METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 06.60.Vz, 61.66.Dk, 62.20.M-, 68.08.Bc, 81.20.Vj, 81.30.Fb

Технологічні властивості нікелевих лютців і структура лютованих з'єднань зі стопу ЖС6У

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

*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна*

У роботі представлено технологічні характеристики багатокомпонентних нікелевих лютців зі зниженим вмістом цирконію, що не перевищує 2% мас. Досліджено їхній температурний інтервал топлення та характеристики змочування жароміцного нікелевого стопу ЖС6У. На базі експериментальних даних і з застосуванням методів статистичного аналізу побудовано поверхню, яка описує залежність площі розтікання експериментальних лютців системи Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr) від вмісту цирконію, титану та ніобію. У процесі аналізу експериментальних даних встановлено позитивний вплив ніобію і титану на розтікання багатокомпонентного лютцю по підкладкам з жароміцного ливарного нікелевого стопу ЖС6У. Показано, що в стопах з підвищеним вмістом титану легування цирконієм до 1% призводить до зниження площі розтікання на 15%. З подальшим збільшенням вмісту цирконію до 2% площа розтікання практично не змінюється. У стопах зі зниженою концентрацією титану, але з підвищеним вмістом ніобію легування цирконієм в кількості 2% мас. сприяє стійкому збільшенню площі розтікання (до 35%) і забезпеченню формування контактного кута змочування в межах 10–11°. Це обумовлено наявністю у даних лютцях легкотопкої евтектики, збагаченої цирконієм, з температурою солідусу на рівні 1101–1103°C, що підтверджено результатами високотемпературного диференціального термічного аналізу та мікрорентгеноспектральними дослідженнями.

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. V. Maksymova, P. V. Kovalchuk, and V. V. Voronov, Technological Properties of Nickel Brazing Filler Metal and Structure of Brazed Joints from the ZhS6U Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **43**, No. 8: 1079–1088 (2021) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.43.08.1079](https://doi.org/10.15407/mfint.43.08.1079).

Ключові слова: лютування, ливарний жароміцний нікелевий стоп ЖС6У, лютці, змочування, розтікання, мікроструктура.

The paper presents the technological characteristics of multicomponent nickel brazing alloys with a reduced amount of zirconium, which does not exceed 2% wt. Their temperature range of melting and wetting of heat-resistant nickel alloy ZhS6U are investigated. On the basis of the experimental data and using the methods of statistical analysis, a surface described a dependence of the spreading area of the experimental brazing alloys of the Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr) system on the content of zirconium, titanium and niobium is constructed. In the process of analyzing the experimental data, the positive influence of niobium and titanium on the spreading of multicomponent brazing filler metal over substrates of the heat-resistant cast nickel alloy ZhS6U is established. As shown, in alloys with an increased amount of titanium the alloying with zirconium up to 1% wt. leads to a decrease in the spreading area by 15%. With a subsequent increase in the content of zirconium to 2%, the spreading area practically does not change. In alloys with a low titanium concentration, but with increased niobium content, alloying with zirconium in an amount of 2% wt. promotes a stable increase in the spreading area (up to 35%) and ensures the formation of a contact wetting angle within 10–11°. This is due to the presence in these brazing filler metal of a low-melting eutectic enriched with zirconium with a solidus temperature at level 1101–1103°C, which is confirmed by the results of high-temperature differential thermal analysis and micro-X-ray spectral studies.

Key words: brazing, casting heat-resistant nickel alloy ZhS6U, brazing filler metal, wetting, spreading, microstructure.

(Отримано 21 грудня 2020 р.)

1. ВСТУП

Деталі з ливарних жароміцних стопів з високим вмістом γ' -фази (понад 50%) практично неможливо поєднувати методами зварювання топленням через підвищену схильність до утворення гарячих (кристалізаційних) тріщин [1–5]. Лютування є практично єдиним можливим способом з'єднання дисперсійно-твердіючих ливарних жароміцних нікелевих стопів і дисперсно-зміцнених композиційних матеріалів на нікелевій основі [2–4, 6]. Для лютування жароміцних нікелевих стопів велике значення має хемічний склад лютцю та його температурний інтервал топлення.

Застосування лютців системи Ni–Cr–Si–B–Me, що містять як депресант бор і кремній, забезпечує прийнятний температурний інтервал топлення і гарне змочування основного металу. Лютовані шви, які отримані з використанням лютців такого типу, зазвичай, складаються з трьох фаз: γ -твердого розчину на основі нікелю, що кристалізується на міжфазній межі «лютований шов–основний метал»,

боридів нікелю та евтектики, яка містить силіциди та бориди. Останні відносяться до крихких фаз, вони виділяються в центральній зоні шва і визначають крихкість лютованих з'єднань загалом [7–12].

Збільшення часу витримки під час лютування підвищує рівномірність розподілу легувальних елементів лютю у лютованому шві, сприяє протіканню дифузійних процесів [11, 12], забезпечує достатню короткочасну міцність, проте показники довготривалої міцності з'єднань істотно поступаються характеристикам основного матеріалу. Це пояснюється наявністю боридних фаз на субграницях дифузійної зони металу, що з'єднується [13]. Саме в даних зонах відбувається зародження тріщин і руйнування лютованих з'єднань за підвищеної температури.

У даній роботі представлені результати досліджень з впливу легувальних адгезійно-активних елементів на технологічні властивості нікелевих багатокомпонентних лютців та структуру лютованих з'єднань з жароміцного нікелевого ливарного стопу ЖС6У.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За базову для проведення експериментів обрано систему Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr). Слід зауважити, що вміст легувальних елементів в складі експериментальних лютців підібрано з метою забезпечення необхідного рівня температури ліквідусу, а також з урахуванням необхідності забезпечення жароміцності стопу за рахунок утворення певної об'ємної долі зміцнюючої γ' -фази $\text{Ni}_3(\text{Ti, Al})$. Експериментальні системи лютців наведено в табл. 1.

Експериментальні лютці витоплювали дуговим способом на холодній підкладці в атмосфері аргону. Для кожного з експериментальних стопів визначали інтервал топлення за допомогою високотемпературного диференціального термічного аналізу на установці ВДТА-8М.

Експерименти з розтікання лютців по підкладці з основного металу проводили у вакуумній печі з радіаційним нагрівом за розрі-

ТАБЛИЦЯ 1. Базові системи лютців.

TABLE 1. Basic systems of brazing filler metal.

Номер стопу	Система стопу
№ 1	Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr); Ti/Nb = 1/2; 2% мас. Zr
№ 2	Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr); Ti/Nb = 2/1; 2% мас. Zr
№ 3	Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti); Ti/Nb = 1/2
№ 4	Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti); Ti/Nb = 1/1

дження робочого простору $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Лютець у кількості 0,3 г розміщували в центральній зоні пластини зі стопу ЖС6У та нагрівали до температури, яка знаходиться в температурному інтервалі $T_L - (T_L + 30^\circ\text{C})$. Вимірювання крайового кута змочування проводили за допомогою оптичного мікроскопу та програми КОМПАС-3D v17. Отримані експериментальні дані з розтікання лютців по підкладці з жароміцного нікелевого стопу ЖС6У обробляли з використанням математичних методів і статистичного аналізу.

Лютовані зразки різали перпендикулярно лютованому шву і за стандартною методикою готували мікрошліфи. Мікроструктуру лютованих з'єднань і елементний склад окремих фаз досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа TescanMira 3 LMU, що оснащений енергодисперсійним спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm² під керуванням програмного пакета INCA. Локальність вимірювань становить до 1 мкм. Розподіл елементів і зйомку мікроструктур проводили в зворотньо-відображених електронах (BSE), що дозволило досліджувати мікрошліфи без хемічного травлення.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На основі результатів досліджень розтікання експериментальних нікелевих лютців по пластинах ливарного жароміцного нікелевого стопу ЖС6У отримано низку значень площ розтікання. З застосуванням математичної обробки даних побудована поверхня, що описує залежність величини площі розтікання лютців від вмісту в них адгезійно-активних компонентів — титану (ніобію) і цирконію (рис. 1).

Результати досліджень, які отримані експериментальним шляхом, показують, що за підвищеного вмісту титану в складі експериментального лютцю (без додаткового легування цирконієм) площа розтікання по підкладці зі стопу ЖС6У збільшується на 15% з 127 мм² (точка А на рис. 2) до 152 мм² (точка В на рис. 2).

Вплив цирконію на площу розтікання має неоднозначний характер. У стопах з підвищеним вмістом титану легування цирконієм (1% мас.) призводить до зменшення площі розтікання на 15%. З подальшим збільшенням вмісту цирконію до 2% площа розтікання практично не змінюється (рис. 2).

У стопах з підвищеним вмістом ніобію легування цирконієм в кількості 1% мас., практично не впливає на площу розтікання лютцю по підкладці, однак подальше збільшення вмісту цирконію до 2% мас. призводить до збільшення площі розтікання на 35% (рис. 2). Водночас крайовий кут змочування, що формується між краплею лютцю і основним металом — стопом ЖС6У, зменшується з 30° (для стопу без цирконію) до 11° (для стопу, що містить 2% мас. цирко-

нію). Такі особливості розтікання нікелевих лютців обумовлені будовою діаграми стану бінарної металевої системи Ni–Zr [14].

У процесі проведення досліджень встановлено, що у ході легування лютців цирконієм 1–2% мас. в структурі з'являється певна кількість евтектики, що утворена твердим розчином на основі нікелю і інтерметалідом Ni_xZr_y .

Рис. 1. Залежність площі розтікання від концентрації легувальних елементів в багатокомпонентному нікелевому лютці.

Fig. 1. The dependence of the spreading area from the concentration of alloying elements in a multicomponent nickel filler metal.

Рис. 2. Вплив концентрації цирконію на площу розтікання лютців з підвищеним вмістом титану (1) і ніобію (2).

Fig. 2. The effect of zirconium concentration to the spreading area of filler metal with high content of titanium (1) and niobium (2).

Рис. 3. Результати ВДТА експериментальних лютців системи Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr): № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г).

Fig. 3. The results of HDTA of experimental filler metal Ni–Cr–Co–Mo–W–Al–Ti–Nb–(Zr): No. 1 (a); No. 2 (б); No. 3 (в); No. 4 (г).

ТАБЛИЦЯ 2. Результати мікрорентгеногоспектрального аналізу лютованого з'єднання, виконаного лютцем № 1.

TABLE 2. The results of micro-X-ray spectral analysis of the brazed joint made by brazing filler metal No. 1.

№ спектру	Хімічні елементи, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	W
1	0,83	0,43	14,20	12,33	24,31	–	14,44	12,87	20,58
2	0,90	0,61	14,09	12,15	23,72	–	14,28	12,75	21,51
3	1,71	1,00	4,09	9,10	51,34	18,70	12,77	–	1,30
4	1,46	1,38	8,93	8,39	42,64	14,73	14,70	5,11	2,66
5	5,23	2,68	8,30	10,52	59,39	–	4,06	2,86	6,96
6	6,59	3,96	4,03	8,99	65,87	–	4,83	1,24	4,48
7	4,72	2,40	8,77	9,82	59,34	–	1,76	1,98	11,22
8	5,37	2,71	8,07	10,27	59,02	–	3,93	3,19	7,43
9	6,75	4,58	3,29	8,56	66,27	–	5,99	1,39	3,17
10	5,35	2,48	7,77	10,33	59,55	–	3,62	2,79	8,11

Наявність евтектики знижує температуру солідусу даних лютців до рівня 1101–1103°C, що підтверджується результатами високо-температурного диференціального термічного аналізу (рис. 3, а, б).

Стопи, які не містять цирконію, характеризуються більш високою температурою топлення. Температура солідусу становить 1139–1143°C (рис. 3, в, з).

Евтектичну фазу виявлено у результаті досліджень експериментальних лютців № 1 і № 2, що містять в своєму складі цирконій (спектри № 3, 4, табл. 2, рис. 4, табл. 3, рис. 5).

Лютований шов, що отриманий з використанням лютцю системи Ni–Cr–Co–W–Mo–Al–(Nb, Ti, Zr), що містить 2% мас. Zr, складається з твердого розчину на основі нікелю, складної евтектики, збагаченої цирконієм (рис. 5, табл. 3, спектр 3).

Відповідно до діаграми стану бінарної системи Ni–Zr можна припустити, що фазу, збагачену цирконієм, відносять до інтерметалідного з'єднання Ni_5Zr [12]. У зв'язку з тим, що нікелевий лутець багатокомпонентний, то, найімовірніше, що у лютованому шві утворюється складний інтерметалід типу $Ni(Me)_xZr_y$.

Слід зазначити, що об'ємна частка даної евтектики в лютованих швах, які одержані за допомогою лютцю № 1 (зі співвідношенням Ti/Nb = 1/2 та 2% мас. Zr), становить близько 6% (рис. 4), у той же час як для лютцю № 2 (зі співвідношенням Ti/Nb = 2/1 та 2% мас. Zr) об'ємна частка даної фази в шві знаходиться в межах 4–4,5% (рис. 5, табл. 3).

Рис. 4. Мікроструктура лютованого з'єднання зі стопу ЖС6У, виконаного лутцем № 1.

Fig. 4. The microstructure of the brazed joint of the ZhS6U-alloy made by filler metal No. 1.

Рис. 5. Мікроструктура лютованого з'єднання зі стопу ЖС6У, виконаного лютцем № 2.

Fig. 5. The microstructure of the brazed joint of the ZhS6U-alloy made by filler metal No. 2.

ТАБЛИЦЯ 3. Результати мікрорентгеногоспектрального аналізу лютованого з'єднання, виконаного лютцем № 2.

TABLE 3. The results of micro-X-ray spectral analysis of the brazed joint made by filler metal No. 2.

№ спектру	Хемічні елементи, % мас.								
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Zr	Nb	Mo	W
1	0,25	0,19	2,52	0,36	3,23	–	0,00	8,32	85,14
2	0,70	1,52	19,24	12,90	17,02	–	10,84	10,52	27,26
3	2,03	1,50	3,95	10,12	48,37	21,78	10,14	–	2,11
4	12,44	7,63	8,18	10,88	53,81	1,43	4,05	0,46	1,13
5	5,45	4,58	7,60	10,49	58,43	–	1,38	1,56	10,52
6	6,12	6,09	4,39	9,01	64,65	–	1,52	1,32	6,91
7	6,64	7,31	3,76	9,42	65,68	–	2,62	0,48	4,08
8	4,96	6,45	7,42	9,55	55,56	0,71	3,72	1,39	10,25
9	5,08	3,09	8,51	9,44	56,11	–	1,77	1,94	14,06

4. ВИСНОВКИ

У процесі аналізу результатів експериментальних даних, встановлено позитивний вплив легувальних елементів ніобію і титану на

розтікання багатокомпонентного лютцю по підкладці з жароміцного нікелевого стопу ЖС6У. Збільшення вмісту титану (без додаткового легування цирконієм) призводить до збільшення площі розтікання на 15%.

Показано, що вплив цирконію на площу розтікання має неоднозначний характер. У стопах з підвищеним вмістом титану легування цирконієм призводить до зниження площі розтікання на 15%. Однак, з подальшим збільшенням вмісту цирконію площа розтікання практично не змінюється.

У стопах з підвищеним вмістом ніобію легування цирконієм (більше 1% мас.) призводить до стійкого збільшення площі розтікання (до 35%) і забезпечення формування контактного кута змочування величиною близько 10–11° для стопу, що містить 2% мас. цирконію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. O. A. Ojo, N. L. Richards, and M. C. Chaturvedi, *J. Scr. Mater.*, **50**, No. 10: 641 (2004).
2. D. Kay, *Industrial Heating*, **70**, No. 11: 33 (2003).
3. A. Rabinkin, *Sci. Technol. Welding Joining.*, **9**, No. 3: 181 (2004).
4. В. В. Куренкова, Л. К. Дорошенко, И. С. Малащенко, *Автоматическая сварка*, № 6: (2009).
5. А. Ф. Беявин, В. В. Куренкова, И. С. Малащенко, В. В. Грабин, В. В. Трохимченко, Л. В. Червякова, *Современная электрометаллургия*, № 2: 40 (2010).
6. Г. В. Єрмолаєв, В. В. Квасницький, В. Ф. Квасницький, С. В. Максимова, В. В. Чигарьов, *Паяння матеріалів* (Миколаїв: НУК: 2015).
7. В. Ф. Хорунов, С. В. Максимова, В. Г. Иванченко, *Автоматическая сварка*, № 9: 27 (2004).
8. С. В. Максимова, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, № 40: 70 (2007).
9. C. Hawk, S. Liu, and S. Kottilingam, *Weld. World*, No. 61: 391 (2017).
10. W. Tillmann, K. Bobzin, L. Wojarski, M. Öte, M. Manka, S. Wiesner, and A. Eilers, *Proc. of the 7-th Intern. Brazing and Soldering Conf. IBCS (April 15–18, 2018)* (New Orleans: AWS, USA: 2018), p. 77.
11. H. Hoejun, P. Yongchan, and K. Chungyun, *Proc. of the 7-th Int. Brazing and Soldering Conf. IBCS (April 15–18, 2018)* (New Orleans: AWS, USA: 2018), p. 83.
12. Li Tianwen, Guo Wanlin, and Huai Junfeng, *J. Mater. Eng.*, **0**, Iss. 10: 48 (2010) (in Chinese).
13. J. D. Liu, T. Jin, and N. R. Zhao, *Materials Characterization*, **59**: 68 (2008).
14. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park: OH: ASM International: 1990).

REFERENCES

1. O. A. Ojo, N. L. Richards, and M. C. Chaturvedi, *J. Scr. Mater.*, **50**, No. 10: 641

- (2004).
2. D. Kay, *Industrial Heating*, **70**, No. 11: 33 (2003).
 3. A. Rabinkin, *Sci. Technol. Welding Joining.*, **9**, No. 3: 181 (2004).
 4. V. V. Kurenkova, L. K. Doroshenko, and I. S. Malashenko, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 6: (2009) (in Russian).
 5. A. F. Belyavin, V. V. Kurenkova, I. S. Malashenko, V. V. Grabin, V. V. Trohimchenko, and L. V. Chervjakova, *Sovremennaya Elektrometallurgiya*, No. 2: 40 (2010) (in Russian).
 6. H. V. Yermolayev, V. V. Kvasnytskyy, V. F. Kvasnytskyy, S. V. Maksymova, and V. V. Chigaryov, *Payannya Materialiv* [Brazing of Materials] (Mykolayiv: NUK: 2015) (in Ukrainian).
 7. V. F. Khorunov, S. V. Maksymova, and V. G. Ivanchenko, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 9: 27 (2004) (in Russian).
 8. S. V. Maksymova, *Adgeziya Rasplavov i Pajka Materialov*, No. 40: 70 (2007) (in Russian).
 9. C. Hawk, S. Liu, and S. Kottilingam, *Weld. World*, No. 61: 391 (2017).
 10. W. Tillmann, K. Bobzin, L. Wojarski, M. Öte, M. Manka, S. Wiesner, and A. Eilers, *Proc. of the 7-th Intern. Brazing and Soldering Conf. IBCS (April 15–18, 2018)* (New Orleans: AWS, USA: 2018), p. 77.
 11. H. Hoejun, P. Yongchan, and K. Chungyun, *Proc. of the 7-th Int. Brazing and Soldering Conf. IBCS (April 15–18, 2018)* (New Orleans: AWS, USA: 2018), p. 83.
 12. Li Tianwen, Guo Wanlin, and Huai Junfeng, *J. Mater. Eng.*, **0**, Iss. 10: 48 (2010) (in Chinese).
 13. J. D. Liu, T. Jin, and N. R. Zhao, *Materials Characterization*, **59**: 68 (2008).
 14. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park: OH: ASM International: 1990).