



ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ ПРИПОЕВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

В. В. КУРЕНКОВА, Л. К. ДОРОШЕНКО, инженеры, **И. С. МАЛАШЕНКО**, д-р техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Во взаимосвязи с результатами микроструктурного и рентгеноспектрального микроанализов рассмотрена возможность применения дифференциально-термического анализа для определения характера фазовых превращений в бор- и кремнийсодержащих припоях, предназначенных для высокотемпературной пайки литейных никелевых сплавов. Показана эффективность введения в борсодержащий припой (Ni–Co–Cr–Al–2,5 % В) 20 % порошка (Ni–12 % Si) эвтектического состава. Кремний диспергирует выделяющиеся в металле паяного шва карбоборидные эвтектики, ослабляет гетерогенизацию его структуры, что способствует улучшению физико-механических характеристик паяных соединений.

Ключевые слова: высокотемпературная пайка, жаропрочные никелевые сплавы, металл шва, бор- и кремнийсодержащий припой, порошковый наполнитель, дифференциальный термический анализ, кривая ДТА, рентгенодифракционный анализ, дифрактограмма, гетерогенизация структуры

Для изготовления сложных конструкций [1, 2] и ремонта деталей газовых турбин широко используется пайка жаропрочных никелевых сплавов. Эффективность этой технологии подтверждена на практике при ремонте деталей после эксплуатации, а также изделий, имеющих литейные дефекты [3–6]. Оптимизация режимов высокотемпературной пайки, выбор типов припоев, результаты лабораторных испытаний и промышленного применения представлены в работах [4–7]. В них исследованы паяные соединения никелевых жаропрочных сплавов ЧС70ВИ, ЧС104, ВЖЛ12У, ЖС6У, ЖС26ВИ и НК, полученные с использованием комплексных припоев различных типов. Основой состава припоев является низкоплавкий припой системы Ni–Co–Cr–Al–2,5 % В (торговая марка Ni-377-2) фирмы-производителя «PRAXAIR Surface Technologies» (США) и наполнители — порошки никелевого сплава Rene-142. Для упрощения базовый припой системы Ni–Co–Cr–Al–2,5 % В в дальнейшем обозначим как № 1.

При высокотемпературной изотермической пайке жаропрочных никелевых сплавов борсодержащими припоями возникает проблема гетерогенизации металла шва формируемых соединений, связанная с выделением в процессе кристаллизации центральноосевых и междендритных боридных эвтектик [8–11], что приводит не только к охрупчиванию металла паяного шва, но и к сни-

жению сопротивления усталости и газовой коррозии паяных соединений. В условиях изотермической пайки или длительной термообработки паяемых объектов происходит активное проникновение бора, имеющего скорость диффузии $6,22 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (что на три порядка выше скорости диффузии углерода или кремния — $3,09 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), в паяемые сплавы с образованием боридных фаз по границам зерен, что способствует их межкристаллитной эрозии. Как следует из [8], последняя усугубляется при длительном диффузионном взаимодействии бора, который содержится в припое с легирующими компонентами паяемого сплава (например, титан и хром). Поэтому разработка способов нейтрализации эрозионного действия бора на границе контакта металла шва с основой при высокотемпературной пайке жаропрочных никелевых сплавов представляет значительный интерес.

Целью настоящей работы являлось исследование методами металлографического, рентгеноспектрального, дифференциального термического (ДТА) и рентгенодифракционного анализов структуры припоев различного химического и фазового состава и обоснование целесообразности их выбора для высокотемпературной ремонтной пайки для получения удовлетворительного сочетания прочности и низкотемпературной пластичности паяных соединений (ПС) никелевых сплавов.

В ходе экспериментов в основном использовали ДТА, позволяющий по тепловым эффектам оценить структурные изменения в применяемых припоях в процессе плавления-кристаллизации. С его помощью определяли характеристические температуры солидуса T_S и ликвидуса T_L порошковых припоев, а также влияние соотношения



Таблица 1. Основные температурные характеристики комплекснолегированных припоев (по результатам ДТА)

№ и тип смеси припоя	Комплексный припой	$T_S, ^\circ\text{C}$	$T_L, ^\circ\text{C}$	Интервал кристаллизации $\Delta T, ^\circ\text{C}$
1	Ni-Co-Cr-Al-2,5 % В	1040	1170	130
Ni-365-3	Rene-142	1310	1410	100
HC12	Ni-12 % Si	1140	1160	20
11	40 % № 1 + 60 % Rene-142	1070	1310	240
12	20 % № 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142	1050	1250	200
13	25 % № 1 + 15 % HC12 + 60 % Rene-142	1050	1250	200
14	15 % № 1 + 25 % HC12 + 60 % Rene-142	1030	1260	230
19	60 % ВПр-36 + 40 % Rene-142	1080	1310	230

компонентов в комплексных припоях на процесс их плавления-кристаллизации (табл. 1).

ДТА выполняли на установке ВДТА-8М в среде гелия при постоянной скорости нагрева-охлаждения 80 К/мин. Заполнение камеры гелием (до создания давления 80...90 кПа) осуществляли после предварительной откачки воздуха в камере до разрежения не менее $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Операцию продувки гелием повторяли 2 раза.

Пробы порошков примерно одинаковой массы (1,09...1,20 г) в тигельках из диоксида циркония увлажняли раствором акриловой смолы в ацетоне. Этот раствор использовали с целью предотвращения «утечки» порошка припоя из тигля в процессе откачки и продувки камеры гелием.

На характер кривых ДТА влияют такие факторы, как скорость нагрева, масса навески (существует корреляция между тепловым эффектом и массой образца), размер и степень компактности порошка, наличие инертного теплоносителя и пр. [12]. Поскольку пробы порошков имели практически одинаковую массу, наличие перегибов на термограммах свидетельствовало об изменении энтальпии, что связано с превращениями, проходящими в порошковых композициях различного химического состава.

Исследовали процессы плавления-кристаллизации порошков многокомпонентных припоев, которые использовали при высокотемпературной пайке жаропрочных никелевых сплавов [12-14]. Основная цель исследований состояла в получении кривых ДТА нагрева-охлаждения низкоплавкого припоя № 1, порошка наполнителя Rene-142 и комплексных припоев с добавлением порошка эвтектического состава Ni-12 % Si, в котором кремний используется как депрессант (табл. 1).

Рентгендифракционные измерения проводили в стандартной геометрии $\theta - 2\theta$ на дифрактометре «ДРОН-4» в излучении $\text{Co}_{K\alpha}$. Образцы слитков припоев исследовали после кристаллизации. Для

повышения точности определения межплоскостных расстояний использовали соль CaF_2 , которую после растворения в лаке нанесли на небольшой участок поверхности образца.

Структуру металла образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе «Cam-Scan-4», для определения химического состава ПС использовали энергодисперсионный спектрометр «Energy200».

Прочность и пластичность ПС зависят от фазового состава применяемого припоя, а также структуры металла паяных швов, формирующейся при высокотемпературной пайке. Результаты ДТА позволили выявить возможное количество протекающих при кристаллизации полиморфных превращений в системах припоев и качественно оценить интенсивность данных процессов (рис. 1).

При формировании припоев на никелевой основе и увеличении содержания легирующих компонентов характер кривых ДТА усложняется. Одновременно расширяется температурный интервал кристаллизации применяемых комплексных припоев. На кривых ДТА имеется множество пиков, соответствующих структурным превращениям в системе припоя при нагреве и плавлении.

Системы литых припоев типа Ni-Cr-B-Si хорошо изучены, их используют в основном для конструкционной пайки. При ремонте деталей горячего тракта турбин, изготовленных из жаропрочных никелевых сплавов, предпочтительно применение композиционных припоев, в которые, кроме собственно легкоплавкой составляющей, входят порошки-наполнители из высоколегированных сплавов, обеспечивающие не только сближение химического состава металла паяемой основы и формируемых швов, но и жаропрочность, а также окалиностойкость металла ремонтных участков.

При введении в исходный низкоплавкий припой № 1 в качестве наполнителя сплава порошка Rene-142 (припой № 11) наблюдали увеличение значений температуры T_S и T_L и расширение интервала кристаллизации комплексных припоев (табл. 1).

Для припоя № 1 температура $T_S = 1040 ^\circ\text{C}$, а $T_L = 1170 ^\circ\text{C}$, что точно совпадало с данными фирмы «VBC» (Англия) (табл. 1, рис. 1). На термограмме кристаллизации порошка припоя № 1 имеются два четко выраженных перегиба. В процессе кристаллизации происходит выделение из расплава кристаллитов матричного γ -твердого раствора и двух типов эвтектик — $\gamma + \text{Ni}_3\text{B}$ и $\gamma +$

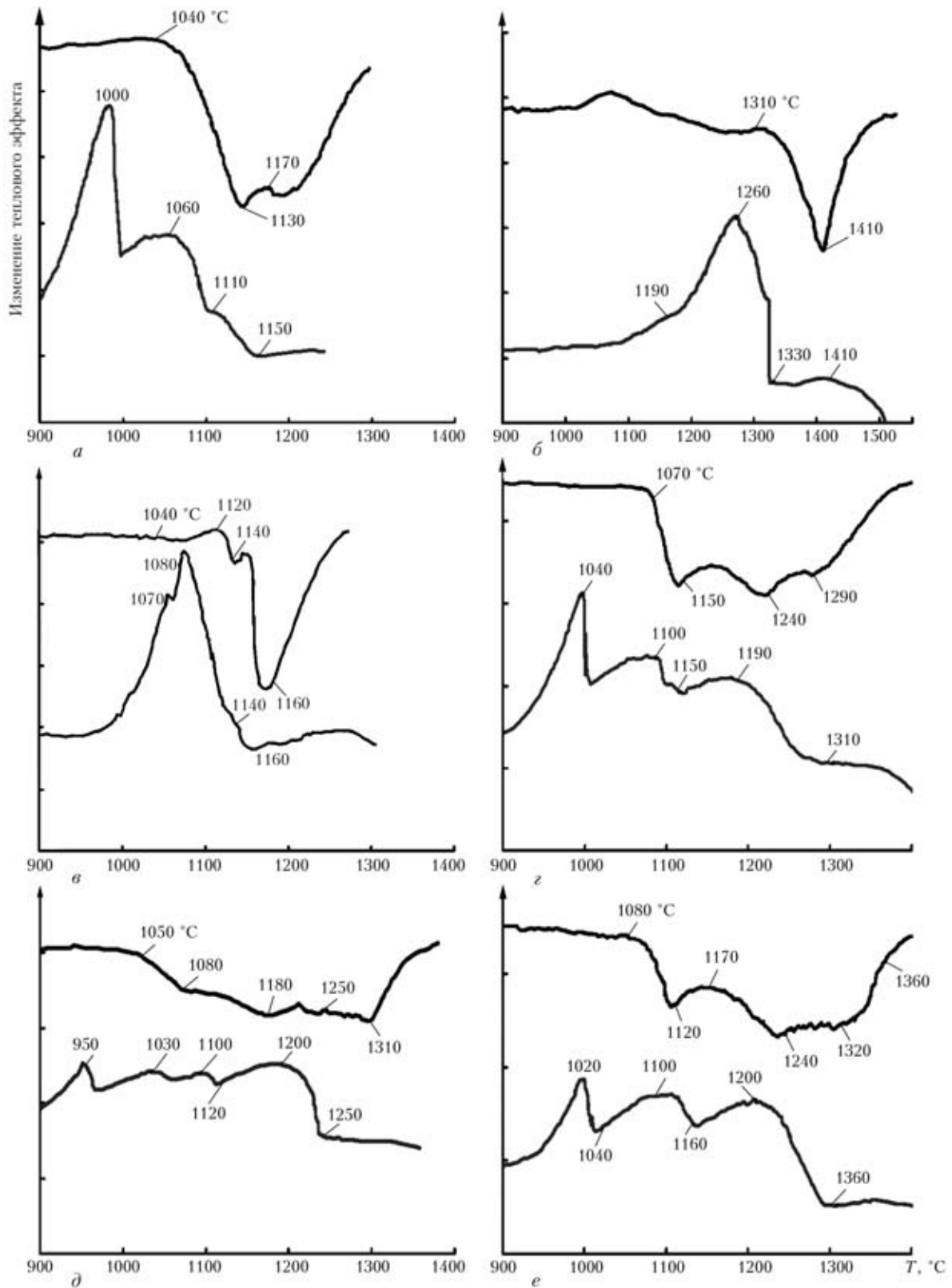


Рис. 1. Кривые ДТА, полученные при кристаллизации расплавленных порошков базового припоя № 1 (а), наполнителя (сплав Рене-142) (б), припоя НС12 (в) и композиционных никелевых припоев № 11 (г), № 12 (д), № 19 (е) по табл. 1

+ Ni₃B + CrB. Борид хрома (темные выделения), входящий в состав тройной эвтектики, имеет штриховую (скелетную) структуру и по химическому составу соответствует CrB (14,9...15,3 % Cr) (рис. 2, г, 3, а, табл. 2). Первичные бориды хрома

выделяются из расплава при температуре 1097 °С. В результате травления в структуре припоя выявляется другая эвтектика — γ + Ni₃B, которая образуется из жидкой фазы по реакции $L \rightarrow \gamma + Ni_3B$ (где L — ликвидус) приблизительно при 1042 °С

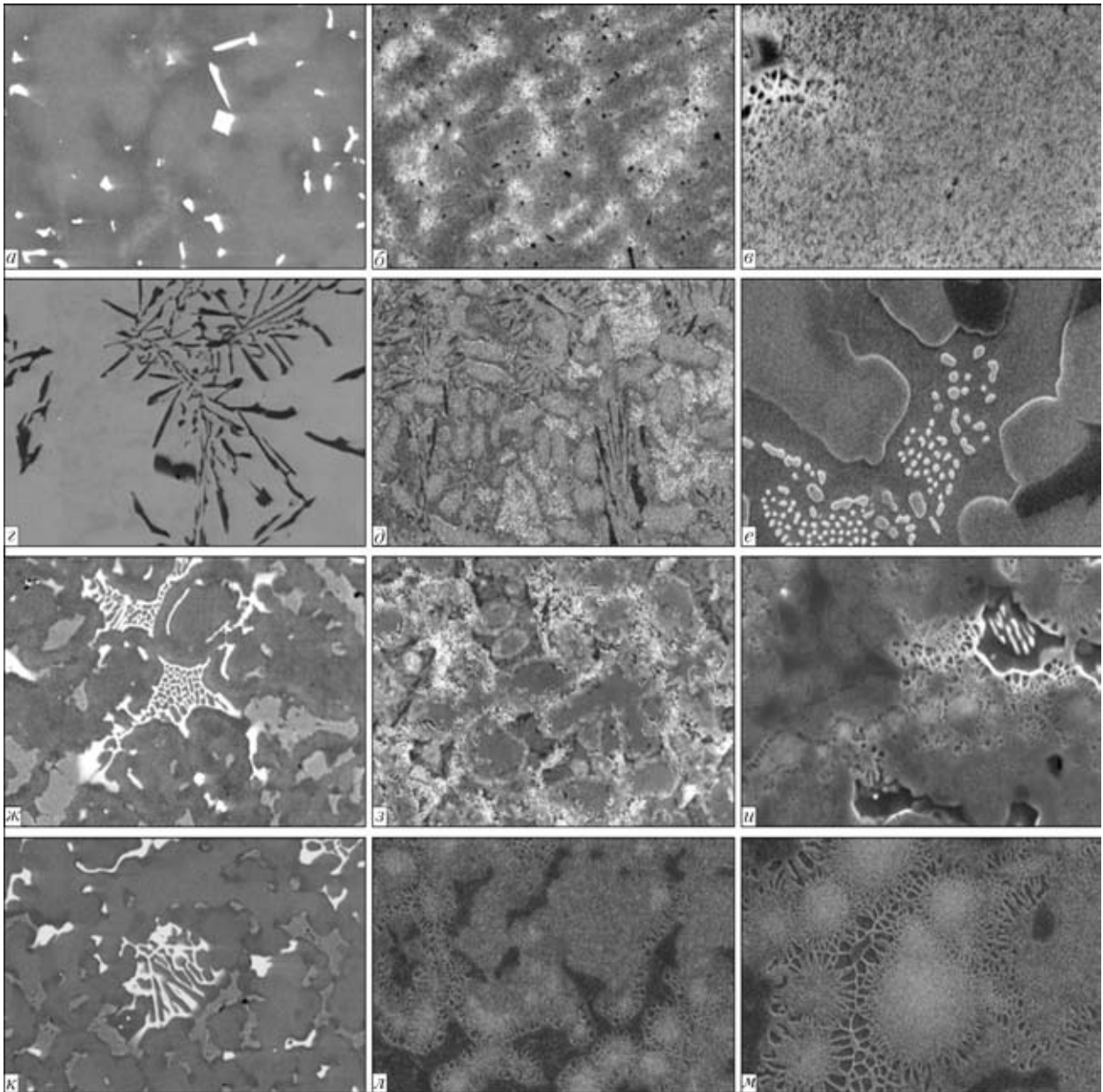


Рис. 2. Микроструктура металла закристаллизовавшегося сплава Rene-142 (а-в), припоя № 1 (z-е), композиционных припоев № 1+60 % Rene-142 (№ 11) (ж-и) и 60 % ВПр-11 + 40 % Rene-142 (№ 19) (й-л): а, z, ж, к — съемка в обратно отраженных электронах, X500; б, д, з, л — во вторичных электронах после металлографического травления, X200; в, е, и, м — то же, X2000

[8] (рис. 2, д, е). Как следует из кривой ДТА припоя Ni-Co-Cr-Al-2,5 % В, кристаллизация тройной эвтектики скорее всего происходит при 997 °С по реакции $L \rightarrow \gamma + Ni_3B + CrB$.

По структуре закристаллизовавшегося образца припоя № 1 и интенсивности пиков на кривой ДТА видно, что в металле шва содержатся эвтектики различной морфологии. Боридные эвтектики негативно влияют на пластические и прочностные характеристики ПС. Микротвердость боридных фаз CrB базового припоя достигает HV 24930 МПа, что превышает микротвердость матричного раствора (HV 3300 МПа). Образуя бориды и карбобориды, бор охрупчивает закристаллизовавшийся припой, а наличие легкоплавких боридных

эвтектик повышает риск оплавления их при финишной термообработке ПС. Интенсивно диффундируя в основной металл, бор вызывает эрозию паяемой основы.

С целью повышения вязкости и уменьшения химической активности расплава по отношению к паяемой основе в припой № 1 в качестве наполнителя вводили порошок суперсплава Rene-142 (см. рис. 1, б). В результате функциональные характеристики ПС, например, сплавов ЧС70, ВЖЛ12У улучшались [2, 3].

С помощью ДТА определены температуры ликвидуса и солидуса для сплава Rene-142 — $T_L = 1310$ °С, $T_S = 1410$ °С (см. табл. 1). Сплав Rene-142 в затвердевшем состоянии имеет структуру

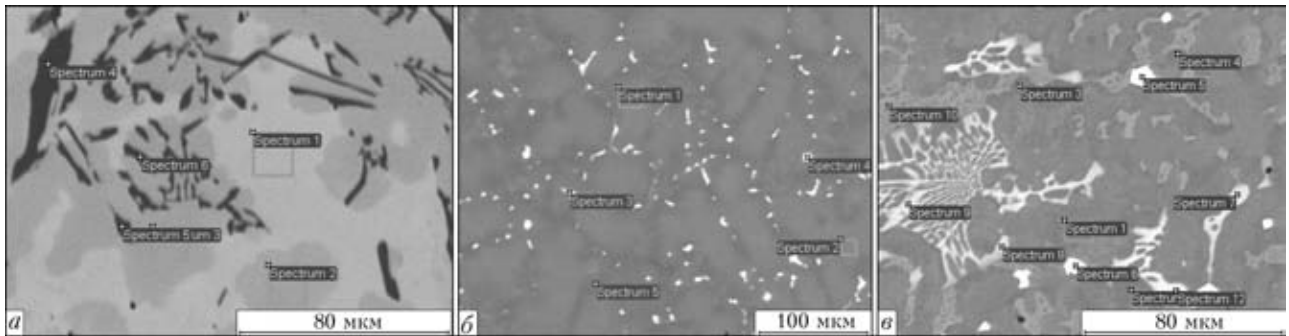


Рис. 3. Микроструктура закристаллизовавшегося металла базового припоя № 1 (а), сплава Rene-142 (б) и композиционного припоя № 11 (в) с участками, на которых выполнен рентгеноспектральный микроанализ структурных составляющих

высоколегированного γ -твердого раствора на основе никеля с дискретными выделениями карбидных фаз на межфазных границах (рис. 2, а, 3, б). Микротвердость матрицы составила HV 4450 МПа. Объемная доля карбидных частиц была незначительной (10...12 %), а сами выделения (по данным рентгеноспектрального анализа) представляли собой структурно стабильные карбиды MeC на основе Ta (67...70 мас. %) и Hf (11...12 мас. %) (табл. 2, рис. 3, б), микротвердость которых достигала HV 21000 МПа.

Для сплава Rene-142 в конце кристаллизации характерно выделение из жидкости по эвтектической реакции частиц γ' -фазы в междендритных областях [14]. Эта фаза содержит 6...7 мас. % Al, 7 мас. % Ta и 2 мас. % Hf, стабилизирующих γ' -фазу. Эвтектика γ - γ' плавится приблизительно при 1310...1320 °С, что соответствует началу пика на кривой ДТА плавления сплава (см. рис. 1, б).

Различимый пик на кривой ДТА плавления при 1010...1020 °С скорее всего отвечает началу растворения неравновесной γ' -фазы, образующейся по осям дендритов в процессе кристаллизации из твердого раствора. Эту фазу и эвтектику γ - γ' выявляли путем химического травления образцов.

Для получения композиционного припоя в борсодержащий припой № 1 в качестве наполнителя вводили порошок сплава Rene-142. В результате характер кривых ДТА изменялся, интервал кристаллизации по мере легирования припоя значительно расширялся (со 130 до 240 °С) (табл. 2, рис. 1, в). Термограмма композиционного припоя № 11 имеет сложный трехстадийный характер, что связано с многообразием выделяющихся в процессе кристаллизации структурных составляющих.

При введении в припой № 1 порошка сплава Rene-142 массовая доля бора в расплаве уменьшается до 1 %, в результате на кривой ДТА кристаллизации отсутствует низкотемпературный пик, соответствующий образованию тройной низкотемпературной эвтектики $\gamma + Ni_3B + CrB$. Однако объемная доля вторичных составляющих в твердом растворе закристаллизовавшегося припоя

достаточно велика (около 40 %). Это в основном эвтектики двух типов — светлые штриховые эвтектики и серые междендритные эвтектики (рис. 2, ж, 3, в). Первые эвтектики, скорее всего, квазибинарного типа представляют собой γ -твердый раствор и интерметаллиды на основе хрома с частичным замещением вольфрама, молибдена, рения (табл. 3). Вероятно, они являются карборидными соединениями, которые кристаллизуются на первичных интерметаллидах CrB , выделяющихся из жидкой фазы. Их карбидные составляющие включают следующие компоненты (табл. 2, рис. 3, в), мас. %: 33...34 Cr; 17...24 W; 9...16 Re; 7...10 Mo. Это близко по содержанию к карбидам типа $Me_{23}C_6$. В процессе дальнейшей термообработки возможно формирование соединения $Me_{23}(C, B)_6$ изоморфного карбиду $Cr_{23}C_6$. Сложное соединение типа $Me_{23}C_3B_3$ имеет большую область гомогенности, когда происходит замещение атомов углерода бором с одновременным увеличением кристаллической решетки соединения [15].

Второй тип эвтектики — междендритные сложнолегированные эвтектики, имеющие следующее содержание компонентов (рис. 2, в), мас. %: 61,8...62,7 Ni; 14,0...14,3 Co; 7,3...9,6 Cr; 1,7...2,0 Al; 0,85 Mo; 2,7...4,5 Hf; 4,8Ta; 1 W. Согласно ДТА, температура, при которой происходят выделения данных фаз, составляет приблизительно 1040 °С (см. рис. 1, в). Объемная доля данных эвтектических фаз в матричном растворе равна 25...30 %, их микротвердость — HV 7540 МПа при микротвердости матричного раствора HV 4035 МПа (см. рис. 2, ж-и, 3, в). Данные эвтектики имеют сложную структуру, основой которой является $\gamma + Ni_3B$. На кривой ДТА (см. рис. 1, в) температура 1150 °С скорее всего соответствует процессу начала плавления эвтектики $\gamma + Ni_3B$.

В процессе кристаллизации в металле припоя № 11 из раствора выделяется незначительное количество стабильных полиэдрических карбидов MeC на основе Ta (63 мас. %) и Hf (14...17 мас. %). Объемная доля данных фаз, имеющих микротвер-



Таблица 2. Содержание (мас. %) компонентов в структурных составляющих закристаллизовавшегося металла

Спектр ДТА	B*	Al	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re
Базовый припой № 1										
1	—	2,43	8,42	8,68	80,47	—	—	—	—	—
2	2,03	4,08	11,46	8,24	74,18	—	—	—	—	—
3	2,30	4,34	11,87	7,92	73,57	—	—	—	—	—
4	14,90	—	83,93	0,89	1,27	—	—	—	—	—
5	16,07	—	81,60	0,93	1,40	—	—	—	—	—
6	15,32	—	82,24	0,80	1,64	—	—	—	—	—
Сплав Rene-142										
1	—	5,35	7,34	12,44	60,00	1,07	0,61	5,43	4,13	3,63
2	—	5,12	6,99	12,27	59,40	1,34	—	4,97	5,57	4,34
3	—	—	0,97	1,36	5,00	1,18	14,88	71,82	2,35	1,44
4	—	—	0,73	0,48	1,97	1,78	15,89	75,37	2,92	0,85
5	—	6,30	6,43	10,47	52,73	1,64	1,95	7,00	2,29	1,19
Комплексный припой № 11										
1	—	4,73	8,91	10,57	68,19	0,59	—	2,42	3,16	1,43
2	—	4,70	8,99	11,87	68,73	0,68	—	2,08	2,08	0,86
4	—	4,03	7,78	12,37	71,53	0,51	—	1,65	2,12	—
5	—	—	2,16	0,65	2,76	1,99	19,99	68,94	3,12	0,40
6	—	—	1,49	0,57	3,05	1,87	21,13	68,30	1,27	2,32
7	—	—	40,67	5,64	8,44	10,02	—	3,63	20,54	11,08
8	—	—	47,18	4,70	7,53	5,82	0,53	1,11	14,83	18,29
9	—	—	46,23	4,41	5,97	6,76	—	—	20,49	16,13
10	—	1,68	7,32	14,31	65,34	0,85	4,49	4,95	1,06	—
11	—	1,99	9,56	13,97	66,18	0,85	2,70	4,73	—	—
12	—	—	37,89	5,71	9,15	10,25	—	3,52	24,37	9,11

* При определении содержания бора методом рентгеноспектрального анализа сложность состоит в перекрытии линий бора линиями молибдена.

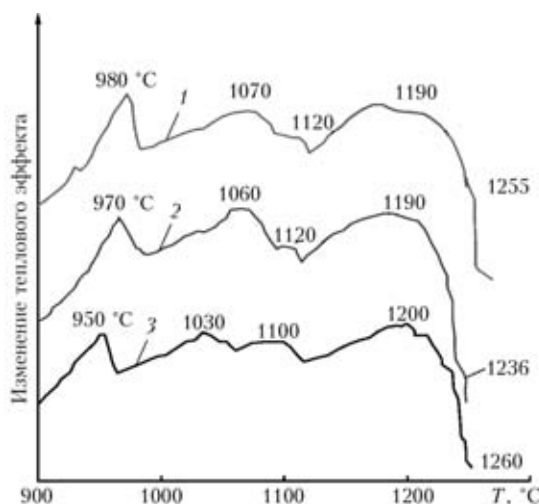


Рис. 4. Кривые ДТА, полученные при кристаллизации расплавленных слитков комплексных припоев № 1 + NiC₂ + 60 % Rene-142 с различным содержанием кремнийсодержащей составляющей NiC₂: 1 — припой № 13; 2 — № 14; 3 — № 12

дость *HV* 18000 МПа, относительно мала (1...2 %) (см. рис. 3, в).

Таким образом, при смешивании порошков базового припоя и наполнителя Rene-142 расширяется интервал плавления–кристаллизации паяльной смеси ($\Delta T = 240\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с исходными составляющими (см. табл. 1, рис. 1, а, б), что не является положительным фактором для формирования гомогенных паяных швов. При широком интервале кристаллизации и малом времени протекания этого процесса происходит образование гетерогенных систем с большим многообразием вторичных фаз, выделяющихся как из расплава, так из твердого раствора. Многие из этих фаз являются стабильными и сохраняются при последующей термообработке, что негативно влияет на пластичность и прочностные характеристики ПС.

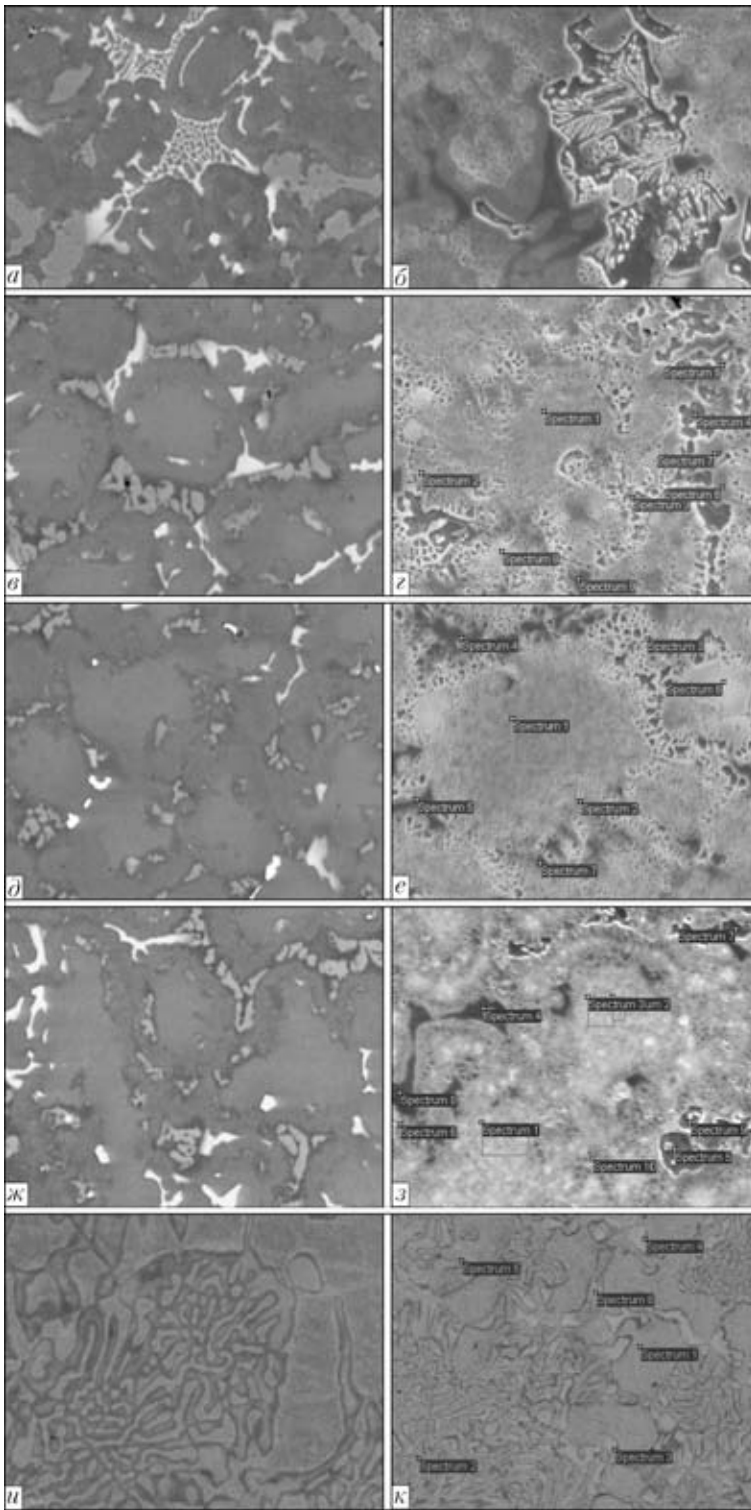


Рис. 5. Микроструктура металла закристаллизовавшихся образцов комплексных припоев типа № 1 + 60 % Rene-142 без кремния (а, б) и с различным содержанием добавок Ni-12: в, г — 15; д, е — 20; ж, з — 25 об. %; и, к — припой Ni-12; а, в, д, ж, и, $\times 500$; б, г, е, з, к, $\times 1000$

Вместе с тем, введение в припой № 1 наполнителя Rene-142 уменьшает общее содержание бора до 1 мас. % за счет легирования припоя компонентами суперсплава и концентрацию низкотемпературной боридной эвтектики в металле шва (см. рис. 1, б, г). Это снижает интенсивность образования фронта боридов хрома вдоль линии сплав-

ления и уменьшает глубину проникновения бора в паяемый металл. Однако количество боридных фаз в объеме закристаллизовавшегося шва сохраняется достаточно большим и термообработка не обеспечивает запаса пластичности паяным соединениям (все они разрушались хрупко).

Для увеличения жидкотекучести борсодержащего припоя при одновременном уменьшении его реакционной способности по отношению к паяемой основе в композицию припоя № 1 + Rene-142 в качестве второго депрессанта дополнительно вводили кремний в виде порошка промышленного припоя Ni-12 (Ni-12 % Si) с $T_L = 1143^\circ\text{C}$ (1150°C) (см. рис. 1, в). Кремний добавляли в борсодержащий припой как компонент, снижающий температуру плавления паяльной смеси и влияющий на растворимость бора в матрице шва. Вводимый одновременно с ним никель разбавлял композиционный припой, предотвращая избыточное легирование.

Содержание депрессанта варьировали в пределах 15...25 мас. %, что способствовало повышению таких механических свойств, как прочность и вязкость разрушения ПС. Добротность ($\sigma_B^{ПС} / \sigma_B^{0,М}$, где $\sigma_B^{ПС}$, $\sigma_B^{0,М}$ — предел прочности соответственно ПС и основного металла) ПС достигала 0,96...1,00 при стабильном относительном удлинении 4...10 % [5–7].

Расплав Ni-12 % Si кристаллизуется с одновременным выделением двух твердых фаз определенной концентрации — твердого раствора кремния в никеле γ (Ni) и эвтектики $\gamma(\text{Ni}) + \text{Ni}_3\text{Si}_2$. При температуре приблизительно 1150°C и содержании кремния 11,5...12,0 мас. % образуется эвтектика. На кривой плавления ДТА видно, что Ni_3Si (13,76 мас. % Si) претерпевает два превращения при 1120°C и 1040°C , и в итоге образуется эвтектоидоподобная микроструктура (см. рис. 1, в, 5, и, к), что соответствует диаграмме состояния Ni-Si [16]. При температуре 20°C закристаллизова-

вшийся припой представляет собой $\gamma(\text{Ni})$ -твердый раствор (микротвердость $HV 3870$ МПа), а эвтектика — $\gamma(\text{Ni})$ -твердый раствор и $\text{Ni}_3\text{Si}(\text{B})$ 11,3...12,8 мас. % Si (микротвердость составляет $HV 7740$ МПа). Последний образуется в результате перитектической реакции между сплавом и Ni_3Si_2 при температуре 1165°C и первичными



Таблица 3. Содержание (мас. %) компонентов структурных составляющих закристаллизовавшегося металла комплексных припоев с различным содержанием добавок HC12

Спектр ДТА	Al	Si	Cr	Co	Ni	Mo	Hf	Ta	W	Re
№ 1 + 15 % HC12 + 60 % Rene-142										
1	3,48	0,61	8,12	9,92	68,23	0,84	—	1,88	4,59	2,27
2	3,68	2,54	7,17	9,91	71,74	0,47	—	0,66	1,74	2,10
3	3,65	2,65	4,90	8,11	75,76	—	—	3,19	0,93	0,80
4	1,13	0,40	4,70	11,89	68,69	—	7,51	4,84	0,84	—
5	1,51	0,71	5,09	11,66	65,87	0,37	8,01	5,97	—	0,82
6	3,07	3,75	7,72	11,56	72,76	—	—	—	—	1,02
8	3,95	2,32	8,17	10,13	67,97	0,70	—	0,9	2,74	3,13
9	—	—	48,07	4,62	6,84	6,03	—	—	14,70	19,75
№ 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142										
1	3,3	1,75	6,88	9,54	69,38	0,72	—	1,16	3,44	3,82
2	2,04	3,86	7,55	10,21	72,78	0,3	—	0,96	1,32	0,99
5	0,43	—	29,51	5,28	20,49	9,94	0,46	3,18	17,85	12,86
6	2,93	2,81	7,7	9,75	70,43	0,53	0,53	1,07	1,8	2,47
7	0,99	—	4,19	9,68	66,50	0,33	9,12	7,55	1,65	—
№ 1 + 25 % HC12 + 60 % Rene-142										
1	4,02	0,77	6,82	10,06	67,23	0,69	0,36	2,67	5,06	2,33
2	4,00	1,26	6,92	10,10	67,12	0,83	—	2,15	3,83	3,82
4	—	—	31,33	4,31	8,44	12,87	0,4	2,78	25,55	14,31
5	1,21	0,39	3,93	10,87	67,26	—	8,55	7,34	0,47	—
6	4,83	2,58	5,56	8,62	71,48	0,83	—	2,65	2,59	0,87
7	2,38	7,03	4,31	9,06	74,80	0,54	1,35	0,53	—	—
10	3,89	3,27	5,49	9,04	72,74	0,61	0,24	3,15	0,89	0,68
HC12										
1	—	8,24	—	—	91,76	—	—	—	—	—
2	—	12,08	—	—	87,92	—	—	—	—	—
3	—	15,39	—	—	84,61	—	—	—	—	—
5	—	13,78	—	—	86,22	—	—	—	—	—

кристаллами силицида Ni_5Si_2 (15,39 мас. %) (табл. 3, рис. 5, и, κ).

Благодаря введению эвтектического припоя HC12 в композиционный припой № 11 изменяются структура и фазовый состав металла паяных швов, что обеспечивает улучшение технологических свойств ПС. Одновременно изменяется характер термограмм кремний- и борсодержащего припоя: процессы кристаллизации смещаются в сторону более низких температур со слабовыраженными пиками на кривых плавления-кристаллизации, а значение T_L снижается на 60 °С по сравнению с борсодержащим припоем № 11.

Кремний, введенный в припой в виде эвтектической составляющей, способствует уменьшению объемной доли и размера вторичных упрочняющих фаз в затвердевшем припое, а также дискретному

характеру их распределения по границам дендритов (см. рис. 5, в). При одинаковой температуре пайки у припоев № 11 и 12 на 40...50 °С сужается интервал кристаллизации. Соответственно процесс кристаллизации в бор- и кремнийсодержащем комплексном припое будет протекать с меньшей скоростью и более полно.

Поскольку расплав припоя при введении HC12 разбавляется никелем, объемная доля вторичных фаз в паяном шве уменьшается (см. рис. 5, в). Содержание бора в припое № 12 изменяется от 1,0 до 0,5 мас. %, вследствие чего значительно уменьшается объемная доля выделяющихся боридов хрома или никеля в металле шва. В закристаллизованной структуре штриховые эвтектики $\gamma + CrB$ не наблюдаются, а остаточные эвтектики типа $\gamma + Ni_3B$ присутствуют в виде изоли-



Таблица 4. Прочность ПС ряда жаропрочных никелевых сплавов при температуре испытаний $T_{исп} = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Тип сплава	Припой	σ_b , МПа (среднее значение)		Добротность ПС
		основа	ПС	
ЧС70ВИ	№ 1 + 60 % Rene-142	813,5	732,5	0,90
	№ 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142		778,0	
ВЖЛ12У	№ 1 + 60 % Rene-142	833,0	721,0	0,86
	№ 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142		873,0	
ЖС26ВИ	№ 1 + 60 % Rene-142	727,0	692,0	0,95
	№ 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142		718,5	
ЖС26НК	№ 1 + 60 % Rene-142	868,0	766,0	0,88
	№ 1 + 20 % HC12 + 60 % Rene-142		857,0	

рованных включений в матрице шва. Минимальное содержание боридных эвтектик (до 5...8 об. %) по сравнению с 35...40 об. % в борсодержащем припое № 11 является результатом присутствия кремния. Чисто боридные эвтектики охрупчивают ПС при 20 °С, а при температуре отжига (около 1080...1160 °С) расплавляются и выпотевают из шва, в результате чего в металле паяных швов образуются поры и раковины.

При использовании комплексного припоя с кремнием изменяется химический состав дискретных эвтектических фаз типа $\gamma + Ni_3B$. В них уменьшается массовая доля кобальта (с 14 до 10 %), хрома (с 9 до 4 %), но незначительно возрастает массовая доля никеля (с 63 до 67 %) и гафния (с 2,7...4,5 до 6...9 %). Дискретные эвтектики формируются на основе интерметаллидной фазы Ni_nHf_m (см. табл. 3, рис. 5, б). Возникновение интерметаллидов связано с низкой растворимостью гафния в γ -твердом растворе [17].

Исследовали системы порошковых припоев № 1 + HC12 + 60 % Rene-142 с различным содержанием припоя HC12. Термограммы припоев № 12–14, и соответствующие интервалы кристаллизации припоев с 15...25 мас. % HC12, представлены на рис. 4 и в табл. 1.

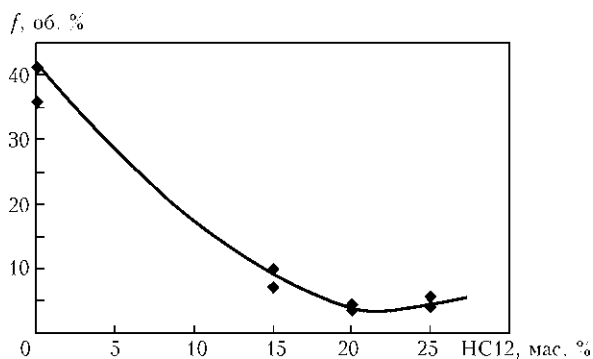


Рис. 6. Зависимость объемной доли f вторичных фаз в металле шва системы № 1 + HC12 + 60 % Rene-142 от содержания вводимого HC12

Кристаллизация комплексных припоев с кремнием имеет сложную природу — на термограммах имеются четыре экзотермических перегиба. Температура T_S и T_L этих сплавов практически одинакова (см. табл. 1), однако объемная доля структурных составляющих различная. Основными фазами в закристаллизовавшихся швах являются γ -твердый раствор, островковые эвтектики типа $\gamma + Ni_3B$, дискретные карбидные фазы типа $Me_{23}C_6$, дисперсные карбиды MeC и неравновесная γ' -фаза. Содержание сложнoleгированной эвтектики и боридов хрома больше в припое

№ 13, чем в припоях № 12 и 14, что подтверждено микроструктурой паяных швов на рис. 5 и данными табл. 3.

Увеличение количества вводимого в припой кремния (с 25 % HC12) приводит к тому, что на междендритных границах появляются единичные образования размером до 3 мкм, в которых содержание кремния достигает 5,7...7,0 мас. %, а никеля — 71...72 мас. %. По химическому составу данное соединение близко к силициду Ni_3Si , нижняя температура выделения которого из твердого раствора составляет около 1040 °С [16].

Вследствие уменьшения содержания хрома в припое за счет разбавления твердого раствора никелем изменялась морфология карбидных фаз: в них увеличивалось содержание вольфрама (25 мас. %) по сравнению с 14 мас. % в базовой системе композиции припоя № 11. Объемная доля карбидных фаз и их размеры с введением кремния уменьшались.

Наиболее оптимальной, исходя из объемной доли вторичных (боридных и карбоборидных) фаз в металле паяных швов, оказалась система с 20 % HC12 (рис. 6). Именно при такой массовой доле вводимой добавки HC12 получали структуру затвердевшего припоя дисперсионно-упрочненного типа с минимальным содержанием вторичных фаз и ликвационной неоднородностью.

На рентгенодифракционных картинах слитков (расплавленных и закристаллизованных порошков) припоев № 1, 11 и 12 с кремнием (рис. 7) присутствуют линии, соответствующие γ -матричному раствору на основе никеля и боридам CrB и Ni_3B . У припоя № 11 интенсивность линий твердого раствора незначительная, т. е. объемная доля вторичных фаз больше, чем в γ -растворе. Относительная интенсивность дифракционных линий γ -матричного раствора свидетельствуют о текстурированном состоянии металла закристаллизовавшегося припоя, что подтверждено результатами дифрактометрического анализа. По интенсивности линий на дифрактограммах, идентифици-



рованных как CrB, установлено, что наибольшая объемная доля этой составляющей имеет место в припоях Ni–Co–Cr–Al–2,5 % В и № 1 + 60 % Rene-142. Связывание хрома в боридные соединения приводит к потере жаростойкости сплава при уменьшении содержания этого элемента в матрице шва.

Для припоев с кремнием интенсивность этих линий незначительная, поскольку содержание данных фаз в металле шва минимальное, что подтверждено результатами различных исследований. Относительная интенсивность линий боридов CrB и Ni₃B при использовании припоя № 11 больше, чем припоя № 12. В припое с кремнием (№ 12) бор в основном выделяется в виде дисперсных частиц Ni₃B размером 0,3...0,7 мкм как по осям дендритов, так и в междендритных областях. Указанный борид имеет цементитную структуру, т. е. дисперсионно-упрочненного типа. Кремний несколько стабилизирует борид Ni₃B как компонент, «расширяющий решетку» [15], и способствует внедрению бора в решетку цементита.

Для образца припоя № 12 обнаружены дифракционные линии, соответствующие карбидным фазам типа MeC. Четко выраженные пики свидетельствуют об их присутствии в закристаллизовавшемся припое. Структурным и рентгеноспектральным анализом подтверждено наличие карбидных фаз на основе (Ta, Hf, W)C, имеющих вид дисперсных частиц размером 3...7 мкм.

Для кремнийсодержащего припоя № 12 на рентгенодифракционной картине образуются пики интенсивности, проиндентифицированные как интерметаллидные фазы Ni₃M, очевидно, соответствующие фазе γ'-Ni₃Al, которая является основной упрочняющей фазой, выделяющейся из твердого раствора при его охлаждении. Ее содержание значительно уже в процессе кристаллизации по сравнению с борсодержащим припоем № 11, у которого пики на рентгенограмме не обнаруживаются. Введение в припой № 11 второго депрессанта в виде HC12 (соответственно снижение T_L на 60 °С) при сужении интервала ΔT_L – T_S способствует более полной кристаллизации расплава припоя без образования развитых эвтектик. Низкотемпературный пик при температуре 950 °С на кривой ДТА кристаллизации припоя № 12, по всей вероятности, соответствует началу выделения из твердого раствора дисперсной неравновесной γ'-фазы (см. рис. 1, з).

Как следует из работ [4–6], двухступенчатая термообработка после пайки уменьшает ликвационную неоднородность, присущую всем литым сплавам после кристаллизации, и обеспечивает получение однородных по составу, размеру и морфологии частиц упрочняющей фазы γ'-Ni₃Al как в осях, так и в междендритных пространствах, а

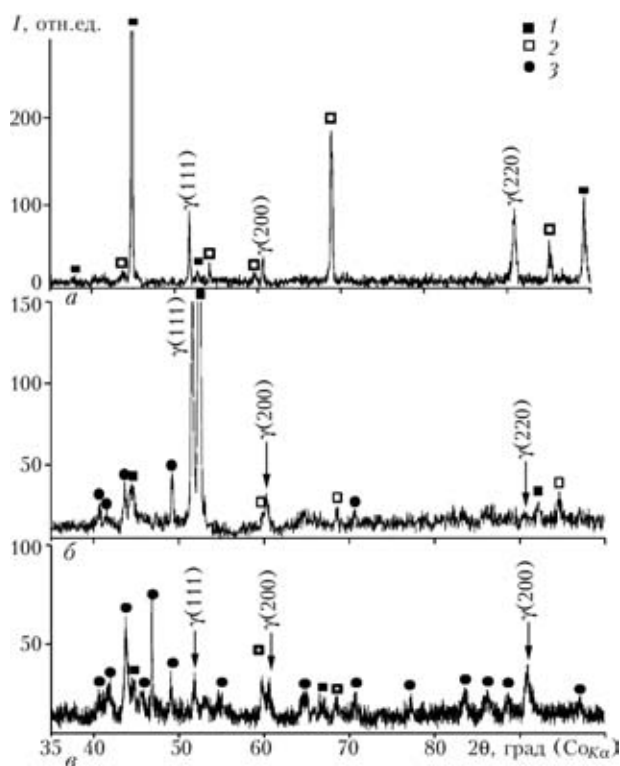


Рис. 7. Дифрактограммы базового припоя № 1 (а), композиционных припоев системы № 1 + 60 % Rene-142 без кремния (№ 11) (б) и с добавкой 20 мас. % HC12 (№ 12) (в): 1 — CrB; 2 — Ni₃B; 3 — Ni₃Me

следовательно, способствует более высокой длительной прочности металла паяного шва [18].

С увеличением массовой доли порошка припоя Ni–12 % Si от 15 до 25 % микротвердость матрицы по осям дендрита изменяется в пределах HV 3940...4230 МПа, что связано с ростом объемной доли фазы γ'-Ni₃Al. При этом дисперсность γ'-частиц уменьшается (см. рис. 5). Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае применения припоя с 20 мас. % HC12 происходит перераспределение легирующих элементов в объеме дендрита еще в процессе кристаллизации.

Наиболее полно к равновесному состоянию в процессе кристаллизации приближается припой с 20 % HC12 (№ 12) (см. рис. 5, д, е). Данная композиция обеспечивает минимальное содержание вторичных упрочняющих фаз в металле припоя, их дискретное распределение по границам дендритов, вследствие чего имеет место сглаживание пиков на кривой ДТА (см. рис. 1, д; 5, д, е). Объемная доля пограничной γ'-эвтектической фазы при этом минимальная, первичная γ'-фаза выделяется по осям дендритов равномерно и в максимальном объеме.

Для подтверждения рациональности выбора состава бор- и кремнийсодержащего припоя исследовали систему композиционного припоя № 19 (см. рис. 1, е). На кривых ДТА, полученных для данного припоя, видно, что интервал кристаллизации расширяется до 230 °С. При затвердевании такого при-