

Светлана МАКСИМОВА, Владимир МЯСОЕД

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПРИПОЕВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni₃Al

*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины
ул. Казимира Малевича, 11, г. Киев, 03680. E-mail: myasoid_vova@i.ua*

Svitlana MAKSYMOVA, Volodymyr MIASOID

CORROSION RESISTANCE OF BRAZING FILLER METAL FOR HIGH TEMPERATURE BRAZING OF ALLOYS ON THE BASIS OF Ni₃Al

*Ye.O. Paton Electric-Welding Institute of the NAS of Ukraine
11, Kazimir Malevich Str., Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: myasoid_vova@i.ua*

ABSTRACT

Brazing filler metals based on nickel, containing chemical elements, namely depressants, such as boron, silicon, beryllium and zirconium, are widely used for brazing heat-resistant nickel alloys. Brazing filler metals containing boron and silicon, on the one hand, provide for good wetting of material being brazed and spread over it, and, on the other hand, form fusible brittle eutectic compounds in brazed weld and near-to-weld base metal zone. It deteriorates mechanical properties of the brazed joints at long-term operation under conditions of elevated temperature. Temperature of melting of nickel brazing filler metals can be reduced by means of application of germanium as a depressant, having higher solubility in nickel in comparison with silicon.

Germanium, which reduces alloy melting temperature interval and is characterized by limited solubility in nickel and palladium, was used in this work as depressant for brazing filler metals based on Pd-Ni-Cr system. The brazing filler metals of this system can be used for brazing of structures from nickel alloys, including intermetallic ones, being operated for long time under atmospheric conditions that can result in corrosion processes appearance. It is difficult to evaluate corrosion resistance of the brazed joint, which is provoked by presence of brazed weld of insignificant thickness (50-70 μm). In this connection, evaluation of corrosion resistance of the base metal and brazing filler metals (in initial state) were done at the first state. Method for measurement of potentials of 3% NaCl solution drop corrosion, developed at the E. O. Paton Electric Welding Institute, was used for investigations. Nickel heat-resistant alloy based on Ni₃Al was used as a base material and brazing filler metals of different alloying system, containing boron, silicon and germanium as depressants, were also applied. Carried comparative investigations of corrosion resistance showed that the most negative values of potential are typical for intermetallic nickel alloy based on Ni₃Al. Corrosion potentials of alloys, containing 1.5 and 3% of Ge, are approximately the same, their values are within the measurement error limit, i.e. -0.314 V and -0.309V, respectively. Metallographic and micro X-ray investigations showed that increase of Ge depressant concentration in alloy of Pd-Ni-Cr-Me-X% system from 1.5% to 5% provokes for rise of amount of palladium-based phase, enriched by germanium and values of corrosion potentials are shifted in the area of more positive values from -0.314 V to -0.0001 V, that indicates rise of its corrosion resistance.

KEY WORDS: *brazing filler metal, alloys on the basis of Ni₃Al, microstructure, high temperature brazing, potentiometry, corrosion.*

ВВЕДЕНИЕ

Для пайки жаропрочных никелевых сплавов широко применяются припои на основе никеля, содержащие химические элементы – депрессанты, такие как бор, кремний, бериллий, цирконий. Припои, содержащие бор и кремний, с одной стороны, хорошо смачивают паяемый металл и растекаются по нему, с другой стороны, образуют легкоплавкие хрупкие эвтектические соединения в паяном шве и в приграничной к шву зоне основного металла, что ухудшает механические свойства паяных соединений при длительной эксплуатации в условиях повышенной температуры [1, 2]. Достичь снижения температуры плавления никелевых припоев можно путем применения в качестве депрессанта германия, который имеет большую раство-

римость в никеле по сравнению с кремнием [3, 4].

В данной работе в качестве депрессанта для припоя на основе системы Pd-Ni-Cr-Me использовали германий, который снижает температурный интервал плавления сплавов и характеризуется ограниченной растворимостью в никеле и палладии. Припои данной системы могут использоваться для пайки конструкций из никелевых сплавов, в том числе интерметаллидных, эксплуатирующихся длительное время в атмосферных условиях [5]. Оценить коррозионную стойкость паяных соединений сложно, что обусловлено малой шириной паяных швов (~ 50...80 мкм).

Из литературных источников и опыта эксплуатации паяных конструкций известно, что для экспресс-оценки электрохимической неоднородности соединений целесообразно определять потенциал коррозии основного материала и припоя.

Цель работы состояла в проведении сравнительных исследований потенциалов коррозии сплава на основе Ni₃Al (основного материала) и никелевых припоев разных систем легирования, содержащих в качестве депрессантов бор, кремний, германий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследовали коррозионную стойкость интерметаллидного никелевого сплава на основе Ni₃Al (в исходном состоянии), припоев на основе системы Pd-Ni-Cr с разным содержанием германия: 1,5 %, 3 % и 5 % и припоев на основе системы Ni-Cr, содержащих в качестве депрессантов бор и кремний.

Металлографические исследования проводили с использованием электронного растрового микроскопа TescanMira 3 LMU, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-max 80 mm² (с программным обеспечением INCA). Локальность микро-рентгеноспектральных измерений не превышала 1 мкм. Распределение химических элементов и съемку микроструктур проводили в режиме обратно отраженных электронов (BSI), позволяющем различать структурные составляющие по атомной массе (без химического травления).

Проведенные металлографические исследования припоя системы Pd-Ni-Cr-Me, содержащего 1,5 % германия, показали, что его микроструктура состоит из матрицы – твердого раствора на основе системы Pd-Ni-Cr-Me и незначительного количества включений дисперсной фазы размером 5...10 мкм, обогащенной германием (рис. 1, *a*). Увеличение концентрации германия с 1,5 до 3 % масс. приводит к увеличению количества фазы, обогащенной германием, выделяющейся в матрице твердого раствора в виде единичных включений, содержащих около 20 % масс. германия (рис. 1, *b*). Дальнейшее увеличение концентрации депрессанта (германия) до 5 % масс. в палладиевом припое способствует образованию колоний эвтектики сотового типа с ячеистой субструктурой, состоящих из твердого раствора на основе палладия и фазы, обогащенной германием (рис. 1, *c*).

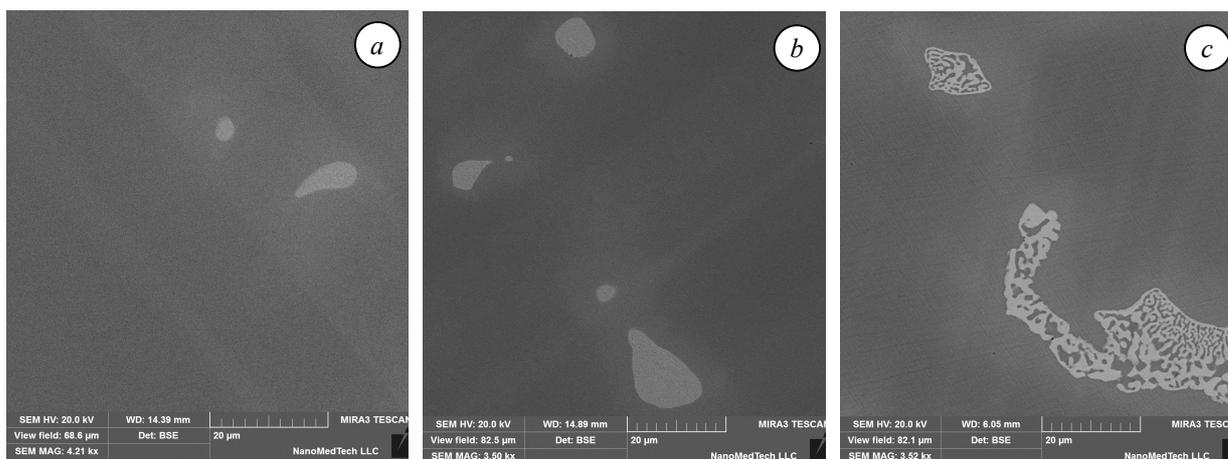


Рис. 1. Микроструктура припоя, содержащего (масс. %) 1,5 (*a*), 3 (*b*), 5 (*c*) германия.

Fig. 1. Microstructure of brazing filler metal (wt. %) 1,5 (*a*), 3 (*b*), 5 (*c*) of Ge.

Для получения сравнительных данных о коррозионной стойкости интерметаллидного никелевого сплава на основе Ni_3Al в исходном состоянии и исследуемых припоев измеряли их потенциалы коррозии в растворе 3%-ного $NaCl$.

В связи с малыми размерами образцов использовали метод измерения потенциалов под каплей, разработанный в ИЭС им. Е.О. Патона для оценки электрохимической неоднородности различных зон сварных соединений с целью предварительной оценки их преимущественного разрушения при контакте с коррозионно-агрессивной средой.

Исследования проводили при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха 750 мм рт.ст. Перед измерениями образцы обезжиривали оксидом магния, промывали проточной, а затем дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой.

Измерение потенциалов коррозии проводили с помощью высокоомного вольтметра относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 1 часа до установления стабильного значения потенциала коррозии.

Результаты измерений потенциалов коррозии интерметаллидного никелевого сплава на основе Ni_3Al и исследуемых припоев в исходном состоянии (во времени) показывают, что потенциал коррозии основного материала стабилизируется с первых минут исследования (табл.1, рис. 2).

Таблица 1. Потенциал коррозии сплава на основе Ni_3Al и исследуемых припоев
Table 1. Corrosion potentials of the Ni_3Al alloy and brazing filler metals under investigations

№ п/п	Система легирования	Потенциал коррозии, V
1	Сплав на основе Ni_3Al	-0,357
2	Pd-Ni-Cr-Me-1,5Ge *	-0,314
3	Pd-Ni-Cr-Me-3Ge*	-0,309
4	Pd-Ni-Cr-Me-5Ge*	-0,0001
5	Ni-Cr-Fe-4,5Si-3,2B **	-0,149

Примечание. Звездочками обозначено состояние припоя: * литой; ** аморфный

Для припоев № 2 и 3 в течение первых десяти минут потенциал коррозии смещается в область более отрицательных значений и затем происходит его стабилизация (рис. 2). Для припоя № 4, содержащего 5 масс. % германия, требуется 30 минут для стабилизации потенциалов коррозии и кривая смещается в более электроположительную область.

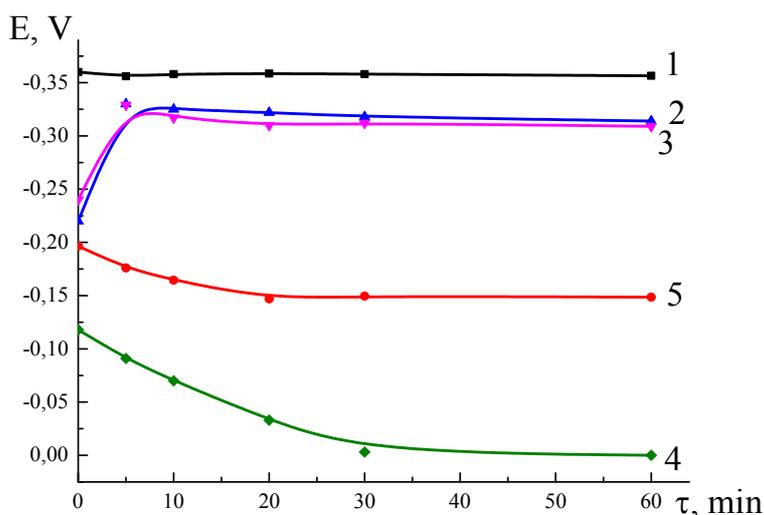


Рис. 2. Изменение потенциалов коррозии исследуемых никелевого сплава на основе Ni_3Al и припоев в исходном (литом) состоянии во времени.

1 – Ni_3Al ; 2 – Pd-Ni-Cr-Me-1,5Ge;
3 – Pd-Ni-Cr-Me-3Ge;
4 – Pd-Ni-Cr-Me-5Ge;
5 – Ni-Cr-Fe-4,5Si-3,2B (MBF-20).

Fig 2. Changing of the corrosion potentials of nickel aluminium alloy on the base of Ni_3Al and brazing filler metals in the initial (moulded) state under investigation in time

На основе анализа результатов экспериментальных данных по изучению потенциалов коррозии получены следующие зависимости:

– наиболее отрицательное значение потенциала характерно для интерметаллидного

никелевого сплава на основе Ni_3Al , что соответствует $-0,357$ В;

– в зависимости от содержания германия в системе легирования потенциалы сплавов Pd-Ni-Cr-Me-X % Ge можно расположить в следующий ряд:

Pd-Ni-Cr-Me-5Ge > Pd-Ni-Cr-Me-3Ge \approx Pd-Ni-Cr-Me-1,5Ge, а именно $-0,0001 > -0,314 \approx -0,309$;

– потенциал коррозии промышленного сплава Ni-Cr-Fe-4,5Si-3,2B (MBF-20) находится между значениями потенциалов коррозии сплавов № 3 (Pd-Ni-Cr-Me-3Ge) и № 4 (Pd-Ni-Cr-Me-5Ge и составляет $-0,149$ В;

– потенциалы коррозии сплавов, содержащих 1,5 и 3 % Ge, приблизительно одинаковые, их значения находятся в пределах ошибки измерений, $-0,314$ В и $-0,309$ В, соответственно.

ВЫВОДЫ

На основе металлографических данных и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что повышение концентрации германия от 1,5 до 3 % в сплаве системы Pd-Ni-Cr-Me приводит к образованию дисперсной фазы на основе палладия, обогащенной германием, выделяющейся по границам зерен твердого раствора Pd-Ni(Me). При дальнейшем увеличении количества германия до 5 % наблюдается образование колоний эвтектики, состоящих из фазы на основе палладия, обогащенной германием, и твердого раствора Pd-Ni.

Такие структурные изменения способствуют смещению потенциала коррозии исследуемых припоев в область более положительных значений от $-0,314$ В до $-0,0001$ В соответственно для припоев, содержащих от 1,5 % до 5 % германия, что свидетельствует о повышении их коррозионной стойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимова С.В. Аморфные припои для пайки нержавеющей стали и титана и структура паяных соединений // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – № 40. – С.70-80.
2. Rabinkin A. Advances in brazing UK: Cambridge: Woodhead Publishing Limited. – 2013. – P. 121-159.
3. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for metals. (Ohio: Metals Park: ASM International: 1990, CD).
4. Максимова С.В., Хорунов В.Ф., Мясоед В.В. Влияние депрессанта – германия на структуру и интервалы плавления палладиевых сплавов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – № 6, Т. 37. – С. 803-816.
5. Анализ методов защиты авиационных газотурбинных двигателей от вредных факторов среды эксплуатации / А. Ш. Биксаев и др. // Молодой ученый. – 2013. – № 8. – С. 75-77.