	0,12	0,92	19,16	16,53	-	52,15	6,43	3,76	0,34	



Таблица 6. Результаты микрорентгеноспектрального анализа металла шва паяного соединения Ni₃Al + Инконель 718 (галтельный участок)

№ спектра	Химические элементы, мас. %										
	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Ge	Nb	Mo	Pd
1	9,23	0,14	0,37	0,54	0,38	-	4,27	-	-	-	85,06
2	13,10	0,08	0,26	1,97	1,57	0,15	14,44	-	-	-	68,44
3	3,46	0,10	0,50	10,51	6,36	0,64	54,37	0,21	3,22	7,42	13,20
4	0,65	-	0,25	16,45	7,60	1,66	52,18	-	2,10	3,78	15,32
5	1,31	0,20	0,94	12,39	6,18	0,91	41,78	0,67	6,47	2,18	26,97

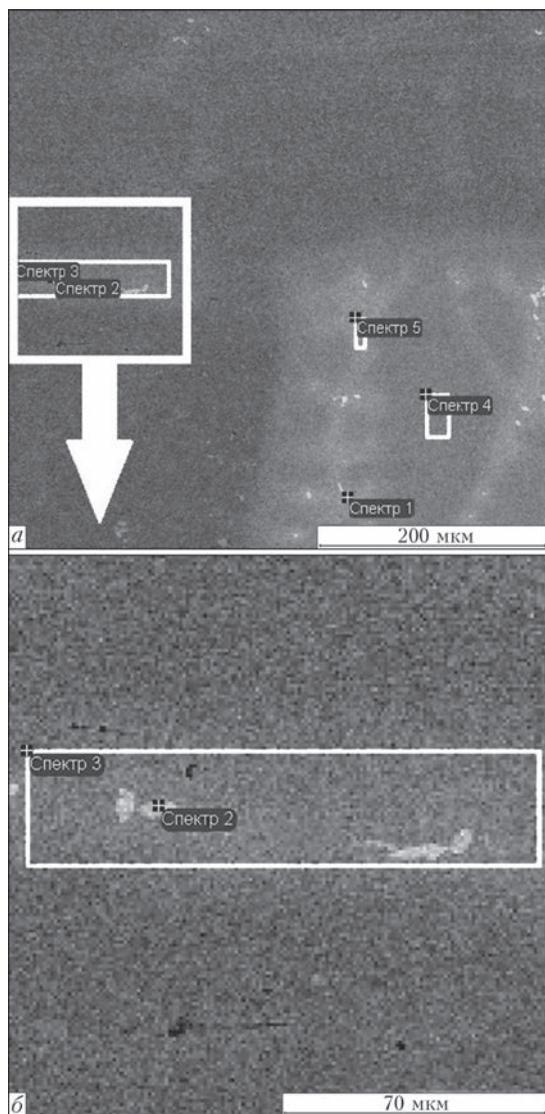


Рис. 7. Микроструктура галтельного участка паяного соединения Ni₃Al + инконель 718, полученного с использованием палладиевого припоя (а); участок шва при большем увеличении (б)

градиента концентраций на межфазной границе паяемый материал — жидкий припой, разной величиной коэффициентов диффузии отдельных элементов, неравновесными условиями кристаллизации металла паяного, приводящими к активным диффузионным процессам во время пайки. При использовании для пайки алюминид никеля палладиевого припоя, не содержащего алюми-

ний, паяный шов состоит из твердого раствора на основе никеля и единичных выделений дисперсной фазы Pd (X) Al, обогащенной алюминием (9,71...13,10 %). Морфологические особенности этой фазы могут оказывать положительное влияние на механические характеристики паяных соединений. Для изучения механизма данного процесса необходимо проведение дополнительных детальных исследований.

1. Хорунов В.Ф. Основы пайки тонкостенных конструкций из высоколегированных сталей. — Киев: Наук. думка, 2008. — 240 с.
2. Радзиевский В.Н., Ткаченко Г.Г. Высокотемпературная вакуумная пайка в компрессоростроении. — Киев: Эко-технология, 2009. — 400 с.
3. Khorunov V.F., Maksymova S.V. Brazing of superalloys and the intermetallic alloy (γ-TiAl). Advanced in brazing. Science, technology and applications / Ed. by P. Dusan Seculic, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013. — P. 85–120.
4. Microstructural characterization of single crystal superalloy CMSX-4 brazed joints with BNi-2 and BNi-9 Filler Metals/ B. Riggs, B. Alexandrov, A. Benatar, R. Xu. — IBSC-2015, CD.
5. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni₃Al: микроструктура, деформационное поведение. — Екатеринбург: УрО РАН, 2002. — 360 с.
6. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанофазным упрочнением / Ю.Р. Колобов, Е.Н. Каблов, Э.В. Козлов и др. // Под науч. ред. Е.Н. Каблова и Ю.Р. Колобова. — М: МИСиС издательский дом, 2008. — 328 с.
7. Rabinkin A. Brazing of superalloys and the intermetallic alloy (γ-TiAl). Advanced in brazing. Science, technology and applications / Ed. by Dusan P. Seculic, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013. — P. 121.
8. Максимова С.В. Аморфные припои для пайки нержавеющей стали и титана и структура паяных соединений // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2007. — № 40. — С. 70–81.
9. Кратковременная прочность и микроструктура паяных соединений сплава ВЖЛ12У, полученных с использованием борсодержащего припоя с присадкой кремния / И.С. Малашенко, В.В. Куренкова, А.Ф. Белявин, В.В. Трохимченко// Современ. электрометаллургия. — 2006. — № 4. — С. 26–42.
10. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams, American Society for metals. (Ohio: Metals Park: ASM International: 1990, CD).
11. Maksymova S.V., Khorunov V.F. Diffusion processes and formation of structure of brazed joints on titanium aluminides / J. of Applied Physical Science International. — 2015. — 2, № 1. — P. 24–29.
12. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Диффузия в металлах и сплавах / Под ред. А.И. Райченко. — Киев: Наук. думка, 1987. — 506 с.

Поступила в редакцию 13.10.2015