

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

PACS numbers: 61.66.Dk, 61.72.Ff, 61.72.S-, 62.20.Qr, 81.05.Vx, 81.30.Fb, 81.70.Pg

Влияние депрессанта — германия — на структуру и интервалы плавления палладиевых сплавов

С. В. Максимова, В. Ф. Хорунов, В. В. Мясоед

*Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
ул. Боженко, 11,
03680, ГСП, Киев-150, Украина*

Изучены сплавы системы Pd–Ni–Cr, в которых в качестве депрессанта использовали германий. На основе результатов высокотемпературного дифференциального термического анализа показано, что увеличение концентрации германия приводит к понижению температур солидуса и ликвидуса базового сплава. С помощью микрорентгеноспектрального анализа и металлографических исследований выявлены морфологические особенности структурообразования рассматриваемых сплавов. Показано, что при содержании 1,15 и 2,66% вес. германия по границам твёрдого раствора наблюдаются выделения единичных дисперсных частиц, образованных двумя фазами, дифференцировать химический состав которых не представляется возможным из-за малого размера и недостаточной локальности измерений спектрометра (1 мкм). При увеличении содержания германия в сплаве до 10,43% вес. увеличивается количество и размер частиц. Определено, что состоят они из твёрдого раствора и фазы $Ge_y(Pd,Ni,Cr)_x$, содержащей 23–24% вес. германия. Установлено, что это нормальная сотовая эвтектика с практически постоянным содержанием германия. С увеличением концентрации германия в сплаве наблюдается значительное увеличение его содержания в твёрдом растворе, что приводит к повышению микротвёрдости и, таким образом, к упрочнению.

Вивчено стопи системи Pd–Ni–Cr, в яких, як депресант, використовували Германій. На основі результатів високотемпературного диференційного термічного аналізу показано, що збільшення концентрації Германію приводить до зниження температур солідусу та ліквідусу базового стопу. Із застосуванням микрорентгеноспектрального аналізу і металографічних досліджень виявлено морфологічні особливості структуроутворення стопів. Показано, що при вмісті 1,15 і 2,66% мас. Германію по межах твердого розчину спостерігаються виділення одиничних дисперсних частинок, які утворені двома фазами. Диференціювати їхній хімічний склад не є можливим через малий розмір і недостатню локальність вимірювань спектрометра (1 мкм). При збільшенні вмісту Германію в стопі до 10,43% мас. збіль-

шується кількість і розмір частинок. Визначено, що вони утворені твердим розчином і фазою $Ge_y(Pd,Ni,Cr)_x$, яка містить 23–24% мас. Германію. Встановлено, що це нормальна щільникова евтектика з практично постійним вмістом Германію. Зі збільшенням концентрації Германію в стопі спостерігається значне збільшення його вмісту в твердому розчині, що приводить до підвищення мікротвердості і, таким чином, до зміцнення.

Alloys of Pd–Ni–Cr system, where germanium is used as a depressant, are studied. As shown with the results obtained by high-temperature differential thermal analysis, the increase of germanium concentration leads to the decrease in solidus and liquidus temperatures of a base alloy. Using X-ray spectral microanalysis and metallographic examinations, the morphological features of structure formation of alloy at issue are revealed. As shown, at content of 1.15 and 2.66% wt. of germanium, the precipitation of single dispersed particles formed by two phases is observed along the boundaries of solid solution, but it is not possible to differentiate their chemical composition because of small size and insufficient locality of spectrometer measurements (1 μ m). With increase of germanium content in alloy up to 10.43% wt., number and size of the particles are increased. As determined, they consist of solid solution and $Ge_y(Pd,Ni,Cr)_x$ phase containing 23–24% wt. of germanium. As found, this is normal cellular eutectics with almost constant germanium content. With increase of germanium concentration in alloy, the significant increase of its content in solid solution is observed thus leading to the increase of microhardness and, hereby, to hardening.

Ключевые слова: микроструктура, химическая неоднородность, микротвердость, палладиевые сплавы, германий.

(Получено 26 марта 2015 г.; окончат. вариант — 23 апреля 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В качестве депрессантов для никелевых сплавов используют такие элементы как кремний, бор, бериллий. Они улучшают растекание по паяемым металлам (нержавеющим сталям и жаропрочным никелевым сплавам) в вакууме, а также в среде аргона и гелия. Паяные соединения характеризуются высокой жаропрочностью и коррозионной стойкостью, но их отличает низкая пластичность и низкая длительная прочность из-за образования легкоплавких эвтектик в паяных швах и в основном металле [1–4]. Для повышения эксплуатационных высокотемпературных свойств соединений необходимо увеличение времени пайки или выполнение дополнительной длительной термической обработки соединений с целью устранения хрупких соединений с бором, бериллием и кремнием, образующихся в паяных швах и в приграничной зоне паяемого металла. Однако не всегда удаётся полностью растворить легкоплавкие соединения, улучшить микроструктуру и, соответственно,

свойства [5, 6].

В связи с этим актуальной является задача снижения температуры плавления никелевых припоев за счёт использования других элементов. Существенно снизить температуру плавления и сохранить высокую пластичность никелевых сплавов позволяет легирование палладием [7, 8]. Несмотря на высокую стоимость палладия, его введение в состав припоев экономически оправдывается при изготовлении особо ответственных узлов и деталей в авиационной и ядерной промышленности. Для дальнейшего снижения температуры плавления можно применять в качестве депрессанта германий, который имеет большую растворимость в никеле по сравнению с кремнием [7].

В данной работе приведены результаты исследований особенностей структурообразования сплавов на основе системы Pd–Ni–Cr при легировании другими элементами, в том числе германием. На основе результатов микрорентгеноспектрального и высокотемпературного дифференциального термического анализа показано влияние германия на морфологические особенности строения составляющих фаз исследуемых сплавов и температурный интервал плавления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для выполнения исследований экспериментальные сплавы получали методом аргонно-дуговой плавки на холодной медной подложке с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде аргона. В качестве шихтовых материалов использовали Pd 99,99%, Ni 99,99% (двукратный электронно-лучевой переплав), Cr 99,9% (вакуумно-дистиллированный), Ge 99,9% (монокристаллический). При выплавке сплав переворачивали не менее пяти раз с целью усреднения химического состава и равномерного распределения элементов по объёму.

Определение температур ликвидуса и солидуса, а также промежуточных превращений опытных сплавов при нагреве выполняли методом высокотемпературного дифференциального термического анализа (ДТА) на термоанализаторе ВДТА-8МЗ в атмосфере высокочистого гелия при скорости нагрева 40°C/мин.

Металлографические исследования литых сплавов выполняли на образцах после термического анализа, охлаждённых с одинаковой скоростью, что обеспечивало надёжность результатов. Микротвёрдость HV определяли с помощью твердомера М-400 фирмы «LECO» при нагрузке 0,5 Н и времени нагружения 5 с.

Микроструктуру образцов и элементного состава исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMU, оснащённого энергодисперсионным спектрометром Oxford

Instruments X-max 80 mm², под управлением программного пакета INCA. Локальность измерений составляла до 1 мкм. Распределение элементов и съёмку микроструктур выполняли в обратно отражённых электронах, позволяющих исследовать микрошлифы без химического травления, а также во вторичных электронах — после травления [9]. Микрорентгеноспектральный метод обеспечивает высокую локальность исследований (до 1 мкм).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бинарная диаграмма плавкости Ni–Pd характеризуется наличием непрерывного ряда твёрдых растворов, как в жидком, так и в твёрдом состоянии, и минимальной температурой плавления 1237°C при 60,1% вес. палладия. Легирование никелевых сплавов палладием обеспечивает стойкость к окислению и пластичность [10]. К повышению жаропрочности и снижению температуры плавления (на 110°C) приводит легирование никелевых сплавов хромом [7]. Сплавы системы никель–хром подходят для высокотемпературного применения, благодаря способности формировать защитную плёнку Cr₂O₃ [11]. При концентрации хрома примерно 21–37,5% вес. в двойных сплавах образуется упорядоченная γ' -фаза (CrNi₂) [7]. Диаграммы Ni–Cr и Pd–Cr характеризуются ограниченной растворимостью, в обоих формируются интерметаллидные соединения. Для выполнения исследований в качестве базового выбран тройной сплав (% вес.): (41,88–50,50)Pd–(25,69–26,40)Ni–(20,87–22,49)Cr, который легировали германием (табл. 1).

Результаты металлографических исследований и микрорентгеноспектрального анализа базового сплава Pd–Ni–Cr, охлаждённого со скоростью 40°C, показали, что его микроструктура однофазна и состоит из твёрдого раствора на основе палладия (рис. 1, а).

Полученные данные хорошо согласуются с результатами высокотемпературного термического анализа (рис. 2). На термической кривой наблюдается один термический эффект, соответствующий одной фазе. Следует отметить, что температура ликвидуса данного

ТАБЛИЦА 1. Исследуемые сплавы и температуры солидуса и ликвидуса.

№ сплава	Система сплава	Температура плавления, °C	
		T_c	T_l
1	Pd–Ni–Cr–(1,15–1,5)Ge	1216	1261
2	Pd–Ni–Cr–(2,66–3,00)Ge	1186	1252
3	Pd–Ni–Cr–(5,00–5,95)Ge	1154	1223
4	Pd–Ni–Cr–(10,00–10,43)Ge	940	1190

сплава высокая и составляет 1279°C . Для понижения температуры плавления необходимо использовать легирование другими элементами — депрессантами. Одним из них является германий, который не только понижает температуру плавления, но и обеспечивает сплавам вязкость и стойкость к окислению. Анализ бинарных диаграмм плавкости систем Pd–Ge и Ni–Ge показывает, что они похожи и характеризуются наличием эвтектик на основе никеля и палладия [7] с относительно низкими температурами плавления.

В результате эвтектической реакции в системе Pd–Ge образуются

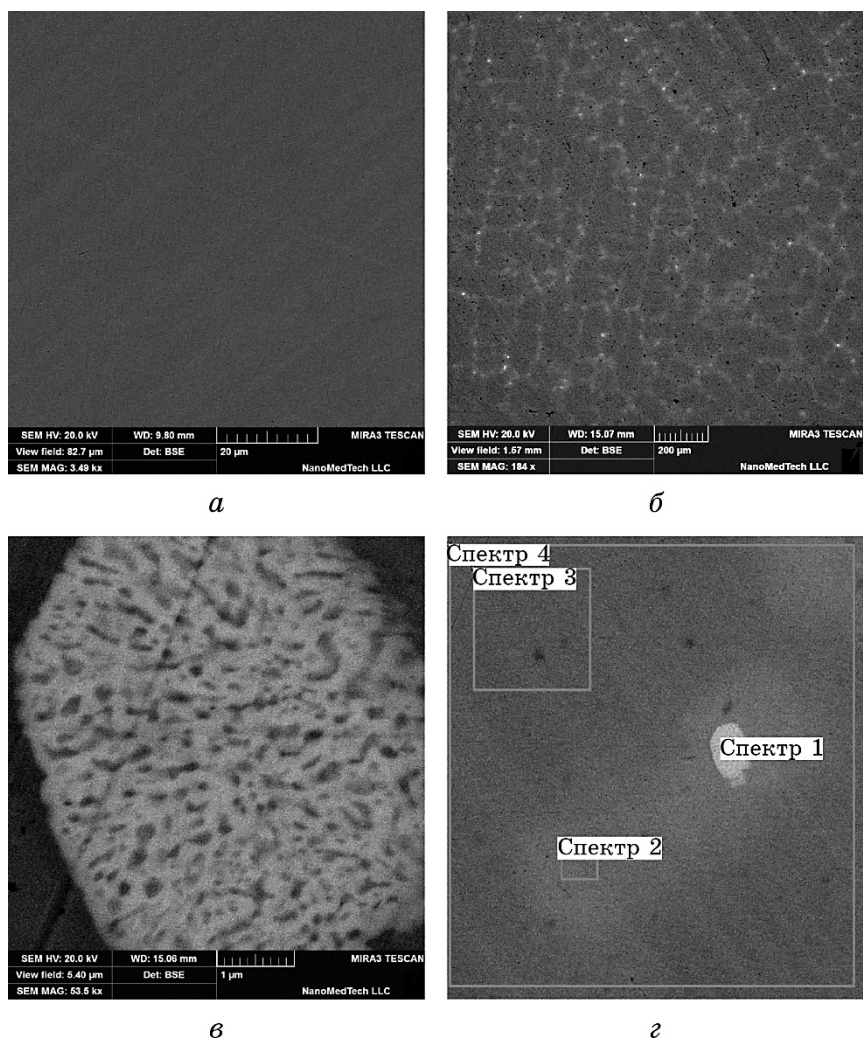


Рис. 1. Микроструктура: базового сплава (а), сплава № 1 (б), палладиевой фазы (в) и исследуемые участки (г).

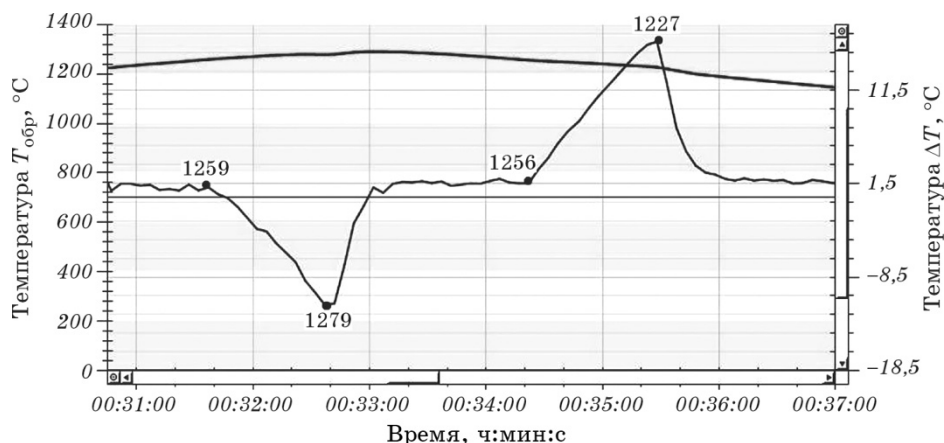


Рис. 2. Температурные интервалы плавления сплава системы Ni–Pd–Cr.

соединения GePd_5 и GePd_3 (при температуре 760°C) и $\cong 19$ ат. % германия. Растворимость германия в палладии составляет 2% при 775°C и практически отсутствует при 200°C . В никеле растворяется до 16 ат. % германия при температуре 1124°C . При малых концентрациях германия существует соединение $\beta\text{-Ni}_3\text{Ge}$, которое плавится конгруэнтно при 1132°C и имеет широкую область гомогенности в пределах 22,5–25 ат. % Ge. Таким образом, учитывая наличие твёрдых растворов и пределы растворимости германия в никеле, нет оснований опасаться охрупчивания сплавов при легировании германием в этих пределах и можно ожидать упрочнения твёрдого раствора при охлаждении.

Результаты микрорентгеноспектральных исследований показали, что при легировании германием базового сплава в количестве 1,15 (2,66)% вес. сохраняется первичная структура твёрдого раствора (рис. 1, б). Но по границам зёрен появляется вторичная фаза на основе палладия в виде единичных светлых дисперсных частиц (размером 5–7 мкм), обогащённых германием и обеднённых хромом

ТАБЛИЦА 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава № 1.

№ спектра	Химические элементы, % вес.			
	Cr	Ni	Ge	Pd
1	3,52	7,60	18,71	70,16
2	18,56	22,01	5,07	54,36
3	22,26	26,31	1,77	49,66
4	20,62	24,92	3,10	51,36

(рис. 1, в, з, табл. 2).

Более детальное изучение фазы, обогащённой германием, подтверждает её неоднородность и наличие дисперсных темных участков (размером 0,1–0,5 мкм), характерных для твёрдого раствора. Данная фаза дифференцируется лишь при больших увеличениях, разрешающих её морфологическое строение (рис. 1, в), но определить химический состав составляющих фаз не представляется возможным из-за их малого размера. Таким образом, приведённые данные (рис. 1, в) показывают, что исследуемые частицы образованы двумя фазами и имеют сложный состав.

Твёрдый раствор характеризуется химической неоднородностью, границы кристаллов несколько размыты, отличаются от центра кристалла химическим составом и более светлым окрасом. Можно предположить, что химическая неоднородность обусловлена внутрикристаллической ликвацией, которая наблюдается при быстром охлаждении, когда диффузионные процессы отстают от скорости кристаллизации дендритной структуры. Так, концентрация германия в центре кристалла твёрдого раствора составляет 1,77% вес., в пограничном слое она повышается до 5,07% вес., а в частицах светлой дисперсной фазы — до 18,71% вес. при одновременном понижении количества никеля и хрома в последней (сплав № 1, табл. 2, рис. 1, з).

С повышением содержания германия до 2,66% вес. сохраняются те же тенденции структурообразования, увеличивается количество светлых дисперсных выделений фазы, обогащённой германием (до 19,38% вес.), и незначительно повышается концентрация германия в структурных составляющих: твёрдом растворе до 1,72% и по границам зёрен до 5,40%. Температура солидуса и ликвидуса сплавов, легированных германием (в количестве 1,15 и 2,66% вес.), понижается (табл. 1).

Как следует из данных рис. 3, при увеличении концентрации германия до 5,95% вес. в сплаве наблюдается повышение количества и размеров фазы, обогащённой германием, выделяющейся по границам кристаллов. Её морфологический анализ подтверждает, что увеличение концентрации германия приводит к образованию нормальной эвтектики сотового типа (рис. 3, б, в, з), характеризующейся упорядоченным расположением частиц второй фазы [12].

Такое формирование обусловлено сопряжённым ростом составляющих фаз: твёрдого раствора и фазы на основе палладия, содержащей 23,21% вес. германия (табл. 3). Травление микрошлифов позволяет более наглядно продемонстрировать морфологические особенности структуры сплава № 3 при больших увеличениях ($\cong \times 3500$, $\times 7200$) (рис. 3, в, з) во вторичных электронах. Как видно из приведённых микроструктур, эвтектические участки наблюдаются в виде островков по границам кристаллов твёрдого раствора, они кристал-

лизуются на поверхности границ твёрдого раствора (рис. 3, *в, г*).

Идентификация их химического состава, выполненная с помощью микрорентгеноспектрального анализа, подтвердила (даже после травления) соответствие значений концентрации германия, таковым, полученным при исследовании микрошлифов до травления.

Следует отметить, что в предыдущих сплавах, содержащих меньшее количество германия (сплавы № 1, 2), разрешающая способность спектрометра не позволяла определять химический состав отдельных элементов структурных составляющих дисперсных (белых) частиц. Практически это был средний состав фазы, обогащённой германием.

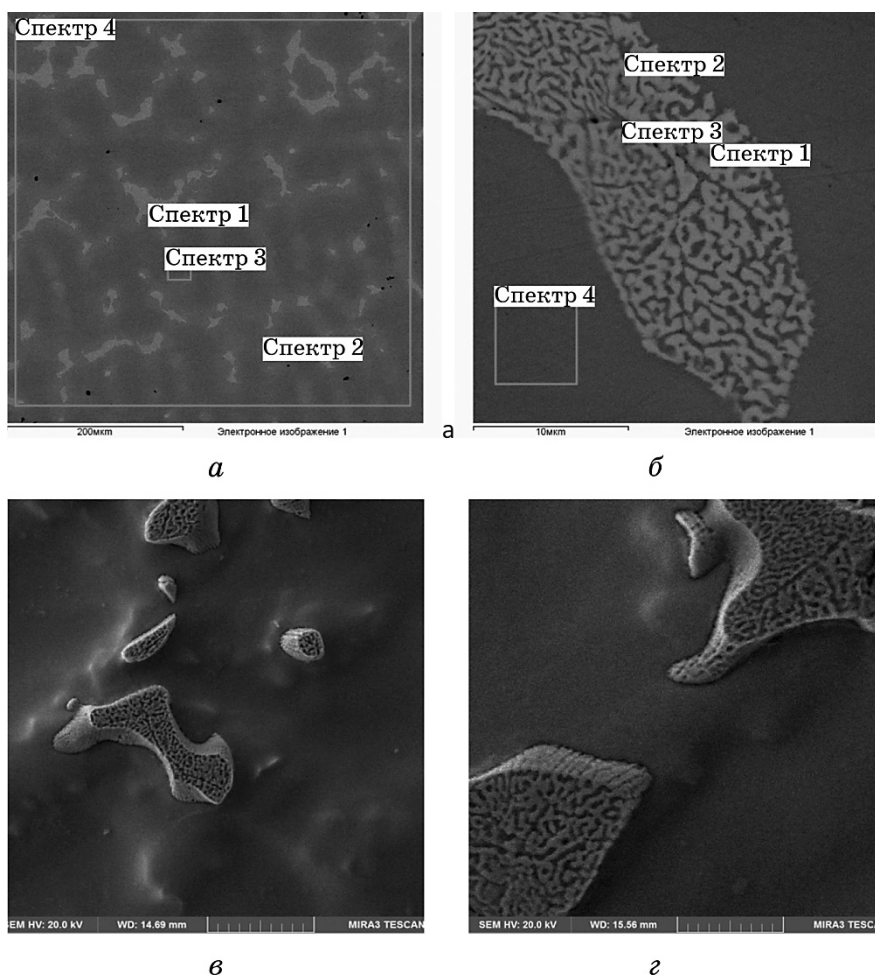


Рис. 3. Микроструктура исследуемых участков (*а, б*) и выделения эвтектики по границам кристаллов сплава № 3 до травления (*б*) и после (*в, г*).

ТАБЛИЦА 3. Химический состав структурных составляющих сплава № 3.

№ спектра	Химические элементы, % вес.			
	Cr	Ni	Ge	Pd
Распределение элементов на рис. 3, а				
1	7,22	10,67	18,27	63,84
2	18,98	22,84	7,25	50,94
3	22,91	28,22	3,71	45,16
4	20,87	25,69	5,95	47,49
Распределение элементов на рис. 3, б				
1	3,80	6,11	23,21	66,87
2	10,06	14,91	15,82	59,20
3	14,33	20,98	9,96	54,73
4	20,28	25,13	5,83	48,76

Анализ полученных результатов изучения распределения химических элементов показывает, что при увеличении содержания германия в исследуемых сплавах наблюдается увеличение его концентрации и в структурных составляющих (кроме эвтектики) (рис. 4).

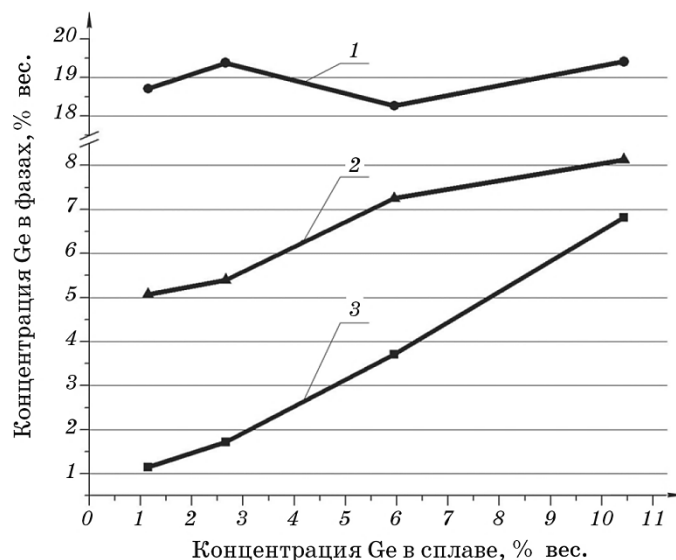


Рис. 4. Изменение концентрации германия в структурных составляющих исследуемых сплавов: 1 — эвтектика, 2 — границы кристаллов, 3 — твёрдый раствор.

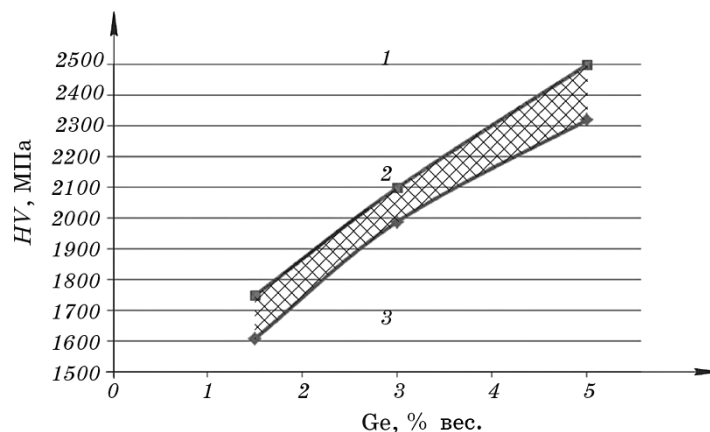


Рис. 5. Зависимость микротвёрдости твёрдого раствора от концентрации германия в сплаве.

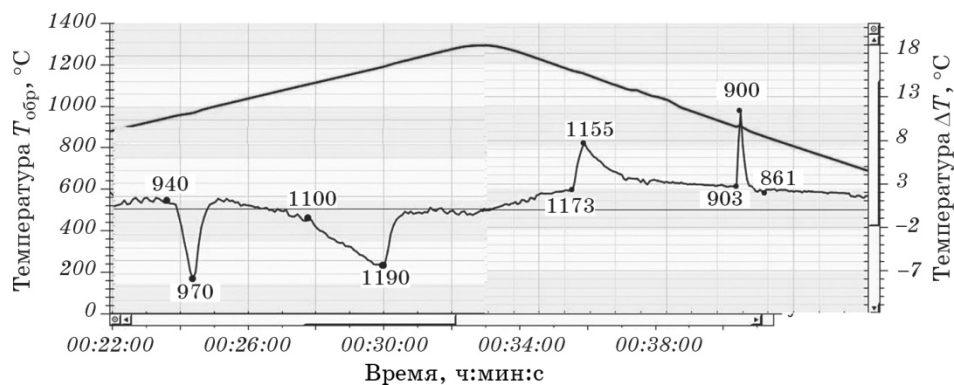


Рис. 6. Термическая кривая сплава № 4.

Особенно наглядно это видно на примере твёрдого раствора, в котором больше всего проявляется данный эффект, что приводит к повышению микротвёрдости твёрдого раствора (рис. 5) и подтверждает упрочняющий эффект при легировании германием.

Дальнейшее увеличение концентрации германия до 10,43% позволяет снизить температуру солидуса сплава до 940°C и ликвидуса до 1190°C (рис. 6).

На термической кривой чётко фиксируются два тепловых эффекта, соответствующие двум фазам. И полученные данные подтверждаются результатами металлографических и микрорентгеноспектральных исследований (рис. 7).

Микроструктура сплава состоит из первичных зёрен твёрдого раствора и сотовой эвтектики, занимающей примерно половину ви-

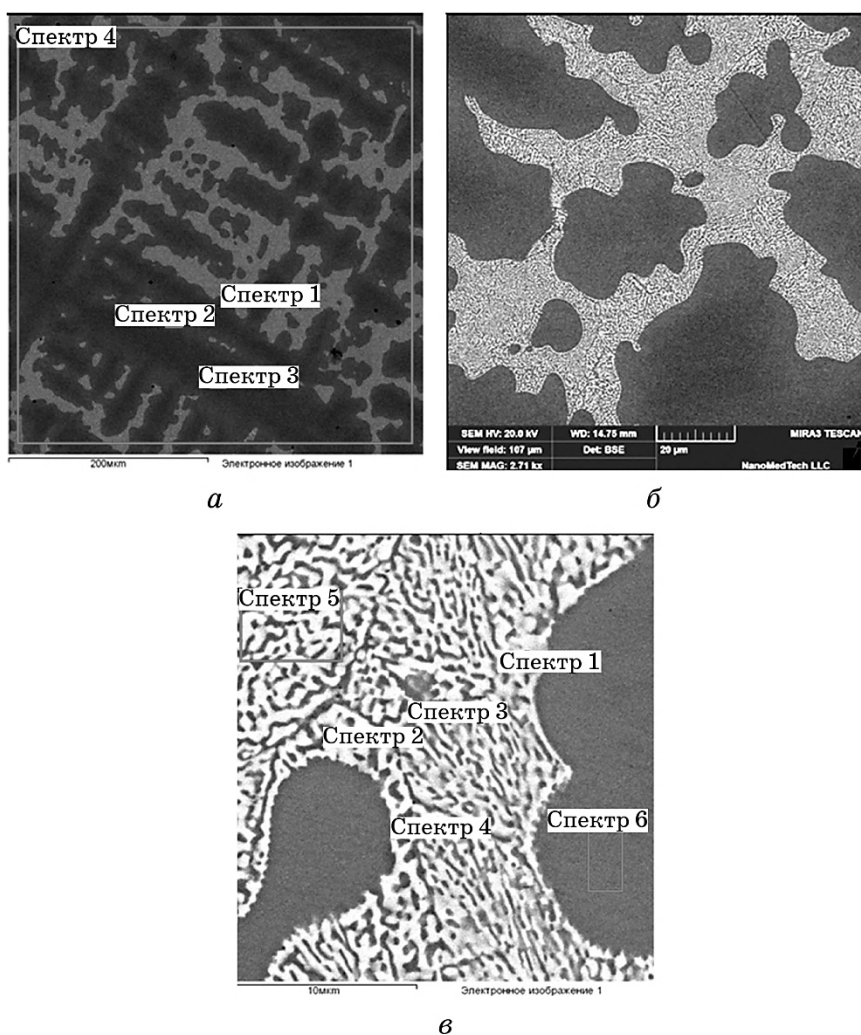


Рис. 7. Микроструктура (а) и выделения эвтектики (б, в) в сплаве № 4.

димого поля микрошлифа (рис. 7, а, б) и характеризующейся узким интервалом кристаллизации (940–970°C).

Микрорентгеноспектральные исследования химического состава структурных составляющих сплава хорошо согласуются с предыдущими результатами исследований: в эвтектике содержится 19,41–20,25%, в светлой фазе — 23,02–24,25% вес. германия (рис. 7, табл. 4). В соответствии с бинарными диаграммами состояния и стехиометрическим составом [7] можно было бы предположить, что светлая фаза принадлежит к соединению $\text{Ge}(\text{Pd},\text{Ni})_3$. Однако мы имеем более сложный состав и окончательная дифференциация

данной фазы возможна только с использованием рентгеноструктурного анализа.

ТАБЛИЦА 4. Химический состав структурных составляющих сплава № 4.

№ спектра	Химические элементы, % вес.			
	Cr	Ni	Ge	Pd
Распределение элементов на рис. 6, а				
	9,70	12,67	19,41	58,22
	25,09	28,68	8,13	38,11
	28,02	32,45	6,18	33,17
	21,73	25,96	10,43	41,88
Распределение элементов на рис. 6, б				
1	5,95	8,57	24,25	61,23
2	3,63	5,97	23,02	67,39
3	19,09	22,23	12,58	46,10
4	16,29	21,11	12,76	49,84
5	9,21	11,86	20,25	58,68
6	23,94	26,65	9,78	39,62

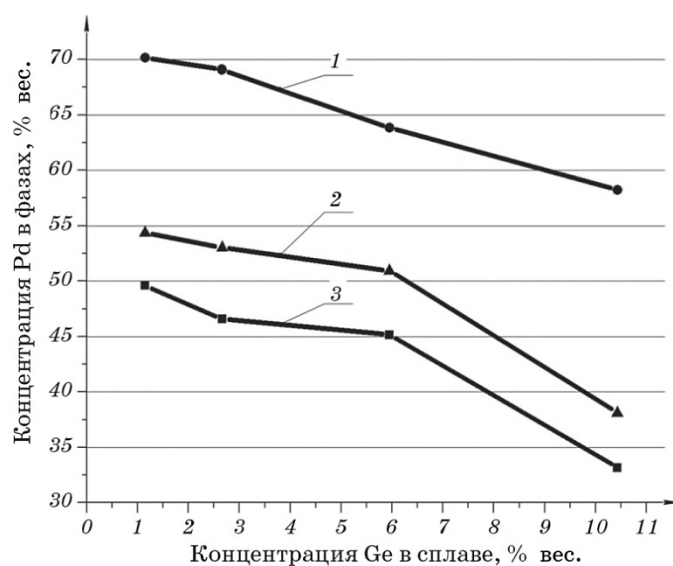


Рис. 8. Изменение концентрации палладия в структурных составляющих исследуемых сплавов: 1 — эвтектика, 2 — границы кристаллов, 3 — твёрдый раствор.

Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод, что при повышении концентрации германия в сплаве от 1,15% до 10,43% наблюдается повышение его концентрации в твёрдом растворе от 1,15% до 6,81% и от 5,07% до 8,13% по границам зёрен с одновременным снижением концентрации палладия (рис. 8).

4. ВЫВОДЫ

Показано, что использование в качестве депрессанта германия в сплавах системы Pd–Ni–Cr влияет на морфологические особенности структурообразования и способствует появлению дисперсных включений эвтектики ($\cong 5\text{--}7$ мкм), которые выделяются по границам зёрен твёрдого раствора и содержат 18,71–19,27% вес. германия. Их количество увеличивается с ростом концентрации германия в сплаве. Данные включения образованы двумя фазами, но дифференцировать их отдельно при концентрации германия в сплаве 1,15 и 2,66% вес. не представляется возможным.

При увеличении концентрации германия до 5,95% и 10,43% вес. увеличивается размер эвтектических включений, и дифференцируются их структурные составляющие: твёрдый раствор и фаза $\text{Ge}_y(\text{Pd}, \text{Ni}, \text{Cr})_x$, обогащённая германием (до 23,02–24,25% вес.). По изучению морфологического строения можно полагать, что это нормальная сотовая эвтектика и общая концентрация германия в ней практически не меняется (18,27–19,41%) и не зависит от содержания германия в сплаве. Результаты микрорентгеноспектрального анализа выявили, что увеличение концентрации германия в сплаве приводит к увеличению его концентрации и в твёрдом растворе от 1,15% до 6,81%, а также по границам кристаллов: от 5,07% до 8,135%. Кроме того, уменьшается количество твёрдого раствора и увеличивается количество эвтектики, что приводит к понижению температуры плавления. Так увеличение концентрации германия от 1,15 до 10,43% вес. понижает температуру солидуса и ликвидуса на 69°C и 56°C соответственно.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Neumeier, M. Dinkel, and M. Goken, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 815 (2011).
2. С. В. Максимова, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, № 40: 70 (2007).
3. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications* (Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013), p. 85.
4. E. Theisen and W. Coughlan, *Proc. of Intern. Conf. 'Brazing, Soldering and Special Joining Technologies' (June 9–13, 2014, Beijing)*.
5. A. Rabinkin, E. Wenski, and A. Ribaud, *Welding J.*, **77**, No. 2: 66 (1998).
6. A. Rabinkin, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications*

- (Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013), p. 121.
7. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, OH: ASM International: 1990).
 8. *Справочник по пайке* (Ред. И. Е. Петрунин) (Москва: Машиностроение: 2003).
 9. *Практическая растровая электронная микроскопия* (Ред. Дж. Гоулдстейн, Х. Яковиц) (Москва: Мир: 1978) (пер. с англ.).
 10. Narayana Garimella and M. P. Brady, *J. Phase Equilib. Diffusion*, **27**, No. 6: 665 (2006).
 11. В. Н. Радзиевский, Г. Г. Ткаченко, *Высокотемпературная вакуумная пайка в компрессоростроении* (Киев: Экотехнология: 2009).
 12. Ю. Н. Таран, В. И. Мазур, *Структура эвтектических сплавов* (Москва: Metallurgiya: 1978).

REFERENCES

1. S. Neumeier, M. Dinkel, and M. Goken, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 815 (2011).
2. S. V. Maksymova, *Adheziya Rasplavov i Payka Materialov*, No. 40: 70 (2007) (in Russian).
3. V. F. Khorunov and S. V. Maksymova, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications* (Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013), p. 85.
4. E. Theisen and W. Coughlan, *Proc. of Intern. Conf. 'Brazing, Soldering and Special Joining Technologies' (June 9–13, 2014, Beijing)*.
5. A. Rabinkin, E. Wenski, and A. Ribauda, *Welding J.*, **77**, No. 2: 66 (1998).
6. A. Rabinkin, *Advanced in Brazing. Science, Technology and Applications* (Cambridge: Woodhead Publishing Limited: 2013), p. 121.
7. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* (Materials Park, OH: ASM International: 1990).
8. *Spravochnik po Payke [Brazing Manual]* (Ed. I. E. Petrulin) (Moscow: Mashinostroenie: 2003) (in Russian).
9. *Prakticheskaya Rastrovaya Elektronnaya Mikroskopiya [Practical Scanning Electron Microscopy]* (Eds. J. I. Goldstein and H. Yakowitz) (Moscow: Mir: 1978) (Russian translation).
10. Narayana Garimella and M. P. Brady, *J. Phase Equilib. Diffusion*, **27**, No. 6: 665 (2006).
11. V. N. Radzievskiy and G. G. Tkachenko, *Vysokotemperaturnaya Vakuumnaya Payka v Kompessorostroenii [High-Temperature Vacuum Brazing in Compressor Manufacture]* (Kiev: Ekotekhnologiya: 2009) (in Russian).
12. Yu. N. Taran and V. I. Mazur, *Struktura Evtekticheskikh Splavov [Structure of Eutectic Alloys]* (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).