



УДК 536.21

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОТВОДЯЩЕЙ СПОСОБНОСТИ МЕДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЗАЩИТНЫМ ДИФФУЗИОННЫМ СЛОЕМ И ИХ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

*И. В. ПЛЕТЕНЕВ, В. Г. ДАШКЕВИЧ, Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: ipletenev@mail.ru.*

Проведена оценка эффективности теплоотвода в условиях стационарного теплового поля ламельного элемента с диффузионным алюмосодержащим слоем разной толщины исходя из формирующейся разницы температур по длине элемента. При толщине диффузионного слоя 100 ± 10 мкм интегральный коэффициент теплопроводности диффузионного слоя составил $45 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$. Коррозионная стойкость диффузионных алюмосодержащих покрытий в растворе азотной кислоты (10 мас. %, 25°C) при условии предварительного окисления в 2,3 раза выше стойкости технической меди.

Ключевые слова. Диффузионное насыщение, алитирование, медь, теплопроводность, коррозионная стойкость.

STUDYING THE HEAT-RESPANDING ABILITY OF COPPER ELEMENTS WITH A PROTECTIVE DIFFUSION LAYER AND THEIR CORROSION RESISTANCE

*I. V. PLETENEV, V. G. DASHKEVICH, Belarusian National Technical University,
Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: ipletenev@mail.ru.*

The heat removal efficiency was assessed under conditions of a stationary thermal field of a lamellar element with a diffusion aluminum-containing layer of different thickness based on the temperature difference formed along the element length. With a diffusion layer thickness of $100 \pm 10 \mu\text{m}$, the integral thermal conductivity coefficient of the diffusion layer was $45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. The corrosion resistance of diffusion aluminum-containing coatings in a nitric acid solution (10% by weight, 25°C) under the condition of preliminary oxidation is 2,3 times higher than the resistance of technical copper.

Keywords. Diffusion saturation, aluminizing, copper, thermal conductivity, corrosion resistance.

Введение

Низкий коэффициент теплопроводности не позволяет эффективно использовать многие коррозионно-стойкие металлы и сплавы в теплообменной аппаратуре химических производств. С другой стороны, чистая техническая медь отлично подходит в качестве эффективного по теплопроводности материала, однако подвержена влиянию коррозионно-активных сред и разрушению при повышенных температурах. В связи с этим становится актуальным изучение вопроса защиты медных элементов теплоотводящих устройств защитными покрытиями с высокими показателями теплопроводности [1].

По мнению авторов, в современном производстве неоправданно оставлен без внимания вариант термомодифицированного упрочнения, который имеет существенный потенциал для защиты меди и медных сплавов. В ранее проведенных авторами работах на примере ламельных элементов стекольного производства отмечена высокая стойкость алюмосодержащих покрытий диффузионного типа при высоких температурах, однако не раскрыт вопрос эффективности теплоотводящих свойств при различной толщине диффузионного защитного слоя и стойкости в различных коррозионных средах, растворах кислот и пр.

Известно, что теплопроводность защитного слоя в большинстве случаев будет значительно ниже исходной теплопроводности меди, которая составляет $401 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ при температуре 300 K . Если на поверхности в качестве защитного слоя будет находиться сплав на медной основе, то, согласно литературным данным, одним из наилучших вариантов у медных сплавов по теплопроводности будет являться латунь Л96, которая имеет коэффициент теплопроводности, равный $110 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, и алюминиевая бронза БрА5 с коэффициентом теплопроводности $105 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [2].

Отметим одну особенность, влияющую на ситуацию с теплопроводностью. Для чистой меди с повышением температуры происходит незначительное снижение коэффициента теплопроводности, а, например, для алюминиевых бронз и многих других сплавов на медной основе характерно увеличение коэффициента теплопроводности с повышением температуры. Поэтому оценка эффективности теплоотводящей функции должна проходить не только с учетом толщины слоя и структуры, но и характера поведения теплопроводности с повышением температуры.

Среди материалов зарубежного производства для защиты меди используются разные варианты, например, покрытия металлокерамикой, полученные плазменным напылением с коэффициентом теплопроводности порядка 30 Вт/(м·К) (АМС – HF 120, Германия) или гальванические покрытия сплавом на основе никеля с коэффициентом теплопроводности 80 Вт/(м·К) (АМС – HWR, Германия). Такие покрытия выделяются высокой износостойкостью и применяются для защиты, как правило, фурм металлургического производства [3].

Что касается коррозионной стойкости, то медь мало склонна к пассивации, поэтому в окислительных средах с сильным окислительным эффектом, например в азотной кислоте, в аммиаке и его производных, не имеет высокой стойкости [4]. Литературный анализ показывает, что более высокой коррозионной стойкостью, чем техническая медь, обладают медные сплавы, в частности алюминиевые бронзы. В серной кислоте (10 мас.%, 40 °С) стойкость алюминиевой бронзы в 5 раз выше, чем технической меди, скорость коррозии 0,002 и 0,01 мм/год соответственно [4]. В некоторых условиях данные противоречивые и эффективность диффузионных покрытий не очевидна, связано это может быть, например, с появляющейся гетерогенностью структуры.

Таким образом, целью данной работы является оценка влияния алюмосодержащих покрытий диффузионного типа на меди на ее теплопроводность и коррозионную стойкость.

Материалы и методика исследований

Термомодиффузионное насыщение проводили в порошковой среде при печном нагреве в герметичном контейнере с плавким затвором. Режим обработки: температура – 560 °С, время – 4–6 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) размером 70×15×1,5 мм, со слоем и без диффузионного слоя газовым пламенем, с разной интенсивностью и контролем температуры «холодной» и «горячей» части пластины. Нагрев производили обеспечивая стационарный режим теплообмена.

Химический состав диффузионного слоя исследовали микрорентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе ZEM 15 фирмы «ZepTools».

Для оценки коррозионной стойкости использовали методы ускоренных коррозионных испытаний в соответствии с ГОСТ Р 9.905. Испытания выполняли в среде 5%-ного раствора NaCl в течение 36 ч при непрерывном распылении соленого тумана с использованием комплекса коррозионных испытаний S 120 ip. Оценка коррозионной стойкости образцов в растворах кислот (азотной и серной) производили весовым и визуальным методами с определением времени до появления продуктов коррозии по ГОСТ 9.308-85 и полного разрушения защитного слоя, визуальную оценку – с применением стереоскопического тринокулярного микроскопа BS-3040T.

Результаты исследования и их обсуждение

Металлографический и рентгеноструктурные исследования образцов после насыщения показывают, что структура образующегося защитного слоя на меди – это прежде всего алюминиды меди и зона твердого раствора [1]. Диффузионный слой при длительности насыщения 4–6 ч и температуре 520–560 °С имеет слоистую структуру с ярко выраженной зоной твердого раствора и комплекса алюминидных фаз, твердых растворов на основе соединений Cu_3Al и Cu_9Al_4 (рис. 1).

Термомодиффузионный алюмосодержащий слой по поверхности образца часто имеет неоднородность химического состава, которая подтверждается результатами микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2). На поверхности образца могут находиться следы δ -фазы (Al_2Cu_3) с более высоким содержанием

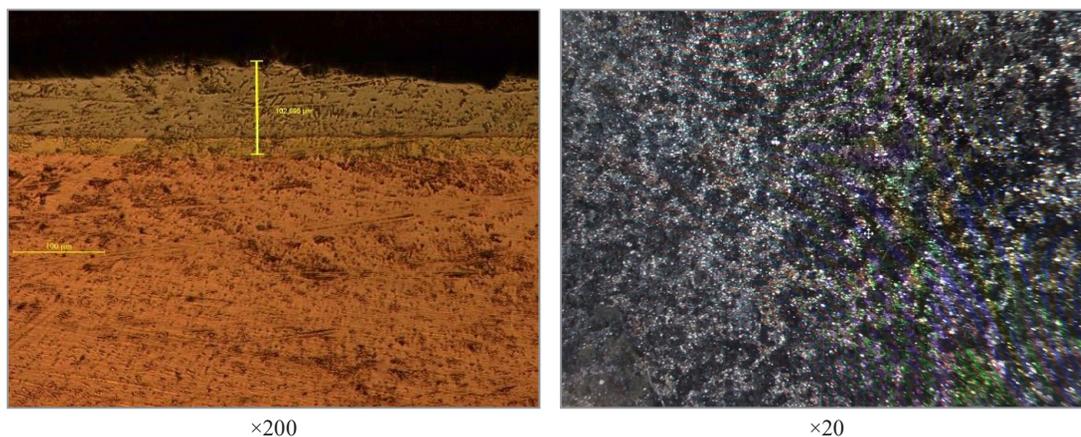


Рис. 1. Микроструктура диффузионного слоя на меди и стереомикроскопия поверхности (время – 6 ч, температура – 520 °С)

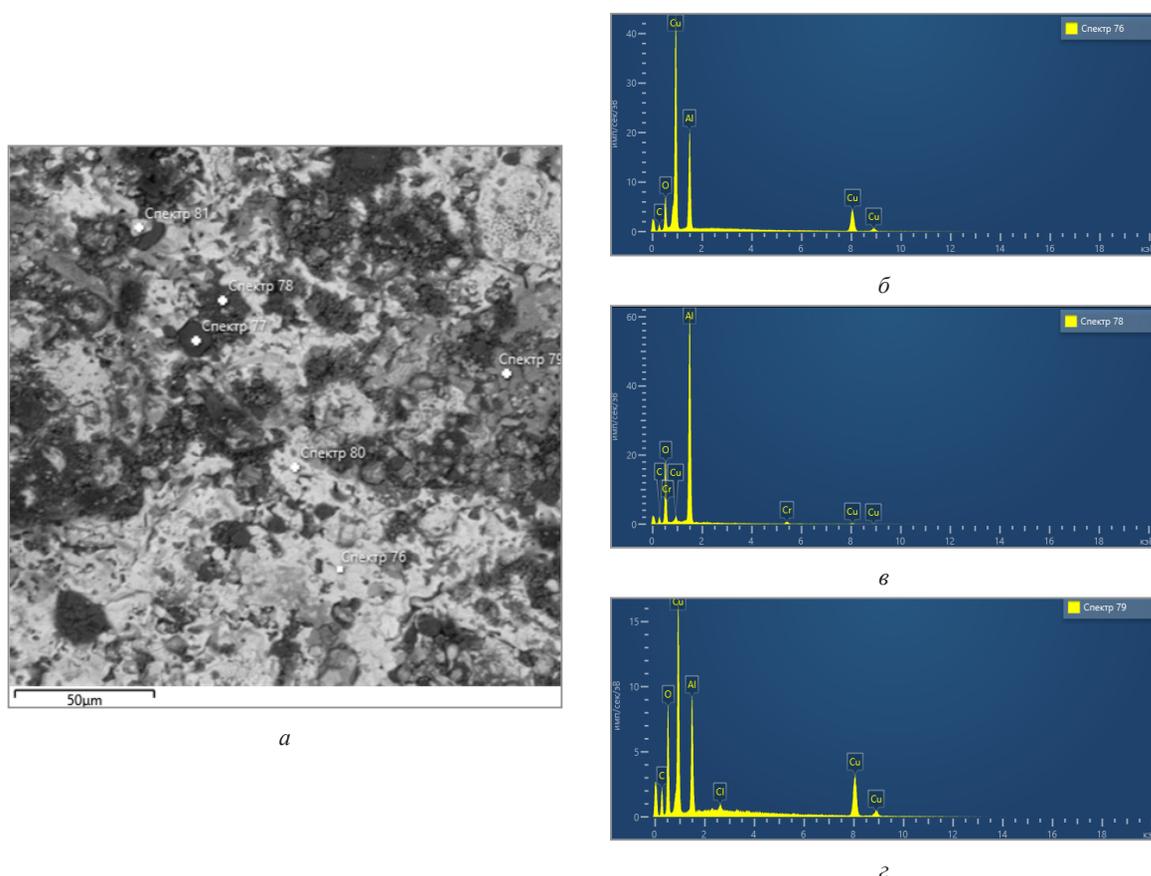


Рис. 2. Электронное изображение поверхности алитированного слоя на меди (а) и спектры поверхности образца с обозначенными точками микрорентгеноспектрального анализа (б, в, г):
 б – светлый участок поверхности (спектр 76); в – темный участок поверхности (спектр 78);
 г – серый участок поверхности (спектр 79)

алюминия, чем основная фаза термодиффузионного защитного слоя γ_2 -фаза (Al_4Cu_9). Ее появление зависит от условий обработки и используемой оснастки, в частности, например, от объема контейнера и времени охлаждения.

Образованный диффузионный слой будет являться тепловым сопротивлением, в результате присутствия которого замедлится теплопередача в медном элементе. По результатам предыдущих работ авторов получены значения коэффициента теплопроводности диффузионного слоя в исследуемом интервале температур [5], которые хорошо коррелируют со значениями коэффициента теплопроводности бронз различного состава, в частности с теплопроводностью алюминиевых бронз, например, при комнатной температуре и концентрации алюминия 10 мас. % в меди коэффициент теплопроводности равен

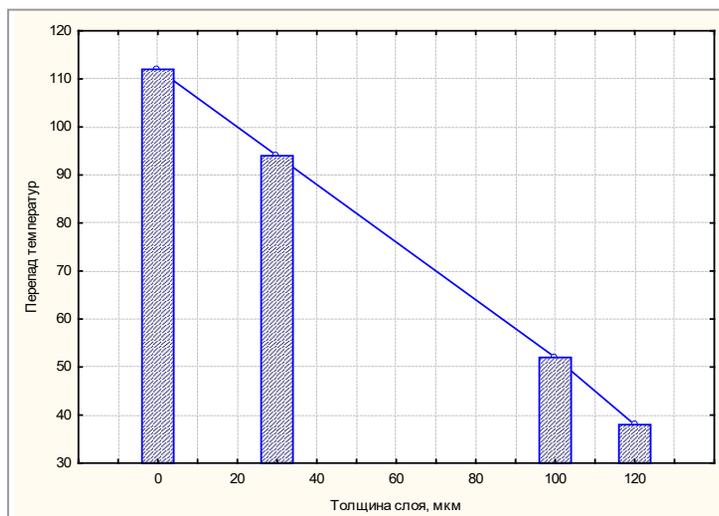


Рис. 3. Оценка эффективности теплоотвода в условиях стационарного теплообмена по разности температур в контрольных точках

60,8 Вт/(м·К), а при 20 мас. % уже 29,3 Вт/(м·К) [2]. Однако следует отметить, что результаты являются лишь приблизительными и не могут отражать в полной мере процесс тепломассопереноса. Кроме того, сам коэффициент теплопроводности определен только для конкретного интервала температур.

Кроме полученных значений коэффициента теплопроводности, наглядно эффективность работы ламельного элемента по теплоотводу может характеризовать разница температур, определенная по контрольным точкам в различных сечениях ламели (по удаленности от источника нагрева). Тогда в количественном выражении можно отметить, что толщина слоя около 30 мкм снижает эффективность теплоотвода на 14 %, слой в 100 мкм – на 51 %, 120 мкм – на 65 %.

Отметим, что такая оценка эффективности теплоотвода в условиях стационарного теплообмена позволяет установить ограничение на толщину слоя. Анализ обобщенных данных и результаты испытаний позволили рекомендовать толщину термодиффузионного слоя на ламельных элементах холодильников стекольного производства 80–100 мкм.

Известно, что химическая коррозия имеет место в сухих газах при высокой температуре. Во всех других средах (водных растворах солей, кислот, щелочей, в воздухе и других газах, содержащих влагу), являющихся ионными проводниками электрического тока (электролитами), протекает электрохимическая коррозия. Работа теплообменных устройств в большинстве своем характеризуется протеканием электрохимической коррозии, которая требует наличия электролита, эту роль часто выполняет конденсат. Отметим, что одновременно с коррозией может происходить пассивация в результате образования на поверхности металла защитных слоев – оксидов.

На рис. 4 показан внешний вид образцов в процессе наблюдения появляющихся коррозионных повреждений.



Рис. 4. Мониторинг образцов при испытаниях на коррозионную стойкость в камере солевого тумана и под воздействием растворов кислот (10 мас. %, 25 °С): а – с предварительным окислением, 24 ч; б – без предварительного высокотемпературного окисления, 1 ч

По результатам испытаний коррозионная стойкость диффузионных алюмосодержащих покрытий в растворе азотной кислоты (10 мас. %, 25 °С) при условии предварительного оксидирования оказалась в 2,3 раза выше стойкости технической меди.

Выводы

В результате выполненной работы проанализированы особенности структур диффузионных слоев на меди марки М1, которые получены из порошковых смесей, обеспечивающих легирование преимущественно алюминием. Проведен анализ теплофизических свойств термодиффузионных слоев по скорости нагрева в условиях стационарного теплового поля медного элемента в виде ламели со слоем и без диффузионного слоя. Установлено, что за счет наличия диффузионного слоя происходит снижение скорости нагрева медного элемента, в частности при толщине 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 100±10 мкм интегральный коэффициент теплопроводности диффузионного слоя составил 45 Вт/(м·К). Показано, что медные образцы с алюминийсодержащим термодиффузионным слоем обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем техническая медь, в растворах соляной и азотной кислот, особенно с предварительным высокотемпературным окислением термодиффузионного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Лариков, Л.Н.** Тепловые свойства металлов и сплавов: справ. / Л.Н. Лариков, Ю.Ф. Юрченко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 439 с.
3. KME group [Electronic resource]: kme-special-products-solutions-gmbh – Mode of access: <https://www.kme.com/en/> – Date of access: 14.02.2023.
4. **Ворошнин, Л.Г.** Антикоррозионные диффузионные покрытия // Л.Г. Ворошнин – Минск: Наука и техника, – 1981. – 296 с.
5. **Плетенев, И.В.** Оценка эффективности теплоотвода медных элементов технологического оборудования с диффузионным защитным слоем / И.В. Плетенев // *Вестник БарГУ. Сер. Технические науки*. 2023. – № 1. – С. 31–38.

REFERENCES

1. **Konstantinov V.M., Dashkevich V.G., Pletenev I.V.** Issledovanie osobennostej struktury i svojstv termodiffuzionnyh zharostojkih pokrytij na medi [Study of the structural features and properties of heat-resistant thermal diffusion coatings on copper]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 124–129.
2. **Larikov L.N., Jurchenko Ju.F.** *Teplovyje svojstva metallov i splavov* [Thermal properties of metals and alloys]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1985, 439 p.
3. KME group [Electronic resource]: kme-special-products-solutions-gmbh – Mode of access: <https://www.kme.com/en/> – Date of access: 14.02.2023.
4. **Voroshnin L.G.** *Antikorrozionnye diffuzionnye pokrytija* [Anticorrosive diffusion coatings]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1981, 296 p.
5. **Pletenev I.V.** Ocenka jeffektivnosti teplootvoda mednyh jelementov tehnologicheskogo oborudovanija s diffuzionnym zashhitnym sloem [Assessment of the efficiency of heat removal of copper elements of process equipment with a diffusion protective layer]. *Vestnik BarG U. Serija Tehnicheskie nauki = Bulletin of BarS U. Series Engineering sciences*, 2023, no. 1, pp. 31–38.