УДК 539.219.3

© 2009

К. М. Храновська, В. Ф. Мазанко, Є. В. Іващенко

Елементний склад поверхні мідної та сталевої підкладок після електроіскрового легування графітом

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Ю. М. Ковалем)

На прикладі мідного, залізного катодів та графітового анода показано ефективність використання методу електроіскрового легування для з'єднання металів з неметалами без застосування додаткових проміжних прошарків. Методом Óже-електронної спектроскопії досліджено та проаналізовано елементний склад поверхні катодів після електроіскрової обробки.

Одним із способів з'єднання деталей у твердому стані є паяння [1, 2]. При паянні металів з неметалами практично відсутня хімічна взаємодія між ними та значною різницею фізико-хімічних властивостей. З цією метою для їх паяння використовуються спеціальні проміжні прошарки та припої, які містять метали (титан, цирконій, нікель при паянні графіту з міддю), поверхнево-активні до неметалу, що значно збільшує трудомісткість проведення процесу.

Для підвищення продуктивності процесу автори даного повідомлення використовували метод електроіскрового легування (ЕІЛ), для з'єднання яким не потрібні вказані додаткові прошарки [3].

Матеріали та методика експерименту. Елементний склад поверхні мідного (технічна мідь) та сталевого катодів (сталь 30) після ЕІЛ графітовим анодом на повітрі [4] вивчали методом Óже-електронної спектроскопії як з поверхні катодів, так і після протравлення її іонним пучком (1 хв травлення відповідає видаленню шару завтовшки $\sim 3{,}3$ нм). Співвідношення елементів (табл. 1) на поверхні розраховували за інтенсивністю спектрів із урахуванням фактора атомної чутливості для елементів.

Результати та їх обговорення. Аналіз Óже-спектрів показав, що внаслідок ЕІЛ на поверхні досліджуваних зразків формуються поверхневі шари, леговані азотом і киснем,

Таблиця 1. Елементний склад сталевого та мідного катодів після ЕІЛ графітом на повітрі

Елементи у підкладці	Матеріал електродів для ЕІЛ							
	Катод — сталь				Катод — мідь			
	Анод — графіт							
O	32,8	20,3	7,3	3,4	7,3	24,4	11,3	9,2
C	48,7	10,2	5,8	4,5	69,6	27,4	7,0	—
N	1,8	10,5	10,6	12,7	4,7	2,6	—	—
S	—	—	—	—	3,9	3,4	—	—
Cl	2,2	—	—	—	—	—	—	—
Cu	—	—	—	—	14,5	34,7	81,7	90,8
Fe	14,5	59	76,3	79,4	—	—	—	—
Відстань від поверхні катода, нм	0	75	220	400	0	150	400	650

Примітка. Концентрацію елемента визначали в атомних процентах. Риска — відсутність елемента.

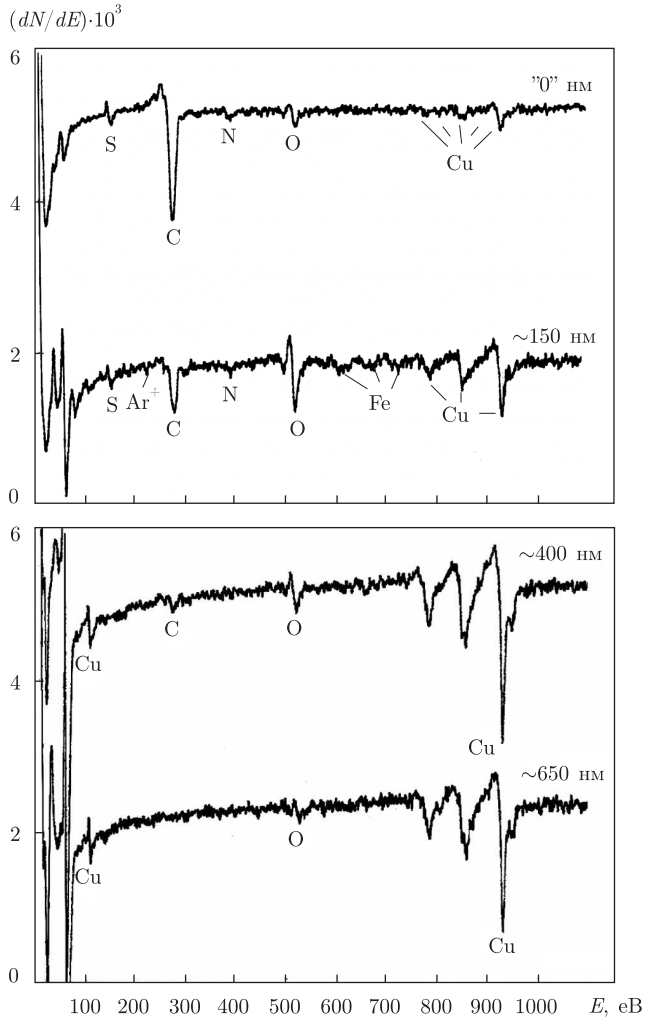

Рис. 1. Óже-спектри, що зняті від поверхні мідного катода після ЕІЛ графітовим анодом та з глибини 150, 400 й 650 нм від поверхні

які можуть потрапляти до них з повітря, при іонізації молекул N_2 й CO_2 у плазмі іскрового розряду, а також вуглецем, наявність якого зумовлена використанням при ЕІЛ графітового анода (див. табл. 1).

Товщина поверхневого шару, який містить вуглець, не перевищує 150 нм (для мідного катода) (рис. 1) та 75 нм (для сталевого катода) (рис. 2). Із збільшенням глибини проникнення іонного пучка вміст вуглецю різко знижується (див. табл. 1). Імовірно, що вуглець знаходиться на поверхні та у міжзернених границях катода, крізь які він дифундує при електроіскровій обробці. На користь цього може свідчити той факт, що кількість вуглецю залишається практично незмінною після подальших сеансів протравлення (7 ат.% на глибині 400 нм для мідного катода та 4,5 ат.% на глибині 400 нм для сталевого катода) (див. табл. 1). Вочевидь, внаслідок ЕІЛ міді вуглецем утворюється метастабільний твердий розчин вуглецю в міді, що є можливим зважаючи на нерівноважні умови процесу ЕІЛ (температурні градієнти, високі тиски). Кількість атомів вуглецю, які потрапляють у сталевий катод шляхом ЕІЛ, є лімітованою розчинністю вуглецю в ньому.

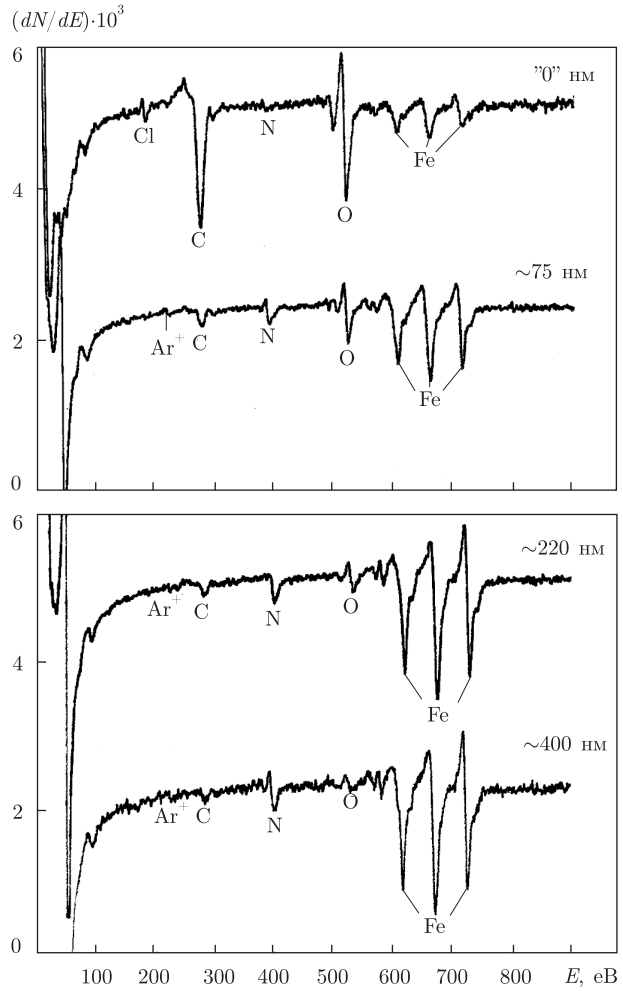

Рис. 2. Óже-спектри, що зняті від поверхні сталевого катода після ЕІЛ графітом та з глибини 75, 220 й 400 нм від поверхні

Зміна вмісту кисню у поверхневих шарах катодів виявилася неоднозначною. Так, для мідного катода (див. рис. 1) атомний вміст кисню на його поверхні дорівнює 7,3%, стрімко збільшуючись до 24,4% на глибині 150 нм, після чого спостерігається поступове зменшення атомного вмісту кисню в приповерхневому шарі катода з 11,3% на глибині 400 нм до 9,2% на глибині 650 нм.

У випадку сталевого катода картина є протилежною. Так, для нього атомний вміст кисню на поверхні дорівнює 32,8%, зменшуючись до 20,3% на глибині 75 нм, після чого спостерігається поступове зменшення кількості кисню у приповерхневому шарі катода з 7,3% на глибині 220 нм до 3,4% на глибині 400 нм (див. рис. 2). Така різниця може бути зумовлена більшою хімічною спорідненістю до кисню заліза, порівняно з міддю, а також малою розчинністю кисню у міді (0,036 ат.% при 900 °C).

Щодо розподілу азоту в поверхневих шарах досліджуваних металів, то він виявився неоднозначним. Так, для сталевого катода атомний вміст азоту на його поверхні дорівнює 1,8%, стрімко збільшуючись до 10,5% на глибині 75 нм, після чого його кількість у приповерхневому шарі залишається майже незмінною (10,6% на глибині 220 нм) і навіть

дещо збільшується до 12,7% на глибині 400 нм (див. рис. 2). Товщина поверхневого шару мідного катода, який містить азот, не перевищує 150 нм, а його атомний вміст зменшується з 4,7% на поверхні до 2,6% на глибині 150 нм (див. рис. 1). Отже, для міді спостерігаємо зменшення вмісту азоту в поверхневих шарах із збільшенням глибини проникнення іонного пучка, а для заліза — стрімке його збільшення. Така різниця може бути зумовлена незначною розчинністю азоту в міді у порівнянні з розчинністю азоту в залізі, або утворюється метастабільний твердий розчин азоту в міді. Відомо, що нітриди міді Cu_3N й CuN_3 отримують при взаємодії аміаку з оксидами міді [5]. Насамперед азот входить до складу нітриду заліза (Fe_3N, Fe_4N).

Наявність таких домішок, як сірка та хлор, може бути зумовлена їх вмістом у зразках ще до проведення процесу ЕІЛ через те, що в міді відсутній хлор, у сталі — сірка. Хлор знаходиться на поверхні катодів, оскільки після першого протравлення поверхні катодів він не дає внесок до Óже-спектра (див. рис. 1 й 2). Щодо сірки, то у міді її кількість становить 3,9 ат.% на поверхні та 3,4 ат.% на глибині 150 нм.

Для всіх зразків спостерігається тенденція до зниження кількості вуглецю (матеріал легуючого електрода) при одночасному збільшення кількості матеріалу катода (міді або заліза) при травленні іонами аргону.

Таким чином, метод електроіскрового легування може бути застосований для з'єднання металів з неметалами, навіть якщо вони не взаємодіють між собою за стаціонарних умов. Можливість отримання цього з'єднання, певно, пов'язана з нерівноважними умовами, в яких проводиться ЕІЛ. Причому з'єднання цим методом не потребує додаткового використання проміжних прошарків, що значно підвищує продуктивність процесу.

1. *Петрунин И. Е.* Справочник по пайке. – Москва: Машиностроение, 2003. – 433 с.
2. *Люшинский А. В.* Диффузионная сварка разнородных материалов. – Москва: Academia, 2006. – 208 с.
3. *Ледков Е. А.* Исследование процессов электроискрового легирования. Влияние диаметра заготовки на процесс ЭИЛ: IX Краев. конкурс – конф. молод. ученых и аспирантов. – Хабаровск: Ин-т материаловедения ДВО РАН, 2007. – С. 27–35.
4. *Мазанко В. Ф., Храновская Е. Н., Топала П. А.* Влияние электроискрового легирования графитом на элементный состав поверхности медной, титановой и стальной подложек // Сварка и родственные технологии в третье тысячелетие: Тез. конф. – Киев: Ин-т электросварки им. Е. О. Патона, 2008. – С. 87.
5. *Вол А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. – Москва: Физматгиз, 1959. – 568 с.

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ
НТУ України "Київський політехнічний інститут"

Надійшло до редакції 11.03.2009

K. M. Khranovskaya, V. F. Mazanko, E. V. Ivashchenko

Element composition of the surface of copper and steel substrates after the electric-spark alloying by graphite

Efficiency of the method of electric-spark alloying to join metals and nonmetsls without additional intermediate layers is shown by the example of Cu *and* Fe *cathodes and a graphite anode. By Auger-electron spectroscopy, the element composition of the surfaces of cathodes after the electric-spark treatment is studied and analyzed.*