

УДК 669.35:543.3-19

А. М. Верховлюк, М. И. Науменко, В. В. Плитченко*, А. П. Нога*

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев
Монетный двор Национального банка Украины, Киев

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Представлены технологические режимы получения ряда сложнелегированных сплавов на основе меди и влияние термообработки на их электропроводность и твердость. Получены данные по коррозионной стойкости этих сплавов в растворах, имитирующих слюну, пот и морскую воду.

Представлено технологічні режими одержання ряду складнолегованих сплавів на основі міді та вплив термічної обробки на електропровідність і твердість. Одержано дані по корозійній стійкості цих сплавів в розчинах, які імітували слюну, піт і морську воду.

Technological regimes of obtaining of a number of multi-alloyed copper based alloys and influence of heat-treatment to their conduction and hardness have been presented. Data concerning corrosive resistance of these alloys in solution, imitating saliva, perspiration and sea water have been obtained.

Ключевые слова: коррозия, пленка, сплав, среда, слюна, пот.

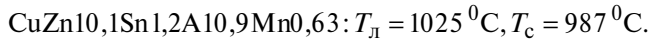
Материалы на основе меди (бронзы, латуни и другие), находясь в различных условиях эксплуатации, поддаются коррозионным разрушениям, что приводит к снижению их прочности, сокращению срока службы, снижению качества и внешнего вида материалов [1]. Существуют внутренние и внешние факторы повреждения: факторы, которые связаны с природой материала (химический состав, структура, внутренние напряжения и межкристаллитные дефекты); состав среды и внешние условия (температура, давление, скорость движения относительно коррозионной среды и др.).

В связи с этим целью данной работы было получение многокомпонентных сплавов на основе меди, которые склонны к обработке давлением, заданной электропроводимости и удовлетворительной коррозионной стойкости.

Для разработки технологических режимов плавки и разливки были определены характеристические температуры для некоторых дво- и многокомпонентных сплавов. Температуры ликвидуса и солидуса измеряли с помощью термоанализатора фирмы "SETARAM" (Франция) с погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Скорость нагрева и охлаждения образцов была одинаковой и составляла 20 град/мин.

Установлено, что температура ликвидуса сплава CuZn10 равняется 1045°C , сплава CuZn15 - 1025°C , интервал кристаллизации — 16 и 24°C соответственно. Легирование алюминием, оловом, марганцем влияет на температуры ликвидуса, солидуса, на уменьшение ликвации и повышение плотности литых заготовок. Температуры ликвидуса и солидуса для комплексно легированных сплавов были следующими:

$$\text{CuZn}_{9,2}\text{Sn}_{2,5}\text{Al}_{1,8}: T_{\text{л}} = 1031^\circ\text{C}, T_{\text{с}} = 982^\circ\text{C};$$



Исходя из этих данных и учитывая требования к разливке жидких сплавов на основе меди в кокиль при изготовлении заготовки для прокатки, температура проведения плавки и разливки комплексно легированных сплавов была установлена на уровне 1100-1150 °С. Растворение лигатур при выплавке не представляло трудности, поскольку их температуры плавления значительно ниже исходного сплава.

Сплавы плавил в индукционной печи и разливали в металлический кокиль сечением 20x80 мм. Проводили прокатку по таким режимам слитков после фрезеровки их поверхности: прокатка полосы до толщины 7 мм (1); отжиг при температуре 730 °С, травление в серной кислоте, промывка, сушка (2); прокатка полосы до толщины 3,2 мм (3); отжиг при температуре 730 °С, травление в серной кислоте, промывка, сушка (4); прокатка полосы до толщины 1,6 мм (5); отжиг при температуре 730 °С, травление в серной и азотной кислотах, промывка, сушка (6); калибровка лент до толщины 1,25 мм (7).

Анализ химического состава осуществляли в процессе плавки, а контрольный анализ – после операции калибровки лент. Удельную электропроводность измеряли на образцах после фрезеровки поверхности слитков и после операций 1, 3, 5, 7. Степень деформации изменялась согласно операциям прокатки следующим образом, %: 50-54-50-22. Дополнительное травление в азотной кислоте (операция 6) введено для снятия обедненного слоя на поверхности проката, который образовался в результате операций отжига.

Каждая операция прокатки уменьшала удельную электропроводность опытных сплавов. Следующие операции отжига восстанавливали зерновую структуру сплавов, удельная электропроводность увеличивалась. На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость снижения удельной электропроводности от степени деформации на примере сплава $\text{CuZn}_{9,2}\text{Sn}_{2,5}\text{Al}_{11,8}$. Зависимость является типичной для данной группы исследованных сплавов и носит параболический характер. При степени деформации 50 % снижение удельной электропроводности равняется в среднем 2 % IACS. Рекристаллизационный отжиг восстанавливает электропроводность сплавов и уменьшает их твердость (рис. 2).

Что касается коррозии, то известно, что коррозионные процессы в основном протекают на межфазных границах типа твердое тело-жидкость, где важную роль играют различные электрохимические факторы [2, 3]. Металлы тем сильнее склонны к коррозии, чем левее они расположены в ряду напряжений. Однако существуют и отступления от этого правила. Они наблюдаются тогда, когда поверхность металла или сплава легко покрывается плотной пленкой труднорастворимого соединения. Незвизрая на то, что пленка эта иногда

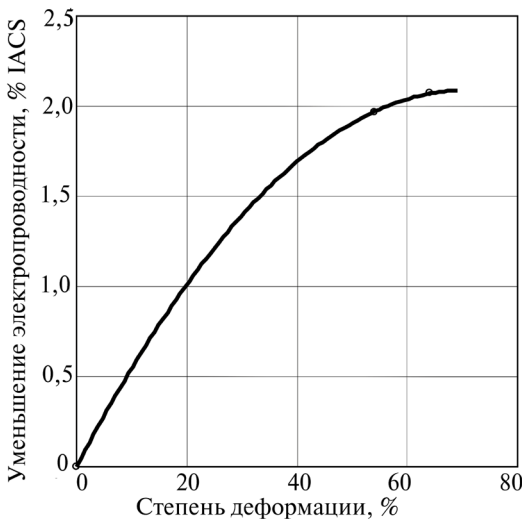


Рис. 1. Влияние степени деформации на уменьшение удельной электропроводности сплава $\text{CuZn}_{9,2}\text{Sn}_{2,5}\text{Al}_{11,8}$

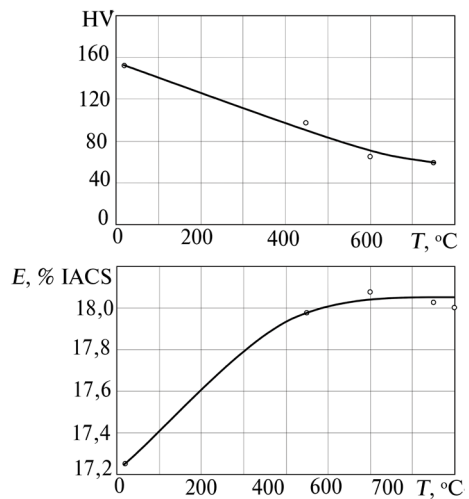


Рис. 2. Влияние режимов термической обработки на твердость и электропроводность заготовок из сплава $\text{CuZn}_{15,3}\text{Sn}_{1,1}\text{Al}_{10,8}\text{Mn}_{0,74}$

настолько тонкая и прозрачная, что остается незаметной, она все же способна охранять сплав от контакта с окружающей средой и тем самым от коррозии. Примером может служить пленка Al_2O_3 на алюминии, в результате чего изделия из этого металла имеют слабый матовый цвет. Подобные образования плотной пленки наблюдаются у меди и ее сплавов.

Всякое действие, которое способствует снятию с поверхности металла или его сплавов защитной пленки или ее взрыхлению, усиливает коррозию. Наиболее сильными ее стимуляторами являются хлорид и сульфид иона, под действием которых обусловлено, в частности, особенно быстрое разрушение большинства металлов и сплавов морской водой. Кроме того, большую роль в воде играет еще растворенный кислород, который усиливает коррозию за счет связывания ее первичных продуктов.

Кинетика реакций, которые протекают с образованием новой фазы, усложняется еще тем, что эта фаза затрудняет доступ реагирующих веществ друг к другу. Подобная ситуация возникает в случае коррозии и реакций потускнения. В присутствии кислорода увеличивается толщина слоя оксида, который существенно уменьшает скорость протекания химических реакций. Обычно скорость окисления твердых материалов (металлы, сплавы) описывается тремя законами, а именно: линейным (реакция не усложнена), логарифмическим и параболическим

$$h = k \tau \text{ или } h = k_1 + k_2 \tau; \quad (1)$$

$$h = k_1 \lg(k_2 \tau + k_3); \quad (2)$$

$$h^2 = k_1 \tau + k_2, \quad (3)$$

где h - толщина пленки; τ - время взаимодействия; k, k_1, k_2, k_3 - постоянные.

При выполнении линейного закона объем окисленного слоя меньше объема израсходованного металла на его образование. При этом оксидное покрытие, как правило, является пористым и не обладает защитными свойствами. В результате скорость коррозии остается постоянной.

Логарифмический закон объясняется дискретным механическим разрушением пленки из соединений, которые образовались в результате взаимодействия. Например, при коррозии тяжелых металлов объем слоя оксида больше объема металла, израсходованного на его образование. При этом хоть и наблюдается тенденция к образованию плотного покрытия, но в результате большой разницы объемов в системе возникают напряжения, которые могут привести к расслаиванию или другим механическим повреждениям защитного слоя.

К параболическому закону приводит предположение, что образование однородного защитного слоя из продуктов реакции, в которых скорость диффузии одного или обоих реагентов должна быть ограничена, в конечном случае определяет скорость всего процесса. Например, установлено, что серебро при взаимодействии с жидкой серой диффундирует через поверхностный слой, который состоит из сульфида серебра, и в этой связи реакция протекает на границе Ag_2S-S , а не на $Ag-Ag_2S$. Обычно при выполнении параболического закона наблюдается экспоненциальная зависимость константы скорости k_1 от температуры, что в большинстве случаев связывают с диффузионным характером процесса.

При выборе сплавов для изготовления изделий необходимо учитывать различные условия, которые могут возникнуть в результате обращения и их хранения. В процессе обращения изделия покрываются грязью и контактируют с различными коррозионными средами. В зависимости от условий и характера эксплуатации изделий определяются состав агрессивной среды и вспомогательные факторы, которые моделируют реальные условия эксплуатации. Для многих сплавов на основе меди одним из характерных условий, в котором протекают коррозионные процессы, является контакт с кожей человека при комнатной температуре. Поэтому известно, что основными показателями их коррозионной стойкости являются результаты исследований во влажной среде и среде, которая

имитирует пот. В связи этим коррозионные испытания сплавов на основе меди проводили с помощью стандартных методик в средах, близких по составам к поту, слюне и атмосфере паров морской воды. Согласно рекомендациям Министерства здравоохранения Украины, растворы, которые имитировали пот (кислая среда) и слюну (щелочная среда), имели следующий химический состав:

- пот – хлорид натрия (4,5 г); хлорид калия (0,3 г); хлорид аммония (0,4 г); сульфат натрия (0,3 г); молочная кислота, 80 % (3,0 мл); мочевины (0,2 г); дистиллированная вода (1000 мл);

- слюна – гидрокарбонат натрия (4,2 г); хлорид натрия (0,5 г); карбонат калия (0,2 г); вода дистиллированная (1000 мл).

Коррозионные испытания сплавов на основе меди [БРАН 6-2 (CuAl6Ni2), CuZn22Ni2Al0,96; CuZn5Al5Sn1; CuZn101Sn12Al0,9Mn0,63; CuZn92Sn25Al18; CuZn153Sn11Al08Mn074] проводили в растворах, которые имитировали пот, слюну и атмосферу паров морской воды. Основным показателем коррозионной стойкости является скорость коррозии. Методика исследований заключалась в определении изменения веса образцов относительно их поверхности за единицу времени. Заготовки контактировали с разными агрессивными средами от 24 до 240 ч. При исследовании для каждого времени выдержки использовалась емкость, в которой находилось по три образца. Эксперименты проводили таким образом, чтобы симитировать условия контакта металлических образцов с человеческим телом, то есть через заданный промежуток времени образцы вынимали из раствора и выдерживали на воздухе в течение двух часов, затем опять помещали в раствор. Через каждые 24 ч заготовки вынимались из соответственной емкости и взвешивались.

Сплав CuZn10,1Sn1,2Al0,9Mn0,6 и алюминиевая бронза имеют низкую скорость коррозии в щелочной среде, а именно в растворе, который имитировал слюну (рис. 3). При этом поверхность образцов существенно не изменяется и на ней остается начальный металлический блеск. В этой связи основное внимание было направлено на исследование коррозионной стойкости в растворе, который имитировал пот человека в атмосфере паров морской воды. Полученные данные представлены на рис. 4. Видно, что удельная потеря веса для всех изученных сплавов подчиняется линейному закону, но при этом они по-разному взаимодействуют с потом и паром. В кислой среде лучше всего ведет себя сплав из алюминиевой бронзы (БРАН 6-2). Согласно полученным данным, по коррозионной стойкости в кислых средах исследованные сплавы можно разместить в следующий ряд: БРАН 6-2; CuZn22Ni2Al0,96; CuZn5Al5Sn1; CuZn101Sn12Al09Mn0,63; CuZn9,2Sn2,5Al1,8; CuZn15,3Sn1,1Al0,8Mn0,74. Относительно низкая коррозионная стойкость сплава системы Cu-Zn-Sn-Al-Mn связана с образованием химических соединений алюминия с марганцем (Al_6Mn_3 , $Al_{11}Mn_4$), которые нарушают плотность поверхностной пленки оксида. Кроме того, визуальные исследования показали, что уже через 48 ч на поверхности всех образцов

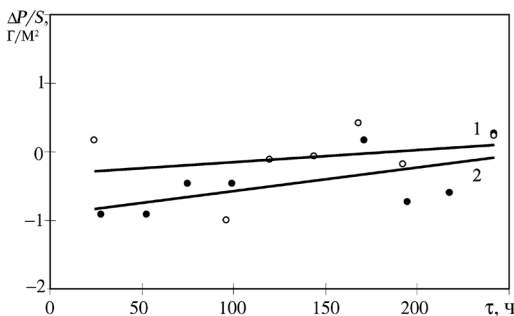


Рис. 3. Потеря веса сплавов CuZn10,1Sn1,2,1Al0,9Mn0,63 (1) и CuAl6Ni2 (2) в зависимости от времени выдержки в среде, имитирующей слюну (pH9)

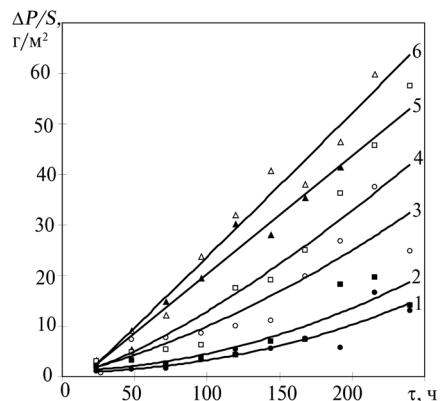


Рис. 4. Потеря веса сплавов CuAl6Ni2 (1), CuZn22Ni2Al0,96 (2), CuZn5Al5Sn1 (3), CuZn10,1Sn1,2Al0,9Mn0,63 (4), CuZn9,2Sn2,5Al1,8 (5), CuZn15,3Sn1,1Al0,8Mn0,74 (6) в зависимости от времени выдержки в среде, имитирующей пот (pH3)

появились пятна коричневого цвета и при увеличении времени выдержки образцов в растворах площадь пятен существенно растёт (цвет пятен меняется от зеленого к черному). Аналогичные результаты получены при исследовании коррозии данных сплавов в атмосфере паров морской воды.

Список литературы

1. Курдюмов А. В., Пикунов М. В., Чурсин В. М. Производство отливок из сплавов цветных металлов. - М.: Металлургия, 1986. - 416 с.
2. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. - М.: Изд-во АН СССР, 1960. - 372 с.
3. Улич Г. Коррозия металлов. - М.: Металлургия, 1968. - 306 с.

Поступила 09.06.2008

УДК 621.74.074.

А. П. Шатрава

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ СТАЛЬ-БРОНЗА В ЛОКАЛЬНОМ И ЛИТОМ ВИДАХ

Исследован физический процесс и разработаны способы получения композитов в виде покрытий из порошковых материалов, а также литых изделий под действием лазерного излучения.

Досліджено фізичний процес і розроблені способи отримання композитів у вигляді покриттів з порошкових матеріалів, а також литих виробів під дією лазерного випромінювання.

Is investigated a physical process and worked out of methods of receiving of composites in form of covers that consist of powder materials, and also in form of cast details under treatment of laser radiation.

Ключевые слова: лазерная плавка, композиционные материалы, жидкометаллические суспензии, износостойкость, антифрикционные свойства.

Одним из перспективных направлений современных научных исследований является создание новых композиционных материалов с повышенными служебными свойствами. Современные композиты нашли свое применение в самых различных областях науки и техники.

По своим служебным свойствам эти материалы имеют высокие показатели, однако, из-за несовершенства технологии изготовления механические свойства этих материалов не отвечают современным требованиям. В большинстве случаев такие материалы получают методами инфильтрации, спекания или путем распыления стандартных разнотипных проволок на основе Fe-Al; Fe-Cu, Cu-Al и др. Однако наибольшей проблемой в данном случае является размерная неоднородность и нерегулярность фазового состава композитов, низкая прочность и т. п. [1, 2].

Для поверхностной обработки все чаще используются локальные методы теплового воздействия с применением концентрированных источников энергии: например, лазерного излучения, в том числе и способы нанесения покрытий [3-5].

При выборе наиболее значимых критериев в наших исследованиях основное внимание уделено фазовому составу наплавочного покрытия, как определяющему фактору, влияющему на физико-химические свойства поверхностного слоя, и качеству покрытия с точки зрения структуры, прочности сцепления с поверхностью основы и его эксплуатационных