

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 61.72.S-, 62.20.Qp, 81.05.Bx, 81.30.Fb

Исследование влияния легирования элементами IV–V групп периодической системы на температурные интервалы плавления никелевых припоев

С. В. Максимова, В. В. Воронов, П. В. Ковальчук

*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Казимира Малевича, 11,
03150 Киев, Украина*

При помощи дифференциального термического анализа определены интервалы плавления экспериментальных никелевых припоев для пайки жаропрочных никелевых сплавов. На базе экспериментальных данных и с помощью методов статистического анализа построены поверхности ликвидуса данных припойных сплавов в зависимости от содержания в их составе элементов IV–V групп периодической системы. Показано, что влияние циркония на температуру ликвидуса экспериментальных сплавов носит нелинейный характер и зависит от содержания в них других адгезионно-активных элементов (Ti, Nb). Наиболее активное снижение температуры ликвидуса в сплавах системы Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) происходит при соотношении элементов Ti:Nb = 1:1 и Ti:Nb = 1:2. Результатами локального микрорентгеноспектрального анализа установлено, что при пайке соединений из жаропрочного никелевого сплава ЖС6У многокомпонентным припоем, содержащим до 13% масс. циркония, в паяном шве формируется структура, состоящая из зёрен твёрдого раствора, фазы Ni_5Zr , незначительного количества эвтектической составляющей и фазы, обогащённой углеродом и вольфрамом.

Ключевые слова: высокотемпературный дифференциальный термический анализ, температуры солидуса и ликвидуса, припой, литейный жакет

Corresponding author: Svitlana Vasylivna Maksymova
E-mail: maksymova@kiev.paton.ua

*E. O. Paton Electric Welding Institute, N.A.S. of Ukraine,
11 Kazymyr Malevych Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine*

Citation: S. Maksymova, P. Kovalchuk, and V. Voronov, Investigation of the Effect of Alloying by the Elements of IV–V Groups of the Periodic System on the Temperature Intervals of the Melting of Nickel Brazing Filler Metals, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41, No. 11: 1539–1547 (2019) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.41.11.1539](https://doi.org/10.15407/mfint.41.11.1539).

ропрочный сплав ЖС6У, пайка.

За допомогою диференційного термічного аналізу визначено інтервали плавлення експериментальних нікелевих припоїв для паяння жароміцних нікелевих сплавів. На базі експериментальних даних і за допомогою методів статистичного аналізу побудовані поверхні ліквідусу даних припойних сплавів в залежності від вмісту в їх складі елементів IV–V груп періодичної системи. Показано, що вплив цирконію на температуру ліквідусу експериментальних сплавів носить нелінійний характер і залежить від вмісту в них інших адгезійно-активних елементів (Ti, Nb). Найбільш активне зниження температури ліквідусу в сплавах системи Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) відбувається при співвідношенні елементів Ti:Nb = 1:1 і Ti:Nb = 1:2. Результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що при паянні з'єднань з жароміцного нікелевого сплаву ЖС6У багатокомпонентним припоєм, що містить до 13% мас. цирконію, в паяних швах формується структура, що складається з зерен твердого розчину, фази Ni_5Zr , незначної кількості евтектичної складової і фази, збагаченої вуглецем і вольфрамом.

Ключові слова: високотемпературний диференційний термічний аналіз, температури солідусу і ліквідусу, припій, ливарний жароміцний сплав ЖС6У, паяння.

Using differential thermal analysis, the melting intervals of experimental nickel brazing filler metal for brazing heat-resistant nickel alloys are determined. Based on experimental data and using statistical analysis methods, liquidus surfaces of brazing filler metal data are constructed depending on the content of elements of the IV–V groups of the periodic system in their composition. As shown, the effect of zirconium on the liquidus temperature of experimental alloys is non-linear and depends on the content of other adhesive-active elements (Ti, Nb) in them. The most active lowering of the liquidus temperature in the Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) alloys occurs when the ratio of the elements are Ti:Nb = 1:1 and Ti:Nb = 1:2. The results of local micro X-ray analysis demonstrate that, when brazing joining from the heat-resistant nickel alloy ZhS6U multicomponent brazing filler metal containing up to 13% wt. zirconium in a brazed seam, the structure consisting of grains of a solid solution, the Ni_5Zr phase, a small amount of the eutectic component, and the phase enriched in carbon and tungsten is formed.

Key words: high-temperature differential thermal analysis, solidus and liquidus temperatures, brazing filler metal, foundry superalloy ZhS6U, brazing.

(Получено 10 июня 2019 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) на основе Ni и Co являются основными высокотемпературными, высокопрочными материала-

ТАБЛИЦА 1. Химический состав жаропрочного никелевого сплава ЖС6У [3].**TABLE 1.** The chemical composition of the heat-resistant nickel alloy ZhS6U [3].

Ni	Co	W	Al	C	Cr	Ce	Mo	Nb	Ti	Zr	B	Pb	Y
54,3– 62,7	9– 10,5	9,5– 11	5,1– 6	0,13 –0,2	8– 9,5	до 0,02	1,2– 2,4	0,8– 1,2	2– 2,9	до 0,04	до 0,035	до 0,001	до 0,01

ми, применяемыми в энергетической промышленности при изготовлении авиационных, морских и наземных газотурбинных двигателей. Сплав ЖС6У является одним из наиболее широко используемых в промышленности жаропрочных литейных никелевых сплавов. Его область применения — рабочие и направляющие лопатки, а также секционные лопатки соплового аппарата авиационных турбин и энергосиловых установок различного назначения [1, 2].

Сплав ЖС6У относится к многокомпонентным высокожаропрочным литейным никелевым сплавам, содержащим 9,5–11,0% масс. вольфрама (табл. 1). Суммарное количество Al + Ti, определяющее высокую жаропрочность сплава, составляет 7,1–8,9% масс. [2].

Основное упрочнение сплава ЖС6У достигается за счет образования дисперсных (~0,5 мкм) частиц γ' -фазы кубовидной формы, образующихся в перенасыщенном матричном γ -твердом растворе в процессе охлаждения при температуре, которая ниже температуры полного растворения γ' -фазы [1, 2, 4]. Наряду с упрочнением γ' -фазой $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ реализуется дисперсионное упрочнение частицами карбидов MeXCU ($\text{Me} = (\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})$) и боридов различного типа (табл. 2). Объемная доля частиц γ' -фазы в структуре достигает 60–70%.

Верхний предел рабочих температур данного сплава составляет 1050–1100°C. Разупрочнение ЖНС обусловливается прежде всего уменьшением объемной доли вторичных выделений γ' -фазы вследствие повышения их растворимости в γ -никелевой матрице, а также огрублением частиц γ' -фазы.

ТАБЛИЦА 2. Химический состав фаз сплава ЖС6У [4].**TABLE 2.** The chemical composition of the phases for the alloy ZhS6U [4].

Сплав	Фазы	Содержание, % масс. в γ' - и γ -фазах									Количество, %	
		Ni	Co	Cr	Al	Ti	Nb	Mo	W	V	γ'	Карбидов и боридов
ЖС6У	γ'	71,0	5,9	2,4	7,2	1,9	0,6	0,8	10,2	–	56,5	1,7
	γ	50,0	16,2	17,4	2,2	0,7	0,8	2,4	10,3	–	–	

Указанный сплав наряду с другими литейными, легированными хромом, молибденом, танталом, вольфрамом, рением практически не поддается аргонодуговой сварке в связи с возникновением горячих трещин в зоне термического влияния и в сварном шве при охлаждении из-за выделения большого количества упрочняющей γ' -фазы [2, 3]. Таким образом, пайка является практически единственным возможным способом соединения дисперсионно-твердеющих литейных жаропрочных никелевых сплавов и дисперсионно-упрочненных композиционных материалов на никелевой основе [2, 5, 6].

Анализ наиболее распространенных жаропрочных никелевых припоев показывает, что в качестве депрессантов используют бор, кремний, марганец, палладий, а также цирконий и гафний [5–13].

Паяные швы, полученные с использованием такого типа припоев, состоят из трех фаз: твердого раствора на основе никеля (γ -фазы), выделяющегося на границе «паяный шов–основной металл»; боридов никеля и эвтектики, состоящей из силицидов и боридов никеля и выделяющихся по оси шва. Именно наличие хрупких боридов и силицидов по оси шва и определяет хрупкость соединения в целом [5, 11, 12].

Целью данной работы является исследование влияния легирования никелевых припоев алюминием, титаном, цирконием и ниобием на их температурные интервалы плавления и на формирование микроструктуры паяных швов при пайке жаропрочного никелевого сплава ЖС6У припоем, не содержащим бор и кремний.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве базового выбран сплав на основе системы Ni–Nb–Co–Ti. С целью обеспечения необходимой жаростойкости и жаропрочности припоя и получения состава паяного шва, близкого к составу основного металла, базовый сплав дополнительно легировали алюминием, хромом, вольфрамом и молибденом.

При этом пределы содержания алюминия, титана и ниобия выбраны с целью обеспечения жаропрочности сплава за счет образования необходимой объемной доли упрочняющей γ' -фазы $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$, а также обеспечения устойчивости против высокотемпературной солевой коррозии за счет частичного замещения в сульфидах хрома титаном, что уменьшает обеднение хромом поверхностных слоев, обеспечивая тем самым условия для образования защитной пленки из оксида хрома.

Экспериментальные никелевые припои выплавляли дуговым способом на холодной подложке в атмосфере аргона. Для каждого из сплавов определяли интервалы плавления на установке высокотемпературного дифференциального термического анализа ВДТА-

8. Полученные экспериментальные данные исследований температуры ликвидуса обрабатывали с применением методов статистического анализа.

С использованием выплавленных припоев осуществляли вакуумную пайку образцов из сплава ЖС6У. Для детального изучения структуры и определения химической неоднородности паяных соединений использовали электронный растровый микроскоп Tescan Mira 3 LMU, который оснащен энергодисперсионным спектрометром «Oxford Instruments X-max 80 mm2» под управлением программного пакета INCA.

3. ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В процессе проведения исследований получен ряд значений температур ликвидуса экспериментальных припоев, которые в дальнейшем обрабатывали при помощи методов статистического анализа. На основе результатов математической обработки данных построены поверхности ликвидуса (рис. 1, а, б).

Из представленных данных можно сделать вывод, что при содержании 5% масс. алюминия в сплаве влияние титана и ниобия на температуру ликвидуса практически линейное, в то время как при повышении содержания алюминия до 7% масс. на поверхности ликвидуса имеется четко выраженный минимум в области концентраций (8,5–10)% масс. Ti и (9–10)% масс. Nb. При этом минимальные значения температуры ликвидуса отличаются мало и находятся в диапазоне 1200–1220°C.

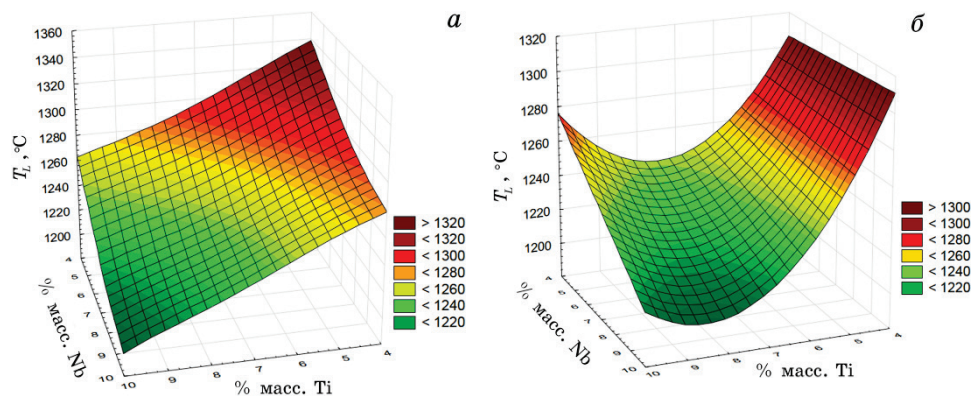


Рис. 1. Поверхности ликвидуса экспериментальных припоев, содержащих 5% масс. (а) и 7% масс. алюминия (б).

Fig. 1. The surfaces of liquidus of the experimental brazing filler metals with an aluminum content of 5 wt. % (а) and 7% wt. (б).

В процессе обработки результатов дифференциального термического анализа опытных сплавов установлено, что влияние легирования базового сплава титаном и цирконием на температуру ликвидуса носит нелинейный характер. Очевидно, что увеличение содержания циркония в сплавах способствует существенному снижению температуры плавления. При этом наиболее явно выраженный эффект снижения температуры наблюдается при концентрации до 5% масс. Влияние элементов на снижение температуры плавления комплексное и растет с увеличением суммарного количества легирующих элементов в сплаве. Следует особо подчеркнуть влияние циркония на температуру солидуса сплавов. При концентрации циркония более 1,5...2,5% масс. происходит снижение температуры солидуса до уровня 1090...1110°C (рис. 2, а–в).

При этом дальнейшее увеличение содержания циркония вплоть до 13% масс. не приводит к существенному снижению температуры солидуса, что подтверждают данные высокотемпературного дифференциального термического анализа (рис. 3).

В процессе проведения исследований также установлено, что при пайке соединений из жаропрочного никелевого сплава ЖС6У многокомпонентным припоем с повышенным содержанием циркония (13% масс.) формируются плотные швы без трещин, происходит диффузия припоя в основной металл на незначительную глубину. В структуре шва наблюдаются зерна твердого раствора на основе никеля, по границам которых выделяется фаза (на основе никеля) серого цвета, обогащенная цирконием, около 25% масс. Такой кон-

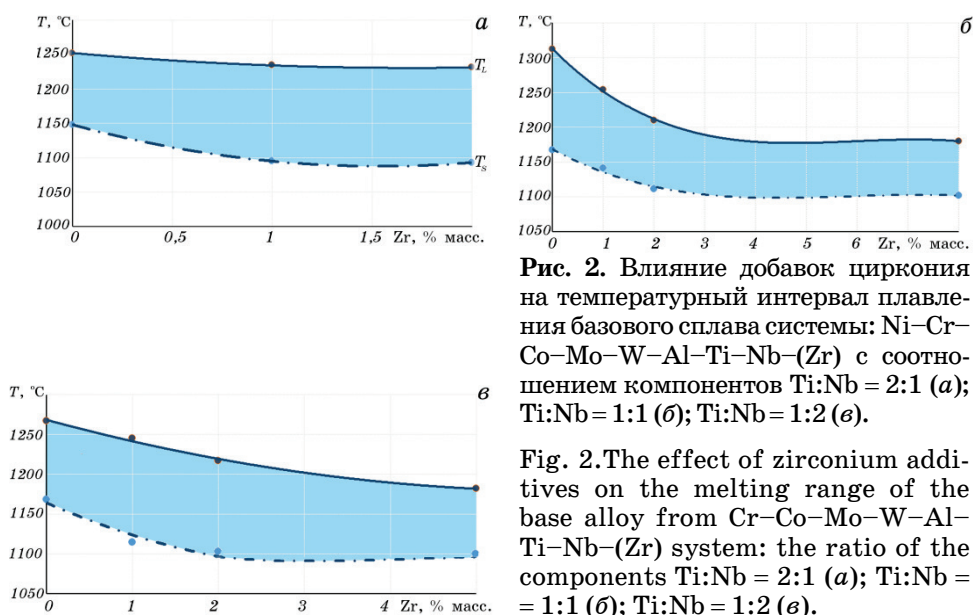


Рис. 2. Влияние добавок циркония на температурный интервал плавления базового сплава системы: Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) с соотношением компонентов Ti:Nb = 2:1 (а); Ti:Nb = 1:1 (б); Ti:Nb = 1:2 (в).

Fig. 2. The effect of zirconium additives on the melting range of the base alloy from Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) system: the ratio of the components Ti:Nb = 2:1 (a); Ti:Nb = 1:1 (б); Ti:Nb = 1:2 (в).

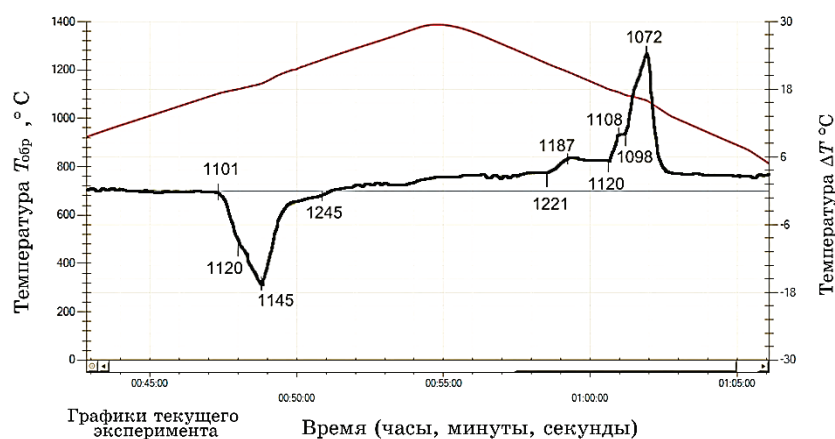


Рис. 3. Результаты ВДТА сплава системы Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–Zr с 13% масс. Zr.

Fig. 3. Results of the DTA of Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–Zr filler alloying by 13% wt. Zr.

центрацией циркония характеризуется интерметаллид Ni_5Zr , который образуется по перитектической реакции [14]. Кроме того, при температуре 1170°C кристаллизуется эвтектика (твердый раствор + Ni_5Zr), ее количество незначительно в паяном шве (рис. 4).

Следует отметить, что в шве наблюдаются единичные дисперсные иглообразные частицы карбидов вольфрама, содержащие также

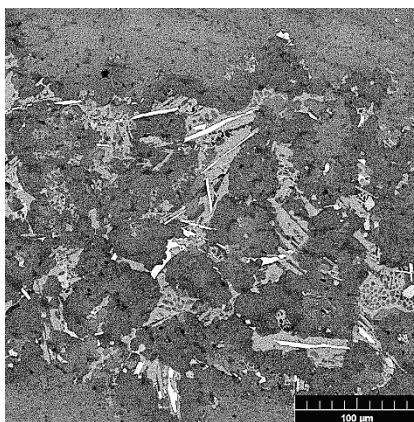


Рис. 4. Структура участка паяного соединения из сплава ЖС6У, выполненного припоем, содержащим 13% масс. Zr.

Fig. 4. The structure of brazed joint sections from ZhS6U alloy which made by brazing filler metals alloying by 13% wt. Zr.

молибден (7,54%), хром (7,64%), кобальт (6,24%) и никель (9,33%). Наличие данных фаз и их концентрационные пределы подтверждены результатами локального микрорентгеноспектрального анализа. Такие структурные особенности формирования паяного шва наблюдаются по всей длине паяного соединения.

4. ВЫВОДЫ

На основе результатов исследований с помощью высокотемпературного дифференциального термического анализа и с использованием математических методов статистической обработки данных построены поверхности ликвидуса экспериментальных припоев в зависимости от содержания в их составе элементов IV группы периодической системы элементов. Установлено, что влияние циркония на температуру ликвидуса экспериментальных сплавов носит нелинейный характер и зависит от содержания в них других адгезионно-активных элементов (Ti, Nb). Наиболее активное снижение температуры ликвидуса в сплавах системы Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr) происходит при соотношении элементов Ti:Nb = 1:1 и Ti:Nb = 1:2.

Показано, что при пайке соединений жаропрочного никелевого сплава ЖС6У многокомпонентным припоем, содержащим до 13% масс. циркония, в паяном шве формируется однородная структура из зерен твердого раствора, фазы Ni₃Zr, карбидов вольфрама и незначительного количества эвтектической составляющей.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Каблов, *Жаропрочные конструкционные материалы. Труды ВИАМ*, ВИАМ/-204274 (2005).
2. А. Ф. Белявин, В. В. Куренкова, И. С. Малашенко, В. В. Грабин и др., *Современная электрометаллургия*, № 2: 40 (2010).
3. *Марочник стали и сплавов*, http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=3269
4. Н. Д. Жуков, Н. Ф. Лашко, М. С. Беляев, *Влияние факторов кристаллизации на выносливость литейных никелевых сплавов. Труды ВИАМ*, (1973).
5. В. Ф. Хорунов, С. В. Максимова, В. Г. Иванченко, *Автоматическая сварка*, № 9: 27 (2004).
6. Р. С. Курочко, *Сварка и пайка жаропрочных материалов горячего тракта ГТД*.
7. В. С. Рыльников, В. И. Лукин, *Припои, применяемые для пайки материалов авиационного назначения. Труды ВИАМ* (2013).
8. A. Rabinkin, *Sci. Technol. Welding Joining*, 9, No. 3: 181 (2004).
9. W. Blair, *Welding Research Supplement*, No. 10: 433 (1973).
10. D. Jacobson and G. Humpston, *Principles of Brazing* (Ohio: ASM International: 2005).

11. Г. В. Ермолаев, В. В. Квасницкий, В. Ф. Квасницкий, С. В. Максимова и др., *Паяння матеріалів* (Миколаїв: НУК: 2015).
12. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications* (UK: Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013).
13. А. Н. Аршинов, В. Б. Зензинов, В. В. Корольков, А. Н. Павлычев и др., *Припой на основе никеля*: Патент 215528 Россия. МКИ, B23K35/30, C22C19/05 (1998).
14. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park: OH: ASM International: 1990).

REFERENCES

1. E. N. Kablov, *Zharoprochnye Konstruktsionnye Materialy. Trudy VIAM*, VIAM/2005-204274 (2005) (in Russian).
2. A. F. Belyavin, V. V. Kurenkova, I. S. Malashenko, V. V. Grabin et al., *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, No. 2: 40 (2010) (in Russian).
3. *Marochnik Stali i Splavov* (in Russian).
4. N. D. Zhukov, N. F. Lashko, and M. S. Belyaev, *Vliyanie Faktorov Kristallizatsii na Vynoslivost Litejnykh Nikelevykh Splavov. Trudy VIAM* [Influence of Crystallization Factors on Endurance of Cast Nickel Alloys] (in Russian).
5. V. F. Khorunov, S. V. Maksymova, V. G. Ivanchenko, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 9: 27 (2004) (in Russian).
6. R. S. Kurochko, *Svarka i Pajka Zharoprochnykh Materialov Goryachego Trakta GTD* [Welding and Brazing of Heat-Resistant Materials for the GTE Hot Path] (in Russian).
7. V. S. Ryl'nikov and V. I. Lukin, *Pripoi, Primenyaemye dlya Pajki Materialov Aviatsionnogo Naznacheniya. Trudy VIAM* (2013) (in Russian).
8. A. Rabinkin, *Sci. Technol. Welding Joining*, **9**, No. 3: 181 (2004).
9. W. Blair, *Welding Research Supplement*, No. 10: 433 (1973).
10. D. Jacobson and G. Humpston, *Principles of Brazing* (Ohaio: ASM International: 2005).
11. H. V. Yermolayev, V. V. Kvasnytskyy, V. F. Kvasnytskyy, S. V. Maksymova et al., *Brazing of Materials* (Mykolayiv: NUK: 2015) (in Ukrainian).
12. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications* (UK: Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013).
13. A. N. Arshinov, V. B. Zenzinov, V. V. Korol'kov, A. N. Pavlychev et al., *The Nickel-Based Solder Alloy*: Patent 215528 RU. MКИ, B23K35/30, C22C19/05 (1998) (in Russian).
14. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park: OH: ASM International: 1990).