

Иванников Александр Александрович

**ВЫСОКОНИКЕЛЕВЫЕ АМОРФНЫЕ И НАНОСТРУКТУРНЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Автор:



Москва – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном
образовательном учреждении высшего образования
Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»
(НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Калин Борис Александрович,
профессор НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты – Глезер Александр Маркович доктор физико-
математических наук, профессор, директор науч-
ного центра металловедения и физики металлов
ГНЦ ФГУП "Центральный научно-
исследовательский институт черной металлургии
им. И.П. Бардина";

Пашков Игорь Николаевич, доктор технических
наук, профессор, Московский авиационный ин-
ститут (национальный исследовательский универ-
ситет);

Леонтьева-Смирнова Мария Владимировна, кан-
дидат технических наук, начальник научно-
исследовательского отдела АО ВНИИНМ им.
А.А. Бочвара

Защита состоится «09» декабря 2020 г. в 16 часов 30 минут на заседании дис-
сертационного совета «МИФИ.01.03» НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г.
Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте
<https://ds.mephi.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпля-
ре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н.



Куликов Е.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Применение пайки как метода создания неразъёмных соединений позволяет получать изделия, которые могут выдерживать высокие температуры, механические нагрузки, влияние агрессивных сред в течение длительного времени без заметного ухудшения их свойств. Перспективными припоями, применяемыми для соединения коррозионностойких, жаропрочных сталей и сплавов, являются быстрозакаленные высоконикелевые аморфные и наноструктурные сплавы. Такие сплавы-припои получают технологией сверхбыстрой закалки в виде лент, толщиной 30-70 мкм, что дает им определенные преимущества в процессе расплавления и взаимодействия расплава с паяемыми материалами. Это позволяет повысить качество пайки, уменьшить количество дефектов соединений, снизить степень образования химических соединений в швах.

На сегодняшний день основными быстрозакаленными припоями, которыми осуществляется пайка сталей аустенитного класса, являются высоконикелевые сплавы, содержащие бор, образующий бориды с компонентами стали. Гетерогенная структура, формирующаяся в результате пайки в околошовной зоне, характеризуется низкими эксплуатационными характеристиками, включая коррозионную стойкость и стойкость к усталостному разрушению. Высокие температуры эксплуатации и термоциклические нагрузки – обязательные условия эксплуатации многих энергонапряженных узлов, таких как сопла ракет, теплообменники, лопатки газотурбинных двигателей, поршни двигателей внутреннего сгорания, многие узлы атомной техники и энергетических турбин. Хорошо известно, что циклические изменения температуры, и её высокий уровень создают экстремальные состояния в паяных соединениях вследствие возможных изменений структуры и фазового состояния с элементами деградации, способствующими последующему разрушению соединения.

В этой связи оптимизация существующих составов и разработка новых быстрозакалённых сплавов-припоев, совершенствование их структурно-фазового состояния для получения соединений с высокими механическими характеристиками и термостойкостью является актуальной задачей.

Цель работы

Получение термостойких паяных соединений в изделиях из стали 12X18H10T с помощью высоконикелевых аморфных и наноструктурных сплавов-припоев.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи

- Выявлены особенности формирования структурно-фазового состояния неразъёмных соединений аустенитной стали 12X18H10T (18-10), создаваемых с использованием аморфных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-B различного состава, определяющие прочностные свойства соединений, и оптимизирован состав сплава-припоя по хрому, кремнию и бору для уменьшения гетерогенной структуры в паяном шве.
- Исследовано фазовое равновесие в системе сплавов Ni-Si-Be и определены составы, образующие низкотемпературные эвтектики, применимые для создания однородных структурно-фазовых состояний при получении неразъёмных соединений.
- Разработан сплав и отработана технология изготовления методом сверхбыстрой закалки из расплава нового ленточного быстрозакалённого нанокристаллического припоя Ni-9,5Cr-5Si-3Be мас.%.
- Отработаны режимы прецизионной высокотемпературной пайки аустенитной стали 18-10 припоем Ni-9,5Cr-5Si-3Be мас.%, позволяющие получать неразъёмные соединения с однородным паяным швом.
- Исследована сравнительная термостойкость паяных соединений аустенитной стали 18-10, полученных с помощью никелевых борсодержащих и безбористых сплавов-припоев разработанных составов.

Научная новизна работы

1. Впервые предложены составы сплавов-припоев систем Ni-Cr-Si-Fe-B и Ni-Cr-Si-Be и режимы пайки, обеспечивающие минимизацию количества хрупких фаз и структурных дефектов, высокие механические свойства и термостойкость неразъемных соединений, изготовленных из стали 18-10.
2. На основе результатов исследований микроструктуры и определения прочности паяных соединений аустенитной стали 18-10 оптимизирован состав сплава-припоя системы Ni-Cr-Si-Fe-B по хрому, кремнию и бору, позволяющий минимизировать образование хрупких фаз в паяном шве.
3. На основе впервые проведенных исследований микроструктуры и термического анализа сплавов системы Ni-Cr-Si-Be показана их перспективность для создания новых припоев, предназначенных для высокотемпературной пайки деталей, изготовленных из аустенитных сталей.
4. Разработаны составы и режимы получения сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Be в виде гибких лент методом сверхбыстрой закалки расплава и режимы прецизионной высокотемпературной пайки аустенитной стали 18-10 созданным припоем.

Практическая значимость работы заключается в том, что новый ленточный быстрозакалённый припой Ni-9,5Cr-5Si-3Be, мас.% и борсодержащий припой оптимизированного состава Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B могут быть использованы для создания широкого спектра неразъемных соединений термонагруженных конструктивных элементов из коррозионностойкой стали 18-10, эксплуатируемых до температуры 450 °С на воздухе.

По результатам работы, связанным с разработкой сплава-припоя на основе системы Ni-Cr-Si-Be, получен патент «Способ получения быстрозакаленного безбористого припоя на основе никеля для пайки изделий из коррозионностойких сталей, припой, паяное соединение и способ его получения».

Результаты работы, связанные с отработкой режимов пайки аустенитной стали 18-10 сплавом-припоем Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, мас.% использованы в АО «Красная Звезда» для экспериментальной пайки стали 18-10. Получен акт о внедрении № 211-12-04/2016.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные составы быстрозакаленных ленточных припоев: Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, Ni-9,5Cr-5Si-3Be, мас.% и технологические режимы прецизионной высокотемпературной пайки аустенитной стали 18-10 этими припоями.
2. Результаты исследований структурно-фазового состояния в сплавах системы Ni-Cr-Si-Be, политермические разрезы диаграммы системы Ni-Si-Be.
3. Механизмы формирования гомогенного структурно-фазового состояния в зоне высокотемпературной диффузионной пайки стали 18-10 никелевыми сплавами-припоями Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, Ni-9,5Cr-5Si-3Be, мас.% путем оптимизации состава и режимов пайки.
4. Результаты исследования механических свойств и термостойкости неразъемных соединений аустенитной стали 18-10, полученных с помощью припоев Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, Ni-9,5Cr-5Si-3Be, мас.%.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Полученные результаты подтверждаются применением общепризнанных экспериментальных методик и современного сертифицированного высокоточного аналитического оборудования.

Личный вклад автора

Все экспериментальные результаты получены при непосредственном участии автора. Работы, посвященные пайке, изготовлению образцов, обработке и анализу данных проведены автором лично.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: «Научная Сессия НИЯУ МИФИ» (г. Москва, 2012, 2015), VI-ая, VII-я, VIII-я Евразийская Научно-Практическая конференция ПРОСТ (г. Москва, 2012, 2014, 2016), Международная научно-техническая конференция Пайка-2013 (г. Тольятти, 2013), 10-я Международная Школа - конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: разработка, получение и применение» (г. Москва, 2015), 13-я Международная школа-конференция «Новые материалы – Жизненный цикл материалов: старение и деградация материалов в процессе эксплуатации ЯЭУ» (г. Москва, 2016), Конференция MRS Fall Meeting & Exhibit, США (г. Бостон, 2016), VI Международная молодежная научная школа-конференция, посвященная 75-летию НИЯУ МИФИ и 95-летию академика Н.Г.Басова (г. Москва, 2017), 15-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы – Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» (г. Москва, 2017), 60-я Международная научная конференция "Актуальные проблемы прочности", (г. Витебск, 2018). 16-я Международная школа-конференция «Новые материалы: Толерантное ядерное топливо» (г. Москва, 2018), Международная научно-техническая конференция Пайка-2018 (г. Тольятти, 2018), Конференция LÖT 2019. 12th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (г. Аахен, 2019), VI Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2019), 17-я Международная школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии» (г. Москва, 2019).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 26 работ, включая 11 статей в журналах, индексируемых в системе цитирования ISI Web of Science и Scopus, 3 статьи в журналах, индексируемых ВАК, а также получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов. Диссертационная работа изложена на 129 страницах и содержит 90 рисунков, 23 таблицы, 96 библиографических названий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены основные особенности формирования соединений, полученных с помощью пайки. Особое внимание уделяется процессу изотермической диффузионной пайки, как способу создания равнопрочных соединений энергонапряженных конструкций.

Обобщены данные по существующим сплавам-припоям, используемым для соединения коррозионностойких сталей. Описаны композиции припоев на основе меди, драгоценных металлов, железа. Значительную часть литературного обзора занимает анализ легкоплавких эвтектик на основе многокомпонентных систем Ni-Si-B, Ni-Cr-Si, Ni-Cr-Si-B. Рассмотрены преимущества быстрозакаленных сплавов-припоев по сравнению со своими

кристаллическими аналогами и описаны физико-химические особенности формирования аморфного состояния из расплава. Представлены основные недостатки применения существующих сплавов-припоев на основе системы Ni-Cr-Si-B. Систематизированы данные по использованию безбористых припоев для устранения описанных недостатков.

Показана перспективность использования тройной системы Ni-Si-Be для создания сплавов-припоев.

В литературном обзоре приведены основные сведения, необходимые для исследования сопротивляемости усталостному разрушению паяных соединений коррозионностойких сталей, под действием многократного изменения температуры. Термостойкость и деградация структуры при циклических испытаниях паяных соединений из коррозионностойких сталей изучена слабо. Дополнить существующие данные можно показав особенности эволюции структурно-фазового состояния паяных соединений из коррозионностойких сталей, полученных с помощью припоев систем Ni-Cr-Si-Fe-B и Ni-Si-Be, подвергнутых переменным термическим нагрузкам.

Во второй главе описаны экспериментальные установки и используемые в работе методики, применяемые автором для получения исходных слитков сплавов-припоев, нанокристаллических и аморфных лент заданного состава. Показаны основные особенности проведения высокотемпературной диффузионной пайки, результаты исследования структурно-фазового состояния полученных паяных соединений. Описан процесс определения механических характеристик образцов и проведения экспериментов, позволяющих оценить термостойкость.

В третьей главе представлены результаты оптимизации состава припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-B с целью получения наиболее однородной структуры паяного соединения.

Для соединения сталей широко применяются борсодержащие припои на основе никеля. Однако существует проблема образования обогащенной боридами зоны вблизи шва, что приводит к снижению ударной вязкости, термостойкости, а также стойкости соединений к межкристаллитной коррозии.

В этой главе рассмотрена задача по изучению процессов формирования этой зоны, а также возможность ее устранения в сталях аустенитного класса на примере 18-10. В качестве базовых материалов для исследования использовали сталь 18-10 в виде прутка (ГОСТ 5949-75) с мелкодисперсной структурой и размером зерна 7-10 мкм и быстрозакалённый никелевый припой состава Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B мас.%, в виде ленты шириной 20 мм и толщиной 40 мкм. Данный припой плавится в интервале температур 972-1044 °С. Пайку образцов стали проводили в шахтной вакуумной печи сопротивления СШВЛ в вакууме не ниже 10^{-5} мм.рт.ст. при температуре 1160 °С в течение 15 минут. Для получения высокопрочного соединения была использована диффузионная пайка. Это процесс заключается в длительной выдержке при температуре выше температуры плавления припоя, в результате чего, за счет взаимной диффузии элементов припоя в основной материал, происходит его изотермическое затверждение. При достаточном времени выдержки, структура шва состоит из твердого раствора, однако при пайке хромсодержащих сталей в околошовной зоне образуется сетка боридов. Микроструктура, полученная с помощью растрового электронного микроскопа CarlZeiss EVO 50, представленная на рисунке 1, является типичной для паяного соединения коррозионностойких сталей борсодержащими припоями.

В структуре, образованной при соединении стали 18-10 можно выделить три зоны боридов:

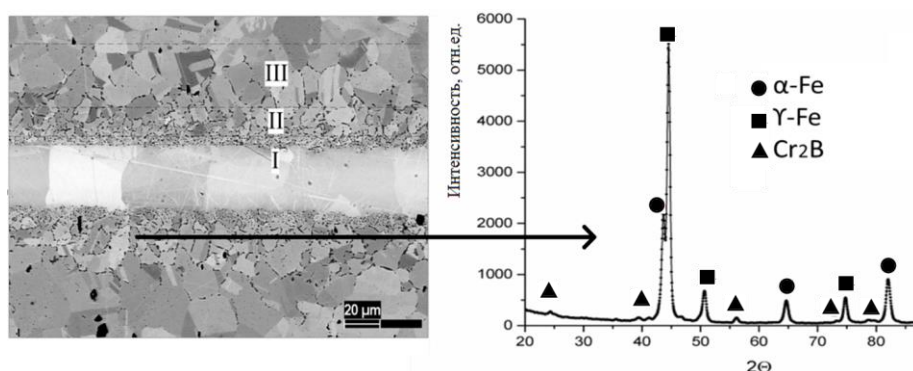
I - зона, прилегающая к твердому раствору, содержит мелкие бориды хрома, образовавшиеся внутри исходных зерен;

II - зона содержит бориды хрома, выделившиеся по границам зерен стали и покрывающие большую её часть, причем внутри зерен выделения отсутствуют;

III – зона, в которой при удалении от шва бориды выделяются только на некоторых частях границ зерен и далее не наблюдаются.

Для выбора оптимального состава и режима пайки, обеспечивающих наиболее однородную структуру, необходимо детальное исследование структурно-фазового состояния паяного соединения, для понимания процессов приводящих к образованию сетки боридов. Для стали аустенитного класса это может быть связано с уменьшением растворимости бора из-за фазового перехода $\gamma \rightarrow \alpha$, который, может происходить в результате перераспределения компонентов в диффузионной зоне при пайке.

С этой целью был проведён рентгенофазовый анализ на дифрактометре ДРОН-3, подтвердивший наличие α -фазы. Для этого образец разрезали вдоль паяного шва (черная стрелка на рисунке 1) и направляли пучок перпендикулярно образовавшейся поверхности. На рентгенограмме, изображенной на рисунке 1, отчетливо видны пики, соответствующие α -фазе Fe. Также выявлено наличие боридной фазы со структурой типа Cr_2B .



(срез проводили вдоль черной линии)

Рисунок 1 – Микроструктура паяного соединения 18-10/Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B /18-10 (слева) и дифракционный спектр зоны обогащенной боридами

С помощью микрорентгеноспектрального анализа определен точный состав этого борида (23,1%Fe-38,1Cr-38,8%B ат.%). Результаты анализа структуры околошовной зоны соединения 18-10/Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) показывает, что в зонах боридов II и III по границам зерен образуется α -фаза железа со структурой ОЦК в количестве около 2% и покрывает лишь малую долю границ. Следовательно, уменьшение растворимости из-за фазового перехода гамма-альфа не является основной и единственной причиной выделения борсодержащих промежуточных фаз. Методом ДОРЭ показано, что борид соответствует химическому соединению $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$.

Другой возможный механизм выделения сетки боридов – уменьшение растворимости бора в решетке железа с понижением температуры, то есть выделение боридов во время охлаждения паяного соединения. Для проверки данного предположения была проведена закалка соединения в воду с температуры 1160 °С непосредственно после выдержки при пайке в течение 15 минут. Характер микроструктуры соединения не изменился – образовалась разветвленная сетка боридов. Полученное изображение аналогично микроструктуре паяного соединения, представленного на рисунке 1. Это говорит о том, что образование боридов происходит именно в процессе изотермической выдержки.

Для анализа влияния концентрации бора на структуру паяного соединения были проведены эксперименты с использованием припоя оптимизированного состава с пониженным содержанием бора: Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B. Для сохранения приемлемо низкой температуры плавления сплава-припоя количество кремния в нем увеличено до 7,5 мас.%. С уменьшением концентрации бора в припое наблюдается положительное изменение в структуре: количество боридов в околошовной зоне снижается. Дальнейшее снижение концентрации бора невозможно по следующему ряду причин. Во-первых, для аморфизации сплавы системы металл-металлоид должны содержать 15-30 ат. % металлоида. Поэтому, как правило, аморфные ма-

териалы на никелевой основе содержат от 1,5 мас. % В и 4,5 мас. % Si. Уменьшение содержания бора отрицательно сказывается на склонности сплава к аморфизации, что приводит к деградации качества быстрозакалённых лент. Помимо хрупкости, появляются дефекты геометрии, например, несплошности, наплывы, рваные края и т. п. При высоком содержании в припое металлоидов (бор, кремний) удастся получить аморфную ленту малой толщины, что обеспечивает пониженную эрозию паяемых материалов. Помимо этого, снижение содержания бора приводит к увеличению как температуры ликвидуса (T_L), так и температурного интервала плавления припоя, что следует из дифференциального термического анализа. Для сплава Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B $T_L = 1128$ °C, $\Delta T = 157$ °C. Пайка при температурах выше 1160°C приводит к значительным структурно-фазовым изменениям в стали, поэтому T_L припоя не должна превышать указанного значения. Уже при содержании бора в количестве 1,3 мас. % T_L достигает 1160 °C. Таким образом, для снижения количества боридов в околошовной зоне и одновременного сохранения технологичности припоя, последний должен содержать не менее 1,5 мас.% бора.

Как было отмечено ранее, образование сетки боридов приводит к снижению коррозионной стойкости соединения. Это происходит вследствие того, что хром диффундирует из твердого раствора на основе железа и расходуется на образование боридов. Анализ распределения хрома в паяном соединении показал, что его содержание в центре шва для структуры, представленной на рисунке 1, составляет всего 10 мас.%. Помимо коррозионной стойкости легирование хромом никелевых сплавов приводит к повышению прочностных характеристик за счет твердорастворного упрочнения. Из этих фактов вытекает необходимость создания избытка хрома в припое для сохранения коррозионной стойкости паяных соединений на уровне основного материала. Поэтому были проведены эксперименты с припоем, в котором концентрация хрома превышает его концентрацию в паяемой стали: Ni-22Cr-7,5Si-4Fe-1,5B. T_L этого сплава составляет 1148 °C, интервал плавления – 83 °C. Микроструктура паяного соединения, полученного с помощью сплава с 22 мас. %Cr при нагреве до 1160 °C и выдержке 40 минут, представлена на рисунке 2. Таким образом, удалось сохранить необходимое содержание хрома в околошовной зоне, и, следовательно, обеспечить высокую коррозионную стойкость соединения.

Тем не менее, в полученном соединении обнаружено наличие стабильной боридной фазы в центре шва, которая не исчезает при увеличении времени выдержки при пайке до 4 часов. Состав этой фазы 55,2Cr; 37,5 B; 5,5Fe; 1,8 Ni ат.%, на рисунке 2 она указана стрелкой. Можно предположить, что эта боридная фаза имеет кристаллическую структуру типа (Me,Cr)B и помимо хрома содержит значительное количество железа и никеля. Ранее эту фазу наблюдали как в центре паяных швов, так и в закристаллизовавшемся аморфном сплаве Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B. Она выпадает в виде призматических кристаллов и как будет показано далее, отрицательно сказывается на прочностных характеристиках.

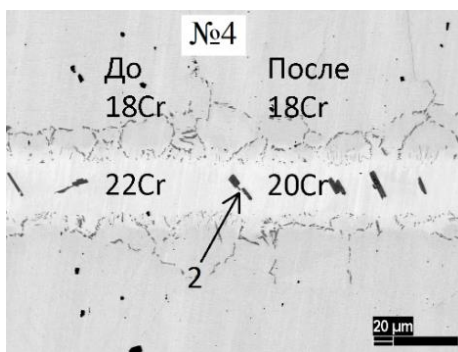


Рисунок 2 – Микроструктура паяного соединения из стали 18-10, полученная с помощью припоя Ni-22Cr-7,5Si-4Fe-1,5B при 1160 °C и выдержке 40 минут

Для получения наиболее однородной структуры паяного соединения изготовлен сплав с оптимизированным содержанием хрома Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B мас.%. Структура соединения, полученного с помощью этого припоя при температуре 1160 °С в течение 40 минут и результат рентгеноспектрального микроанализа показаны на рисунке 3.

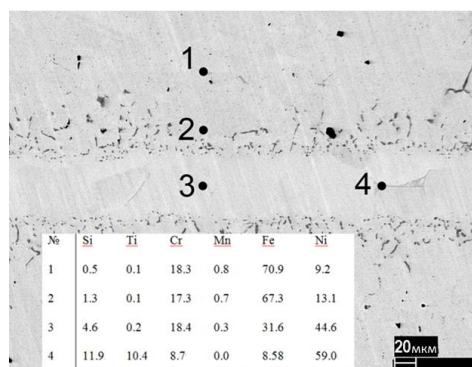


Рисунок 3 – Результат рентгеноспектрального микроанализа паяного соединения стали 18-10, полученного с помощью припоя Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B при температуре 1160 °С в течение 40 минут

При использовании сплава Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B обеднения по хрому в области паяного соединения не происходит. Его концентрация лежит в интервале 17-18,5 мас.%. Количество кремния в шве 4,6% (точка 3 на рисунке 3), что значительно выше, чем в исходной стали (0,5%), но его концентрация практически на протяжении всего шва не превышает предела растворимости в γ -твердом растворе на основе Ni. Лишь местами можно видеть прослойки силицидов (точка 4). Количество боридов хрома в околошовной зоне значительно меньше, чем в случае использования припоя Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B. Они покрывают лишь небольшую часть границ зерен. Глубина диффузии бора в сталь не превышает 50 мкм.

Для определения влияния структуры паяных соединений на их механические характеристики проведены эксперименты по одноосному растяжению. Результаты экспериментов показаны на рисунке 4.

Все образцы были разрушены по паяному соединению после значительной пластической деформации. Предел текучести для всех образцов составил около 240 МПа. Наилучшие механические характеристики, как и ожидалось, имеют образцы с наиболее однородной структурой, полученной при использовании припоя Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B. Наихудшие результаты были продемонстрированы соединениями, полученными с помощью припоев Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B и Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B. После испытаний на растяжение была исследована структура образцов для определения места разрушения. У всех образцов распространение трещины происходит в области боридных структур вблизи шва. Тем не менее, в соединениях, полученных с помощью припоев с повышенным содержанием хрома и пониженным содержанием бора, распространение трещины развивается еще и через центр шва вдоль криволинейной траектории, что значительно увеличивает площадь разрушения. Введение хрома как элемента, который образует граничные твердые растворы с железом и никелем, вносит большой вклад в увеличение прочности.

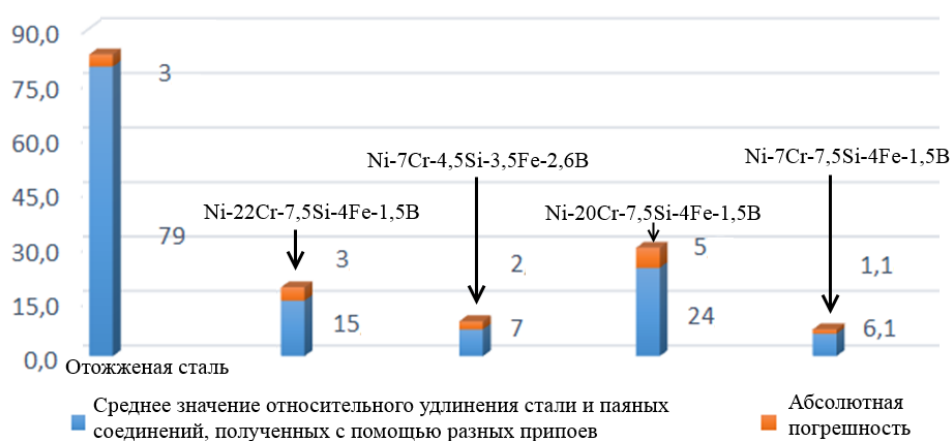
Наличие боридов в центре шва, полученного при использовании сплава Ni-22Cr-7,5Si-4Fe-1,5B приводит к снижению прочности по сравнению с Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B. Это означает, что когезионная прочность границ фаз борид/твердый раствор ниже, чем прочность границ зерен твердого раствора в шве.

Таким образом, показано, что использование сплава-припоя с оптимизированным составом Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B позволяет получить наиболее однородную структуру паяного шва. Предел прочности таких соединений составил 500±40 МПа. Прочность соединений, полученных с помощью сплавов Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и

Ni-22Cr-7,5Si-4Fe-1,5B составляет 370 ± 30 МПа, 340 ± 17 МПа, 430 ± 40 МПа соответственно. Для дальнейших экспериментов по изучению термостойкости соединений выбран сплав Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B.



а



б

Рисунок 4 – Предел прочности (а) и относительное удлинение (б) для образцов, полученных с помощью припоев Ni-22Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B

В четвертой главе приведены результаты исследования температурных характеристик и структурно-фазового состояния сплавов системы Ni-Cr-Si-Be с различным содержанием Cr, Si и Be. Наибольший интерес при создании припоев представляют системы с наличием эвтектических реакций, так как в них существуют сплавы с низкой температурой плавления и хорошей жидкотекучестью.

В двойной системе сплавов Ni-Si присутствует легкоплавкая эвтектика со стороны никеля (~11 мас.% Si) при температуре 1143 °C, состоящая из твердого раствора на основе никеля (8 мас.% Si) и силицида никеля Ni₃Si. В двойной системе сплавов Ni-Be со стороны никеля также есть эвтектика, которая плавится при температуре 1150 °C и состоит из твердого раствора на основе никеля (2,5 мас.% Be) и бериллида никеля NiBe. Состав эвтектики Ni-4,8 мас. % Be. Отсюда следует, что наиболее легкоплавкие сплавы в тройной системе Ni-Si-Be находятся вблизи составов Ni-(4-8)Si-(2..5)Be. Поэтому для исследования влияния легирования бериллием и кремнием на структурно-фазовое состояние двойных сплавов выбраны составы, представленные в таблице 1.

Для исследования влияния количества бериллия и кремния на структурно-фазовое состояние никелевых сплавов, исследована микроструктура образцов и проведён дифференциально-термический анализ (ДТА) с помощью синхронного термоанализатора SDTQ600 со скоростью нагрева/охлаждения образцов 20 °С/минуту.

Таблица 1 – Никелевые сплавы, с различным содержанием Si и Be (мас.%), исследованные в работе

Ni-4Si-	2 Be	Ni-5Si-	2 Be	Ni-6Si-	2 Be	Ni-7Si-	-	Ni-8Si-	-
	3 Be		3 Be		3 Be		-		-
	3,5 Be		3,5 Be		3,5 Be		-		-
	4 Be		4 Be		4 Be		4 Be		4 Be
	-		-		5 Be		5 Be		-

На основе полученных данных сделан анализ влияния содержания кремния и бериллия на структуру никелевых сплавов. Далее представлены структуры, соответствующие сплавам с разным содержанием бериллия. На рисунках 5 и 6 показаны результаты исследований микроструктуры и ДТА для сплавов с постоянным содержанием кремния 4% и переменным содержанием бериллия.

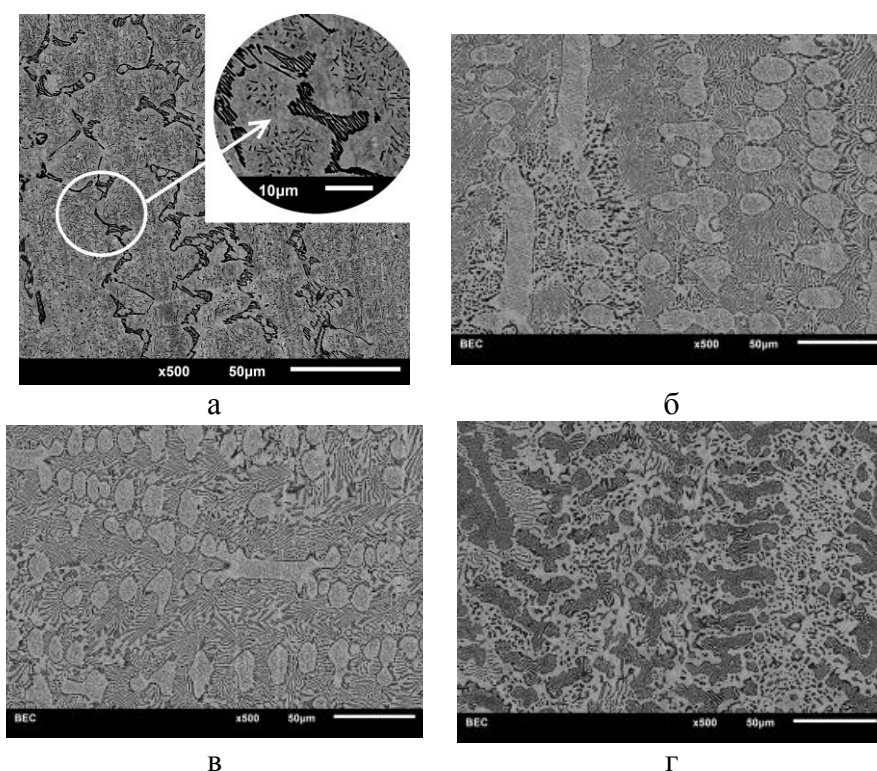


Рисунок 5 – Микроструктура никелевых сплавов а) Ni-4Si-2Be, б) Ni-4Si-3Be, в) Ni-4Si-3,5Be, г) Ni-4Si-4Be

Сплав с наименьшим количеством бериллия Ni-4Si-2Be имеет структуру твердого раствора с небольшим количеством эвтектики в междендритном пространстве. В структуре твёрдого раствора наблюдается выпадение вторых фаз в виде игл, судя по контрасту и форме выделений, эта фаза содержит большое количество бериллия, то есть может являться бериллидом (рисунок 5а). Такой сплав имеет самый большой интервал плавления из данной серии. В структуре сплавов Ni-4Si-3Be и Ni-4Si-3,5Be эвтектика преобладает над твёрдым раствором, по сравнению со сплавом с 2% Be. Это подтверждается увеличенным размером низкотемпературного пика, соответствующего плавлению смеси на кривых ДТА, что показано на

рисунке 6. Дополнительное легирование бериллием приводит к значительному сужению интервала плавления сплавов ($\sim 120^\circ\text{C}$ при 2% Be и $\sim 50^\circ\text{C}$ при 3-3,5% Be). Увеличение количества бериллия до 4% приводит к образованию новой структурной составляющей, имеющей мелкодисперсное строение. На кривых ДТА сплава Ni-4Si-4Be появляется едва заметный пик при низких температурах (порядка 1000°C). Увеличение содержания бериллия до 4% не приводит к изменению температуры образования эвтектики $\sim 1118-1125^\circ\text{C}$. В сплаве Ni-4Si-4Be интервал плавления увеличивается относительно сплавов Ni-4Si-(3-3,5)Be. Это связано с изменением состава твёрдого раствора при образовании мелкодисперсной смеси.

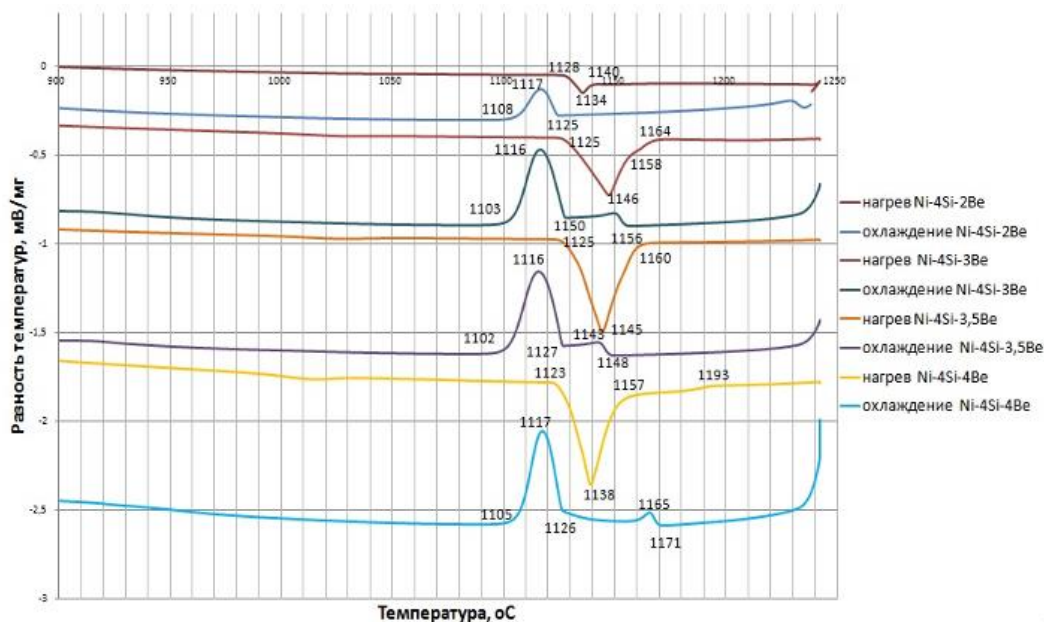
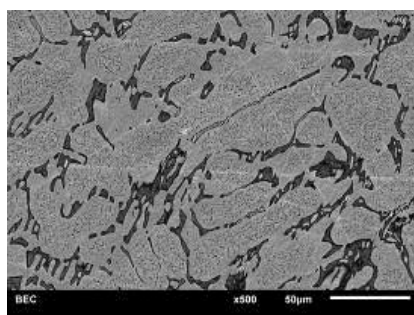


Рисунок 6 – Результаты ДТА для сплавов Ni-4Si-2Be, Ni-4Si-3Be, Ni-4Si-3,5Be, Ni-4Si-4Be

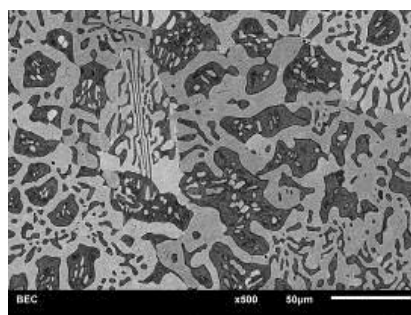
Микроструктура сплава системы Ni-6Si-5Be наиболее интересна, так как она практически на 100% состоит из легкоплавкой смеси, имеющей игольчатое строение. Анализируя термограмму, можно сопоставить наблюдаемую структуру эвтектического типа с низкотемпературным пиком, плавящимся в интервале $933-944^\circ\text{C}$. Предположительно данный состав наиболее близок к тройной точке. Однако на термограмме по-прежнему наблюдается большой интервал плавления твердого раствора, который присутствует в сплаве, но не регистрируется с помощью электронной микроскопии.

Можно отметить, что для сплавов с содержанием кремния 6% повторяются те же закономерности, что и для предыдущих сплавов с содержанием кремния 4% и 5%. А именно количество бериллия не влияет на температуру солидуса. Интервал плавления уменьшается с увеличением бериллия (для 3% и 3,5% Be) и в структуре становится больше смеси. А при достижении содержания бериллия 4% интервал снова начинает увеличиваться.

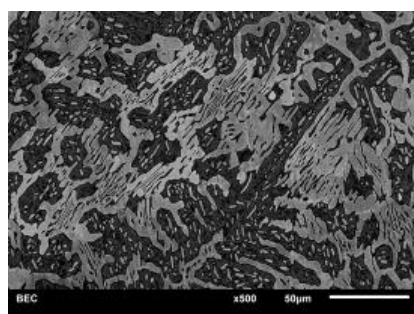
На рисунках 7 и 8 представлены результаты исследований структуры и ДТА для сплавов с постоянным содержанием кремния 6% и переменным содержанием бериллия. В структуре сплава Ni-6Si-3,5Be отчетливо видны два вида механической смеси: мелкодисперсная (темная) и крупнодисперсная. Увеличение количества бериллия до 4% (сплав Ni-6Si-4Be) приводит практически к полному исчезновению крупнодисперсной смеси и образованию избыточного твёрдого раствора по границам мелкодисперсной смеси. По термограммам также были проанализированы температуры ликвидуса и солидуса всех исследуемых сплавов.



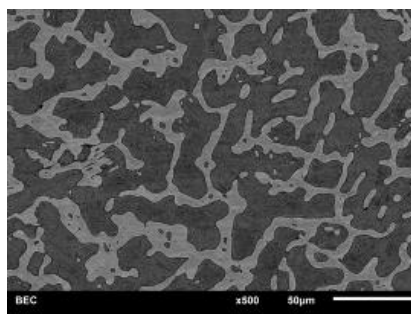
а) Ni-6Si-2Be



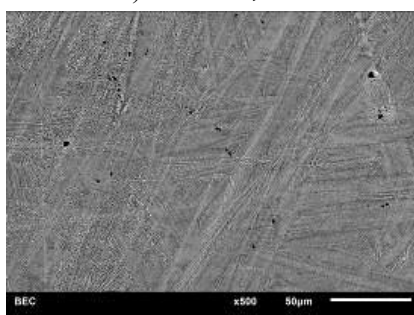
б) Ni-6Si-3Be



в) Ni-6Si-3,5Be



г) Ni-6Si-4Be



д) Ni-6Si-5Be на разных увеличениях

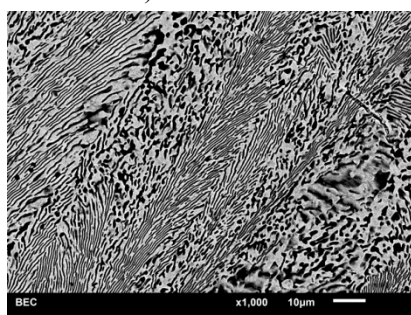


Рисунок 7 – Микроструктура никелевых сплавов Ni-6Si-2Be, Ni-6Si-3Be, Ni-6Si-3,5Be, Ni-6Si-4Be, Ni-6Si-5Be

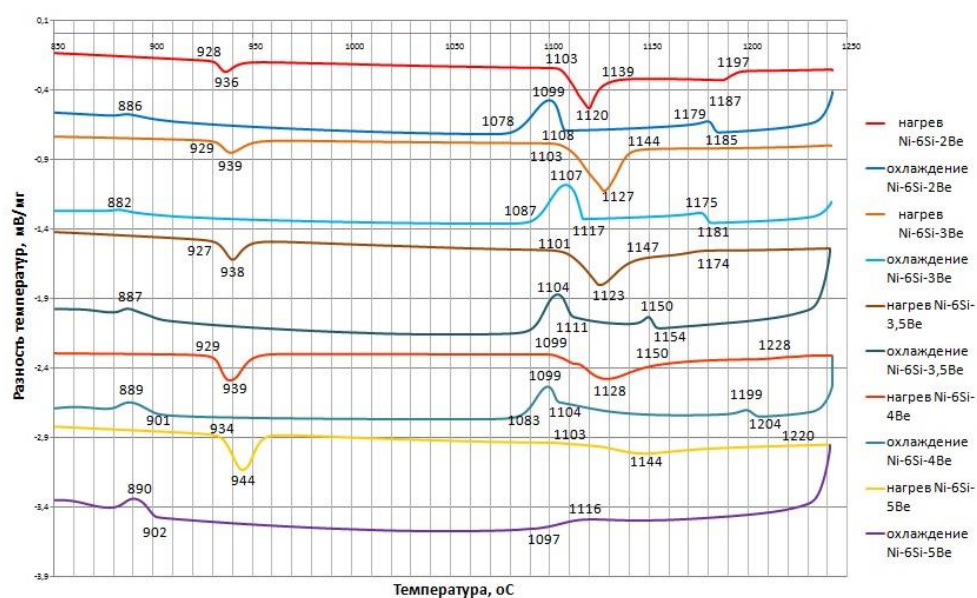


Рисунок 8 – Результаты ДТА для сплавов Ni-6Si-2Be, Ni-6Si-3Be, Ni-6Si-3,5Be, Ni-6Si-4Be, Ni-6Si-5Be

Фазовой состав исследуемых материалов изучен с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Discover на образцах Ni-5Si-2Be, Ni-6Si-5Be. Анализ дифрактограмм позволил идентифицировать фазы в обоих сплавах как твердый раствор на основе Ni и химические соединения NiBe и Ni₃Si. В исследуемых образцах не обнаружено сложных химических соединений типа Ni_xSi_yBe_z. Установлено, что при увеличении содержания кремния и бериллия в исследуемых сплавах, фазы, участвующие в образовании структуры, остаются неизменными.

По совокупности полученных результатов построены политермические разрезы тройной диаграммы системы Ni-Si-Be, представленные на рисунке 9. Эти разрезы позволяют анализировать наличие критических точек в тройных сплавах, определять температуры начала и конца фазовых превращений.

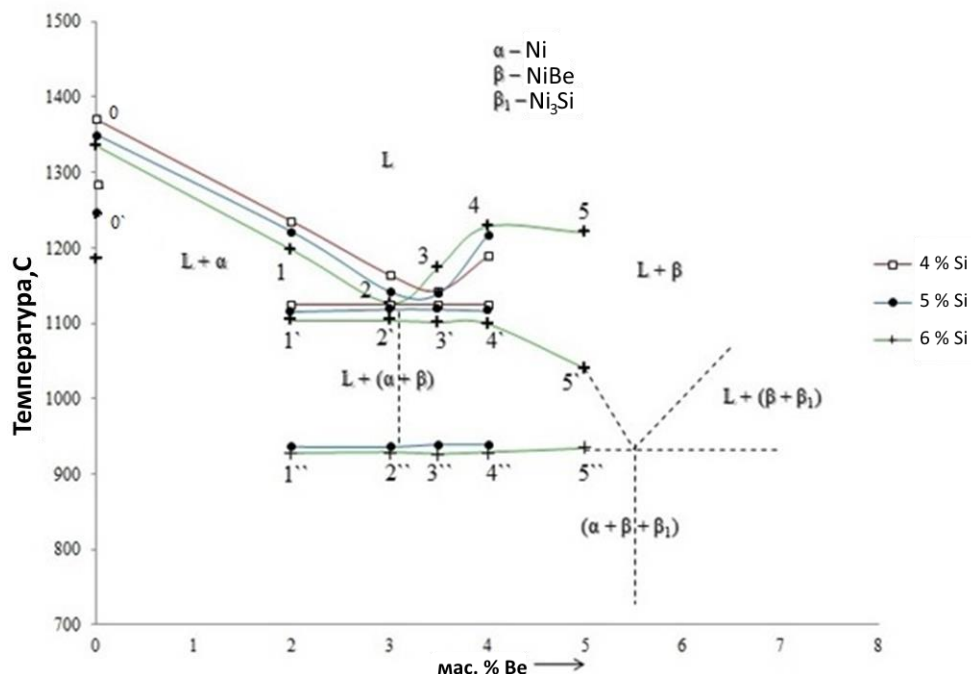


Рисунок 9 – Диаграммы плавления участков политермического разреза тройной системы Ni-Si-Be с фиксированным содержанием кремния (4; 5 и 6 мас. %)

Наиболее перспективными сплавами для создания припоев можно считать Ni-5Si-3Be и Ni-6Si-5Be с интервалами плавления 1112-1140 °C и 930-950 °C, соответственно. Необходимо отметить, что точное определение критических температур затруднено из-за наличия эффекта перегрева и переохлаждения.

Эксперименты по спиннингованию исследуемых сплавов системы Ni-Si-Be показали, что они не обладают склонностью к аморфизации при скоростях охлаждения расплава до 10⁶ К/с. В результате технологического процесса были получены ленты и фрагменты лент с нанокристаллической структурой. Качество получаемых лент сильно зависит от механических характеристик исходных слитков и способностью материала релаксировать возникшие при закалке напряжения посредством пластической деформации.

В качестве меры экспрессной оценки влияния легирования на упрочнение разрабатываемых сплавов-припоев выбрана микротвердость. Определение значений микротвердости по Виккерсу осуществляли на цифровом микротвердомере модели Future-TechFM-800 при нагрузке в 100 г и времени нагружения 20 с. Было показано, что при среднем значении микротвердости превышающем величину ~6000 МПа, лента при спиннинговании разрушается на фрагменты. Для перспективных сплавов Ni-5Si-3Be и Ni-6Si-5Be микротвердость составляет 4500±900 МПа и 6400±900 МПа, соответственно. Поэтому удалось получить качественный ленточный припой только на основе сплава Ni-5Si-3Be мас. %.

По совокупности полученных данных, базовым сплавом для создания припоев в системе Ni-Si-Be был выбран сплав Ni-5Si-3Be. Для снижения температуры плавления и повышения коррозионной стойкости припоя и конечного паяного соединения проведено легирование сплава Ni-5Si-3Be хромом в количестве 4,5; 7; 9,5; и 12 мас.%. Полученные материалы изучены с помощью металлографического анализа и ДТА. Хром при рассматриваемых концентрациях понижает температуру солидуса сплава Ni-5Si-3Be приблизительно на 20-40 °С. Интервал плавления сплава не содержащего хром составляет ~30 °С. При увеличении концентрации хрома до 7% интервал плавления увеличивается до 62 °С. Дальнейшее повышение концентрации хрома до 9,5 и 12 % приводит к уменьшению интервала плавления сплава до ~55 °С. В таблице 2 представлены значения температур ликвидуса и солидуса для сплавов Ni-5Si-3Be-xCr с содержанием хрома от 4,5 до 12%.

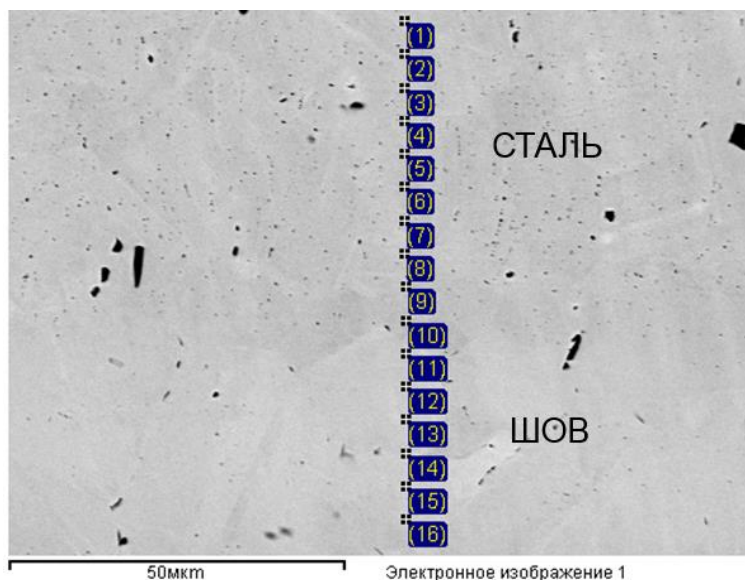
Таблица 2 – Температуры ликвидуса и солидуса сплавов системы Ni-Si-Cr-Be

Сплав	T _с , °С	T _л , °С	Интервал
Ni-5Si-3Be	1118	1139	21
Ni-5Si-4,5Cr-3Be	1101	1141	40
Ni-5Si-7Cr-3Be	1100	1162	62
Ni-5Si-9,5Cr-3Be	1085	1132	47
Ni-5Si-12Cr-3Be	1083	1138	55

Изучение микроструктуры слитков Ni-5Si-3Be-xCr показало, что добавление хрома в интервале концентраций 4,5%-12% сильно влияет на структурно-фазовое состояние сплава. При содержании хрома в интервале концентраций 4,5-7 мас. % они имеют две структурные составляющие: эвтектика и твердый раствор в виде дендритов. Дальнейшее увеличение содержания хрома до 9,5 мас. % приводит к исчезновению твердого раствора и формированию в сплаве новой структурной составляющей, количество которой увеличивается с увеличением содержания хрома до 12 мас. %. Во всех сплавах присутствует эвтектика, количество которой максимально при содержании 9,5% Cr. Для получения быстрозакаленных лент и проведения пайки стали 18-10 был выбран сплав состава Ni-9,5Cr-5Si-3Be, так как он обладает наименьшей температурой конца плавления.

После того как был определен оптимальный состав сплава-припоя (Ni-9,5Cr-5Si-3Be) и получена качественная лента, изучены особенности формирования структурно-фазового состояния соединения стали 18-10 и его свойства. Для того чтобы исследовать механические свойства паяных образцов, необходимо предварительно определить оптимальный режим пайки. Так как структура соединения, а, следовательно, и механические свойства, сильно зависят от ширины зазора и времени выдержки при температуре пайки, были получены соединения с клиновидным зазором, которые изучали с помощью оптического микроскопа. Определена ширина зазора и оптимальное время выдержки при пайке при которых структура шва состоит полностью из твердого раствора и не происходит формирования малопластичной эвтектики. По микроструктурам паяных клиновидных образцов определено, что при температуре 1160 °С и времени выдержки 30 минут для стали 18-10 происходит зарастание шва на величине зазора 30-50 мкм. А при времени выдержки 60 минут – 70 мкм. Поэтому для дальнейшей пайки образцов на механические испытания был выбран режим: нагрев до 1160 °С выдержка 40 минут при величине зазора 45-50 мкм. Микроструктура паяного соединения, получаемого при использовании сплава Ni-9,5Cr-5Si-3Be и результаты рентгеноспектрального микроанализа показаны на рисунке 10. Анализ данных позволяет считать паяный шов твердым раствором никеля, хрома, марганца, кремния и титана в железе. Распределение элементов в шве имеет равномерный характер. Химический состав этого твердого раствора близок к составу стали и имеет повышенную концентрацию Ni и Si, то есть элементов, которые входят в состав припоя в большом количестве. Концентрация хрома в шве составляет

величину порядка 16 мас.%, что всего на 2% меньше, чем в паяемой стали. Это должно положительно сказаться на прочности и коррозионной стойкости соединения.



№	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
(1)	0,6	0,1	18,3	1,2	70,0	9,8
(2)	0,6	2,5	17,9	0,9	68,5	9,6
(3)	0,5	0,6	18,1	1,0	70,3	9,5
(4)	0,6	0,2	18,2	1,1	70,0	9,9
(5)	0,5	0,2	18,1	0,9	70,5	9,8
(6)	0,6	0,1	18,4	0,9	70,3	9,7
(7)	0,6	0,3	18,3	0,9	70,1	9,8
(8)	0,6	0,1	17,9	1,0	70,1	10,3
(9)	0,6	0,3	18,1	0,9	69,2	10,9
(10)	0,8	0,3	18,2	0,8	68,2	11,7
(11)	1,0	0,3	17,4	0,7	64,3	16,3
(12)	1,2	0,5	16,6	0,7	58,7	22,3
(13)	1,3	0,5	16,2	0,8	56,6	24,6
(14)	1,0	10,2	15,4	0,9	52,1	20,4
(15)	1,2	0,4	16,4	0,9	57,9	23,2
(16)	1,1	0,3	16,5	0,8	61,1	20,2

Рисунок 10 – Микроструктура и распределение химических элементов в паяном соединении 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10, полученном при 1160 °С и выдержке 40 минут

Образцы, спаянные разрабатываемым припоем Ni-9,5Cr-5Si-3Be по выбранному режиму, показали лучшие прочностные свойства при одноосном растяжении по сравнению с соединениями, полученными при использовании классического борсодержащего припоя Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B (результаты в главе 3). Предел прочности образцов, 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 составляет 530 ± 50 МПа, тогда как предел прочности 18-10/Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 равен 370 ± 30 МПа.

На основе полученных результатов по выбору композиций сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Be, подтвержденных результатами ДТА, результатами пайки аустенитной стали, результатами изучения распределения элементов и микроструктур паяных швов и механических испытаний соединений установлено, что в исследованных сплавах системы Ni-Si-Be существует две эвтектики: высокотемпературная, плавящаяся в интервале температур вблизи 1100 °С и низкотемпературная, плавящаяся при температуре ~915 °С. Показано, что по совокупности параметров пайки и технологических особенностей производства быстрозакаленных ленточных припоев лучшими являются сплавы Ni-5Si-3Be и Ni-6Si-5Be, составы которых находятся вблизи двух установленных эвтектик, соответственно, при этом с учетом предполагаемого сопротивления коррозии лучшим является сплав Ni-9,5Cr-5Si-3Be с температурами ликвидуса $T_L = 1132$ °С и солидуса $T_S = 1085$ °С. С помощью рентгеновских исследований показано, что структуру двойной эвтектики формируют 2 фазы: твёрдый раствор на основе никеля и химическое соединение NiBe, а структуру тройной эвтектики: твёрдый раствор на основе никеля и химические соединения NiBe, Ni_3Si . Показано, что созданное разрабатываемым сплавом-припоем Ni-9,5Cr-5Si-3Be паяное соединение при температуре 1160 °С в течение 40 минут образцов аустенитной стали имеет однородную структуру и предел прочности при одноосном растяжении 530 ± 50 МПа.

В пятой главе приведены результаты исследования термостойкости паяных соединений из стали 18-10, полученных с помощью быстрозакаленных припоев Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-9,5Cr-5Si-3Be мас.%. Анализ термо-

стойкости соединений проводили на основании исследования структуры, микротвердости, ДОРЭ картирования и испытаний на одноосное растяжение образцов до и после циклов нагрева и охлаждения.

Пайку образцов для термоциклических испытаний высотой ~ 4 мм и диаметром ~ 12 мм осуществляли в специальных кондукторах в шахтной печи сопротивления в вакууме не хуже 10^{-5} мм.рт.ст. Ленты припоев толщиной ~ 40 мкм закладывали в один слой непосредственно в паяльный зазор. Термоциклирование образцов осуществляли по двум режимам. Первый режим с большей скоростью нагрева/охлаждения (около 80 °C/мин). Образцы закладывали в металлическую запаянную колбу, которую помещали в разогретую заранее муфельную печь. Нагрев образцов проводили на воздухе до 450 °C и далее охлаждали до 60 °C путем погружения колбы в холодную воду. Было проведено 50 циклов. Второй режим: термоциклирование образцов в специальном металлическом контейнере, который помещали в предварительно разогретую муфельную печь. Образцы нагревали до 450 °C, а затем охлаждали до 60 °C со скоростью охлаждения 40 °C/мин на воздухе (вне печи) с помощью вентилятора с принудительной циркуляцией воздуха. Было выполнено 50 циклов. В обоих случаях контроль температуры осуществляли с использованием хромель-алюмелевой термопары, помещенной в колбу/контейнер с образцами.

По первому режиму термоциклирования были испытаны образцы с последующими металлографическим и микрорентгеноспектральным анализами, изучением микротвердости и исследованием с помощью ДОРЭ. По второму режиму термоциклирования испытывали образцы с последующими исследованиями с помощью ДОРЭ и механическими испытаниями на одноосное растяжение.

Для оценки изменений в структуре и появления микронапряжений проведены исследования микротвердости паяных соединений до и после термоциклирования по первому режиму. В паяных соединениях, полученных с помощью припоя Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B микротвердость в шве в среднем соответствует микротвердости стали и составляет величину ~ 2000 МПа. После термоциклирования наблюдается появление скачка микротвердости в граничной области шов/основной материал в зоне образования боридов в процессе диффузионной пайки и ее значение возрастает до ~ 3000 МПа. Этот эффект связан с накоплением напряжений после термоциклирования в околошовной зоне.

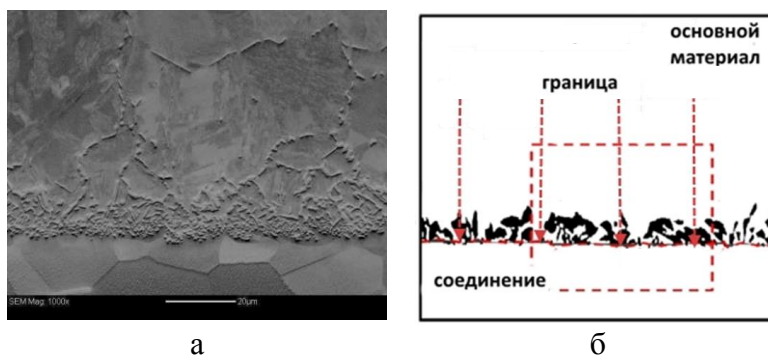
Паяные соединения, полученные с помощью припоя оптимизированного состава Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B и разработанного Ni-9,5Cr-5Si-3Be имеют достаточно однородное распределение микротвердости в зоне шва как до термоциклирования, так и после.

Исследования микроструктуры на электронном микроскопе паяных образцов стали 18-10, полученных с помощью сплава Ni-7,5Cr-3,5Fe-4,5Si-2,6B при 1160 °C 15 мин, до и после термоциклирования показали, что количество структурных составляющих после 50 циклов не изменяется. Появление каких-либо дефектов также не обнаружено. Изменения в химическом составе в области шва после термоциклирования не выявлено, так как температуры 450 °C, до которой производили нагрев, недостаточно для изменения структурно-фазового состояния. При более детальном рассмотрении гетерогенной структуры в приграничной области вблизи шва было обнаружено появление микротрещин в боридах. Возникновение этих дефектов связано с различными значениями КТЛР стали и боридов. Разрушение боридов при термоциклировании должно отрицательно сказаться на прочностных характеристиках соединений.

Большое влияние на структурно-фазовое состояние, оказывает распределение бора в паяном соединении и связывание его в промежуточные фазы. Для исследования формирования химических соединений в шве при пайке проведен ДОРЭ анализ. С помощью этого метода изучена сталь и участок паяного шва до и после 50 циклов нагрева и охлаждения по первому режиму. Средний процент идентификации фаз варьировался в интервале 91-95 % из-за наличия мелкодисперсных структурных составляющих, которые затрудняют исследование. Анализ структурно-фазового состояния стали в паяном соединении до испытаний термоциклированием показал, что ее структура представляет собой в основном аустенит

(99,3 %) с наличием отдельных зерен феррита, который может присутствовать в сталях типа 18-10 в небольшом количестве. После 50 циклов нагрева и охлаждения под действием напряженного состояния, возникающего в зернах стали при термоциклировании, порядка 25% аустенитной фазы претерпело превращение в мартенсит. Согласно литературным данным количество образовавшегося мартенсита зависит от степени деформации. Достижение порогового значения степени деформации инициирует фазовое $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение, так как, аустенит в исследуемой стали метастабилен при комнатной температуре. Зародыши α' – мартенсита в первую очередь появляются на двойниках деформации, вблизи их границ. Мелкие пластинки α' – мартенсита вытянуты в направлении возникающей деформации.

На рисунке 11 представлена область паяного соединения стали (рисунок 11а) и схематически показана зона, анализируемая с помощью ДОРЭ (рисунок 11б). Наибольший интерес представляет граничная область, в которой формируются бориды, кристаллизуется припой и рекристаллизуются зёрна стали.



а – электронное изображение; б – схема съемки

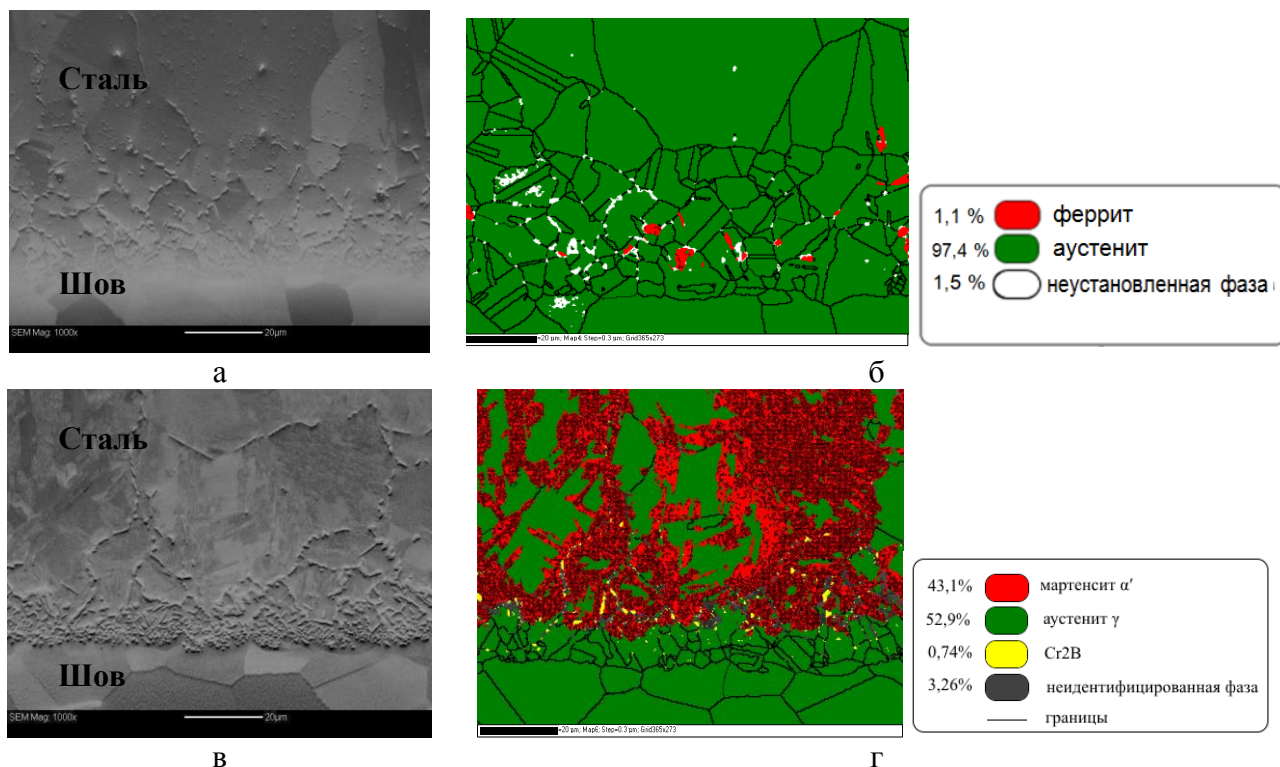
Рисунок 11 – Область паяного соединения 18-10/ Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B /18-10 (1160 °C 15 мин) после 50 циклов нагрева и охлаждения, выбранная под исследования с помощью метода ДОРЭ

При идентификации твердой борсодержащей фазы с помощью ДОРЭ показано, что она имеет ГЦК структуру и является соединением $(Cr,Fe)_2B$. На рисунке 12 представлен анализ методом ДОРЭ паяного соединения 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10, полученного при температуре пайки 1160 °C в течение 15 минут до и после термоциклирования по первому режиму. Часть фазы, расположенной по границам зерен (борид хрома), не была идентифицирована в силу особенностей используемого метода, однако, на электронном изображении она присутствует. Обнаружено, что после термоциклирования в околошовной зоне формируется повышенная доля мартенсита по сравнению со сталью. Это говорит о том, что в процессе термоциклирования в этой области возникали большие напряжения и деформации. В стали, вдали от шва, образовалось ~25 % мартенсита, а в зоне соединения его количество составляет 40-45%. Фазовое превращение способствует повышению степени неоднородности структуры в данной области.

Как видно на рисунке 12, область, в которой образуются мелкодисперсные бориды хрома во время пайки, состоит из небольших (по сравнению с основным материалом) зерен аустенита, которые в процессе выдержки при пайке не растут из-за стабилизации границ частицами второй фазой.

Сравнение микротвердости для различных структурных составляющих паяного соединения 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 с картой фаз после термоциклирования позволяет оценить относительную величину накопленной деформации, которая релаксировала за счет фазового превращения. Это говорит о том, что формирующаяся после термоциклирования граничная область содержит большую величину деформации, нежели сам шов или сталь. При этом, как было описано выше, в граничной области наблюдается скачкообразное увеличение микротвердости, следовательно, в этой зоне понижена пластичность и возможность релаксации напряжений путем пластической деформации, что повышает вероятность

образования и роста трещин и может привести к разрушению паяного соединения. Это согласуется с результатами механических испытаний, во время которых разрушение образцов, полученных с помощью бористых припоев, происходит в этой напряженной области.



а – электронное изображение до термоциклирования; б – карта фаз до термоциклирования;
в – электронное изображение после термоциклирования; г – карта фаз после термоциклирования

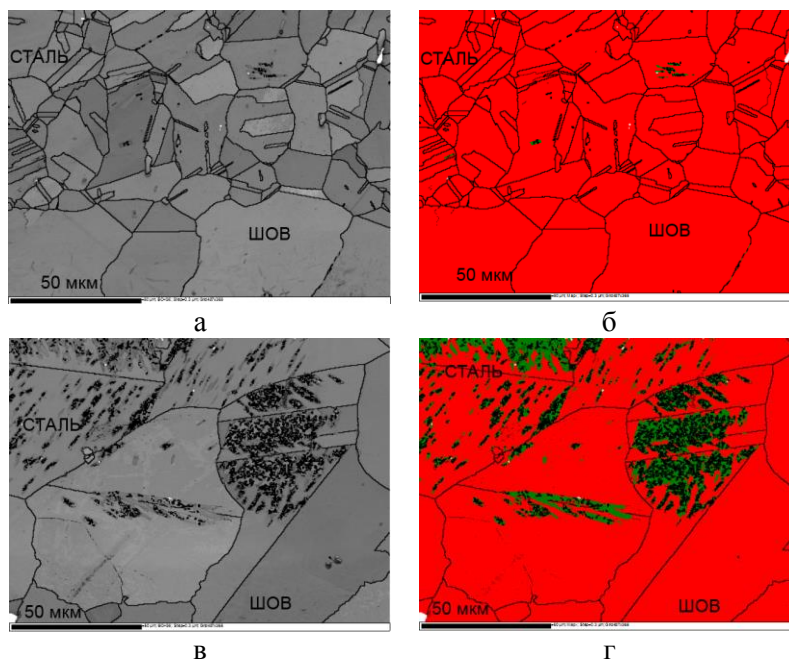
Рисунок 12 – Карта фаз участка паяного соединения 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10

Для сравнения были проведены идентичные исследования на паяных соединениях, полученных с помощью припоя Ni-9,5Cr-5Si-3Be. Результаты представлены на рисунке 13. В этих образцах так же, как и в случае соединений 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10, под действием пластической деформации, возникающей в зернах при изменении температуры, образовалось значительное количество мартенсита. Обработка изображений показывает, что содержание новой мартенситной фазы вблизи шва составляет 20%, что в пределах погрешности соответствует количеству этой фазы, возникающему в исходной стали, подвергнутой термообработке по такому же режиму. Околошовная зона при этом не является местом локализации деформации, как в случае соединений, полученных с помощью борсодержащего припоя Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B.

При исследовании паяных соединений, полученных на основе борсодержащего припоя оптимизированного состава Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B методом ДОРЭ, в околошовной зоне также обнаружено наличие метастабильной мартенситной фазы. Ее количество составляет 45%, что в пределах погрешности близко к ее содержанию в соединении 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10. Результаты приведены на рисунке 14. Картирование фаз для этого образца не проводилось, из-за сложности эксперимента и длительности набора данных. Структуру мартенсита можно различить на электронном изображении, представленном на рисунке 14б.

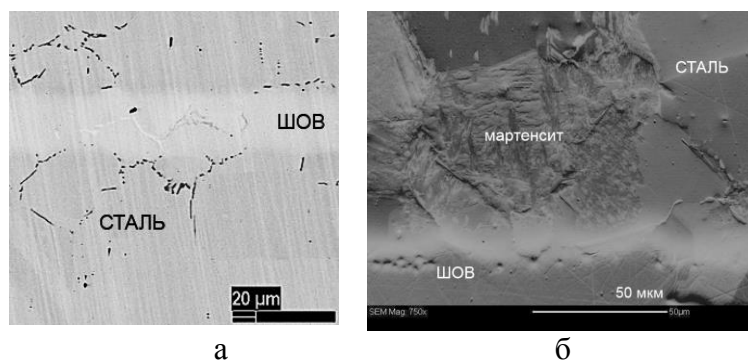
Изменения структуры в процессе эксплуатации ответственных изделий должны отсутствовать или быть минимальными. Только это может гарантировать безаварийную работу конструктивного элемента. Образование мартенсита в структуре паяных соединений после термоциклирования говорит о том, что выбранные режимы эксперимента со скоростью

нагрева и охлаждения $80^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ являются слишком жесткими. Поэтому в дальнейших экспериментах скорости нагрева и охлаждения были снижены до $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, что все равно имитирует ускоренные испытания на термостойкость, так как в реальных паяных стальных конструкциях теплообменного оборудования такие скорости не достигаются. Паяные соединения 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 (1160 $^{\circ}\text{C}$ 15 минут), 18-10/Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B/18-10 (1160 $^{\circ}\text{C}$ 40 минут) и 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 (1160 $^{\circ}\text{C}$ 40 минут) исследованы методом ДОРЭ до и после испытаний на термоциклирование со скоростью нагрева/охлаждения $40^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (второй режим). Результаты представлены на рисунке 15. Фазовая карта для образцов 18-10/Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 не приведена, так как она аналогична фазовой карте 18-10/Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B/18-10.



а – электронное изображение паяного соединения 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 до термоциклирования; б – карта фаз до термоциклирования; в – электронное изображение паяного соединения 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 после термоциклирования; г – карта фаз после термоциклирования

Рисунок 13 – Карта фаз участка паяного соединения 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10

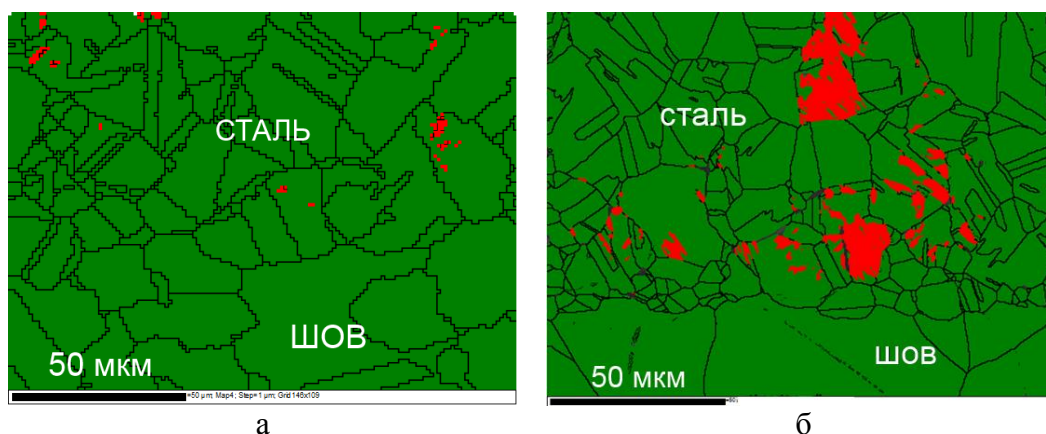


а - до термоциклирования; б – после термоциклирования.

Рисунок 14 – Микроструктура паяного соединения 18-10/Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B/18-10

В околошовной зоне соединения 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 и в самой стали после 50 циклов на воздухе появляются зародыши мартенсита. Общее количество новой фазы составляет 0,5%. При использовании припоев Ni-7,5Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B и

Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B количество мартенсита вблизи шва варьируется в интервале 3,8-5,4%. Анализ результатов ДОРЭ показал, что скорость охлаждения оказывает сильное влияние на образование мартенсита. При скорости 40 °С/мин количество мартенситной фазы в значительной степени уменьшается в сравнении с режимом охлаждения со скоростью 80 °С/мин, так как при этом накапливаются меньшие напряжения. Можно сделать вывод, что если паяная конструкция работает длительное время в жестких условиях охлаждения, достигающих 80 °С/мин и выше, использование паяного соединения из стали 18-10 не рекомендовано из-за изменений структурно-фазового состояния, как в области диффузионной зоны, так и в самой стали.



а – карта фаз паяного образца 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 (0,5 % мартенсита, остальное аустенит); б – карта фаз паяного образца 18-10/Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B/18-10 (5,4% мартенсита)

Рисунок 15 – Карта фаз участков паяных соединений после термоциклирования

Проведены испытания на одноосное растяжение 3-х видов полученных паяных соединений и стали, отожженной по режиму пайки, после термоциклирования со скоростью нагрева/охлаждения 40°С/мин., результаты которого приведены в таблице 3.

По полученным результатам можно судить о том, что преимущество в прочностных свойствах имеют те паяные соединения, которые получены с применением припоев с меньшим количеством бора и большим количеством хрома, и оно сохраняется даже после термоциклирования.

Для более детального исследования областей деградации и определения слабых мест соединения изучена микроструктура образцов разрушенных после испытаний на одноосное растяжение.

Для паяных соединений стали 18-10, полученных с помощью припоя Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, как в случае разрыва после процесса пайки, так и в случае разрыва после термоциклирования, наблюдается хрупко-вязкий характер разрушения без возникновения фасеток на поверхности образца и значительной пластической деформации. При разрушении распространение трещины происходит по области с мелкими боридами. По этим данным можно судить о недостаточной адгезии шва и околошовной зоны из-за образования прослойки с большой плотностью промежуточной фазы. Подобный вид разрушения подтверждает возникновение напряженного состояния из-за образования мартенситной фазы, а также говорит о хорошей прочности твердого раствора, сформировавшегося в шве при изотермической выдержке.

В случае соединений стали 18-10, полученных с помощью припоев Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-9,5Cr-5Si-3Be разрыв имеет вязкий характер. В целом геометрия соединения нарушается, линия разрушения искривляется по всей длине, из-за значительной пластической деформации. Траектория распространения трещины проходит как через сам шов, так и по границе раздела шов/околошовная зона. После термоциклической обработки

разрушение происходит преимущественно по зоне шва. Это свидетельствует об усиленной связи между швом и паяемым материалов по сравнению с соединением, полученным с использованием припоя Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, и в то же время об усиленной связи внутри самого паяного шва между зернами твердого раствора из-за повышенного содержания хрома.

Таблица 3 –Результаты испытаний на одноосное растяжение для образцов после пайки и термоциклирования

Использованный припой	После термоциклирования					
	Предел текучести		Предел прочности		Относительное удлинение	
	(МПа)		(МПа)		(%)	
	$\langle \sigma_{0,2} \rangle$	$\Delta \sigma_{0,2}$	$\langle \sigma_B \rangle$	$\Delta \sigma_B$	$\langle \delta \rangle$	$\Delta \delta$
Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B	230	20	267	9	2,4	1,3
Ni-20Cr-7,5Si-4,5Fe-1,5B	214	17	450	40	20	8
Ni-9,5Cr-5Si-3Be	240	40	380	40	10	6
18-10	214	12	550	8	81	3

Для образцов стали 18-10, спаянных припоем Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, предел прочности после термоциклирования снизился на 28 %, относительное удлинение снизилось на 66%. Близкие цифры получены для соединений 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10. Однако из-за того что прочность последнего была изначально больше, то и после обработки она выше. Можно утверждать, что выбранный режим термоциклирования негативно влияет на оба вида соединений. Для 18-10/Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B/18-10 это связано с повышенным содержанием бора в припое, который приводит к образованию напряженного состояния в околошовной зоне. Как было показано ранее, разрушение образцов 18-10/Ni-9,5Cr-5Si-3Be/18-10 в большой степени проходит по зоне твердого раствора. Поэтому серьезное снижение прочностных характеристик после циклического нагрева и охлаждения может быть вызвано разупрочнением твердого раствора в шве из-за перераспределения тонких преципитатов, обогащенных бериллием или накоплением микронапряжений в этой области при обработке.

Для соединений, полученных с помощью припоя Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, результаты по стойкости к термоциклированию выше, предел прочности снижен всего на 10 %, а относительное удлинение на 17 %.

В случае исходной стали 18-10 термоциклирование не привело к серьезной деградации изучаемых свойств. Значительных структурно-фазовых изменений не произошло. Предел прочности снизился всего на 6%, а относительное удлинение осталось на том же уровне.

При термоциклировании все рассмотренные в работе соединения, не разрушаются, что свидетельствует о реальной возможности эксплуатации данных неразъемных соединений в условиях значительных колебаний рабочей температуры.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На базе 50 циклов установлено, что паяные соединения стали 12X18H10T (18-10), полученные с помощью припоев Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-9,5Cr-5Si-3Be обладают стойкостью к малоцикловой термоусталости в интервале температур от комнатной до 450 °С при скорости нагрева/охлаждения не выше 40 °С/минуту, что свидетельствует о реальной возможности эксплуатации данных неразъемных соединений в условиях значительных колебаний температуры.
2. В результате установления взаимосвязи морфологии гетерогенности структурно-фазового состояния и механических свойств выбраны оптимальный по хрому, кремнию и бору сплав Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и режим пайки, обеспечивающие заданную прочность неразъемных соединений стали 18-10.
3. Впервые в процессе детального изучения тройной диаграммы фазового равновесия с использованием политермических разрезов сплавов системы Ni-Si-Be установлено наличие неинвариантного равновесия твердого раствора на основе никеля и химических соединений NiBe и Ni₃Si с критической температурой ~940 °С вблизи состава Ni-6Si-5Be.
4. Экспериментально обоснован метод сверхбыстрой закалки для производства сплава-припоя Ni-9,5Cr-5Si-3Be в виде ленты, имеющей нанокристаллическую структуру, для получения паяного соединения с гомогенным распределением компонентов по объему. В результате металлографических и микрорентгеноспектральных исследований неразъемных соединений аустенитной стали 18-10 определен оптимальный режим высокотемпературной пайки припоем Ni-9,5Cr-5Si-3Be (1160 °С, 40 мин), обеспечивающий заданные значения предела прочности (530±30 МПа) соединений.
5. Получены данные о влиянии экстремальной термоциклической обработки стальных соединений (скорость охлаждения 80 °С/минуту), при использовании сплавов-припоев Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B, Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-9,5Cr-5Si-3Be, на структурно-фазовое состояние шва и его механические свойства. С помощью метода ДОРЭ установлено, что в диффузионной зоне паяных соединений 18-10/Ni-7Cr-4,5Si-3,5Fe-2,6B и 18-10/Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B образуется в два раза больше мартенсита, чем в стали, вследствие формирования во время пайки боридной сетки, приводящей к концентрации микронапряжений и накоплению пластической деформации, стимулирующих фазовое $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Иванников А.А., Федотов В.Т., Севрюков О.Н. и др. Пайка реакторных ферритно-мартенситных сталей аморфным быстрозакаленным ленточным припоем на основе никеля // Сварочное производство, – 2012. – №7. – С. 40-45. (БАК)
2. Иванников А.А., Тарасов Б.А., Федотов В.Т. и др. Пайка реакторной ферритно-мартенситной стали ЭП-823 быстрозакаленным ленточным припоем на основе железа // Перспективные материалы, – 2014. – №8. – С. 42-49. (БАК)
3. Logvenchev I.S., Ivannikov A.A., Volkov A.A. et al. The Brazing of Nickel alloys for Nuclear Reactor with the using of the Rapidly_Quenched filler metals // Inorganic Materials: Applied Research, – 2014. – Т. 5. – С. 263–267. (Scopus-Q2)
4. Ivannikov A.A., Tukhbatov V.A., Suchkov A.N. et al. Rapid-quenched nickel-based solder for high-temperature brazing of various constructive elements // Tsvetnye Metally, – 2014. – Т. 12. – С. 27-31. (Scopus-Q2)
5. Ivannikov A.A., Fedotov V.T., Suchkov A.N. et al. Stemet solders for brazing of modern technology materials // Tsvetnye Metally, – 2014. – Т. 12. – С. 32-37. (Scopus-Q2)
6. Ivannikov A.A., Fedotov V.T., Sevryukov O.N. et al. Brazing ferritic-martensitic reactor steels with an amorphous rapidly quenched nickel-based strip brazing // Welding international, – 2013. – Т. 27. – С. 660–664. (Scopus-Q4)
7. Ivannikov A.A., Fedotov V.T., Suchkov A.N. et al. The use of Ni-Cr-Si-Be filler metals for brazing of stainless steels // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – 2016. – Т. 130. Номер статьи 012045. (Scopus-Q0)
8. Ivannikov A.A., Kalin B.A., Suchkov A.N. et al. Development of rapidly quenched nickel-based non-boron filler metals for brazing corrosion resistant steels // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – 2016, – Т. 130. Номер статьи 012044. (Scopus-Q0)
9. Ivannikov A.A., Sevryukov O.N., Vertkov A.V. et al. High-temperature brazing of molybdenum to 12Cr18Ni10Ti steel with the CTEMET 1301 rapidly quenched nickel brazing alloy // Welding International, – 2017, – Т. 31, – С. 767-772. (Scopus-Q4)
10. Ivannikov A.A., Kalin B.A., Sevryukov O.N. et al. Study of the Ni–Si–Be system as a base to create boron-free brazing filler metals // Science and Technology of Welding and Joining, – 2017. – С. 1-11. (Scopus-Q1)
11. Калинин Б.А., Иванников А.А., Сучков А.Н. и др. Исследование влияния состава никелевых сплавов-припоев на структурно-фазовое состояние паяных соединений коррозионно-стойких сталей // Сварочное производство, – 2018. – №2. – С. 29-36. (БАК)
12. Kalin B.A., Penyaz M.A., Ivannikov A.A. Mechanical characteristics of heterogeneous structures obtained by high-temperature brazing of corrosion-resistant steels with rapidly quenched non-boron nickel-based alloys // Journal of Physics: Conference Series, – 2018. – Т. 945. Номер статьи 012024. (Scopus-Q0)
13. Ivannikov A.A., Sevryukov O.N., Penyaz M.A. et al. Development of nickel-based filler metal for producing high-strength joints in critical products from heat-resistant materials // Non-ferrous Metals, – 2018. – Т. 45. – С. 43-49. (Scopus-Q2)
14. Penyaz M.A., Ivannikov A.A., Kalin B.A. et al. Thermal fatigue damage of steel joints brazed with various nickel filler metals // Non-ferrous Metals, – 2019. – Т. 46. – С. 33-39. (Scopus-Q2)
15. Иванников А.А., Калинин Б.А., Федотов В.Т. и др. Патент на изобретение «Способ получения быстрозакаленного безбористого припоя на основе никеля для пайки изделий из коррозионно-стойких сталей, припой, паяное соединение и способ его получения», №2625924 от 19.07.2017, заявка №2015143700 (приоритет 13 октября 2015 г.).