

# ДИФФУЗИЯ

## В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ НА МЕДНОЙ ПРОВОЛОКЕ

**М**едная проволока, используемая для изготовления некоторых типов нагревостойких эмалированных проводов, имеет металлическое (обычно никелевое) защитное покрытие. Однако до сих пор было неясно, какую же оптимальную толщину должно иметь это металлическое покрытие. Толщина покрытия все еще выбирается чисто эмпирически. Поэтому представляется целесообразным попытаться обосновать выбор минимальной толщины покрытия, достаточной для того, чтобы обеспечить заданные характеристики эмалированных проводов.

Прежде всего следует отметить, что изоляция эмалированных проводов имеет весьма высокие механические характеристики и хорошую адгезию к металлической проволоке. При изгибании эмалированного провода деформация изоляции может достигать 50 % (навивание провода на стержень, равный диаметру провода). Пленка эмали, полученная отдельно, без металлической подложки, разрывается уже при растяжении менее 1–2 %. Высокая адгезия к металлу проволоки обеспечивает равномерное растяжение эмали, что не приводит к ее разрыву и появлению трещин [1]. При нагревании проволоки до температуры перехода из стеклообразного в высокоэластичное состояние адгезия эмали к металлу существенно снижается, что способствует появлению трещин в изоляции, в частности при испытаниях эмалированных проводов на тепловой удар.

В проводах повышенной нагревостойкости с температурным индексом (180–220 °С) кислород диффундирует через эмалевую изоляцию, в результате чего при испытаниях или эксплуатации происходит окисление поверхности металла, снижающее адгезию изоляции к проволоке. Поэтому при изгибах провода могут появиться трещины в эмалевом покрытии. Никелирование проволоки замедляет этот процесс, что приводит к повышению нагревостойкости проводов. Кроме того, известно, что следы соединений меди ускоряют процесс старения изоляции, а также что никелирование поверхности медной проволоки замедляет проникновение атомов меди в эмалевую изоляцию.

При повышенных температурах происходит взаимная диффузия металлов проволоки и металлического покрытия. Расчет концентрации никеля в меди в процессе диффузии из слоя никеля при температурах выше 400 °С и экспериментальные результаты приведены в [2, 3]. Данные по диффузии никеля при температурах 220–250 °С в литературе отсутствуют, так как этот процесс протекает очень медленно.

В [4] исследовано поведение покрытия из серебра толщиной 6–8 мкм при длительной выдержке при температуре 250 °С. Недостатком такой проволоки является так называемая «красная пигментация», которая образуется вследствие взаимной диффузии металлов и является очагом коррозии и разрушения проволоки (медь на поверхности серебра).

Расчет процесса диффузии [4] показывает возможность использования покрытия толщиной до 1 мкм, выполняющего свои функции длительное время. На практике же пигментация при повышенной температуре появляется значительно быстрее, то есть обычная диффузия сопровождается побочными процессами. Пигментация и последующая коррозия возникают особенно интенсивно вблизи рисок, трещин и других микродефектов.

На границе покрытия и медной проволоки появляются интерметаллические соединения [4]. Поэтому проволока после термообработки отличается повышенной хрупкостью. На рисунке показана потеря гибкости проволоки (полное число перегибов до разрушения проволоки) после термообработки при температуре 250 °С. Из этих зависимостей следует, что даже при температуре 250 °С процессы взаимной диффузии металлов могут привести к снижению характеристик проволоки и что покрытие никелем предпочтительнее, чем покрытие серебром.

В [5] рассмотрен частный случай диффузии для тонких слоев покрытий. Если начало координат  $x = 0$  находится на поверхности покрытия ( $Ni$ ), то граница между покрытием и основным металлом ( $Cu$ ) находится при  $x = h$ , где  $h$  – толщина покрытия. Начальные условия при  $t = 0$ : при  $x > h$   $N(x, 0) = 0$ , при

$0 < x < h$   $N(x,0) = N_0$ , где  $N(x,t)$  – концентрация никеля,  $N_0$  – концентрация никеля в покрытии при  $t = 0$ . При этих условиях получим для относительной концентрации никеля

$$N(x,t)/N_0 = 0,5 \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (1)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $\operatorname{erf}$  – табличная функция.

Для концентрации на поверхности покрытия при  $x = 0$

$$N(0,t)/N_0 = \operatorname{erf} \left( \frac{h}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (2)$$

На границе металлов при  $x = h$

$$N(h,t)/N_0 = 0,5 \operatorname{erf} \left( \frac{h}{\sqrt{Dt}} \right). \quad (3)$$

Коэффициент диффузии зависит от температуры в соответствии с выражением:

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (4)$$

где  $E$  – энергия активации процесса диффузии, Дж/моль;  $R$  – газовая постоянная (8,31 Дж/моль К).

В [6, 7] приведены результаты исследования процесса диффузии меди в никеле и никеля в меди при температурах выше 500 °С.

Для диффузии меди в никеле  $D_0 = 1,04 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с,  $E = 14,73 \cdot 10^4$  Дж/моль. Для диффузии никеля в меди  $D_0 = 6,5 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $E = 12,4 \cdot 10^4$  Дж/моль.

По формуле (4) для диффузии меди в никеле при 250 °С  $D = 1,82 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с, а при 220 °С –  $2,3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>/с.

Для диффузии никеля в меди соответственно при 250 °С  $D = 2,64 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с; при 220 °С  $D = 4,66 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с.

По приведенным расчетам коэффициенты диффузии меди в никеле и никеля в меди существенно различаются, поэтому формулы (2) и (3) будут приближенными и пригодными лишь для оценки порядка величин. Данные по величинам  $D_0$  и  $E$  получены для температур более 500 °С, и экстраполяция к температурам 220–250 °С будет также приближенной.

Рассчитаем время, необходимое для того, чтобы концентрация никеля на поверхности покрытия уменьшилась в 2 раза (то есть в составе будет 50 % никеля и 50 % меди). Результаты расчета этого времени по формуле (2) для толщины никелевого покрытия 1 и 0,1 мкм приведены в таблице.

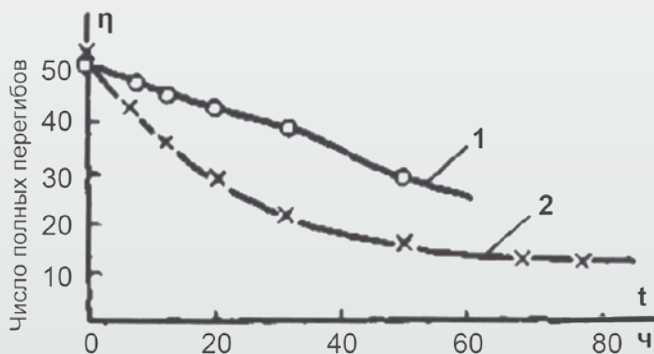
Таблица

h, мкм	220 °С		250 °С	
	D, см <sup>2</sup> /с	t, годы	D, см <sup>2</sup> /с	t, годы
1	$2,3 \cdot 10^{-19}$	1380	$1,82 \cdot 10^{-18}$	176
0,1	то же	13,8	то же	1,76

Базовый ресурс при испытаниях эмалированных проводов равен 20 000 ч (приблизительно 2 года). При толщине никелевого покрытия 0,1 мкм время значительного повышения концентрации меди в никеле на поверхности покрытия составит 1,76 года, что сопоставимо с базовым ресурсом.

При относительной концентрации никеля 0,5 проволока может стать хрупкой и при ее изгибании эмаль будет растрескиваться.

Таким образом, в результате приближенных расчетов процессов диффузии можно рекомендовать применение покрытия никелем толщиной не менее 0,1 мкм. Можно предположить, что температурный индекс эмалированной проволоки зависит от толщины покрытия никелем, особенно вблизи границы 0,1 мкм.



**Рис.** Зависимость числа полных перегибов до разрушения проволоки от времени термообработки при температуре 250 °С: 1 – покрытие никелем толщиной 1 мкм; 2 – покрытие серебром толщиной 6–8 мкм

## ЛИТЕРАТУРА



1. Холодный С.Д. Теоретическое и экспериментальное исследование процессов технологии обработки изоляции кабелей и проводов с целью интенсификации производства и повышения их качества: Дисс. на соискание докт. техн. наук. М.: 1979.
2. Пешков И.Б. Аналитическое и экспериментальное исследование активного сопротивления обмоточных проводов в процессе пребывания при высоких температурах // Труды НИИКП. 1963. Вып. № 8.
3. Пешков И.Б. Обмоточные провода. М.: Энергоатомиздат, 1995.
4. Кнастер М.Б., Жаров А.Н., Сурова М.И. Особенности коррозионной устойчивости и надежности тончайших кабельных изделий // Труды ВНИИКП. 1970. Вып. № 14. М.: Энергия.
5. Болтаке Б.И. Диффузия в полупроводниках. М.: ГИФ-М лит-ра, 1961.
6. Matano С. Journ. Phys., 9, 41 (1934).
7. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Ин. лит-ра, 1958.