

Оценка эффективности участия ряда металлов и металлоидов в структуре защитных термодиффузионных слоев на меди

Дашкевич В.Г., Плетенев И.В.

Белорусский национальный технический университет

Опыт многих исследователей химико-термической обработки и собственный в области разработки специализированных термодиффузионных покрытий свидетельствует о перспективности использования комплексного диффузионного легирования меди и медных сплавов для защиты от высоких температур и агрессивной среды.

С целью защиты меди от высокотемпературного окисления и коррозии меди можно использовать различные элементы, их применение нацелено на образование при окислении плотных, устойчивых оксидных слоев, которые повышают стойкость [1, 2]. Это, прежде всего, такие элементы как алюминий, кремний, хром. В эту группу элементов можно включить бор, который способен активно стекловаться на поверхности и быстро обеспечивать появление оксидной пленки на поверхности.

Насыщающая среда при комплексном насыщении реализуется через оригинальные составы порошковых смесей, которые являются источником основного элемента, например алюминия и других, сопутствующих алюминию элементов. Эти элементы помогают повысить стойкость при работе в условиях высоких температур, образуя сложные оксидные пленки (шпинели), и кроме этого, что очень важно, улучшить технологичность, в частности реализовать процесс насыщения при более низких температурах и на плохо подготовленных поверхностях.

В работе проведен анализ эффективности участия элементов в защитных термодиффузионных слоях на меди с точки зрения их технологичности, образующихся структур и влияния на стойкость при высоких температурах.

Хром. Общее влияние хрома наиболее просто оценить на примере хромистых бронз. Важнейшими положительными свойствами таких бронз являются, высокие, соизмеримые с чистой медью, эксплуатационные свойства (коррозионная стойкость), теплофизические, электропроводность, высокая стойкость к водородному охрупчиванию, технологичность при всех операциях горячей и холодной деформации, сварке и пайке [3]. Что касается структуры, то при диффузионном легировании стоит ожидать образования лишь небольшой зоны твердого раствора в структуре, с незначительной концентрацией легирующего элемента в меди, растворимость элементов при различных температурах приведена в таблице 1. При высокотемпературном окислении хром благоприятно будет сказываться на стойкости, участвуя в образовании комплексных оксидов.

Таблица 1 – Растворимость элементов в меди в зависимости от температуры, % масс. [4-6]

Элемент	Растворимость элемента в меди в зависимости от температуры, % масс.		
	800 °С	400 °С	20 °С
Хром	0,14	0,03	менее 0,03
Алюминий	7,9	9,4	около 7,5
Кремний	3,9	5,3	около 3,2
Бор	0,29	0,2	менее 0,06

Кремний. Известно, что силицирование меди и ее сплавов позволяет повысить их износостойкость и сопротивление газовой и электрохимической коррозии в различных агрессивных средах [2]. Благодаря широкому применению сплавов меди с кремнием (кремнистых бронз) в промышленности взаимодействие кремния с медью хорошо изучено, а диаграмма состояния медь – кремний достаточно широко известна. Однако, многообразие силицидных фаз в системе Cu-Si усложняет выявление фаз, определяющих наиболее благоприятную структуру

защитного слоя. что касается стойкости при нагревании, то кремний при нагревании выше 400 °С взаимодействует с кислородом воздуха образуя оксиды SiO и SiO₂, защитные свойства таких оксидных пленок достаточно высокие.

Алюминий. Самый эффективный элемент из анализируемых, значительно изменяющий структуру и свойства поверхностных слоев меди. Алитирование как способ увеличения жаростойкости сплавов на железной основе известен с 1915 г. 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, по сути, керамика или шпинель, обладающая намного лучшими защитными свойствами, чем CuO и CuO₂ [7]. 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 [8]. Очевидно, что чем выше концентрация алюминия на поверхности, тем более эффективная защита должна реализовываться. При недостатке алюминия он не предотвращает процесс диффузии кислорода вглубь изделия, что приводит к активному окислению меди.

Бор. Как таковое борирование меди термодиффузионным путем не целесообразно, он может использоваться лишь в качестве сопутствующего элемента, который повышает технологичности процесса. Известно, что бор является эффективным раскислителем для меди при этом, например, не оказывает негативного влияния на удельную электропроводность и теплопроводность. Активный бор в насыщающей среде способствует лучшему растворению окислов меди на поверхности изделия при начальных стадиях химико-термической обработки, способствуя повышению качества процесса и снижению дефектности. Растворимость бора в меди незначительна [6], но при присутствии других фаз в слое, например алюминиды Al₄Cu₉, кубической сингонии, растворение представляется возможным с более высокой концентрацией. С точки зрения участия защитном действии слоя, то если на поверхности покрытия присутствует некоторое количество бора, то при повышенных температурах он активно остекловывается с образованием соединения B₂O₃, а при недостаточной концентрации, участвует в образовании комплексных оксидов (шпинели).

Таким образом, из рассматриваемых примеров легирования меди элементами можно условно провести ранжирование, по их предполагаемой эффективности в следующей последовательности, на первом месте Al, затем Si, далее В и Cr.

Литература

1. Коломыцев, П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П.Т. Коломыцев. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
2. Минкевич, А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 491 с.
3. Коршунова, Т.Е. Медь и медные сплавы : учебное пособие / Т.Е. Коршунова. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. – 156 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3т.: Т. 3. Кн. 2 / Под общ. Ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – 448 с .
5. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди; под ред. С. В. Шухардина. - Наука, 1979 г. - 248 с.
6. Bulletin of alloy phase diagrams, Vol. 3, №1, – 1982. – p. 46.

7. В.М. Константинов Исследование особенностей структуры и свойств термодиффузионных жаростойких покрытий на меди / В.М. Константинов, В.Г. Дашкевич, И.В. Плетенев // Литье и металлургия. №1, 2021. – С. 124 – 129.

8. Николаев, А.К. Жаропрочные (низколегированные) сплавы на основе меди // В Сб. «Медь. Латунь. Бронза» под общей редакцией Ю.Н. Райкова. – М.: ОАО «Институт Цветметобработка», 2006. – С. 21-52.