

УДК 669.017

А.Г. Евгенов¹, И.А. Галушка¹, С.В. Шуртаков¹, В.А. Игнатов¹**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИПоеВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНИЯ И БОРА**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-2-3-16

Проведен контроль технологических характеристик борсодержащих припоев с различным содержанием кремния: ВПр27 и ВПр50 – в литом состоянии и на порошках, полученных газовым распылением. Исследованы структуры и фазовый состав материала неудовлетворительных проб на растекаемость и равномерность сплавления. Проведены сравнительные исследования припоев, выплавленных на высокочистых шихтовых материалах и с применением хрома технической чистоты. Установлены причины неудовлетворительной растекаемости отдельных проб припоя ВПр27. Показано дестабилизирующее влияние хрома, загрязненного примесями внедрения, на систему легирования припоя ВПр50, приводящее к появлению соединений на основе хрома и молибдена, не характерных для литого материала.

Ключевые слова: порошковая металлургия, пайка, ВПр27, ВПр50, ПЭМ, рентгено-спектральный микроанализ, ЭДС, картирование.

A.G. Evgenov¹, I.A. Galushka¹, S.V. Shurtakov¹, V.A. Ignatov¹**THE INFLUENCE OF METALLURGICAL FACTORS ON THE PHASE COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE NICKEL BASE SOLDERS WITH A HIGH CONTENT OF SILICON AND BORON**

In this article the inspection of technological characteristics in Si content brazing alloys: VPr27 and VPr50 – in a cast form and a powder made by gas dispersion was carried out. Structure and a phase composition of brazing alloy characteristics such as spreading area and melting uniformity were researched. Comparative researches of brazing alloys consist of high purity materials and with technical Chrome purity were made. The reasons of unsatisfactory results of VPr27 spreading area tests were established. The Destabilising Cr influence, polluted by impurity intercalation, on doping system VPr50 brazing alloy, that leads to emergence of non-distinctive for cast materials compounds based on Cr–Mo, were shown.

Keywords: powder metallurgy, soldering, VPr27, VPr50, TEM, X-ray microanalysis, EDS, mapping.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Появление новых жаропрочных материалов, разработка высокоэффективных схем охлаждения деталей и узлов ГТД, новых типов статорных уплотнений проточной части турбины требуют разработки новых припоев, технологических режимов пайки и способов нанесения припоев. Пайка была и остается единственным серийно применяемым способом получения неразъемных соединений литейных никелевых жаропрочных сплавов, а также при их ремонте, заделке знаковых отверстий, соединении со свариваемыми

деформируемыми сплавами. Поэтому при разработке припоев и технологии пайки предъявляются столь же высокие требования, как и при создании новых высокожаропрочных материалов и применении конструктивных решений для изготовления деталей горячего тракта современных и перспективных ГТД [1, 2]. В разработанных во ФГУП «ВИАМ» никелевых жаропрочных припоях, таких как ВПр24, ВПр36, ВПр37, ВПр42, ВПр50 и др., используется сложная система легирования. Указанные припои применяются в таких ответственных технологических операциях, как пайка знаковых отверстий лопаток, дефлекторов, сотовых уплотнителей и пористоволокнистых истираемых материалов [3], и даже опробуются для изготовления рабочего колеса турбины конструкции типа «блиск» из разноименных никелевых жаропрочных сплавов [4].

Наличие в рассматриваемых припоях высокой концентрации элементов-депрессантов, таких как кремний и бор, представляет определенные трудности при выплавке шихтовых заготовок для последующего получения различных полуфабрикатов – будь то порошок или аморфная лента. Как известно, кремний, бор и углерод интенсивно повышают жидкотекучесть сплавов, а также их склонность к аморфизации [5, 6]. Поэтому данные легирующие элементы являются обязательными для припоев в виде аморфных лент, применяемых для пайки теплообменников и сотовых панелей большой площади [7]. Высокая жидкотекучесть таких припоев позволяет получать их в виде порошков с большим выходом годного по тонким фракциям (<40 мкм) [8] за счет уменьшения диаметра проходного сечения металлопровода без опасности кристаллизации металла в нем. Это позволяет изготавливать технологичный полуфабрикат – особо тонкие ленты порошкового припоя на органическом связующем толщиной <500 мкм [9]. Однако при получении аморфных лент из припоев типа ВПр50 и ВПр27 иногда возникают нарушения ламинарного истечения расплава в процессе спиннингования. Видимо, они не связаны с технологическими параметрами процесса, а обусловлены металлургическим качеством исходных заготовок.

Для получения припоев в виде порошков неточности технологии выплавки припоев могут не проявляться непосредственно в процессе атомизации, однако их несложно выявить при контроле качества паяного соединения. Методика контроля качества припоя при пайке заключается в оценке основных технологических характеристик – растекаемости и смачиваемости. Несмотря на отработанные параметры выплавки, проблемы с технологическими свойствами припоев возникают периодически. Это может быть обусловлено сменой поставщика шихтовых материалов, масштабным фактором при переходе на выплавку в промышленных печах с большой емкостью тигля, другими ранее не учитывавшимися факторами. Кроме того, значительный интерес представляют исследования, направленные на повышение рентабельности получаемого материала путем применения более дешевых легирующих элементов – в частности, хрома технической чистоты.

Припои относятся к материалам, не имеющим самостоятельного применения, поскольку в процессе пайки химический состав припоя в паяном соединении значительно изменяется вследствие интенсивного диффузионного обмена легирующих элементов припоя и соединяемых материалов. Вероятно, по этой причине исследования локального химического и фазового состава припоев в литом состоянии, как правило, не проводятся. По крайней мере, такие данные в открытой печати практически отсутствуют. В то же время проблемы, выявляемые при контроле технологических свойств припоев, требуют более полного представления о фазовом составе литых заготовок припоев и возможных причинах его изменения.

Наличие большого количества депрессантов и сложный химический состав припоев, близкий к паяемым материалам, значительная разница температур плавления и плотностей легирующих элементов (до 10 раз по отдельным элементам) – все это способствует образованию в расплаве химических соединений. Последние препятствуют формированию однородного паяного соединения, негативно влияют на растекаемость

припоя, а также создают проблемы при спиннинговании и атомизации. Особенно это касается припоев с высоким содержанием кремния и бора, таких как ВПр27 и ВПр50. Припой ВПр27 широко используется для пайки деталей из литейных жаропрочных сплавов, а также для панелей [10]. Припой ВПр50, более современный и один из наиболее востребованных, применяется как для вакуумной, так и для индукционной пайки нержавеющей сталей [11].

В данной статье предпринята попытка установить природу образования химических соединений в высококремнистых и борсодержащих припоях на никелевой основе, а также исследовать условия их образования.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 10.9. «Припой и технологии высокотемпературной диффузионной пайки с компьютерным управлением технологическими параметрами для формирования оптимальной структуры паяного соединения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [12].

Материалы и методы

Объектами исследования выбраны припои на никелевой основе марок ВПр27 и ВПр50, кардинально отличающиеся содержанием аморфизирующих элементов (табл. 1).

Таблица 1

Системы легирования припоев ВПр27 и ВПр50

Припой	Суммарное содержание Si+B+C*, % (по массе)	Содержание Si*, % (по массе)
ВПр27	4,15	0,7
ВПр50	8	6,5

* Указаны максимально возможные в пределах легирования содержания.

Исследовали припои, выплавленные в вакуумной индукционной печи с использованием хрома марки Х99Н4 с ненормируемым содержанием кислорода (масса плавки 10–20 кг) и в лабораторной дуговой печи (масса плавки 100–150 г) с использованием особо чистых шихтовых материалов, в том числе хрома электролитического марки ЭРХ.

Для оценки технологических характеристик припоев использовали два типа проб:

– на растекаемость, когда на шлифованную пластину из стали 12Х18Н10Т компактно помещали исследуемый порошок в количестве 0,15 г, а после нагрева оценивали площадь и равномерность растекания капли припоя;

– на равномерность сплавления, когда шлифованную пластину из стали 12Х18Н10Т покрывали тонким слоем невысыхающего клея на основе сополимера акриловой смолы БМК-5, после чего равномерно наносили «монослой» порошка припоя. После нагрева оценивали наличие нерасплавившихся частиц порошка и инородных включений. Данная методика, применяемая для оценки полноты очистки установки распыления при переходе с одной марки припоя на другую, также позволяет выявить нерасплавившиеся частицы, образование которых связано с особенностями технологии выплавки.

Нагрев образцов проводили в вакуумной электропечи ВЕГА-3 по принятому режиму. Технологические характеристики припоев оценивали на образцах, вырезанных из литых шихтовых заготовок, и порошках, полученных методом атомизации.

Исследования образцов проводили с применением оптической, растровой электронной (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Локальный химический состав определяли методом микрорентгеноспектрального химического анализа (МРСА).

Результаты и обсуждение

Контроль технологических характеристик припоя ВПр27

Проба на растекаемость является обязательной наравне с проверкой химического состава припоя. Она позволяет выявить проблемы с фазовым составом припоя при соответствии химического состава пределам легирования. При хорошей растекаемости припоя на поверхности пробы не должно быть включений, капля припоя должна иметь однородную поверхность и умеренную зону облуживания (рис. 1, а). В месте расположения навески должен быть виден ровный одиночный мениск с плавными переходами к подложке. На пробах, не соответствующих требованиям по растекаемости, наблюдаются хорошо видимые включения, визуально идентифицируемые как нерасплавившиеся частицы (рис. 1, б).



Рис. 1. Внешний вид проб на растекаемость припоя ВПр27: а – удовлетворительная; б – неудовлетворительная

Проведенные исследования микроструктуры неудовлетворительных проб на растекаемость показали, что основная часть навески расплавляется, а формирование рельефа связано с наличием частиц высокотемпературных соединений – их размер редко превышает 100 мкм, в основном частицы имеют размер в поперечнике 25–40 мкм. Механизм образования рельефа следующий. Навеска припоя располагается на подложке. При нагреве плавление навески проходит в две стадии (рис. 2, а). *Первая стадия* – осадка, когда из-за потери механической прочности твердого раствора навеска начинает осаживаться под действием силы тяжести. При этом плотность включений по вертикали возрастает, частицы неправильной формы создают каркас, аналогичный формирующемуся в процессе композиционной пайки. *Вторая стадия* – растекание, когда при достижении определенной температуры расплав смачивает подложку и за счет капиллярных сил концентрически растекается от центра навески. Капиллярные силы удерживают часть жидкости в каркасе из нерасплавившихся включений, который остается покрытым припоем, в результате чего формируется выраженный рельеф на поверхности пробы. Такой механизм формирования неудовлетворительной пробы подтверждается исследованием микроструктуры различных участков. В центральной зоне (рис. 2, б) хорошо видно скопление частиц иррегулярной формы. В переходной зоне характерный угол наклона основной массы частиц подтверждает наличие стадии осадки навески припоя (рис. 2, в). В зоне растекания (рис. 2, з) присутствуют лишь единичные частицы, которые, очевидно, выносятся потоком расплава.

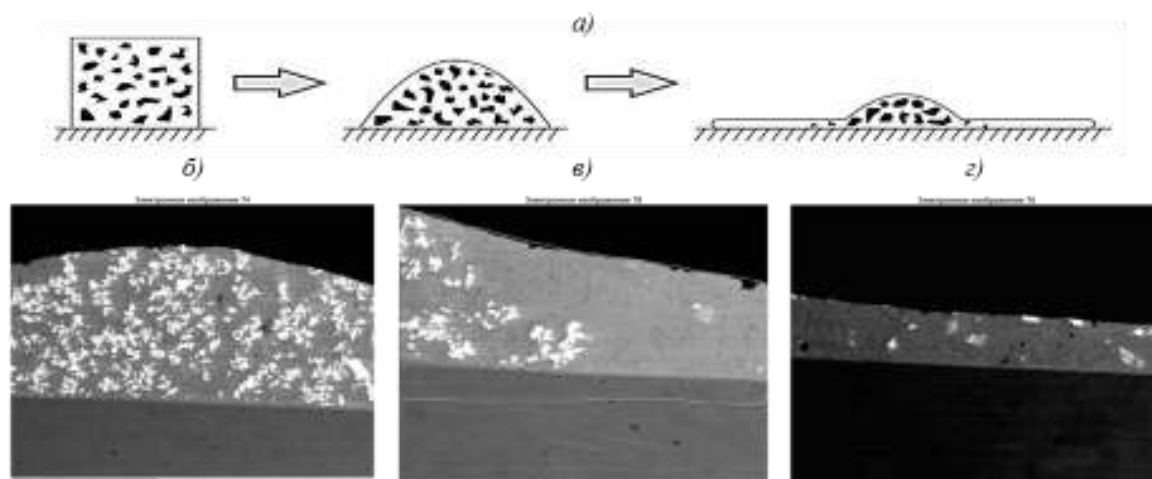


Рис. 2. Схема формирования (а) и микроструктура капли припоя (РЭМ): б, в – центральная и переходная зоны соответственно; з – зона растекания

Исследование структуры неудовлетворительных проб на растекаемость методом МРСА показало, что частицы, формирующие каркас, препятствующий растеканию припоя, состоят преимущественно из вольфрама. На рис. 3, а–в видно, что включения представляют собой агломераты пластинчатых и трапецеидальных частиц с небольшими фрагментами твердого раствора между ними.

На картах распределения (рис. 3, г) элементов видно, что данные частицы содержат кремний и молибден. Твердорастворные элементы, такие как никель, кобальт и железо, в состав выявленных частиц не входят (на уровне примесей). Можно с достаточной долей уверенности идентифицировать данные частицы как сложные силициды. По данным работы [13] для силицидных фаз на основе вольфрама и молибдена характерна полная взаимная растворимость молибдена и вольфрама, а преобладание вольфрама в тройном силициде всегда характерно для фазы типа Me_5Si_3 .

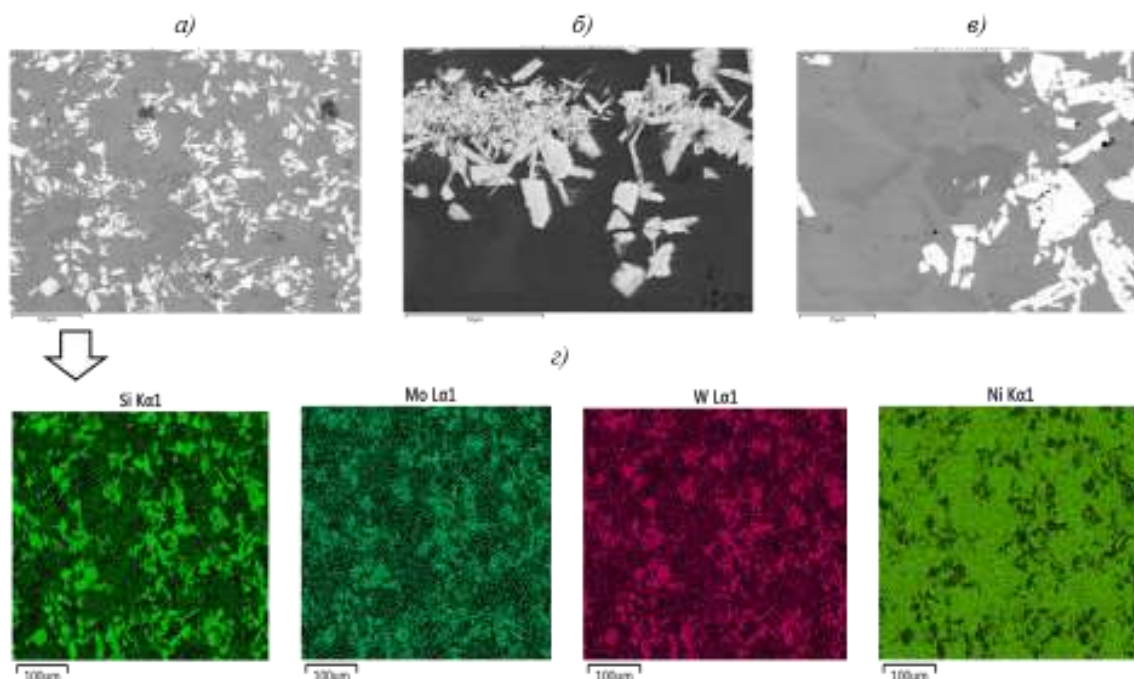


Рис. 3. Микроструктура капли припоя ВПр27 (а–в) и карты распределения элементов (г)

Размер агломератов достигает 70 мкм в поперечнике, что также совпадает с размерами частиц тройных силицидов, описанных в работе [13].

На рис. 4 приведена микроструктура нахлесточного паяного соединения пластин из сплава ВЖ159, выполненного припоем ВПр27, с удовлетворительной растекаемостью. Видно, что в структуре припоя также присутствуют частицы силицидов характерной морфологии, однако значительно меньшего размера. Максимальный размер частиц не превышает 15–20 мкм, что, по-видимому, и обеспечивает припою удовлетворительную растекаемость, так как твердые частицы не формируют каркас, а перемещаются с потоком расплава.

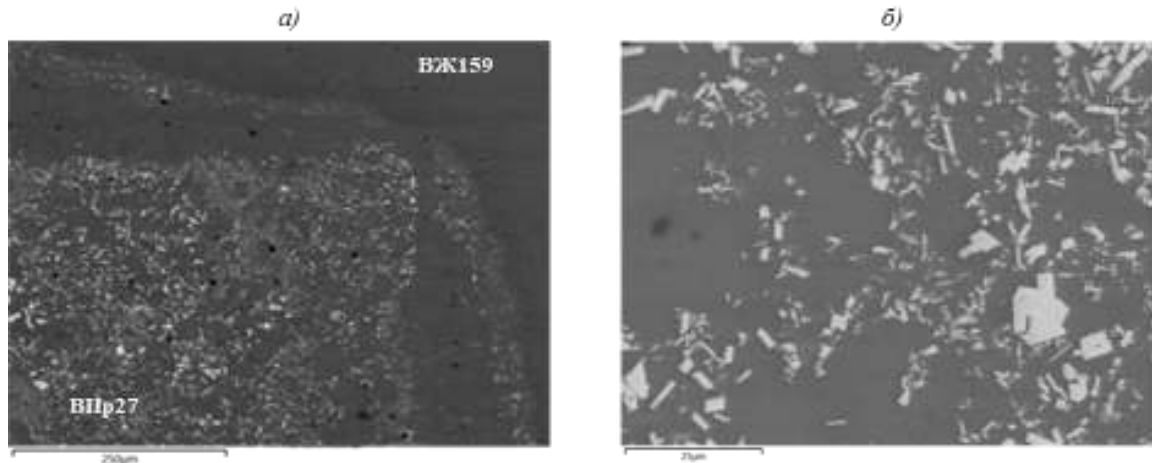


Рис. 4. Микроструктура паяного соединения сплава ВЖ159, выполненного припоем ВПр27, с удовлетворительной растекаемостью

Для выявления причин образования силицидных включений проведено исследование микроструктуры капли эталонного припоя ВПр27, выплавленного на особо чистых шихтовых материалах в лабораторной дуговой печи. В структуре этого припоя также присутствуют силицидные включения размером 10–15 мкм, равномерно распределенные по всему объему пробы (рис. 5, *a*). Частицы пластинчатой и трапецеидальной морфологии (как и в ранее исследованной пробе) являются агломератами, формирующимися из выделений микронного и субмикронного размера (рис. 5, *б*). Карты распределения элементов полностью идентичны пробам припоев, выплавленных в вакуумной индукционной печи. Основными составляющими частиц являются вольфрам, молибден и кремний. Области, обогащенные хромом, видны по границам отдельных частиц. Значимых сегрегаций по остальным легирующим элементам не отмечено. Единственным существенным отличием эталонного припоя и припоя с неудовлетворительной растекаемостью является размер силицидных включений.

Появление частиц силицидов вольфрама и молибдена даже в эталонном припое, полученном при более высоких температурных перегревах при дуговой (гарнисажной) плавке, может свидетельствовать об общей нестабильности системы легирования припоя ВПр27. Образование таких частиц не связано с возможным обогащением твердого раствора кремнием в процессе плавления завалки, поскольку при выплавке в вакуумных индукционных печах кремний вводится в конце плавки на зеркало расплава. При небольшом количестве кремния (~0,5% (по массе)) количество образующихся силицидов весьма велико. При этом фактор, определяющий размерные параметры частиц, а следовательно, и растекаемость получаемого припоя, определить в рамках данного исследования не представляется возможным.

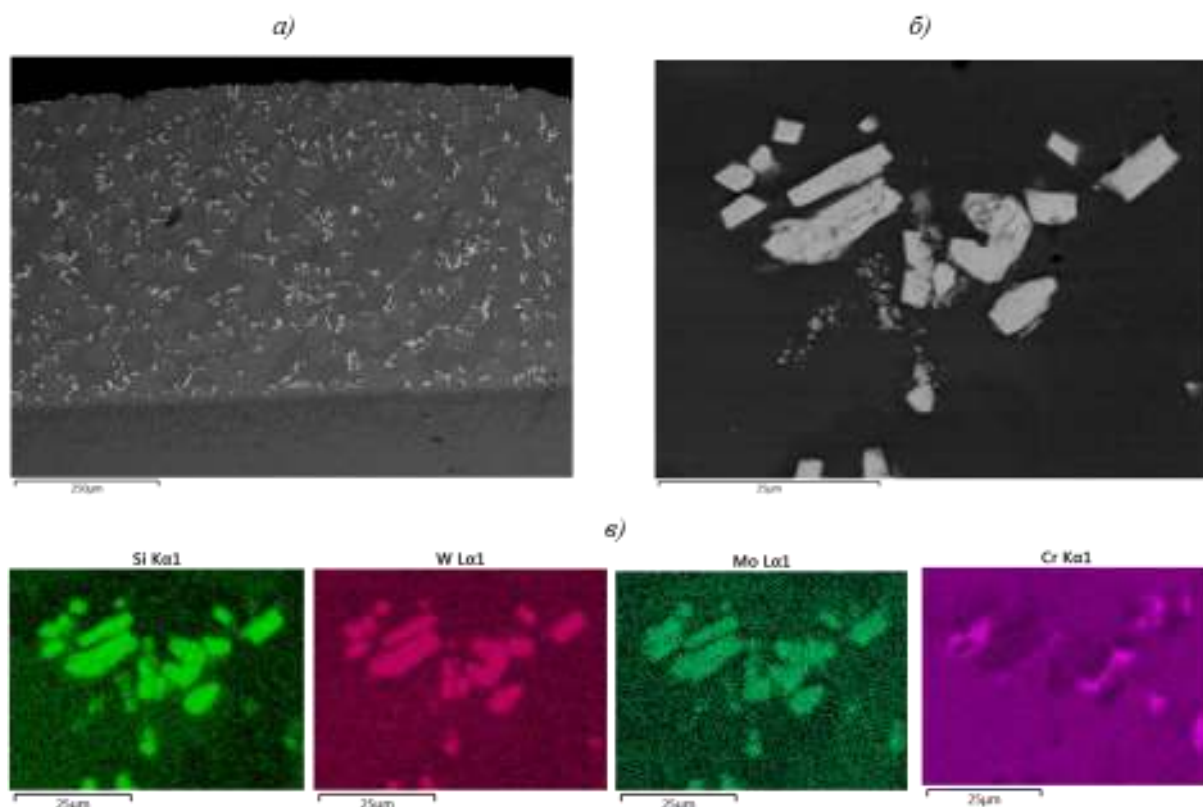


Рис. 5. Микроструктура капли эталонного припоя ВПр27, выплавленного в лабораторной дуговой печи (а, б), и карты распределения элементов (в)

Контроль технологических характеристик припоя ВПр50

Проба на растекаемость при оценке наличия нежелательных фаз и включений может быть не всегда показательной для сплавов с большим суммарным содержанием элементов-депрессантов. Большая подвижность и жидкотекучесть расплава не формирует выраженного рельефа, различимого при визуальном контроле. В таком случае более эффективным методом является проба на равномерность сплавления – так называемая пайка монослоя. Для такой пробы применяется припой в виде распыленного порошка. Внешний вид проб на равномерность сплавления приведен на рис. 6. Удовлетворительная проба (рис. 6, а) представляет собой равномерный слой припоя, на поверхности которого отсутствуют (или присутствуют только единичные) включения, видимые невооруженным взглядом. На поверхности неудовлетворительной пробы присутствуют частицы в виде отдельных очагов или сплошной «сыпи» (рис. 6, б), хорошо видимые невооруженным взглядом. Такой метод контроля позволяет выявить как посторонние загрязнения (последствия неполной очистки оборудования и оснастки), так и частицы, появление которых вызвано отклонением от оптимального фазового состава.

Пробы на равномерность сплавления порошка припоя ВПр50, на поверхности которых визуально обнаружены включения, исследовали методом растровой электронной микроскопии. Внешний вид включений представлен на рис. 7, а. При большем увеличении (рис. 7, б) видно, что включения представляют собой кубоидные частицы, частично облуженные припоем. Линейный размер грани частиц составляет 20–25 мкм, ее выход на поверхность формирует местное вспучивание рельефа пробы.

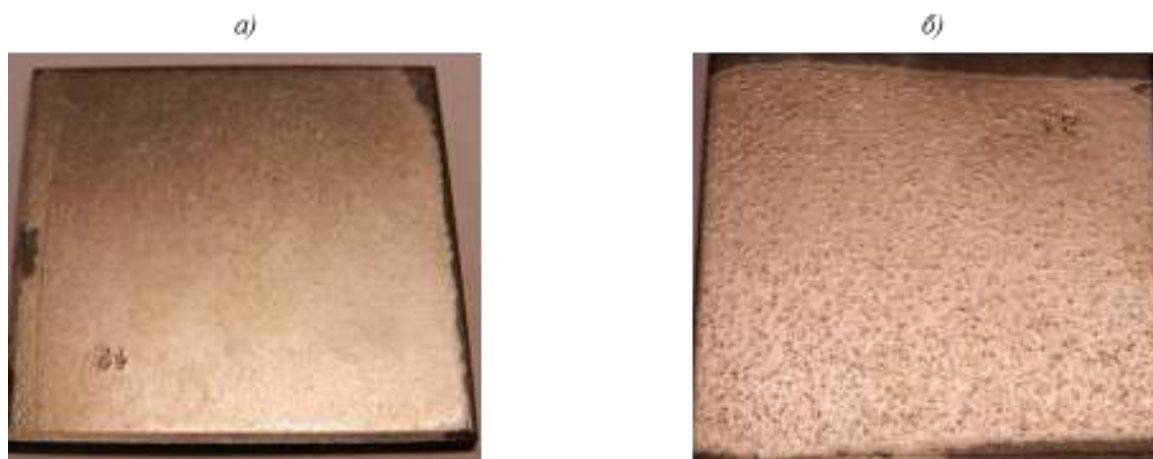


Рис. 6. Внешний вид проб на равномерность сплавления: *а* – удовлетворительная; *б* – неудовлетворительная

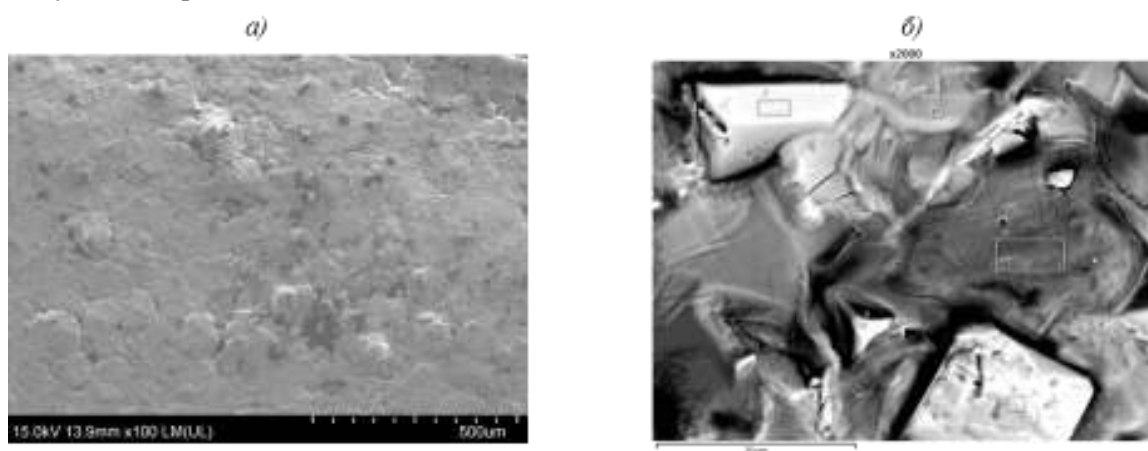


Рис. 7. Внешний вид поверхности пробы на равномерность сплавления припоя ВПр50 (*а*) и увеличенный фрагмент с кубоидными включениями (*б*) (РЭМ)

Исследование химического состава включений методом МРСА (табл. 2) без дополнительной подготовки образцов показало, что кубоидные частицы содержат преимущественно хром и молибден. Обнаруженные спектры кобальта, железа, кремния, ниобия являются, вероятно, фоновыми или результатом анализа неподготовленной поверхности включений, возможно содержащей следы припоя.

Таблица 2

Химический состав исследованных участков поверхности пробы припоя ВПр50

Участок	Содержание элементов, % (по массе)/% (атомн.)							
	Ni	Cr	Mo	Si	Fe	Co	Al	Nb
Спектр 7	<u>3,80</u>	<u>36,20</u>	<u>56,10</u>	–	–	–	<u>0,50</u>	–
	4,75	51,10	42,92				1,22	
Спектр 8	<u>5,50</u>	<u>40,1</u>	<u>48,8</u>	–	<u>3,00</u>	<u>2,1</u>	<u>0,60</u>	–
	6,31	52,0	34,3		3,62	2,4	1,34	
Спектр 9	<u>4,50</u>	<u>31,90</u>	<u>56,60</u>	<u>0,40</u>	–	–	<u>0,4</u>	<u>2,20</u>
	5,75	46,08	44,31	1,06			1,0	1,78
Спектр 10	<u>50,00</u>	<u>16,20</u>	<u>1,90</u>	<u>8,40</u>	<u>15,00</u>	<u>7,40</u>	<u>1,00</u>	–
	44,92	16,42	1,04	15,77	14,16	6,62	1,06	
Спектр 11	<u>47,70</u>	<u>8,40</u>	<u>4,50</u>	<u>13,6</u>	<u>5,20</u>	<u>4,9</u>	<u>0,60</u>	<u>13,6</u>
	43,97	8,74	2,54	26,2	5,03	4,5	1,08	7,92

Исследование литого образца (шлифа) припоя показало наличие двух типов частиц, отличающихся композиционным контрастом (рис. 8). Анализ химического состава методом МРСА показал, что «светлые» и «темные» частицы кубической и неправильной формы содержат в основном хром и молибден. Контраст обусловлен различным соотношением этих элементов (табл. 3). В «темных» частицах соотношение хрома и молибдена (по атомным процентам) составляет приблизительно 1,5:1, а в «светлых» – увеличивается до 6:1. Оба типа исследованных частиц содержат небольшие количества никеля и кобальта. Переменный состав частиц может свидетельствовать об их близости по типу фазам Франка–Каспера, однако известные ТПУ-фазы содержат значительные количества элементов основы (никель, кобальт, железо). В работе [14] показано, что ТПУ-фазы обычно представляют собой двойные соединения с соотношением компонентов А и В – от эквиаомного (σ -фаза) до 1:2 (фаза Лавеса). В соответствии с работой [15] хром и молибден могут занимать в ТПУ-фазах позиции только компонента А, а никель, кобальт и железо – только компонента В. Полученные в рамках данного исследования приблизительные соотношения компонентов в фазах ($A_{90}B_{10}$ и $A_{96}B_4$) не позволяют отнести их ни к одному известному типу. Кроме того, малые содержания никеля и кобальта позволяют с достаточной степенью достоверности говорить о них как о примесных элементах, а об обнаруженной фазе – как о бинарном соединении.

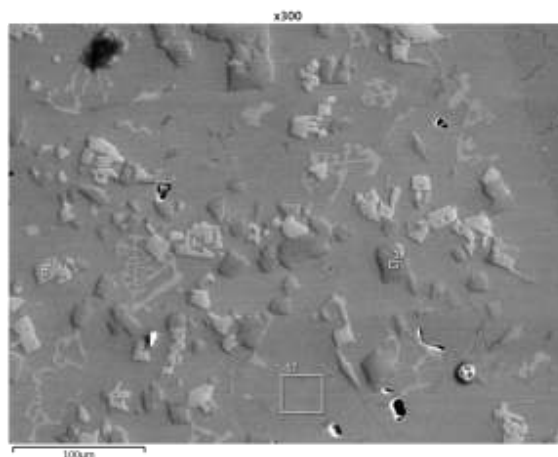


Рис. 8. Микроструктура фрагмента литой заготовки припоя ВПр50

Таблица 3

Химический состав исследованных участков шлифа литого фрагмента припоя ВПр50

Участок	Содержание элементов, % (по массе)/% (атомн.)						
	Ni	Cr	Mo	Si	Fe	Co	C
Спектр 17	<u>3,80</u>	<u>15,90</u>	<u>1,50</u>	<u>4,60</u>	<u>4,2</u>	<u>10,20</u>	<u>3,50</u>
	5,94	28,06	1,43	15,03	6,9	15,88	26,74
Спектр 18	<u>2,60</u>	<u>74,00</u>	<u>21,20</u>	–	–	<u>2,10</u>	–
	2,57	82,55	12,81			2,07	
Спектр 19	<u>6,20</u>	<u>42,70</u>	<u>48,3</u>	–	–	<u>2,7</u>	–
	7,16	55,63	34,1			3,1	

Методом ПЭМ также выявлены частицы с высоким содержанием хрома и молибдена, по форме близкие к кубоидной, однако значительно более мелкие: размер исследованных частиц составил 1,5–2 мкм (рис. 9). Данные частицы имеют однородный состав, не содержат никеля (присутствует на уровне следов), а соотношение хрома и молибдена в них составляет приблизительно 2:1 в % (атомн.). Высокое содержание железа в спектре исследованного фрагмента объясняется способом подготовки образца:

травление пробы при подготовке фольги осуществлялось со стороны подложки (12X18Н10Т), остаточная пленка которой и дает фон железа в спектре. Наличие значительного количества примесей не позволяет точно определить стехиометрический состав выявленного соединения, однако, с большой долей вероятности, можно сделать вывод о том, что это бинарный интерметаллид, в состав которого входят хром и молибден. В соответствии с диаграммой состояния хром и молибден образуют непрерывный ряд твердых растворов. Однако в работе [16] приведены данные об обнаружении фаз с гексагональной (20–55% (атомн.) Мо) и тетрагональной (35–50% (атомн.) Мо) структурами, а также указано, что такие фазы никогда не встречаются в литых сплавах. Высказано предположение о влиянии на их появление загрязнений примесями внедрения – в частности, кислородом. Таким образом, появление данных фаз можно связать с применением при выплавке хрома марки Х99Н4, в которой не нормируется содержание кислорода: фактическое содержание 0,09–0,19% (по массе) у марки Х99Н4 против 0,003% (по массе) у марки ЭРХ.

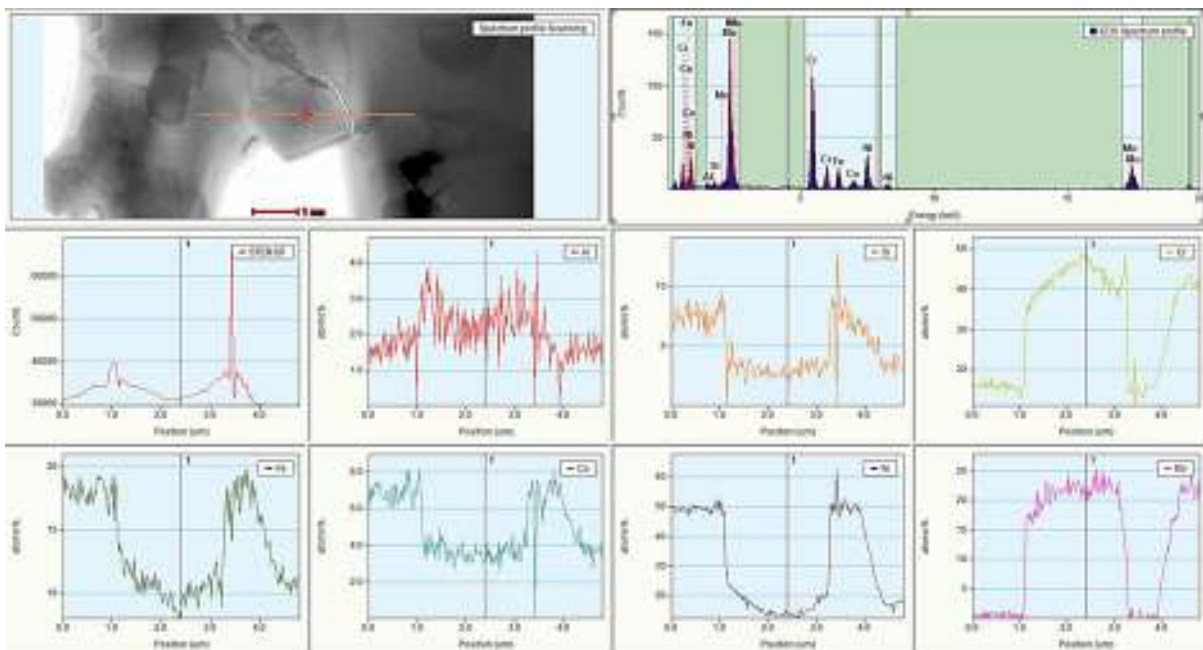


Рис. 9. Микроструктура капли припоя ВПр50 и распределение элементов по линии (ПЭМ)

Полученный порошок припоя ВПр50 с кубоидными включениями подвергли переплаву с перегревом расплава $>1550^{\circ}\text{C}$. Исследование микроструктуры фрагментов литой заготовки, взятых из донной и прибыльной частей, показывает, что, помимо эвтектик и твердого раствора, в структуре припоя после переплава также присутствуют частицы кубоидной морфологии как отдельно, так и в виде агломератов (рис. 10). Исследование карт распределения элементов показывает, что частицы кубоидной и неправильной формы преимущественно содержат хром и молибден. Выявленного контраста по распределению этих элементов между частицами разной морфологии не наблюдается, в то время как на самом изображении структуры частицы неправильной морфологии явно темнее кубоидных. Никель и кобальт в состав частиц не входят. Ниобий сосредоточен преимущественно в эвтектических фрагментах. Кремний же, несмотря на столь высокое его содержание в сплаве, существенной роли в фазообразовании не играет и сосредоточен в основном в слабо различимых эвтектических фрагментах, что согласуется с данными работы [17], полученными для близкого по содержанию кремния сплава.

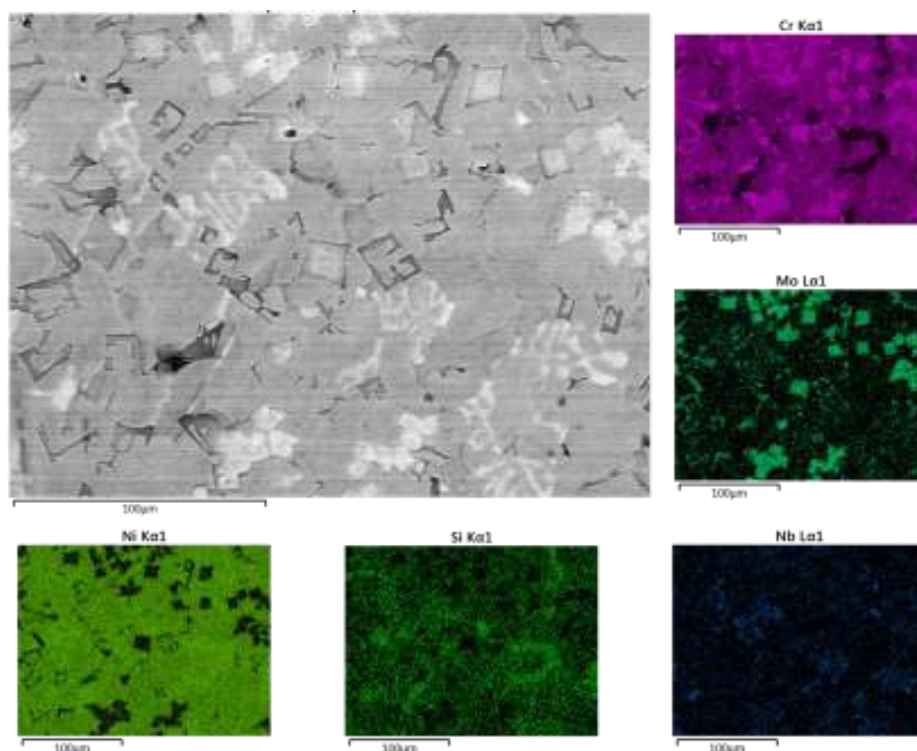


Рис. 10. Микроструктура и карты распределения элементов фрагмента литой заготовки припоя ВПр50

После переплава с высокотемпературной выдержкой проведена пайка пробы на растекаемость, для которой фрагменты припоя отбирали непосредственно из литой заготовки. На рис. 11 приведена микроструктура и карты распределения элементов приповерхностной части капли припоя. В структуре капли припоя присутствуют эвтектические фрагменты развитой формы типа «китайский шрифт», частицы неправильной («темные») и кубоидной («светлые») формы. Композиционный контраст между частицами обусловлен различием химического состава, что подтверждается анализом карт распределения элементов. Темные частицы содержат большее количество хрома, светлые – больше молибдена. Кубоидные частицы более крупные – в поперечнике ~20 мкм. Слабый композиционный контраст и наличие отдельных несплошностей внутри наиболее крупных кубоидных частиц свидетельствуют об их составной природе: частицы представляют собой агломераты.

Данные исследований паяных образцов после переплава исходного порошка показывают, что даже высокотемпературный перегрев и дополнительное раскисление расплава не влияют на количество и размер образующихся кубоидных частиц. Растекаемость такого припоя по-прежнему остается неудовлетворительной.

Исследование рентгенограммы (рис. 12) капли припоя показало – помимо известных хромсодержащих фаз, входящих, вероятно, в состав эвтектик, – наличие пиков, идентифицировать которые по базе PDF-2014 (Powder diffraction file) не удалось (указаны стрелками). Параметр решетки рассчитать также невозможно, поскольку нельзя с уверенностью определить – относятся отмеченные пики к одной или двум фазам.

Исследование структуры капли эталонного припоя, выплавленного на особо чистых шихтовых материалах в лабораторной дуговой печи (рис. 13), показало отсутствие выраженных образований кубоидной или иной подобной морфологии. В структуре присутствуют области неопределенной формы, выявляемые вследствие композиционного контраста.

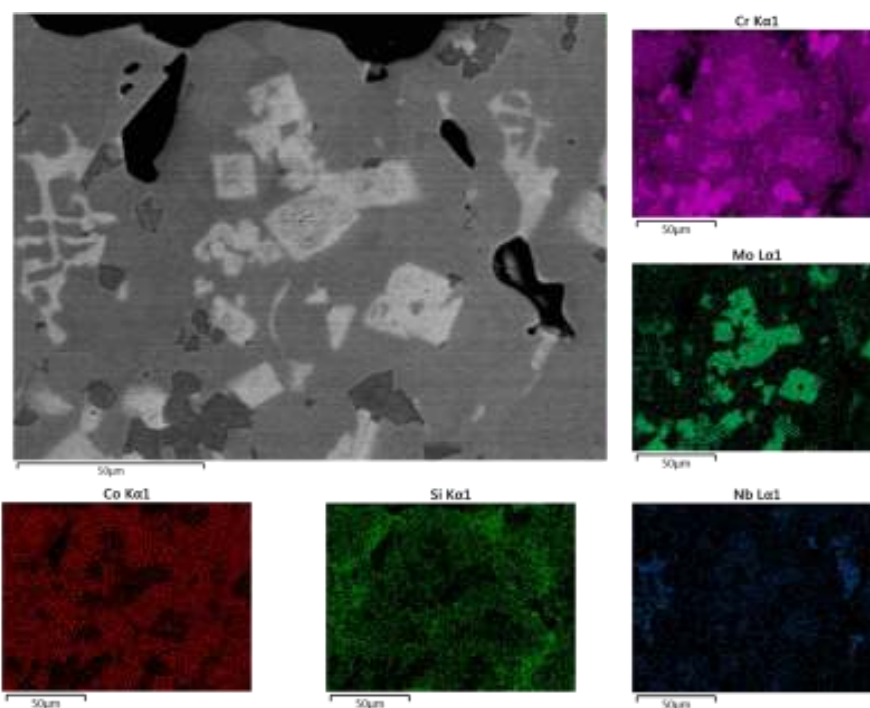


Рис. 11. Микроструктура и карты распределения элементов капли припоя ВПр50 после переплава и высокотемпературной выдержки расплава

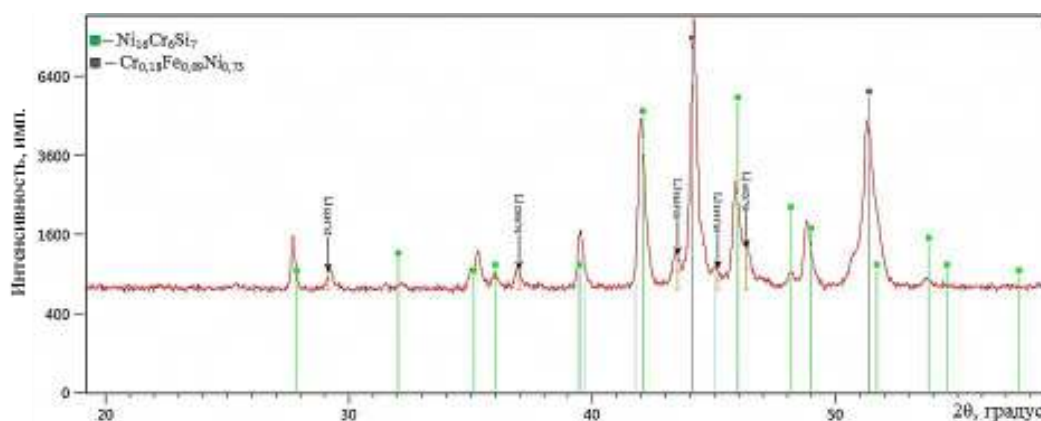


Рис. 12. Рентгенограмма капли припоя ВПр50, выплавленного с использованием хрома марки Х99Н4

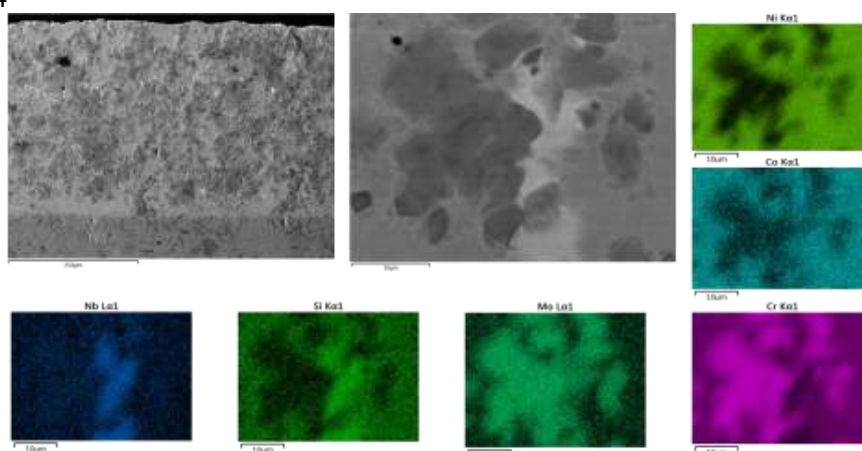


Рис. 13. Структура и карты распределения элементов капли эталонного припоя ВПр50, полученного на особо чистых шихтовых материалах в лабораторной дуговой печи

Исследование карт распределения элементов показывает, что в этих областях наблюдаются повышенные содержания хрома и молибдена, в целом соответствующие выявленным в припое, выплавленном с использованием хрома марки Х99Н4. Однако говорить в данном случае об образовании фаз(ы) не приходится. Наблюдаются лишь локальные сегрегации этих элементов. Однородность состава этих сегрегаций, их расположение по всему исследованному объему капли припоя позволяет сделать вывод о возникновении устойчивых концентрационных флуктуаций, когерентно связанных с матрицей.

Заключения

В работе проведен контроль технологических характеристик борсодержащих припоев с различным содержанием кремния: ВПр27 и ВПр50 – в литом состоянии и на порошках, полученных газовым распылением. Исследованы структуры и фазовый состав материала неудовлетворительных проб на растекаемость и равномерность сплавления.

Установлено, что основной причиной неудовлетворительной растекаемости припоя ВПр27 является наличие в структуре силицидов типа $(WMo)_5Si_3$, образующих при осадке навески сплошной каркас из частиц пластинчатой и трапецеидальной формы, аналогично процессу композиционной пайки с применением гранул-наполнителей. В припоях, обладающих удовлетворительной растекаемостью, также выявлены частицы силицидов типа Me_5Si_3 , но значительно меньшего размера, что свидетельствует об общей нестабильности системы легирования припоя ВПр27. Фактор, определяющий размерные параметры частиц, а следовательно, и растекаемость получаемого припоя, определить в рамках данного исследования не удалось.

Анализ приведенных экспериментальных и научных литературных данных по исследованию неудовлетворительных проб на равномерность сплавления припоя ВПр50 позволяет сделать следующие выводы. В металле вакуумной выплавки с применением хрома марки Х99Н4 установлено наличие фаз на основе хрома и молибдена кубоидной или подобной морфологии с четкой огранкой, возможность образования которых противоречит двойной диаграмме состояния «хром–молибден». Установленный химический состав данных фаз не позволяет отнести их ни к одному известному типу. В припое ВПр50, выплавленном на особо чистых материалах в лабораторной дуговой печи, выявлены сегрегации хрома и молибдена переменного состава, легко выявляемые благодаря композиционному контрасту. Образование фаз на основе хрома и молибдена, выявленных в металле вакуумной индукционной выплавки, вероятно, связано с наличием таких сегрегаций и дестабилизацией системы легирования примесями внедрения – в частности, кислородом, вносимым с применяемым при выплавке хромом марки Х99Н4. В результате отмечается образование соединений различных (как минимум двух) стехиометрических соотношений на основе хрома и молибдена, не характерных для литого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // Защита и безопасность. 2014. №4. С. 28–29.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // Крылья Родины. 2016. №5. С. 8–18.
3. Афанасьев-Ходыкин А.Н., Рыльников В.С., Фарафонов Д.П. Технология пайки пористо-волоконистого материала из сплава типа «фехраль» для уплотнения проточной части ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.11.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-1-2-2.

4. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А. Технология пайки конструкции типа «блиск» из разноименных сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №10. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.11.2018).
5. Столянков Ю.В., Алексахин В.М., Антюфеева Н.В., Щеглова Т.М. Оценка стеклообразующей способности металлической системы на основе никеля типа «металл–металлоид» // Авиационные материалы и технологии. 2016. №1 (40). С. 66–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-66-71.
6. Плотникова М.Р., Глезер А.М. Мегапластическая деформация аморфного сплава на основе никеля // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 10–13. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-10-13.
7. Максимова С.В. Аморфные припои для пайки нержавеющей стали и титана и структура паяных соединений // Адгезия расплавов и пайка материалов, 2007. Вып. 40. С. 70–81.
8. Каблов Е.Н., Евгенов А.Г., Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелкодисперсных металлических порошков припоев для диффузионной вакуумной пайки, полученных методом атомизации расплава // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение. 2011. №SP2. С. 79–87.
9. Оспенникова О.Г., Лукин В.И., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Галушка И.А., Шевченко О.В. Перспективные разработки в области высокотемпературной пайки жаропрочных сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 144–158. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-144-158.
10. Рыльников В.С. Вопросы по пайке, решенные в процессе изготовления изделия «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 33–34.
11. Чулков Е.И., Иванов М.А., Белова Е.А., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Рыльников В.С. Пайка высокотемпературным припоем трубопроводов из стали 12X18H10T в защитной атмосфере с применением локального индукционного нагрева // Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-технич журн. 2014. №5. Ст. 10. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения: 26.11.2018).
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. Гнесин И.Б. Экспериментальное исследование структуры и свойств твердых растворов силицидов молибдена и вольфрама и их применение: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Черно-голова, 2008. 24 с.
14. Тарасенко Л.В., Титов В.И. Процессы фазовой нестабильности в жаропрочных сталях при длительных нагревах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2005. №12. С. 10–15.
15. Тарасенко Л.В., Титов В.И. Интерметаллическая R-фаза в мартенситностареющих сталях системы Fe–Cr–Ni–Co–Mo // Металловедение и термическая обработка металлов. 2006. №8. С. 44–48.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. 1023 с.
17. Pouranvari M. Diffusion brazing of a nickel based superalloy. Part 1: Solidification behavior // Mediterranean Journal of Mathematics. 2010. Vol. 16 (4). P. 241–247.