



УДК 669.017

Поступила 06.09.2017

ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ХРОМОВЫХ БРОНЗ

THEORY AND TECHNOLOGY OF OBTAINING MECHANICALLY ALLOYED NANOSTRUCTURAL MODIFIING LIGATURES FOR THE PRODUCTION OF CHROME BRONZE

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43,
Г. Ф. ЛОВШЕНКО, УО «Белорусская государственная академия авиации», г. Минск, Беларусь, ул.
Уборевича, 77. E-mail: lovshenko@mail.ru,

И. А. ЛОЗИКОВ, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

F. G. LOVSHENKO, Belarussian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.,

G. F. LOVSHENKO, Belarussian State Academy of Aviation, Minsk, Belarus, 77, Ubovich str. E-mail:
lovshenko@mail.ru,

I. A. LOZIKOV, Belarussian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность применения реакционного механического легирования для получения нанокристаллических модифицирующих лигатур, применение которых упрощает технологический процесс производства хромовых бронз, а также повышает их комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств.

The high effectiveness of the application of reaction mechanical alloying is theoretically substantiated and experimentally confirmed, for the production of nanocrystal modifying ligatures, the use of which simplifies the technological process of production of chromium bronzes, and also increases their complex of physical – mechanical and operational properties.

Ключевые слова. Теория и технология получения, механическое легирование, нанокристаллическая модифицирующая лигатура, хромовые бронзы, состав, структура, свойства.

Keywords. The theory and technology of production, mechanical alloying, nanocrystal modifying ligatures, chromium bronzes, composition, structure, properties.

Введение

При всем многообразии областей применения электротехнических бронз основное назначение их – это производство электродов контактной сварки (точечной, шовной, рельефной и др.) и контактов электротехнических устройств. Причем удельный объем электротехнических хромосодержащих материалов в общей номенклатуре низколегированных медных сплавов достигает 60%. Основными из них являются двойные сплавы «Cu-Cr» (БрХ и БрХ08) и тройные сплавы «Cu-Cr-Zr» (БрХЦр), выпуск которых составляет около 90% от всех хромосодержащих бронз. Производство этих материалов является сложным, высокотемпературным, энергоемким, экологически вредным процессом, требующим применения дорогостоящего печного оборудования, включая вакуумное, что определяет их высокую стоимость. За последние 10–15 лет она многократно увеличилась. В то же время промышленный выпуск этих бронз в Республике Беларусь не освоен. Основным производителем данных сплавов и изделий из них, потребляемых отечественными предприятиями, является Китай. При более низкой стоимости они по качеству существенно (в разы) уступают выпускаемым западными странами.

Основной технологией производства бронз электротехнического назначения системы «медь–хром» и подобных им (Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-V, Cu-Nb, Cu-Ti, Cu-Sa) является двухстадийный способ выплавки,

включающий производство лигатуры и конечного материала. При этом узким местом, сдерживающим процесс и определяющим их высокую стоимость, а также экологическую вредность производства, служит изготовление лигатур. Их, в принципе, применяя соответствующие меры защиты расплава от окисления, можно производить в открытых печах. Однако при этом расход лигатуры на плавку увеличивается примерно вдвое. Кроме того, вследствие повышенного содержания шлака в лигатуре при выплавке сплава имеет место зашлаковывание основной печи. В связи с этим основной метод получения лигатуры – плавка в вакуумных индукционных тигельных печах по следующей схеме: расплавление и перегрев меди до 1350–1400 °С, введение легирующего элемента в кусковом виде, выдержка расплава до его растворения с одновременным повышением температуры до 1550–1650 °С, захлаживание расплава до температуры литья, литье.

Большим недостатком применяемых литых лигатур является также низкое содержание в них хрома, которое не превышает 10%. В данном случае при производстве классической бронзы БрХ каждая четвертая плавка – «лигатурная». Это снижает основные показатели производства в литейном переделе, приводит к ненормально большому объему лигатурной части шихты, а, следовательно, к усложнению процесса плавки, повышению энергетических затрат. Факторами, затрудняющими промышленное производство богатой хромом лигатуры, являются необходимость применения форсированного нагрева шихты до 1700 °С, низкая текучесть расплава, большая склонность к окислению и зашлакованность печи.

Следует отметить также, что имеющая место в массовом производстве тенденция интенсификации процессов сварки и повышения их энергонапряженности во многом сдерживается относительно низкими физико-механическими свойствами промышленно выпускаемых электротехнических материалов для электродов контактной сварки, в том числе и классических бронз на основе систем «Cu-Cr» и «Cu-Cr-Zr». Работоспособность электродов контактной сварки и разрывных контактов электротехнических устройств, а также технологичность их изготовления определяются комплексом физико-механических свойств, включающих электропроводность, температуру рекристаллизации, твердость, предел прочности, пластичность и др. Предельно достигаемые значения этих характеристик промышленно выпускаемых бронз БрХ и БрХЦр приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства классических бронз БрХ, БрХЦр

Материал	σ_B , МПа	НВ	δ , %	$T_{\text{нач. рек.}}$, °С	$\rho/10^{-8}$, Ом·м
БрХ	440	125	30	400	2,23
БрХЦр	460	145	37	450	2,18

Причем существующие технологии, позволяющие упростить и удешевить процесс производства бронз, снизить его вредное влияние на экологию, а также повысить комплекс физико-механических свойств, свои возможности исчерпали и решение проблемы находится на пути применения новых.

Одним из перспективных способов повышения механических свойств металлических материалов является применение лигатур, содержащих ультрадисперсные включения, выполняющие роль модификаторов первого рода. При этом эффект модифицирования возрастает с уменьшением величины частиц модификатора до наноразмерного. В последнее десятилетие этому научному направлению в мире, в том числе и Республике Беларусь, уделяется достаточно большое внимание. Некоторые представления о состоянии вопроса дают результаты исследований, приведенные в работах [1–9]. Однако до последнего времени теория и технология получения этих лигатур, а также материалов с их применением не разработаны и, как следствие, промышленное производство, включая мелкосерийное, не освоено. Получение лигатур этого типа в лабораторных условиях базируется на прессовании, включая горячее, смеси порошков основы и дисперсного модификатора. Несмотря на кажущуюся простоту реализации процесса, способ имеет ряд недостатков. Основным фактором, ограничивающим его применение, является отсутствие универсальных, приемлемых для широкой практики модифицирования промышленных технологий изготовления нанопорошков требуемого состава. К настоящему времени создано ряд способов их получения, основными из которых являются газозольное испарение, конденсация, осаждение из коллоидных растворов. Краткое описание их приведено в [10]. Практически все способы основаны на применении специального, высокотемпературного, дорогостоящего оборудования. Они имеют низкую производительность и сложны в реализации, что определяет узкую номенклатуру, малый объем выпуска и высокую стоимость нанопорошков. За исключением материалов на основе углерода и бора производство их осуществляется в научных целях, в лабораторных условиях мелкими опытными партиями.

В связи с отсутствием широкой гаммы промышленно выпускаемых нанопорошков, а также высокой стоимостью и дефицитностью производимых в лабораторных условиях величина частиц применяемых модификаторов, как правило, на 1–2 порядка превышает наноразмерную. В большинстве случаев они не обосновано причисляются к нанообъектам, в то время как теоретически обоснованной по классификации, сделанной на основе анализа результатов работ [10], они относятся к суб-/ или микрокристаллам. Нанокристаллы имеют размер менее 50 нм и существенно отличаются от последних строением и физико-химическими свойствами.

К недостаткам обычно применяемой технологии получения лигатур с вышеприведенными суб-/ или микрокристаллами, заключающейся в смешивании компонентов, существенно различающихся гранулометрическим составом и плотностью, относится также сложность достижения однородности распределения модификатора. Приведенные проблемы ставят вопрос об экономической целесообразности применения этих лигатур для производства «машиностроительных» материалов.

При этом следует подчеркнуть, что литературные сведения о получении и применении модифицирующих лигатур при производстве бронз электротехнического назначения отсутствуют.

Одним из перспективных способов решения большинства вышеприведенных проблем как плавки, так и повышения комплекса физико-механических свойств электротехнических бронз является применение при их производстве модифицирующих лигатур из композиционных механически легированных наноструктурных порошков. Эта технология исключает из производства материалов высокотемпературную плавку лигатур. При реакционном механическом легировании, заключающемся в обработке в энергонапряженной мельнице реакционно-способной шихты, и последующем брикетировании полученной гранулированной композиции имеют место структурно-фазовые превращения. Они обеспечивают равномерное распределение компонентов и продуктов их взаимодействия, а также вызывают формирование материала со структурой основы суб-/ или микрокристаллического типа (величина зерна ≤ 1 мкм) с наноразмерными включениями ($d \leq 50$ нм) образовавшихся термодинамически стабильных фаз требуемого состава, эффективно выполняющих роль модификатора. Этот метод получения наноструктурных композиционных порошков экологически безопасен; основан на использовании простого, надежного оборудования, дешевого и доступного исходного сырья; универсален; обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и позволяет получать широкую гамму материалов на основе металлов практически без ограничения их по составу [10].

В данной работе приведены результаты исследования, направленного на установление закономерностей формирования фазового состава, структуры, свойств и особенностей технологии получения механически легированных нанокристаллических лигатур и модифицированных ими хромовых бронз.

Материалы, оборудование, приборы и методы исследования

Исходными компонентами для лигатуры служили порошки меди – ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), хрома – ПХ-1С (ТУ 14-1-1474-75), циркония ПЦрК-III (ТУ 48-4-234-84) и графита литейного (ГОСТ 5279-74). Размер частиц порошков меди и хрома находился в пределах 45–63 мкм, а циркония составлял менее 45 мкм. Кроме перечисленных элементов, во всех композициях в качестве примеси в основном, связанной в оксиды меди, присутствовал кислород в количестве 0,3–0,4%. Содержание компонентов в шихте соответствовало оптимальному и составляло: хром – 10%, цирконий – 1,5, графит литейный – 0,15%.

Реакционное механическое легирование проводили в механореакторе, основой которого являлась вибромельница гирационного типа с четырьмя водоохлаждаемыми помольными камерами. Процесс осуществляли в атмосфере аргона (ГОСТ 10157-79).

Плавку бронз осуществляли с использованием графитовых тиглей в высокочастотной индукционной печи, питаемой от генератора ВЧГ 1/60 – 0,066. Основой шихты служила медь М1 (ГОСТ 859-2001).

Исследование выполнено с использованием стандартных методик, приборов и оборудования металлографического, электронно-микроскопического, атомно-силового, рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, и других видов анализа фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов на всех технологических стадиях их получения [10].

Результаты исследования

Продуктом механического легирования, проведенного по оптимальному режиму, является гранулированная композиция с размером гранул 0,3–0,5 мм. Типичные форма и микроструктура гранул механически легированных композиций приведена на рис. 1. Независимо от состава шихты обработка ее в ме-

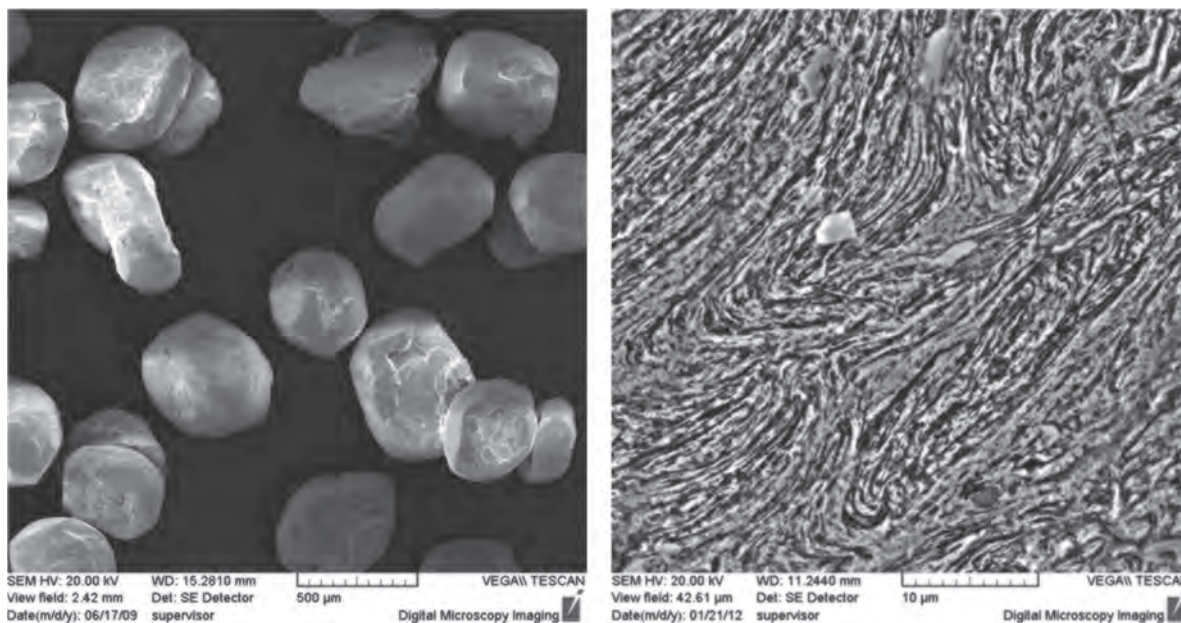


Рис. 1. Форма и микроструктура гранул механически легированной композиции «Cu – 10% Cr – 0,15% C» (СЭМ)

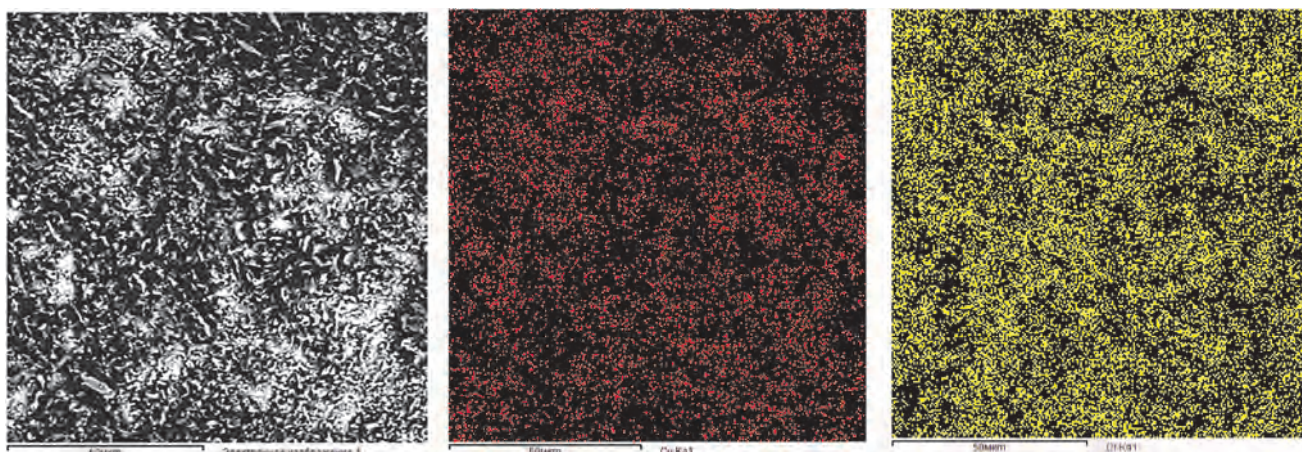


Рис. 2. Структура механически легированной композиции «Cu – 10% Cr – 0,15% C» и распределение меди и хрома в ней (СЭМ)

ханореакторе обеспечивает гомогенное и равномерное распределение компонентов и продуктов их взаимодействия в гранулированной композиции (рис. 2). При этом основа материала, представляющая собой механически синтезированный твердый раствор хрома или хрома и циркония в меди, формируется по механизму динамического возврата и имеет структуру субмикроструктурного типа с размером зерен менее 0,1 мкм [11].

Исходная шихта для получения механически легированных композиций является реакционно-способной. Выполненное термодинамическое моделирование позволило определить адиабатическую температуру механически активируемого взаимодействия между компонентами (T_{ad}), равновесный фазовый состав при T_{ad} , а также установить для изобарно-изотермических условий зависимость равновесного фазового состава от температуры, изменяющейся в интервале 350–1800 К [12]. В табл. 2 для базовых композиций систем «Cu-Cr-O-C» и «Cu-Cr-Zr-O-C» приведены значения двух первых параметров.

Таблица 2. Результаты термодинамического расчета адиабатической температуры взаимодействия T_{ad} и равновесного состава реагирующих систем при адиабатической температуре

Химический состав композиции, %	Адиабатическая температура взаимодействия T_{ad} , К	Равновесный фазовый состав при T_{ad}
Cu + 10% Cr + 0,3% O + 0,1% C	470	Cu(Cr) + 7,6% Cr + 0,95% Cr ₂ O ₃ + 1,8% Cr ₂₃ C ₆
Cu + 10% Cr + 1,5% Zr + 0,3% O + 0,05% C	570	Cu(Cr, Zr) + 1,1% Cu ₉ Zr ₂ + 9,9% Cr + 1,16% ZrO ₂ + 0,43% ZrC

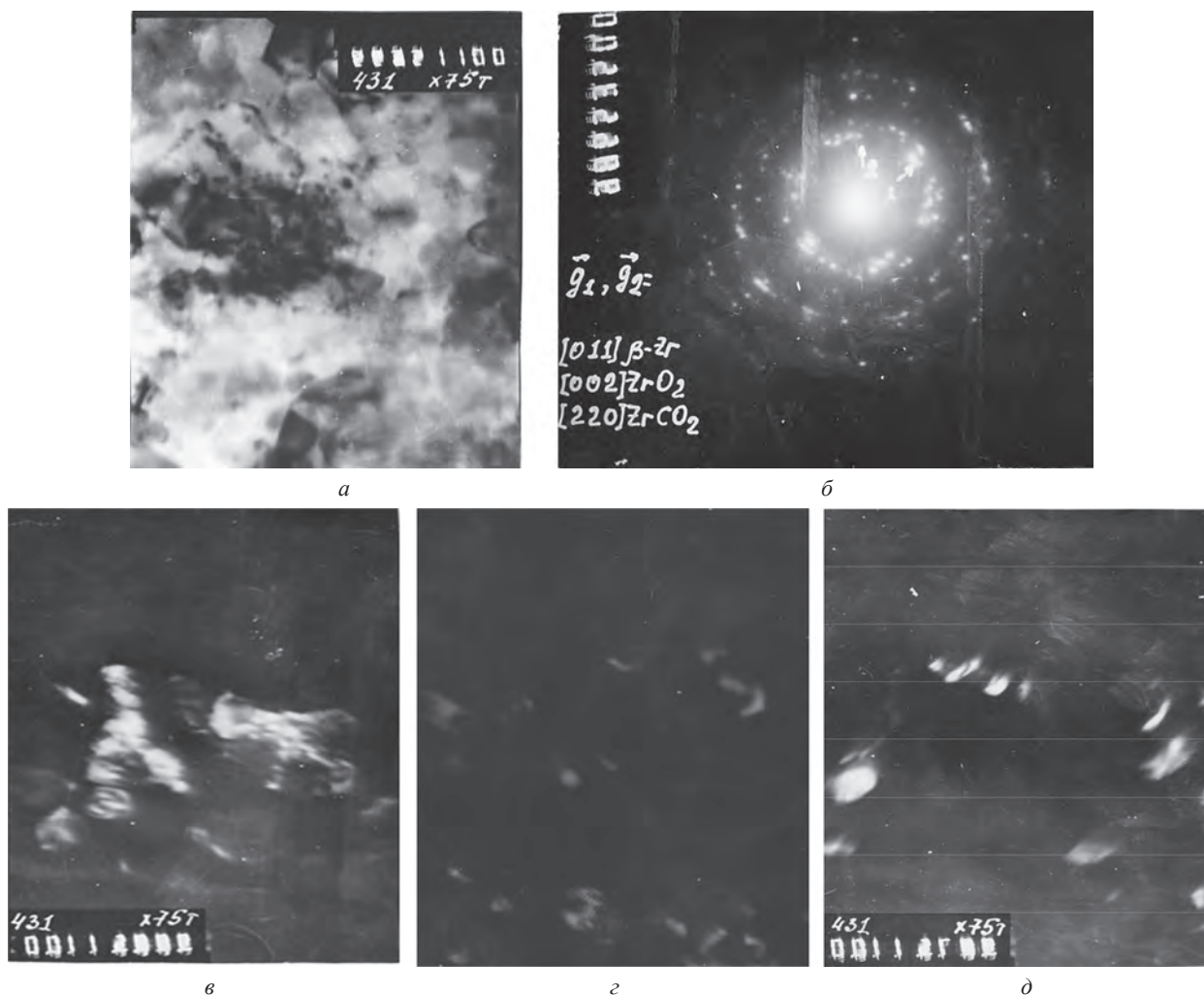


Рис. 3. Микроструктура гранул композиции «Cu – 10% Cr – 1,5% Zr – 0,15% C» (ПЭМ): а – светлое поле; б – микроэлектронограмма; в–д – темное поле в рефлексах фаз: в – [111] Cu; з – [111] Cr; д – [011] β-Zr, [002] ZrO₂, [220] ZrCO₂

Согласно результатам моделирования, в исследованных системах наряду с исходными компонентами – медью и хромом должны формироваться термодинамически стабильные, тугоплавкие оксиды Cr₂O₃, ZrO₂ и карбиды Cr₂₃C₆, ZrC, а также интерметаллид Cu₉Zr₂. Приведенные оксиды и карбиды устойчивы в контакте с медной «матрицей» до 1800 К, которая существенно превышает максимальную температуру нагрева медного расплава, составляющую 1350–1450 °С. Интерметаллид Cu₉Zr₂ сохраняется до 1350 К. Общее содержание приведенных фаз превышает 2%. Нанокристаллы тугоплавких соединений, синтезированные в процессе получения лигатуры, должны эффективно выполнять роль модификаторов первого рода, обеспечивающих производство бронз с суб- / микрокристаллическим типом структуры основы.

Следует отметить, что фактический фазовый состав исследованных механически легированных систем существенно отличается от равновесного. Рентгенографическим методом и просвечивающей электронной микроскопией в них фиксируются только исходные компоненты Cu, Cr и Zr, а также отдельные включения оксида меди CuO. Анализ электронограмм и темнопольных изображений (рис. 3) однозначно указывает на их субмикрокристаллическое строение. Электронная микроскопия не исключает также наличие таких фаз, как оксид ZrO₂ и карбонат ZrCO₂ циркония. Одним из возможных путей формирования их является механически активируемое взаимодействие между элементами, входящими в эти соединения. Термодинамически обоснованные соединения Cr₂O₃, ZrO₂, Cr₂₃C₆, ZrC и Cu₃Zr в гранулированных композициях не выявляются, что обусловлено незавершенностью механически активированных фазовых превращений [10]. В то же время высокая твердость гранул механически легированных лигатур (260–270 HV), практически сохраняющаяся (200–230 HV) после отжига при температурах, достигающих 600 °С, позволяет сделать обоснованное предположение о формировании промежуточных соединений (типа зон Гинье), являющихся одними из продуктов в процессе формирования термодинамически стабильных равновесных фаз. Эти соединения имеют нанокристаллическое строение и вызывают дисперсное упрочнение.

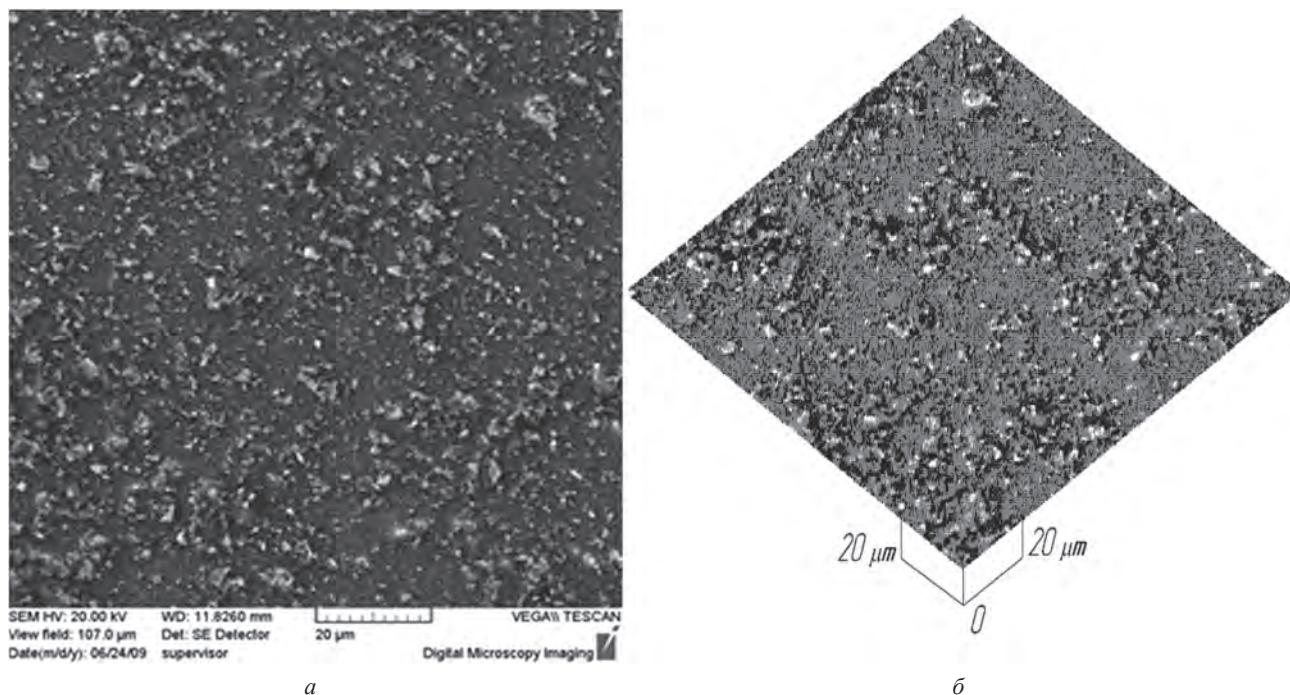


Рис. 4. Микроструктура прутка лигатуры из механически легированной композиции «Cu + 10% Cr + 0,15% C» (АСМ): *a* – двухмерное; *б* – 3-D изображения

Оптимальным способом легирования является введение в расплав меди лигатуры в виде прутков диаметром 10–20 мм, полученных горячей экструзией холоднопрессованных брикетов из гранулированных композиций. После такой обработки лигатура имеет плотность, близкую к теоретической. Определенное представление о структуре и фазовом составе компактных горячепрессованных лигатур дают результаты атомно-силовой и электронной микроскопии (рис. 4, 5).

Проведенные исследования однозначно показывают, что компактные материалы, полученные экструзией, характеризуются гомогенным и дисперсным распределением элементов. Они сохраняют микроструктурный тип структуры гранулированных композиций. Размер зерен основы не превышает 1 мкм. Зерна, в свою очередь, разделены на блоки, величина которых составляет десятые доли микрометра. Основное количество хрома находится в виде частиц глобулярного типа размером менее 0,5 мкм. В то же время термическое воздействие, имеющее место при горячей экструзии механически легированных композиций, приводит к завершению фазовых превращений, направленных на уменьшение свободной энергии систем, в результате которых образуются нанокристаллы равновесных фаз Cu_3Zr , Cr_2O_3 , ZrO_2 , ZrC , Cr_{23}C . Кроме того, в структуре сохраняются неравновесные субмикроструктурные включения CuO . Представление о тонкой структуре горячепрессованных лигатур дополняется результатами ПЭМ, приведенными на рис. 6.

Материалы являются жаропрочными. В зависимости от состава температура рекристаллизации находится в пределах 550–700 °С. Основным упрочнением их является дисперсное, обусловленное наличием в структуре нанокристаллов вышеприведенных соединений, которые должны эффективно выполнять и роль модификаторов.

Исследования выполнены с использованием лигатур, оптимальных по составу и условиям получения. При плавке бронз применяли комбинированную защиту поверхности расплава системой «криолит (К) + аргон (А)». В качестве раскислителя использовали бор.

Представляется очевидным, что размер структурных составляющих лигатуры будет оказывать существенное влияние на кинетику растворения ее в расплаве меди. Упрощенный, но отражающий реальную ситуацию, процесс плавки состоит из двух этапов. Первый – растворение основы лигатуры, практически представляющей собой медь, и второй – растворение частиц хрома. Методика и результаты оценки продолжительности протекания этих процессов представлены в работах [13, 14].

Согласно расчетам, выполненным по приближенной формуле Померанцева, продолжительность расплавления сферических кусков лигатуры (r_0) 10–25 мм, введенных в расплав меди, имеющий температуру 1200–1600 °С, происходит практически мгновенно и находится в пределах 1–12 с.

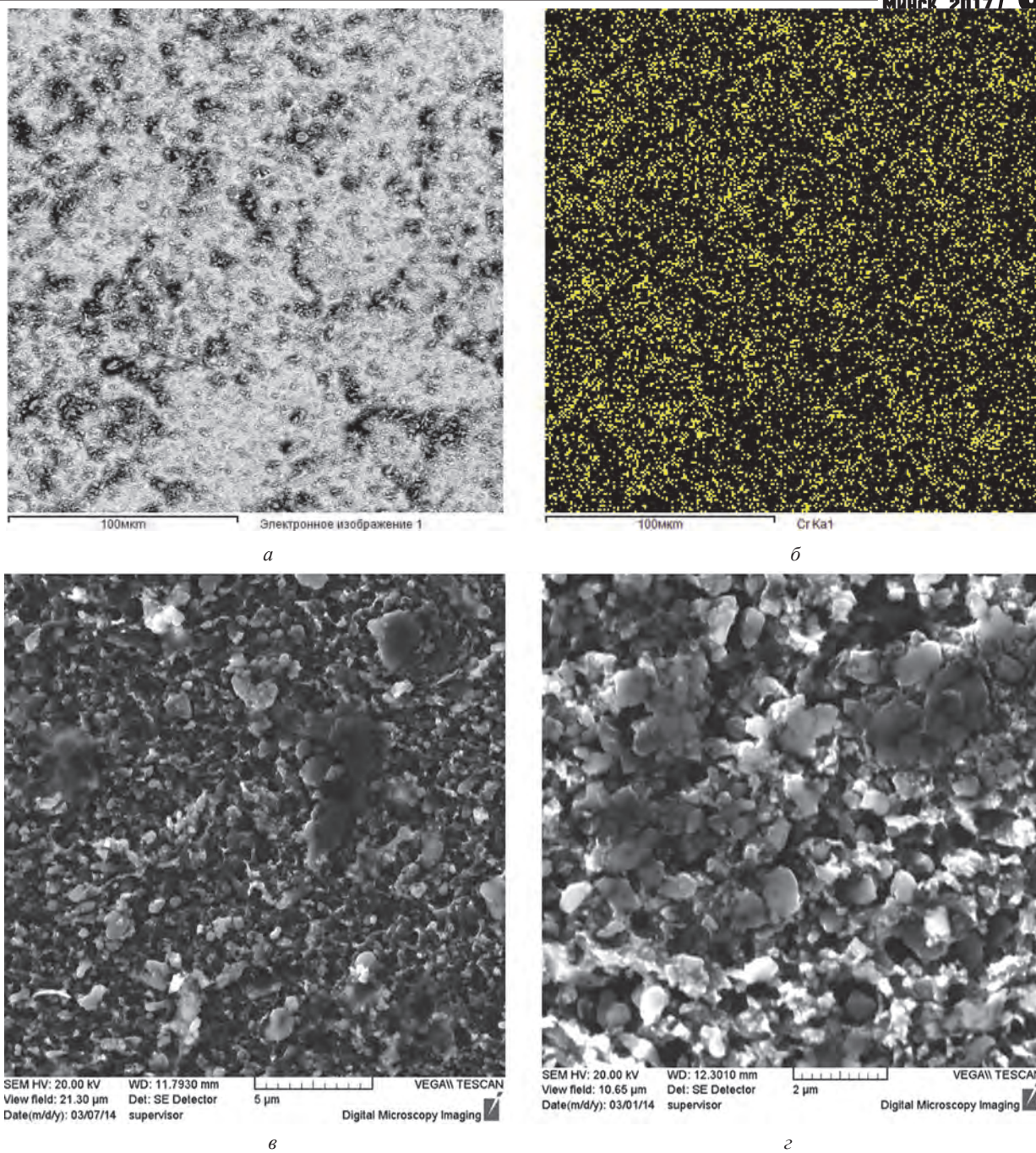


Рис. 5. Микроструктура (а, в, д) лигатуры из механически легированной композиции «Cu + 10% Cr + 0,15% C» и распределение хрома в ней (б) (СЭМ)

Второй этап легирования – растворение хрома в расплаве меди описан математически путем решения задачи Стефана диффузионного типа в сферической симметрии. Результаты расчетов времени (t_d) полного растворения частиц хрома в расплаве меди при температурах 1200–1500 °С с типичными размерами (r_0), которые используются при выплавке хромовых бронз, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Время полного растворения t_d частиц Cr в расплаве меди

Состояние легирующего элемента	r_0 , мм	t_d , с., при температуре T , К			
		1200	1300	1400	1500
Включения Cr в механически сплавленном композите	0,0005	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,18 \cdot 10^{-2}$
	0,01	$25,5 \cdot 10^{-2}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$0,74 \cdot 10^{-2}$
Включения Cr в литом гетерогенном сплаве Cu-Cr	0,5	$6,36 \cdot 10^2$	$2,04 \cdot 10^2$	$0,672 \cdot 10^2$	$0,186 \cdot 10^2$
	2,5	$15,98 \cdot 10^3$	$5,11 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^3$	$0,462 \cdot 10^3$
	15	$57,49 \cdot 10^4$	$18,22 \cdot 10^4$	$6,084 \cdot 10^4$	$1,656 \cdot 10^4$

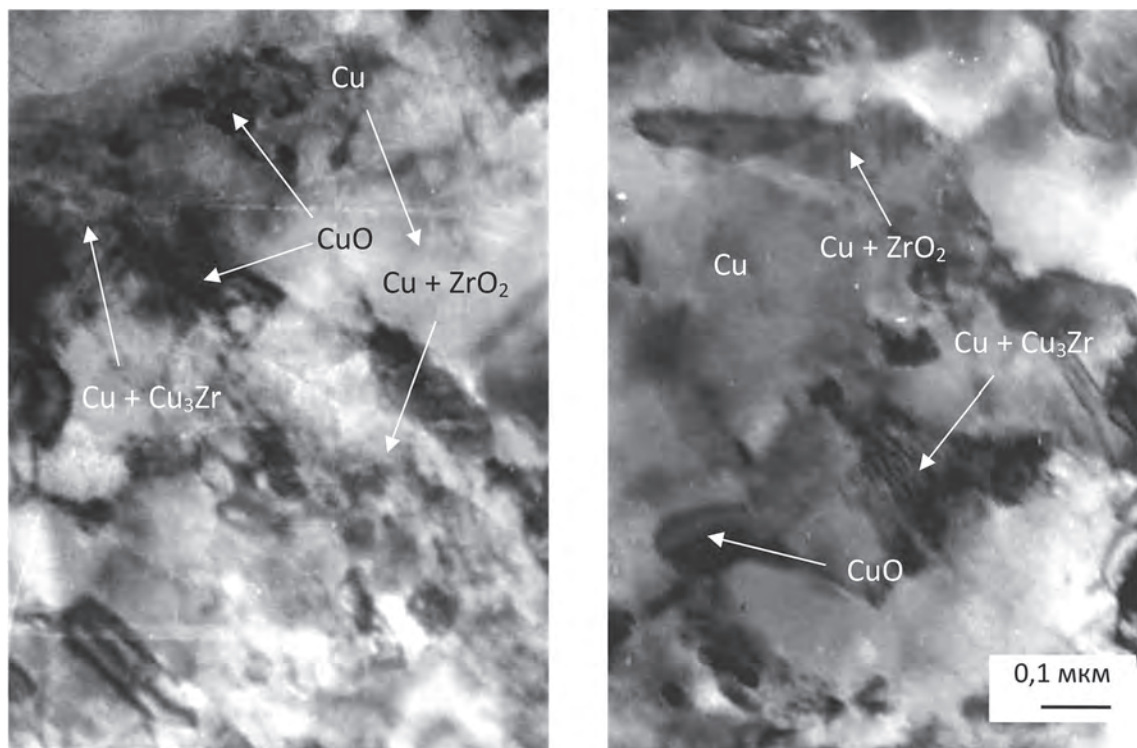


Рис. 6. Микроструктура материала из механически легированной композиции системы «Cu – Zr – O» (ПЭМ)

Согласно полученным результатам, включения хрома в механически легированной лигатуре, имеющие размер 0,5–10 мкм, растворяются в жидкой меди мгновенно ($t_d \sim 10^{-2}$ – 10^{-3} с), что исключает необходимость выдержки расплава для легирования. В то же время продолжительность растворения частиц радиусом $r_0 = 0,5$ – $2,5$ мкм, характерных для литых лигатур, на 5–6 порядков выше. Так, при 1400 °С в зависимости от размера частиц она составляет от 1 до 30 мин. При снижении температуры расплава меди до значения 1300 °С, являющегося нижним пределом при легировании литыми лигатурами, время растворения включений хрома увеличивается примерно в 3 раза.

Адекватность полученных математических зависимостей качественно подтверждается экспериментальными данными. Так, установлено, что при температуре расплава меди, равной 1200–1250 °С, оптимальная продолжительность легирования механически сплавленной лигатурой, составляет 9–10 мин. При этом достигается равномерное распределение легирующих компонентов и их максимальное содержание в литых бронзах. Снижение продолжительности процесса до значения менее 4 мин вызывает образование ликваций в виде микрообластей размером до 50 мкм, обогащенных хромом и представляющих собой эвтектику «Cu–Cr» (рис. 7).

Анализ структуры материалов, полученных по оптимальному режиму, показывает, что размер зерен основы разработанных литых бронз не превышает 1,0 мкм и ее структура относится к микрокристаллическому типу. Это однозначно указывает на высокий модифицирующий эффект, обусловленный применением механически сплавленных лигатур. Можно с высокой достоверностью утверждать, что основную роль в модифицировании в хромовых бронзах выполняют нанокристаллы оксидов и карбидов хрома, а в хромоциркониевых – нанокристаллы оксидов и карбидов циркония. При этом и в первом, и во втором случаях не исключается модифицирующая роль субмикрокристаллов хрома.

Для сравнения на рис. 8 представлена структура литой бронзы БрХ, полученной по базовой технологии завода «Красный Выборжец» (РФ), согласно которой легирование осуществляли литой лигатурой при 1300–1350 °С в течение 30–40 мин.

Средний размер зерна данного материала равен 20 мкм, что в 20 раз превышает этот параметр для экспериментальной бронзы.

Литые бронзы, полученные с применением механически легированной лигатуры, отличаются высокой плотностью, отсутствием пор и однородны по химическому составу. Результаты сканирования по площади указывают на равномерность распределения хрома. При этом легирующие элементы хром, а также цирконий структурно не выявляются. Большую информацию о фазовом составе и морфологии

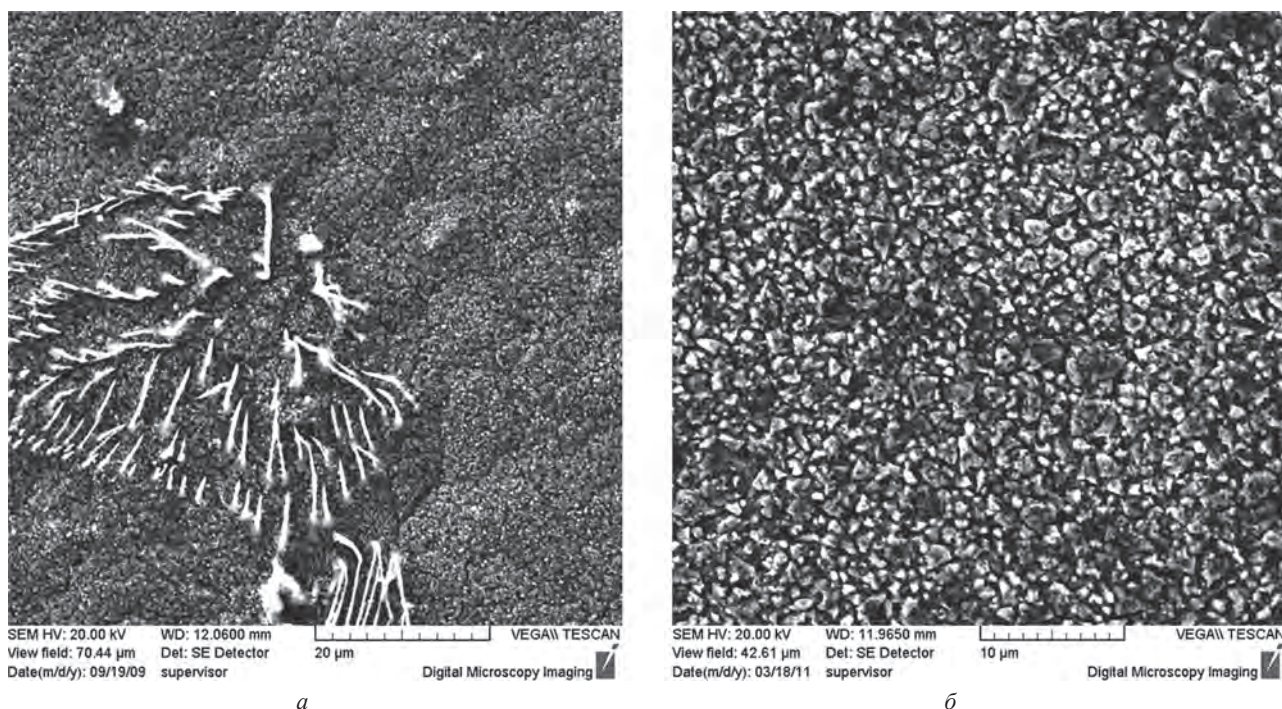


Рис. 7. Структура литой бронзы БрХ (СЭМ): а – выдержка расплава 3 мин; б – выдержка расплава 9 мин

фаз косвенно дают результаты сравнительного анализа механических свойств (табл. 4) литых бронз, не подвергавшихся термической обработке.

Таблица 4. Состав и свойства литой хромовой бронзы производства з-да «Красный Выборжец» (РФ), полученной по разработанной технологии

Сплав	Химический состав, %			Литье			Отжиг, $t = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$		
	Cr	Fe	P	НВ	σ_B , МПа	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м	НВ	σ_B , МПа	$\rho \cdot 10^{-8}$, Ом·м
БрХ (з-д «Красный Выборжец»)	0,71	0,044	0,038	60	180	2,00	55	185	1,94
БрХ (эксп.)	0,77	0,041	0,002	105	315	1,94	105	305	1,91

По электропроводности базовая и экспериментальная бронзы близки к меди. Это однозначно, что хром не растворен в основе и находится в элементарном виде или частично связан в химические соединения. Следует отметить, что экспериментальная бронза имеет высокие для литого материала значения твердости и прочности и по этим показателям в 1,7–1,8 раза превосходит аналог. При этом материал является жаропрочным. Отжиг при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ не оказывает заметного влияния на его твердость и прочность. Сочетание этих свойств объясняется комплексным упрочнением, включающем зернограницное и дисперсное [10]. Последнее указывает на наличие в структуре субмикроструктур и/или нанокристаллов термодинамически стабильных упрочняющих фаз, стабилизирующих границы зерен и субзерен основы, которыми являются хром, а также его карбиды и оксиды.

Высокие свойства экспериментальных бронз позволяют в ряде случаев их применение непосредственно после литья, исключив термомеханическую обработку, что снижает стоимость изделий. Тем не менее, процесс, состоящий из закалки, холодной пла-

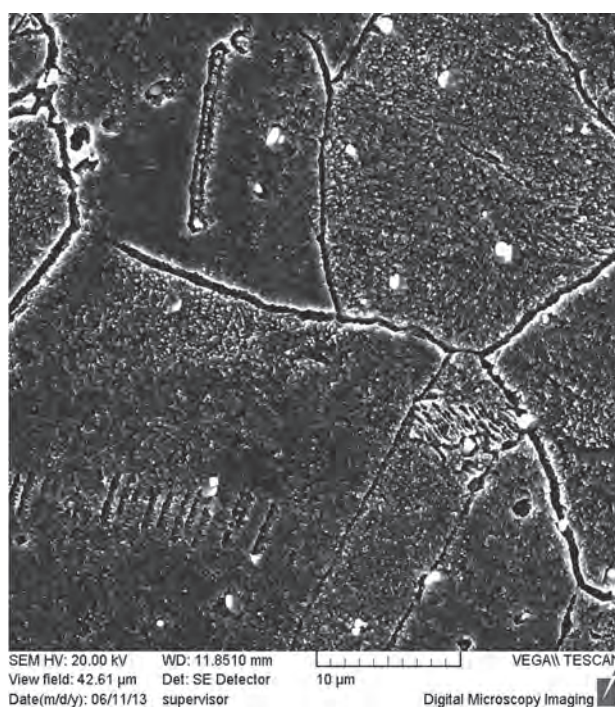


Рис. 8. Структура литой классической бронзы БрХ (СЭМ)

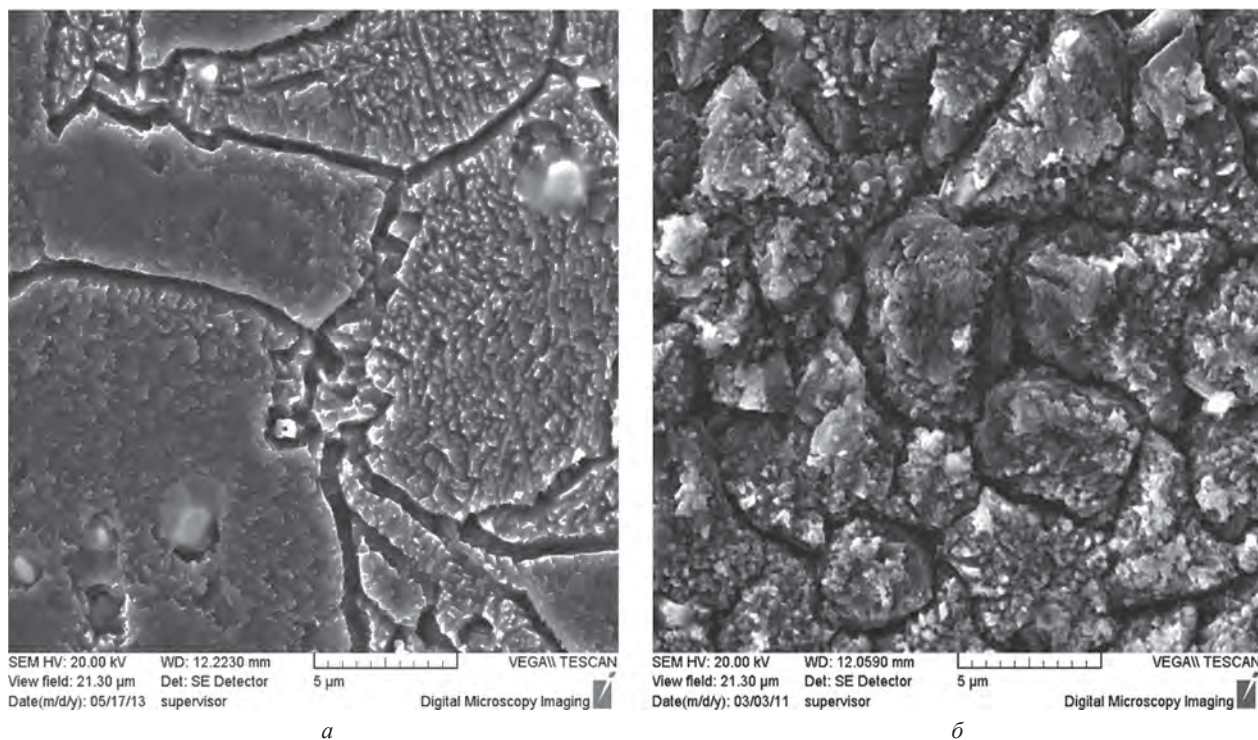


Рис. 9. Структура литой классической бронзы БрХ (СЭМ): *а* – закалка + старение; *б* – закалка + пластическая деформация 60% + старение

стической деформации со степенью, достигающей 60%, и старения, является заключительным этапом типовой технологии, при реализации которого формируется оптимальный комплекс физико-механических свойств бронз, необходимый для электротехнических материалов.

Установлено [8], что в связи с одинаковой природой протекающих фазовых превращений оптимальные значения параметров закалки и старения базовых и экспериментальных бронз близки. В обоих случаях как для хромовых, так и хромоциркониевых бронз, оптимальным режимом закалки является температура нагрева – 1000 °С, продолжительность изотермической выдержки – 1 ч, охлаждающая среда – вода. Оптимальные значения температуры и продолжительности старения равны соответственно 470 °С и 5 ч.

Термическая обработка (закалка и последующее старение) приводит к измельчению зерен основы как классических, так и экспериментальных хромовых бронз. Однако достигаемый эффект для первых и вторых материалов существенно различается. Так, после термической обработки размер зерен основы классической бронзы уменьшается примерно в 2 раза и составляет 10 мкм (рис. 9). В то время как эта обработка экспериментальных бронз уменьшает зерно в 5–10 раз и его размер снижается до величины 0,1–0,2 мкм (рис. 10). Приведенные зависимости характерны как для хромовых, так и для хромоциркониевых бронз. При этом легирование цирконием во всех случаях способствует измельчению структуры основы исследуемых бронз.

Влияние холодной пластической деформации, являющейся промежуточной операцией между закалкой и старением, на структурно-фазовые превращения и физико-механические свойства классических и экспериментальных бронз различно, что объясняется разными механизмами протекания как пластической деформации, так и фазовых превращений, обусловленными различием в размере зерен основы и фазовом составе материалов.

В классических бронзах, имеющих мелкозернистую структуру основы ($d = 10$ мкм), деформация реализуется по дислокационному механизму, вызывающему рост плотности дислокаций и внутренних напряжений. При последующем старении это создает условия, во-первых, для распада пересыщенного твердого раствора с выделением кристаллов хрома, имеющих оптимальную морфологию и вызывающих дисперсионное упрочнение, и, во-вторых, для протекания процессов возврата, измельчающих зерно до $d = 2,5$ мкм (см. рис. 9, б).

В отличие от классических в экспериментальных бронзах холодная деформация происходит путем скольжения зерен основы, являющихся суб-, / микрокристаллами ($d \leq 0,1–0,2$ мкм), по границам [9, 10], что не приводит к наклепу и не оказывает заметного влияния на размер зерен. Фактором, способствующим

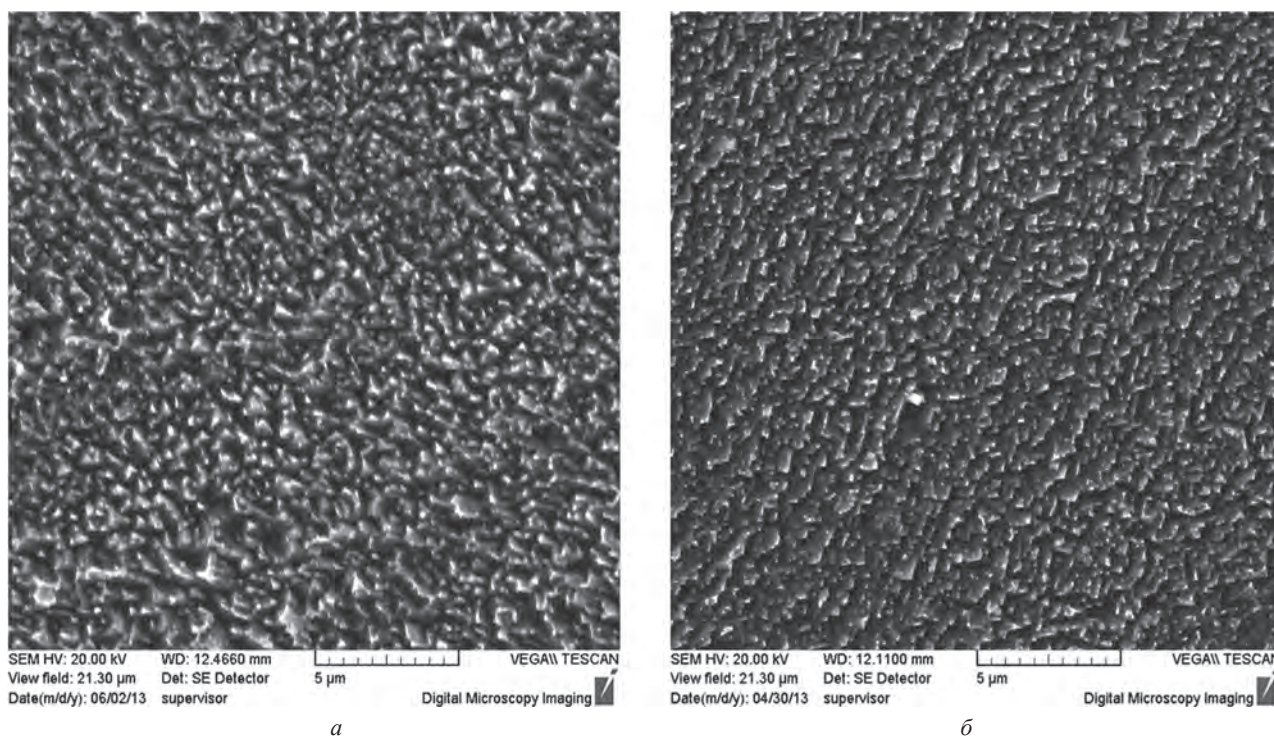


Рис. 10. Структура литой экспериментальной бронзы БрХ (СЭМ): *а* – закалка + старение; *б* – закалка + пластическая деформация, $\epsilon = 60\%$ + старение

шим распаду при старении пересыщенного твердого раствора с выделением субмикроструктур хрома, вызывающих дисперсионное упрочнение, в этом случае является наличие в структуре нанокристаллов термодинамически стабильных фаз оксидов и карбидов хрома и циркония.

Межзеренным скольжением и отсутствием наклепа объясняется низкое влияние обработки давлением литых заготовок из экспериментальных бронз на свойства холоднодеформированных полуфабрикатов. Так, пластическая деформация с оптимальной степенью (60%) увеличивает их твердость и прочность на 5–6%, в то время как классических бронз – на 25–30%. При этом электрическое сопротивление у первых уменьшается на 2,3–2,4%, а у вторых – на 4,2–4,5% [14]. В связи с этим в общем случае является обоснованным исключение холодной пластической деформации из технологического процесса производства и упрочнения модифицированных хромовых бронз.

Установленные закономерности послужили научной базой для создания нового процесса получения хромовых бронз, основанного на использовании механически легированных модифицирующих лигатур. Основные этапы производства этих материалов по базовой и разработанной технологии приведены на рис. 11. Сравнение этих вариантов однозначно выявляет очевидные преимущества второго процесса.

Применение механически легированных модифицирующих лигатур, кроме упрощения и удешевления технологии получения, приводит также к повышению физико-механических свойств хромовых и хромоциркониевых бронз. Экспериментальные материалы по таким показателям, как прочность, твердость, электропроводность, температура начала рекристаллизации примерно на 15–20% превосходят базовые (табл. 5). В то же время примерно на такую величину они уступают последним по пластичности.

Таблица 5. Физико-механические свойства классических и экспериментальных бронз

Материал	σ_B , МПа	НВ	δ , %	$T_{нач. рек.}$, °С	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
БрХ (базовая)	440	125	30	400	2,23
БрХЦр (базовая)	460	145	37	450	2,18
БрХ (экспериментальная)	460	155	25	500	2,08
БрХЦр (экспериментальная)	490	170	27	550	1,98

Приведенное сочетание свойств обусловлено комплексным упрочнением материалов, включающем зернограничное, дисперсионное и дисперсионное. Наличие последнего является решающим фактором, определяющим высокую жаропрочность экспериментальных бронз.

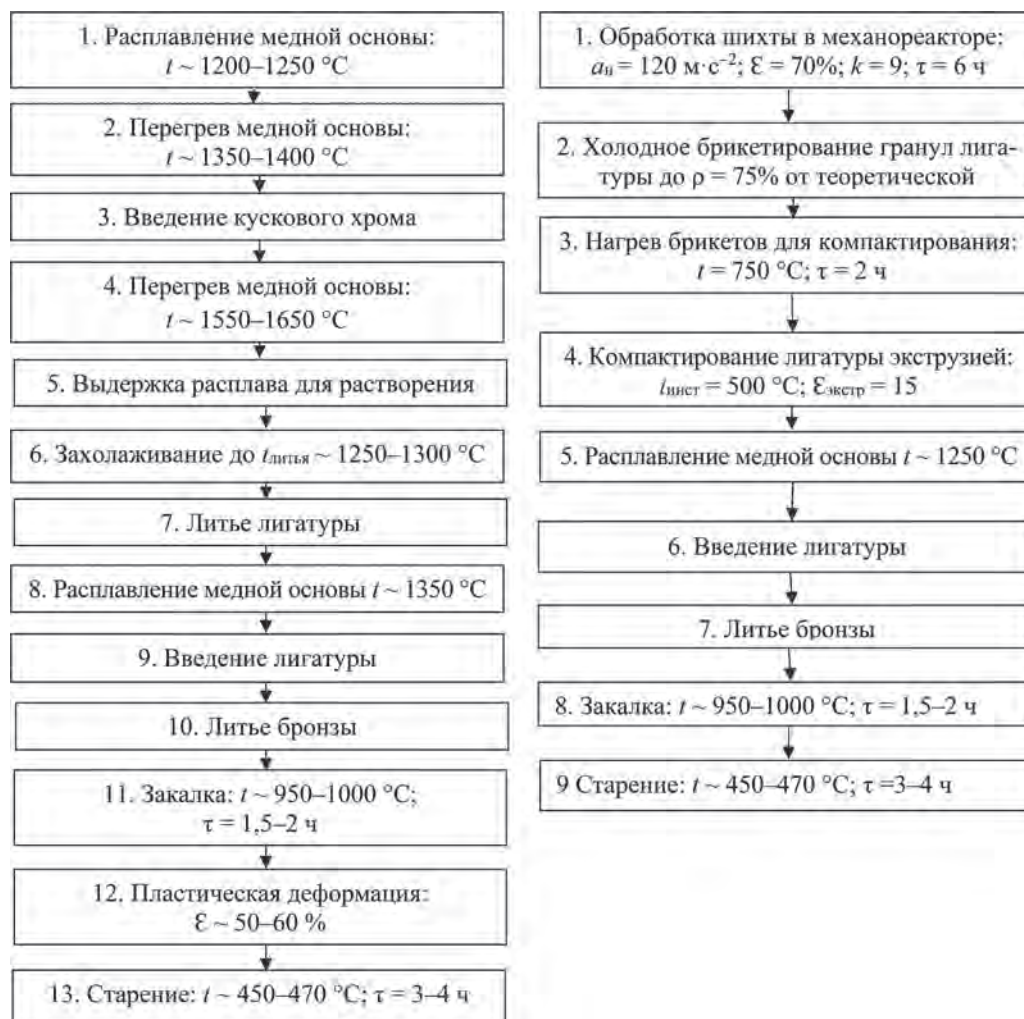


Рис. 11. Схема производства хромовых бронз по базовой и разработанной технологиям

Результаты исследования явились научной основой для разработки технологических процессов получения модифицированных субмикроструктурных хромовых и хромоциркониевых бронз и электродов контактной точечной сварки типов С1 16–60, Д1 25–54, а также создания технических условий (ТУ ВУ 700008843.003–2014) «Электроды прямые электросварочных контактных точечных машин», налажено их производство. Эти изделия по стойкости в 1,8–2,2 раза превосходят аналоги и рекомендованы к применению на предприятиях Республики Беларусь.

В конкурсе работ, представленных на Петербургской технической ярмарке, разработка «Технология получения механически легированных наноструктурных лигатур для производства высокопрочных субмикроструктурных бронз электротехнического назначения» в номинации «Лучший инновационный проект в области передовых технологий в машиностроении и металлургии» отмечен дипломом 1-й степени (с вручением золотой медали).

Выводы

1. Реакционное механическое легирование является эффективной технологией получения нанокристаллических модифицирующих лигатур и модификаторов.

2. При выплавке хромовых бронз применение механически легированных модифицирующих лигатур позволяет исключить высокотемпературный, требующий специального дорогостоящего печного оборудования, экологически опасный процесс производства литых лигатур, снизить оптимальную температуру процесса легирования расплава меди на 50–100 °С при уменьшении его продолжительности в 2,5–3,5 раза, а также упростить технологический процесс упрочняющей обработки.

3. Механически легированные модифицирующие лигатуры обеспечивают формирование дисперсно-упрочненных жаропрочных материалов с суб-/микроструктурным типом структуры основы, что приводит к существенному повышению комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств

хромовых бронз. Бронзы, полученные по разработанной технологии, по прочности, твердости, электропроводности и температуре начала рекристаллизации примерно на 15–20% превосходят базовые, что увеличивает стойкость электродов контактной сварки 1,8–2,2 раза.

Литература

1. Крушенко Г. Г. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков / Г. Г. Крушенко, И. С. Ямских, А. С. Бонченков // *Металлургия машиностроения*. 2002. № 2. С. 20–21.
2. Черепанов А. Н. Применение ультрадисперсных порошков для улучшения свойств металлов и сплавов / А. П. Черепанов, В. А. Полубояров, А. П. Калинина // *Материаловедение*. 2000. № 10. С. 45–53.
3. Цивирко Э. И. Модифицирование наночастицами Ti(C N) отливок деталей из сплава ЖСЗДК-ВИ с пониженным содержанием углерода / Э. И. Цивирко, Н. А. Лысенко, В. В. Клачихин // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2010. № 3. С. 42–44.
4. Ловшенко Г. Ф. Повышение эффективности модифицирования серого чугуна за счет введения в состав модификатора углерода / Г. Ф. Ловшенко, О. С. Комаров, Н. И. Урбанович // *Литье и металлургия*. 2010. № 3. С. 47–50.
5. Зыкова А. П. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ 25 / А. П. Зыкова, Д. В. Лычагин, А. В. Чумаевский // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2014. № 11. С. 37–42.
6. Калиниченко А. С. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур / А. С. Калиниченко, А. Г. Слуцкий, В. А. Шайнерт // *Литье и металлургия*. 2015. № 1. С. 65–73.
7. Калиниченко А. С. Использование модифицирующей лигатуры, содержащей нанодисперсные порошки активных элементов при получении высокопрочного чугуна с шаровидным графитом / А. С. Калиниченко, А. Г. Слуцкий, В. А. Шайнерт // *Литье и металлургия*. 2015. № 3. С. 101–106.
8. Комаров О. С. Наноразмерные и ультрадисперсные частицы в литейных технологиях / О. С. Комаров, В. И. Волосатинов, И. Б. Проворова // *Литье и металлургия*. 2014. № 2. С. 42–46.
9. Марукович Е. И. Модифицирование сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко. Минск: Беларуская навука, 2009. 217 с.
10. Ловшенко Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. д-ра техн. наук, проф. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008. 679 с.
11. Ловшенко Ф. Г. Нанокристаллические механически легированные модифицирующие лигатуры для производства хромовых бронз / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, И. А. Лозиков // *Литье и металлургия*. 2016. № 2. С. 81–92.
12. Термодинамическое моделирование гетерогенного взаимодействия при механическом легировании в системах на основе меди / Ф. Г. Ловшенко [и др.]. // *Вестн. Беларус.-Рос. ун-та*. 2012. № 1. С. 23–34.
13. Ловшенко Ф. Г. Моделирование растворения лигатуры в расплаве меди при выплавке хромовых бронз и оптимизация процесса их производства / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, И. А. Лозиков // *Литье и металлургия*. 2013. № 4. С. 125–133.
14. Ловшенко Ф. Г. Получение, структура и свойства хромовых бронз, легированных механически сплавленными нанокристаллическими модифицирующими лигатурами / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, И. А. Лозиков // *Литье и металлургия*. 2016. № 2. С. 69–80.