



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-124-129>
УДК 621.762:620

Поступила 12.02.2021
Received 12.02.2021

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫХ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ

В. М. КОНСТАНТИНОВ, В. Г. ДАШКЕВИЧ, И. В. ПЛЕТЕНЕВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: vladimirdv@tut.by

В статье представлены данные об особенностях структуры и свойств жаростойких слоев, полученных термодиффузионным алитированием и силицированием меди (марка М1) в порошковых насыщающих средах. Исследован фазовый состав диффузионных слоев, в частности, установлено, что в результате алитирования формируется гетерогенная структура диффузионного слоя с участием алюминидов Cu_3Al и Cu_9Al_4 . Приведены данные по жаростойкости в условиях испытаний общей продолжительностью 25 ч и температуре 800 °С. Испытания показали, что лучшими защитными свойствами обладают алитированные диффузионные слои, которые характеризуются более высокой стойкостью против высокотемпературного окисления и циклических условий нагрева. По результатам анализа микроструктур до и после окисления отмечены особенности защитного действия и разрушения алитированного и силицированного диффузионных слоев. На алитированных образцах при испытаниях на жаростойкость происходит рост толщины слоя в глубь образца и постепенное перераспределение концентрации алюминия. Для силицированных диффузионных слоев отмечена потеря сплошности защитного слоя путем отслаивания участков (вспучивание) и появление очагов коррозии слоя при длительности испытаний более 15 ч.

Ключевые слова. Алитирование, силицирование, повышение жаростойкости меди, медные водоохлаждаемые холодильники стекольного производства.

Для цитирования. Константинов, В. М. Исследование особенностей структуры и свойств термодиффузионных жаростойких покрытий на меди / В. М. Константинов, В. Г. Дашкевич, И. В. Плетенев // *Литье и металлургия*. 2021. № 1. С. 124–129. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-124-129>.

STUDY OF STRUCTURE FEATURES AND PROPERTIES OF THERMODIFFUSION HEAT RESISTANT COATINGS ON COPPER

V. M. KONSTANTINOV, V. G. DASHKEVICH, I. V. PLETENEV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: vladimirdv@tut.by

The article presents data on the features of the structure and properties of heat-resistant layers obtained by thermal diffusion aluminization and siliconization of copper (grade M1) in powder saturating media. The phase composition of the diffusion layers has been investigated, in particular, it has been established that, as a result of aluminization, a heterogeneous structure of the diffusion layer is formed with the participation of Cu_3Al and Cu_9Al_4 aluminides. The data on heat resistance under test conditions with a total duration of 25 hours and a temperature of 800 °C are given. Tests have shown that the best protective properties are possessed by aluminized diffusion layers, which are characterized by a higher sink rate against high-temperature oxidation and cyclic heating conditions. According to the results of the analysis of the microstructures before and after oxidation, the features of the protective action and destruction of the aluminized and silicified diffusion layers were noted. On aluminized specimens, during heat resistance tests, the layer thickness grows deep into the specimen and the aluminum concentration gradually redistributes. For siliconized diffusion layers, a loss of continuity of the protective layer by peeling off sections (swelling) and the appearance of focal of layer corrosion with a test duration of more than 15 h were noted.

Keywords. Aluminizing, siliconizing, increasing the heat resistance of copper, copper water-cooled refrigerators for glass production.

For citation. Konstantinov V.M., Dashkevich V.G., Pletenev I.V. Study of structure features and properties of thermofusion heat resistant coatings on copper. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 124–129. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-124-129>.

Введение

Медь и ее сплавы широко используются при изготовлении теплоотводящих элементов технологического оборудования (кристаллизаторы и фурмы металлургического производства, различные охлаждающие устройства химической отрасли, подфиллерные холодильники стекольного производства и др.),

которые эксплуатируются в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред в виде паров и веществ, вызывающих активную коррозию поверхности изделий. Обладая высокой теплопроводностью, медь имеет низкую жаростойкость и коррозионную стойкость в некоторых средах, в частности, быстро разрушается под действием серы и ее соединений [1].

Способов защиты меди и медных сплавов в настоящее время достаточно много, все они направлены на создание барьерного слоя на поверхности изделия. Из наиболее эффективных стоит выделить, во-первых, создание на поверхности защитного покрытия систем легирования Ni и Ni-P, Ni-B и др., как правило, электрохимическим способом. Гальванические покрытия Ni-P характеризуются достаточно высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью, поскольку имеют твердость 6500–11 000 МПа. Покрытие получают толщиной 10–40 мкм, структура такого слоя состоит из пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле (рис. 1, а). Однако, кроме характерной, очевидной дороговизны процесса, на изделиях сложной геометрической формы такие технологии реализуются с трудностями. Во-вторых, получение защитного покрытия газотермическим способом, напылением на поверхность материала с высокой стойкостью. Обычно в качестве напыляемых материалов используются никелевые порошки или порошки алюминия [2]. Для этого способа очевидна также сложность при напылении изделий, имеющих сложную форму, например, ламельные элементы водоохлаждаемого холодильника, расположенные близко друг к другу (рис. 1, б). В-третьих, одним из наиболее рациональных способов защиты от высокотемпературного окисления и коррозии меди является термодиффузионное насыщение элементами, образующими при окислении плотные, устойчивые оксидные слои [3, 4]. Это прежде всего такие элементы, как алюминий и кремний. Получаемый, например, Cu-Al диффузионный слой имеет твердость в 1,5–2,0 раза, износостойкость в 3,5–6,0 раз и жаростойкость в 4,0 раза выше по сравнению с медью [5].

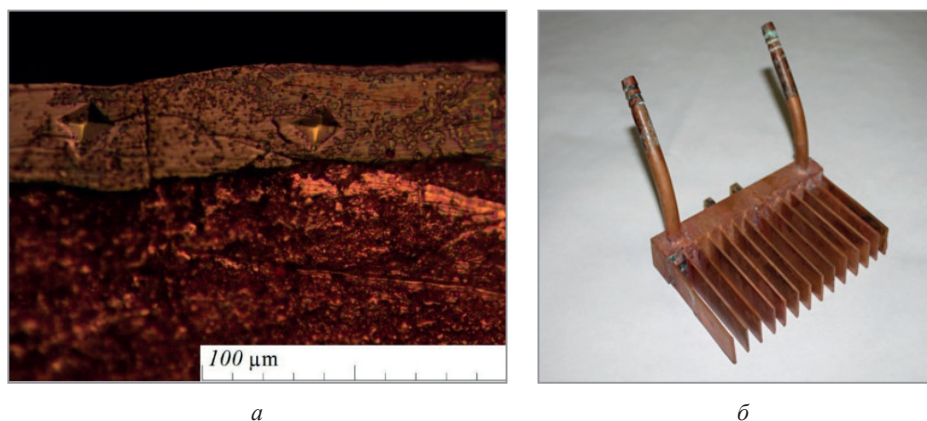


Рис. 1. Микроструктура медного элемента промышленного охладителя с гальваническим Ni-P покрытием (а) и внешний вид подфиллерного медного холодильника стекольного производства ламельной конструкции (б)

Целью настоящей работы является исследование особенностей структурообразования, фазового состава и свойств термодиффузионных слоев на меди и подтверждение эффективности применения обработки для повышения стойкости медных изделий.

Эффективность алитирования и силицирования для повышения жаростойкости была отмечена ранее в работах [4, 6–8 и др.], однако в каждом конкретном случае для определенной толщины и состава полученного диффузионного слоя определяются свои количественные характеристики стойкости, а также проявляются особенности механизма защитного действия и разрушения. С практической точки зрения особенно актуальна оценка стойкости таких защитных слоев в условиях циклических режимов нагрева и охлаждения, а также сопутствующего действия различных агрессивных сред, вызывающих активную коррозию поверхности изделий. Для применения в направлении, например, упрочнения подфиллерных медных холодильников стекольного производства упомянутых выше.

Отметим, что при нагревании на воздухе медь начинает заметно окисляться при температуре 400 °С и выше. Поэтому оценку показателя жаростойкости в литературе приводят в диапазоне 600–1000 °С, чаще 800 °С.

Материалы и методика исследований

Для термодиффузионного насыщения меди марки М1 ГОСТ 1173 применяли порошок алюминия. Для алитирования смесь была приготовлена на основе алюминия марки ПА-2 по ГОСТ 5494 с добавкой

инертного наполнителя (оксид алюминия Al_2O_3 , ГОСТ 3136), активатора (аммоний хлористый NH_4Cl , ГОСТ 2210) и продуктов реакции алюмотермического восстановления оксидов хрома и бора. Для силицирования в качестве активной составляющей смеси был выбран ферросилиций марки ФС-70 ГОСТ 1415-93. Термодиффузионное насыщение проводили при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки: температура – 560 °С, время – 4 ч. Для проведения процесса использовали шахтную электрическую печь с селитовыми нагревателями.

Испытания на жаростойкость проводили в статических условиях при температуре 800 °С, на воздухе, в течение 25 ч, циклами по 3–6 ч каждый. Измерения жаростойкости проводили весовым методом, в окислительной атмосфере воздуха, который заключался в определении увеличения массы (привеса) образца в процессе испытаний, подвергающегося коррозии. Нагрев осуществляли в печи СНОЛ 1,6,2,5.1/11-И2. Фазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре «Ultima IV» фирмы Rigaku в CuK_{α} -излучении и дифрактометре Дрон-6. ДюрOMETрический анализ проводили на приборе ПМТ-3 на поперечных микрошлифах образцов при нагрузке 0,49 Н.

Результаты и обсуждение

Алитирование как способ увеличения жаростойкости сплавов на железной основе известен с 1915 г. [4], этот процесс назывался калоризацией. Полученное покрытие толщиной 25–40 мкм применялось в те времена, например, для защиты рабочих лопаток турбины газотурбинных двигателей. Для меди и медных сплавов данные по стойкости после алитирования и соответственно применение были позже.

Известно, что растворение алюминидных фаз начинается при температуре 850–900 °С, до этой температуры барьерный слой эффективно защищает основной металл от проникновения кислорода и других веществ, поскольку при повышенных температурах на поверхности образуется оксид алюминия или шпинель, обладающая намного лучшими защитными свойствами, чем CuO и Cu_2O . Концентрация алюминия, необходимая для эффективной защиты меди, напрямую зависит от температуры и внешней среды. Исследователи отмечают, что при 4% алюминия в меди сплав уже показывает значительное сопротивление высокотемпературному окислению [7]. Очевидно, что чем выше концентрация алюминия на поверхности, тем более эффективная защита должна реализовываться. При недостатке алюминия он не предотвращает процесс диффузии кислорода в глубь изделия, что приводит к активному формированию оксидного слоя.

Толщина алитированного слоя за 4 ч обработки (без учета времени на прогрев контейнера) составила около 50 мкм. Микротвердость фаз после алитирования основной части диффузионного слоя изменяется незначительно относительно основного металла, в среднем составляет 550 МПа.

При использовании в качестве активатора хлористого аммония в контейнере протекают реакции диссоциации хлористого аммония и образования галогенидов и субгалогенидов алюминия, которые в процессе самовосстанавливаются на поверхности изделия, формируя активные атомы и в дальнейшем диффузионный слой. Установлено, что при насыщении алюминием на поверхности образуется диффузионный слой (рис. 2), в котором отчетливо видны три зоны: ближе к поверхности – твердый раствор толщиной около 5–10 мкм, глубже – комплекс алюминидных фаз, это твердые растворы на основе соединений Cu_3Al и Cu_9Al_4 общей толщиной 35–40 мкм, а также переходная зона (до 8 мас. % Al), представляющая собой α -фазу толщиной 10–20 мкм [6, 9]. На поверхности рентгеноструктурным анализом также обнаруживается фаза Al_2O_3 как результат взаимодействия с кислородом воздуха уже сформировавшегося диффузионного слоя (рис. 3).

Отметим, что такая структура слоя и его морфология получаются благодаря низкотемпературному процессу насыщения (560 °С), поскольку при высоких температурах обработки вследствие больших скоростей диффузии не достигается высокое содержание алюминия в слое. Традиционно для алитирования рекомендуется температура насыщения 700–800 °С [3, 4].

Для диффузионного слоя, полученного после силицирования, характерны также несколько зон (рис. 4), согласно диаграмме состояния [9], ближе к поверхности – твердый раствор Cu в Si толщиной около 5–15 мкм, далее в глубь изделия – предположительно зона ϵ -фазы (10,6–10,7 мас. % Si), тонкая прослойка γ -фазы и α -твердый раствор (до 3,5 мас. % Si). Толщина силицированного слоя за 4 ч обработки составила около 60 мкм. Необходимо отметить наличие пористости в микроструктуре исследуемых образцов, особенно на межфазной границе, между верхним слоем практически чистого кремния и слоем ϵ -фазы. Кроме того, фазовым анализом зафиксировано присутствие фазы на поверхности образца Al_2O_3 , следы которой, видимо, появляются от присутствия в смеси продуктов алюмотермического синтеза оксидов Cr и B (рис. 5).

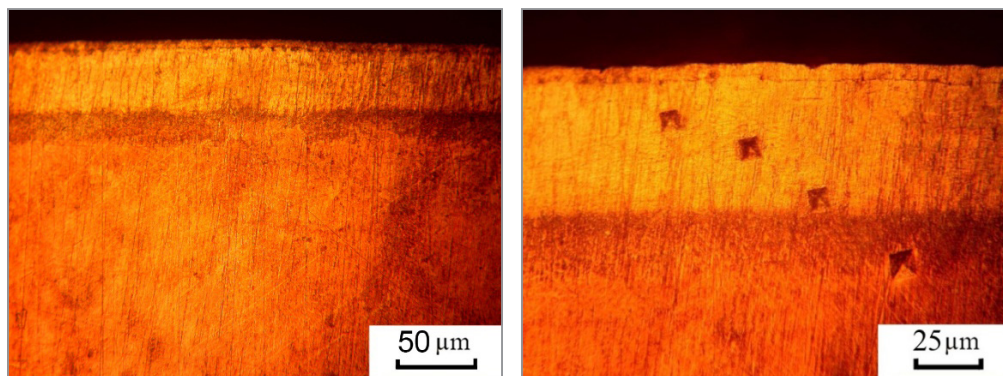


Рис. 2. Микроструктура алитированного слоя на меди

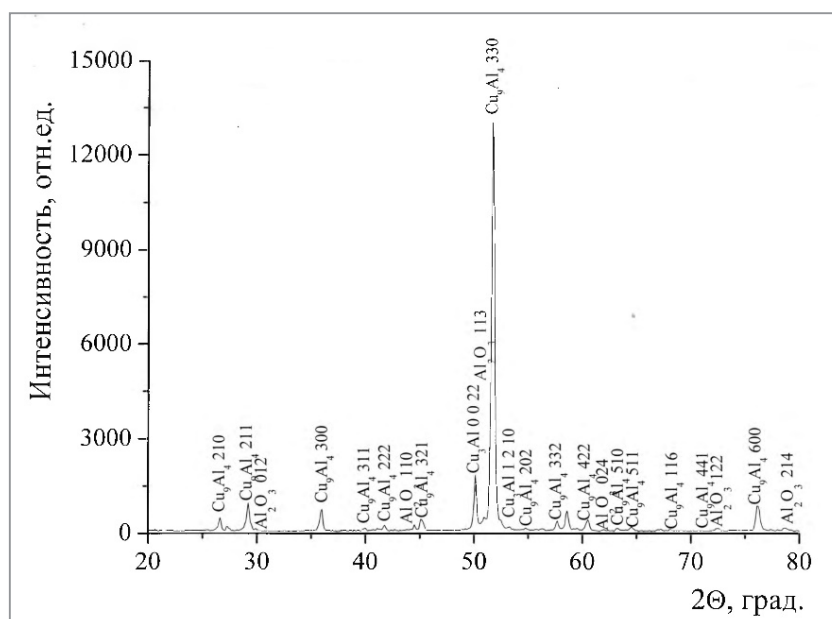


Рис. 3. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы медного образца после алитирования

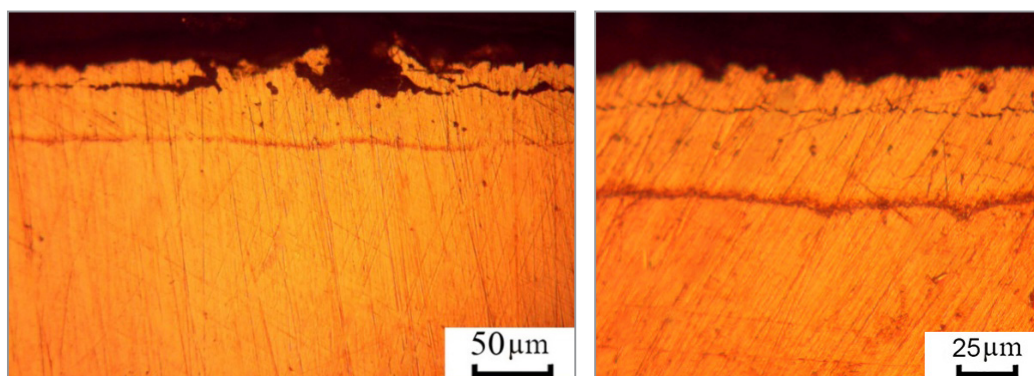


Рис. 4. Микроструктура силицированного слоя на меди

Для выявления механизма защитного действия алитированного и силицированного диффузионных слоев были изучены микроструктуры до и после окисления. Установлено, что на алитированных образцах при испытаниях на жаростойкость происходит рост толщины слоя в глубь детали и перераспределение концентрации алюминия, «рассасывание» слоя. За 25 ч испытаний слой увеличился на 10–20%. Такое перераспределение приводит к заметному обеднению поверхностных слоев алюминием. В подтверждение этому можно привести внешний вид образцов, цвет которых меняется от металлического к бронзовому (рис. 6, б). Для силицированных медных образцов при испытаниях длительностью более 15 ч отмечено появление участков отслаивания диффузионного слоя (вспучивания) (рис. 7). На поверхности образуются точечные очаги коррозии, которые увеличиваются в размерах и количестве.

Результаты исследования жаростойкости представлены зависимостью привеса алитированных и силицированных образцов меди от продолжительности окисления на воздухе при температуре 800 °С (рис. 6, а).

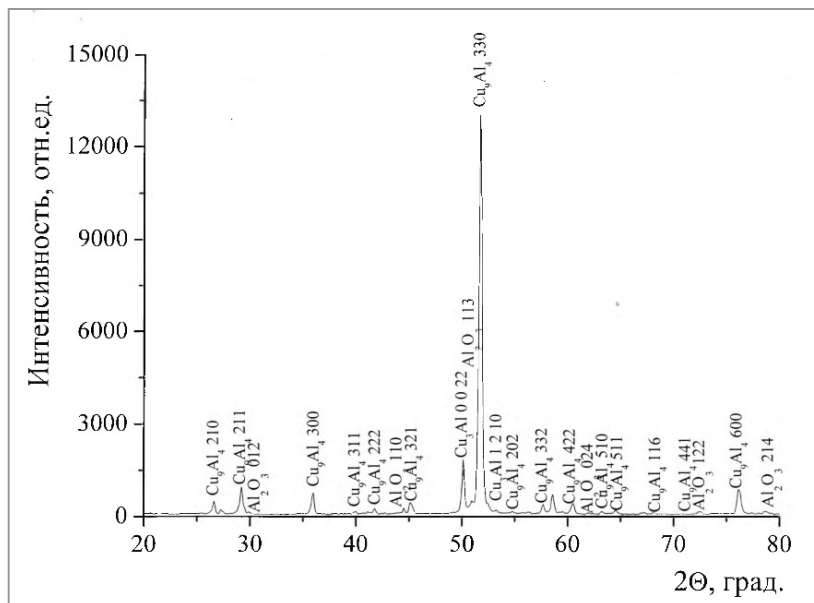


Рис. 5. Фрагмент рентгеновской дифрактограммы медного образца после силицирования

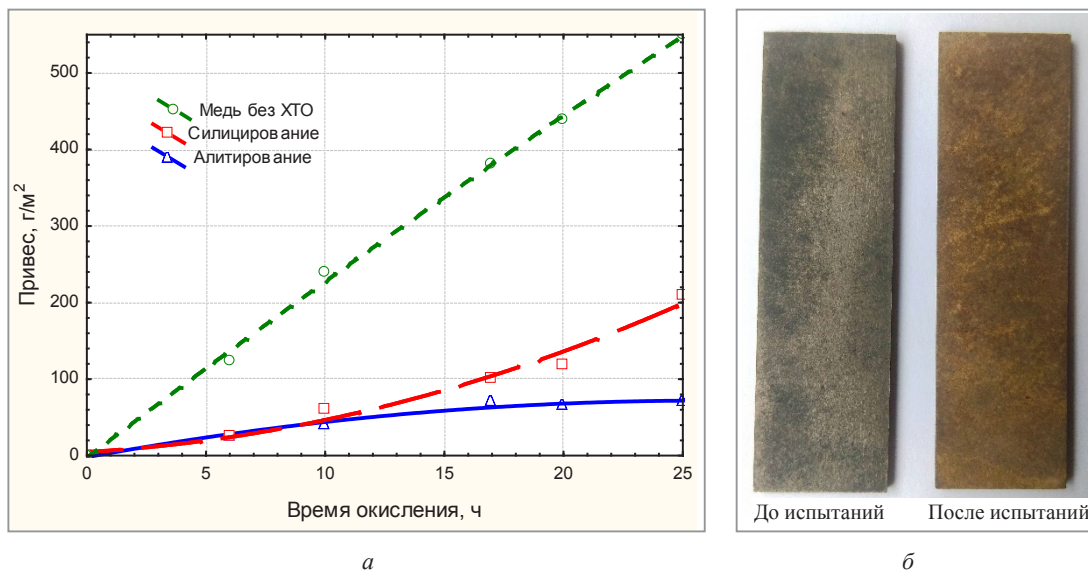


Рис. 6. Зависимость привеса образцов меди с термодиффузионным слоем и без от продолжительности окисления на воздухе при температуре 800 °С (а) и внешний вид алитированных образцов меди до и после испытаний (б)

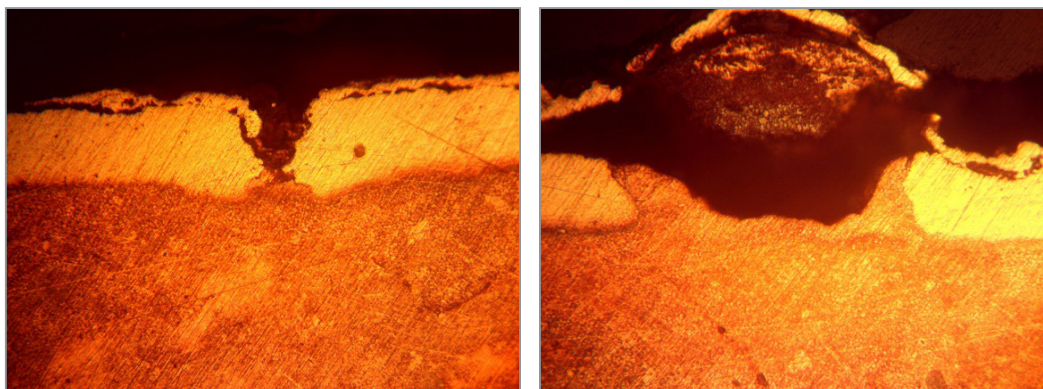


Рис. 7. Микроструктура силицированного образца меди после испытания на жаростойкость с участками локального разрушения. $\times 500$

Выводы

Проведены структурные исследования образцов технической меди после термодиффузионной обработки, заключающейся в их алитировании и силицировании в порошковых смесях. Проанализированы кинетика роста, фазовый состав и морфология слоя.

Исследованы эксплуатационные свойства полученных защитных слоев, в частности их жаростойкость. Установлено, что за 4 ч термодиффузионного алитирования при 560 °С образуется диффузионный слой толщиной 50 мкм, работоспособный до температур 800 °С. В результате сравнительных испытаний на жаростойкость в течение 25 ч, 800 °С алитированных, силицированных слоев и исходных, неупрочненных образцов технической меди, отмечено увеличение стойкости практически в 8 раз образцов алитированной меди в сравнении с медью без защитного слоя. При первых 10 ч испытаний силицированные слои на меди показали практически такую же стойкость, как и алитированные, но затем в них появлялись локальные участки коррозии, которые, по нашему мнению, были спровоцированы циклическими режимами нагрева и охлаждения в ходе испытаний. Для силицированных образцов меди отмечено отслаивание участков (вспучивание) и появление очагов коррозии слоя при длительности испытаний более 15 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахомов, В. С. Коррозия металлов и сплавов: справ.: В 2-х книгах. Кн. 2 / В. С. Пахомов. М.: Наука и технологии, 2013. 554 с.
2. Акимов, В. А. Исследование влияния оксида алюминия на состав и свойства медно-алюминиевого диффузионного слоя / В. А. Акимов, А. Г. Радюк, А. Е. Титлянов // Технология металлов. 2010. № 7. С. 42–46.
3. Минкевич, А. Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А. Н. Минкевич. М.: Машиностроение, 1965. 491 с.
4. Коломыцев, П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П. Т. Коломыцев. М.: Metallurgia, 1979. 272 с.
5. Украинцев, А. Е. Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлization с последующей термообработкой: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 22 с.
6. Гордеева, Л. Т. Окисление меди при высоких температурах и повышение ее жаростойкости алитированием / Л. Т. Гордеева, Н. Г. Вавиловская, Г. В. Григорян // Защитные покрытия на металлах. 1968. № 1. С. 111–113.
7. Plascencia G. The oxidation resistance of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1,000 °C / G. Plascencia, T. Utigard, T. Marin // Journal of The Minerals, Metals and Materials Society (JOM). 2005. Vol. 57. P. 80–84.
8. Радюк А. Г. и др. Исследование способов повышения жаростойкости меди и улучшения свойств медно-алюминиевого диффузионного слоя // Цветные металлы. 2009. № 6. С. 112–113.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. В 3-х т. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.

REFERENCES

1. Pakhomov V.S. *Korroziya metallov i splavov: Spravochnik* [Corrosion of metals and alloys: Handbook]: In 2 books. Book 2. Moscow, Nauka i tekhnologii Publ., 2013, 554 p.
2. Akimov V.A., Radyuk A.G., Titlyanov A.E. Issledovanie vliyaniya oksida alyuminiya na sostav i svojstva medno-alyuminievogo diffuzionnogo sloya [Study of the influence of aluminum oxide on the composition and properties of a copper-aluminum diffusion layer]. *Tekhnologiya metallov=Metal Technology*, 2010, no. 7, pp. 42–46.
3. Minkevich A.N. *Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical heat treatment of metals and alloys]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1965, 491 p.
4. Kolomytsev P.T. *Zharostojkie diffuzionnye pokrytiya* [Heat-resistant diffusion coatings]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1979, 272 p.
5. Ukraintsev A.E. *Razrabotka sostavov i sozdanie na medi diffuzionnyh sloev elektrodugovoj metallizaciej s posleduyushchej termoobrabotkoj. Avtoref. Diss. kand. techn. nauk* [Development of compositions and creation of diffusion layers on copper by electric arc metallization with subsequent heat treatment. Abstract of Ph. D. dissertation tech. nauk]. Moscow, 2010, 22 p.
6. Gordeeva L.T., Vavilovskaya N.G., Grigoryan G.V. Okislenie medi pri vysokih temperaturah i povyshenie ee zharostojkosti alitirovaniem [Oxidation of copper at high temperatures and increasing its heat resistance by aluminizing]. *Zashchitnye pokrytiya na metallah = Protective coatings on metals*, 1968, no. 1, pp. 111–113.
7. Plascencia G., Utigard T., Marin T. The oxidation resistance of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1,000 °C. *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society (JOM)*. Springer, 2005, vol. 57, pp. 80–84.
8. Radyuk A.G., Titlyanov A.E., Kuznetsov V.E., Ukraintsev A.E. Issledovanie sposobov povysheniya zharostojkosti medi i uluchsheniya svojstv medno-alyuminievogo diffuzionnogo sloya [Study of the methods of increase of copper heat resistance and improvement of properties of copper aluminum diffusion layer]. *Cvetnye metally = Non-ferrous metals*, 2009, no. 6, pp. 112–113.
9. *Diagrammy sostoyaniya dvojnnyh metallicheskih sistem*. Tom 1 [State diagrams of binary metal systems. Vol. 1]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996, 992 p.