

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ДИСПЕРСНОГО УПРОЧНЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ

В. В. Христенко, Б. А. Кириевский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

Надійшла до редакції 12.04.05

Резюме: Рассмотрен метод упрочнения сплавов включениями, формирующимися в жидком состоянии. Он основан на использовании металлических систем с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Процесс получения упрочняющих включений базируется на формировании в расплаве тонкодисперсной эмульсии и фиксации такого строения сплава в твердом состоянии. Рассмотрены два вида сплавов на основе меди: сплавы, упрочненные дисперсными включениями, формирующимися в жидком состоянии, и дисперсионно твердеющие сплавы, дополнительно упрочненные дисперсными включениями, формирующимися в жидком состоянии.

Ключевые слова: расплав, эмульсия, упрочнение, включения, структура.

В. В. Христенко, Б. А. Кірієвський. ПЕРСПЕКТИВНІ МЕТОДИ ДИСПЕРСНОГО ЗМІЦНЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ МІДІ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОДІВ КОНТАКТНОГО ЗВАРЮВАННЯ.

Резюме: Розглянуто метод зміцнення сплавів вкрапленнями, що утворюються в рідкому стані. Він базується на використанні металічних систем з обмеженою взаємною розчинністю компонентів у рідкому стані. Процес отримання зміцнювальних вкраплень базується на утворенні в розплаві тонкодисперсної емульсії та фіксації такої будови сплаву в твердому стані. Розглянуті два види сплавів на основі міді: сплави, зміцнені дисперсними вкрапленнями, які утворюються в рідкому стані, та дисперсійно твердіючі сплави, додатково зміцнені вкрапленнями, які утворюються в рідкому стані.

Ключові слова: розплав, емульсія, зміцнення, вкраплення, структура.

V. V. Khristenko, B. A. Kirievsky. PERSPECTIVE METHODS OF DISPERSION HARDENED OF COPPER-BASED ALLOYS FOR MANUFACTURING CONTACT WELDING ELECTRODES.

Abstract: Hardening alloys by inclusions formed in a liquid state is considered. The method is based on using metal systems with the limited mutual solubility of components in a liquid state. Strengthening inclusions obtaining process is based on formation emulsion in melt and fixing of such structure of alloy in solid state. Two kinds of copper-based alloys are considered: alloys hardened by inclusions formed in a liquid state and dispersiv hardening alloys in addition hardened by inclusions formed in a liquid state.

Keywords: melt, emulsion, hardening, inclusion, structure.

1. ВВЕДЕНИЕ

Дисперсноупрочненные материалы на основе меди, обладающие высокими физико-механическими свойствами, в настоящее время достаточно широко используются в промышленности. Требования, предъявляемые к указанным материалам, постоянно возрастают. В перспективе предполагается значительное расширение их использования, поэтому уже сейчас необходимо решить нескольких проблем, а именно:

1. Создать принципиально новые композиции материалов, которые при различных температурах обладали бы более высоким уровнем свойств.
2. Создать новые технологические процессы, обеспечивающие дисперсное упрочнение материалов при существенно меньших энергетических затратах.

Важнейшими преимуществами дисперсноупрочненных материалов на основе меди являются высокие показатели механических свойств, высокий температурный порог начала разупрочнения, сочетание относительно высоких показателей прочности и пластичности при повышенных температурах с достаточно высокими тепло- и электропроводностью.

Для всех дисперсионно твердеющих сплавов характерно увеличение растворимости легирующего элемента в основе (расширение области α -твердого раствора) с повышением температуры. Сплавы рассматриваемого типа упрочняются за счет распада в процессе отпуска (старения) перенасыщенного твердого раствора, получаемого закалкой при таких температурах, когда упрочняющие добавки если не полностью, то в значительной мере растворяются в основе. Старение сплавов, связанное с выделением в матрице мелкодисперсных частиц упрочняющей фазы, сопровождается повышением прочност-

ных свойств, а уменьшение количества растворенных в основе примесей одновременно сопровождается повышением электро- и теплопроводности.

Однако используемые на данный момент дисперсионно твердеющие сплавы на основе меди не всегда отвечают поставленным требованиям. Степень упрочнения таких сплавов, в основном, зависит от объемной доли дисперсной фазы, выделяющейся в результате старения перенасыщенных твердых растворов. Поэтому более высокие прочностные свойства после термической обработки имеют сплавы тех систем, в которых с изменением температуры обеспечивается значительное изменение растворимости легирующих элементов в твердом растворе основы. Однако (например, в случае тепло- и электропроводных сплавов) чем сильнее температурная зависимость предельной растворимости легирующих элементов в основе, тем меньшими тепло- и электропроводностью обладает сплав в условиях повышенных температур. Кроме того, при повышении рабочих температур интенсифицируются процессы коагуляции упрочняющих частиц, что приводит к значительному ухудшению показателей механических свойств. Эти процессы и определяют верхний предел рабочей температуры при изготовлении изделий из таких сплавов, который обычно не превышает $0,6 T_{пл}$.

2. УПРОЧНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ, ФОРМИРУЮЩИМИСЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Исследования последних лет позволили качественно по-новому подойти к решению проблемы создания материалов, обладающих комплексом необходимых свойств. Использование металлических систем, диаграммы состояния которых характеризуются наличием области двухфазного жидкого состоя-

ния (монотектических систем), дает возможность реализовать принципиально новую схему получения упрочненных сплавов, способных сохранять высокие показатели механических свойств при повышенных температурах в сочетании с удовлетворительными специальными свойствами (например, тепло- и электропроводность). Указанная схема основана на формировании упрочняющих включений непосредственно в расплаве. Так как упрочняющая фаза образуется именно в жидком состоянии, то новая технология получения сплава предполагает перевод расплава в состояние мелкодисперсной эмульсии и фиксацию такого строения в твердом состоянии.

Область существенной растворимости элементов в основе сплава, образующих впоследствии упрочняющие включения, перемещается в диапазон температур жидкого состояния сплава. В этом случае основные физико-механические характеристики материала сохраняются при повышении рабочих температур вплоть до $(0,8-0,9) T_{пл}$. Количество образующейся упрочняющей фазы не ограничивается растворимостью добавок в основе, поэтому двухфазное состояние расплава в принципе позволяет создавать сплавы с достаточно большой объемной долей упрочняющей фазы.

Указанный механизм упрочнения уже реализован с использованием монотектической системы Cu-Cr-Fe-C (медь с добавками хромистого чугуна) [1-8]. Достаточно высокие теплоэлектрофизические свойства сплавов указанной системы обеспечиваются выбором в качестве основы меди с минимальной растворимостью в ней при рабочих температурах компонентов упрочняющей фазы, каковой являются Fe-Cr-C-включения (включения хромистого чугуна). Установлено [2], что с точки зрения обеспечения эксплуатационных и технологических свойств оптимальным является следующий состав

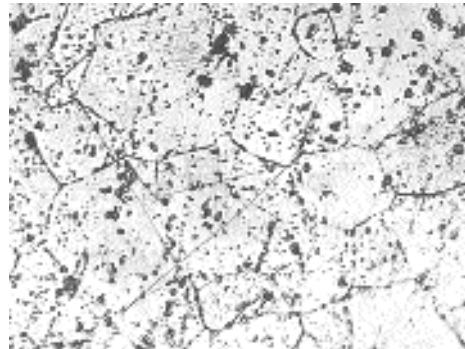


Рис. 1. Структура сплава системы Cu-(Cr-Fe-C), упрочненного включениями, формирующимися в жидком состоянии (увеличение в 100 раз)

упрочняющей добавки (мас. %): С – 1,4–1,6; Cr – 16–18; Fe – основа). Расплав представляет собой медную основу с вкраплениями хромистого чугуна, а структура сплава – медную матрицу с достаточно равномерно распределенными включениями хромистого чугуна (рис. 1).

Из-за различия удельных значений весов основы и дисперсной фазы в расплаве происходят процессы седиментации и коалесценции включений. Поэтому состав расплава должен обеспечивать максимальную устойчивость к седиментации (установлено [2], что наибольшая плотность распределения включений $((1-2,7) \cdot 10^9 \text{ м}^{-2})$ и степень упрочнения литой меди (НВ = 82–89) имеет место при вводе в медь от 5 до 8 мас. % хромистого чугуна), а технологический процесс его получения – формирование эмульсии с дисперсными равномерно распределенными включениями и фиксацию такого строения в твердом состоянии [2, 3]. Технологический процесс получения сплавов, упрочненных мелкодисперсными равномерно распределенными включениями, которые формируются в жидком состоянии, должен основываться на использовании следующих технологических приемов:

- воздействие на расплав, способствующее дроблению частиц дисперсной фазы (на-

пример, электромагнитное перемешивание при плавке в индукционной печи и магнитное воздействие на заливаемый металл), а также сокращение времени пребывания расплава в состоянии эмульсии;

- обеспечение максимальной скорости охлаждения и кристаллизации расплава.

Формирование дисперсных включений непосредственно в жидком состоянии обеспечивает неоспоримые преимущества при получении таких сплавов по сравнению с выплавкой хромовых бронз (хромовые бронзы – наиболее широко используемые дисперсионно твердеющие сплавы с высокими показателями тепло- и электропроводности). Из-за высокой температуры плавления хрома основной трудностью при выплавке хромовых бронз является получение гомогенного расплава медь–хром. При получении сплавов на основе меди, упрочненных добавками хромистого чугуна, нет необходимости в достижении гомогенного расплава (т. е. полного растворения хромистого чугуна в меди). Формированию эмульсии с равномерно распределенными включениями дисперсной фазы способствует электромагнитное перемешивание при плавке в индукционной печи, обеспечивающее дробление включений. Образование упрочняющих дисперсных включений еще в жидком состоянии позволяет исключить из технологического процесса такие энергоемкие операции, как закалка и отпуск. Вследствие пренебрежимо малых значений растворимости и диффузионной подвижности в меди компонентов упрочняющей фазы, температурный порог сохранения сплавом эксплуатационных свойств составляет 850–900 °С по сравнению с 550 °С в случае наиболее широко используемой дисперсионно твердеющей бронзы БРХ1.

Разработанный сплав используется при изготовлении электродов для контактной

сварки как заменитель традиционной для этих целей бронзы БРХ1. Эксплуатационные испытания показали повышение на 20–30 % стойкости электродов из разработанного сплава по сравнению с электродами из хромовой бронзы БРХ1.

3. ДИСПЕРСИОННО ТВЕРДЕЮЩИЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ДОПОЛНИТЕЛЬНО УПРОЧНЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ, ФОРМИРУЮЩИМИСЯ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

К недостаткам сплавов, упрочненных дисперсными включениями, которые формируются в жидком состоянии, следует отнести сложность управления размерами и распределением включений упрочняющей фазы. Вследствие седиментации и коалесценции капель дисперсной фазы получение дисперсноупрочненных сплавов с достаточно большой объемной долей упрочняющей фазы, а следовательно, и с максимальными показателями механических свойств затруднено.

Относительно небольшая доля малых (10^{-3} – 10^{-1} мкм) и, кроме того, наличие крупных (> 1 мкм) дисперсных частиц в структуре сплава не всегда позволяют получить материал с требуемым пределом текучести.

Вместе с тем в структуре дисперсионно твердеющих сплавов образуются частицы, наличие которых в наибольшей степени способствует увеличению предела текучести. В то же время частицы средних и крупных размеров, в основном образующиеся при эмульгировании расплавов монотектических систем, замедляют рост зерна при рекристаллизации и увеличивают сопротивление процессу высокотемпературной ползучести, способствуя сохранению механических свойств материала при повышенных температурах. Поэтому совмещение преимуществ дисперсион-

ного твердения с помощью частиц, выделяющихся в результате отпуска перенасыщенных твердых растворов, с упрочнением благодаря присутствию частиц, формирующихся непосредственно в расплаве, позволяет получать сплавы с достаточно высокими показателями механических свойств, сохраняющимися и при повышенных температурах. Кроме того, реализация совмещенного процесса упрочнения способствует получению повышенного содержания упрочняющей фазы в сплаве.

Процесс получения дисперсионно твердеющих сплавов, дополнительно упрочненных включениями, которые формируются в жидком состоянии, принципиально не отличается от получения ранее рассмотренных сплавов. Сплав должен содержать две группы компонент, удовлетворяющих следующим требованиям:

- первая должна неограниченно растворяться в расплаве основы, причем для обеспечения возможности дисперсионного твердения растворимость компонент в основе в твердом состоянии должна иметь ярко выраженную зависимость от температуры;
- вторая должна иметь минимальную растворимость в основе, как в твердом, так и в жидком состояниях.

Желательно, чтобы взаимная растворимость компонент первой и второй групп при рабочих температурах была минимальной.

В качестве исходного сплава был выбран ранее рассмотренный сплав системы $\text{Cu}-(\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C})$ – медь с добавками хромистого чугуна. Как добавки, обеспечивающие дисперсионное твердение, были выбраны никель и кремний. По аналогии с никель-кремнистыми бронзами эти элементы обеспечивают дисперсионное твердение за счет относительно термически устойчивых комплексов Ni_2Si , образующихся при отпуске закаленных перенасыщенных твердых растворов си-

стемы $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Si}$. Во внимание принимался и тот факт, что по данным диаграмм состояния ввод кремния в системы $\text{Cu}-\text{Cr}$ и $\text{Cu}-\text{Fe}$ способствует образованию обширных областей двухфазного состояния расплавов. На первом этапе этого процесса соотношение содержания никеля и кремния выбиралось соответствующим стехиометрическому составу силицида Ni_2Si и принималось равным их содержаниям в бронзе К1НЗ (3,3 % Ni и 1,1 % Si).

Установлено [9], что структура сплава на основе меди, содержащего 3,3 % Ni, 1,1 % Si и 7 % (сверх 100 %) хромистого чугуна, представляет собой медную основу с двумя видами включений. Первые идентифицируются как силициды никеля, вторые (округлые) – как выделения на основе хромистого чугуна (рис. 2). О наличии двух видов включений кроме данных металлографического и микрорентгеноспектрального анализов свидетельствует и сравнительный анализ изменения твердости и электропроводности взятой за основу дисперсионно твердеющей бронзы К1НЗ, ранее рассмотренного сплава системы $\text{Cu}-(\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C})$, упрочняемого включения-

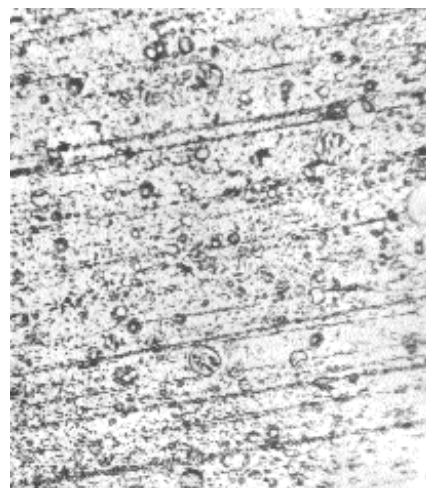


Рис. 2. Структура дисперсионно твердеющего сплава системы $\text{Cu}-(\text{Ni}-\text{Si})-(\text{Cr}-\text{Fe}-\text{C})$, дополнительно упрочненного включениями хромистого чугуна, которые формируются в жидком состоянии (увеличение в 500 раз)

ми, которые формируются в жидком состоянии, и сплава, упрочненного двумя видами включений (см. таблицу).

Анализ микрораспределения элементов в образцах из сплава системы Cu-(Ni-Si)-(Cr-Fe-C) показывает, что во включениях, сформировавшихся в жидком состоянии, кроме железа и хрома также присутствует повышенное количество никеля и кремния. Поэтому очевидно, что в расплаве происходит перераспределение элементов. Сравнительный анализ изменения твердости и удельного электрического сопротивления бронзы К1НЗ и сплавов систем Cu-(Ni-Si)-(Cr-Fe-C) и Cu-(Cr-Fe-C) (см. таблицу) свидетельствует об увеличенной сверх желаемой нормы растворимости компонентов упрочняющих фаз в твердом растворе на основе меди.

Установлено [9], что для уменьшения интенсивности диффузии никеля в первичные включения (на основе сплава Fe-C) в качестве упрочняющей добавки необходимо использовать хромистый чугун, дополнительно содержащий до 2,5 % никеля. В итоге удалось получить оптимизированный дисперсионно твердеющий сплав на основе меди, еще боль-

ше упрочненный включениями, которые формируются в жидком состоянии с достаточно высокими показателями эксплуатационных свойств. Установлено, что эксплуатационные свойства разработанного сплава дополнительно улучшаются при деформировании.

Таким образом, использование эффекта ограниченной взаимной растворимости в жидком состоянии компонент монотектических металлических систем позволяет реализовать принципиально новый механизм формирования включений упрочняющей фазы. В свою очередь, упрочнение за счет включений, формирующихся в жидком состоянии, позволяет получать сплавы с более высокими эксплуатационными характеристиками, нежели у дисперсионно твердеющих.

Разработан технологический процесс получения литых заготовок из данного сплава, которые используются для изготовления деталей, эксплуатирующихся в условиях высоких температур и изнашивания, в том числе и электродов для контактной сварки, применяемых на домостроительных комбинатах при сварке арматуры. Процесс состоит из этапов:

- получение отливки с выплавкой металла в индукционной печи в графитовом тиг-

Таблица. Изменение характеристик сплавов в зависимости от вида обработки

Сплав	Свойства сплавов в зависимости от вида обработки						
	Литое состояние		Закалка ($t_{\text{за}} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$)		Закалка с последующим отпуском ($t_{\text{отп}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$)		Отжиг ($t_{\text{отп}} = 860 \text{ }^\circ\text{C}$)
	Твердость НВ	Удельное электрическое сопротивление, $\times 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Твердость НВ	Удельное электрическое сопротивление, $\times 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Твердость НВ	Удельное электрическое сопротивление, $\times 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$	Удельное электрическое сопротивление, $\times 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{м}$
К1НЗ	50 – 55	1,02	40 – 45	1,07	100 – 150	0,6	0,58
Cu – (Cr – Fe – C)	80 – 83	0,56	75	0,74	87 – 90	0,46	0,45
Cu – (Ni – Si) – (Cr – Fe – C)	90 – 140	0,9	80 – 90	1,5	120 – 160	0,74	0,62
Оптимизированный Cu – (Ni – Si) – (Cr – Fe – C)	130	1,13	121	1,66	185	0,76	0,72

ле и заливкой расплава в графитовый кокиль с обеспечением требуемой интенсивности охлаждения;

- ударное деформирование литой заготовки.

Отсутствие в технологическом процессе такой энергоемкой операции, как термообработка (закалка и отпуск) снижает стоимость электродов на 25–30 %. Эксплуатационные испытания электродов показали их повышенную в 1,5–2 раза стойкость по сравнению со стойкостью электродов из бронзы БРХ1.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кириевский Б. А.** Влияние неоднородностей в расплаве на структурообразование и современные технологии получения литых сплавов // Процессы литья.–1998. № 3, 4.–С. 68–75.
2. **Кириевский Б. А., Трубаченко Л. Н., Христенко В. В.** Формирование литой структуры в сплавах системы Cu–Cr–Fe–C, характеризующихся наличием двухфазной области жидкого состояния // Процессы литья.–2001. № 2.–С. 84–89.
3. **Кириевский Б. А., Трубаченко Л. Н., Христенко В. В.** Влияние технологических параметров на формирование литой структуры в сплавах системы Cu–Cr–Fe–C, характеризующихся наличием двухфазной области жидкого состояния // Процессы литья.–2001. № 4.–С. 52–56.
4. **Кириевский Б. А., Середенко В. А., Середенко Е. В., Христенко В. В.** Особенности получения литых сплавов со структурой замороженной эмульсии // Металл и литье Украины.–2001. № 12.–С. 3–5.
5. **Кириевский Б. А., Христенко В. В.** Создание новых и усовершенствование существующих сплавов системы Cu–Cr–Fe–C с улучшенными свойствами // Metallurgy машиностроения.–2002. № 5.–С. 24–30.
6. **Христенко В. В., Кириевский Б. А.** Новые композиционные сплавы на основе меди и технологические параметры получения литых заготовок // Материалы VII семинара "Моделирование в прикладных научных исследованиях". – Одесса: ОГПУ.–2000.–С. 8.
7. **Kyryevsky B. A., Dubodelov V. I., Seredenko V. A., Seredenko H. V., Khristenko V. V.** The new composite cast alloys copper based and technological peculiarities of processing // Proc. Second International Conf. on Processing Materials for Properties PMP 2000. – San Francisco (USA).–2000.–P. 1049–1051.
8. **Христенко В. В.** Литые электроды из сплавов системы Cu–Cr–Fe–C // Литейное производство.–2003. № 8.–С. 30–31.
9. **Кириевский Б. А., Трубаченко Л. Н.** Новые дисперсноупрочняемые бронзы и технология получения из них литых заготовок // Процессы литья.–2004. № 4.–С. 61–65.