

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК ИТТРИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ

Н.В. Камышанченко

г. Белгород, Белгородский государственный университет

И.М. Неклюдов, С.В. Шевченко, В.И. Сытин, В.Н. Воеводин, А.Т. Лопата

г. Харьков, ИФТТМТ ННЦ ХФТИ

Эффективное использование металлов, в частности меди, спрос на которую возрастает, является одной из составляющих технического прогресса. Научно-технический прогресс в отраслях промышленности, использующих медь, и, в первую очередь, в электровакуумной, электронной, ускорительной и криогенной технике, атомной энергетике и др. отраслях промышленности, вызывает непрерывное повышение требований к качеству полуфабрикатов из этого материала в состоянии поставки и к качеству деталей и узлов, изготовленных из этих полуфабрикатов.

Основным преимуществом меди, обуславливающим её широкое применение, является её высокая электро- и теплопроводность в широком интервале температур. По электропроводности медь уступает только серебру.

Наряду с требованиями высокой электропроводности, к полуфабрикатам из меди в настоящее время предъявляются особые требования по вакуумной плотности, по механической и электрической прочности, по термостойкости, по технологичности, по содержанию примесей, которые могут оказаться летучими в условиях высокого вакуума, и др. Для получения изделий электронной техники методом глубокой вытяжки необходимо, чтобы полуфабрикаты из меди имели мелкозернистую структуру и изотропные свойства.

Совместить в одном материале перечисленные выше требования практически невозможно. Недостаточная формоустойчивость и твёрдость чистой меди, низкие значения теплопрочности вызвали необходимость разработки микролегированных медных сплавов с определённым комплексом физико-химических, механических и технологических свойств. Многообразие областей использования меди и микролегированных медных сплавов на её основе обуслов-

ливаются различные специфические требования к этим свойствам.

Коррозия является процессом химического или электрохимического взаимодействия металлов с коррозионной средой. Для установления механизмов и общих закономерностей этого взаимодействия и разработки методов борьбы с ним необходимо знание свойств металлов и коррозионных сред. Микродобавки химически активных элементов могут существенно влиять на физико-химические свойства металлических материалов [1].

Целью настоящей работы является изучение поведения микролегированной иттрием меди в коррозионных средах.

Скорость окисления меди и микролегированной меди на воздухе в существенной мере зависит от состояния поверхности образцов, чистоты материала, состава газовой среды, в которой протекает реакция, и других факторов [2, 3].

Были проведены сравнительные испытания коррозионного поведения на воздухе при температурах 100, 200, 250°C меди М1, М06, МВэ и микролегированной меди с различным содержанием иттрия. Выбор температур 100–250°C обусловлен возможными температурами эксплуатации изделий электронной техники (конденсаторы, резисторы и др.), изготавливаемых из меди.

Исследования проводили на образцах как в мягком (отжиг в вакууме при 520°C, 1 ч), так и в твёрдом состоянии (деформированные на 50%). Скорость окисления определяли на образцах размерами 1x30x30мм³, окисление проводили в разогретой до заданной температуры горизонтальной муфельной печи, через которую пропускали осушенный воздух. Привесы образцов на единицу поверхности определяли гравиметрическим методом с точностью измерения $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г.

Таблица 1

Привес, нормированный на единицу площади, в зависимости от продолжительности окисления при температурах 100, 200 и 250°C

| Марка меди | Состояние образцов | Температура испытания, °C | $\Delta m/S \cdot 10^5$ г/см ² за время, ч | | | | | |
|--------------|--------------------|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 1 | 3 | 10 | 20 | 50 | 100 |
| М06 | деформированная | 100 | 0,23 | 0,69 | 1,62 | 2,38 | 3,95 | 5,71 |
| | отожжённая | 100 | 1,24 | 1,52 | 2,35 | 3,56 | 5,48 | 7,78 |
| МВэ | деформированная | 100 | 0,20 | 0,64 | 1,51 | 2,31 | 3,85 | 5,60 |
| | отожжённая | 100 | 1,14 | 1,45 | 2,31 | 3,28 | 5,32 | 7,59 |
| ММВ с 0,01 Y | деформированная | 100 | 0,19 | 0,46 | 0,72 | 1,16 | 1,24 | 1,36 |
| | отожжённая | 100 | 0,68 | 0,89 | 1,62 | 2,13 | 2,28 | 3,12 |
| ММВ с 0,02 Y | деформированная | 100 | 0,17 | 0,27 | 0,58 | 0,89 | 0,96 | 1,14 |
| | отожжённая | 100 | 0,46 | 0,58 | 0,74 | 1,12 | 1,86 | 2,45 |
| М06 | деформированная | 200 | 1,52 | 1,85 | 2,44 | 3,11 | 4,29 | 5,52 |
| | отожжённая | 200 | 2,03 | 2,41 | 2,85 | 4,36 | 6,72 | 8,64 |
| МВэ | деформированная | 200 | 1,46 | 1,79 | 2,40 | 2,98 | 4,15 | 5,44 |
| | отожжённая | 200 | 2,06 | 2,33 | 2,74 | 4,28 | 6,69 | 8,27 |
| ММВ с 0,01 Y | деформированная | 200 | 1,32 | 1,68 | 2,36 | 2,77 | 3,82 | 4,53 |
| | отожжённая | 200 | 1,78 | 2,12 | 2,48 | 3,92 | 5,47 | 6,95 |
| ММВ с 0,02 Y | деформированная | 200 | 1,30 | 1,63 | 2,27 | 2,58 | 3,64 | 4,12 |
| | отожжённая | 200 | 1,46 | 1,91 | 2,35 | 3,64 | 4,86 | 5,63 |
| М06 | деформированная | 250 | 9,03 | 15,21 | 23,20 | 25,53 | 31,95 | 36,08 |
| | отожжённая | 250 | 33,12 | 39,42 | 52,11 | 58,40 | 64,25 | 68,74 |
| МВэ | деформированная | 250 | 8,85 | 14,76 | 22,25 | 24,86 | 30,17 | 35,22 |
| | отожжённая | 250 | 31,43 | 37,25 | 49,58 | 57,63 | 63,95 | 67,68 |
| ММВ с 0,01 Y | деформированная | 250 | 6,79 | 12,64 | 20,36 | 24,31 | 28,74 | 33,83 |
| | отожжённая | 250 | 26,57 | 32,46 | 43,82 | 45,22 | 48,68 | 50,67 |
| ММВ с 0,02 Y | деформированная | 250 | 5,45 | 11,22 | 19,04 | 20,52 | 23,60 | 33,55 |
| | отожжённая | 250 | 8,57 | 14,16 | 28,56 | 32,16 | 37,45 | 42,68 |

В табл.1 приведены значения привеса, нормированные на единицу площади, в зависимости от продолжительности окисления при температурах 100, 200 и 250°C.

Как следует из результатов, приведенных в табл.1, медь в твёрдом состоянии проявляет меньшую скорость окисления, чем в мягком состоянии. Большая скорость окисления в мягком состоянии, по видимому, связана с увеличением микроскопической шероховатости поверхности при вакуумном отжиге материала, что приводит к увеличению эффективной площади поверхности [4].

Микролегированная медь ММВ с содержанием иттрия 0,01 – 0,02% в исследуемом интервале температур проявляет более низкие, по сравнению с медью марки М06 и МВэ, скорости окисления. Наибольшей скоростью окисления обладает медь марки М06. На образцах меди М1 и ММВ с содержанием иттрия более 0,03% в процессе окисления наблюдаются растрескивание и частичное осыпание окалины, что затрудняет определение скорости процесса окисления.

Сравнительные исследования адгезионных свойств окалины, формирующейся в течение 30 мин на поверхности образцов различных сортов меди, проведены при температуре 850°C. Перед испытаниями образцы подвергались обезжириванию, сушке и травлению в растворе из равных частей серной и азотной кислот. После травления образцы промывались проточной обессоленной водой и сушились в потоке сухого воздуха. Подготовленные образцы помещались в разогретую до 850°C печь и выдерживались в течение 30 мин. После отжига часть образцов охлаждалась в воде, а другая часть – остывала вне печи на воздухе.

На образцах, при визуальном осмотре, определялись однородность цвета окалины и площадь образца, свободная от окалины. Прочность сцепления окалины с основой оценивали по глубине царапины, наносимой стальной иглой, а наличие внутренних напряжений – по степени растрескивания окалины. Результаты исследований приведены в табл.2. Образцы меди М1, как после осты-

Таблица 2

Свойства окалины, сформировавшейся на образцах меди при отжиге 850 °С, 30 мин

| Марка меди | Отслоение окалины с площади, % | Склонность окалины к растрескиванию | Состояние окалины |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| М1 | 80 | + | При испытании окалина отслаивается по всей площади |
| М1, эл.луч. переплав | 0 | - | Цвет окалины однородный |
| М06 | 6 | + | Цвет окалины однородный, проявляются локальные отслоения |
| МВэ | 2 | + | Цвет окалины однородный, проявляются локальные отслоения |
| ММВ с 0,005%Y | 0 | - | Цвет окалины однородный |
| ММВ с 0,01%Y | 0 | - | Цвет окалины однородный, |
| ММВ с 0,02%Y | 0 | - | Цвет окалины однородный, |
| ММВ с 0,03%Y | 2 | - | Цвет окалины однородный, |
| ММВ с 0,05%Y | 4 | + | Цвет окалины однородный, проявляются локальные отслоения |

вания в воде, так и при остывании на воздухе, теряют окалину на площади до 80 %. На образцах меди МВэ, М1 электроннолучевого переплава, а также на образцах меди ММВ с добавками иттрия 0,005 – 0,02%, при окислении формируется однородная по цвету, хорошо сцеплённая с подложкой окисная плёнка.

На образцах меди М06 и ММВ с содержанием иттрия более 0,02% наблюдаются отдельные участки в виде кратеров диаметром 1 – 3 мм, на которых отсутствует окалина. При испытании на прочность сцепления окалины с подложкой окалина на этих образцах частично растрескивается и осыпается.

При гибовых испытаниях всех окисленных образцов на оправке радиусом 5 мм наблюдается растрескивание и отслоение окалины на 20 – 80% поверхности, подвергнутой деформации. В меньшей степени отслоение наблюдается на меди марки МВэ и ММВ с содержанием иттрия 0,005 – 0,02%. Скорость охлаждения образцов – закалка в воде или остывание на воздухе – не оказывает существенного влияния на поведение окалины при гибовых испытаниях образцов.

Результаты металлографических исследований показывают, что окалина на меди МВэ (рис.1,а) состоит из зёрен различной величины.

В окалине наблюдаются крупные поры как внутри, так и по границам зёрен окалины. Вблизи поверхности раздела окалины с металлом наблюдается цепочка пор, места-

ми сливающихся в микротрещины. В меди М1 заводской плавки (рис.1,б) формируется мелкозернистая структура окалины, содержащая поры, расположенные в основном по границам зёрен. На границе раздела металл-окалина наблюдаются отдельные поры. На меди М1, переплавленной в электроннолучевой печи, формируется разнотренистая окалина (рис.1,в), содержащая поры по границам зёрен. На границе раздела металл-окалина наблюдаются отдельные мелкие поры.

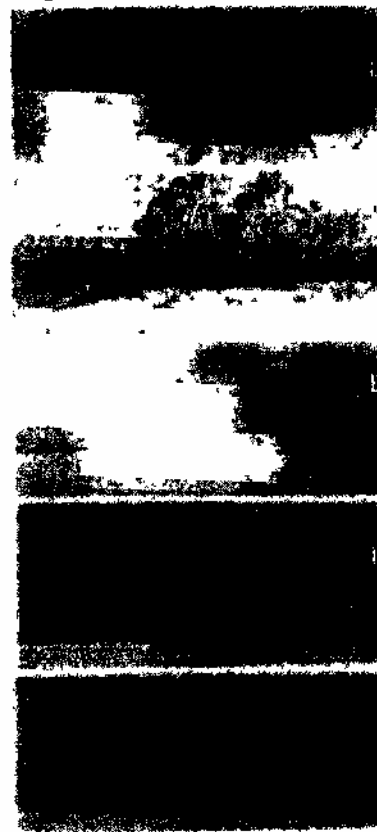


Рис. 1
Микроструктура окисного слоя, формирующегося при отжиге 850°С в течение 0,5 ч в атмосфере воздуха на меди МВэ (а), М1 (б), М1 электроннолучевого переплава (в), ММВ индукционной плавки (г) и ММВ электроннолучевого переплава (д)

Окалина на меди ММВ с содержанием иттрия 0,005 % (рис.1, г) имеет разнотельную структуру, наблюдаются крупные поры в основном по границам зёрен. Вблизи границы раздела металл–окалина наблюдаются мелкие поры. Медь ММВ с содержанием иттрия 0,01-0,02% (рис.1, д), по сравнению с другими исследованными марками меди, у границы раздела металл–окалина содержит значительно меньшее количество пор.

Медь, наряду с благородными металлами, находит широкое применение в качестве катодного материала различных электролитических приборов, в частности в качестве катодов электролитических объёмнопористых конденсаторов. Широкое использование меди в качестве материалов катодов определяется её положительным стандартным потенциалом по сравнению с потенциалом водорода. Для катодов электролитических объёмнопористых конденсаторов широко используется медь марки М06. Проведены сравнительные исследования коррозионной стойкости меди марок М06, меди вакуумной плавки и микролегированной меди ММВ в водном растворе 38% серной кислоты с добавками ионов NO_3^+ , являющимся основой электролита объёмнопористых электролитических конденсаторов.

Скорость растворения меди определяли весовым методом, а также спектроскопическим атомно-адсорбционным методом. Глубину межкристаллитной коррозии определяли металлографически на микроскопе МИР-4.

В табл. 3 приведены значения общей коррозии ($\text{Г/м}^2\text{ч} \cdot 10^3$) и глубины межкристаллитной коррозии (мкм) для меди М06, МВэ и ММВ с содержанием иттрия 0,005 – 0,1%. Коррозионные испытания проводили при температуре 25 °С. Как видно из табл. 3, медь марки МВэ, по сравнению с медью М06, имеет более низкие (на 20–25%) значения общей коррозии и более низкие показатели межкристаллитной коррозии.

Легирование меди МВэ иттрием приводит к дальнейшему снижению скорости коррозии меди. Причём в начале коррозионных испытаний скорость общей коррозии минимальна для меди, содержащей 0,05% иттрия. С увеличением времени испытаний минимальные значения скорости коррозии наблюдаются для микролегированной меди с более низкими концентрациями иттрия. Так, при коррозионных испытаниях больше 24 ч минимальная скорость коррозии проявляется для меди ММВ с содержанием иттрия 0,015 – 0,02 %.

При содержании в меди иттрия 0,02–0,03% признаки межкристаллитной коррозии меди ММВ отсутствуют. Такое поведение различных сортов меди в электролите связано с изменением за счёт вакуумного перешлава и микролегирования энергетического спектра неоднородностей поверхности материала (микровключений, дислокаций, сегрегаций примесей, границ зёрен и блоков), ответственных за протекание коррозионных процессов на меди.

Следует отметить, что медь вакуумной плавки и микролегированная медь ММВ проявляют, по сравнению с медью марки

Таблица 3

Общая коррозия ($\text{Г/м}^2\text{ч} \cdot 10^3$) и глубина межкристаллитной коррозии (мкм) для меди М06, МВэ и ММВ с содержанием иттрия 0,005 – 0,1%

| Марка меди | Скорость коррозии, $\text{Г/м}^2\text{ч} \cdot 10^3$, за время, ч | | | | Глубина межкристаллитной коррозии, мкм, за время, ч | |
|---------------|--|-----|-----|-----|---|-------|
| | 1 | 2 | 4 | 24 | 24 | 100 |
| М06 | 450 | 390 | 160 | 117 | 10-15 | 14-19 |
| МВэ | 375 | 317 | 128 | 95 | 7-12 | 12-17 |
| ММВ с 0,005%Y | 341 | 239 | 120 | 80 | 5-10 | 7-12 |
| ММВ с 0,01%Y | 310 | 210 | 98 | 44 | 5-10 | 7-12 |
| ММВ с 0,015%Y | 280 | 194 | 84 | 26 | 5-10 | 7-12 |
| ММВ с 0,02%Y | 265 | 170 | 80 | 27 | Н.о. | Н.о. |
| ММВ с 0,03%Y | 235 | 187 | 92 | 30 | Н.о. | Н.о. |
| ММВ с 0,05%Y | 210 | 197 | 104 | 35 | 5-10 | 7-12 |
| ММВ с 0,1%Y | 370 | 208 | 120 | 90 | 7-12 | 10-15 |

М06. более высокую коррозионную стойкость в электролите. Медь вакуумной плавки имеет более низкие показатели межкристаллитной коррозии, а также пониженную на 20-25% скорость общей коррозии. Микролегированная медь с содержанием иттрия 0,02-0,03% не проявляет склонности к межкристаллитной коррозии и при содержании иттрия 0,015-0,02% имеет в 3-4 раза более низкую скорость общей коррозии, чем медь марки М06.

УДК 699.11

КАЧЕСТВО МЕТАЛЛА И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ПРЕЖДЕВРЕМЕННЫХ РАЗРУШЕНИЙ

А.М. Паришин

Санкт-Петербургский государственный технический университет

Н.В. Камышанченко

Белгородский государственный университет

И.М. Неклюдов

НИЦ «Харьковский физико-технический институт»

Рассмотрим сначала общие вопросы работоспособности конструкционных материалов. Изучение причин преждевременного разрушения изделий свидетельствует о весьма сильном влиянии равномерности распада твердых растворов на работоспособность конструкционных материалов в условиях эксплуатации [1-3]. Равномерность распада приводит к созданию в матрице относительно правильного чередования частиц карбидов и интерметаллидов, т. е. к образованию типа микрорешеток из этих фаз (рис.1). При таком распаде твердый раствор в процессе температурно-временных или температурно-скоростных циклов под нагрузкой все время остается относительно изотропным и обеспечивает возможность протекания пластической деформации.

Равномерное распределение первичных фаз и высокие однородность и плотность зарождения вторичных фаз являются необходимым, но не единственным условием, обеспечивающим ослабление повреждаемости материала. Другим важным структурным фактором, определяющим сопротивляемость зарождению и развитию трещин, является объемная дилатация на границе раздела "формирующаяся фаза – матрица",

Библиографический список

1. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. – М.: Металлургиздат, 1962. – С.207.
2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – С.428.
3. Коррозия. Справочник. Пер. с англ. /Под ред. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981 – С.632.
4. Шевченко С.В. и др. Исследование влияния микродобавок химически активных элементов и разработка меди с заданными свойствами. – Харьков. УкрИНТЕИ, №0194V025160, 1996. – С.35.

предопределяющая появление упругоискаженных (растянутых и сжатых) областей в матрице, глубину их распространения и уровень напряжений.

Учитывая вышесказанное, прочность и пластичность сплавов должны определяться не только степенью равномерности и упорядочения выделяющихся фаз, их формой и концентрацией, расстоянием между частицами, способностью их к коагуляции, но и величиной объемной дилатации, обусловленной концентрационным и размерным несоответствиями между матрицей и формируемым состоянием фазы в инкубационном периоде распада: от начала зарождения (появление сегрегатов) до потери когерентности (появление обособленной фазы) [1, 2].

Таким образом, легированность твердого раствора является доминирующим фактором в работоспособности материала, ибо твердо-растворное упрочнение и дисперсионное твердение действуют в большей мере тогда, когда именно легирующие элементы находятся в твердом растворе.

Сопротивляемость зарождению и развитию трещин находится в функциональной зависимости от удельного количества фаз,