

European Commission
TEMPUS

Prospects of application of the mechanically alloyed ligatures for production of chrome and chromo-zirconium bronzes are shown. The composition, structure and properties of alloys are studied.

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»,

Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ, И. А. ЛОЗИКОВ, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»

УДК 669.017

ЛИТЫЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ БРОНЗЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ЛИГАТУР

Под хромовыми бронзами понимают дисперсионно-твердеющие хромсодержащие медные низколегированные материалы, в которых упрочнение происходит после закалки и старения в результате выделения хрома или хромсодержащих химических соединений [1].

Удельный объем хромсодержащих бронз в общей номенклатуре низколегированных медных сплавов достигает 60%, из которых около 90% приходится на сплавы систем Cu–Cr и Cu–Cr–Zr. Эти бронзы используются для изготовления многотоннажных конструкций, например, теплообменных агрегатов, включая кристаллизаторы, а также электродов контактной сварки и других изделий машин сварки сопротивлением.

Несмотря на то что первое сообщение в печати о сплавах системы Cu–Cr было сделано более 120 лет тому назад (1885 г. – немецкий патент 33102), актуальность работы над этими сплавами не пропала до настоящего времени. Двойные меднохромовые сплавы в целом ряде случаев стали модельными материалами или эталонами для сравнения [2–6]. Наряду с бериллиевой бронзой и некоторыми другими классическими сплавами (например, нимоник, быстрорежущая сталь) двойная хромовая бронза является важнейшим достижением металлостроения.

Хромовые бронзы – типичные дисперсионно-твердеющие сплавы и для них характерны общие закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств последних. При этом они отличаются от других низколегированных бронз оптимальным сочетанием физических, механических и эксплуатационных свойств, формирующихся в процессе термомеханической обработки, включающей закалку и старение. Промежуточной операцией является холодная пластическая деформация, определяющая образование оптимальной

структуры при старении [7]. Абсолютный уровень прочностных свойств у сплавов, прошедших термомеханическую обработку, значительно выше, чем у сплавов, подвергнутых старению без предварительной деформации.

Корреляция между рядом важных физических, механических и эксплуатационных характеристик (температурные коэффициенты удельного электросопротивления, линейного расширения, модуля упругости, коррозионная стойкость, теплоемкость и др.), имеющая место в хромовых бронзах, обусловлена свойствами основы – меди.

Как и большинство низколегированных медных сплавов, хромовые бронзы обладают высокой пластичностью в широком температурном интервале, определяющую хорошую технологичность на всех операциях горячей и холодной прокатки, прессования, волочения,ковки. В связи с этим выбор таких параметров обработки давлением, как дробность деформации, степень деформации по проходам, суммарная степень деформации в данном случае больше зависит от возможностей обораудования, чем от состава сплавов. Особенности технологии производства хромовых бронз, изложенные ниже, относятся к их плавке и литью. Основными из них являются наличие в их составе легирующих элементов с большим сродством к кислороду (Zr, Ti, V, Nb, Cr, Si), весьма малые в ряде случаев допуски на легирование (иногда $\pm 0,003\%$), сравнительно высокие требования для большинства сплавов к чистоте. Химический состав наиболее применяемых бронз приведен в табл. 1.

Приведенные особенности ставят перед необходимостью применения в качестве шихты отдельно приготовленных двойных или комплексных лигатур [1, 2]. Использование их позволяет с большей надежностью воспроизвести заданный состав сплава, снизить температуру перегрева медной ос-

Таблица 1. Химический состав хромовых бронз

Марка сплава	Основные легирующие компоненты, %				
	Cr	Zr	Ti	Ni	другие
БрХ	0,4–1,0	–	–	–	–
БрХ0,8	0,4–0,7	–	–	–	–
БрХ0,8Т	0,4–1,0	–	–	–	–
БрХЦр	0,4–1,0	0,03–0,08	–	–	–
БрНХТ	0,2–0,4	–	0,03–0,08	0,5–0,8	–
БрХЦрТ	0,25–0,45	0,03–0,07	0,03–0,08	–	–
БрХНб	0,3–0,5	–	–	–	0,1–0,4 Nb
БрНХК	0,4–1,0	–	–	2,2–2,8	0,5–0,9 Si
БрХВЦр	0,35–0,7	0,15–0,30	–	–	0,15–0,4 V

новы, сократить энергетические затраты, уменьшить продолжительность плавки, а следовательно, увеличить производительность плавильных агрегатов, а также снизить угар дорогостоящих легирующих компонентов и зашлакованность плавильной ванны.

Основой лигатур для производства хромовых бронз служит медь. В противном случае вследствие образования в лигатуре труднорастворимых, химических соединений легирование расплава, как правило, существенно осложняется [8]. При этом следует принимать во внимание, что температура плавления лигатуры не должна превышать максимального значения температуры медного расплава. Одним из требований, предъявляемых к ней, является также относительно легкое измельчение на куски, удобные для дальнейшей расшивки.

Контроль качества лигатуры включает в себя химический анализ на основные компоненты, а также контроль на наличие неметаллических включений, осуществляемый металлографическим или фрактографическим методом.

Лигатуры, используемые при выплавке хромовых бронз, представляющие собой системы Cu–Cr, Cu–V, Cu–Ti, Cu–Zr, Cu–Ca, в принципе можно получать в открытых печах, принимая меры защиты расплава от окисления [9]. Однако наилучшее качество достигается при выплавке в вакуумных индукционных тигельных печах. При этом рекомендуется не превышать 2% содержания хрома в лигатуре [9]. При использовании лигатуры, полученной первым способом, ее расход по сравнению с расчетным содержанием хрома в сплаве увеличивается вдвое и имеет место зашлаковывание основной печи.

При производстве многокомпонентных бронз, например, БрХЦр, БрХНб при применении лигатуры Cu–Cr, полученной плавкой в открытых печах, потери циркония или ниобия достигают 90%, что ставит под сомнение экономическую целесообразность этого способа их получения [10].

Большой недостаток применяющихся лигатур – их сравнительная бедность по содержанию основного легирующего компонента – хрома. При расчете на среднее содержание хрома в основной массе выпускаемой в настоящее время лигатуры Cu–Cr и среднего содержания хрома в хромовых бронзах получается, что «лигатурной» является каждая четвертая плавка. Естественно, 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.

Вместе с тем, технически доказана возможность и целесообразность изготовления и применения 10%-ной лигатуры Cu–Cr. В работе [11] приведены результаты экспериментов по получению сплава меди с 25% Cr. Но такие факторы, как необходимость форсированного нагрева до сравнительно высокой температуры (1700 °С), высокая температура литья (1500 °С), низкая жидкотекучесть расплава, большая склонность к окислению и зашлакованность плавильной емкости, делают чрезвычайно затруднительным промышленное производство богатой хромом лигатуры.

Лигатуры Cu–Cr приготавливают в вакуумных индукционных печах по следующей технологической схеме: расплавление и перегрев меди до 1350–1400 °С, введение кускового хрома, выдержка расплава до растворения хрома с одновременным повышением его температуры до 1550–1650 °С, захлаживание расплава до температуры литья, литье. Оптимальное содержание хрома в лигатуре Cu–Cr составляет 8–10%. Лигатуры склонны к ликвации, поэтому их следует отливать в водоохлаждаемую изложницу слитками массой 15–25 кг. Эти сплавы пластичны, легко прокатываются как в горячем, так и в холодном состоянии.

В настоящее время наиболее эффективным способом производства хромовых бронз считается плавка в канальных индукционных печах с отливкой слитков полунепрерывным методом. Причем для этого рационально иметь комплекс, состоящий из двух агрегатов. В одном из них готовить медный расплав, а в другом – осуществлять присадку легирующих элементов и получать сплав требуемого состава. В первом агрегате, в качестве которого целесообразно применение индукционной канальной или дуговой печей достаточно большой емкости, медь расплавляют, перегревая ее до температуры, соответствующей оптимальной для легирования, которая в зависимости от марки сплава, массы присаживаемой лигатуры, способа ее введения и времени растворения обычно находится

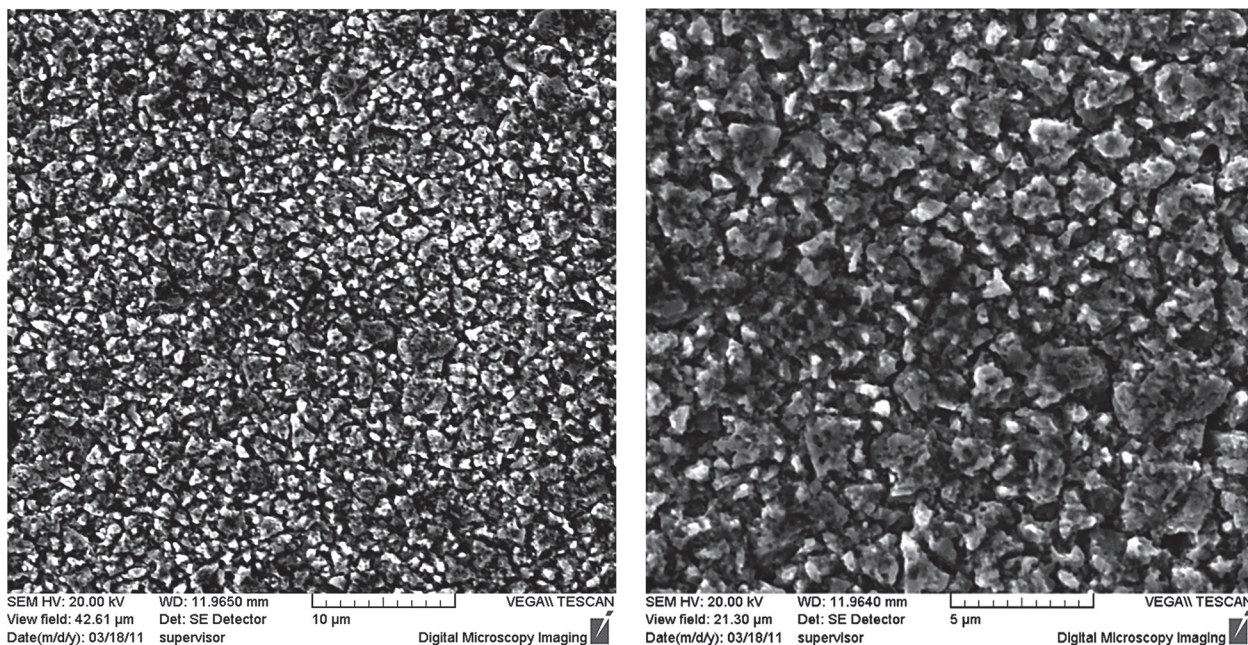


Рис. 1. Микроструктура литого материала БрХ1 (механически легированная лигатура)

ся в пределах 1250–1450 °С, и раскисляют. Затем расплав меди переливают во второй агрегат, где и производят легирование. Второй агрегат обычно укомплектован машиной полунепрерывного литья.

Рассмотренная схема, отличительной особенностью которой является отдельное приготовление высококачественного медного расплава, имеет целый ряд преимуществ перед другими схемами производства хромовых бронз в открытых печах, включающих высокую производительность, гибкость при переходе от одной марки сплава к другой, хорошую стойкость печи.

Медный расплав обычно готовят под покровом древесного угля. Древесный уголь, сажу, саже-флюсовую смесь используют также для защиты от окисления расплава в миксере.

Для обеспечения надежного воспроизведения состава некоторых сплавов, содержащих в узких пределах такие легкоокисляющиеся легирующие элементы, как титан и цирконий, а также ванадий и ниобий (например, БрХЦрТ, БрНХТ, БрХВЦр, БрХНб), применяют плавку в вакуумных индукционных печах с литьем слитков наполнительным методом (ВИП) либо вакуумный дуплекс-процесс: изготовление слитка-заготовки методом ВИП с последующим его переплавом в вакуумной дуговой печи с расходуемым электродом (ВДП). При этом ВДП используется лишь как способ получения плотного слитка. Плавка хромовых бронз в вакууме значительно уменьшает количество дефектов типа шлаковые включения, шиферный излом, волосовины, грубые включения хрома в слитках и полуфабрикатах, свойственных открытым методам плавки [12].

Принципиальная технологическая схема плавки и литья хромовых бронз в вакуумных индукционных печах состоит в следующем: медь плавят и перегревают до 1300–1400 °С с одновременной дегазацией, затем вводят легирующие элементы. В отсутствие полунепрерывного литья слитки получают наполнительным литьем в чугунные, графитовые или водоохлаждаемые изложницы.

Проведенный анализ позволяет сделать однозначный вывод, что наиболее узким местом, сдерживающим производство хромовых бронз и определяющим их высокую стоимость, а также экологическую вредность технологического процесса, является изготовление лигатур. Исследования, выполненные авторами работы, некоторые результаты которых представлены в [13–15], показывают, что один из перспективных методов решения проблемы – применение реакционного механического легирования, исключающего из технологического процесса производства лигатур высокотемпературные плавку ($t = 1700$ °С) и литье ($t = 1500$ °С). Исходными компонентами в этом случае служат стандартные порошки меди и легирующих элементов, выпускаемые в промышленном масштабе. Механическое легирование осуществляется в энергонапряженных мельницах, продуктом которого является нано-/субмикроструктурная гранулированная композиция заданного состава.

Бронзы, полученные с использованием механически легированной лигатуры, отличаются высокой плотностью, отсутствием пор и микровключений. Наряду со своим основным назначением разработанные лигатуры выполняют также роль модификатора. Их тонкая структура в значительной

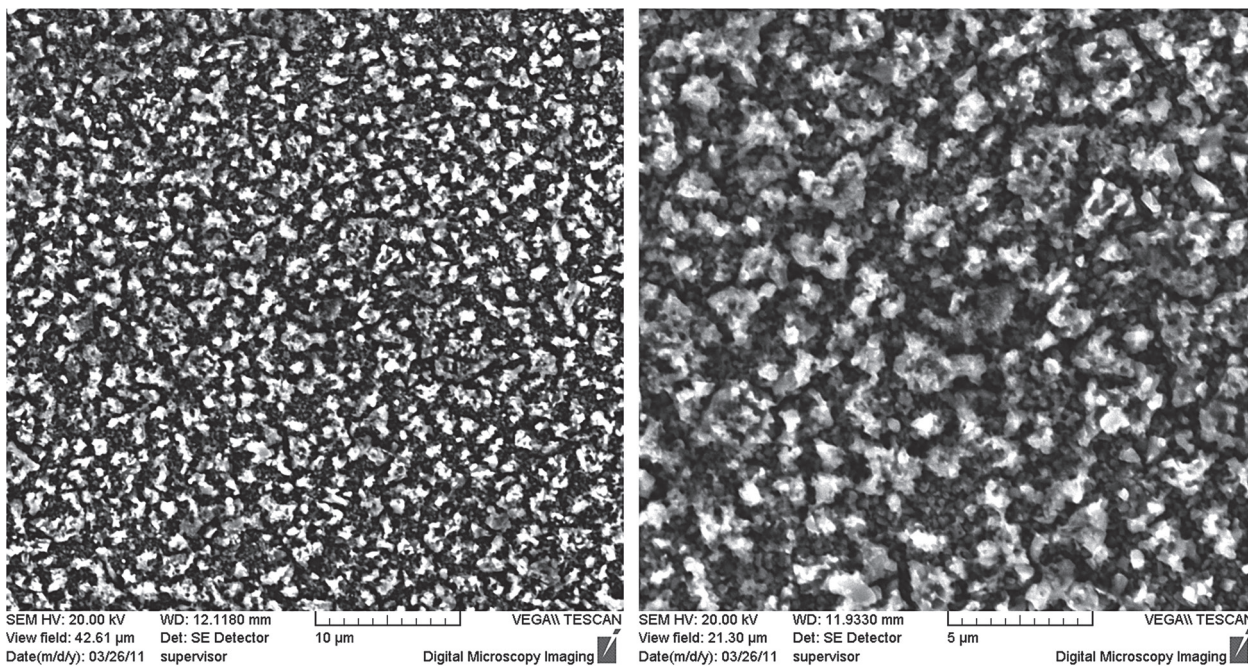


Рис. 2. Микроструктура литого материала БрХЦр (механически легированная лигатура)

мере наследуется литыми бронзами – средний размер зерен основы сплавов находится в пределах 1–2 мкм и их структура относится к микрокристаллическому типу. Легирующие элементы равномерно распределены в основе, образуя α -твердый раствор. Размер включений хрома и циркония не превышает 0,1 мкм и они относятся к нано-/субмикрокристаллическим. Типичные структуры литых хромовой и хромоциркониевой бронз приведены на рис. 1, 2.

По основным физико-механическим характеристикам опытные литые бронзы, химический состав которых близок к требованиям ГОСТ, превосходят стандартные (табл. 2).

Таблица 2. Химический состав и физико-механические свойства отливок из бронз, полученных с применением механически легированной лигатуры

Марка сплава	Раскислитель	Химический состав, %			Физико-механические свойства			
		Cr	Zr	Fe	σ_b	НВ	$\delta, \%$	$R \cdot 10^9$ Ом·м
БрХ1	В	0,337	–	0,043	500	150	14,5	17,5
БрХЦр	В	0,344	0,018	0,040	600	170	18	19

Большим достоинством опытной технологии является то, что применение механически легированных лигатур с наноразмерным распределением легирующих компонентов приводит к их последующему быстрому растворению в расплаве меди. Это позволяет снизить температуру основной

плавки на 150–200 °С и сократить ее продолжительность в 2–4 раза, уменьшить угар легирующих элементов не менее чем в 1,8 раза, а также повысить экологичность процесса в целом. Кроме того, технология позволяет выплавлять хромовые бронзы на практически любых плавильных агрегатах, обеспечивающих необходимый температурный режим. Последующая обработка давлением и термомеханическая обработка опытных бронз осуществляются по стандартной технологии.

Выводы

Результаты исследования создают научную и технологическую основу получения субмикрокристаллических высокостойких электротехнических бронз, модифицированных механически легированными наноструктурными лигатурами. Разрабатываемый способ позволяет исключить из технологии высокотемпературный, дорогостоящий и экологически вредный процесс получения литых лигатур. Разрабатываемая технология обеспечивает производство хромовых бронз с субмикрокристаллическим типом структуры, которые при одинаковой с аналогами электропроводности (82–85% от электропроводности меди), по твердости на 20–30 НВ, пределу прочности на 100–120 МПа и температуре рекристаллизации на 100–150 °С превосходят стандартные, что приведет к увеличению стойкости изделий не менее чем в 1,5 раза.

Литература

1. Николаев А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. И. Новиков, В. М. Розенберг. М.: Металлургия, 1983.
2. Николаев А. К. Сплавы для электродов контактной сварки / А. К. Николаев, В. М. Розенберг. М.: Металлургия, 1978.

3. Розенберг В. М., Николаев А. К. Совершенствование технологии производства полуфабрикатов из цветных металлов и сплавов / В. М. Розенберг, А. К. Николаев // Науч. тр. М.: Metallurgy, 1977. № 50. С. 50–67.
4. Розенберг В. М. Литейные свойства малолегированной меди / В. М. Розенберг, А. К. Николаев // Цветные металлы. 1972. № 8. С. 65–70.
5. Захаров М. В. Жаропрочные сплавы / М. В. Захаров, А. М. Захаров. М.: Metallurgy, 1972.
6. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справ. / М. Е. Дриц [и др.]. М.: Наука, 1979.
7. Новиков И. И. Теория термической обработки / И. И. Новиков. М.: Metallurgy, 1978.
8. Фридлянский Р. М. Вакуумная плавка медных сплавов / Р. М. Фридлянский, Ф. Н. Стрельцов, О. Д. Молдавский. М.: Цветметинформация, 1974.
9. Головешко В. Ф. Производство меднохромовой лигатуры и влияние некоторых условий плавки и литья на ее качество / В. Ф. Головешко, В. И. Соколов // Плавка и литье цветных металлов и сплавов: науч. тр. М.: Metallurgy, 1969. № 32. С. 105–112.
10. Телис М. Я. Фасонное литье медных сплавов / М. Я. Телис. М.: Mashgiz, 1957. С. 75–84.
11. Гофеншефер Л. И. Получение сплава меди, содержащего до 25% хрома, методом открытой индукционной плавки / Л. И. Гофеншефер, В. М. Чурсин, В. И. Рыжов // Цветные металлы. 1981. № 9. С. 90–91.
12. Головешко В. Ф. Оптимизация параметров плавки при непрерывном литье хромовой бронзы / В. Ф. Головешко, Н. Н. Полуниин // Литейное производство. 1980. № 12. С. 14.
13. Витязь П. А. Механически легированные сплавы на основе алюминия и меди / П. А. Витязь, Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. Минск: Беларуская навука, 1998.
14. Ловшенко Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008.
15. Fundamental formation laws of phase composition, structure and properties of aluminium materials manufactured by mechanical alloying / P. A. Vitiaz [and oth.] // Advanced Performance Materials. 1997. № 4. P. 325–336.