

ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные стали и сплавы являются одним из основных конструкционных материалов в современном паро- и газотурбо-строении; они широко применяются в энергомашиностроении, судовом машиностроении и других отраслях промышленности. Поэтому их свариваемость играет важную роль в решении конструктивных и технологических задач производства отдельных деталей и конструкций в целом.

Сварка плавлением многих жаропрочных сплавов осложнена повышенной склонностью металла шва и околошовной зоны к образованию горячих трещин [1]. Пайка этих материалов также встречает затруднения из-за образования в соединениях наплывов припоя, пористости и непропаев.

Перспективным способом соединения деталей из жаропрочных сплавов является сварка без расплавления в вакууме — диффузионная сварка. Диффузионная сварка производится путем выдерживания сжатых небольшой силой твердых деталей в вакуумной камере при температуре, несколько превышающей температуру рекристаллизации металла [2]. При этом способе сварки отсутствует первичная кристаллизация и, следовательно, исключается возможность образования кристаллизационных трещин. Назначение температуры сварки в интервале, отвечающем высокой пластичности металла, устраняет опасность образования в сварном соединении горячих трещин. Благодаря этому использование диффузионной сварки значительно расширяет возможности производства деталей и конструкций из жаропрочных сталей и сплавов.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования диффузионной сварки жаропрочных никелевых сплавов ЭП99 и ЭИ602 [3, 4]. Полученные при этом основные закономерности и рекомендации могут быть использованы при проектировании технологии диффузионной сварки других подобных материалов,

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СВАРКИ БЕЗ РАСПЛАВЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Сварные соединения металлических деталей образуются путем установления металлической связи между атомами материалов. Последнее возможно при условии сближения деталей по всей поверхности контакта до расстояния, соизмеримого с параметрами кристаллической решетки (10^{-7} — 10^{-8} см). При сварке без расплавления это достигается в две стадии.

На первой стадии происходит ликвидация неровностей контактирующих поверхностей в результате пластического течения (ползучести) металла и установление физического контакта. При высоких температурах (выше 0,5 абсолютной температуры плавления (5)) ползучесть контролируется диффузией. Согласно уравнению, полученному для этого случая в работе [6], длительность первой стадии выражается

$$B_0 \exp \cdot \quad 0)$$

где T_1 — длительность первой стадии, сек;

A — коэффициент, учитывающий класс чистоты обработки контактируемых поверхностей;

P — удельное давление сжатия, кЕ/лгг²;

B, m — постоянные коэффициенты, зависящие от состава и структуры металла;

E_0 — энергия активации ползучести, кал/г-моль;

R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/г-моль • град;

T — температура, °К.

Если бы контактирующие поверхности были абсолютно свободными от посторонних веществ (так называемые ювенильные поверхности), то с окончанием первой стадии окончился бы и процесс сварки, поскольку время, необходимое для образования металлической связи после сближения атомов на упомянутое расстояние (время задержки) значительно меньше времени, необходимого для образования полного физического контакта [6].

В действительности металлические поверхности даже после тщательной очистки имеют слой окисных пленок и адсорбированных газов. Этот слой тем толще, чем длительнее перерыв между очисткой и сваркой. Поэтому по окончании первой стадии металлическая связь обычно устанавливается лишь на части поверхности контакта, там, где в процессе пластического деформирования металла окисная пленка разрушается и сдвигается.

Окончательное формирование сварного соединения происходит на второй стадии, на которой заканчивается диффузия включений инородных веществ в глыбу металла.

Продолжительность диффузионного рассасывания включения инородного вещества в предположении, что оно имеет форму прослойки, лежащей в плоскости стыка, определится уравнением [7]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Учитывая, что

$$E = E_0 \exp(-\alpha x), \quad (3)$$

получаем

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha x}{R}\right) \quad (4)$$

В выражениях (2), (3), (4):

τ — длительность второй стадии, *сек*;

D — коэффициент диффузии, *см²/сек*;

D_0 — постоянная, зависящая от свойств диффундирующего вещества и от состава сплава, *см²*/сек*;

E_d — энергия активации диффузии, *кал/г-моль*;

h — толщина прослойки, *см*;

C_0 , C — соответственно исходная и конечная концентрации диффундирующего вещества в прослойке*.

Остальные величины те же, что и в уравнении (1).

Из уравнения (4) видно, что длительность растворения (длительность второй стадии) будет сокращаться при уменьшении энергии активации диффузии, толщины прослойки и при увеличении температуры.

Следует отметить, что деление процесса сварки на стадии является условным, поскольку диффузионное проникновение инородных веществ в металл идет одновременно с пластическим деформированием неровностей, поэтому время, необходимое для окончательного формирования сварного соединения, определяется временем наиболее продолжительной стадии.

По экономическим и технологическим соображениям время сварки должно быть минимальным. Продолжительность первой стадии может быть сокращена за счет увеличения удельного давления сжатия. Поэтому время сварки практически лимитируется второй стадией, т. е. эффективностью процессов очистки свариваемых поверхностей от постоянных веществ непосредственно в процессе сварки.

* Уравнение (4) может быть использовано также и для расчета времени рассасывания микронесплошностей, если этот процесс представить как диффузию вакансий от непостоянного источника — микронесплошности. В этом случае ξ_d будет представлять собой энергию активации образования и перемещения вакансий, C_0 — исходная концентрация вакансий, равная 100%, C — равновесная концентрация вакансий в металле.

В связи с этим рассмотрим наиболее вероятные механизмы освобождения контактирующих поверхностей жаропрочных сплавов от окисных пленок в процессе сварки.

Диссоциация окислов. В химической термодинамике показано, что реакция диссоциации окисла



находится в равновесии, если давление кислорода в газовой фазе (парциальное давление кислорода ($A'OJ$) равно вполне определенной для данного окисла величине, называемой упругостью диссоциации P_{O_2} . Величина последней зависит от температуры и концентрации элемента и кислорода в растворе. Если принять, что раствор идеальный, то согласно работе [8]

$$\frac{p}{P_{O_2} - P_{O_2}^{\text{дй-'}}} (OIO_{\text{,,ac}})^m \quad (5')$$

где P_{O_2} — упругость диссоциации свободного окисла;

$O/O_{\text{нас}}$ — отношение фактической концентрации кислорода в растворе к предельной в насыщенном растворе;

N — мольная доля элемента в растворе.

На рис. 1 показаны результаты расчетов по формуле (5) упругостей диссоциации окислов элементов сплава ЭИ602 в интервале температур 1000—1300° С.

Поскольку сведений о растворимости кислорода в твердом сплаве не имеется, расчет сделан в предположении, что сплав насыщен кислородом, т. е. $O/O_{\text{нас}}=1$. Величины P_{O_2} , рассчитаны по известным формулам химической термодинамики [8].

На рис. 1 показано также парциальное давление кислорода в сварочной камере при обычном для диффузионной сварки вакууме 10^{-4} мм рт. ст.

Как видно из рисунка, парциальное давление кислорода в камере превышает упругость диссоциации окислов всех элементов, кроме никеля, и следовательно, при сварке не только невозможна диссоциация их окислов, но, напротив, следует ожидать окисления элементов сплава газовой фазой.

Наибольшее сродство к кислороду (наименьшая упругость диссоциации) имеют алюминий, титан, кремний, поэтому следует ожидать, что при высоких температурах пленка окислов на жаропрочных сплавах будет обогащаться окислами этих элементов. Если сплав не насыщен кислородом ($O/O_{\text{нас}} < 1$), то упругости диссоциаций окажутся меньше значений, приведенных на рис. 1, и этот вывод будет тем более верен. Аналогичный результат получается и для сплава ЭП99. Если в вакуумную камеру воздух не натекает, то по мере расходования оставшегося кислорода окисление будет замедляться и прекратится совсем, когда парциальное давление кислорода в камере станет равным упругости диссоциации окислов. Однако последнее состояние, согласно положениям химической 6.

кинетики, практически недостижимо, так как для этого требуется создание большого вакуума в сварочной камере не предотвратит окисления, а лишь ослабляет его. Создание более глубокого, чем 10^{-4} мм рт. ст. (и поэтому более трудно достижимого), вакуума нельзя считать

оправданным.

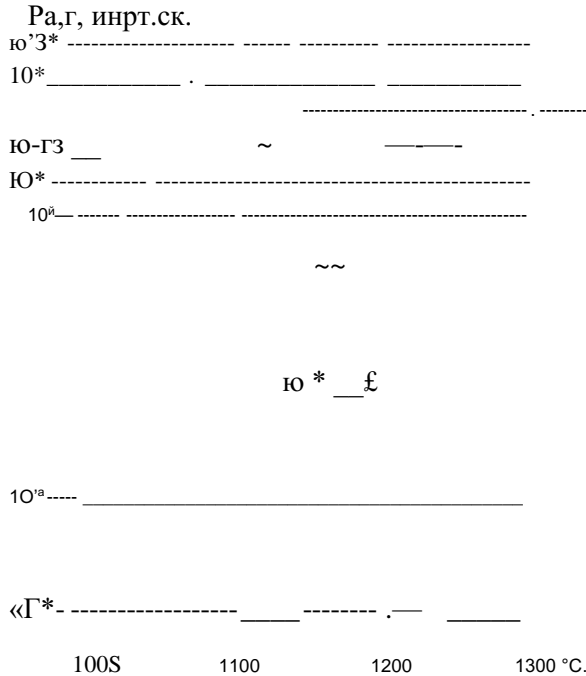
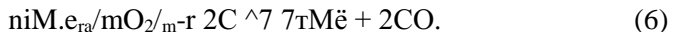


Рис. 1. Температурная зависимость упругостей диссоциации окислов элементов, растворенных в сплаве ЭИ602 при условии, что сплав насыщен кислородом. Пунктирная линия упругость диссоциации окиси углерода при наличии свободного углерода в условиях вакуума 10^{-4} мм рт. ст

Растворение окислов. Этот процесс возможен при условии, что сплав не насыщен кислородом. Отсутствие необходимых данных не позволяет дать термодинамический расчет возможности такого процесса. Однако прямыми экспериментами доказано, что это явление имеет место [1].

Разрушение окислов. При взаимодействии окислов с некоторыми веществами, дающими продукты реакции в газообразном состоянии, также может происходить разрушение окислов. К таким веществам относятся: углерод и его химические соединения типа углеводородов, хлористый и фтористый аммоний и др.

Взаимодействие металла со свободным твердым углеродом протекает по реакции

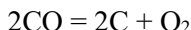


Реакция будет протекать вправо, если сродство углерода к кислороду

будет больше, чем у металла, т. е. если

$$P_{O_2}(\text{CO}) < P_{O_2}(\text{Me nlm O}) \blacksquare$$

В отличие от твердых окислов металлов упругость диссоциации газообразной окиси углерода (т. е. равновесное давление кислорода) зависит также от давления окиси углерода. Для реакции диссоциации окиси углерода



из выражения константы равновесия

$$K_p = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}^2}$$

находим

$$\lg P_{O_2} = 2 \lg P_{CO} - \lg K_p \quad (7)$$

Если принять, что на окисление углерода тратится весь кислород, присутствующий в камере после ее вакуумирования, то парциальное давление окиси углерода составит

$$P_{CO} = 2Y_{O_2} P$$

где $Y_{O_2} = 0,21$ — мольная доля кислорода в газе;

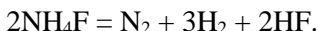
P — давление в камере.

При вакууме 10^{-4} мм рт. ст. $P_{CO} = 4,2 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

Результаты расчета по формуле (7) приведены на рис. 1 *; из которого видно, что во всем диапазоне температур углерод выступает как раскислитель и, следовательно, реакция (6) должна протекать вправо, обеспечивая очистку поверхности от окислов.

Для очистки от окислов требуется нанесение на соединяемые поверхности углерода или веществ, дающих углерод при разложении (стирол, стеарин). Однако при этом требуется их точная дозировка, так как повышение содержания углерода в соединении жаропрочных сплавов недопустимо. Этот путь наиболее приемлем при сварке высокоуглеродистых сталей.

Взаимодействие окисла с фтористым (хлористым) аммонием в вакууме начинается с температуры около 200°C , т. е. с момента диссоциации аммония

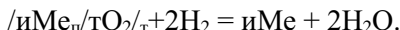


* В расчете не учтена окись углерода, образовавшаяся при восстановлении окислов, но одновременно не учтена непрерывная откачка газов, которая уменьшает давление окиси.

Разрушение окисла идет в результате образования летучих фторидов металла

$$\text{Me}_n\text{O}_m + \text{TF} = \text{Me}_n\text{F}_m + \frac{m}{2} \text{F}_2$$

а также в результате восстановления металла водородом



Применительно к сварке жаропрочных сплавов этот способ весьма

перспективен.

Возгонка окислов. Условием возгонки является превышение давления насыщенного пара окисла над парциальным давлением! паров того же окисла в газовой фазе. В начальный период сварки это требование выполняется, так как воздух паров окислов не содержит. В последующие моменты процесс возгонки может поддерживаться благодаря непрерывной откачке газов из камеры.

Учитывая, что скорость испарения прямо пропорциональна давлению насыщенного пара [9, 10], можно заключить, что поверхность металла будет быстро освобождаться от окислов хрома, **но** крайне медленно от окислов алюминия, титана и кремния.

Удаление окисных пленок. В ряде случаев удаление окисных пленок достигается применением расплавляющихся металлических прослоек, способных восстанавливать, растворять окисные пленки или связывать их в легкоплавкие эвтектики. Этот процесс часто применяется в процессе пайки. Но в отличие от пайки, где металлическая прослойка сама участвует в формировании паяного соединения, при диффузионной сварке расплавляющаяся промежуточная прослойка является только средством освобождения от окисных пленок, после чего необходимо ее полное удаление. Однако прослойка смачивает соединяемые поверхности и частично остается в соединении. Во избежание снижения механических свойств соединения состав и толщина остающейся прослойки должны быть такими, чтобы за время сварки она могла раствориться в соединяемых металлах в такой степени, при которой химическая неоднородность в стыке не оказывает отрицательного влияния на свойства соединения.

Проведенный анализ показывает, что при сварке жаропрочных сплавов наиболее сложной проблемой является очистка поверхностей от трудновозгоняющихся и обладающих большой химической прочностью окислов алюминия и титана. Вакуумирование способствует возгонке окислов, но не предотвращает окисления. Поэтому для успешной сварки жаропрочных сплавов желательно применение активных средств очистки от окислов в процессе сварки, таких, как углерод, фтористый аммоний, расплавляющиеся прослойки.

Аналогично толщине прослойки при увеличении удельного давления изменяется и прочность соединений. При давлении

1.5— 2,0 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ практически достигается прочность основного металла.

Увеличение длительности сварки способствует более полному выравниванию марганца (рис. 6). Однако увеличение времени сварки более 6 мин нецелесообразно, так как скорость выравнивания резко замедляется.

Распределение никеля, хрома и вольфрама в зоне стыка показано на рис. 7. Равномерно распределены также алюминий, молибден и титан. Последний и в основном металле, и в прослойке присутствует в виде карбидов кубической формы. В прослойке имеется 19,2% ранее не содержавшегося в ней хрома. Это свидетельствует об интенсивной диффузии хрома в прослойку из основного металла, содержащего 22% хрома.

Аналогично хрому распределен вольфрам. В прослойке его содержится 6%, в основном металле — 6,6%.

В условиях эксплуатации детали из жаропрочных сплавов нагреваются до температуры 900° С, а иногда и выше. Поэтому с целью установления влияния длительной выдержки 300 час при температуре 900° С и кратковременной 16 час при 1100° С на распределение элементов в стыке было проведено дополнительное исследование. Данные о распределении хрома и марганца приведены на рис. 8 и 9. Как видно из рис. 9, концентрация хрома полностью, а марганца в значительной мере выравнивается. Таким образом, в процессе эксплуатации соединений их химическая однородность повышается.

Аналогичные результаты при сварке с прослойкой ВПр7 получены для сплава ЭИ602.

На основании проведенных исследований признан оптимальным следующий режим сварки с расплавляющимися прослойками сплавов ЭП99 и ЭИ602: температура 1175° С, удельное давление

1.5— 2 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, время сварки 6 мин.

Исследованиями установлены важные преимущества сварки с расплавляющимися прослойками по сравнению со сваркой без прослоек. Применение расплавляющихся прослоек стабилизирует качество сварных соединений, делает его нечувствительным к длительности перерыва между зачисткой и сваркой (см. табл. 3), резко уменьшает общее укорочение деталей, вызванное их пластической деформацией при сварке, и стабилизирует ее величину.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ТЕХНОЛОГИИ СВАРКИ БЕЗ РАСПЛАВЛЕНИЯ В ВАКУУМЕ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

На основании проведенных исследований для сварки жаропрочных сплавов типа ЭП99 и ЭИ602 рекомендуются два способа: сварка без расплавляющихся промежуточных прослоек и сварка с промежуточными расплавляющимися прослойками.

Сплавы с повышенным содержанием элементов с большим сродством к кислороду (алюминий, титан и др.), в частности, сплав ЭП99, предпочтительно сваривать с промежуточными расплавляющимися прослойками.

Сварку без расплавляющихся прослоек рекомендуется выполнять с нанесением на стыкуемые поверхности фтористого аммония, причем при сварке сплава ЭП99 — независимо от перерыва между очисткой поверхностей и сваркой.

При жестких требованиях к точности деталей сварку во всех случаях следует выполнять с применением расплавляющихся прослоек.

На сварку детали поступают после механической обработки, обеспечивающей чистоту соединяемых поверхностей 6 класса.

Непосредственно перед сваркой соединяемые поверхности зачищаются мелкозернистой наждачной бумагой и промываются ацетоном. При применении расплавляющихся прослоек зачистку допускается выполнять за сутки до сварки.

В качестве расплавляющихся прослоек для сплавов ЭИ602 и ЭГ199 рекомендуется применять фольгу из припоя ВПр7 толщиной $OD=0,06$ мм. Перед введением в стык фольга зачищается мелкозернистой наждачной бумагой и промывается ацетоном. Если конструкция детали не допускает вытеснения избыточного количества расплавленного металла прослойки на боковые кромки (детали с внутренними каналами), то толщину и площадь фольги уменьшают. Однако площадь фольги не должна быть меньше двух третей площади контакта деталей. Более рациональным способом уменьшения количества расплавленного металла прослойки является уменьшение не площади, а толщины фольги.

Таблица 4

Рекомендуемые режимы сварки жаропрочных сплавов ЭП99 и ЭИ602

Параметры режима	Сварка без расплавляющихся прослоек		Сварка с расплавляющейся прослойкой
	Сплав ЭП99	Сплав ЭИ602	Сплав ЭИ602
Вакуум, мм рт. ст.....	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Температура, °С.....	1150-1175	1150 — 1175	1175
Удельное давление, * $кГ/мм^2$	2,5—3,0	3,5-4,0	1,5 2,0
Время сварки**, мин . . .	3,0—4,0	6,0—7,0	6,0

* Создается после достижения температуры сварки и при снижении за счет деформации деталей вновь не восстанавливается.

** Отсчитывается с момента достижения сварочной температуры и сжатия деталей.

Фольгу рекомендуется приваривать к поверхности одной из деталей с помощью точечной конденсаторной машины, например 1 КМ-4.

Сварка может выполняться на обычных установках для диффузионной сварки в вакууме. Рекомендуемые режимы сварки приведены в табл. 4.

Настоящие рекомендации использованы в производстве особо точных деталей сложного профиля из сплавов ЭИ602 и ЭП99. По сравнению с ранее применявшейся пайкой диффузионная сварка резко повысила прочность и точность деталей. При испытании на перегиб сварные соединения не разрушались при загибе на 10° , тогда как паяные

разрушались без заметного изменения профиля. При испытании на разрыв разрушение сварных соединений частично происходит по основному металлу.

Выводы

1. Сварка без расплавления в вакууме жаропрочных сплавов легированных элементами с большим сродством к кислороду (титан, алюминий), не завершается на первой стадии. Диффузионные процессы, присущие второй стадии, играют решающую роль в формировании прочности сварных соединений подобных материалов.
2. При сварке сплавов с повышенным содержанием элементов с большим сродством к кислороду для стабилизации качества сварных соединений необходимо прибегать к активному удалению окисных пленок со свариваемых поверхностей. Это может быть осуществлено с помощью расплавляющихся активированных металлических прослоек, углеродистых прослоек, а также с помощью активных химических соединений, например фтористого аммония.
3. Высокая стабильность механических свойств, незначительная и легко контролируемая общая деформация сварных соединений достигаются при использовании расплавляющихся металлических прослоек. Сварка с расплавляющимися прослойками является наиболее рациональной технологией соединения жаропрочных сплавов в вакууме.
4. Применение диффузионной сварки позволяет наиболее рационально решать вопросы изготовления деталей из жаропрочных сплавов, избегая недостатков как сварки плавлением, так и пайки, а также повышает надежность и срок работы деталей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медовар Б. И. Сварка жаропрочных аустенитных сталей и сплавов. Изд-во «Машиностроение», М., 1966.
2. Казаков И. Ф. Диффузионная сварка в вакууме. Изд-во «Машиностроение».
3. Сафонов А. И. и др. Диффузионно-вакуумная сварка специальных сталей и сплавов применительно к газотурбостроению. Удостоверение о регистрации № 40486 с приоритетом от 3 октября 1963.
4. Казаков И. Ф. и др. Диффузионное соединение в вакууме поверхностей.
- 5.

жаропрочного сплава 3)11602. «Электронная обработка материалов», № (,

- Гарофало Ф. Законы ползучести и длительной прочности металлов. Изд-во «Металлургия», М., 1968.
- (6?)Шоршоров М. Х. и др. К вопросу расчетной оценки режимов сварки давлением. «Сварочное производство» 1971, № 7.
- /Терриксен С. Д., Дехтяр И. Я.- Диффузия в металлах в твердой фазе. Ч=АиФМЛ, М., 1960.
- 8 Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. Металлургиздат, М., 1956. ,
9. Куликов И. С. Термическая диссоциация соединений. Металлургиздат, М., 1966.
10. И азухин В. А., Фишер А. Я. Вакуум в металлургии. Металлургиздат, М., 1956.
- И. Казаков И. Ф., Ушакова С. Е. Диффузионная сварка в вакууме некоторых марок

высоколегированных сталей. ЛДНТГ1, 1964. ц

12. Кох Б. А. Схема расчета основных параметров диффузионной сварки. 1ези- сы доклада на XX итоговой сессии сварщиков Ленинграда, 1968.

13. Корнеев Н. И., Скугарев И. Г. Термомеханические условия деформации при точной штамповке. В сб. «Точная штамповка деталей из высоколегированных сталей и сплавов». Оборонгиз, М., 1963.

14. Дехтяр П. Я-, Михаленков В. С. Определение параметров диффузии и деформирования в сплавах никельхром. В сб. «Исследования по жаропрочным сплавам», т. 3. АН СССР, 1958.