

Пенязь Милена Алексеевна

**Влияние элементного состава быстрозакалённых ленточных сплавов-припоев на
основе никеля на механические и коррозионные свойства паяных соединений из
стали типа X18H9**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Автор



Москва 2022

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

Научный руководитель:

Севрюков Олег Николаевич

кандидат технических наук, доцент офиса образовательных программ института ядерной физики и технологий Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»;

Официальные оппоненты:

Пашков Игорь Николаевич

доктор технических наук, профессор кафедры «Технология и системы автоматического производства металлургических процессов» Московского авиационного института (национальный исследовательский университет);

Лазуренко Дарья Викторовна

доктор технических наук, доцент кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета (НЭТИ);

Кашковский Роман Владимирович

кандидат химических наук, начальник лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Защита состоится «27» апреля 2022 г. в ___ часов ___ минут на заседании диссертационного 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 «__» _____ 2022 г.

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

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.т.н.



Куликов Е.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Аустенитные коррозионно-стойкие стали широко используются во многих отраслях промышленности. Исключительный комплекс свойств этих сталей делает их наиболее важной системой сплавов, используемых в качестве конструкционных материалов для компонентов ядерных реакторов, дизельных, авиационных и ракетных двигателей, стационарных газовых турбин. Сложнейшими технологическими операциями при изготовлении конструктивных элементов являются промежуточная и конечная сборки. В большинстве случаев эти операции выполняют с использованием различных видов резки и сварки. Для изготовления тонкостенных прецизионных конструкций со сложной геометрией, требующих соответствующего качества точности, применяют метод соединения с исчезающей жидкой фазой или, по-другому, высокотемпературную диффузионную пайку. Соединения, полученные методом пайки, способны выдерживать высокие температуры, статические и динамические механические нагрузки, воздействие агрессивных сред в течение длительного времени без заметной деградации микроструктуры и ухудшения прочностных свойств.

В качестве припоев для диффузионной пайки энергонапряженных узлов из коррозионно-стойких сталей чаще всего используют аморфные или микрокристаллические никелевые сплавы, содержащие элементы, снижающие температуру плавления (кремний, бор или фосфор). Такие сплавы получают в виде фольг с помощью сверхбыстрого затвердевания плоской струи расплава со скоростью охлаждения порядка 10^6 °C/с. Их преимущество в высокой капиллярной и диффузионной активности и технологичности процесса. Однако наличие в припое металлоидов приводит к образованию в паяном шве и в диффузионной зоне нежелательных промежуточных фаз из-за их низкой растворимости в основном материале. Такая гетерогенная структура подвержена изменениям в зависимости от элементного состава используемых аморфных / микрокристаллических никелевых сплавов-припоев и от условий получения и эксплуатации паяных соединений.

Анализ современного состояния исследований в области изучения гетерогенной структуры соединений, полученных с помощью аморфно-кристаллических припоев на основе никеля, обнаруживает отсутствие современных отечественных работ в данной области. Зарубежные же исследования сосредоточены на использовании узкого набора промышленных никелевых припоев, разработанных во второй половине 20 века и сильно различающихся между собой по элементному составу. Эти работы в основном носят качественный, сравнительный характер. Данные, полученные в таких исследованиях, не позволяют провести анализ и сделать окончательный вывод о влиянии элементного состава припоев на такие свойства соединений, как коррозионная усталость, механическая прочность и коррозионная стойкость в кислотной среде, и выявить основные механизмы формирования и изменения структурно-фазового состояния паяного шва. Всё выше изложенное не даёт возможности прогнозировать эксплуатационно важные характеристики паяных узлов энергонапряженной техники на этапе конструирования.

Цель работы: Установить зависимости механических и коррозионных свойств соединений из стали типа X18H9 от элементного состава быстрозакалённых ленточных припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B для прогнозирования ресурса паяных узлов и обоснованного выбора состава припоя в соответствии с функциональными требованиями, предъявляемыми к конструкции.

Для достижения заявленной цели были поставлены и выполнены следующие задачи:

- на основании анализа литературных данных выбраны наиболее перспективные составы сплавов с точки зрения получаемых свойств соединения и изготовлены методом сверхбыстрого затвердевания расплава в виде лент заданных геометрических размеров;
- выявлены особенности формирования микроструктуры паяных соединений узлов энергонапряженной техники из стали типа X18H9 в зависимости от времени изотермического затвердевания в процессе высокотемпературной пайки в вакууме и элементного состава припоев;
- исследованы сравнительная прочность и коррозионная стойкость в кислотной среде паяных соединений с помощью различных методов и проанализировано влияние элементного состава припоев на эти характеристики;
- для паяных соединений применена ускоренная методика по оценке коррозионной усталости, основанная на ступенчатом увеличении циклической нагрузки, определены с её помощью подходящие параметры испытаний и построена экспериментальная кривая усталости;
- проанализировано влияние элементного состава припоев на коррозионную усталость по кривым Велера;
- на основании полученных экспериментальных данных классифицированы припой в соответствии с предъявляемыми к ним функциональными требованиями для обоснованного выбора припоя при конструировании узлов энергонапряжённой техники.

Научная новизна работы

1. Для паяных соединений, полученных с помощью быстрозакалённых ленточных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B, впервые применена ускоренная методика оценки коррозионной усталости, которая в сочетании с анализом корреляции цифровых изображений (DIC) испытываемого материала и с измерением электрических, магнитных и температурных параметров позволила определить характеристики деформации паяных соединений для всего диапазона напряжений при минимальных временных затратах.

2. Впервые для паяных соединений построены экспериментальные кривые усталости в многоцикловой области для кислотной среды в зависимости от элементного состава припоев, которые позволяют с надлежащей степенью достоверности оценить долговечность соединения и необходимы при проектировании и расчете паяных конструкций.

3. При помощи испытаний с высокими скоростями деформации $\dot{\epsilon}=400 \text{ с}^{-1}$ по схеме одноосного растяжения, имитирующих аварийное разрушение, было установлено, что даже при увеличении скорости деформации на 6 порядков механизм разрушения паяного соединения не изменяется.

4. Получены и объяснены зависимости механических и коррозионных свойств от элементного состава припоев, на основании которых возможно прогнозировать характеристики паяных соединений, такие как механическая прочность, коррозионная усталость, коррозионная стойкость в кислотной среде, а также осуществлять разработку или подбор сплавов для пайки узлов энергонапряженной техники, в соответствии с функциональными требованиями, предъявляемыми к последним.

Практическая значимость работы:

По результатам работы, связанной с исследованиями припоев на никелевой основе и возможностью их модификации, получен 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».

Полученные в рамках научно-исследовательской работы сплавы Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B и Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B мас. % в виде аморфно-кристаллических лент могут быть рассмотрены как кандидатные материалы для высокотемпературной вакуумной пайки компонентов энергонапряженной техники, выполненных из коррозионно-стойкой стали типа X18H9.

Результаты работы, связанные с высокотемпературной пайкой в вакууме экспериментальными сплавами-припоями системы Ni-Cr-Si-B, использованы в ПК «Салют» АО «Объединенная двигателестроительная корпорация» (АО «ОДК») и в ПАО «Машиностроительный завод» (ПАО «МСЗ») ГК «Росатом». Получены акты об апробации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования формирования микроструктуры паяных соединений из стали типа X18H9, включая зависимость характеристик микроструктуры от элементного состава быстрозакалённых ленточных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B и времени изотермического затвердевания в процессе высокотемпературной пайки в вакууме.
2. Результаты анализа механизмов механического и коррозионного разрушения паяных соединений, подтверждающие зависимость достигаемых свойств соединений от элементного состава припоев и времени изотермического затвердевания.
3. Результаты построения экспериментальных кривых усталости в кислотной среде для паяных соединений, включая анализ зависимости кривых от элементного состава быстрозакалённых ленточных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B.
4. Научно обоснованный подход к прогнозированию и управлению эксплуатационными характеристиками паяных конструкций.

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 24 международных конференциях: Международный научный форум молодых ученых «Наука будущего - наука молодых» (г. Сочи, 2015); 10-я Международная Школа - конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: разработка, получение и применение» (г. Москва, 2015); Конференция «The 2nd Annual International Conference on Material Science and Material Engineering (MSME 2015)» (Китай, г. Чэнгду, 2015); VIII-я Евразийская Научно-Практическая конференция ПРОСТ (г. Москва, 2016); Международный форум молодых энергетиков и промышленников «Форсаж – 2016» (Московская обл., 2016); 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); 11-я Международная конференция «Ядерная и радиационная физика» (Казахстан, г. Алматы, 2017); 15-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы – Материалы

инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» (г. Москва, 2017); IX-я Евразийская Научно-Практическая конференция ПРОСТ (г. Москва, 2018); 60-я Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, г. Витебск, 2018); Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетики» (г. Сочи, 2018); Международная научно-техническая конференция Пайка-2018 (г. Тольятти, 2018); 16-я Международная школа-конференция «Новые материалы: Толерантное ядерное топливо» (г. Москва, 2018); XXIV Международная промышленная выставка «Металл-Экспо» (г. Москва, 2018); Конференция LÖT 2019. 12th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (Германия, г. Аахен, 2019); XVI-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2019); 17-я Международная школа-конференция «Новые материалы: Перспективные технологии» (г. Москва, 2019); XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2020); 18-я Международная школа-конференция для молодых ученых и специалистов «Новые материалы: Неравновесные состояния» (г. Москва, 2020); XVII-я Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (г. Москва, 2020); Web-конференция "Усталость материалов" DGM / DVM-AG (Германия, online, 2020); X-я Евразийская Научно-Практическая конференция ПРОСТ (г. Москва, 2021); Web-конференции "TAGUNGSBAND", (Германия, online, 2021).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 статей, индексируемых в системе цитирования ISI Web of Science и Scopus, 24 публикации в отраслевых научных изданиях, входящих в перечень РИНЦ, из них 19 в российских изданиях, а также получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов. Диссертационная работа изложена на 132 страницах и содержит 51 рисунок, 10 таблиц, 112 библиографических названий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе рассмотрена технология высокотемпературной диффузионной пайки (пайки с исчезающей жидкой фазой) аустенитных коррозионно-стойких сталей. Несмотря на довольно обширное количество литературы по данному вопросу, появляются новые не изученные области, связанные с развитием методик и возможностей исследований. Приведены данные по существующим никелевым припоям. Одной из наиболее перспективных и актуальных элементных систем для исследования является система сплавов Ni-Cr-Si-Mo-Fe-B, благодаря тому, что они имеют наибольший производственный охват, отвечают критериям аморфизуемости и технологичности. Рассмотрены механические и коррозионные свойства паяных соединений в зависимости от их структурно-фазового состояния, которое в свою очередь зависит от большого числа параметров.

Во второй главе описаны экспериментальные установки, оборудование и методы, использованные в работе. Для усовершенствования сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-B предложено увеличение содержания хрома и кремния и уменьшение содержания бора в комбинации с дополнительным легированием молибденом и железом. С учетом литературных данных и на основании анализа различных комбинаций фазовых диаграмм многокомпонентной системы Ni-Cr-Si-Mo-Fe-B выбраны три состава сплавов: Ni-(7/15/20)Cr-7,5Si-4Fe-(0/4/4)Mo-1,5B, мас. %. В качестве основного материала выбрана наиболее распространенная, легкодоступная коррозионно-стойкая сталь AISI 304L (аналог X18H9).

Показана возможность получения экспериментальных припоев в виде аморфных лент по технологии сверхбыстрого затвердевания плоской струи расплава на вращающемся медном диске. Описан процесс проведения диффузионной пайки образцов в вакуумной печи с резистивным нагревом и представлены температурно-временные режимы, выбранные для оценки влияния элементного состава сплавов-припоев на скорость протекания изотермического затвердевания и для оценки влияния степени завершенности процесса на механические и коррозионные свойства.

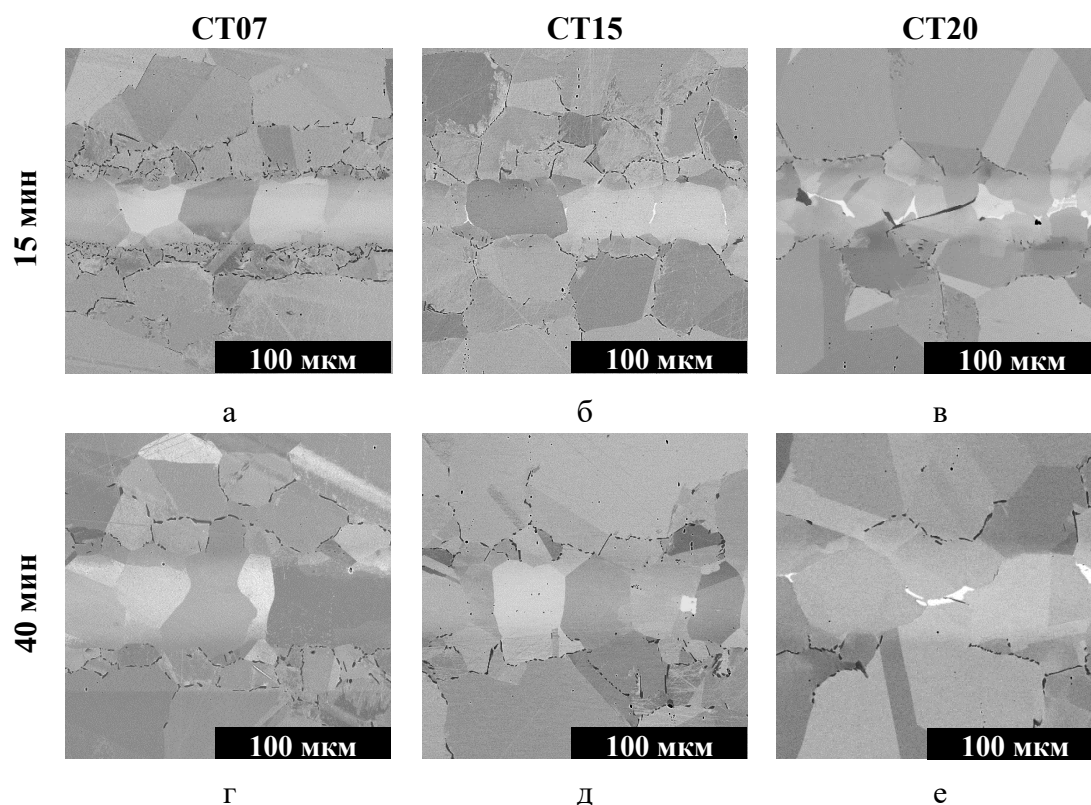
Описан процесс исследования сравнительной прочности и коррозионной стойкости паяных соединений и проведения испытаний, позволяющих оценить коррозионную усталость. Подробно изложена ускоренная методика по оценке коррозионной усталости, основанной на ступенчатом увеличении циклической нагрузки. Установка показана на рисунке 1.

В третьей главе изложены результаты исследования влияния элементного состава быстрозакаленных припоев Ni-(7/15/20)Cr-7,5Si-4Fe-(0/4/4)Mo-1,5B, мас. % на изотермическое затвердевание и, как следствие, на конечную микроструктуру паяного соединения из стали AISI 304L. Припой обозначены сокращенно СТ07, СТ15 и СТ20, число указывает процентное содержание хрома в сплаве. Приведены микроструктурные исследования, результаты микрорентгеноспектрального анализа распределения элементов, карты дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ) и измерения микротвёрдости паяных соединений.

Микроструктура соединения имеет различия в зависимости от используемого припоя и режима пайки. Изображения микроструктур, полученных в обратно-отраженных электронах, представлены на рисунке 2 (в обозначении припоев – СТ07, СТ15, СТ20 – число указывает содержание хрома в мас. %).



Рисунок 1 – Вид испытательной системы для исследования коррозионной усталости



а – Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, время выдержки 15 мин;
 б – Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B, время выдержки 15 мин;
 в – Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B, время выдержки 15 мин;
 г – Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B, время выдержки 40 мин;
 д – Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B, время выдержки 40 мин;
 е – Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B, время выдержки 40 мин.

Рисунок 2 – Микроструктуры паяных соединений из стали AISI 304L

Можно выделить три основных зоны, образующиеся в соединении:

- диффузионная зона, отличающаяся размером зерна от основного материала и содержащая мелкодисперсные бориды хрома (CrB) по границам зерен стали;
- зона изотермического затвердевания, состоящая из твёрдого раствора никеля (γ -Ni);

• зона неизотермического затвердевания, содержащая эвтектические включения и блочные крупные фазы (вырожденную эвтектику).

С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и анализа литературных источников определен фазовый состав вырожденной эвтектики: боридные фазы – это $(Cr, Fe, Ni, Mn, Mo)_3B$, $(Cr, Fe, Ni, Mn, Mo)_2B$ и $(Cr, Fe, Ni, Mn, Mo)B$, силицидная фаза – это $(Cr, Fe, Ni, Mo)_3Si$.

Установлено, что при увеличении содержания хрома в припое и легировании молибденом, замедляется диффузия в основной материал бора и кремния, что в свою очередь увеличивает время, необходимое для полного изотермического затвердевания в процессе высокотемпературной пайки. Проведен анализ профилей микротвердости паяных соединений. Области с вырожденной эвтектикой обладают повышенной микротвердостью (таблица 1). Увеличение содержания хрома и легирование молибденом не изменяет в пределах погрешности профиль микротвердости паяного соединения. С увеличением времени выдержки наблюдается выравнивание профиля микротвердости, что в свою очередь приводит к снижению количества концентраторов напряжений.

Таблица 1 – Измерение микротвердости паяных соединений

HV _{0,1}	CT07 _{15мин}	CT07 _{40мин}	CT15 _{15мин}	CT15 _{40мин}	CT20 _{15мин}	CT20 _{40мин}
Зона изотермич. затв-я	210	160	170	155	230	170
Зона неизотермич. затв-я (фазы)	380	-	290	-	370	370
Граничная зона	230	185	210	190	220	180
Диффузионная зона	180	185	190	185	180	175
Сталь	160	170	160	170	160	170

*Погрешность измерений микротвердости по Виккерсу $\Delta HV_{0,1} = \pm (5..15)$.

**Первоначально сталь имела значение микротвердости $HV_{0,1} = 220$ HV.

В четвертой главе изложены результаты исследования влияние элементного состава быстрозакаленных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-B-(Mo) на механические характеристики паяного соединения из стали AISI 304L. Приведены результаты одноосного растяжения согласно ГОСТ 1497-84, DIN EN ISO 6892-1:2017-02 и DIN EN ISO 26203-2:2011, результаты ударной вязкости согласно ГОСТ 23046-78 и анализ фрактографий образцов после разрушения. Установлено, что для исследования сравнительной прочности паяных соединений, имеющих сопоставимую прочность с основным материалом, ГОСТ 1497-84 не применим из-за размера рабочей части образца (48 мм). Источниками разрушения служат микродефекты на поверхности рабочей части образца и разрушение происходит по стали. Стандарт DIN EN ISO 6892-1:2017-02 более информативен для равнопрочных соединений благодаря уменьшенной рабочей части образца (12,5 мм). Полученные результаты ударной вязкости и пределов прочности для различных скоростей деформации $\dot{\epsilon}=0,00025$ с⁻¹ и $\dot{\epsilon}=400$ с⁻¹ представлены на рисунке 3 и таблице 2. Сверхбыстрая скорость деформации имитирует аварийные нагрузки.

Хорошо видно, что микроструктура, связанная с режимом пайки, в зависимости от различных составов припоев сильно влияет на предел прочности и ударную вязкость. При выдержке 15 мин все образцы демонстрируют пониженные механические свойства. Из-за наличия отдельных фаз (силицидов и боридов) в центре шва наибольшее снижение свойств наблюдается у образцов CT15 и CT20, где повышено содержание Cr и присутствует Mo. Таким образом, наихудший результат во всех испытаниях демонстрирует CT20_{15мин}, который имеет наибольшее количество этих фаз. Это свидетельствует о значительном влиянии указанных фаз на прочностные характеристики соединения, что особенно опасно для изделий, испытывающих ударные нагрузки.

Например, СТ20_{15мин} показал ударную вязкость $2 \pm 0,5$ Дж/см², что является чрезвычайно низким показателем. Известно, что ударная вязкость – слабое место для соединений, как сварных, так и паяных.

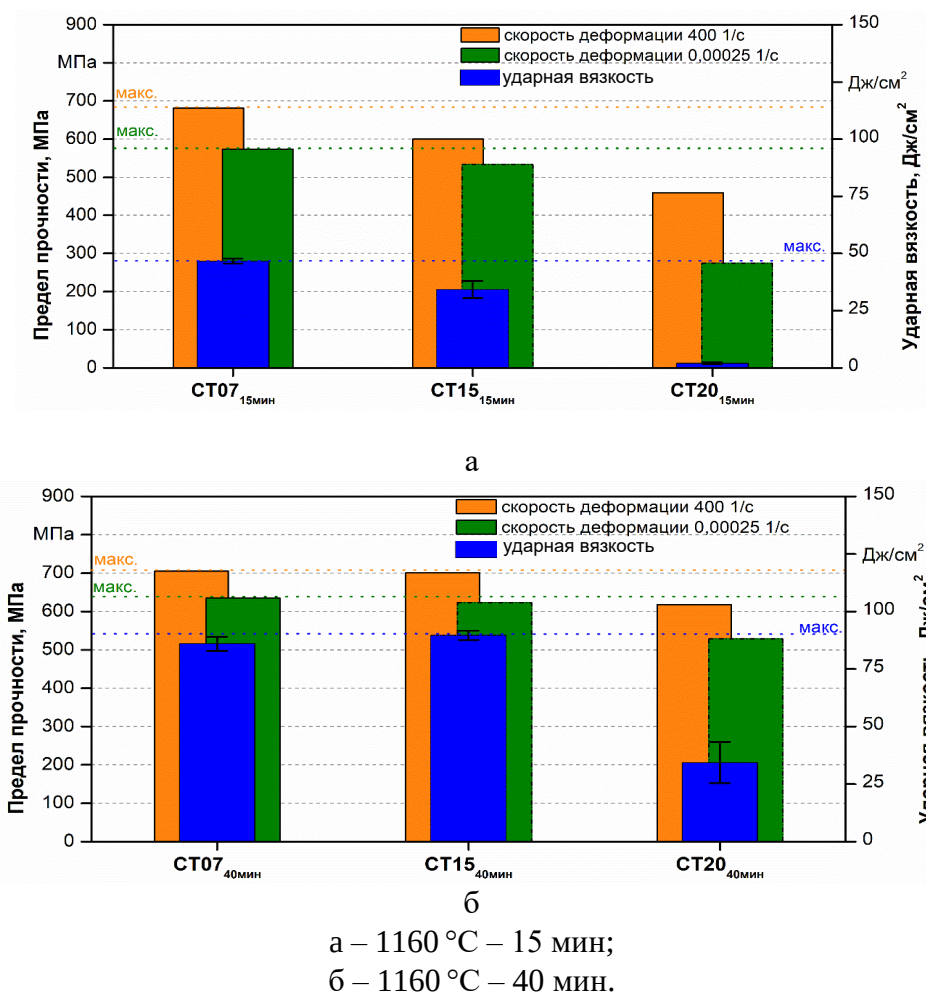


Рисунок 3 – Результаты испытаний на ударную вязкость и одноосное растяжение ($\dot{\epsilon}=0,00025$ с⁻¹ / $\dot{\epsilon}=400$ с⁻¹) паяных соединений AISI 304L/ Ni-7/15/20Cr-7,5Si-4Fe-0/4/4Mo-1,5B

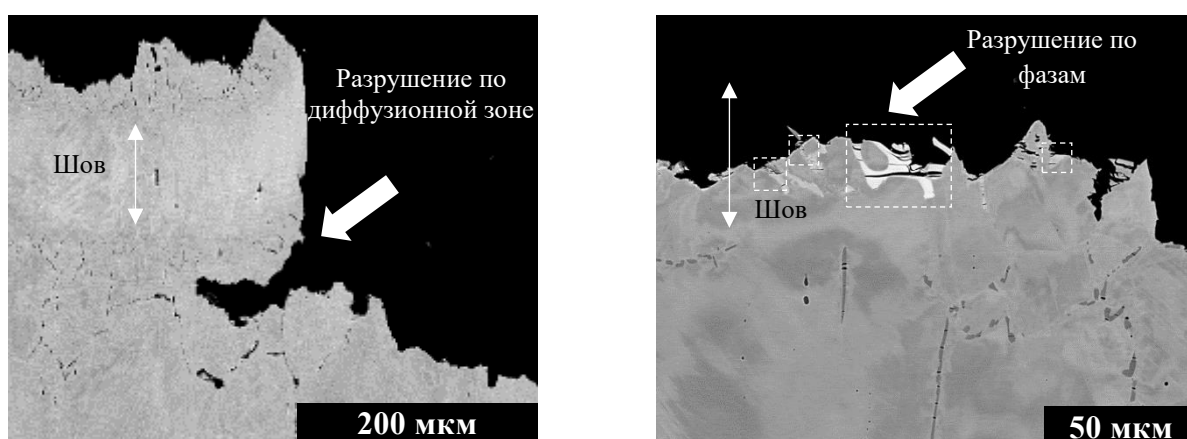
Таблица 2 – Результаты механических испытаний

	СТ07 _{15мин}	СТ15 _{15мин}	СТ20 _{15мин}	СТ07 _{40мин}	СТ15 _{40мин}	СТ20 _{40мин}
σ_{ϵ} , МПа $\dot{\epsilon} = 0,00025$ с ⁻¹	574±8	533±12	275±15	635±8	624±9	529±5
σ_{ϵ} , МПа $\dot{\epsilon} = 400$ с ⁻¹	682±10	600±7	459±12	706±11	701±11	618±12
A_K , Дж см ⁻²	47±1	34±4	2±0,5	86±3	89±2	34±5

Однако образцы СТ07_{40мин} и СТ15_{40мин} показали высокое значение ударной вязкости, 86 ± 3 Дж/см² и 89 ± 2 Дж/см², соответственно, и лучшие значения предела прочности: 635 ± 8 МПа и 624 ± 9 МПа для испытаний с низкой скоростью деформации и 706 ± 5 МПа и 701 ± 11 МПа для испытаний с высокой скоростью деформации. Это демонстрирует положительный эффект увеличения времени выдержки для этих сплавов. Также можно отметить, что все образцы испытывают разрушение по шву.

При сравнении двух кривых можно сделать вывод о сильном различии пластических свойств соединений AISI 304L/CT07 и AISI 304L/CT20. Максимальное удлинение первого составляет $\sim 85 \pm 5\%$. Максимальное удлинение второго $\sim 23 \pm 4\%$. При этом AISI 304L/CT15 занимает промежуточное положение $\sim 48 \pm 5\%$, что почти в два раза ниже, чем у низкохромистого припоя, несмотря на практически одинаковые значения пределов прочности при разных скоростях испытаний и ударной вязкости для режима пайки 40 минут. Также в случае CT20 измерение напряжения переменного тока, температуры и количества ферромагнитной фазы не фиксирует структурно-фазовых изменений, тогда как в случае CT07 фиксируется увеличение ферромагнитной фазы, что, согласно литературным данным, связано с появлением мартенсита деформации. Эффект начинается после 10% деформации при уровне напряжения < 380 МПа. По итогу сделан вывод о том, что для более длительного режима пайки 40 минут при формировании в шве преимущественно твердого раствора с минимальным количеством вырожденной эвтектики, увеличение содержания Cr с 7% до 15% и легирование 4% Mo снижает пластичность соединения, при этом предел прочности остается на том же уровне, так же, как и ударная вязкость. Дальнейшее увеличение Cr до 20% приводит к значительному уменьшению пластичности соединения, уменьшению предела прочности и резкому падению ударной вязкости. Также установлено, что при увеличении содержания Cr временной режим пайки приобретает критическое влияние на механические характеристики соединения: для CT20 при неполном изотермическом затвердевании предел прочности при медленной скорости деформации падает на 48%, при высокоскоростном на 26%, при испытании на ударную вязкость на 94%.

Анализ фрактографии разрушенных образцов, а также испытание на одноосное растяжение в камере электронного микроскопа (испытание *in-situ*) позволили сделать вывод о механизме разрушения паяного соединения. На рисунке 4 приведены микроструктуры излома соединений AISI 304L/CT07 и AISI 304L/CT20 для времени выдержки 40 мин после высокоскоростного ($\dot{\epsilon}=400$ с $^{-1}$) испытания на одноосное растяжение. На рисунке 5 представлено изображение паяного соединения AISI 304L/CT20_{40мин} во время испытания на одноосное растяжение (*in-situ*) при максимально приложенной нагрузке 540 МПа (непосредственно перед разрушением). По изображению установлено зарождение первых трещин по границам зерен стали в диффузионной зоне в бориды. Однако данные трещины не являются причиной разрушения для соединений AISI 304L/CT20.



а

б

а – CT07 – Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B;

б – CT20 – Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B.

Рисунок 4 – Микроструктура после высокоскоростного ($\dot{\epsilon}=400$ с $^{-1}$) испытания на одноосное растяжение паяного соединения из стали AISI 304L, полученного по режиму 1160 °C – 40 мин

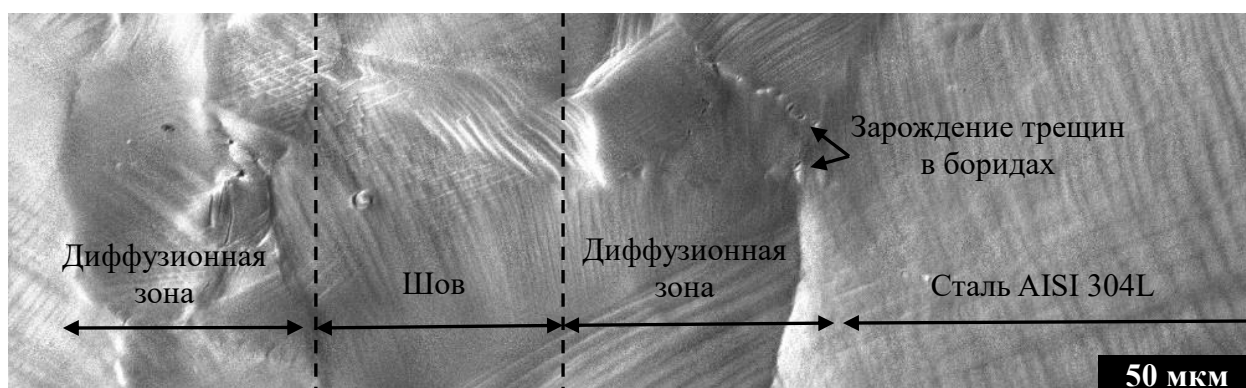


Рисунок 5 – Электронное изображение паяного соединения AISI 304L/ CT20_{40мин} во время испытания на одноосное растяжение (in-situ)

В случае CT20_{40мин} разрушение происходит за счет скола силицидных фаз по центру шва, тогда как в случае CT07_{40мин} разрушение происходит по диффузионной зоне. При этом скорость деформации не меняет механизма разрушения паяного соединения, изменяются только пределы прочности (тот же механизм установлен и для ударной вязкости). Механизм разрушения зависит только от степени завершенности изотермического затвердевания, время которого в свою очередь зависит от элементного состава припоя. В случае неполного изотермического затвердевания разрушение происходит по вырожденной эвтектике, то есть по хрупким фазам в центре шва. В случае полного изотермического затвердевания разрушение происходит в диффузионной зоне преимущественно по границам зерен стали, где сформированные в процессе пайки бориды хрома являются областью зарождения трещин.

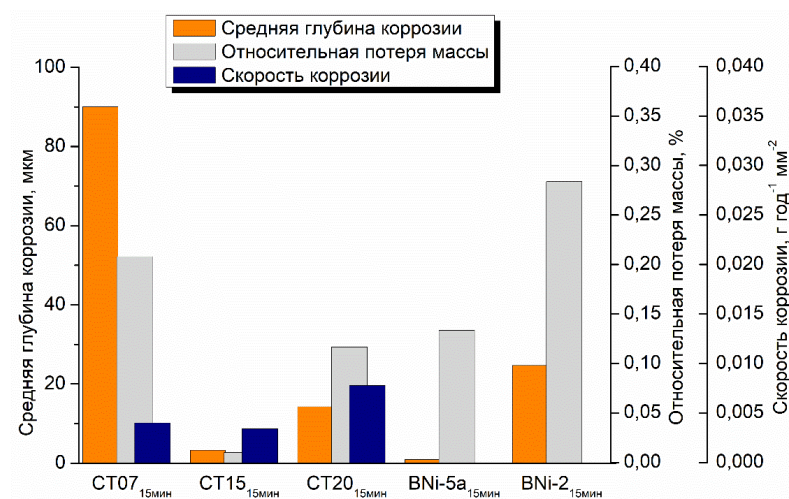
Наилучшие результаты по механическим характеристикам продемонстрировали припои Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo при режиме пайки 1160 °C 40 мин.

В пятой главе изложены результаты исследования влияние элементного состава быстрозакаленных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-B-(Mo) на коррозионные характеристики паяного соединения из стали AISI 304L. Приведены результаты испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) согласно ГОСТ 6032-2017, потенциодинамические измерения и анализ образцов после воздействия среды.

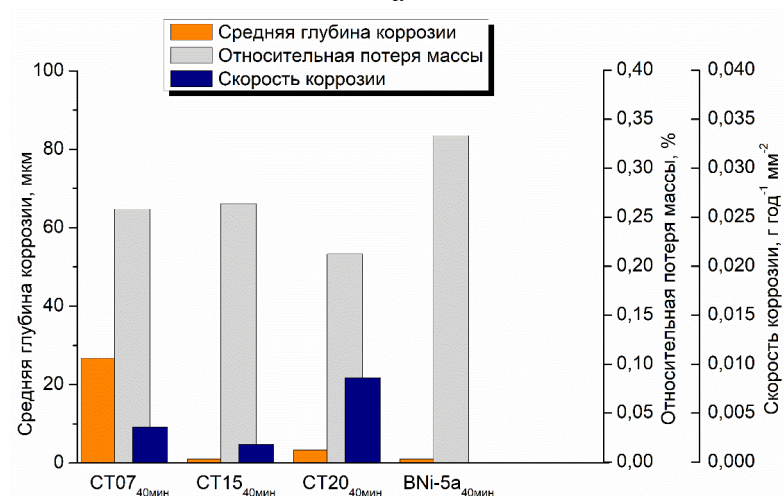
Все полученные результаты коррозионных испытаний представлены в виде столбчатой диаграммы на рисунке 6. На изменение массы образцов после коррозионных испытаний значительное влияние оказывали продукты коррозии. В образцах с наибольшей глубиной проникновения коррозии были найдены несмываемые отложения меди и продуктов коррозии, из-за чего относительная потеря массы не может быть рассмотрена как показатель коррозионной стойкости соединения. Помимо изменения массы образцов была измерена глубина проникновения коррозии. Согласно ГОСТ 6032-2017 материал считается устойчивым к МКК (25%-H₂SO₄, pH=0), если глубина коррозии не превышает 30 мкм.

Из столбчатой диаграммы видно, что наибольшую глубину коррозии имеют образцы, паянные припоем с низким содержанием хрома: худший результат наблюдается на образце AISI 304L/ CT07_{15мин}: $d=90\pm1$ мкм. Наилучший результат показали высокохромистые припои CT15_{40мин} и CT20_{40мин}, $d=1\pm0,5$ мкм и $d=3\pm1$ мкм соответственно.

Микроструктуры образцов CT07, полученные по двум режимам, после испытаний на МКК с наложенными профилями по элементам показаны на рисунке 7.



а

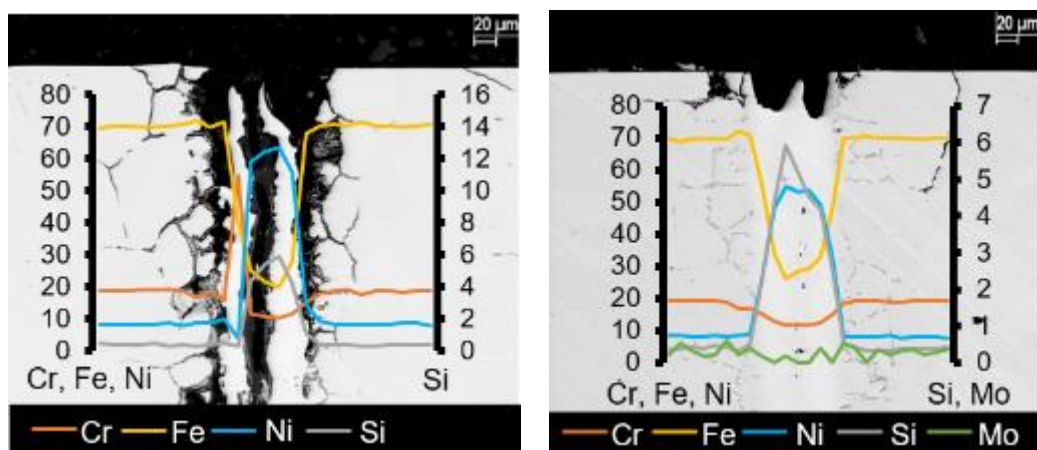


б

а – 1160 °С – 15 мин

б – 1160 °С – 40 мин

Рисунок 6 – Результаты коррозионных испытаний паяных соединений
AISI 304L/ Ni-7/15/20Cr-7,5Si-4Fe-0/4/4Mo-1,5B



а

б

а – время выдержки 15 мин;

б – время выдержки 40 мин;

Рисунок 7 – Микроструктуры паяных соединений AISI 304L/ CT07
после испытаний на МКК

Основное коррозионное воздействие проходит по центру шва – по вырожденной эвтектике; на образце СТ07_{15мин} деградация структуры дополняется коррозией по диффузионной зоне. На образце СТ07_{40мин} коррозионное воздействие сильнее происходит по зоне изотермического затвердевания. Для соединений высокохромистыми припоями СТ15_{15мин} и СТ20_{15мин} характерно проникновение коррозии по зоне неизотермического затвердевания (вырожденной эвтектике), а для образцов СТ15_{40мин} и СТ20_{40мин} отсутствие следов воздействия. Очевидно, что наличие промежуточных фаз в шве, как в случае соединений СТ07_{15мин}, СТ15_{15мин} и СТ20_{15мин} приводит к возникновению микрогальванических пар. Таким образом, основными факторами, оказывающими влияние на коррозионную стойкость соединения, являются: наличие эвтектики, промежуточных фаз в теле шва и распределение химических элементов в твердом растворе.

В ходе отработки методики поляризационных кривых выявлено, что из-за гетерогенности соединения и, как следствие локальной коррозии, смещение потенциала свободной коррозии и плотности тока свободной коррозии не является показателем коррозионной стойкости соединения. Определено положительное влияние наличия соединения на стойкость к питтинговой коррозии стали, прилегающей к шву, благодаря смещению общего потенциала свободной коррозии в более положительную область. Таким образом шов обеспечивает анодную защиту стали в области соединения.

Наилучшие результаты по коррозионной стойкости в сильнокислотной среде (25%-H₂SO₄, pH=0) продемонстрировали припой Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo и Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo мас. % при режиме пайки 1160 °C 40 мин.

В шестой главе изложены результаты исследования влияние элементного состава быстрозакаленных сплавов-припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-B-(Mo) на коррозионную усталость в слабо кислотной среде (среда К2.2, pH=3,5) паяного соединения из стали AISI 304L. Приведены результаты испытаний по методике, основанной на ступенчатом увеличении циклической нагрузки и постоянной циклической нагрузке, и анализ фрактографий образцов после испытаний.

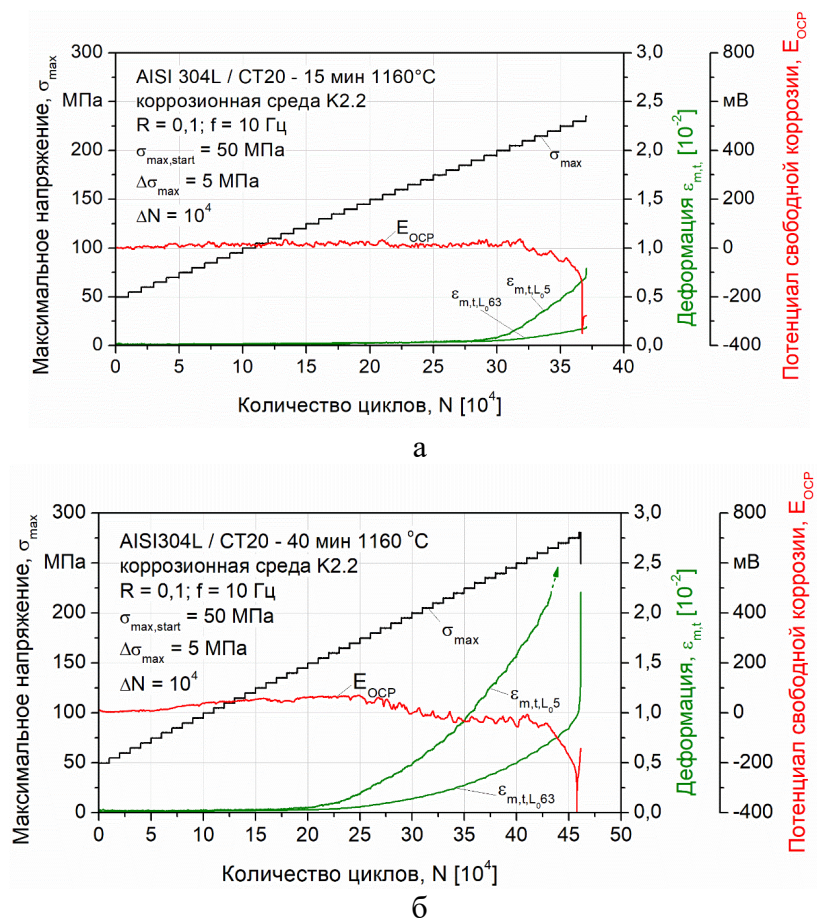
На рисунке 8 представлено коррозионно-усталостное поведение паяных образцов AISI 304L/ Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B (СТ20), полученных по двум режимам 15 мин и 40 мин, во время многоцикловых испытаний в коррозионной среде К.2.2. Для образца, паянного по режиму 15 мин, ступенчатое увеличение амплитуды напряжения привело к разрушению образца после $37,0 \cdot 10^4$ циклов при $\sigma_{max} = 235$ МПа.

Деформация $\varepsilon_{m,t}$ практически отсутствует и увеличивается линейно до $29,0 \cdot 10^4$ циклов при 195 МПа. В этот момент начинается пластическая деформация, которая хорошо измеряется с помощью экстензометра L₀₅ из-за большей доли паяного шва на измерительной длине. Вызванные деформацией микроструктурные изменения на поверхности измеряли по падению электрохимического потенциала свободной коррозии E_{OCP} . Небольшая задержка падения потенциала относительно измерений экстензометра указывает на разрушение пассивного слоя (депассивацию), тогда как колебания можно объяснить следующим восстановлением пассивного слоя (репассивация), которое было слишком медленным для возрастающей пластической деформации.

Исходя из результатов, представленных на рисунке 8, режим пайки 40 мин по сравнению с режимом пайки 15 мин демонстрирует достижение более высокого уровня напряжения $\sigma_{max} = 280$ МПа до разрушения после $46,2 \cdot 10^4$ циклов. Деформация $\varepsilon_{m,t}$ практически отсутствует и увеличивается линейно до $20,0 \cdot 10^4$ циклов при 150 МПа. По сравнению с режимом 15 мин, начиная с этой точки, наблюдается более сильное увеличение деформации.

Таким образом, показано влияние режима пайки на долговечность соединений, результаты для всех образцов представлены в таблице 3. Соединения AISI 304L/ Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B (СТ07) и AISI 304L/ Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B (СТ15) не так сильно

зависят от режима пайки: для СТ07 при увеличении времени выдержки максимальное напряжение-количество циклов практически не изменяется, для СТ15 – увеличивается незначительно.



а – 1160 °С – 15 мин

б – 1160 °С – 40 мин

Рисунок 8 – Коррозионно-усталостное поведение паяных образцов
AISI 304L/ Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B

Таблица 3 – Результаты многоцикловых испытаний в коррозионной среде К.2.2

	СТ07 _{15мин}	СТ15 _{15мин}	СТ20 _{15мин}	СТ07 _{40мин}	СТ15 _{40мин}	СТ20 _{40мин}
$\sigma_{max,f}$, МПа	380	315	235	390	350	280
N_f , 10^4	66,4	53,3	37,0	68,2	60,5	46,2

В испытаниях по ступенчатой методике повреждений коррозионного происхождения не было обнаружено в силу недостаточного времени воздействия среды, время проведения испытания составляло ~8 ч. На рисунке 9 показаны микроструктуры изломов для двух режимов и их фрактографии в конфокальном белом свете. Хрупкое разрушение в случае режима 15 мин с диапазоном шероховатости 30 мкм (рисунок 9в) предполагает, что разрушение произошло в зоне неизотермического затвердевания вдоль хрупких фаз, поскольку шероховатость не превышает толщину шва. В случае режима 40 мин трещина не могла распространяться по центру, потому что количество хрупких фаз сильно снижено, и они изолированы. При возникновении трещины требуется дополнительная энергия для ее роста в твердом растворе никеля до следующей хрупкой фазы. В результате характер разрушения имеет вязкий тип.

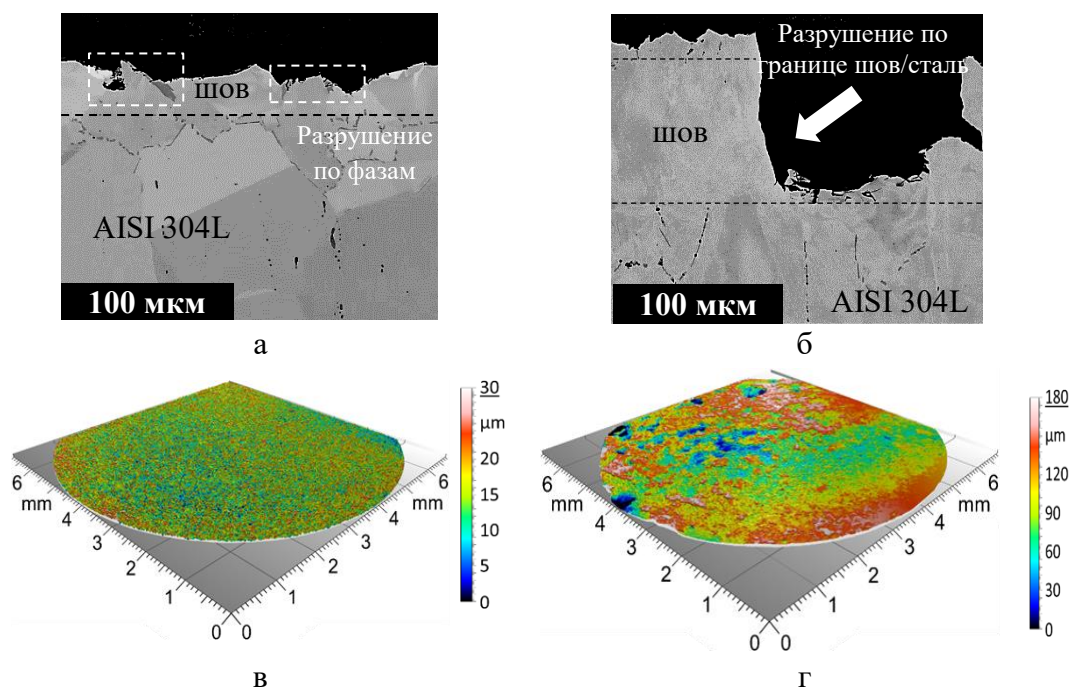


Рисунок 9 – Паяные образцы AISI 304L/ Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-4Mo-1,5B после испытания на коррозионную усталость по методике, основанной на ступенчатом увеличении циклической нагрузки

На рисунке 10 представлена кривая усталости в слабо кислотной среде (среда K2.2, pH=3,5) (кривая максимальная нагрузка-количество циклов, S-N). Все образцы имеют точку изменения наклона кривой. Это связано с появлением эффекта коррозионного воздействия, ускоряющего разрушение образцов. Коррозионное воздействие напрямую зависит от времени проведения испытания, т.е. от числа циклов. Наиболее заметен этот эффект для образцов СТ07_{40мин}.

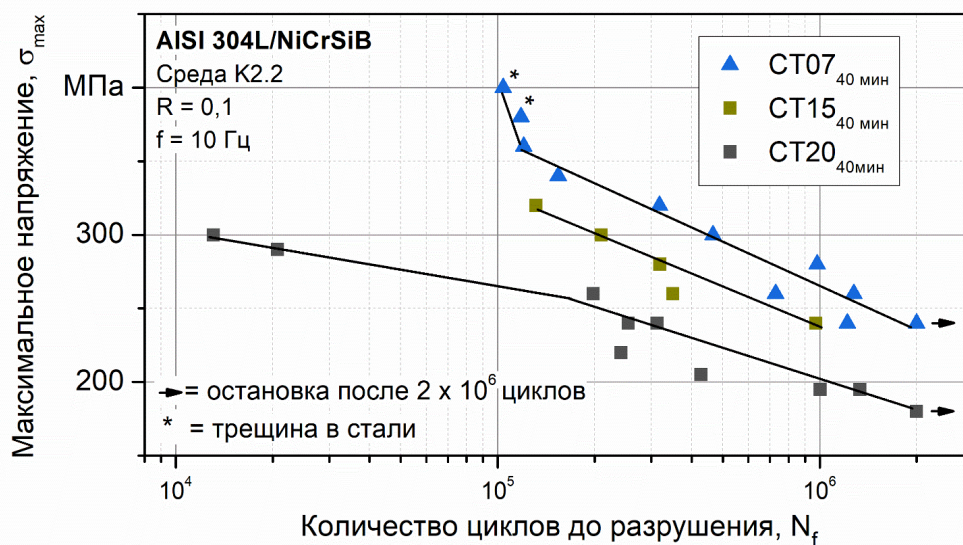


Рисунок 10 – Кривая Велера для паяных соединений AISI 304L/ Ni-7/15/20Cr-7,5Si-4Fe-0/4/4Mo-1,5B

Для образцов СТ07_{40мин} наблюдался еще один эффект, приводящий к значительному изменению кривой S-N: выше 360 МПа на этих образцах больше не происходит разрушения по паяному шву. Уже с 320 МПа трещины начинают зарождаться в нескольких местах, а при испытаниях при 380 и 400 МПа окончательное распространение трещины происходит на значительном расстоянии от шва (расстояние > 3 мм). На больших амплитудах напряжения > 360 МПа влияние боридов и силицидов в шве или дефектов пайки становится менее важным до такой степени, что они больше не являются причиной разрушения. Новой причиной разрушения по основному материалу может быть образование мартенсита деформации, который более чувствителен к коррозионному растрескиванию под напряжением.

Наилучшие результаты по стойкости к коррозионной усталости в слабо кислотной среде, имитирующей реальные условия эксплуатации, продемонстрировали припой Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B (СТ07) и Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo (СТ15). Это можно объяснить высокой пластичностью соединений, их коррозионной стойкостью в слабо кислотной среде и высоким значением предела прочности.

Заключение

В ходе проделанной работы экспериментально выявлены зависимости механических и коррозионных свойств паяных соединений из стали типа X18H9 от элементного состава быстрозакалённых ленточных припоев системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B, позволяющие с высокой степенью достоверности определять возможность применения припоя заданного состава для получения требуемых характеристик паяных соединений при разработке тех или иных конструкций.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В диссертационной работе решена актуальная задача по выявлению зависимости механических и коррозионных свойств паяных соединений из стали типа X18H9 от элементного состава быстрозакалённых ленточных припоев следующей вариации Ni-7/15/20Cr-7,5Si-4Fe-0/4/4Mo-1,5B мас. %. Основные результаты заключаются в следующем.

1. Установлен механизм воздействия хрома и молибдена на механические свойства паяных соединений, заключающийся в затруднении диффузионного отвода кремния и бора из центра паяного шва, приводящего к формированию хрупких фаз, по которым происходит разрушение.
2. Выявлено, что в случае неполного изотермического затвердевания повреждения локализуются в области, где были сформированы боридные или силицидные фазы в центре шва. В случае полного изотермического затвердевания повреждения локализуются в диффузионной зоне преимущественно по границам зерен стали, где происходит обеднение границ зерен хромом вследствие формирования боридов хрома.
3. Впервые применена ускоренная методика испытания, основанная на ступенчатом увеличении циклической нагрузки, для оценочного исследования влияния режимов пайки и состава припоя на долговечность паяных соединений. Методика показала, что при увеличении содержания хрома и легировании молибденом происходит снижение стойкости к коррозионной усталости, что связано со снижением пластичности соединения, и коррелирует с результатами механических испытаний.
4. Выявлено, что с ростом концентрации хрома и легировании молибдена в припой снижается долговечность соединения, выражаемая в сокращении числа циклов при одной и той же максимальной циклической нагрузке. При этом число циклов падает более, чем в два раза. По характеру деформации образцов установлено, что при $\sigma_{\max} < 300$ МПа развитие трещины начинается из одной локализованной дефектной области; при $\sigma_{\max} > 300$ МПа зарождение и развитие трещин во время испытаний происходит в нескольких местах, а для $\sigma_{\max} > 350$ МПа разрушение происходит по стали.
5. В результате исследований системы Ni-Cr-Si-Fe-(Mo)-B было выявлено, что все сплавы являются коррозионно-стойкими по критерию ГОСТ 6032 и имеют механическую прочность не ниже 530 ± 5 МПа. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к изделиям, предложено классифицировать припои по функциональному применению следующим образом:
 - для достижения максимальной механической прочности - Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo мас. %;
 - для достижения наивысшей коррозионной стойкости в сильноокислотной среде (25%-H₂SO₄, pH=0) Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo и Ni-20Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo мас. %;
 - для обеспечения высокой стойкости к коррозионной усталости в слабокислотной среде (среда K2.2, pH=3,5)-Ni-7Cr-7,5Si-4Fe-1,5B и Ni-15Cr-7,5Si-4Fe-1,5B-4Mo мас. %.

Примечание (Acknowledgment).

The study was funded by the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) - research project № 19-52-12030 and German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) - project № 408904168 with the title “Alloying-dependent microstructure influence on corrosion fatigue mechanisms of brazed AISI 304/NiCrSiB joints”. The given results were generated in cooperation of Milena Penyaz (NRNU MEPHI) and Johannes Otto (TU Dortmund University, Department of Materials Test Engineering), both are the owner of copyrights."

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Penyaz M., Otto J.L., Popov N. et al. Microstructure Influence on Corrosion Resistance of Brazed AISI 304L/NiCrSiB Joints // *Metals and Materials International*, – 2021. –Т. 27(10). – С. 4142-4151. (Scopus-Q1)
2. Otto J.L., Penyaz M., Möhring K. et al. Microstructure, residual stresses, and strain-rate-dependent deformation and fracture behavior of AISI 304L joints brazed with NiCrSiB filler metals // *Metals*, – 2021. –Т. 11(4). – № 593. (Scopus-Q1/Q2)
3. Penyaz M.A., Ivannikov A.A., Sevryukov O.N. et al. Overview of nickel-based filler metals for brazing of austenitic stainless steels // *Non-ferrous Metals*, – 2021. –Т. 50(1). – С. 41-56. (Scopus-Q3)
4. Ivannikov A.A., Penyaz M.A., Dzhumaev P.S. et al. Diffusion brazing of stainless steels influence of Ni-B filler alloy composition // *Welding In the World*, – 2021. –Т. 65(2). – С. 317-328. (Scopus-Q1)
5. Otto J.L., Penyaz M., Schmiedt-Kalenborn A. et al. Effect of phase formation due to holding time of vacuum brazed AISI 304L/NiCrSiB joints on corrosion fatigue properties // *Journal of Materials Research and Technology*, – 2020. –Т. 9(5). – С. 10550-10558. (Scopus-Q1)
6. Penyaz M.A., Popov N.S., Ivannikov A.A. et al. Alloying-dependent microstructure influence on corrosion resistance of AISI 321 cell joints brazed by Ni-based filler metals // *Non-ferrous Metals*, – 2020. –Т. 48(1). – С. 41-48. (Scopus-Q3)
7. 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(1). – С. 33-39. (Scopus-Q3)
8. Ivannikov A., Krasnova E., Penyaz M. et al. Effect of high-temperature brazing with a nickel-based STEMET 1301A brazing alloy on the unbrazing temperature of 12Kh18N10T steel joints // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, – 2020. –Т. 110(5-6). – С. 1319-1326. (Scopus-Q1)
9. 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(2). – С. 43-49. (Scopus-Q3)
10. Ivannikov A.A., Sevryukov O.N., Penyaz M.A. 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*, – 2018. –Т. 23(3). – С. 187-197. (Scopus-Q1)