

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
институт  
Материаловедение и технологии обработки материалов  
Кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_  
Темных В.И.  
подпись                      инициалы, фамилия

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Получение и исследование диффузионных соединений меди и  
тугоплавких сплавов

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

код и наименование направление

22.04.01.04 Синтез и литьё новых металлических материалов

код и наименование направление магистерской программы

Научный руководитель \_\_\_\_\_  
подпись, дата

Выпускник \_\_\_\_\_  
подпись, дата

Рецензент \_\_\_\_\_  
подпись, дата

доцент, к.т.н. Г. М. Зеер  
должность, ученая степень, инициалы, фамилия

А.Л. Королёв  
инициалы, фамилия

доцент, к.т.н. И.А. Демченко  
должность, ученая степень, инициалы, фамилия

Красноярск 2017 год

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Анализ состояния вопроса, постановка цели и задач.....	6
1.1 Получение диффузионных соединений металлов и сплавов методом диффузионной сварки.....	6
1.2 Область применения соединений, полученных диффузионной сваркой, достоинства и недостатки.....	9
1.3 Основные параметры технологического процесса получения соединений диффузионной сваркой.....	10
1.4 Механизм формирования диффузионных соединений.....	13
1.4.1 Формирование физического контакта – физическое взаимодействие.....	14
1.4.2 Активация контактных поверхностей – химическое взаимодействие.....	17
1.4.3 Развитие объемного взаимодействия – объемное взаимодействие.....	18
1.5 Процессы массопереноса при диффузионной сварке. Методы определения коэффициентов взаимной диффузии.....	19
2 Методики исследования.....	25
2.1 Методика получения слоистых композиционных материалов диффузионным соединением разнородных материалов.....	25
2.2 Обобщенная методика изготовления шлифов на комплексе подготовки образцов для сканирующей электронной микроскопии.....	26
2.3 Методики исследования микроструктуры и свойств.....	28
2.3.1 Исследование микроструктуры и элементного состава диффузионных соединений.....	28
2.3.2 Методика определения микротвердости царапанием алмазным наконечником.....	31

3 Исследование механизма формирования переходных зон, полученных диффузионной сваркой металлических материалов.....	30
3.1 Характеристика исходных металлических материалов и режимы диффузионной сварки образцов.....	30
3.2 Микротвердость переходных зон и соединяемых материалов...	32
3.3 Исследование микроструктуры и элементного состава фаз переходной зоны диффузионных соединений.....	36
4 Расчет коэффициентов взаимной диффузии в переходной зоне слоистых композиционных материалов.....	52
Заключение.....	54
Список использованных источников.....	55

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что исследование диффузионных процессов в переходной зоне имеет большое научное и практическое значение в связи с необходимостью получения качественных соединений разнородных материалов методом диффузионной сварки (ДС).

Качество соединения, полученного на основе диффузионного соединения, определяется технологическими параметрами: давление, температура, время выдержки. Их значения зависят от физико-химических и механических свойств соединяемых материалов, состояния поверхностей, конструктивных особенностей сварного соединения. Для расчета технологических параметров ДС необходимы данные по свойствам соединяемых материалов, коэффициентам взаимной диффузии, сведения о фазообразовании при формировании ПЗ.

Исследование диффузионных процессов в переходной зоне имеет большое практическое значение для получения качественных соединений разнородных материалов. Электронно-микроскопические исследования позволяют выявить наличие или отсутствие дефектов в них, получить концентрационное распределение химических элементов и определить ширину ПЗ.

Свойства большинства соединений, полученных методом ДС, хорошо изучены, но при этом основное внимание уделено прочностным и эксплуатационным свойствам.

Недостаточно исследованы процессы объемного диффузионного взаимодействия и фазообразования в переходной зоне. Мало данных по коэффициентам взаимной диффузии химических элементов при температуре диффузионного соединения и ширине переходной зоны, необходимых для получения соединений с заданными свойствами.

Поэтому исследования физико-химических процессов на границах раздела в соединении, микроструктуры и распределения химических элементов в переходной зоне являются актуальной задачей при создании конструкций из разнородных металлов и сплавов.

На основании этого сформулирована цель работы: Получение и исследование диффузионных соединений меди и тугоплавких сплавов ВТ14–ZrRe; ВТ14–Ta–Cu–CuNi–12Х18Н10Т.

Для достижения данной цели поставлены следующие задачи:

- получение методом ДС образцов соединений тугоплавких материалов с пластичными материалами и тугоплавких с тугоплавкими и исследование их микроструктуры;

- определение микротвердости соединяемых материалов и переходных зон образцов методом нанесения царапины;

- исследование диффузионных процессов и фазообразования на границе раздела соединений металлических материалов;

- изучение концентрационного распределения химических элементов в соединениях и определение ширины переходной зоны;

- расчет коэффициентов взаимной диффузии в переходных зонах соединений металлических материалов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы получены образцы соединений разнородных материалов, исследована их микроструктура, элементный состав диффузионных соединений, определена ширина переходной зоны, рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии. Рекомендовано в применяемом в промышленности соединении заменить прослойку из тантала на прослойку из ванадия, который в процессе ДС взаимодействует с титаном и медью с образованием твердых растворов.

Выводы:

1 Получены методом ДС образцы VT14-Ta-Cu-CuNi-12X18H10T, VT14-ZrRe, исследована их микроструктура;

2 Определена микротвердость соединяемых материалов и переходных зон образцов. Для всех образцов значения микротвердости переходной зоны выше микротвердости соединяемых материалов, кроме соединения VT14-ZrRe, где микротвердость переходной зоны по величине сравнима с микротвердостью сплава ZrRe.

3 Исследованы диффузионные процессы на границе раздела соединений металлических материалов позволило определить фазы, формирующие переходные зоны – твердые растворы и химические соединения. Выявлено формирование общих зерен в области диффузионных соединений.

4 Построены концентрационные кривые распределения химических элементов в переходных зонах образцов, рассчитана ее ширина.

5 Рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии в переходных зонах соединений металлических материалов, их величина находится в диапазоне  $2,4 \cdot 10^{-16} - 8,82 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ .

## Список использованных источников

- 1 Люшинский, А. В. Диффузионная сварка разнородных материалов / А. В. Люшинский. – М: Издательский центр «Академия», 2006. – 208 с.
- 2 Конюшков, Г. В. Специальные методы сварки давлением / Г. В. Конюшков, Р. А. Мусин, Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2009. – 632 с.
- 3 Казаков, Н. Ф. Диффузионная сварка материалов / Н. Ф. Казаков. – М.: Машиностроение., 1981. – 271 с.
- 4 Казаков, Н. Ф. Диффузионная сварка в вакууме / Н. Ф. Казаков. – М.: Машиностроение., 1968. – 331 с.
- 5 Гринберг, Б. А. «Получение и анализ структуры биметаллических соединений орторомбического алюминиды титана с титановым сплавом» / Б. А. Гринберг, В. В. Рыбин, В. А. Семенов, О. А. Елкина и др. «Материаловедение» № 4, 2005., с. 45–50.
- 6 Михеев, А. А. «Диффузионная сварка магнитных сплавов» / А. А. Михеев, «Технология машиностроения» № 3, 2003. с. 26–29.
- 7 Евдокимов, В. Р. «Диффузионная сварка, охватывающая соединения алюмооксидной керамики с коррозионно-стойкой сталью» / В. Р. Евдокимов, С. А. Каштанов, Л. Н. Ладю, С. Н. Шубин, «Сварочное производство» № 8, 1995. с. 2–3.
- 8 Каракозов, Э. С. Механизм образования соединения между сплавом АМц и корундовой керамикой при диффузионной сварке / Э. С. Каракозов, Б. А. Харламов, А. М. Равич, А. А. Серов, «Сварочное производство», № 12, 1987. с. 33–36.
- 9 Сорокин, Л. И. Свариваемость жаропрочных никелевых сплавов (обзор) / Л. И. Сорокин // «Сварочное производство», № 9, 2004. – с. 3–7.
- 10 Конюшков, Г. В. Физические и химические основы формирования сварных соединений металлов с неметаллическими материалами / Г. В. Конюшков, Р. А. Мусин, Х. Херольд, О. Ю. Жевалев, А. Н. Балакин, Сварка и диагностика, № 1, 2007. с. 6–8.

11 Новиков, В. Г. Достижения и перспективы развития диффузионной сварки / В. Г. Новиков, А. И. Екимов, С. В. Прокопьев, Материалы конференции. – М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1987, 111 с.

12 Майданов, Л. П. Диффузионная сварка кронштейнов из сплава VT20 / Л. П. Майданов, К. А. Левтова, А. Н. Сигачев, А. А. Котельников, Б. А. Матюшкин, «Сварочное производство», № 2, 1980. – с. 34–36.

13 Liu, Ya. Kinetic modeling of diffusion mobilities in bcc Ti-Nb alloys / Ya. Liu, T. Pan, L. Zhang, D. Yu, Ya. Ge // Journal of alloys and compounds, 2008

14 Бондарь, А. В. Диффузионная сварка титана и его сплавов / А. В. Бондарь, В. В. Пешков, Л. С. Киреев, В. В. Шурупов, Воронеж: ВГУ, 1998. 256 с.

15 Булков, А. Б. Особенности диффузионной сварки титановых трехслойных конструкций с сотовым наполнителем / А. Б. Булков, М. В. Семенов, В. В. Пешков, Л. С. Киреев, «Сварочное производство», № 11, 2009. – с. 17–23.

16 Петренко, В. Р. Металловедение диффузионной сварки титана / Под ред. В. В. Пешкова. М.: Технология машиностроения, 2005. 315 с.

17 Гусев, Д. Е. Технологические особенности получения пористых имплантатов диффузионной сваркой и термоводородной обработкой. / Д. Е. Гусев, К. С. Сенкевич, С. Д. Шляпин, М. Ю. Коллеров, «Сварочное производство», № 12, 2009. – С. 25–31.

18 Глазунов, С. Г. Конструкционные титановые сплавы / С. Г. Глазунов, М.: Металлургия, 1974, 368 с.

19 Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер, М. Металлургия, 1979. 511 с.

20 Рыбин, В. Микроструктура биметаллического соединения титановый сплав орторомбический алюминид титана (диффузионная сварка) / В. Рыбин, В. А. Семенов, Ю. А. Филин, Ю. К. Окунев и др. «Вопросы материаловедения», Издательство Центральный НИИ конструкционных материалов Прометей, 2004, № 2, С. 47–60.



21 Сенкевич, К. С. Исследование процесса диффузионной сварки на основе никелида титана / К. С. Сенкевич, С. Д. Шляпин // Сварочное производство, 2011, №4. С. 47–50.

22 Батаронов, И. Л. Взаимодействие титана со стальной технологической оснасткой при диффузионной сварке / И. Л. Батаронов, А. В. Пешков, В. Р. Петренко, Д. Н. Балбеков, Л. С. Киреев // «Сварочное производство», 2011, № 2, С. 14–19.

23 Петренко, В. Р. Металловедение диффузионной сварки титана / В. Р. Петренко, В. В. Пешков, М.: Технология машиностроения, 2005. с.

24 Гринберг, Б. А. «Получение и анализ структуры биметаллических соединений орторомбического алюминиды титана с титановым сплавом» / Б. А. Гринберг, В. В. Рыбин, В. А. Семенов, О. А. Елкина и др. «Материаловедение» № 4, 2005., с. 45–50.

25 Гельман, А. А. «Диффузионная сварка титана (обзор зарубежной литературы за 1981–1986 гг.)» / А. А. Гельман, «Сварочное производство» № 12, 1987. с. 39–41.

26 Петренко, В. Р. Влияние технологических параметров диффузионной сварки сплава ВТ20 на качество сварного соединения / В. Р. Петренко, В. Ю. Полевин, Г. П. Бесплохотный, А. В. Пешков, Сварочное производство № 6, 2005. с. 17–20.

27 Каракозов, Э. С. Диффузионная сварка титана. Э. С. Каракозов, Л. М. Орлова, В. В. Пешков, В. И. Григорьевский, М.: Металлургия, 1977. 272 с.

28 Николов, М. Б. Особенности образования соединения при диффузионной сварке титановых сплавов / М. Б. Николов // Автоматическая сварка, 1989, № 3, с. 38–42.

29 Markashova, L. I. Peculiarities of formation of an interfacial zone in pressure welding of dissimilar metals / L. I. Markashova, L. S. Kireev, V. N. Zamkov, V. K. Sabokar // Welded structures. Harwood academic publishers. 1997. № 8. P.137–147.

30 Люшинский, А. В. Диффузионная сварка вольфрама, молибдена, титана и меди между собой через промежуточные слои / А. В. Люшинский, Сварка и диагностика, 2009. с. 42–44.

31 Киреев, Л. С. Диффузионная сварка титановых конструкций / Л. С. Киреев, В. В. Шурупов, В. В. Пешков, А. А. Батищев // Автоматическая сварка, 2003, № 6, с. 42–47.

32 Ажажа, В. М. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, К. А. Линдт, А. П. Мухачев, Н. Н. Пилипенко. Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998, 89 с.

33 Шиков, А. К. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них // Физика и химия обработки материалов / Шиков, А. К. Никулин, В. А. Никулина и др., 2001, № 6, с. 5–14.

34 Галеев, Р. М. Микроструктура и свойства слоистого композита титановый сплав–орторомбический алюминид титана / Р. М. Галеев, О. Р. Валиахметов, Р. В. Сафиуллин, В. М. Имаев, Р. М. Имаев, Физика металлов и металловедение, 2009, т. 107, № 3, с. 331–336.

35 Башурин, А. В. Диффузионная сварка ребристых деталей из алюминиевого сплава / А. В. Башурин, Д. В. Пономарев. // Материалы и упрочняющие технологии 2003. Часть 1. Курск: Курск ГТУ, 2003. с. 168–171.

36 Сальников, В. А. Сварка в самолетостроении: Уч. пособие Текст. / В. А. Сальников, М. Н. Шпанов, А. Б. Коломенский // Под общ. ред. В. В. Пешкова. Воронеж: Издат-во ВГТУ, 2001. – 432 с.

37 Люшинский, А. В. «Установка УДС-1 для диффузионной сварки» / А. В. Люшинский, С. В. Чуклинов, А. В. Билык, «Сварочное производство» № 6, 2007. – с. 35–38.

38 Метлицкий, В. А. Сварка чугуна давлением (обзор) / В. А. Метлицкий, «Сварочное производство», № 4, 2010. – с. 35–46.

39 Казаков, Н. Ф. Диффузионная сварка металлов / Н. Ф. Казаков. – М.: Машиностроение., 1976. – 312 с.

40 Каракозов, Э. С. Влияние текстуры прокатки на формирование соединения при диффузионной сварке титановых сплавов / Э. С. Каракозов, А. П. Терновский, В. Г. Панаев, Б. А. Лавров, «Сварочное производство», № 7, 1983. – с. 29–31.

41 Каракозов, Э. С. «Использование промежуточных сред на основе никеля для диффузионной сварки магнитных материалов» / Э. С. Каракозов, В. Г. Панаев, В. Э. Тарлавский, «Сварочное производство» № 4, 1984. с. 15–17.

42 Бачин, В. А. Теория, технология и оборудование диффузионной сварки / В. А. Бачин, В. Ф. Квасницкий, Д. И. Котельников и др.; М.: Машиностроение, 1991. – 352 с.

43 Петренко, В. Р. Влияние защитных сред на качество соединения при диффузионной сварке титана / В. Р. Петренко, Г. П. Бесплохотный, А. В. Пешков // «Технология машиностроения», № 7, 2005. – с. 37–39.

44 Маркашова, Л. И. Влияние поверхностных оксидов на свойства сварных соединений при различных способах подготовки поверхностей и параметрах сварки давлением / Л. И. Маркашова, Г. М. Григоренко, В. В. Арсенюк, А. Н. Чубенко., «Сварочное производство», 2006, № 4, с. 13–20.

45 Красулин, Ю. Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе / Ю. Л. Красулин, М., «Наука», 1971. – 120 с.

46 Конюшков, Г. В. Диффузионная сварка в электронике / Конюшков Г. В., Копылов Ю. Н., М., «Энергия», 1974. – 168 с.

47 Пономарев, Д. В. Исследование переходной зоны титан–алюминий при диффузионной сварке / Д. В. Пономарев, С. Г. Емельянов, А. В. Башурин, В. Н. Гадалов // Технология металлов, 2008, № 9, С. 12–15.

48 Бачин, В. А. Теория, технология и оборудование диффузионной сварки / В. А. Бачин, В. Ф. Квасницкий, Д. И. Котельников и др.; М.: Машиностроение, 1991. – 352 с.

49 Люшинский, А. В. Особенности диффузионной сварки монокристалла кремния с алюминием / А. В. Люшинский, В. А. Булгаков, «Сварочное производство» № 9, 2002. – с. 15–18.

50 Григорьевский, В. И. Пути уменьшения остаточной деформации деталей из титановых сплавов при диффузионной сварке / В. И. Григорьевский, Э. С. Каракозов, «Сварочное производство» № 2, 1983. – с. 17–19.

51 Каракозов, Э. С. Диффузионная сварка титана / Э. С. Каракозов, Л. М. Орлова, В. В. Пешков, В. И. Григорьевский, М., «Металлургия», 1977. – 272 с.

52 Шьюмон, П. Диффузия в твердых телах / П. Шьюмон, М.: Metallurgia, 1966. – 236 с.

53 Messner, A. Self-diffusion in nickel single crystals / A. Messner, R. Benson, I. Dorn, Trans. Of the ASM. 1961. № 53. P. 227–232.

54 Reynolds, I. E. Self-diffusion and inter-diffusion in gold-nickel alloys / I. E. Reynolds, B. L. Averbach, Acta Met. 1957, № 5. P. 29.

55 Шиняев, А. Я. Диффузионные процессы в металлах / А. Я. Шиняев, М.: Наука, 1975. – 226 с.

56 Гуров, К. П. Процессы взаимной диффузии в сплавах / К. П. Гуров, М.: Наука, 1973. – 359 с.

57 Frank, F. C. Self-diffusion along edge dislocations in nickel / F. C. Frank, Phys. Rev. 1966. Vol. 147. № 2. P. 495–504.

58 Осипов, К. А. Вопросы теории жаропрочности металлов и сплавов / К. А. Осипов. М.: Изд. АН СССР, 1960. – 285 с.

59 Маркашова, Л. И. Особенности процессов массопереноса при сварке давлением разнородных материалов / Л. И. Маркашова, В. В. Арсенюк, Г. М. Григоренко, Е. Н. Бердникова, «Сварочное производство» № 4, 2004. с. 28–34.

60 Кесарев, А. Г. К теории диффузии в неоднородных средах. Малые времена процесса / А. Г. Кесарев, В. В. Кондратьев, «Физика металлов и металловедение», 2008, том 106, № 4, с. 341–345.

61 Гегузин, Я. Е. Физика спекания / Я. Е. Гегузин, М.: Наука, 1984. – 312 с.

62 Боровский, И. Б. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И. Б. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова и др. М.: «Наука», 1973. – 359 с.

63 Тезисы докладов XII Всесоюзной научно-технической конференции «Достижения и перспективы развития диффузионной сварки», Москва, 1987. – 132 с.

64 Брик, В. Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах / В. Б. Брик. Киев: Наукова думка, 1985. 232 с.

65 Бокштейн, Б. С. Диффузия в металлах. М.: «Металлургия», 1978. 248 с.

66 Гуров, К. П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К. П. Гуров, Б. А. Карташкин, Ю. Э. Угасте, М.: Наука, 1981. 350 с.

67 Михеев, А. А. Формирование переходной зоны при диффузионной сварке пьезокерамики с металлами / А. А. Михеев, С. В. Прокопьев, «Сварочное производство», № 3, 2008. – с. 35–37.

68 Михеев, А. А. Особенности диффузионной сварки пьезокерамики с медью / А. А. Михеев, Прокопьев С. В., «Сварочное производство», № 7, 2010. – с. 12–17.

69 Лариков, Л. Н. Структура и свойства металлов и сплавов / Л. Н. Лариков, В. И. Исайчев, Киев: «Наукова думка», 1987. – 510 с.

70 Райченко, А. И. Математическая теория диффузии в приложениях / А. И. Райченко Киев: Наук думка, 1981. – 396 с.

71 Угасте, Ю. Э. Исследование взаимной диффузии в системе титан-ванадий и титан-ниобий / Ю. Э. Угасте, Ю. А. Зайкин, ФММ, 1975, 40, № 3, 567–575 с.

72 Коваленко, В. С. Металлографические реактивы / В. С. Коваленко, М.: Металлургия, 1981. – 120 с.

73 Беккерт, М. Способы металлографического травления / М. Беккерт, Х. Клемм, М.: Металлургия, 1988 – 400 с.

74 Егорова, О. В. Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей / О. В. Егорова, М.: Техносфера, 2007. – 360 с.

75 Смирнова, А. В. Электронная микроскопия в металловедении / А. В. Смирнова, Г. А. Кокорин, С.М. Полонская, и др., М.: Металлургия, 1985 – 192 с.

76 Вашуль, Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. / Х. Вашуль: Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 320 с.

77 Уманский, Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

78 Зеер, Г. М. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения / Г. М. Зеер, О. Ю. Фоменко, О. Н. Ледяева, Journal of Siberian Federal University, том 2 № 4, 2009 – с. 287-293.

79 ГОСТ 21318-75 Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками.

80 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. Ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.

Министерство образования и науки РФ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт  
институт  
Материаловедение и технологии обработки материалов  
Кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой  
Темных В.И.

подпись                      инициалы, фамилия

« 20 » июня 2017 г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Получение и исследование диффузионных соединений меди и  
тугоплавких сплавов

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
код и наименование направление  
22.04.01.04 Синтез и литьё новых металлических материалов  
код и наименование направление магистерской программы

Научный руководитель

Выпускник

Рецензент

20.06.17  
подпись, дата

20.06.17  
подпись, дата

26.06.17  
подпись, дата

доцент, к.т.н. Г. М. Зеер  
должность, ученая степень, инициалы, фамилия

А.Л. Королёв  
инициалы, фамилия

доцент, к.т.н. И.А. Демченко  
должность, ученая степень, инициалы, фамилия

Красноярск 2017 год