

## АНАЛИЗ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖАРСТОЙКИХ ТЕРМОДИФУЗИОННЫХ СЛОЕВ НА МЕДИ

**И.В. ПЛЕТЕНЕВ, В.Г. ДАШКЕВИЧ**, канд. техн. наук  
Белорусский национальный технический университет

*Исследованы структуры диффузионных слоев, полученных на технической меди марки М1 после насыщения из порошковой смеси, обеспечивающей диффузию преимущественно алюминием, отмечены особенности структуры слоя с различной толщиной. Проведен анализ теплофизических свойств термодиффузионных слоев по скорости нагрева медного элемента с диффузионным слоем различной толщины от различных источников нагрева, а именно с использованием газопламенного нагрева и нагрева в горячей воде. Получены данные по коэффициенту теплопроводности диффузионного слоя на меди.*

**Ключевые слова:** медь, термодиффузионные слои, структура, жаростойкие покрытия, теплопроводность.

## ANALYSIS OF THERMAL PROPERTIES OF HEAT RESISTANT THERMODIFUSION LAYERS ON COPPER

**I.V. PLETENEV, V.G. DASHKEVICH**, Ph. D in Technical Sciences  
Belarusian National Technical University

*The structures of diffusion layers obtained on technical grade M1 copper after saturation from a powder mixture providing diffusion mainly with aluminum are investigated; features of the structure of the layer with different thicknesses are noted. The analysis of the thermophysical properties of thermal diffusion layers is carried out according to the heating rate of a copper element with a diffusion layer of different thickness from various heating sources, namely, using gas-flame heating and heating in hot water. Data on the coefficient of thermal conductivity of the diffusion layer on copper have been obtained.*

**Keywords:** copper, thermal diffusion layers, structure, heat-resistant coatings, thermal conductivity.

**Введение.** В мировой практике создание жаростойких покрытий на изделиях из меди является актуальной проблемой. Проблема

низкой жаростойкости меди и медных сплавов ограничивает их применение при температурах эксплуатации выше 600 °С [1]. Длительно противостоять активному воздействию окислительной атмосфере воздуха такие материалы не в состоянии, особенно если это усугубляется присутствием технологической среды, содержащей, например, пары соединений хлора или фтора и т. п.

Одним из наиболее рациональных способов защиты от высокотемпературного окисления и коррозии изделий на основе меди и ее сплавов является диффузионное насыщение поверхности легирующими элементами и формирование защитного слоя, который при окислении образует плотные, устойчивые оксидные слои, непроницаемые для агрессивных сред [2–4]. К элементам, которые позволяют это осуществить в диффузионных процессах, относятся: алюминий, кремний, хром, бор и др. Опыт исследований Белорусского национального технического университета в области разработки специализированных термодиффузионных покрытий свидетельствует о перспективности использования комплексного диффузионного легирования меди и медных сплавов для защиты от высоких температур [5]. Основным легирующим элементом, определяющим повышение стойкости, является алюминий. Остальные элементы являются сопутствующими процессу насыщения и в последующем лишь дополняют защитные функции слоя.

В результате образования алюминидных фаз на поверхности стойкость медных изделий повышается до температур 850–900 °С [1, 3], поскольку защитный слой активно не растворяется и проявляет свои барьерные свойства. Безусловно, многое будет зависеть от конкретных условий эксплуатации, наличия, как уже отмечалось, в окружающей среде активных соединений и элементов, повышающих коррозионную активность, а также наличия тепловых ударов, термоциклирования и т. д.

Отметим следующую важную особенность: образованный диффузионный слой будет являться тепловым сопротивлением, в результате присутствия которого замедлится теплопередача в медном элементе от поверхности вглубь изделия. Для ряда технологий такое замедление может являться критичным, например, если изделие является теплоотводящим элементом, поэтому необходимо иметь данные о коэффициенте теплопроводности и возможности эффективного отвода тепла.

**Материалы и методика исследований.** Термодиффузионное насыщение проводили в порошковой среде при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки: температура – 560 °С, время – 2–6 ч. Для проведения процесса использована шахтная электрическая печь с селитовыми нагревателями. Насыщение меди марки М1 ГОСТ 1173 проводили в порошковой среде, приготовленной 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.

Исследование теплопроводности проводили, осуществляя нагрев медной пластины (ламели) с диффузионным слоем размером  $50 \times 20 \times 2$  мм, с разной интенсивностью и контролем температуры «холодной» и «горячей» части пластины (рисунок 1). Измерение температуры и регистрация ее распределения (в зоне высоких температур) выполнялись с использованием измерителя температурного оптического ИТ-3СМ (высокотемпературный трехзональный термовизор) на специально подготовленном стенде. Контроль температуры осуществлялся термометром инфракрасным Mestek IR01D, а регистрация температуры «холодной» части пластины – мультиметром UNI-T UT61C с термопарой и записью данных на компьютер.

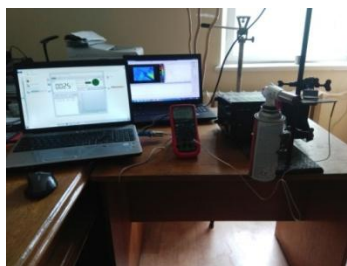
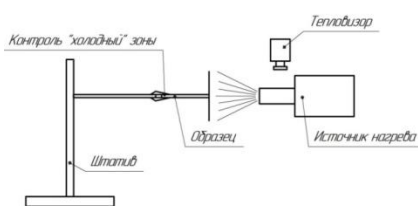


Рисунок 1 – Схема стенда (а) и его внешний вид для исследования теплопроводности ламельных элементов из меди (б)

**Результаты исследований.** С точки зрения повышения стойкости достичь высоких защитных свойств для меди удастся при

создании слоя толщиной более 50 мкм и если концентрация алюминия в поверхностных слоях составляет более 30–35 % масс. В этом случае термодиффузионный слой эффективно защищает медь от окисления.

Исходя из полученных результатов металлографического и рентгеноструктурного исследований образцов после насыщения, можно отметить следующее. Структура образующегося защитного слоя на меди это, прежде всего, алюминиды меди и зона твердого раствора (рисунок 2). Как правило, в структуре слоя рентгеноструктурным анализом определяются алюминиды  $\text{Cu}_3\text{Al}$  и  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  и фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (как результат взаимодействия диффузионного слоя с воздухом).

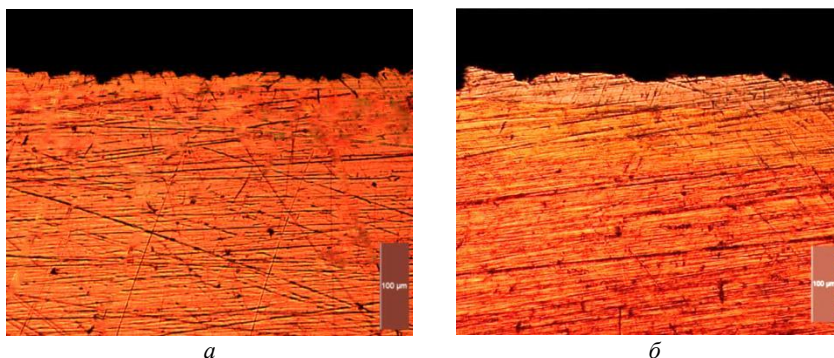


Рисунок 2 – Микроструктура диффузионного слоя на меди, полученного за 2 ч (а) и 6 ч (б) насыщения

При насыщении длительностью 2 ч формируется термодиффузионный алюминидный слой с плавным переходом к основному металлу (рисунок 2, а). Диффузионный слой при более высокой длительности насыщения (рисунок 2, б) имеет уже слоистую структуру с ярко выраженной зоной твердого раствора и комплекса алюминидных фаз, твердых растворов на основе соединений  $\text{Cu}_3\text{Al}$  и  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

Как уже отмечалось ранее, образованный диффузионный слой будет являться тепловым сопротивлением, в результате присутствия которого замедлится теплопередача в медном элементе. Теплопроводность диффузионного слоя будет значительно ниже исходной теплопроводности меди, которая составляет 401 Вт/(м·К) [1]. Оцен-

ка негативного воздействия защитного слоя на теплопроводность представляет собой важную задачу для практического применения медного изделия в теплоотводящих элементах.

Среди материалов зарубежного производства для защиты меди можно выделить, например, покрытия металлокерамикой, полученные плазменным напылением с коэффициентом теплопроводности  $\lambda$  порядка 30 Вт/(м·К) (АМС – HF 120, Германия) или гальваническое покрытие сплавом на основе никеля – 80 Вт/(м·К) (АМС – HWR, Германия). В нашем случае можно вести речь об интегральном коэффициенте теплопроводности слоя, характеризующем конкретное фазовое строение и толщину, поскольку слой имеет переменную концентрацию легирующих элементов по толщине.

Известно, что термическое сопротивление материала  $R$  определяют [6]:

$$R = b / \lambda S, \text{ К/Вт}, \quad (1)$$

где  $b$  и  $S$  – толщина и площадь теплопроводящего слоя, м и м<sup>2</sup>.

В конкретном случае защитный теплопроводящий слой составляет небольшую толщину (до 0,2 мм). Тепловое сопротивление системы  $R$  из двух участков определенного сечения равно:

$$R = R_{\text{дс}} + R_{\text{осн}}, \quad (2)$$

где  $R_{\text{дс}}$  – тепловое сопротивление диффузионного слоя и  $R_{\text{осн}}$  – тепловое сопротивление основного металла (меди).

Тепловой поток, формирующийся при нагреве поверхности однородного образца из меди ( $q_1$ ), равен:

$$q_1 = \frac{\Delta t_1}{R_{\text{осн}}}, \quad (3)$$

где  $\Delta t_1$  – перепад температур, К.

Тепловой поток, формирующийся при нагреве с учетом присутствия на поверхности образца диффузионного слоя ( $q_2$ ), равен:

$$q_2 = \frac{\Delta t_2}{R_{\text{дс}} + R_{\text{осн}}} = \frac{\Delta t_2}{\frac{b_{\text{дс}}}{\lambda_{\text{дс}} S_{\text{дс}}} + \frac{b_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}} S_{\text{осн}}}}, \quad (4)$$

где  $\Delta t_2$  – перепад температур, К;  $b_{\text{дс}}$  и  $b_{\text{осн}}$  – толщина диффузионного слоя и основного металла (меди), соответственно, м;  $S_{\text{дс}}$  и  $S_{\text{осн}}$  – площадь поперечного сечения диффузионного слоя и основного металла (меди), соответственно, м<sup>2</sup>;  $\lambda_{\text{дс}}$  и  $\lambda_{\text{осн}}$  – коэффициент теплопроводности диффузионного слоя и основного металла (меди), соответственно, Вт/(м·К).

С учетом равенства теплового потока в двух описываемых вариантах нагрева с пластиной без диффузионного и с диффузионным слоем, имеем:

$$q_1 = q_2; \frac{\Delta t_1}{\frac{b_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}} S_{\text{осн}}}} = \frac{\Delta t_2}{\frac{b_{\text{дс}}}{\lambda_{\text{дс}} S_{\text{дс}}} + \frac{b_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}} S_{\text{осн}}}}. \quad (5)$$

Следовательно коэффициент теплопроводности диффузионного слоя может быть выражен следующим образом:

$$\lambda_{\text{дс}} = \lambda_{\text{осн}} \frac{S_{\text{осн}} b_{\text{дс}}}{b_{\text{осн}} S_{\text{дс}}} \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2 - \Delta t_1}. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) для рассматриваемой системы дает возможность ориентировочно определить коэффициент теплопроводности диффузионного слоя. Используя уравнение и данные, полученные при исследовании скорости нагрева «холодного» торца медной пластины, в условиях нагрева газовым пламенем (рисунок 3, а), а именно перепады температуры для одинакового временного отрезка (30 и 50 с) и выбранной толщины защитного термодиффузионного слоя ( $75 \pm 10$  мкм), установлено, что интегральный коэффициент теплопроводности диффузионного находятся в диапазоне 80–150 Вт/(м·К).

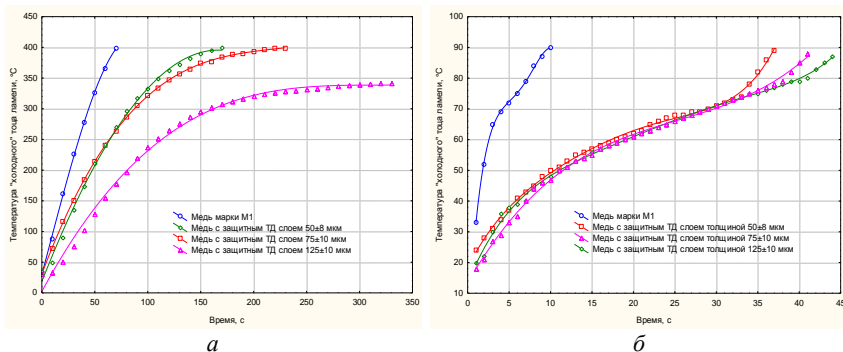


Рисунок 3 – Оценка скорости нагрева «холодного» торца медной пластины при нагреве газовым пламенем (а) и при нагреве в горячей воде (б)

Значения, полученные в результате расчета, достаточно хорошо коррелируют со значениями коэффициента теплопроводности бронз различного состава [2]. Однако, следует отметить, что описываемый расчет является лишь приблизительным и не может отражать в полной мере процесс тепломассопереноса, моделируемый испытаниями. Кроме этого сам коэффициент теплопроводности всегда зависит от температуры и для рассматриваемого эксперимента может быть определен лишь в исследуемом диапазоне температур [6].

При исследовании скорости нагрева «холодного» торца медной пластины в случае нагрева газовым пламенем (рисунок 3, а) установлены следующие особенности: скорость нагрева для медного образца без диффузионного слоя в интервале температур 0–400 °С составляет порядка 6–7 °С/с, а для образцов с термодиффузионным слоем толщиной 50–75 мкм – порядка 2,5–3 °С/с, что заметно ниже исходного варианта медной пластины без защитного слоя.

При более низкой интенсивности теплового потока (при нагреве в горячей воде) толщина диффузионного слоя в рассматриваемом диапазоне не сильно влияет на теплопроводность (рисунок 3, б), расхождения в скорости нагрева проявляются лишь, когда температура нагрева приближается к 80–90 °С. Тем не менее, относительно варианта с образцом без диффузионного слоя, скорость нагрева значительно ниже (приблизительно в 2 раза).

**Выводы.** В результате выполненной работы исследованы особенности структур диффузионных слоев на меди марки М1, которые

получены из порошковых смесей, обеспечивающих легирование преимущественно алюминием. Приведена структура и фазовый состав образующегося диффузионного слоя.

Проведен анализ теплофизических свойств термодиффузионных слоев по скорости нагрева медного элемента с диффузионным слоем различной толщины от различных источников нагрева, а именно от газопламенного нагрева и нагрева в горячей воде. Отмечено, что за счет наличия диффузионного слоя происходит снижение скорости нагрева медного элемента с толщиной диффузионного слоя 50–75 мкм практически в 2 раза.

В результате расчета диффузионного слоя как элемента теплового сопротивления в условиях конвекционного нагрева получены данные по коэффициенту теплопроводности. При толщине диффузионного слоя 75 мкм коэффициент теплопроводности составил 80–150 Вт/(м·К), что по литературным данным соответствует теплопроводности бронз.

### Список литературы

1. **Коломыцев, П.Т.** Жаростойкие диффузионные покрытия / П.Т. Коломыцев. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
2. **Николаев, А.К.** Жаропрочные (низколегированные) сплавы на основе меди // Медь. Латунь. Бронза : Сб. тр. Института. – М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2006. – С. 21–52.
3. **Украинцев, А.Е.** Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлизацией с последующей термообработкой: автореф. дис. ...канд. техн. наук: 05.16.06 / А.Е. Украинцев; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва, 2010. – 22 с.
4. **Минкевич, А.Н.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
5. **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.
6. **Михеев, М.А.** Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М.: Энергия, 1973. – 320 с.



## References

1. **Kolomytsev, P.T.** *Zharostojkie diffuzionnye pokrytiya* [Heat-resistant diffusion coatings] / P.T. Kolomytsev. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1979. – 272 p.

2. **Nikolaev, A.K.** *Zharoprochnye (nizkolegirovannye) splavy na osnove medi* [Heat-resistant (low-alloyed) copper-based alloys] / A.K. Nikolaev // *Copper. Brass. Bronze: Sbornik trudov Instituta = Proceedings of the Institute*. – Moscow: OAO «Cvetmetobrabotka» Publ., 2006. – P. 21–52.

3. **Ukraintsev, A.E.** *Razrabotka sostavov i sozdanie na medi difuzionnyh sloev elektrodugovoj metallizaciej s posleduyushchej termoo obrabotkoj* [Development of compositions and creation of diffusion layers on copper by electric arc metallization with subsequent heat treatment]: avtoref. dis....kand. tekhn. nauk: 05.16.06 / A.F. Ukrainev; Institute of Metallurgy and Materials Science named after A.A. Baikova. – Moscow, 2010. – 22 p.

4. **Minkevich, A.N.** *Himiko-termicheskaya obrabotka metallov i splavov* [Chemical heat treatment of metals and alloys] / A.N. Minkevich. – Moscow: Mashinostroenie Publ., 1965. – 491 p.

5. **Konstantinov, V.M.** *Issledovanie osobennostej struktury i svojstv termodiffuzionnyh zharostojkih pokrytij na medi* [Investigation of the structural features and properties of thermodiffusion heat-resistant coatings on copper] / V.M. Konstantinov, V.G. Dashkevich, I.V. Pletenev. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2021. – No. 1. – P. 124–129.

6. **Miheev, M.A.** *Osnovy teploperedachi* [Basics of heat transfer] / M.A. Miheev, I. M. Miheeva. – Moscow: Energiya Publ., 1973. – 320 p.

Поступила 04.11.2021

Received 04.11.2021