

5. Shtansky D. V., Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N. // Ibid. 2012. Vol. 206. P. 4840.
6. Kuptsov K. A., Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sheveiko A. N., Shtansky D. V. // Ibid. 2013. Vol. 216. P. 273.
7. Леваишов Е. А., Погужев Ю. С., Рогачев А. С. и др. // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2010. № 3. С. 26.
8. Oliver W. C., Pharr G. M. // J. Mater. Res. 1992. Vol. 7. P. 1564.
9. Pharr G. // Mater. Sci. 1998. Vol. 253. P.151.
10. Ding X., Zeng X. T., Goto T. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 198. P. 432.
11. Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 2418.
12. Polcar T., Cavaleiro A. // Ibid. 2011. Vol. 206. P. 686.
13. Dreiling I., Haug A., Holzschuh H., Chasse T. // Ibid. 2009. Vol. 204. P. 1008.
14. Escobar-Alarcon L., Camps E., Romero S. et al. // Appl. Phys. A. 2010. Vol. 101. P. 771.
15. Voevodin A. A., Zabinski J. S. // Wear. 2006. Vol. 61. P. 1285.
16. Fominski V. Yu., Romanov R. I., Gusarov A. V., Celis J.-P. // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. P. 7813.
17. Mallouky A., Bernede J. C. // Thin Solid Films. 1988. Vol. 158. P. 285.
18. Polcar T., Evaristo M., Colac R. et al. // Acta Mater. 2008. Vol. 56. P. 5101.
19. Matthews D. T. A., Ocelik V., Bronsveld P. M., De Hosson J. Th. M. // Ibid. P. 1762.
20. Voevodin A. A., O'Neill J. P., Zabinski J. S. // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 116. P. 36.
21. Gilmore R., Baker M. A., Gibson P. N. et al. // Ibid. 1998. Vol. 108–109. P. 345.
22. Martínez-Martínez D., López-Cartes C., Fernández A., Sánchez-López J. C. // Ibid. 2008. Vol. 203. P. 756.
23. Bae Y. W., Lee W. Y., Besmann T. M. et al. // Mater. Sci. Eng. 1996. Vol. 209. P. 372.
24. Kubart T., Polcar T., Kopecky L. et al. // Surf. Coat. Technol. 2005. Vol. 193. P. 230.
25. Polcar T., Evaristo M., Stueber M., Cavaleiro A. // Wear. 2009. Vol. 266. P. 393.

УДК 621.791.3 : 621.793.3

ТЕРМОДИФУЗИОННОЕ МЕДНЕНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

© 2013 г. **Б. Н. Гузанов, Г. В. Минеев**

Российский государственный профессионально-педагогический университет (РГППУ), г. Екатеринбург
Уральский институт государственной противопожарной службы (Ури ГПС) МЧС России, г. Екатеринбург

Б. Н. Гузанов – докт. техн. наук, зав. кафедрой материаловедения, технологии контроля в машиностроении и методики профессионального обучения РГППУ (620012, г. Екатеринбург, ул. Машиностроителей, 11).
Тел.: (343) 327-19-64. E-mail: guzanov_bn@mail.ru.

Г. В. Минеев – ст. препод. кафедры общетехнических дисциплин Ури ГПС МЧС России (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22). E-mail: mineev_gleb@mail.ru.

Экспериментально определены оптимальные параметры термодиффузионного меднения хромоникелевых сталей в расплаве солей состава CuCl-KCl-ZnCl_2 . Толщина покрытия зависит от температурно-временного режима обработки и контролируется конкурирующими процессами растворения поверхностного слоя и встречного осаждения меди. В результате выполненных комплексных металлофизических исследований показано, что на поверхности образцов формируется медное покрытие требуемой морфологии с заданными технологическими свойствами.

Ключевые слова: термодиффузия, меднение, сталь, расплав, покрытие, химический состав.

The optimum parameters of thermal-diffusion copper plating of chromium-nickel steels in salt melt of the CuCl-KCl-ZnCl_2 composition are experimentally found. The coating thickness is dependent of temperature-time mode of processing and controlled by competing processes of dissolution of the surface layer and oncoming copper deposition. As a result of completed complex metal-physical researches it is shown that copper coating of required morphology with specified technological properties is formed on the surface of samples.

Key words: thermal diffusion, copper-plating, steel, melt, coating, chemical composition.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих отраслях техники широкое применение находят разнообразные и довольно ответственные изделия, получаемые соединением деталей из разнородных материалов. Для изготовления таких изделий в ряде случаев целесообразно использовать пайку, которая при соблюдении определенных условий позволяет достичь требуемых служебных свойств паяного

шва. Как показано в работах [1, 2], весьма важным здесь является формирование на одной из спаиваемых поверхностей специального технологического покрытия, по составу и свойствам аналогичного противоположной поверхности. Только в этом случае становится возможным образование непрерывной структурной связи в процессе растворения и диффузии припоя между спаиваемыми поверхностями, что способствует их надежному сцеплению при кристаллизации шва.

Чаще всего на практике соединение осуществляют в комбинации таких материалов, как медь и сталь, поэтому наибольшее значение приобретают технологии меднения стальных деталей. Медное покрытие в качестве технологического должно быть не очень толстым, иметь развитую поверхность и обеспечивать межатомное взаимодействие по границе раздела с образованием выраженной диффузионной зоны. Особое внимание при разработке технологий меднения сталей следует уделять температурно-временному режиму нанесения покрытия, причем процесс насыщения должен быть достаточно кратковременным и проходить при умеренных температурах [3].

Цель работы – исследование структуры и свойств термодиффузионных медных покрытий на хромоникелевых сталях, сформированных в расплавах солей, в зависимости от выбранных параметров обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материала подложки для термодиффузионного меднения была использована сталь 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632-72). Насыщающая среда представляла собой расплавы хлоридов меди и ряда щелочно-земельных металлов состава $63\text{CuCl} + 18,5\text{KCl} + 18,5\text{ZnCl}_2$ (мас.%) [4]. Для получения расплава смесь солей указанного состава нагревали в муфельной печи ПМШП-1-0,7 до температуры плавления, а затем, в соответствии с разработанной матрицей эксперимента, проводили обработку образцов при определенных условиях насыщения, варьируя температуру и время.

Микроструктуру поверхностных слоев после меднения исследовали с помощью оптического микроскопа «Neophot-21» на травленных в 6 %-ном растворе азотной кислоты металлографических шлифах. Микротвердость медных слоев определяли на косых шлифах с применением микротвердомера PMT-3М при нагрузке 20 г и времени воздействия 10 с. Изменения массы образцов до и после формирования покрытия отслеживали на аналитических лабораторных весах.

Для определения характера распределения элементов в приповерхностных слоях медненных образцов использовали растровый электронный микроскоп JSM 6490 LV с системой энергодисперсионного микроанализа «Oxford Inca Energy 350». Рентгеноструктурный фазовый анализ покрытия проводи-

ли на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» в отфильтрованном CuK_α -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При обработке в расплаве солей, представляющих собой ионные жидкости, формирование покрытия происходит в результате контактного вытеснения металлов из расплавов их соединений другими, более электроотрицательными металлами. Для протекания такой реакции необходимо, чтобы равновесный потенциал металла-основы был более отрицательный, чем у покрытия, при прочих равных условиях [5]. Для железа равновесный электродный потенциал равен $-0,440\text{ В}$, а для меди $+0,345\text{ В}$, что и обеспечивает возможность осаждения меди на сталь [6].

Структура и морфология металлического покрытия определяются условиями процесса формирования, а также природой взаимодействующих металлов. В связи с тем, что металлизация осуществляется за счет осаждения, покрытие может либо представлять собой чистый индивидуальный компонент, либо образовывать с металлами основы переходную диффузионную зону на основе твердых растворов замещения. Типология фаз и их процентное соотношение зависят от температурно-временных параметров обработки и устанавливаются экспериментально [7].

На рис. 1 показана кинетика формирования медного покрытия в зависимости от темпера-

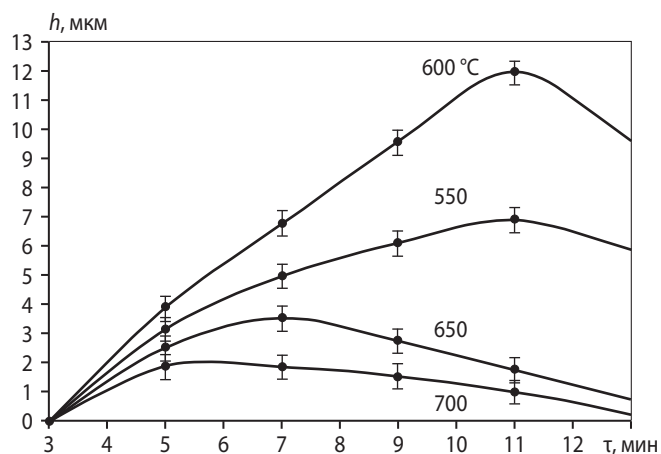


Рис. 1. Влияние режима обработки на кинетику формирования медного покрытия
h – толщина покрытия

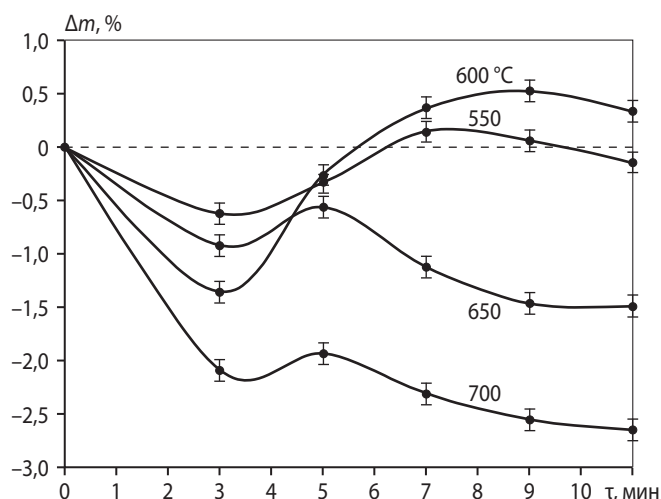


Рис. 2. Изменение массы образцов в зависимости от температуры и времени выдержки в расплаве солей

туры и времени обработки. Видно, что во всем диапазоне исследованных температур в течение 3-минутной выдержки в расплаве солей покрытие на поверхности стали не обнаруживается. При этом наблюдается уменьшение массы образцов (см. рис. 2), причем более заметное при повышении температуры. Следовательно, можно считать, что на первом этапе обработки происходит химическое растворение поверхности образцов

с переходом компонентов стали в расплав. Дальнейшее увеличение времени обработки до 5 мин снижает относительную потерю массы образцов, что свидетельствует о начале формирования медного покрытия.

По результатам металлографических исследований (рис. 3), слой меди практически без дефектов образовался только при температурах 550 и 600 °C, причем во втором случае его толщина (h) более чем в 2 раза выше. Увеличение времени выдержки до 11 мин при указанных температурах способствует нарастанию h до предельного для обоих образцов уровня. Более продолжительная выдержка приводит к уменьшению толщины покрытия и нарушению его сплошности.

С ростом температуры обработки сплошность покрытия нарушается, в нем образуется большое количество дефектов в виде сплошных пор и отслоений, и уже при 700 °C оно имеет выраженный островковый характер, т. е. по сути покрытием как таковым не является. При $t > 5$ мин количество осажденной меди на поверхности снижается, что и отразилось на соответствующих кривых изменения массы образцов (см. рис. 2). Более того, при этих температурах и

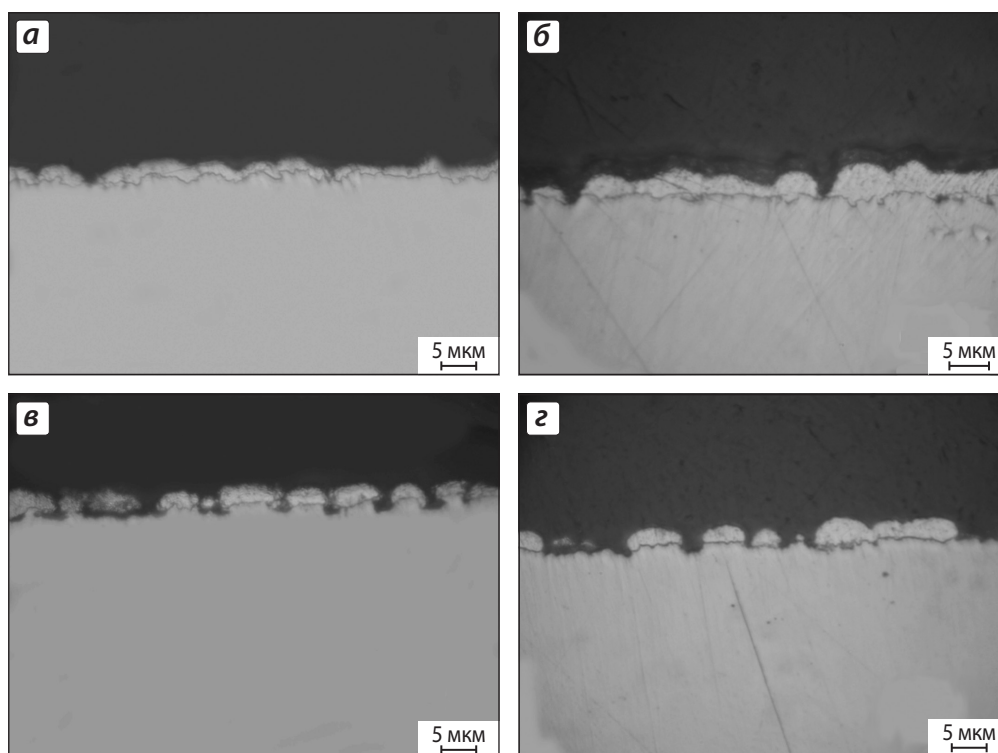


Рис. 3. Микроструктура медного покрытия в зависимости от температуры обработки ($\tau = 5$ мин)
 $t, ^\circ\text{C}$: а – 550, б – 600, в – 650, г – 700

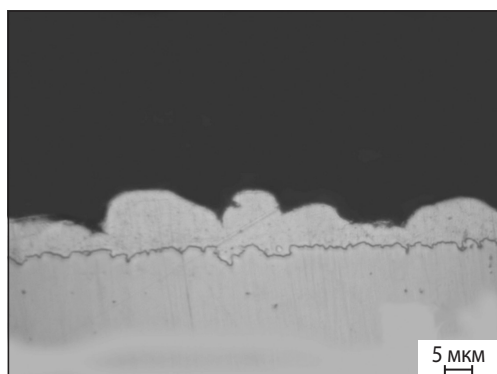


Рис. 4. Микроструктура медного покрытия на стали 12X18H10T ($t = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 11\text{ мин}$)

$\tau \geq 11\text{ мин}$ наличие меди на поверхности образцов металлографически обнаружить не удалось.

Анализ полученных результатов показывает, что при обработке в расплавах солей идет конкурирующий процесс растворения поверхностного слоя и встречный процесс меднения. При $t > 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ первый процесс превалирует, что не позволяет сформировать на поверхности стали технологическое покрытие, пригодное в качестве промежуточного для пайки. Наилучшие результаты достигнуты при температуре обработки $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 11 мин. В этом случае удается получить слой меди толщиной $\sim 12\div 13\text{ мкм}$ с достаточно развитой поверхностью без видимых внутренних дефектов и отслоений (рис. 4).

Исследования показали (рис. 5), что сформированное покрытие на глубину до 10 мкм имеет

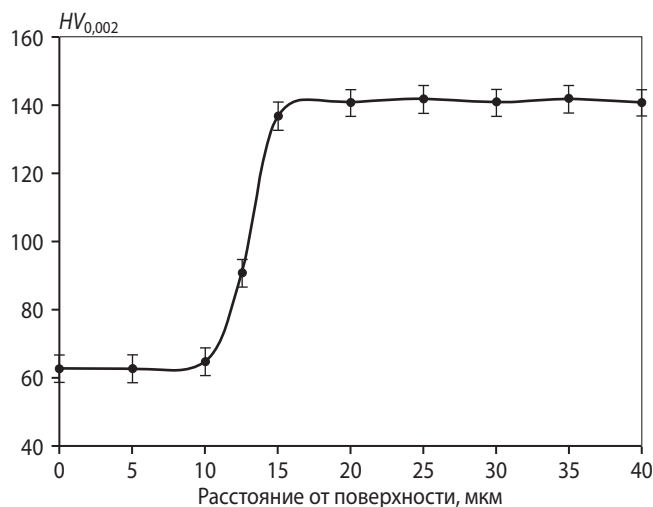


Рис. 5. Распределение микротвердости по толщине медного покрытия

практически одинаковую твердость, близко соответствующую твердости электролитической меди: на уровне $HV_{0.002} = 62\div 64$. Далее, на расстоянии 10–15 мкм от поверхности ее значения довольно плавно возрастают до $HV_{0.002} = 140\div 145$, что и соответствует твердости, характерной для изучаемой аустенитной стали [8]. Подобная закономерность отмечается для покрытий, образующих при выбранных режимах насыщения диффузионную переходную зону, которая существенно повышает прочность сцепления композиции сталь–покрытие.

Микрорентгеноспектральный анализ позволил установить, что покрытие, полученное по указанной технологии, состоит из двух зон, последовательно расположенных друг за другом. Внешняя зона размером до 10 мкм, составляющая $\sim 75\div 80\%$ от общей измеренной толщины покрытия, представляет собой практически чистую медь и является собственно самым технологическим покрытием (рис. 6). По сути, эта зона сформировалась в процессе контактного вытеснения меди из солевых расплавов и последующего осаждения ее на поверхности стали. На границе «сталь–покрытие» обнаруживается тонкая, толщиной $\sim 3\text{ мкм}$, диффузионная зона, содержание меди в которой плавно уменьшается до нуля. Здесь совместно с медью идентифицируются основные химические элементы стали – железо, никель и хром. Как показано в работе [9], медь обладает определенной растворимостью в аустените, которая в присутствии никеля может значитель-

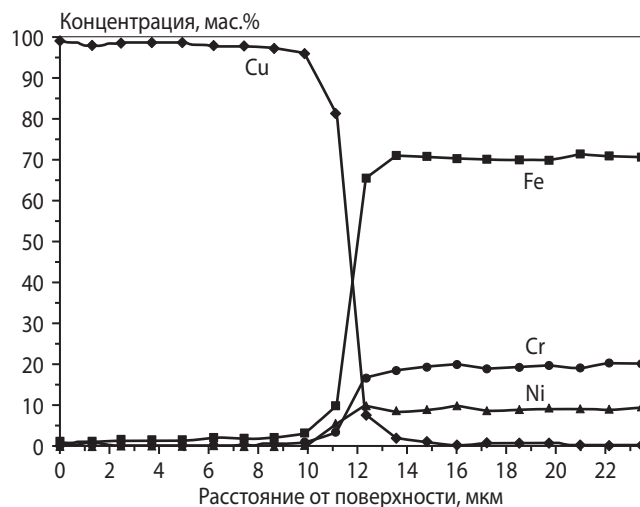


Рис. 6. Кинетика распределения химических элементов по толщине медного покрытия

но возрастать и достигать значений вплоть до 3 мас.%, что многократно превышает ее растворимость в феррите.

По-видимому, при рассматриваемых условиях меднения в переходную зону осуществляется диффузионное поступление меди, которая с элементами аустенитной стали образует твердые растворы. Последнее вполне возможно, поскольку атомные радиусы железа (1,26 Å) и меди (1,28 Å) мало отличаются, а технологический режим обработки происходит при достаточной диффузионной подвижности атомов меди в железе, чему, как было показано выше, будет дополнительно способствовать никель, доля которого в стали составляет не менее 10 мас.%. Весьма вероятно, что диффузная зона представляет собой твердый раствор меди, хрома и никеля в γ -железе переменной концентрации в зависимости от содержания меди. Следует отметить, что и в самом медном слое в приповерхностных слоях на определенной глубине от поверхности раздела обнаруживаются железо, а также, в меньшей степени, никель и хром, поступающие из стали основы за счет встречной диффузии в процессе нанесения покрытия.

Проведенный рентгеноструктурный анализ позволил идентифицировать фазовый состав приповерхностных слоев образца с медным покрытием. На рис. 7 приведена рентгенограмма для образца стали 12X18H10T с медным покрытием, сформированным в расплаве солей при $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 11 мин.

Видно, что при углах отражения $2\theta = 44,5^\circ$ и $50,6^\circ$ обнаруживаются два пика с весьма высокой интенсивностью, которые были идентифицированы как γ -Cu, что полностью отвечает известным данным [10]. Относительно малая полуширина этих пиков свидетельствует о том, что это практически чистая медь, находящаяся в составе покрытия. На больших углах отражения, соответствующих плоскостям (220) и (311), на рентгенограмме присутствуют два очень сильных импульса, имеющих по два явно выраженных пика. Анализ показал, что они представляют собой отражения от γ -Cu и твердого раствора на основе γ -Fe. Это позволяет заключить, что медь входит в состав твердого раствора γ -Fe и формирует новый твердый раствор. Импульсы весьма размыты, однако положение максимумов линий, соответствующих

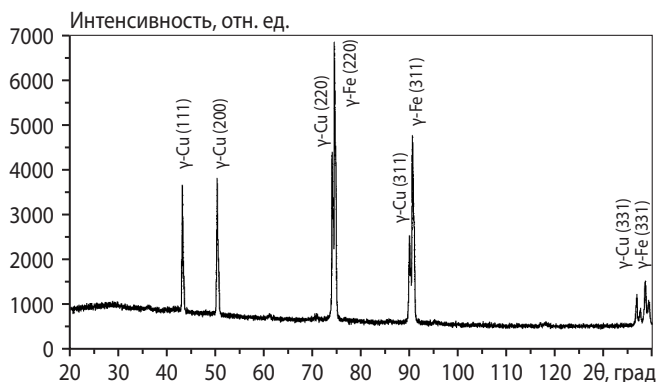


Рис. 7. Рентгенограмма образца стали 12X18H10T с медным покрытием, сформированным в расплаве солей при $t = 600^\circ\text{C}$ в течение 11 мин

твердому раствору γ -Fe, практически не сместились в сторону меньших углов по сравнению с аналогичными линиями на рентгенограмме, полученной при тех же условиях съемки для исходной стали без покрытия. Можно предположить, что медь частично искажает решетку γ -Fe, входя в его состав, в то время как увеличения постоянной решетки вследствие растворения меди не происходит. Подобное технологическое покрытие, эффективная толщина которого включает собственно само покрытие и диффузионную зону, является характерным для термодиффузионных покрытий и обеспечивает надежное сцепление меди с подложкой.

ВЫВОДЫ

1. При термодиффузионном насыщении в расплаве солей состава 63%CuCl + 18,5%KCl + 18,5%ZnCl₂ формирование технологического медного покрытия требуемых морфологии и толщины на стали 12X18H10T происходит по определенному режиму обработки в интервале температур 550–600 °C и времени выдержки 8–11 мин.
2. Полученное покрытие со средней толщиной 10–15 мкм имеет развитую поверхность, образование которой не нарушает сплошности самого слоя, что может быть полезно при формировании паяного шва.
3. В структуре покрытия обнаруживается переходная диффузная зона, которая способна значительно повысить прочность сцепления слоя меди с аустенитной сталью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2101147 (РФ). Способ пайки изделий / В. Н. Семенов, Н. Г. Курбатов, С. В. Ларионов и др. 1998.
2. Пат. 2156183 (РФ). Способ пайки труб / В. Н. Семенов, В. В. Сагалович. 2000.
3. Каржавин В. В., Гузанов Б. Н., Минеев Г. В. // Свароч. пр-во. 2009. № 2. С. 22.
4. Пат. 2359793 (РФ). Способ подготовки к пайке деталей из коррозионно-стойких сталей и сплавов никеля (варианты) / В. В. Каржавин, Г. В. Минеев. 2009.
5. Озеряная И. Н., Манухина Т. И., Шардакова Г. Н., Шаманова Н. Д. // Расплавы. 1990. № 6. С. 70.
6. Равделя А. А. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Спец. лит-ра, 1998.
7. Манухина Т. И., Озеряная И. Н., Шаманова Н. Д. и др. // Расплавы. 1991. № 5. С. 10.
8. Иванько А. А. Твердость: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. Киев: Наук. думка, 1968.
9. Фофанов Д. П., Павлов О. В. // Арматуростроение. 2010. № 1(64). С. 62.
10. Штольц А. К., Медведев А. И., Курбатов Л. В. Рентгеновский фазовый анализ: Метод. указания к лабор. работам. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. <http://window.edu.ru/resource/728/28728>.

Издательский Дом МИСиС представляет:

Технология порошковых материалов и изделий

Курс лекций

Автор: В. К. Нарва

М.: ИД МИСиС, 2012. – 171 с.

Рассмотрены вопросы формирования структуры и свойств порошковых материалов с особыми свойствами: пористых, антифрикционных, фрикционных, электротехнических. Описаны применяемые технологические схемы производства конструкционных материалов, методы повышения свойств за счет легирования основы, а также путем термической, химико-термической и термомеханической обработки. Оценены преимущества и недостатки метода порошковой металлургии применительно к материалам различного назначения.

Издание предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 150108 «Порошковая металлургия, композиционные материалы, покрытия», 150701 «Физикохимия процессов и материалов», а также магистров, обучающихся по направлению «Металлургия».

■ ■ ■ ■

Курс лекций можно купить в книжном павильоне Издательского Дома МИСиС по адресу:

Москва, Ленинский пр-т, 4, главный корпус МИСиС, цокольный этаж; тел.: **(495) 638-44-12**.

Для приобретения издания по безналичному расчету необходимо предварительно оформить заказ по электронной почте: **alek-drovna@yandex.ru** (справки по тел.: **(495) 638-44-28**).