

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОСЛОЕК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ

**В. Ф. КВАСНИЦКИЙ<sup>1</sup>, В. В. КВАСНИЦКИЙ<sup>2</sup>, Н. Н. ЧЕРЕНДА<sup>3</sup>, Н. Н. КОВАЛЬ<sup>4</sup>, И. Л. ЛЕВЧЕНКО<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Нац. ун-т кораблестроения им. Адмирала Макарова. 54025, Украина, г. Николаев, просп. Героев Сталинграда, 9.  
E-mail: welding@nuos.edu.ua

<sup>2</sup> НТУУ «Киевский политехнический институт». 03056, Украина, г. Киев, просп. Победы, 37. E-mail: kvas69@ukr.net

<sup>3</sup> Белорус. гос. ун-т. 220030, Беларусь, г. Минск, просп. Независимости, 4.

E-mail: cherenda@bsu.by

<sup>4</sup> ФГБУ Ин-т сильноточной электроники СО РАН.

634055, Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/3. E-mail: contact@hcei.tsc.ru

Радиационно-пучковые технологии, применяемые для модифицирования, в том числе с легированием поверхностей, обеспечивают необходимую топографию поверхности, ее активацию, повышение адгезионных свойств, требуемые структуру и химический состав поверхности. Эти характеристики являются определяющими в дальнейшем при диффузионной сварке, пайке и нанесении покрытий. В работе использованы низкоэнергетические сильноточные электронные пучки и высокоэнергетические плазменные потоки для модифицирования и легирования соединяемых поверхностей сталей и жаропрочных сплавов. Эти виды обработки поверхности относятся к радиационно-пучковым технологиям. Обработку проводили низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками в вакууме  $10^{-2}$  Па на установке «СОЛО» Института сильноточной электроники СО РАН, а также высокоэнергетическими плазменными потоками с использованием магнетроноплазменного компрессора компактной геометрии (МПККГ) Белорусского государственного университета при давлении водорода или азота  $3 \cdot 10^2$  Па, а сварку и пайку — на установке УДСВ-ДТ в вакууме  $10^{-2}$  Па или сверхвысоковакуумном универсальном технологическом комплексе ВВУ-1Д в вакууме  $10^{-5}$  Па. Независимо от исследуемых металлов для всех модифицированных слоев характерно формирование на поверхности субмикроструктурной структуры, наличие высокой плотности дислокаций (до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>), появление напряжений 3-го рода, свидетельствующих о существенном повышении уровня энергии, аккумулированном в модифицированном слое. Поверхности жаропрочных никелевых сплавов легировали цирконием и гафнием, которые являются наиболее перспективными депрессантами никелевых припоев. Для этого на поверхность методом ионно-плазменного напыления наносили слой легирующего элемента толщиной 1...3 мкм, а затем переплавляли поверхностный слой низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками и высокоэнергетическими плазменными потоками. Исследования процессов формирования модифицированных и легированных поверхностей показали возможность эффективного управления структурой и составом модифицированного слоя. Диффузионная сварка в твердом состоянии и с расплавляющейся прослойкой обеспечивает высокое качество соединений, о чем свидетельствуют структуры и механические свойства соединений. Применение радиационно-пучковых технологий позволяет расширить возможности соединения металлов и упрочнения материалов. Библиогр. 13, рис. 6.

*Ключевые слова:* модифицирование поверхности, электронный пучок, высокоэнергетический плазменный поток, диффузионная сварка, пайка

Эксплуатационные параметры современных газотурбинных двигателей, изделий новой техники можно повысить путем применения композиционных и разнородных конструкционных материалов, а также технологий формирования на их поверхности модифицированных слоев и покрытий. Например, при изготовлении лопаток газовых турбин используются литейные жаропрочные никелевые сплавы с коррозионностойким и термобарьерным защитными покрытиями. Работоспособность покрытий, контактирующих непосредственно с рабочей средой, зависит от прочности сцепления сплавов с основой, структуры и рельефа покрытий. Для соединения литейных сплавов применя-

ют диффузионную сварку, в том числе с расплавляющимися прослойками. На работоспособность соединений и прочность сцепления покрытий с лопатками существенное влияние оказывает активация соединяемых и покрываемых поверхностей. Перспективным направлением повышения ресурса деталей является модифицирование и легирование их поверхностей с применением высококонцентрированных импульсных источников энергии [1–4]. В последние годы для модифицирования и легирования успешно используются низкоэнергетические сильноточные электронные пучки (НСЭП) и высокоэнергетические плазменные потоки (ВПП). Технологии модифицирования

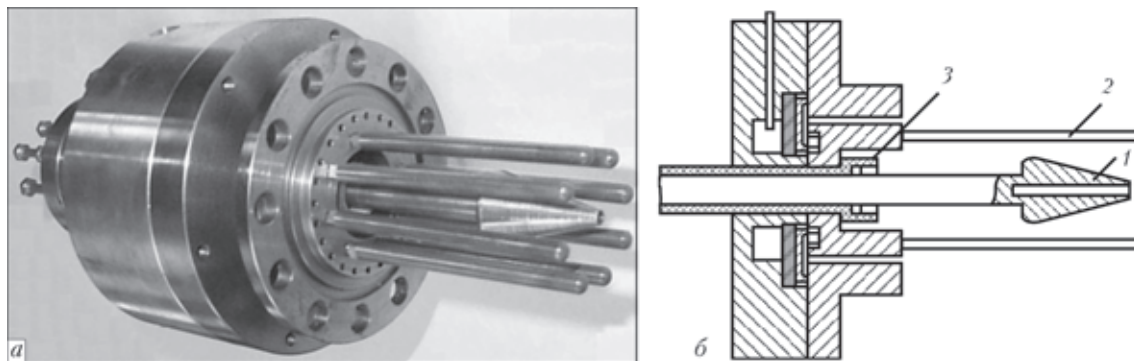


Рис. 1. Общий вид разрядного устройства МПККГ (а) и его схема (б): 1 — катод; 2 — стержневой анод; 3 — изолятор

и легирования поверхностей с применением высококонцентрированных источников энергии имеют общее название радиационно-пучковых технологий (РПТ) [1]. Благодаря применению РПТ обеспечивается изменение топографии поверхности, ее активация, повышение адгезионной способности, исправление поверхностных дефектов, требуемый химический состав, которые являются определяющими факторами в процессах нанесения покрытий и соединения металлов в твердом состоянии с использованием промежуточных прослоек, в том числе и расплавляющихся.

Цель настоящих исследований — определение закономерностей создания модифицированных прослоек на поверхностях материалов с применением НСЭП и ВПП, их влияние на строение и свойства покрытий, формирование соединений из сталей различных структурных классов и жаропрочных никелевых сплавов.

Обработку поверхностей НСЭП проводили на установке «СОЛО» Института сильноточной электроники СО РАН, устройство и принцип которой описаны в работе [2]. Модифицирование поверхностей велось в вакууме  $10^{-2}$  Па. Установка обеспечивает сверхбыстрый нагрев поверхности материалов ( $10^6 \dots 10^9$  °C/с) электронным пучком диаметром 10...30 мм при силе тока 20...200 А. Длительность импульса 50...150 мкс, частота импульсов 1...5 с<sup>-1</sup>. Ускорение электронов обеспечивается электрическим полем при напряжении 15...20 кВ.

Модифицирование ВПП осуществляли с использованием магнитоплазменного компрессора компактной геометрии (МПККГ) Белорусского государственного университета [3]. В МПККГ ускорение плазмы осуществляется в аксиально-симметричной системе двух электродов и сопровождается ее сжатием за счет взаимодействия продольной составляющей тока с собственным азимутальным магнитным полем (рис. 1). В результате на выходе из разрядного устройства формируется компрессионный плазменный поток длиной 10...12 см и диаметром до 20 мм в области максимального сжатия.

Сварку и пайку образцов с модифицированной поверхностью выполняли на установке для дуговой сварки УДСВ-ДТ в вакууме  $10^{-2}$  Па или сверхвысоковакуумном универсальном технологическом комплексе ВВУ-1Д в вакууме не хуже  $10^{-5}$  Па Национального университета кораблестроения им. Адмирала Макарова.

Путем варьирования расстояния от среза катода до обработанного изделия от 6 до 12 см плотность энергии при постоянном напряжении на конденсаторной батарее 3,0 кВ изменяется от 15 до 21 Дж/см<sup>2</sup> в одном импульсе. Длительность импульса составляет 100 мкс. Скорость охлаждения расплава  $10^6 \dots 10^9$  °C/с. В зависимости от материала подложки и покрытия модифицирование ВПП выполняли в среде азота или водорода при давлении рабочей среды  $3 \cdot 10^2$  Па. Перед заполнением газом камера вакууммируется.

Основным механизмом модифицирования поверхности является сверхбыстрая закалка, в том числе и с жидкого состояния, сопровождающаяся аморфизацией, формированием субмикроструктурной структуры, близкой к наноструктуре, дефектов кристаллической решетки, напряжений 3-го рода, изменением химического состава и др.

Исследования структуры модифицированной поверхности сталей и сплавов показали, что существенной разницы между обработкой НСЭП и ВПП по строению металла нет. На рис. 2 для сравнения показаны структуры основного металла и модифицированного слоя стали 10895, а также жаропрочного никелевого сплава ЧС88У-ВИ.

Анализ результатов исследований структуры и свойств модифицированных поверхностей исследуемых сталей и сплавов с применением НСЭП и ВПП показал, что они имеют ряд общих закономерностей: формирование субмикроструктурной структуры, повышение плотности дислокаций, наличие режимов обработки, обеспечивающих получение гладкой поверхности модифицированного слоя. Высокие дисперсность структуры (зерен и субзерен), плотность дислокаций и напряжений 3-го рода свидетельствуют о

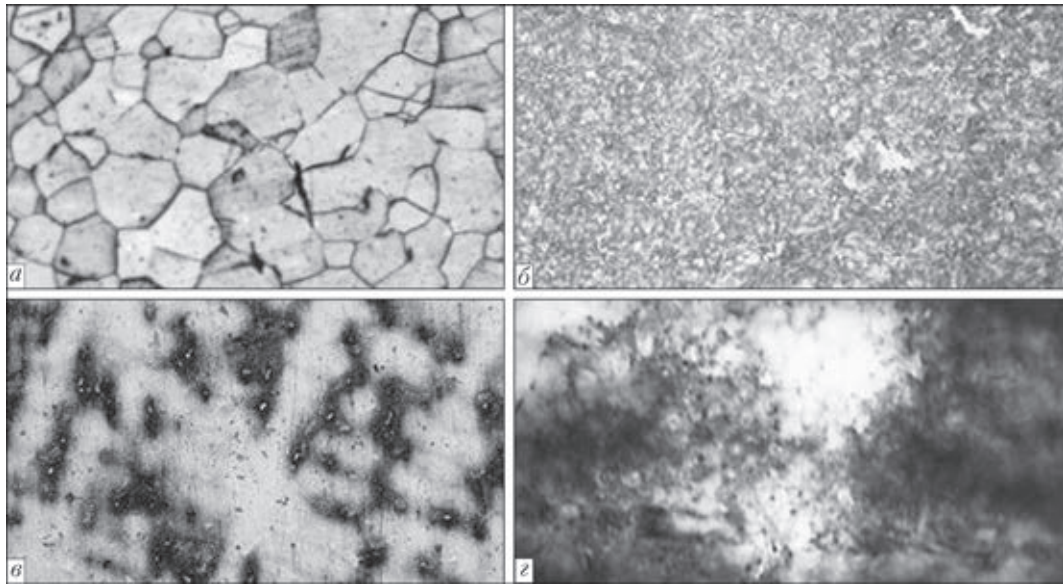


Рис. 2. Микроструктура стали 10895 (а,  $\times 160$ ) и модифицированного слоя (б,  $\times 250$ ); сплава ЧС88У-ВИ (в,  $\times 250$ ) и тонкая структура модифицированного слоя с использованием НСЭП этого же сплава (з,  $\times 30000$ )

высоком уровне энергии, аккумулируемой в модифицированном слое.

Исследованные материалы имеют также свои особенности, влияющие на результаты модифицирования. На стали 10895 (структура  $\alpha$ -Fe) получено наибольшее упрочнение поверхностного модифицированного слоя (повышение твердости на 74 %), на стали 12X18H10T (структура  $\gamma$ -Fe) — незначительное (повышение твердости на 12 %), на жаропрочном сплаве — микротвердость снизилась на 20 %. Поскольку фазовый состав сталей при модифицировании не изменяется, а дисперсность новой структуры обеих сталей примерно одинакова, то, вероятно, на степень упрочнения этих двух металлов влияет различие энергии дефектов упаковки, которая для стали 12X18H10T (до 40 мДж/м<sup>2</sup>) значительно меньше, чем для железа, содержащего несколько сотых процентов углерода (140...240 мДж/м<sup>2</sup>). При этом следует учитывать также то, что при закалке стали 12X18H10T уменьшается количество карбидов титана, влияющих на твердость и пластичность стали.

Снижение микротвердости жаропрочного дисперсионно-упрочняемого сплава после закалки с жидкого состояния, вероятно, обусловлено растворением упрочняющей  $\gamma'$ -фазы, которая выделяется не только в процессе выдержки сплава при температуре старения, но и при охлаждении отливки. Характерно, что на фоне общего повышения уровня наиболее высокие плотности дислокаций формируются по границам фазовых выделений, расположенных внутри матричных зерен. Возрастание напряжений в модифицированных поверхностных слоях подтверждает также вид микродифракционных отражений, имеющих азимутальное размытие рефлексов.

Исследование тонкой структуры сплава ЧС88У-ВИ показало, что как в основном металле, так и в модифицированном слое дисперсность упрочняющей фазы не одинакова на различных участках. В модифицированном слое возможны как коагуляция упрочняющей фазы, так и образование мелкодисперсных частиц с размерами 0,1 мкм под действием термического удара.

Влияние модифицированных поверхностей на формирование соединений исследовали путем диффузионной сварки следующих образцов: образцов, где обе соединяемые поверхности были модифицированы обработкой НСЭПР или ВПП; образцов, где обе поверхности, не подлежащие модифицированию, были зачищены перед сваркой мелкой абразивной бумагой, а также образцов, поверхность одного из которых была модифицирована, другого зачищена шлифовальной бумагой.

Исследования микроструктуры металла сварных соединений сплава ЧС88У-ВИ с обеими зачищенными абразивом поверхностями показали, что глубина зоны активного протекания процессов при соединении немодифицированных поверхностей мала и равняется 20...45 мкм по обе стороны от стыка. Вдоль стыка объемная доля рекристаллизованных зерен составляет около 10,0 %. Микротвердость металла по обе стороны стыка в среднем равняется 3860 МПа.

При соединении образцов сплава ЧС88У-ВИ с модифицированной и механически подготовленной поверхностями глубина зоны активных процессов рекристаллизации со стороны модифицированной поверхности возрастает до 80...120 мкм. Объемная доля рекристаллизованных зерен вдоль стыка со стороны модифицированной поверхности составляет 45 %, микротвердость равняется 4120...4410 МПа, размер зерна изменяется от 50 $\times$ 85 до 120 $\times$ 350 мкм. Объем-

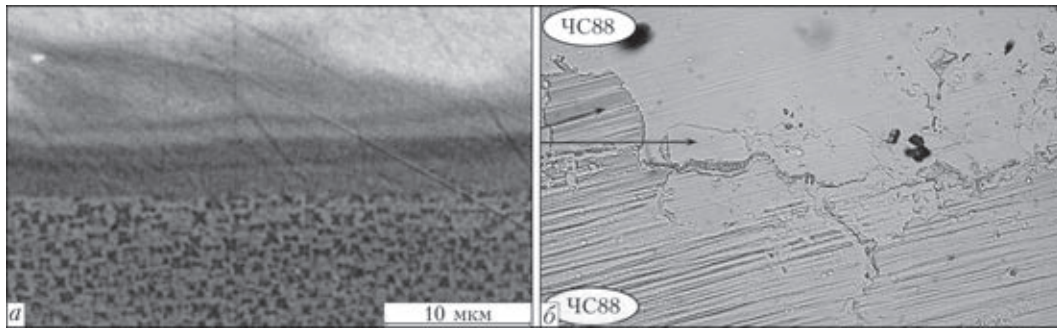


Рис. 3. Микроструктура модифицированного слоя сплава ЧС88У-ВИ (а) и сварного соединения (б,  $\times 500$ )

ная доля рекристаллизованных зерен с немодифицированной стороны составляет 10 %, микротвердость — 3910...4400 МПа, размер зерна изменяется от  $20 \times 40$  до  $40 \times 125$  мкм.

Особенностью структуры в зоне стыка модифицированной и немодифицированной поверхностей является наличие в стыке большого количества общих мелких зерен, которые хорошо видны при больших увеличениях при исследовании фольги на просвет.

Микроструктура модифицированного слоя и металла сварного соединения сплава ЧС88У-ВИ с обеими модифицированными поверхностями представлена на рис. 3. Размер зерна в зоне стыка находится в интервале от  $25 \times 50$  до  $100 \times 180$  мкм, глубина зоны интенсивной рекристаллизации равняется 100...170 мкм.

Сравнив структуру сварных соединений в зоне стыка сплава ЧС88У-ВИ, следует отметить, что рекристаллизация металла более интенсивно и полно проходит в зоне модифицирования. Разрушение сварных соединений происходит по основному металлу. Приведенные результаты получены диффузионной сваркой при температуре  $1150^\circ\text{C}$  и давлении 20 МПа с выдержкой 3 мин, что существенно ниже параметров режима, рекомендованных для жаропрочных сплавов в работах [5, 6]. Например, для дисперсионно-упрочняемого сплава ЭП99 оптимальными рекомендованы  $T_{\text{св}} = 1150...1175^\circ\text{C}$ ,  $p = 40...35$  МПа,  $t_{\text{св}} = 6$  мин, для аустенитного сплава ЭИ602 —  $T_{\text{св}} = 1150...1175^\circ\text{C}$ ,  $p = 30...25$  МПа, для сплава ВЖ98 —  $T_{\text{св}} = 1175...1200^\circ\text{C}$ ,  $p = 20...25$  МПа,  $t_{\text{св}} = 30$  мин.

Характерной особенностью обработки НСЭП и ВПП дисперсионно-твердеющих жаропрочных

никелевых сплавов является образование трещин, количество и размеры которых зависят от плотности энергии и изменяются от микро- до макро-размеров. Вероятно, это связано с низкой технологической прочностью сплавов, определяющей стойкость к образованию горячих трещин при сварке плавлением. Повышению стойкости против горячих трещин способствует снижение погонной энергии сварки. При понижении плотности энергии и увеличении количества импульсов количество трещин уменьшается, а при плотности энергии  $15 \text{ Дж/см}^2$  их удается избежать, но даже при наличии трещин после модифицирования в сварном соединении они отсутствуют [7].

В ходе исследований влияния обработки ВПП поверхностей предварительно нанесенных плазменных покрытий установлено, что для модифицирования коррозионностойкого подслоя (СДП-8) может быть рекомендована плотность энергии  $15...21 \text{ Дж/см}^2$ , а для термобарьерного ( $\text{ZrO}_2$  стабилизированный  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) она должна быть не более  $15 \text{ Дж/см}^2$ . При этом наблюдается сглаживание рельефа (рис. 4, а, б) и уплотнение тонкого до 10 мкм поверхностного слоя, что способствует повышению эрозионной стойкости покрытия в процессе эксплуатации.

Исследования состава модифицированного слоя сталей рентгеноспектральным анализом с поверхности показали, что его химический состав близок составу основного металла. Обработка термобарьерных покрытий ВПП в среде  $\text{H}_2$  приводит к образованию блестящего поверхностного слоя, а в среде  $\text{N}_2$  — к образованию нитридов.

Поверхности сплава ЧС88У-ВИ легировали элементами, снижающими температуру плавления поверхностного слоя. Известно [8–11], что

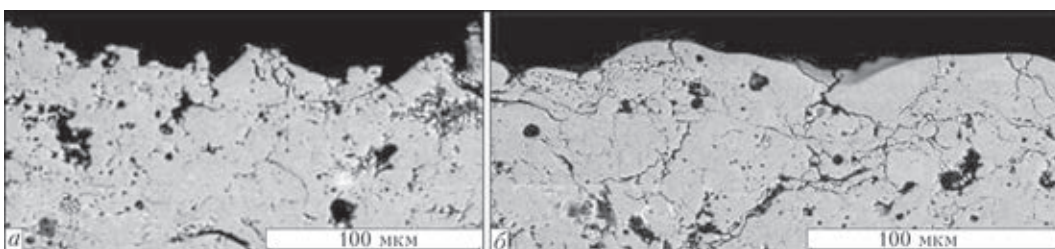


Рис. 4. Микроструктура термобарьерного плазменного покрытия до (а) и после обработки ВПП (б)

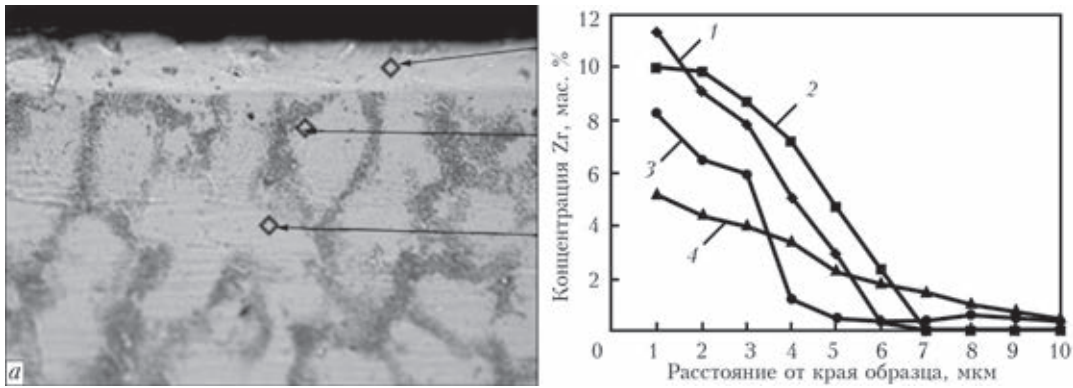


Рис. 5. Микроструктура (а,  $\times 500$ ) легированного цирконием поверхностного слоя сплава ЧС88У-ВИ и распределение концентрации циркония (б) при различных режимах обработки ВПП (1–4)

припои с цирконием и гафнием при сравнительно низких концентрациях не оказывают отрицательного влияния на свойства жаропрочных никелевых сплавов и обеспечивают высокие механические свойства соединений. В сплавах типа ЧС70 цирконий незначительно снижает, а гафний повышает стойкость против высокотемпературной солевой коррозии.

Исследования модифицированных поверхностей показали, что формирование оплавленного слоя в первую очередь зависит от толщины напыленного слоя легирующего элемента, плотности энергии, количества импульсов. Микроструктура модифицированного слоя и распределение легирующего элемента в слое при разных режимах обработки показаны на рис. 5.

При одной и той же толщине напыленного слоя легирующего элемента и возрастании количества импульсов увеличивается равномерность

распределения циркония и гафния, но уменьшается их концентрация на поверхности слоя. Как видно из рис. 5, концентрация циркония у поверхности близка к эвтектической только у кривых 1 и 2. Вместе с тем известно [8, 12], что в никелевых сплавах эвтектическая концентрация гафния несколько снижается по сравнению с системой Ni–Hf. При высоких скоростях охлаждения ( $10^4 \dots 10^5$ ) °C/c эквивалентная концентрация гафния расширяется, а температура плавления снижается до 1178 °C. Кроме того, установлено, что расплавы, заполняющие междендритные капилляры сверхпрочных никелевых сплавов даже при содержании гафния 16 мас. %, представляют собой эвтектику  $Ni_{дер} - Ni_5Hf$  [13]. Аналогичный эффект может быть также в системе  $Ni_{дер} - Zr$ . Во всяком случае при температуре 1200 °C жидкости в стыке достаточно даже для образования галтелей.

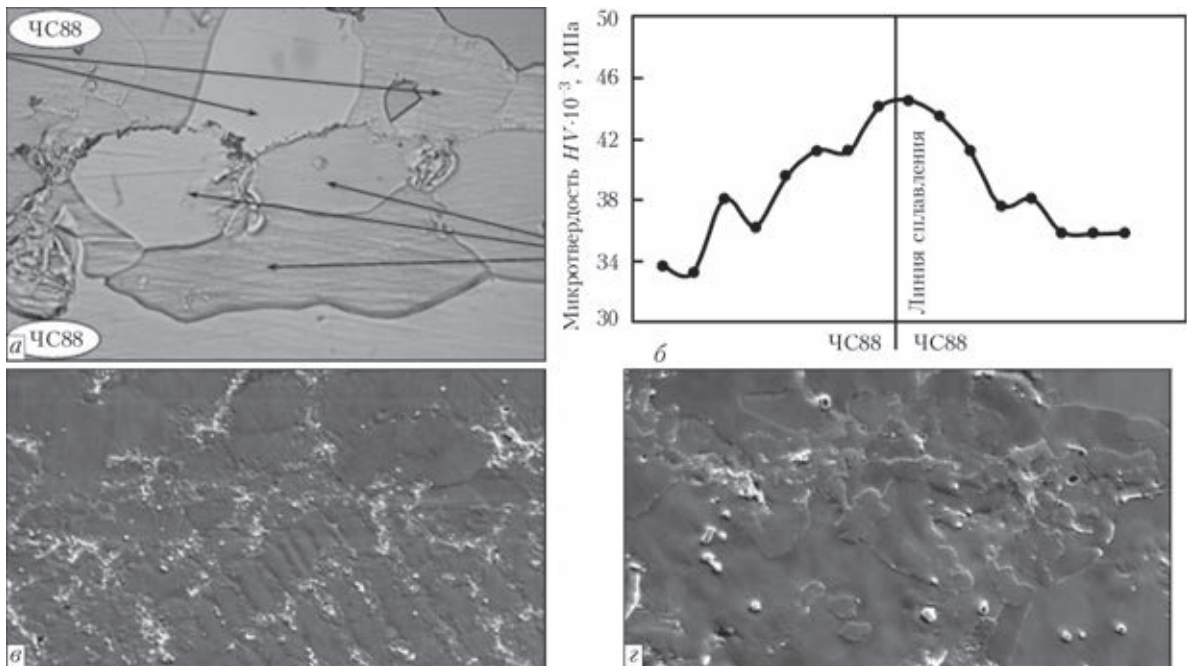


Рис. 6. Микроструктура соединения с легированными цирконием поверхностями сплава ЧС88У-ВИ при пайке с давлением (а,  $\times 500$ ); интегральное распределение микротвердости (б); микроструктура соединений с легированными гафнием (в,  $\times 150$ ) и цирконием (г,  $\times 300$ ) поверхностями после термической обработки

При давлении сжатия 10...15 МПа в соединении сплавов ЧС88У-ВИ на микроструктуре стык не выявляется (рис. 6, а). Распределение микротвердости в зоне соединения показано на рис. 6, б, а структура сварных соединений с легированными гафнием и цирконием поверхностями после термической обработки — на рис. 6, в, г.

Исследования структуры соединений сплава ЧС88У-ВИ показали, что в зоне стыка формируется структура, аналогичная структуре основного металла. Механические испытания подтвердили высокое качество соединений как при модифицированных, так и легированных поверхностях. Прочность соединений на растяжение при 900 °С не ниже 90 % прочности основного металла.

Аналогичные результаты получены при соединении с легированными поверхностями сплава Inconel 718. Предел прочности соединений при температуре испытаний 550 °С превышал 900 МПа, что больше 90 % прочности основного металла, а при испытании на долговечность при 785 °С, нормативных напряжениях и длительности сварные образцы сняты без разрушения.

Таким образом, обработка поверхности материалов НСЭП и ВПП обеспечивает формирование необходимых топографии, структуры, химического и фазового состава поверхностных слоев, являющихся основными факторами создания качественных соединений при дуговой сварке и нанесении покрытий.

Модифицированные НСЭП и ВПП слои характеризуются высокой плотностью дислокаций (до  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>), повышенным уровнем напряжений 3-го рода, а также высоким уровнем межзеренной энергии, что оказывает положительное влияние на формирование соединений при дуговой сварке и нанесении плазменных покрытий. Сглаживание поверхности и уплотнение структуры модифицированного ВПП слоя термобарьерных покрытий способствует повышению их эрозионной стойкости в процессе эксплуатации.

Применение РПТ является перспективным направлением развития диффузионной сварки, пайки и нанесения покрытий.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов Украинского государственного фонда фундаментальных исследо-*

*ваний (Ф 28/429, Ф 41/191), Российского фонда (Укр\_ф\_а 09-02-90456), Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Ф11К-049).*

1. *Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов: Учебник / В. Г. Грибков, Ф. И. Григорьев, Б. А. Калинин, В. Л. Якушин; под ред. Б. А. Калина. — М.: Круглый год, 2001. — 528 с.*
2. *A high-current electron beam application for the surface modification of iron. Stainless steel and heat resistant alloys / V. V. Kvasnitskii, V. D. Kuznetsov, N. N. Koval et al. // Surface Eng. and Applied Electrochem. — 2009. — 45, № 3. — P. 180–185.*
3. *Влияние модифицирования поверхностей с применением концентрированных пучков энергии на формирование соединений в твердой фазе / В. Ф. Квасницкий, В. В. Квасницкий, Н. Н. Черенда и др. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы 9-й Междунар. конф., Минск, 20 авг. — 2 сент. 2011. — Минск: Издательский центр БГУ, 2011. — С. 228–230.*
4. *Сильноточные импульсные электронные пучки для авиационного двигателестроения / А. Б. Белов, О. А. Бриценко, А. В. Крайников и др. — М.: ДИПАК, 2012. — 292 с.*
5. *Мусин Р. А., Анциферов В. Н., Квасницкий В. Ф. Диффузионная сварка жаропрочных сплавов. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.*
6. *Диффузионная сварка в вакууме дисперсионно-твердеющих жаропрочных сплавов с прокладками / Г. В. Ермолаев, Н. П. Житников, В. М. Заболотский и др. // Судостроит. пром-сть. Сварка. — 1988. — Вып. 6. — С. 13–23.*
7. *Элементный состав поверхностного слоя жаропрочного никелевого сплава, легированного атомами циркония под действием компрессионных плазменных потоков / Н. Н. Черенда, В. В. Углов, В. В. Квасницкий, В. Ф. Квасницкий // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. — 2014. — № 2. — С. 74–79.*
8. *Хорунов В. Ф., Иванченко В. Г., Квасницкий В. В. Структура и фазовый состав Ni–Cr–Zr и Ni–Cr–Hf сплавов, используемых в качестве припоев // Автомат. сварка. — 1999. — № 11. — С. 14–21.*
9. *Квасницкий В. Ф., Костин А. М., Квасницкий В. В. Влияние элементов-депрессантов на свойства никелевых припоев и жаропрочных сплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2002. — № 35. — С. 129–139.*
10. *Evaluierung des Einsatzpotential und rostfreien Edelmetallen / E. Lugscheider, I. Bushke, D. M. Daichend, Ch. M. Park // Hart- und Hochtemperaturloten und Diffusions schweissen. Vortage und posterbeiträge des 5. Intern. Kolloquiums in Aachen von 16. bis 18. juni 1998: DVS – Berichte Band 192. — Dusseldorf: Verl. Fur Schweißen und Verwandte Verfahren, DVS–Verl., 1998. — S. 242–245.*
11. *Investigation of effect mechanism of hafnium and zirconium in high temperature materials / Zeng Yun-Rong, Ca Yu-Lin, Ruan Zong-Ci, Ma Shu-Wei // J. Aeronautical Mat. — Beijing: BIAM AVIC. — 2006. — 26, № 3. — P. 25–34.*
12. *Sircars S., Mazumder J. Microstructure evolution and nonequilibrium phase diagram Ni–Hf binary alloy produced by baser clodding // Acta Metallurgica. — 1989. — 37, № 1. — P. 1167–1176.*
13. *Zehg Y., Ruan Z. Microstructure and performance of Ni–Hf brazing filler alloy // Acta Metal. Sinica. — 1990. — № 10. — P. 335–340.*

Поступила в редакцию 30.05.2014