

УДК 621.791.3.04; 539.434

ВПЛИВ ЛЕГУВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЖАРОТРИВКІСТЬ НІКЕЛЕВИХ ПРИПОЇВ І ПАЯНИХ З'ЄДНАНЬ

С. В. МАКСИМОВА, В. В. ВОРОНОВ, П. В. КОВАЛЬЧУК,
І. В. ЗВОЛІНСЬКИЙ

Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Подано результати досліджень впливу адгезійно-активних елементів на жаротривкість експериментальних припоїв системи Ni–Cr–Co–Al–(Ti, Nb, W, Mo, Zr) та паяних з'єднань з жароміцного нікелевого сплаву ЖС6У. Визначено, що легування цирконієм (>2 wt%) суттєво погіршує жаротривкість як припою, так і гальтельних ділянок паяного з'єднання. Показано, що частково компенсувати його негативний вплив можна завдяки додатковому легуванню хромом. Встановлено, що таке легування (до 15 wt%) дає можливість підвищити жаротривкість нікелевого припою майже на 30%. Також результатами досліджень доведено, що додаткове легування експериментальних припоїв титаном та ніобієм замість цирконію дозволяє отримати жаротривкість як припою, так і паяного з'єднання, близькою до показників для основного металу – жароміцного нікелевого сплаву ЖС6У.

Ключові слова: високотемпературне вакуумне паяння, припій, жароміцний нікелевий сплав, жаротривкість, глибина окиснення, адгезійно-активні елементи.

The influence of adhesive-active elements on the heat resistance of the experimental Ni–Cr–Co–Al–(Ti, Nb, W, Mo, Zr)-based filler and brazed joints of nickel superalloy ZhS6U made these fillers are analyzed. Doping with zirconium (>2 wt%) has been found to significantly impair the heat resistance of both the brazing filler metal and the brazed joints. It is shown that it is possible to partially compensate the negative effects of zirconium, due to increased doping with chromium. It is noted that the additional doping with chromium (up to 15 wt%) can increase the heat resistance of nickel filler metal by almost 30%. It is also found that additional alloying with titanium and niobium instead of zirconium allows obtaining a level of heat resistance of both filler metal and brazed joint close to the values of the base metal – heat-resistant nickel superalloy ZhS6U.

Keywords: high-temperature vacuum brazing, brazing filler metal, nickel superalloy, heat resistance, oxidation depth, adhesive-active elements.

Вступ. Жароміцні сплави (високотемпературні, високоміцні сплави на основі Ni, Co та Fe) є основними матеріалами, які застосовують у конструкціях авіаційних, морських і наземних газотурбінних двигунів та енергетичних установок. Сучасні ливарні жароміцні нікелеві сплави (ЖНС) – це складні багатокомпонентні системи, до складу яких може входити до 12...15 легувальних елементів, причому деякі з них одночасно присутні в складі різних фаз і по-різному впливають на ті чи інші властивості [1–3].

У вітчизняній практиці корозійностійкі ливарні ЖНС розробляють, здебільшого, на базі системи нікель–хром (Ni–Cr). При цьому саме хром є основним легувальним елементом, який забезпечує їх стійкість в умовах високотемпературної корозії [1–3]. Щодо легування іншими елементами, то одночасна присутність Cr, Al, Ti, Y, Nd, Ce у складі ливарних ЖНС ефективніше впливає на жаротривкість,

ніж еквівалентна кількість одного елемента [1, 4]. При цьому окисні плівки на поверхні жароміцних нікелевих сплавів головно складаються з Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , Al_2O_3 та TiO_2 і мають пошарову структуру, що вказує на кілька стадій окиснення залежно від температури та тривалості витримки [4, 5]. Якщо внутрішня дифузія кисню швидша, ніж дифузія металевих елементів назовні через оксидну плівку, є глибше та суттєвіше т.зв. “внутрішнє окиснення” [5, 6]. Утворення внутрішнього оксиду в матриці сплаву неминуче змінює хімічний склад, що сильно шкодить експлуатаційним характеристикам матеріалу. Так, через локальну зміну складу, пов’язану з втратою Al, може зменшуватись кількість γ -фази, що суттєво погіршить механічні властивості жароміцного сплаву [5, 7, 8]. Крім того, крихкий оксид у матриці сплаву також збільшує ймовірність утворення тріщин. Тому дослідження жаротривкості сплавів (припоїв) і окремих паяних з’єднань, які призначені для експлуатації в умовах підвищеної температури, важливі для створення окремих вузлів і деталей.

Нижче наведені результати досліджень з визначення жаротривкості експериментальних припоїв для паяння ливарних ЖНС, проаналізовано вплив адгезійно-активних елементів на жаротривкість припоїв та паяних з’єднань зі сплаву ЖС6У.

Об’єкт та методи випробувань. Базову систему припоїв Ni–Cr–Co–Al–(Me) обрано з урахуванням впливу кожного конкретного елемента на властивості ЖНС [9, 10]. Тут легування хромом забезпечує стійкість експериментальних припоїв до високотемпературної корозії [5, 11]. З огляду на необхідність наближення складу припою до складу основного металу і забезпечення необхідної температури плавлення, сплави базової системи додатково легували ніобієм, титаном, цирконієм, вольфрамом і молібденом. Цирконій застосовували як депресант для зниження температури солідусу і ліквідусу припою. Межі вмісту алюмінію і титану в експериментальних припоях обрано з міркувань забезпечення міцності внаслідок утворення необхідної об’ємної частки зміцнювальної γ -фази $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$. Кількість легувальних елементів (Ti, Nb, Zr, Cr) в експериментальних припоях змінилась завдяки нікелю, концентрація інших складників залишалась сталою.

Високотемпературне паяння напускних зразків з жароміцного нікелевого сплаву ЖС6У здійснювали за температури $T = 1220^\circ\text{C}$ та витримки $t = 3$ min у вакуумній камері з радіаційним нагрівом у розрідженому робочому просторі $(2\dots5)\cdot 10^{-3}$ Pa. Жаротривкість паяних з’єднань (галтельних ділянок) досліджували визначенням глибини окиснення, застосовуючи оптичний металографічний мікроскоп серії “ММТ-1600В”, оскільки саме в цих ділянках формується структура припою, яка найбільше відповідає його вихідному складу.

Жаротривкість припоїв і основного металу визначали ваговим методом. Температуру випробувань ($T = 900^\circ\text{C}$ з тривалістю ізотермічної витримки $t = 67$ h) обирали з урахуванням умов експлуатації готових виробів. Зразки попередньо зважували на аналітичних вагах “Radwag AS 220.R2” (I клас точності за ДСТУ EN 45501), потім їх розміщували в керамічних боксах, завантажували в муфельну піч СНОЛ-7.2/1300 і нагрівали до температури 900°C з ізотермічною витримкою 6...9 h (у повітряній атмосфері печі). Після цього піч вимикали, зразки охолоджували і далі термічний цикл повторювали. Контрольне зважування здійснювали після 25; 50; 67 h випробувань.

Зміну маси досліджуваних зразків розраховували за формулою

$$\Delta m = m_1 - m_0,$$

де m_1 , m_0 – маса після та до нагрівання зразка, відповідно.

Питома вагу ρ (g/m^2) розраховували за формулою

$$\rho = \Delta m/S,$$

де S – площа поверхні зразка (m^2).

Досліджували жаротривкість паяних з'єднань, виконаних за допомогою експериментальних припоїв системи Ni-Cr-Co-(Al, Ti, Nb, W, Mo, Zr) (див. таблицю), методом визначення глибини окиснення. Це пов'язано насамперед з тим, що для паяння використовуємо малу масу наважки припою (~0,03 g) і, як наслідок, отримуємо незначне співвідношення маси припою до маси основного металу (в межах 0,022...0,048).

Окрім того, це призводить до формування в паяних з'єднаннях швів малої товщини (до 50 μm), що не дає можливості адекватно оцінити ваговим методом жаротривкість саме паяного з'єднання. Слід зазначити, що оскільки не отримали паяні з'єднання стабільної якості, використовуючи припій № 3, вирішили його цим методом не досліджувати.

Результати та їх обговорення. Зовнішній вигляд зразків після нагріву за високої температури свідчить про присутність продуктів окиснення на їх поверхні (рис. 1).

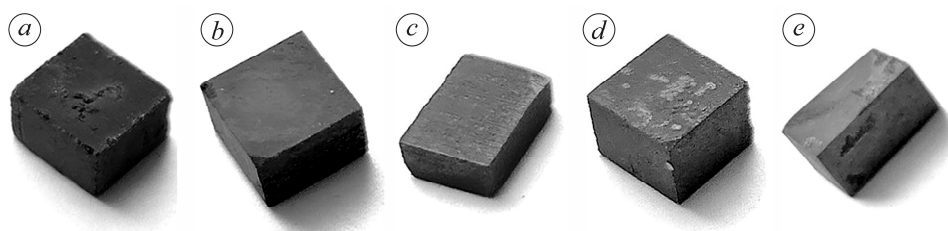


Рис. 1. Зовнішній вигляд зразків експериментальних припоїв після нагрівання ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67\text{ h}$): *a* – припій № 1; *b* – № 2; *c* – № 3; *d* – № 4; *e* – ЖС6У (див. таблицю).

Fig. 1. Appearance of experimental brazing filler metal after heating ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67\text{ h}$): *a* – filler № 1; *b* – № 2; *c* – № 3; *d* – № 4; *e* – ZhS6U (see Table).

За експериментальними результатами встановлено, що питома вага зразків під час випробувань змінюється практично лінійно залежно від тривалості витримки. Найнегативніше на жаротривкість експериментальних припоїв впливає їх легування цирконієм в кількості $\geq 2\text{ wt\%}$ (припій № 1 на рис. 2*a*). Зменшення його концентрації з 2 до 1 wt% сприяє підвищенню жаротривкості припою \approx на 30% (№ 2, рис. 2*b*).

Збільшення вмісту хрому у складі припою (до 15 wt%) також дає змогу підвищити його жаротривкість майже на 30% навіть за умови легування цирконієм до 2 wt% (припій № 3 на рис. 2*b*). Це пояснюємо тим, що оксидна плівка має більшу частку оксиду хрому (Cr_2O_3), який характеризується підвищеною температурною стабільністю та хорошими захисними властивостями [12, 13].

У припої № 4 для зниження температури ліквідусу до придатного рівня замість цирконію застосували додаткове легування титаном та ніобієм (сукупно Ti+Nb до 15%). Він продемонстрував найменший питомий приріст маси – 0,12 g/m^2 (близький до значень для сплаву ЖС6У).

Вміст адгезійно-активних елементів у експериментальних припоях системи Ni-Cr-Co-(Al, Ti, Nb, W, Mo, Zr)

№ припою	Вміст хімічних елементів, wt%			
	Ti	Nb	Zr	Cr
1	10	5	2	7
2	5	5	1	7
3	5	10	2	15
4	7,5	7,5	–	7
ЖС6У	2,5	1	< 0,04	9

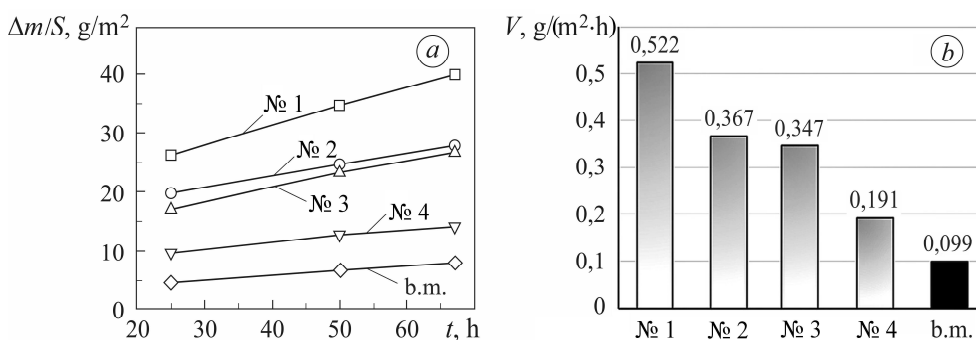


Рис. 2. Зміна питомої ваги зразків після випробувань $\Delta m/S$ (a) та середня швидкість високотемпературної корозії V (b) експериментальних припоїв № 1–4 і основного металу (b. m.) ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67$ h).

Fig. 2. Change of specific weight of samples after tests $\Delta m/S$ (a) and average speed of high-temperature corrosion V (b) of the experimental filler metal № 1–4 and the base metal (b. m.) ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67$ h).

Під час дослідження глибини окиснення в галтельних ділянках паяних зразків (рис. 3), виконаних за допомогою експериментальних припоїв, отримано аналогічні результати.



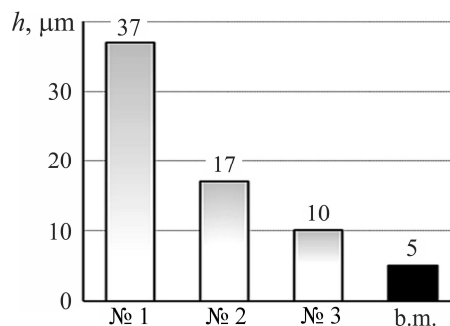
Рис. 3. Зовнішній вигляд паяних зразків після нагрівання ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67$ h), отриманих зі застосуванням припоїв: a – № 1; b – № 2; c – № 4.

Fig. 3. Appearance of brazed samples made with the experimental filler metals after heating ($T = 900^\circ\text{C}$; $t = 67$ h): a – № 1; b – № 2; c – № 4.

Встановлено, що глибина окиснення паяних з'єднань залежить від вмісту цирконію в експериментальних припоях. Найвищі значення (31...43 μm) отримали в галтельній ділянці зразка, виконаного за допомогою припою, який містив у складі 2 wt% цирконію (№ 1, рис. 4).

Рис. 4. Середня глибина окиснення зразків h , виконаних за допомогою експериментальних припоїв № 1, 2, 4 та основного металу (b. m.), після випробувань за температури 900°C упродовж 67 h.

Fig. 4. The average depth of oxidation h of brazed samples, made with the experimental filler metal № 1, 2, 4 and the base metal (b. m.) after testing at 900°C at 67 h.



Слід зазначити, що глибина окиснення навіть у зоні вихідної галтелі становила ~ 20 μm (рис. 5b), що в 4 рази вище рівня окиснення основного матеріалу (сплав ЖС6У).

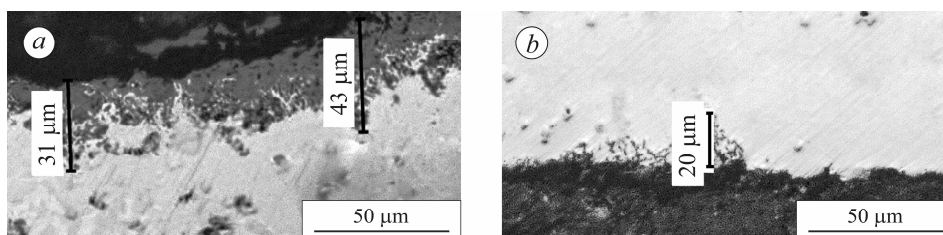


Рис. 5. Глибина окиснення у зоні вхідної (а) та вихідної (б) галтелі зразка, виконаного припоєм № 1, після випробувань за температури 900°C упродовж 67 h.

Fig. 5. Depth of oxidation in the inlet (a) and outlet (b) fillets area of the sample with brazed experimental filler metal № 1, after testing at a temperature of 900°C at 67 h.

Зниження кількості цирконію у припої до 1 wt% (припій № 2) призводить до зменшення середньої глибини окиснення у зоні вхідної галтелі більш ніж на 50% (17 μm). При цьому у зоні вихідних галтелей глибина окиснення близька до показників основного металу (5...6 μm).

Використання припою, який не містить цирконію, але додатково легований титаном та ніобієм, дає змогу знизити середню глибину окиснення ще майже на 40% – до 10 μm (припій № 4, рис. 4). З протилежної сторони зразка, у зоні вихідної галтелі глибина окиснення не перевищує 5 μm.

ВИСНОВКИ

Під час досліджень оцінили жаротривкість експериментальних припоїв на базі системи Ni–Cr–Co–(Al, Ti, Nb, W, Mo, Zr) (в литому стані) з різним вмістом адгезійно-активних компонентів, а також паяних з'єднань зі сплаву ЖС6У. Встановили, що жаротривкість досліджуваних припоїв дещо поступається жаротривкості основного металу. Визначено, що легування базової системи припою цирконієм (у кількості ≥ 2 wt%) призводить до погіршення жаротривкості як припою, так і паяного з'єднання. Показано, що додаткове легування хромом (до 15 wt%) дає змогу дещо компенсувати негативний вплив цирконію і підвищити жаротривкість припою майже на 30%. Встановлено, що найвищу жаротривкість (близьку до значень для сплаву ЖС-6У) демонструє експериментальний припій без цирконію, який для забезпечення необхідного рівня температури ліквідусу сукупно легований Ti+Nb в кількості до 15 wt%.

1. Беліков С. Б., Коваль А. Д. Принципи легування корозійностійких ливарних жароміцних сплавів на основі нікелю для деталей гарячої частини газотурбінних установок // *Металознавство та обробка металів*. – 1995. – № 2. – С. 20–26.
2. Каблов Е. Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия). – М.: МИСиС, 2001. – 632 с.
3. *On the oxidation resistance of nickel-based superalloys* / A. Sato, J. Moverare, M. Hasselqvist, and R. Reed // *Adv. Mat. Res.* – 2011. – **278**, № 7. – P. 174–179. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.278.174
4. *High-temperature oxidation behavior of Ni-based superalloys with Nb and Y and the interface characteristics of oxidation scales* / Weng Fei, Yu Huijun, Chen Chuanzhon, and Wan Kai // *Surf. and Interface Analysis*. – 2014. – **47**, № 3. DOI:10.1002/sia.5718
5. *Effect of Nb addition on the internal oxidation of novel Ni-base superalloy* / Xianjue Ye, Biao-biao Yang, Ruilin Lai, Jiantao Liu, Shu Yu, and Yunping Li // *Corr. Sci.* – 2022. – **198**. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110100
6. *Modelling of high temperature oxidation of alumina-forming single-crystal nickel-base superalloys* / M. Bensch, A. Sato, N. Warnken, E. Affeldt, R. C. Reed, and U. Glatzel // *Acta Mat.* – 2012. – **60**. – P. 5468–5480. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.06.036

7. *The role of oxidation damage in fatigue crack initiation of an advanced Ni-based superalloy* / S. Cruchley, H. Y. Li, H. E. Evans, P. Bowen, D. J. Child, and M. C. Hardy // *Int. J. Fatig.* – 2015. – **81**. – P. 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2015.08.016>
8. *Crack growth micromechanisms in the IN718 alloy under the combined influence of fatigue, creep and oxidation* / D. G. Leo Prakash, M. J. Walsh, D. Maclachlan, and A. M. Korsunsky // *Int. J. Fatig.* – 2009. – **31**. – P. 1966–1977. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2009.01.023>
9. *Maksymova S. V., Voronov V. V., and Kovalchuk P. V. 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.* – 2019 – **41**, № 11. – С. 1539–1547. DOI: 10.15407/mfint.41.11.1539
10. *Maksymova S. V., Voronov V. V., and Kovalchuk P.V. Technological properties of nickel brazing filler metal and structure of brazed joints from the ZhS6U alloy* // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2021. – **43**, № 8. – С. 1079–1088. DOI: 10.15407/mfint.43.08.1079
11. *Симс Ч. Т. Суперсплавы: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок: В 2-х кн. / Под ред. Ч. Т. Симса, Н. С. Столоффа, У. К. Хагеля.* – М.: Металлургия, 1995. – Кн. 1. – 384 с.; Кн. 2. – 384 с.
12. *Влияние германия на коррозионную стойкость припоя* / С. В. Максимова, В. В. Мясо-ед, Л. И. Ныркова, С. Л. Мельничук // *Матеріали Міжнар. наук. конф. “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6”.* – К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2016. – С. 166–168.
13. *Исследование жаростойкости теплозащитных уплотнительных покрытий при их легировании комбинированными лигатурами* / В. А. Богуслаев, П. Д. Жеманюк, В. Л. Грешта, Е. Г. Сотников, З. В. Леховицер, Д. В. Ткач, Л. П. Степанова, А. В. Климов // *Авиационно-космическая техника и технология.* – 2017. – **143**, № 8. – С. 61–67.

Одержано 10.03.2022