



ВЛИЯНИЕ НАНОФОЛЬГИ СИСТЕМЫ Ni–NbC НА СТРУКТУРУ ШВОВ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ, ВЫПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКОЙ

Академик НАН Украины **К. А. ЮЩЕНКО**, **А. И. УСТИНОВ**, д-р физ.-мат. наук,
Б. А. ЗАДЕРИЙ, канд. техн. наук, **В. С. САВЧЕНКО**, д-р техн. наук,
Т. В. МЕЛЬНИЧЕНКО, **В. В. КУРЕНКОВА**, **А. В. ЗВЯГИНЦЕВА**, кандидаты техн. наук, **И. С. ГАХ**, инж.
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Изучено влияние наночастиц карбида ниобия на структуру и свойства сварных швов никелевых сплавов, выполненных электронно-лучевой сваркой. Легирование металла шва наночастицами карбида ниобия осуществляли путем введения в сварочную ванну композитной наноструктурированной фольги системы Ni–NbC, полученной методом электронно-лучевого испарения в вакууме компонентов с последующим совместным осаждением их паровых потоков на подложку. Показано, что введение наночастиц карбида ниобия в сварочную ванну приводит к формированию в зоне шва кристаллитов с ячеистой субструктурой, вдоль границ которых располагаются наночастицы NbC. Анализируется влияние такой структуры сварных швов на их механические свойства.

Ключевые слова: электронно-лучевая сварка, электронно-лучевое испарение, никелевый сплав, сварной шов, фольга, легирование, модифицирование, монокарбид ниобия, наночастицы, внутризеренная субструктура

При сварке жаропрочных дисперсионно-твердеющих сплавов на никелевой основе главные трудности связаны с необходимостью предотвращения образования горячих трещин в швах и обеспечения соответствия сварными соединениями комплексу механических, технологических и служебных характеристик. Одним из путей решения этих задач является оптимизация легирования металла шва. При этом предпочтение отдается легирующим элементам, улучшающим пластичность сварного шва при высокой температуре (даже за счет снижения его прочности по сравнению с основным металлом). Благодаря введению в металл шва молибдена, ванадия, кобальта, марганца, титана, бора, рения, гафния, иттрия, их боридов, оксидов и карбидов и управлению технологическим процессом сварки удастся избежать образования трещин как в металле шва, так и в зоне термического влияния (ЗТВ) [1–5].

Однако традиционные способы легирования сварного шва имеют ряд недостатков. Так, легирование металла шва молибденом и вольфрамом уменьшает стойкость против высокотемпературной коррозии, наличие бора снижает жаропрочность, а введение рения, гафния и иттрия осуществить технологически весьма сложно. В связи с этим оптимизация способа легирования металла шва при сварке жаропрочных дисперсионно-твердеющих никелевых сплавов является актуальной задачей.

Одним из наиболее применяемых металлургических способов борьбы с горячими трещинами является измельчение структуры металла шва и ЗТВ путем легирования сварочной ванны модификаторами [6–8]. Введение небольших добавок нитридов, карбидов, оксидов и других элементов способствует получению мелкозернистой структуры металла шва благодаря гетерогенной кристаллизации [9]. Модифицирование также влияет на интенсивность протекания процессов диффузии в расплаве и способствует снижению уровня ликвации в металле шва [7].

Использование тонких композиционных фольг, состоящих из компонентов наноразмерного масштаба, в качестве присадочного сварочного материала при сварке плавлением либо переходного элемента при сварке давлением дало положительные результаты [10, 11]. Такие фольги, полученные совместной конденсацией из паровой фазы различных компонентов и содержащие наночастицы, обеспечивают активизацию диффузионных процессов при сварке [12–15]. Можно предположить, что введение тугоплавких наночастиц в сварочную ванну будет также способствовать увеличению количества центров кристаллизации, а в итоге — измельчению зерна, формированию равноосной структуры и равномерному распределению легирующих элементов в металле шва.

В настоящей работе на примере модельных материалов (никеля) рассмотрена возможность модифицирования структуры сварных швов с помощью присадок в виде фольг, содержащих наноразмерные карбидные фазы, и дана оценка прочностным свойствам полученных сварных соединений.

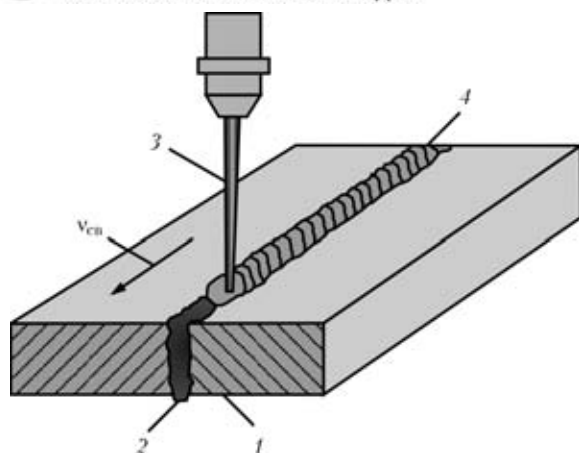


Рис. 1. Схема процесса ЭЛС с применением наноструктурированной фольги в качестве присадки: 1 — свариваемый металл; 2 — присадочная фольга; 3 — электронный луч; 4 — шов

Для оценки влияния вводимых в сварочную ванну наночастиц на структуру металла сварных швов в качестве модельного материала взяли чистый никель как основу жаропрочных сплавов. При выборе химического состава легирующих присадок учитывали необходимость обеспечения соответствия присадочного и свариваемого материалов. С этой позиции предпочтение было отдано монокарбиду ниобия, который отличается высокой термодинамической стабильностью и в качестве структурной составляющей входит во многие жаропрочные сплавы.

Присадочный материал на основе композита системы Ni-NbC в виде фольги толщиной 50...150 мкм получали способом электронно-лучевого испарения компонентов в вакууме из двух слитков с последующим совместным осаждением их паровых потоков на подложку при заданной температуре. Принципиальная схема процесса осаждения приведена в работах [10, 11]. Предварительно на подложку осаждали слой CaF₂, что обеспечивало легкое отделение от нее фольги. Давление в камере при осаждении поддерживали на уровне примерно 5·10⁻³ Па. Температура подложки в процессе осаждения составляла 550...600 °С.

Образцы из никеля для эксперимента вырезали из заготовок электроискровым способом, перед сваркой их шлифовали, затем обезжировали. Присадку вводили встык двух свариваемых половинок заготовки в виде фольг различной толщины и химического состава (рис. 1, таблица).

Выбор электронно-лучевой сварки (ЭЛС) в вакууме обусловлен возможностью регулирования температурно-временных условий ведения процесса, объема и формы шва, а также ограничением негативного влияния остаточной атмосферы на металл шва. Сварку выполняли электронным лучом на установке У-212м мощностью 30 и 14 кВт. Для интенсивного перемешивания материала присадки с основным металлом сварку

Микротвердость образцов сварных швов, выполненных на никеле с использованием присадочной фольги различного химического состава

NbC в фольге	NbC в металле шва	HV, МПа
Без фольги	0	1200
6,7	0,68	1310
8,8	0,73	1385
20,0	0,87	1475
26,0	0,96	1495
28,0	1,07	1515
35,5	1,37	1735
60,0	2,70	1865

выполняли на небольшой (около 8...12 м/ч) скорости с поперечным сканированием электронного пучка.

Образцы присадочной фольги и сварных соединений для проведения металлографического анализа готовили по стандартной методике на шлифовально-полировальном станке «Abramin» фирмы «Struers». Структуру и химический состав фольги и зоны сварного шва анализировали с помощью сканирующего микроскопа «SamScan», оснащенного энергодисперсионной системой локального анализа «Energy 200». Микротвердость сварного шва измеряли с помощью микротвердомерной приставки к оптическому микроскопу «Polyvar-Met» при нагрузке 0,49 Н по методу Виккерса. Структуру присадочной фольги и сварного шва в планарном и поперечном сечениях анализировали с использованием просвечивающего электронного микроскопа «Hitachi H-800» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Фольги для такого исследования подвергали механическому утонению и полированию на установке «GATAN 656» с последующим утонением с помощью бомбардировки поверхности под углом 3° ионами аргона с энергией 5 кэВ при токе ионной пушки 20 мА на установке «PIPS 691».

Рентгенодифракционный анализ присадочной композитной фольги проводили в стандартной геометрии $\theta-2\theta$ на дифрактометре «ДРОН-4» в излучении $Cu_{K\alpha}$.

Присадочная композитная фольга Ni-6,7...35,5 мас. % NbC, полученная методом электронно-лучевого испарения, имела равномерное распределение компонентов по толщине δ (рис. 2). Поперечное сечение присадочной фольги в исходном состоянии имеет столбчатую структуру, ширина столбчатых кристаллитов приблизительно составляет 300 нм (рис. 3). Низкая температура конденсации обеспечивает формирование в конденсате карбидных частиц наномасштабного размера, что подтверждается наличием широких дифракционных пиков (указаны стрелками на рис. 4, а) от

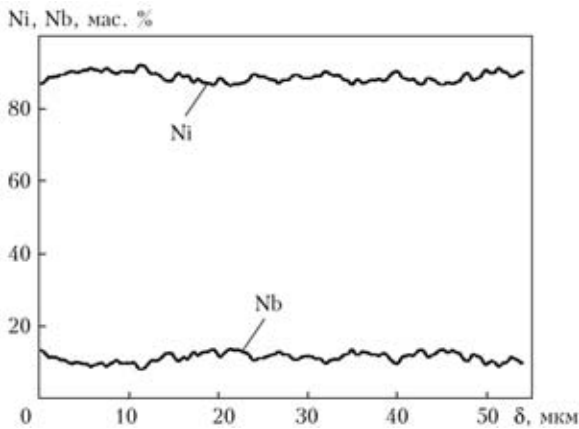


Рис. 2. Распределение элементов по толщине δ композитной фольги системы Ni–NbC

NbC на дифрактограмме образца фольги Ni–6,7 мас. % NbC после осаждения. Узкие пики NbC появляются на дифрактограмме только после отжига фольги при температуре 1100 °C в течение 2 ч, что свидетельствует об укрупнении карбидных частиц (рис. 4, б).

С возрастанием массовой доли NbC до 35,5 % на дифрактограмме исходного образца появляются выразительные пики от никеля и карбида ниобия (рис. 4, в), т. е. увеличение содержания карбида ниобия в составе композита сопровождается укрупнением карбидных частиц.

Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа при использовании такой фольги в качестве присадочного материала формируются плотные бездефектные сварные швы с равномерным и регулярным распределением карбидных частиц по всему объему шва (рис. 5). Следует отметить, что такую равномерность распределе-

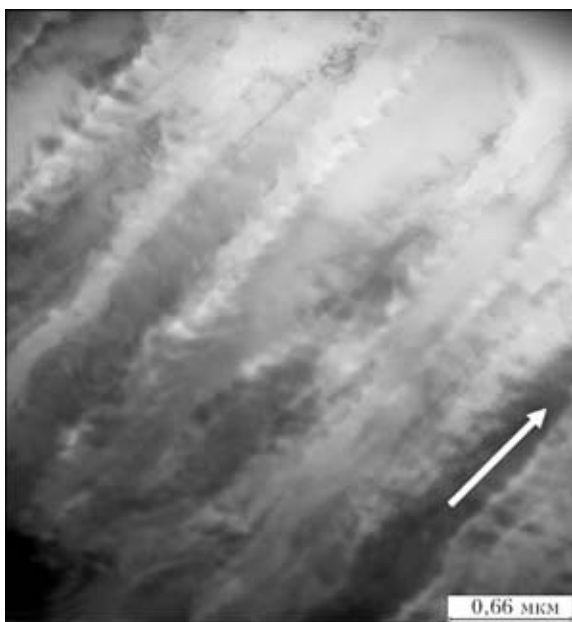


Рис. 3. Микроструктура образца композитной фольги Ni–6,7 мас. % NbC (стрелкой показано направление роста кристаллитов)

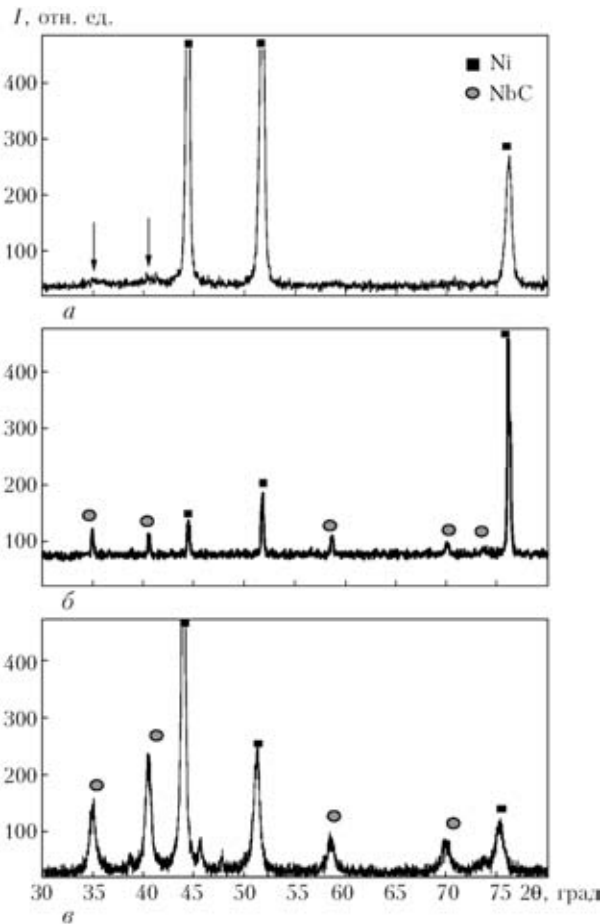


Рис. 4. Дифрактограммы образцов композитной фольги Ni–6,7 мас. % NbC после осаждения (а), последующего отжига при 1100 °C в течение 2 ч (б) и Ni–35,5 мас. % NbC (в), полученных в излучении CuK_α

ния вводимых частиц по всей сварочной ванне трудно обеспечить при ее модифицировании с помощью порошковых модификаторов. Видно, что при использовании присадочной фольги частицы NbC наноразмерного масштаба в процессе ЭЛС и конвективного перемешивания сварочной ванны равномерно распределяются в объеме металла формирующегося шва. При содержании в фольге примерно 28 мас. % NbC его среднее содержание в металле шва составляло около 1,07 мас. %. Увеличение содержания NbC в присадочной фольге от 6,7 до 35,5 мас. % приводит к возрастанию массовой доли карбидных частиц в металле шва (см. таблицу). Так, при содержании в фольге до 10 мас. % NbC массовая доля карбидной фазы в шве составляла 0,68...0,73 %, а от 20 до 60 мас. % NbC массовая доля этой фазы возрастала от 0,87 до 2,70 %.

При сварке чистого никеля без применения присадочной фольги в зоне соединения формировалась структура со слабо выраженной направленностью первичных кристаллитов к поверхности сварного шва (рис. 6, а). Размер поперечного сечения кристаллитов составлял 80...200 мкм, а их длина — 150...500 мкм. Микроструктура зерен

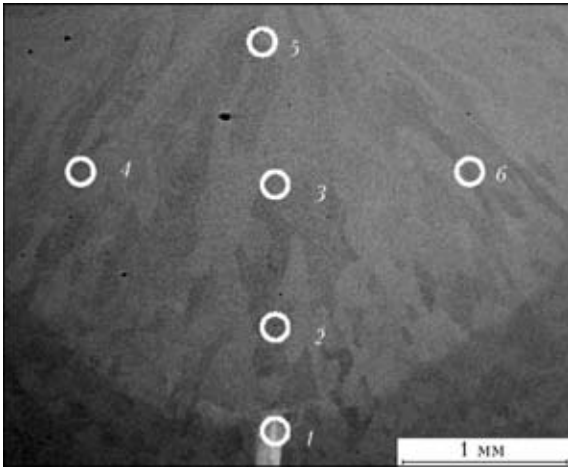


Рис. 5. Микроструктура металла сварного шва, полученного с использованием композитной фольги Ni–28 мас. % NbC (снимок выполнен в режиме фазового контраста; цифрами обозначены точки определения локального химического состава): 1 — 19,90; 2 — 1,11; 3 — 1,15; 4 — 1,00; 5 — 1,47; 6 — 1,05 NbC мас. %

сварного шва однородная, без явных выделений вторичных фаз (рис. 6, а, в).

При использовании присадочного материала в виде фольги Ni–NbC с содержанием NbC около 6,7 мас. % наблюдается незначительное (до 50...120 мкм) уменьшение поперечного размера зерен. При этом первичные зерна имели более равноосную полиэдрическую форму (рис. 6, б, г). Присутствие наноразмерных карбидных частиц в сварочной ванне способствует измельчению первичных кристаллитов, формирующихся на линии сплавления с основой (рис. 6, д, е). Поперечный размер полиэдрических зерен на фронте кристаллизации в металле уменьшался от 150...300 (для шва, полученного без присадки) до 50...70 мкм, что является положительным моментом для предотвращения формирования столбчатой ориентированной структуры первичных кристаллитов.

Металлографическим травлением выявлена внутренняя субструктура зерен в виде субграниц,

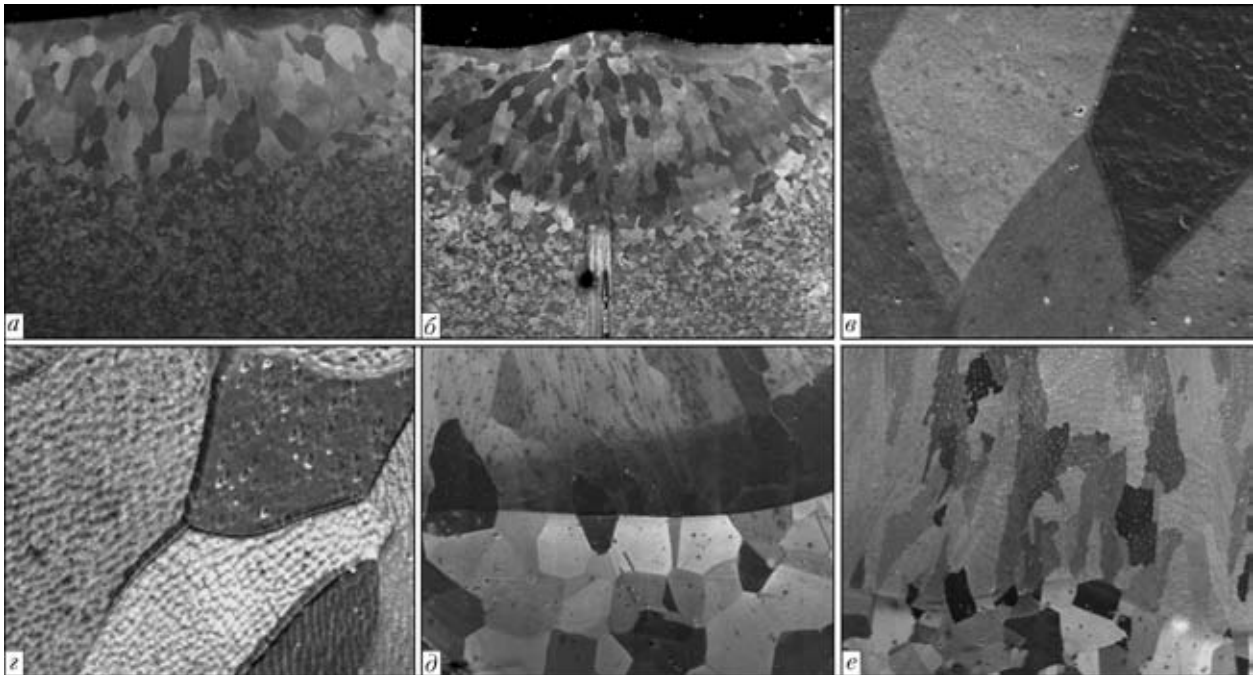


Рис. 6. Микроструктуры металла сварных швов, выполненных на никеле без наноструктурированной присадки (а, в, д) и с использованием присадочной фольги Ni–6,7 мас. % NbC (б, г) и Ni–20 мас. % NbC (е)

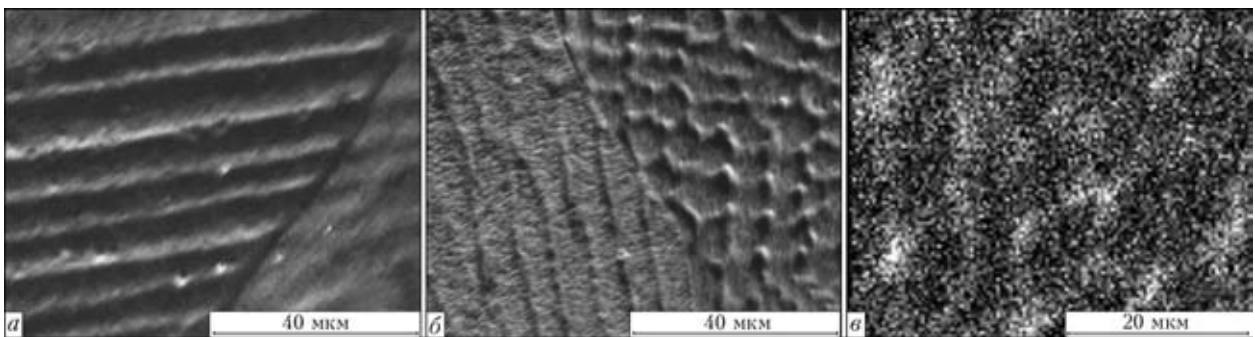


Рис. 7. Субструктуры первичных зерен металла сварных швов, выполненных на никеле при содержании в металле шва 8,86 (а) и 35,5 (б) мас. % NbC, и электронно-микроскопическое изображение распределения ниобия в единичном кристаллите (в) (участки со светлым контрастом на субграницах соответствуют 3,04 мас. % NbC)

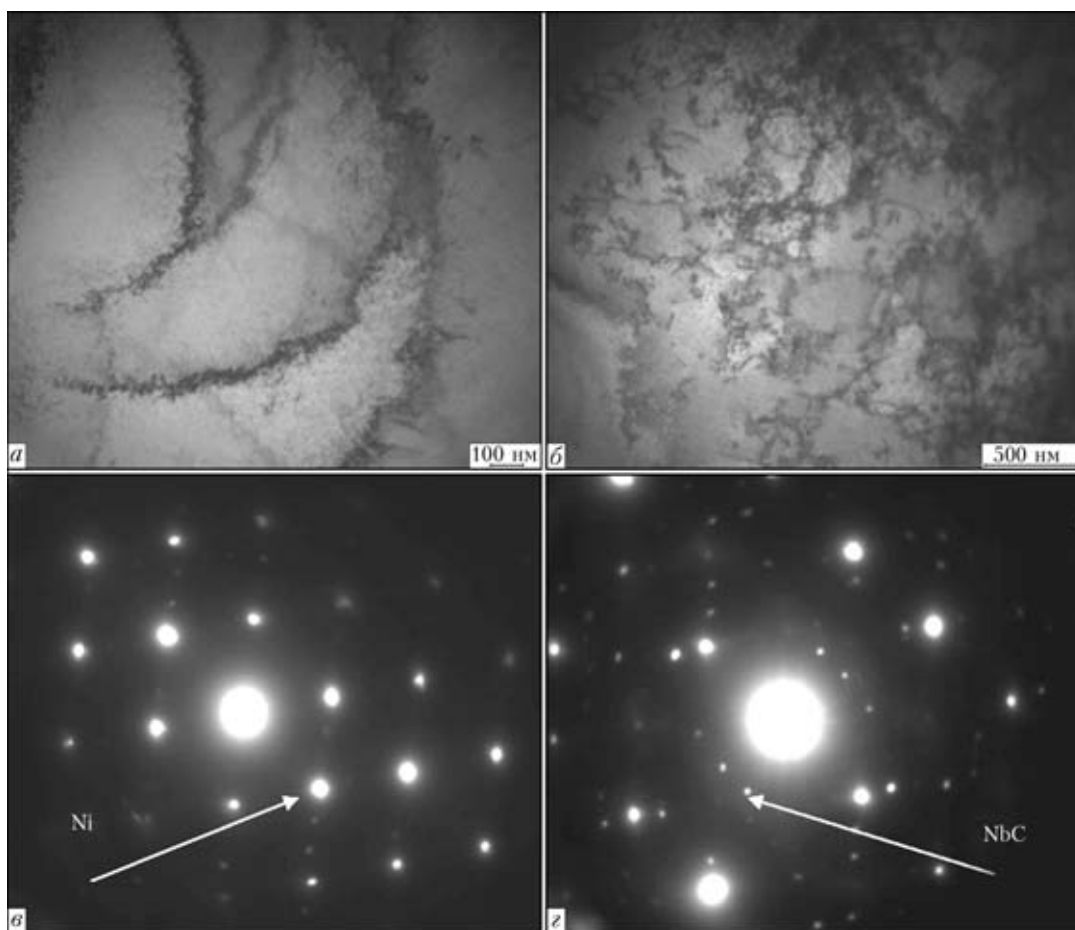


Рис. 8. Микроструктуры (*a, б*) и соответствующие электронограммы (*в, г*) участков металла сварного шва, выполненного с использованием присадки Ni–NbC, по центру субкристаллов (*a, в*) и их границам (*б, г*)

имеющих определенную ориентацию в объеме отдельно взятого кристаллита. Субструктура проявляется в большей степени при повышении массовой доли частиц NbC в сварочной ванне, т. е. с повышением содержания NbC в присадочном материале (см. таблицу). При увеличении содержания второй фазы границы субзерен выражены и развиты в большей степени (рис. 7, *a, б*). При рентгеноспектральном анализе путем сканирования площади единичного кристаллита в металле сварного шва определено, что фаза, обогащенная ниобием, распределяется по субграницам ячеек первичных кристаллитов (рис. 7, *в*).

Электронно-микроскопическое исследование центральных участков субзерен показало, что они не содержат частицы NbC и характеризуются низкой плотностью дислокаций (рис. 8, *a, в*). Участки, расположенные вблизи субзерен, содержат частицы NbC (рис. 8, *г*) и отличаются высокой плотностью дислокаций (рис. 8, *в*).

При увеличении содержания NbC в фольге до 60 мас. % на субграницах первичных кристаллитов сварного шва наблюдалось не только повышение массовой доли ниобия, но и выделение дискретных частиц NbC размером 0,5...1,0 мкм (светлые частицы), структура которых согласно

электронограмме (рис. 9) соответствует стехиометрическому карбиду NbC.

Сварка чистого никеля не представляет трудностей, поскольку при его нагреве или охлаждении фазовые превращения не происходят. Можно предположить, что при переохлаждении расплава чистого никеля в его объеме формируются устойчивые группировки атомов, некоторые из них становятся центрами кристаллизации. Особенностью формирования сварных швов никеля является то, что расплавленный металл сварочной ванны характеризуется большой чувствительностью к примесям, расположенным по границам первичных зерен и субзерен металла шва. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при введении в ванну присадочных материалов, содержащих тугоплавкие частицы карбида, последние оказывают двойное влияние на структуру металла шва. Во-первых, они могут являться центрами зарождения первичных кристаллитов, что обеспечивает уменьшение их размера и изменение формы в сторону более равноосной; во-вторых, попадая в тело зерна, могут способствовать формированию ячеистой субструктуры первичных зерен благодаря преимущественному выделению на границах субзерен. Совокупность субзерен, гра-

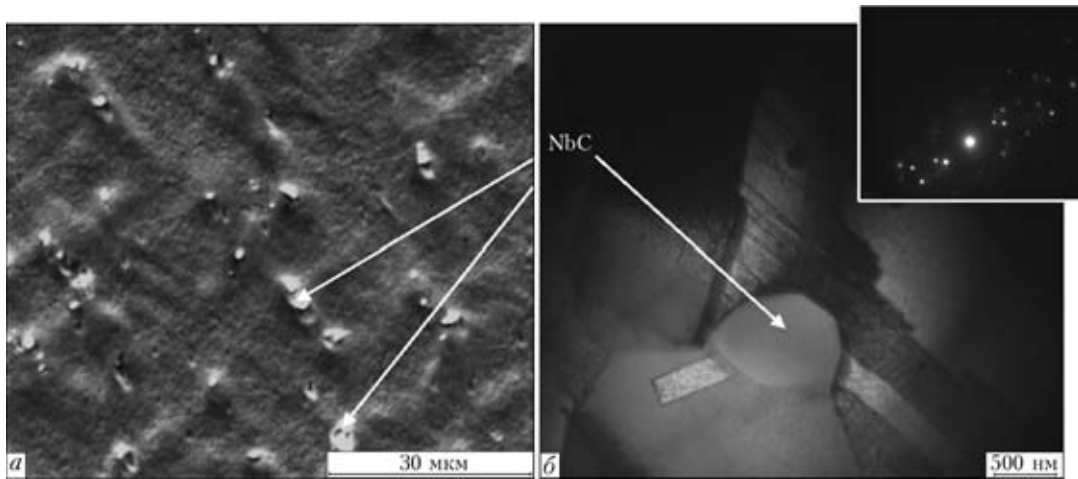


Рис. 9. Картина распределения карбидной фазы NbC в объеме первичного кристаллита в металле сварного шва, выполненного с применением присадочной композитной фольги Ni–60 мас. % NbC (а) и электронно-микроскопическое темнопольное изображение карбидной частицы, полученное в рефлексе NbC (б)

ницы которых обогащены карбидной фазой и ориентированы определенным образом в пределах первичного зерна, по сути является армированной субструктурой зерен. Границы таких субзерен по своим характеристикам (дефектности, уровню напряжений) сравнимы с границами первичных зерен и при деформации материала будут препятствовать эволюции дислокационной структуры, что может оказать влияние на механические свойства сварного соединения.

Проведенные исследования влияния содержания наночастиц NbC на прочностные свойства сварных швов показали, что по мере увеличения их массовой доли в сварочной ванне микротвердость материала в зоне шва возрастает от 1200 (для чистого никеля) до 1865 МПа (при использовании присадки фольги Ni–35,5 мас. % NbC). При этом средняя кратковременная прочность сварных соединений, полученных с использованием присадочной фольги Ni–NbC, увеличивается до 343 МПа по сравнению с прочностью швов (325 МПа), выполненных без применения присадки, тогда как предел текучести $\sigma_{0,2}$ увеличивается в 2 раза (до 248 МПа) по сравнению с чистым никелем ($\sigma_{0,2} = 126$ МПа). Таким образом, модифицирующее воздействие наночастиц карбида ниобия на структуру сварных швов в целом обеспечивает повышение кратковременной прочности сварных соединений в состоянии после сварки при небольшом снижении вязкости соединений.

Проведенный структурный анализ показал, что наибольший модифицирующий эффект наночастиц карбида ниобия имеет место при их содержании в присадочной фольге до 15...20 мас. %. Повышение содержания NbC в присадочной фольге более 35,5 мас. % приводит к выделению по границам первичных зерен в металле сварного шва крупных частиц карбида ниобия, которые после отжига материала образуют карбидные це-

почки, что может отрицательно влиять на механические свойства сварных соединений при высоких температурах и приложенных напряжениях.

Механические испытания сварных соединений никелевого сплава ЭИ698, полученных с применением композиционной присадки Ni–NbC, проведенные при температуре 600 °С, показали, что $\sigma_b = 805$ МПа и $\sigma_{0,2} = 440$ МПа соответствуют уровню свойств основного металла.

Таким образом, преимущественное распределение наночастиц карбида ниобия по границам субзерен способствует упрочнению шва, повышению его микротвердости, а также может повлиять на повышение жаропрочности и трещиностойкости сварных соединений [16].

1. Багрянский К. В., Кузьмин Г. С. Сварка никеля и его сплавов. — М.: Машгиз, 1963. — 163 с.
2. Ющенко К. А., Квасницкий В. Ф. Современные проблемы сварки и пайки жаропрочных сплавов // Проблемы технологии сварки теплоустойчивых, жаростойких и жаропрочных высоколегированных сталей и сплавов: Тез. докл. II Всесоюз. конф., г. Николаев, 24–26 сент. 1985. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона, 1985. — С. 3–5.
3. Морочко В. П., Якушин Б. Ф., Федоров В. Г. Влияние легирования на свойства сварного соединения жаропрочного сплава ХН73МБТЮ // Свароч. пр-во. — 1976. — № 8. — С. 24–27.
4. Ющенко К. А., Савченко В. С., Звягинцева А. В. Влияние термообработки и степени легирования на структурные изменения никелевых сплавов // Автомат. сварка. — 2004. — № 7. — С. 14–16.
5. Закс И. А. Электроды для дуговой сварки сталей и никелевых сплавов: Справоч. пособие. — СПб: Welcome, 1996. — 384 с.
6. Фурман Е. Л., Жеребцов С. Н., Гурдин В. И. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов ультрадисперсными порошками тугоплавких частиц // Технология машиностроения. — 2007. — № 1. — С. 7–9.
7. Еремин Е. Н. Модифицирование металла шва при электрошлаковой сварке жаропрочного сплава ХН77ТЮР // Автомат. сварка. — 2007. — № 9. — С. 45–49.
8. Ющенко К. А., Яровицин А. В., Звягинцева А. В. Свойства соединений жаропрочных никелевых сплавов, выполненных микроплазменной порошковой сваркой // Там же. — 2008. — № 9. — С. 5–9.



9. *Ефименко Н. Г.* Модифицирование, рафинирование и легирование иттрием применительно к сварке сталей // Там же. — 2002. — № 6. — С. 9–14.
10. *Патон Б. Е., Иценко А. Я., Устинов А. И.* Применение нанотехнологии неразъемного соединения перспективных легких металлических материалов для аэрокосмической техники // Там же. — 2008. — № 12. — С. 5–12.
11. *Диффузионная сварка микродисперсного композита АМг 5 + 27 % Al₂O₃ с применением нанослойной фольги Ni/Al / А. Я. Иценко, Ю. В. Фальченко, А. И. Устинов и др.* // Там же. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
12. *Влияние ультрадисперсных карбидов в порошковых проволочках на свойства теплоустойчивого наплавленного металла / И. Я. Рябцев, И. А. Кондратьев, Н. Ф. Гадзыра и др.* // Там же. — 2009. — № 6. — С. 13–16.
13. *Gleiter H.* Nanostructured materials. Basic concepts and microstructure // Acta Mater. — 2000. — **48**, № 1. — P. 1–29.
14. *Андреевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Особенности структуры // Физ. мет. и металловедение. — 1999. — **88**, № 1. — С. 50–73.
15. *Гусев А. И.* Эффекты наноструктурного состояния в компактных металлах и соединениях // Усп. физ. наук. — 1998. — **168**. — С. 29–58.
16. *Валиев Р. З., Кайбышев О. А.* Границы зерен и свойства металлов. — М.: Металлургия, 1987. — 176 с.

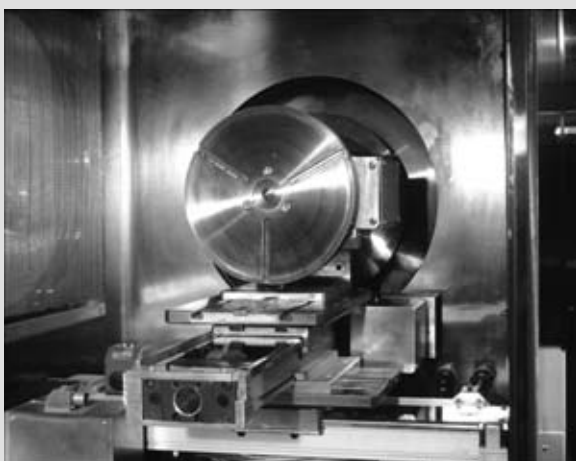
The effect of niobium carbide nanoparticles on structure and properties of electron beam welds in nickel alloys was studied. Alloying of the weld metal with niobium carbide nanoparticles was performed by adding composite nanostructured foil of the Ni–NbC system into the weld pool. The foil was produced by electron beam evaporation of the components in vacuum, followed by their combined vapour-flow deposition on the substrate. Adding the niobium carbide nanoparticles into the weld pool was shown to lead to formation of crystalline grains with a cellular structure within the weld zone, with the NbC nanoparticles located along the boundaries of the above grains. The effect of this structure of the welds on their mechanical properties was analysed.

Поступила в редакцию 23.04.2010

РАЗРАБОТАНО В ИЭС

Малогабаритные установки для ЭЛС в приборостроении

Десять установок СВ-112/103 с внутренними размерами вакуумной камеры 640×640×640 мм введены в промышленную эксплуатацию. Время вакуумирования до 5·10⁻⁴ мм рт. ст. составляет меньше 5 мин



Установка СВ-112 комплектуется стационарной пушкой мощностью до 15 кВт, двухкоординатным столом (X–X' и Y–Y', перемещение 200 мм), универсальным вращателем и задней бабкой