

УДК 621.791.37

© Максимова С.В.¹, Мясоед В.В.²**ВЛИЯНИЕ ОСНОВНОГО МАТЕРИАЛА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПАЯНЫХ ШВОВ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА**

Приведена микроструктура и химическая неоднородность паяных соединений алюминидов никеля и титана. С использованием математической модели изучена кинетика диффузионного насыщения припоя алюминием. Приведены результаты микрорентгеноспектральных исследований особенностей структурообразования соединений алюминидов никеля и титана, полученных высокотемпературной вакуумной пайкой с использованием припоев на основе систем Pd-Ni и Ti-Zr. Показано, что при пайке алюминидов никеля и титана наблюдается диффузия алюминия из основного материала в паяный шов и галтельный участок, что приводит к образованию фаз, соответственно, на основе палладия и титана, обогащенных алюминием. При пайке алюминидов никеля припоем системы Pd-Ni-Cr-(Me) паяный шов состоит из твердого раствора на основе никеля, в галтельном участке на основе твердого раствора образуется фаза Pd-Al (Me).

Ключевые слова: пайка, припой, микроструктура, диффузия, структура, межфазная граница, алюминий.

Максимова С.В., М'ясоїд В.В. Вплив основного матеріалу на структуроутворення паяних швів алюмінідів нікелю і титану. Наведено микроструктуру і хімічну неоднорідність паяних з'єднань алюмінідів нікелю і титану. З використанням математичної моделі вивчено кінетику дифузійного насичення припою алюмінієм. Наведено результати микрорентгеноспектрального дослідження особливостей структуроутворення з'єднань алюмінідів нікелю і титану, отриманих високотемпературною вакуумною пайкою з використанням припоїв на основі систем Pd-Ni та Ti-Zr. Показано, що при паянні алюмінідів нікелю і титану спостерігається дифузія алюмінію з основного матеріалу в паяний шов і галтельну ділянку, що призводить до утворення фаз, відповідно, на основі паладію і титану, збагачених алюмінієм. При паянні алюмінідів нікелю припоем системи Pd-Ni-Cr-(Me) паяний шов складається з твердого розчину на основі нікелю, в галтельній ділянці на основі твердого розчину утворюється фаза Pd-Al (Me).

Ключові слова: паяння, припой, микроструктура, дифузія, структура, міжфазна межа, алюміній.

S.V. Maksymova, V.V. Myasoid. Influence of the basic material on the structure formation of brazed joints of nickel and titanium aluminides. Making permanent joints of advanced heat-resistant materials, based on aluminides of nickel and titanium, has a great importance for the many branches of industry. Dominating method for joining is brazing. Melting a brazing alloy in the narrow gap, wetting a base material surface, alloying elements concentrations gradient at the interface result in diffusion processes, enrichment of the seam metal with elements of material being brazed. The present work gives the results of X-ray microspectral examination of structure formation peculiarities of nickel and titanium aluminide joints, produced by a high-temperature vacuum brazing using brazing alloys on the base of Pd-Ni and Ti-Zr systems. It is shown, that in brazing nickel and titanium aluminides the diffusion of aluminium from the base material into a brazed seam and fillet region is observed, thus leading to the formation of phases, respectively, on the base of palladium and titanium, enriched with aluminium. The structure of the brazed seam of titanium aluminides, produced by using brazing alloys on the base of Ti(Zr)-Fe

¹ д-р техн. наук, ст. науч. сотр., Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, maksymova@paton.kiev.ua

² мл. науч. сотр., Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, myasoid_vova@i.ua

system is two-phase. Concentration of aluminium in them is similar to that characteristic of the phase components (TiAl and Ti₃Al) of the material being brazed. On the example of brazing of the intermetallic alloy γ -TiAl the kinetics of diffusion saturation of the seam metal with aluminium is described and it is shown, that the levelling of aluminium concentration at the interface occurs at $t = 1,5$ s at the gap value of $50 \mu\text{m}$.

Keywords: *brazing, microstructure, diffusion, structure, interphase boundary, aluminum.*

Постановка проблеми. Алюминиды никеля и титана относятся к перспективным жаропрочным материалам, обладающим низким удельным весом, высокой стойкостью к окислению, структурной стабильностью в условиях высокой температуры [1-4]. Получение неразъемных соединений данных материалов имеет большое значение для многих отраслей промышленности. Поскольку интерметаллидные материалы обладают низкой пластичностью при комнатной температуре, то при получении соединений предпочтительным методом является пайка. Высокотемпературная пайка представляет собой сложный технологический процесс, протекающий при контакте жидкого металла припоя с поверхностью твердого более тугоплавкого паяемого материала. Плавление припоя в узком технологическом зазоре, смачивание поверхности основного материала, градиент концентраций легирующих элементов на межфазной границе приводят к протеканию диффузионных процессов, обогащению металла шва элементами паяемого материала, образованию сложных многокомпонентных фаз в швах и приграничной зоне основного материала.

Анализ последних исследований и публикаций. В последнее время уделяется большое внимание исследованию свойств интерметаллидных сплавов и технологическим процессам получения соединений с использованием высокотемпературной пайки [5-8]. В значительной мере это проявляется при использовании припоев, легированных элементами, снижающими температурный интервал плавления, характеризующимися высокой диффузионной активностью, ограниченной растворимостью в жидком состоянии, которая снижается при охлаждении и полностью отсутствует при комнатной температуре [9]. Свойства соединений зависят от структуры металла паяного шва и определяются не только химическим составом и исходным состоянием применяемого припоя, но и параметрами технологического процесса пайки. Это создает благоприятные условия для образования паяных швов, химический состав которых существенно отличается от состава исходного припоя. В связи с этим при разработке технологических процессов пайки и при создании новых припойных композиций остро стоит задача проведения исследований, направленных на изучение особенностей формирования структуры паяных соединений.

Цель статьи – исследование особенностей структурообразования соединений алюминидов никеля и титана, полученных высокотемпературной вакуумной пайкой с использованием припоев на никелевой и титановой основе; с помощью математического аппарата изучить кинетику диффузионного насыщения припоя алюминием при пайке гамма-алюминиды титана (γ -TiAl).

Изложение основного материала. Для проведения исследований использовали жаропрочные сплавы на основе алюминидов никеля (Ni₃Al) и титана (γ -TiAl). Опытные припои выплавляли на «холодной» подложке в вакууме с использованием электронного луча. Температурные интервалы плавления (температуру солидуса и ликвидуса) опытных припоев определяли на установке для высокотемпературного дифференциального термического анализа (ВДТА-8).

Нахлесточные образцы собирали в специальной оснастке с фиксированным зазором 50 мкм, припой располагали рядом с зазором и осуществляли пайку в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па), давление в процессе пайки не применяли. Из полученных соединений вырезали образцы для изготовления микрошлифов и проведения металлографического и микрорентгеноспектрального анализа с помощью растрового электронного микроскопа TescanMira 3 LMU, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm², под управлением программного пакета INCA. Локальность измерений составляла до 1 мкм. Распределение элементов и съемку микроструктур проводили в обратно отраженных электронах (BSE), позволяющих исследовать микрошлифы без химического травления.

Моделирование диффузионного насыщения припоя алюминием проводили на примере пайки интерметаллидного сплава (γ -TiAl). Для простоты расчетов схематизировали процесс с рядом допущений. Это обусловлено тем, что проводить подобные расчеты в многокомпонентной системе довольно проблематично.

Проведенные исследования показали, что при пайке сплава на основе алюминида никеля припоем системы Pd-Ni-Cr-Co-Ge ($T_{п} = 1235^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10$ мин) формируются плотные паяные швы (рис. 1 а, б). Микрорентгеноспектральным анализом выявлено, что паяный шов состоит преимущественно из твердого раствора на основе системы Pd-Ni. В галтельном участке на фоне твердого раствора наблюдаются выделения светлой фазы (рис. 2, табл.) на основе палладия, обогащенной алюминием, которые отсутствуют в паяном шве.

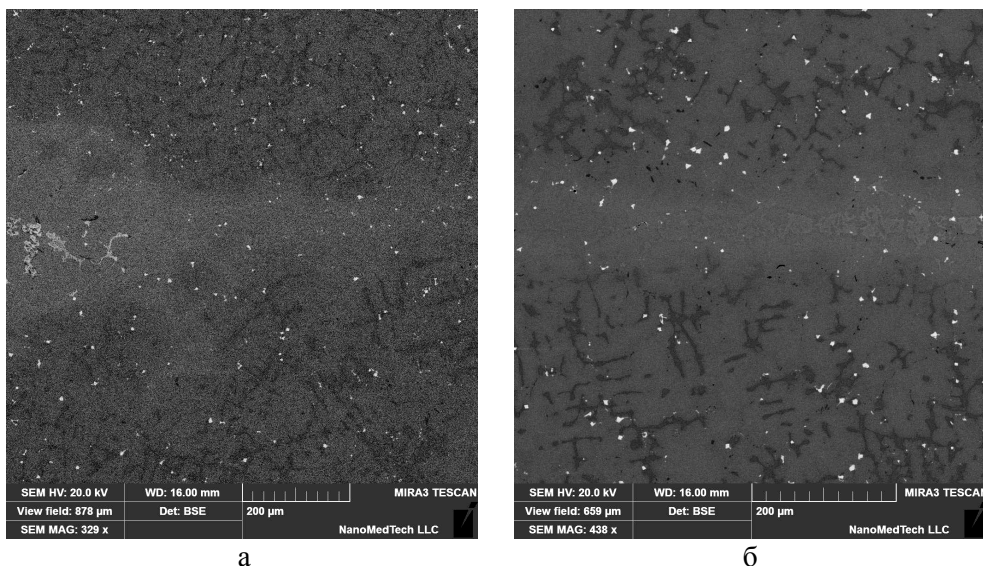


Рис. 1 – Микроструктура паяного соединения алюминида никеля: а – рядом с галтельным участком; б – в центральной зоне образца

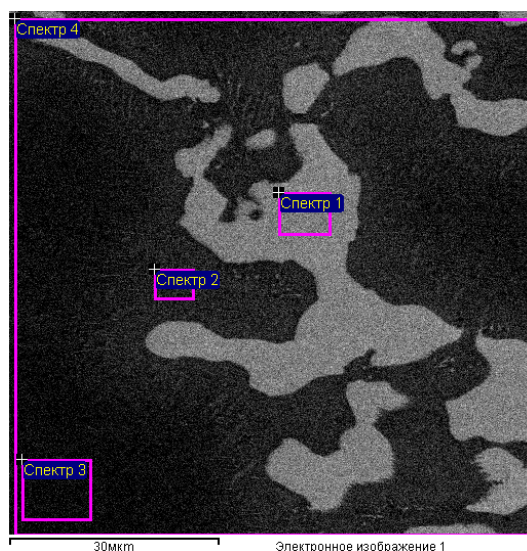


Рис. 2 – Исследуемые фазы в галтельном участке

Таблица

Распределение элементов в галтельном участке

№ спектра	Химические элементы, вес. %						
	Al	Cr	Co	Ni	Ge	Mo	Pd
1	8,40	0,99	0,00	2,93	1,33	0,20	86,15
2	1,09	14,22	1,92	33,09	1,96	0,95	46,76
3	0,73	15,85	2,88	43,15	0,40	3,77	33,21
4	3,09	11,37	1,52	27,47	1,64	1,07	53,84

Объяснить это можно тем, что процесс кристаллизации паяных швов имеет свои особенности, обусловленные капиллярными (0,05 мм) сборочными зазорами, неравновесными условиями кристаллизации, химическим составом паяемого материала и припоя, наличием градиента концентраций составляющих химических элементов припоя и основного материала на межфазной границе.

Кроме того большое влияние оказывают геометрические параметры образца, а также величина зазора. При пайке в галтельных участках находится большее количество жидкого припоя и имеет место большая протяженность (длина) межфазной границы, что приводит к активному взаимодействию основного металла и припоя.

В результате диффузионных процессов, протекающих во время пайки, металл галтельного участка обогащается алюминием, и его концентрация в светлой фазе достигает таких же величин, как и в паяемом материале. Можно предположить, что такие особенности формирования паяного шва окажут положительное влияние на механические свойства соединений.

Подобное формирование паяных швов наблюдается также при изотермической пайке сплавов на основе алюминидов титана, характеризующихся двухфазной ламельной структурой (γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al). По данным микрорентгеноспектрального анализа при пайке алюминидов титана (марки 47ХД) литым припоем системы Ti-Zr-Fe наблюдается формирование паяных швов с двухфазной структурой. Зерна γ -TiAl фазы, содержащей 45 ат. % алюминия, зарождаются как на подложке паяемого материала и растут вглубь шва, сохраняя ориентацию ламелей основного материала, так и в центральной части шва, без какой-либо подложки на фоне фазы (Ti₃Al), в которой содержится около 30 ат. % алюминия. Основным металлом сохраняется двухфазную ламельную структуру (γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al). Формируются полные прямые и обратные галтельные участки с двухфазной структурой. В результате диффузионных процессов, протекающих во время изотермической выдержки, в галтельном участке вдоль границы раздела кристаллизуется фаза в виде узкой сплошной полосы (шириной около 25 мкм), а также в виде отдельных зерен в объеме расплавленного припоя, содержащая 43 ат. % Al (предположительно TiAl). В светлой матрице концентрация алюминия меньше (31 ат. %), что соответствует α_2 -фазе Ti₃Al [10, 11].

Следует отметить, что галтельные участки паяных соединений подвергаются действию повышенных статических и динамических нагрузок во время эксплуатации, поэтому их структура и величина (геометрия) существенным образом влияют на работоспособность паяных соединений [12]. Если припой имеет структуру твердого раствора, то данные параметры не оказывают сильного влияния на свойства паяных соединений. При использовании эвтектических припоев формирование эвтектики в галтельном участке приводит к снижению механических свойств полученных соединений, большое количество хрупких фаз способствует зарождению дефектов (трещин). В связи с этим паяные соединения подвергают длительным изотермическим выдержкам во время пайки (или после) с целью растворения хрупких фаз.

Во время пайки физический контакт между припоем и основным материалом приводит к частичному растворению последнего при температуре пайки. Скорость растворения основного материала прямо пропорциональна градиенту концентрации на межфазной границе, фронт кристаллизации металла шва перемещается в основной материал.

Кинетику данного процесса изучали с использованием математической модели диффузионного насыщения припоя алюминием (на примере пайки алюминидов титана). Для теоретических оценок кинетики диффузионного взаимодействия основного материала (TiAl) с расплавленным припоем в процессе изотермической выдержки соединения при температуре пайки T_p схематизировали технологический процесс, используя следующую систему допущений. Для простоты полагали, что в припое содержится (ат. %): 20% железа и 80% титана. В соответствии с диаграммой состояния при $T = 1250^\circ\text{C}$ бинарная система Fe-Ti данного состава находится в жидком состоянии. При этой же температуре интерметаллид TiAl остается не расплавленным.

В процессе изотермической выдержки происходит диссоциация химического соединения TiAl, которая осуществляется непосредственно на границе контакта интерметаллида с припоем. В процессе диссоциации алюминий, освобождающийся из растворяющегося химического соединения, диффундирует в расплав припоя. Предположим, что в начальный момент изотермической выдержки алюминий в припое отсутствует. В соответствии с принятыми допущениями

формулировали математическую модель перераспределения алюминия в припое. Пусть δ – полуширина припоя, x – декартова координата, отсчитываемая от поверхности интерметаллида, а ось x направлена вглубь припоя. Тогда процесс одномерной нестационарной диффузии на отрезке $(0, \delta)$ описывается уравнением Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \delta,$$

где D_L – коэффициент диффузии алюминия в расплаве припоя; t – текущее время; $C(x, t)$ – концентрация алюминия в припое.

Выполненные расчеты показали, что для насыщения металла паяного шва алюминием необходимо 1,5 с при ширине паяльного зазора 50 мкм и 0,7 с – при 25 мкм (рис. 3).

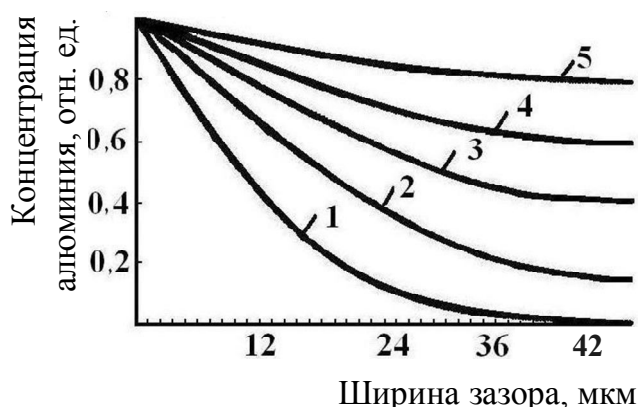


Рис. 3 – Распределение концентрации алюминия в припое в разные моменты времени при ширине зазора 50 мкм: 1 – $t = 0,1$ с; 2 – $t = 0,3$ с; 3 – $t = 0,6$ с; 4 – $t = 0,9$ с; 5 – $t = 1,5$ с

Известно, что коэффициент диффузии различных элементов в жидкостях составляет порядка 10^{-5} см²/с. При проведении расчетов диффузионного перераспределения алюминия в припое численные значения параметров, входящих в математическое описание, полагались следующими: $D_L = 1,25 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $\delta = 25$ мкм. В процессе вычислений помимо распределения

концентрации алюминия в припое также вычислялся текущий массовый поток $q = -\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ (в

относительных единицах) и текущая безразмерная масса $M = \int_0^t q(\tau) d\tau$ алюминия, поступившая в припой. Зависимости изменения во времени удельного массового потока алюминия в припой с точностью до некоторого постоянного множителя характеризуют скорость растворения интерметаллида (рис. 4).

На основании экспериментальных и расчетных данных предложен двухстадийный механизм формирования структуры металла шва. В соответствии с ним на первой стадии процесса в результате растворения интерметаллидной фазы TiAl основного материала происходит быстрое насыщение жидкого припоя алюминием, а на второй стадии в пересыщенном алюминием растворе образуются объемные зародыши интерметаллидных фаз, характерных для паяемого материала, для полного завершения роста которых в галтельных участках требуется длительная изотермическая выдержка (~1 ч).

Таким образом, в паяных швах формируются две фазы, в которых определена концентрация алюминия, соответствующая таковой для паяемого материала. Вследствие взаимных диффузионных процессов данные фазы содержат также незначительную атомную долю составляющих элементов основного материала: ниобия и марганца. Химический состав паяного шва существенно отличается от химического состава припоя в исходном состоянии.

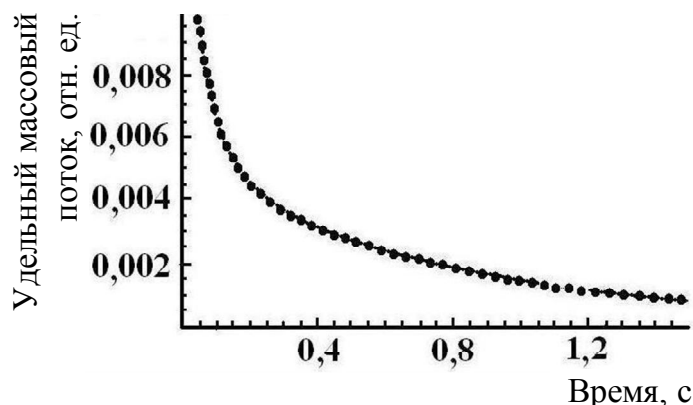


Рис. 4 – Удельный массовый поток алюминия в припой в зависимости от времени при ширине паяльного зазора 50 мкм

Выводы

1. Полученные результаты микрорентгеноспектральных исследований показали, что при пайке алюминидов никеля и титана наблюдается активная диффузия алюминия из основного материала в паяный шов и галтельный участок.
2. При пайке алюминидов никеля (при зазоре 50 мкм) припоем системы Pd-Ni-Cr-Co-Ge паяный шов состоит преимущественно из твердого раствора на основе никеля, в галтельном участке на фоне матрицы (твердого раствора) образуется фаза на основе системы Pd-Al.
3. Установлено, что микроструктура паяных швов алюминидов титана, полученных с помощью припоев на базе системы Ti (Zr)-Fe состоит из двух фаз. Концентрация алюминия в них соответствует таковой, характерной для составляющих фаз (TiAl и Ti₃Al) паяемого материала.
4. С помощью математической модели описана кинетика диффузионного насыщения металла шва алюминием при растворении интерметаллида TiAl в расплаве припоя и показано, что выравнивание концентрации алюминия на границе раздела с основным материалом происходит в течение $t = 1,5$ с при величине зазора 50 мкм. Для получения двухфазной структуры в галтельном участке требуется изотермическая выдержка (~1 час).

Список использованной литературы:

1. Сплавы на основе алюминидов никеля / В.П. Бунтушкин, Е.Н. Каблов, О.А. Базылева, Г.И. Морозова // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1999. – № 1. – С. 32-34.
2. Термостабильность структуры сплава на основе Ni₃Al и его применение в рабочих лопатках малоразмерных ГДТ / К.Б. Поварова [и др.] // *Металлы.* – 2003. – № 3. – С. 95-100.
3. Влияние легирования и структуры отливок на жаропрочность интерметаллида Ni₃Al при высокой температуре / В.П. Бунтушкин [и др.] // *Металлы.* – 2004. – № 2. – С. 107-110.
4. Малолегированные легкие жаропрочные высокотемпературные материалы на основе интерметаллида Ni₃Al / Е.Н. Каблов [и др.] // *Металлы.* – 1999. – № 1. – С. 58-65.
5. Исследование малоциклового усталости при комнатной температуре сплава на основе интерметаллида Ni₃Al типа ВКНА-25 / К.В. Поварова [и др.] // *Металлы.* – 2012. – № 6. – С. 70-81.
6. Особенности взаимодействия интерметаллидов на основе Ti-Al, Ni-Al с металлическими подложками Ti и Ni в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А.Е. Сычев [и др.] // *Перспективные материалы.* – 2012. – № 2. – С. 15-20.
7. Lugscheider E. Innovative filler metal for nickel and titanium aluminide / E. Lugscheider, Y. Rojas // *DVS.* – 2004. – № 231. – Pp. 46-49.
8. Nanoindentation and XRD investigations of single crystalline Ni-Ge brazed nickel-base superalloys PWA 1483 and Rene N5 / S. Neumeier [et al.] // *Materials science and engineering: A.* – 2011. – Vol. 528. – № 3. – Pp. 815-822.
9. Rabinkin A. Brazing Stainless Steel Using a New MBF-Series of Ni-Cr-B-Si Amorphous Brazing Foils / A. Rabinkin, E. Wenski, A. Ribaud // *Welding Journal.* – 1998. – № 2. – Pp. 66-75.
10. Khorunov V.F. Brazing of superalloys and the intermetallic alloy (γ -TiAl) / V.F. Khorunov.

S.V. Maksymova // *Advanced in brazing. Science, technology and applications.* – 2013. – Pp. 85-120.

11. Maksymova S.V. Formation of brazed joints of titanium aluminide / S.V. Maksymova // *The Paton Welding Journal.* – 2009. – № 3. – Pp. 2-10.
12. Кратковременная прочность и микроструктура паяных соединений сплава ВЖЛ12У, полученных с использованием борсодержащего припоя с присадкой кремния / И.С. Малашенко [и др.] // *Современная электрометаллургия.* – 2006. – № 4. – С. 26-42.

References:

1. Buntushkin V.P., Kablov Ye.N., Bazyleva O.A., Morozova G.I. Splyavy na osnove alyuminidov nikelya [Alloys based on nickel aluminides]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov – Metal Science and Heat Treatment*, 1999, no.1, pp. 32-34. (Rus.)
2. Povarova K.B., Kazanskaia N.K., Buntushkin V.P., Kostogryz V.G., Bakharev V.G., Mironov V.I., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Bannykh I.O. Termostabil'nost' struktury splava na osnove Ni₃Al i yego primeneniye v rabochikh lopatkakh malorazmernykh GDT [Thermostability of the structure of an alloy based on Ni₃Al and its application in working blades of small-size HDT]. *Metally – Metals*, 2003, no.3, pp. 95-100. (Rus.)
3. Buntushkin V.P., Bronfin M.B., Bazyleva O.A., Timofeyeva O.B. Vliyaniye legirovaniya i struktury otlivok na zharoprochnost' intermetallida Ni₃Al pri vysokoy temperature [Effect of alloying and cast structure on the heat resistance of Ni₃Al intermetallide at high temperature]. *Metally – Metals*, 2004, no.2, pp. 107-110. (Rus.)
4. Kablov E.N., Buntushkin V.P., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Morozova G.I., Kazanskaia N.K. Malolegirovannyye legkiye zharoprochnyye vysokotemperaturnyye materialy na osnove intermetallida Ni₃Al [Low-alloy lightweight high-temperature high-temperature materials based on Ni₃Al intermetallide]. *Metally – Metals*, 1999, no.1, pp. 58-65. (Rus.)
5. Povarova K.V., Bazyleva O.A., Drozdov A.A., Alad'yev N.A., Samsonova M.A. Issledovaniye malotsiklovoy ustalosti pri komnatnoy temperature splava na osnove intermetallida Ni₃Al tipa VKNA-25 [Study of low-cycle fatigue at room temperature of an alloy based on the intermetallide Ni₃Al of the VKNA-25 type]. *Metally – Metals*, 2012, no.6, pp. 70-81. (Rus.)
6. Sychev A.Ye., Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Vrel D., Sachkova N.V. Osobennosti vzaimodeystviya intermetallidov na osnove Ti-Al, Ni-Al s metallicheskimy podlozhkami Ti i Ni v rezhime samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza [Features of the interaction of intermetallics based on Ti-Al, Ni-Al with Ti and Ni metal substrates in the regime of self-propagating high-temperature synthesis]. *Perspektivnyye materialy*, 2012, no.2, pp. 15-20. (Rus.)
7. Lugscheider E., Rojas Y. Innovative filler metal for nickel and titanium aluminide. *DVS*, 2004, no.231, pp. 46-49.
8. Neumeier S., Dinkel M., Pyczak F., Goken M. Nanoindentation and XRD investigations of single crystalline Ni-Ge brazed nickel-base superalloys PWA 1483 and Rene N5. *Materials science and engineering: A*, vol.528, no.3, 2011, pp. 815-822.
9. Rabinkin A., Wenski E., Ribaud A. Brazing Stainless Steel Using a New MBF-Series of Ni-Cr-B-Si Amorphous Brazing Foils. *Welding Journal*, 1998, no.2, pp. 66-75.
10. Khorunov V.F., Maksymova S.V. Brazing of superalloys and the intermetallic alloy (γ-TiAl). *Advanced in brazing. Science, technology and applications*, 2013, pp. 85-120.
11. Maksymova S.V. Formation of brazed joints of titanium aluminide. *The Paton Welding Journal*, 2009, no.3, pp. 2-10.
12. Malashenko I.S., Kurenkova V.V., Belyavin A.F., Trokhimchenko V.V. Kratkovremennaya prochnost' i mikrostruktura payanykh soyedineniy splava VZHL12U, poluchennykh s ispol'zovaniyem borsoderzhashchego pripoya s prisadkoy kremniya [Short-term strength and microstructure of brazed joints of alloy VZHL12U, obtained with the use of boron-containing solder with silicon additive]. *Sovremennaya elektrometallurgiya – Advances in Electrometallurgy*, 2006, no.4, pp. 26-42. (Rus.)

Рецензент: В.В. Чигарев
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 15.07.2017