

06

Исследование микроструктуры, элементного и фазового составов диффузионного соединения стали 45 через порошковую прослойку

© Г.М. Зеер,¹ Е.Г. Зеленкова,¹ О.В. Белоусов,² Ю.П. Королёва,¹ Е.Н. Федорова,¹ А.А. Михеев³

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетова,
660014 Красноярск, Россия
e-mail: g-zeer@mail.ru

(Поступило в Редакцию 10 июня 2014 г.)

Исследована микроструктура переходной зоны и порошковой прослойки, концентрационное распределение химических элементов по ширине диффузионного соединения и микротвердость образцов слоистых композитов „сталь 45 — порошковая прослойка Ni–сталь 45“, полученных диффузионной сваркой при различных температурах. Показано, что нанесение подслоя никеля на сталь и применение порошка никеля субмикронного размера в качестве активирующей прослойки позволило получить качественное диффузионное соединение при температуре 850°C, что составило ~ 0.6 от температуры плавления никеля, более легкоплавкого материала в композиции. В процессе диффузионного соединения в твердой фазе одновременно идут процессы спекания порошка никеля и формирования переходной зоны между никелевой прослойкой и сталью. Переходная зона состоит из твердого раствора на основе α -Fe и соединения FeNi₃.

Введение

Диффузионное соединение однородных и разнородных материалов в твердой фазе при температурах (0.6–0.8) от температуры плавления (T_m) наиболее легкоплавкого материала исключает образование ликваций, рекристаллизацию, уменьшает остаточные напряжения и пластическую деформацию, обеспечивая при этом комплекс свойств, которые невозможно получить при использовании других способов соединения деталей и узлов различных форм и размеров [1–3]. Основными факторами, влияющими на качество диффузионного соединения, являются состояние поверхности, микроструктура соединяемых материалов, наличие дефектов, тип кристаллической решетки, взаимная диффузия химических элементов [4–7]. Природа образования соединения разнородных материалов одинакова, различие заключается в кинетике отдельных стадий процесса [8–10]. Соединение образуется в результате деформационного воздействия на соединяемые материалы, имеющие поверхности с определенной шероховатостью (физический контакт на основе межатомного взаимодействия), активации контактных поверхностей (образование активных центров на поверхности более твердого из соединяемых металлов), объемное взаимодействие (протекает на активных центрах, сопровождается релаксацией напряжений). Требуемая прочность соединений обеспечивается формированием переходной зоны с образованием общих зерен в области контакта, зависит от свойств соединяемых материалов и образующихся в диффузионной зоне фаз.

Несмотря на большой объем теоретических и экспериментальных работ в области получения диффузионных соединений разнородных материалов, в том числе

слоистых композитов, необходимо дальнейшее развитие существующих методов интенсификации процессов, позволяющих получать качественные соединения при более низких температурах — $(0.3–0.6)T_m$. Доступным методом интенсификации процесса диффузионной сварки является применение промежуточных прослоек, в качестве которых используются металлические фольги, гальванические покрытия, порошковые слои металлоорганических солей, восстановленные, свободно насыпанные металлические слои, пористые, прокатанные из порошков ленты [1–4]. Процессы, протекающие в соединении материал–прослойка–материал, носят сложный, комплексный характер. В каждом практическом случае они определяются свойствами всех соединяемых материалов, их чистотой, шероховатостью поверхности, составом, способом нанесения и толщиной прослойки, параметрами режима диффузионной сварки и т.д. Хороший результат, с точки зрения качества соединения, а также снижения термодформационного воздействия на соединяемые материалы и исключения их макропластической деформации, может быть достигнут при применении промежуточных слоев на основе субмикронных и наноразмерных порошков [3].

Информация о процессах фазообразования и формирования переходной зоны диффузионного соединения с использованием порошковой прослойки позволит прогнозировать получение соединения с требуемыми свойствами [4,5]. Целью настоящей работы является изучение формирования микроструктуры и свойств диффузионного соединения стали 45, полученного через прослойку из порошка никеля, имеющего субмикронные размеры, при температуре, составляющей $(0.4–0.7)T_m$.

Объекты и методики исследований

Для изготовления слоистых композитов были использованы образцы из стали 45 (0.45% C, 0.26% Si, 0.7% Mn, 0.25% Cr, 0.04% S, 0.035% P, остальное — Fe). Диффузионное соединение образцов проводили через активирующую прослойку. В качестве прослойки применили субмикронный порошок Ni, полученный восстановлением гидразингидратом хлорида никеля из сильнощелочных водных растворов по методике, приведенной в работе [16]. Композиты „сталь 45–порошковая прослойка–сталь 45“ получены диффузионной сваркой. Методом термического испарения в высоком вакууме на соединяемые поверхности стальных образцов (исходная шероховатость по шкале Ra составляла $0.5\ \mu\text{m}$) был нанесен подслоя никеля толщиной 40–50 nm. На подготовленные поверхности нанесена суспензия на основе субмикронного порошка никеля размером $200 \pm 50\ \text{nm}$ [7,8]. После подсушивания порошковой прослойки образцы были соединены и помещены в специальное приспособление для диффузионной сварки.

Диффузионная сварка образцов проведена в вакуумной установке при сварочном давлении 10 МПа, времени изотермической выдержки 20 min, температура (T_d) варьировала от 600°C до 1000°C .

На полученных образцах были изготовлены поперечные шлифы. Исследования микроструктуры шлифов до и после травления и определение элементного состава порошковой прослойки и диффузионных соединений проведены методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопах JSM 7001F с системой энергодисперсионного анализа (EDS-спектрометр Inca PentaFetx3) и JSM 6490LV. Выявление микроструктуры переходной зоны и порошковой прослойки проводили с использованием системы для прецизионного травления PECS Model 682 (GATAN). Травление поверхности образца ионами аргона осуществляли в два этапа: 1 — энергия ионного пучка 8 keV (10 min), угол наклона держателя — 15° , частота вращения — 20 rot/min; 2 — энергия ионного пучка 6 keV (10 min) без наклона и вращения. Определение микротвердости переходной зоны и прослойки проводили на приборе ПМТ-3М методом вдавливания четырехгранной пирамиды при нагрузке 0.2 Н.

Результаты и обсуждение

Для активации взаимной диффузии элементов в процессе формирования переходной зоны на соединяемые поверхности образцов стали 45 был нанесен подслоя никеля, сформированный частицами размером $\sim 10\ \text{nm}$ (рис. 1). Тонкие напыленные пленки с высоким соотношением площади поверхности к объему обладают несовершенствами кристаллического строения и большой свободной энергией, что способствует активации диффузионных процессов.

На подслоя нанесена прослойка из порошка никеля, общий вид и форма частиц которого представлена на

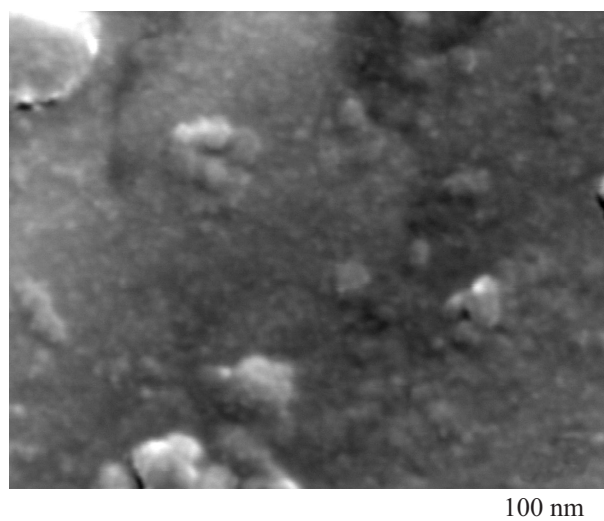


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение подслоя никеля на поверхности стали 45.

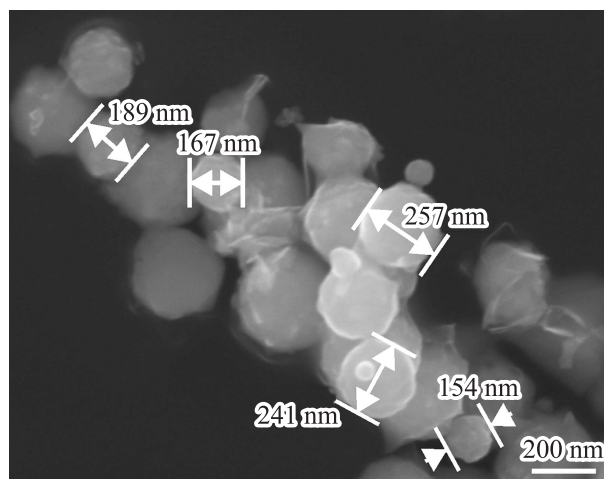


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение субмикронного порошка никеля.

рис. 2, средний размер составляет $200 \pm 50\ \text{nm}$. При повышении дисперсности порошков увеличивается объемная усадка в процессе нагрева под давлением, снижается температура спекания. Выбор материала подслоя и прослойки обусловлен тем, что никель и железо обладают взаимной диффузией и взаимодействуют с образованием двух фаз: твердого раствора на основе $\alpha\text{-Fe}$ и химического соединения FeNi_3 [19], при получении композитов диффузионным соединением переходная зона должна формироваться преимущественно твердыми растворами.

При диффузионной сварке образцов стали 45 через прослойку из порошка никеля по диффузионному механизму идет спекание порошка и формирование переходной зоны между соединяемыми разнородными материалами. При различных температурах эти процессы приводят к изменению микроструктуры и распределе-

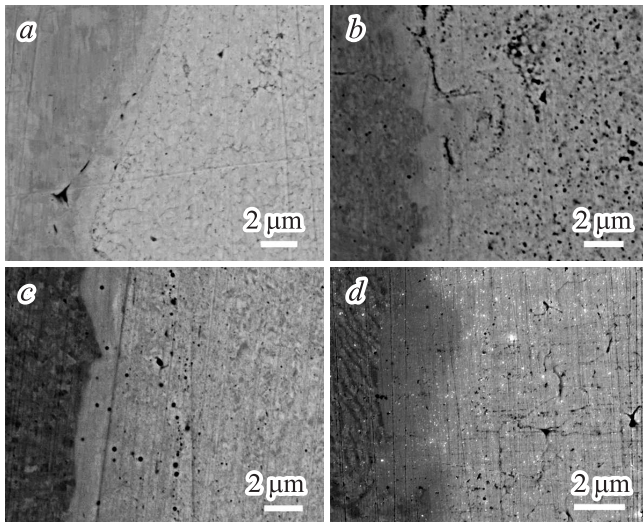


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение микро-структуры типичных участков переходных зон и порошковой прослойки образцов (слева — сталь 45, посередине — переходная зона, справа — порошковая прослойка), полученных при температурах: *a* — 600, *b* — 700, *c* — 850, *d* — 1000°С.

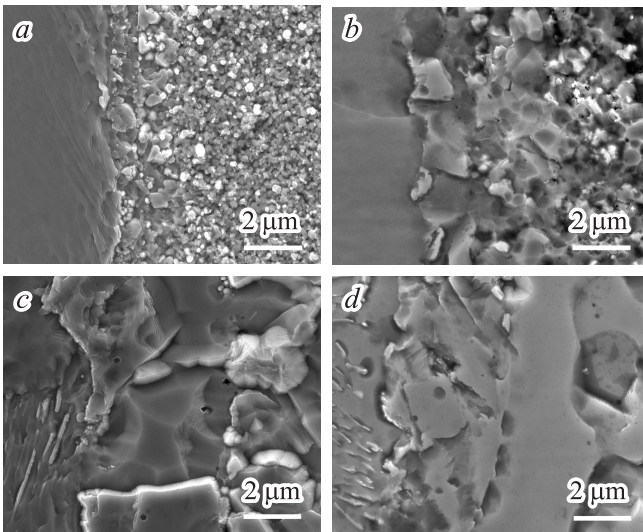


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение микро-структуры образцов после ионного травления (слева — сталь 45, посередине — переходная зона, справа — порошковая прослойка), полученных при температурах: *a* — 600, *b* — 700, *c* — 850, *d* — 1000°С.

нию химических элементов по диффузионному соединению. В состав переходной зоны входят два компонента (Fe, Ni), в ее формирование вносит вклад избыточная энергия, связанная с возможностью образования фаз — твердых растворов, химических соединений, а также обусловленная наличием дефектов и развитой поверхностью субмикронных частиц никеля.

Микроструктура участков образцов „сталь 45–переходная зона–порошковая прослойка“ представлена на рис. 3,4, микроструктура порошковой прослойки на

рис. 5. Изображения микроструктуры на рис. 3 получены в обратно рассеянных электронах, а на рис. 4,5 — во вторичных электронах.

В процессе изучения микроструктуры образца, полученного при $T_d = 600^\circ\text{C}$ (рис. 3, *a*), выявлено большое количество дефектов в виде пор и микротрещин, как вдоль четко прослеживаемой границы соединения „сталь 45–порошковая прослойка“, так и в объеме прослойки, сформированной мелкими зернами (рис. 4, *a*).

При $T_d = 700^\circ\text{C}$ образовано более качественное диффузионное соединение, и получен плавный переход без микротрещин и пор по соединению „сталь 45–порошковая прослойка“ (рис. 3, *b*). Начинается формирование общих зерен между прослойкой и сталью (рис. 4, *b*).

При исследовании микроструктуры образца, полученного при $T_d = 850^\circ\text{C}$, обнаружено наличие незначительной остаточной пористости (рис. 3, *c*), между соединяемыми материалами существует практически бездефектная переходная зона (рис. 4, *c*). При $T_d = 1000^\circ\text{C}$ происходит укрупнение зерен, формирующих переходную зону, по их границам расположены микропоры и микротрещины (рис. 3, *d*, 4, *d*), что может быть обусловлено высокой температурой диффузионной сварки и начавшейся рекристаллизацией.

Следует отметить, что при $T_d = 600^\circ\text{C}$ общих зерен по плоскости соединения стали и прослойки не обнаружено (рис. 4, *a*), при остальных температурах диффузионной сварки выявлены образование и рост общих зерен в области переходной зоны (рис. 4, *b–d*).

Спекание порошковой прослойки начинается при $T_d = 600^\circ\text{C}$ (рис. 5, *a*), происходит первая стадия — формирование межчастичных контактов. Спекание прослойки при $T_d = 700^\circ\text{C}$ сопровождается коалесценцией и залечиванием пор, увеличением площади контактов между частицами и их укрупнением, общее количество

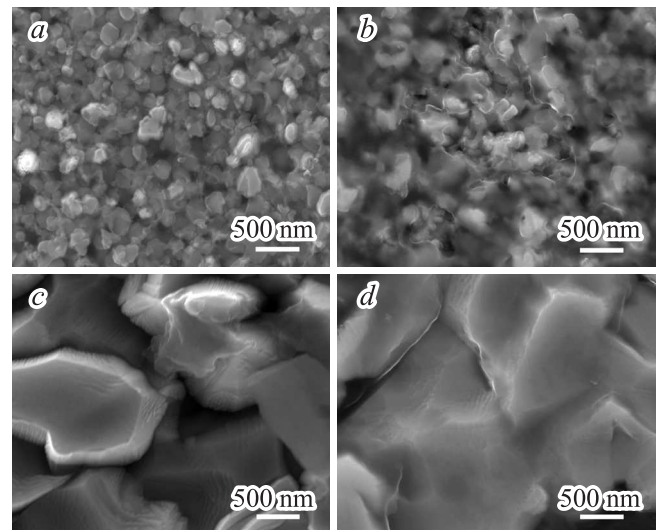


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение микро-структуры порошковой прослойки, полученной при температурах: *a* — 600, *b* — 700, *c* — 850, *d* — 1000°С.

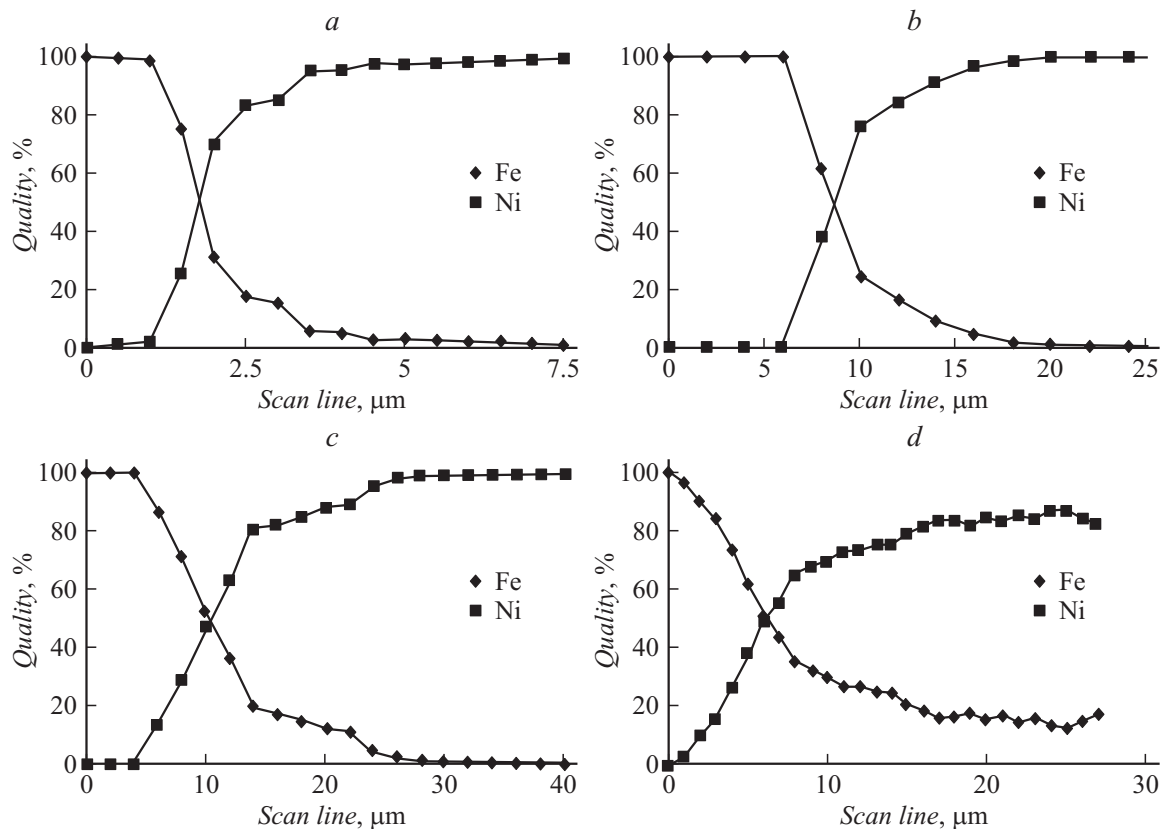


Рис. 6. Концентрационные кривые распределения химических элементов по ширине переходной зоны и порошковой прослойки, полученных при температурах: *a* — 600, *b* — 700, *c* — 850, *d* — 1000°C.

дефектов уменьшается (рис. 5, *b*). Спекание прослойки заканчивается при $T_d = 850^\circ\text{C}$ (рис. 3, *c*, 5, *c*), ее микроструктуру формируют частицы, имеющие размеры $\sim 1\ \mu\text{m}$. При дальнейшем увеличении температуры идет рекристаллизация (рис. 5, *d*) и укрупнение зерен, эти процессы способствует уменьшению прочности не только прослойки, но и диффузионного соединения в целом.

Элементный состав по ширине переходных зон и порошковой прослойки определен методом энергодисперсионного микроанализа на ускоряющем напряжении 15 kV. В этом случае область возбуждения характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) имеет размер $\sim 3\ \mu\text{m}$. Сканирование состава проведено по линии, пересекающей соединяемые материалы, переходные зоны и порошковую прослойку, шаги сканирования составляли $0.5\ \mu\text{m}$ (рис. 6, *a*), $2\ \mu\text{m}$ (рис. 6, *b-d*). По количественным данным микроанализа были построены профили концентрационных кривых (рис. 6), из которых определена ширина переходных зон образцов сталь 45–порошковая прослойка, полученная при различных температурах диффузионной сварки (см. таблицу).

Определяемая ширина переходной зоны для образца, полученного при $T_d = 600^\circ\text{C}$, составляет $\sim 3.5\ \mu\text{m}$ (рис. 6, *a*), что соизмеримо с областью возбуждения ХРИ. Скорость диффузионных процессов минимальна, поэтому переходная зона практически не формирует-

ся, что подтверждается наличием дефектов (рис. 3, *a*). При дальнейшем повышении температуры начинается формирование переходной зоны, ее ширина для образцов, полученных при $T_d = 700^\circ\text{C}$, составляет $15\ \mu\text{m}$ (рис. 6, *b*). Значительная по величине переходная зона, образующаяся при 850°C (рис. 6, *c*), может быть обусловлена высокой скоростью диффузионных процессов, вызванной использованием субмикронного порошка, а также достаточно высокой температурой сварки. При $T_d = 1000^\circ\text{C}$ выявлена сквозная диффузия железа через никелевую прослойку (рис. 6, *d*), что в совокупности с укрупнением зерна свидетельствует о высокой скорости диффузии и рекристаллизационных процессах, происходящих в области переходной зоны (рис. 4, *d*) и порошковой прослойки (рис. 5, *d*).

Микротвердость образцов определяли вдавливанием индентора по линии, пересекающей порошковую прослойку и диффузионное соединение под углом 45° (рис. 7). Оптимальное соотношение микротвердости переходной зоны и соединяемых материалов соответствует образцу, полученному при $T_d = 850^\circ\text{C}$ (рис. 8), т. е. получено соединение, близкое к равнопрочному. В образцах, полученных при температуре 1000°C , наблюдается снижение микротвердости стали, прослойки и переходной зоны, что объясняется резким ростом зерна.

На основании анализа диаграммы состояния Fe–Ni, полученных концентрационных распределений химиче-

Зависимость ширины переходной зоны, микротвердости от температуры получения диффузионного соединения композита „сталь 45–порошковая прослойка Ni“

№	Температура ДС, $T_d, ^\circ\text{C}$	Температура ДС, (T_d/T_m)	Ширина переходной зоны, μm	Микротвердость переходной зоны
1	600	0.4	3.5 ± 0.5	72
2	700	0.5	15 ± 5	80
3	850	0.6	20 ± 5	108
4	1000	0.7	Сквозная диффузия Fe в Ni	64

ских элементов и данных микротвердости, показано, что переходная зона в процессе спекания порошковой прослойки и образования диффузионного соединения сформирована твердым раствором α -Fe и соединением FeNi_3 . При сквозной диффузии железа ($T_d = 1000^\circ\text{C}$) в переходной зоне и прослойке формируется большое количество зерен соединения FeNi_3 , увеличение их размеров, приводящие к охрупчиванию, что подтверждается

образованием микротрещин при вдавлении индентора, как в области отпечатка пирамиды, так и вокруг него.

Заключение

1. Методом диффузионной сварки при температурах 600°C , 700°C , 850°C и 1000°C получены слоистые композиты „сталь 45–порошковая прослойка Ni–сталь 45“. Применение активирующей подслоя Ni и порошковой прослойки из субмикронного порошка Ni позволило получить качественное диффузионное соединение стальных образцов при температурах $0.5–0.6 T_m$.

2. Анализ микроструктуры диффузионных соединений и порошковой прослойки, концентрационного распределения химических элементов по ширине диффузионного соединения и микротвердости показал, что применение субмикронного порошка никеля в качестве активирующей прослойки позволило получить качественное диффузионное соединение при $T_d = 850^\circ\text{C}$, что составляет $\approx 0.6 T_m$ Ni. Обнаружено, что формирование общих зерен в области переходной зоны начинается при $T_d = 700^\circ\text{C}$ и завершается при $T_d = 850^\circ\text{C}$, при этом средний размер зерен составляет $2.5 \pm 1.0 \mu\text{m}$.

3. При диффузионной сварке с использованием порошковой прослойки никеля в твердой фазе одновременно идут процессы спекания порошка и формирования переходной зоны между никелевой прослойкой, подслоем никеля, нанесенным на сталь, и сталью, в результате чего формируется переходная зона, состоящая из твердого раствора на основе α -Fe и химического соединения FeNi_3 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 13–08–01003а и Министерства образования и науки РФ (в рамках государственного задания Сибирскому федеральному университету на 2014 г. в части проведения научно-исследовательских работ).

Список литературы

- [1] Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. М.: Машиностроение, 1976. 312 с.
- [2] Каракозов Э.С. Сварка металлов давлением. М.: Машиностроение, 1986. 280 с.

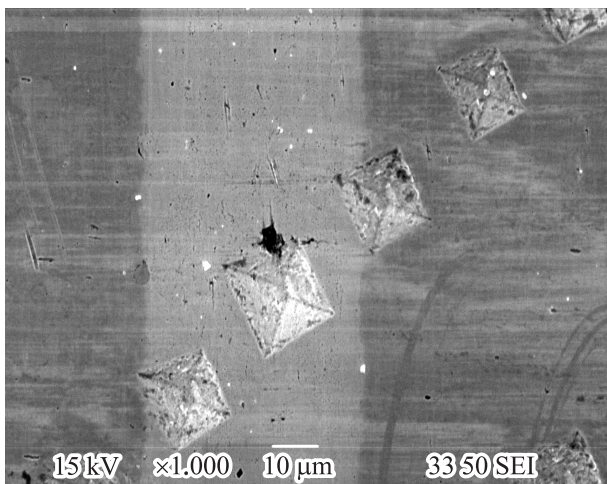


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образца с отпечатками пирамиды ($T_d = 850^\circ\text{C}$).

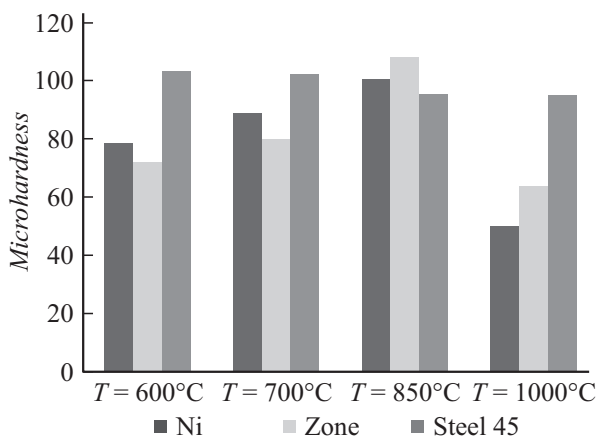


Рис. 8. Микротвердость переходных зон и соединяемых материалов.

- [3] Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Издат. центр Академия, 2006. 208 с.
- [4] Булков А.К., Пешков В.В., Петренко В.Р., Балбеков Д.Н., Стрыгин А.И. // Сварочное производство. 2013. № 3. С. 15–20.
- [5] Орлова М.Д., Конюшков Г.В., Зоркин В.Я. // Сварка и диагностика. 2013. № 3. С. 50–52.
- [6] Коржов В.П., Карпов М.И., Куйко В.М. // Материаловедение. 2011. № 12. С. 34–38.
- [7] Kundu S., Sam S., Chatterjee S. // Mater. Sci. Eng. A. 2011. Vol. 528. P. 4910–4916.
- [8] Gietzelt T., Toth V., Lambach H., Dittmeyer R. // Advanc. Eng. Mater. 2013. Vol. 15. N 8. P. 669–683.
- [9] Красулин Ю.В. Взаимодействие металла полупроводником в твердой фазе. М.: Наука, 1971. 119 с.
- [10] Mizia R.E., Clark D.E., Glazoff M.V., Lister T.E., Trowbridge T.L. // Metall. Mater. Trans. A. 2013. Vol. 44. P. 154–161.
- [11] Бойко Н.В., Хазов И.А., Селезнева Л.В., Бушмин Б.В., Семенов А.Н., Дубинин Г.В., Новожилов С.Н., Плышевский М.И. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 9. С. 51–55.
- [12] Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Королева Ю.П., Михеев А.А., Прокопьев С.В. // Сварочное производство. 2012. № 7. С. 17–22.
- [13] Люшинский А.В. // Сварка и диагностика. 2009. № 4. С. 42–44.
- [14] Ustinov A., Falchenko Yu., Melnichenko T., Shishkin A., Kharchenko G., Petrushinets L. // J. of Mater. Proc. Technol. 2013. Vol. 213. P. 543–552.
- [15] Zhang J., Shen Q., Luo G., Li M., Zhang L. // Mater. and Design. 2012. Vol. 39. P. 81–86.
- [16] Захаров Ю.А., Колмаков Р.П. Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 137–140.
- [17] Зеер Г.М. Физика металлов и металловедение, 2012. Т. 113. № 9. С. 951–955.
- [18] Зеер Г.М., Зеленкова Е.Г., Сидорак А.В., Ледяева О.Н., Кучинский М.Ю. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 5. С. 88–92.
- [19] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. С. 520–521.