

4. Влияние условий кристаллизации на свойства эвтектических композиционных сплавов на основе алюминия / Ю. С. Веселянский, Л. П. Горушкина, В. И. Захаров и др. // Литейн. пр-во. – 1973. – № 4. – С. 27-28.
5. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / Н. Ю. Напалков, Б. И. Бондарев, В. И. Тарарышкин, М. В. Чухров. – М.: Metallurgia, 1983. – 160 с.
6. Альтман М. Б., Стромская Н. П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. – М.: Metallurgia, 1984. – 128 с.
7. Крушенко Г. Г. Модифицирование доэвтектических алюминиево-кремниевых сплавов никелем // Расплавы. – 2008. – № 2. – С. 77-80.
8. Тортика А. С., Сомов А. И., Курило Ю. П. Дефекты микроструктуры эвтектических композиций при направленной кристаллизации отливок // Литейн. пр-во. – 1975. – № 2. – С. 12-14.
9. Об управлении структурой кристаллизующихся металлов постоянным магнитным полем / М. Ю. Абрицка, В. Х. Витола, Я. Х. Карклинь и др. // Магнитная гидродинамика. – 1976. – № 3. – С. 119-124.
10. Lix., Ren Z., Deng K. Action of hing magnetic field on crystal structural phase Al_3Ni of Al – Ni alloys // Chin. J. Nonferrous Metals. – 2006. – V. 16, № 3. – P. 476-481.
11. Верте Л. А. МГД-технология в производстве черных металлов. – М.: Metallurgia, 1990. – 120 с.
12. Электромагнитная обработка расплавов / С. Б. Эссельбах, С. В. Куберский, В. Н. Дорофеев и др. – Алчевск: ДонГТУ, 2007. – 138 с.

Поступила 07.04.2010

УДК 521.74.94:669.35:539.24

В. В. Христенко, М. А. Руденко, Б. А. Кириевский

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА УПРОЧНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА РАСТВОРИМОСТЬ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА В «МЕДНОЙ» ФАЗЕ МОНОТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ Cu-(Fe-Cr-C)

Представлены экспериментальные данные относительно твердости и удельного электрического сопротивления сплавов системы Cu-(Fe-Cr-C). Установлено, что свойства сплава в целом определяются соотношением содержаний компонентов в упрочняющей добавке. В жидком состоянии на устойчивость составляющих упрочняющей добавки по отношению к растворению в основе наиболее сильное влияние оказывают строения наружных электронных оболочек ионов компонентов сплава.

Ключевые слова: расплав, твердость, электрическое сопротивление, медь, хром, железо, углерод.

Наведено експериментальні дані щодо твердості та питомого електричного опору сплавів системи Cu-(Fe-Cr-C). Встановлено, що властивості сплаву в цілому визначаються співвідношенням вмістів компонентів в зміцнювальній добавці. В рідкому стані на стійкість складових зміцнювальної добавки відносно розчинення в основі найбільш сильно впливають будови зовнішніх електронних оболонок іонів компонентів сплаву.

Ключові слова: розплав, твердість, електричний опір, мідь, хром, залізо, вуглець.

The experimental data on hardness and specific electrical resistance of Cu-(Fe-Cr-C) alloys are presented. It is established that the properties of alloy are determined by relative contents of reinforcement addition components. In the liquid state on stability of reinforcement addition constituents respectively to dissolution in basement the most strong influence is rendered by ions of outward electronic shells structures of alloy components.

Keywords: melt, hardness, resistance, copper, chrome, iron, carbon.

Использование металлических систем монотектического типа позволяет получать дисперсноупрочненные сплавы, способные сохранять на приемлемом уровне механические (например, твердость) и специальные (например, тепло- и электропроводности) свойства при температурах, приближающихся к температуре плавления основы. Их структура представляет собой медную матрицу, упрочненную (Fe-Cr-C) дисперсными включениями, формирующимися непосредственно в расплаве [1, 2]. В качестве упрочняющей добавки в медь вводится (Fe-Cr-C)-сплав, содержащий 14-16 % Cr и 1,2-1,5 % C. Установлено, что в процессе выплавки, когда система пребывает в состоянии эмульсии (дисперсионная среда – фаза на основе меди и дисперсная (Fe-Cr-C) фаза), компоненты упрочняющей добавки частично растворяются в основе. Затем, при кристаллизации расплава и последующем охлаждении, элементы, растворенные в основе сплава, формируются в самостоятельную фазу. Поэтому в структуре сплава могут содержаться дисперсные включения трех типов:

- включения, сформировавшиеся еще в жидком состоянии (первичные);
- включения, выделившиеся из основы в процессе кристаллизации (вторичные);
- включения, выделившиеся из «медной» фазы при последующем охлаждении уже твердого сплава (третичные).

Очевидно, что компоненты включений первых двух типов при температурах эксплуатации не будут растворяться в основе. А компоненты включений третьего типа при повышении температуры могут растворяться в «медной» фазе. При этом существенно ухудшаются показатели тепло- и электропроводностей сплава в целом.

Именно та часть компонентов упрочняющей добавки, которая растворяется в дисперсионной среде (в жидком состоянии), впоследствии является источником для образования третичных включений. Поэтому улучшить эксплуатационные характеристики сплава при повышенных температурах можно путем уменьшения содержания хрома и железа в «медной» фазе еще в расплаве. Одним из путей решения указанной задачи может быть определение такого состава упрочняющей добавки, который обеспечивает минимальную степень растворимости ее компонентов в основе (фазе на основе меди) в температурно-концентрационной области двухфазного состояния расплава.

Атомы хрома и железа в металлических растворах могут ионизироваться до двух устойчивых состояний: существовать в виде ионов со сферически симметричными наружными электронными оболочками, либо в виде ионов с внешними ортогональными шестерками электронов [4]. Собственно наличие ионов с различающимися внешними конфигурациями и обуславливает возможность существования расплавов бинарных систем Cu-Cr и Cu-Fe в виде двух жидких фаз. Ионы со сферически симметричными наружными электронными оболочками образуют фазу, строение областей локального порядка которой характеризуется координационным числом 12 («медная» фаза). Ионы с наружными ортогональными шестерками электронов образуют фазу, строение группировок которой характеризуется координационным числом 8 (фаза на основе хрома или железа) [4]. Однако, вследствие значительных величин потенциалов ионизации атомов хрома и железа до состояния с наружными ортогональными шестерками электронов ионов и относительно небольшой ионизи-

рующей способности меди, монотектические участки линии ликвидуса систем Cu-Cr и Cu-Fe имеют предельно малую концентрационную протяженность. Отмеченное справедливо и относительно тройной системы Cu-Cr-Fe.

Дополнительное введение углерода способствует концентрационному расширению области двухфазного состояния расплавов систем Cu-Cr, Cu-Fe и Cu-Fe-Cr. Углерод связывает хром и железо в той из фаз, в которой величина его избыточной энергии смешения с этими элементами минимальная («железохромистой» фазе), а, следовательно, и уменьшает содержание растворенных элементов в жидкой фазе на основе меди [5]. Устойчивость компонентов (Fe-Cr-C) добавки по отношению к растворению в жидкой меди определяется отличием строения наружных электронных оболочек ионов меди от строений наружных оболочек ионов хрома и железа, а также связывающим действием углерода.

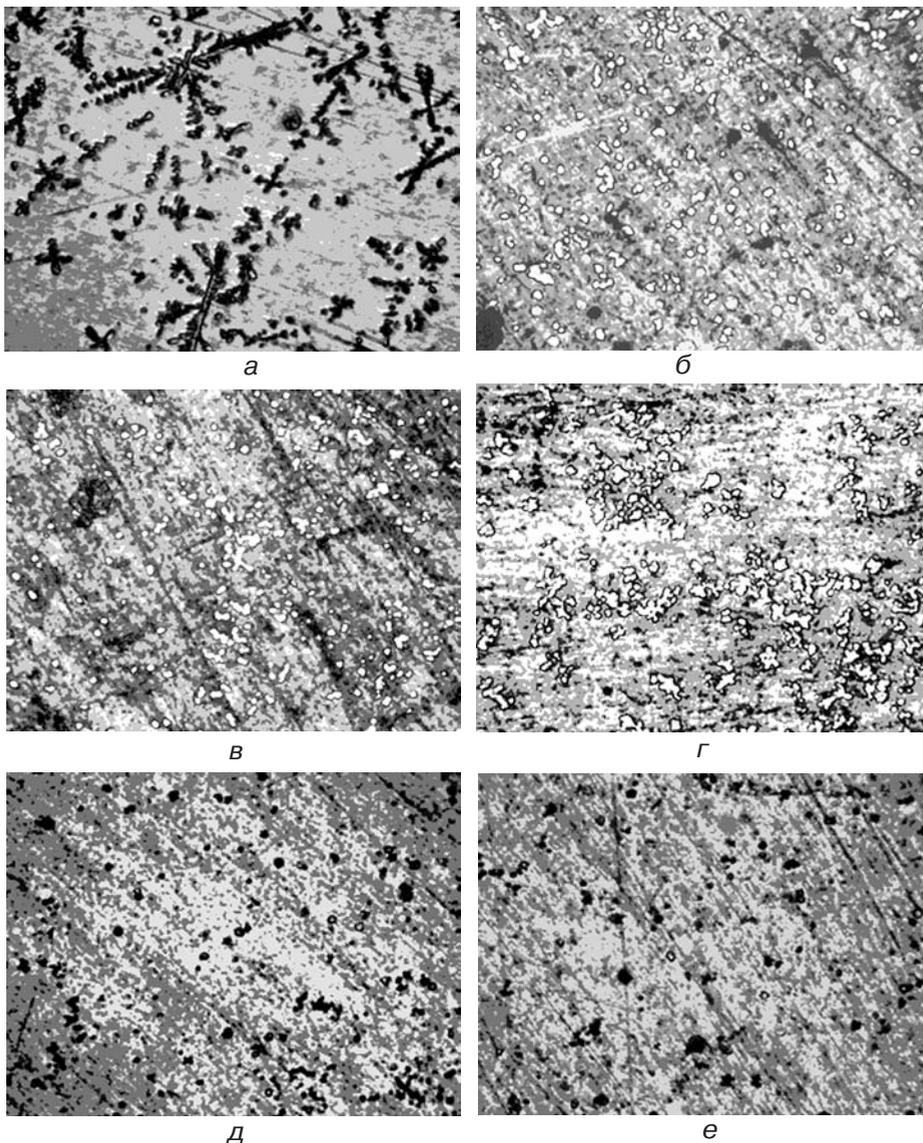
Для исследования влияния состава упрочняющей добавки на свойства Cu-(Fe-Cr-C)-сплавов в целом в расплав меди вводились (Fe-Cr-C) добавки различного состава (табл. 1). Во всех случаях количество вводимой добавки составляло 5 % от массы меди. Степень растворимости компонентов упрочняющей добавки в фазе на основе меди оценивалась по разности значений твердостей и удельных электрических сопротивлений материала образцов в закаленном (с температуры 850 °С в воду) и отпущенном (при 500 °С в течение 1 ч) после закалки состояниях. Для оценки свойств сплавов в состоянии, близком к равновесному, образцы дополнительно подвергались отжигу (нагрев до температуры 850 °С, выдержка в течение 1 ч, охлаждение вместе с печью).

Таблица 1. Химический и фазовый составы сплавов в интервале кристаллизации, используемых в качестве упрочняющей добавки*

Условное обозначение сплава	Содержание элементов, %мас.		Фазовый состав (Fe-Cr-C) добавки
	Cr	C	
C1	40,2	< 0,03	Ж + α
C2	14,8	< 0,5	Ж + α
C3	15,1	2,01	Ж + γ
C4	20,8	2,1	Ж + γ
C5	22,6	2,95	эвтектика
C6	19,8	4,41	Ж + (Cr,Fe) ₇ C ₃
C7	27,6	1,02	Ж + α
C8	32,3	1,5	Ж + α
C9	31,7	3,5	Ж + (Cr,Fe) ₇ C ₃
C10	47,5	2,31	эвтектика
C11	51,85	4,03	Ж + (Cr,Fe) ₄ C + (Cr,Fe) ₇ C ₃
C13	57,26	5,18	Ж + (Cr,Fe) ₇ C ₃
C14	16,2	1,4	Ж + γ

*Структурные составляющие (Fe-Cr-C)-добавки определялись по диаграмме состояния тройной системы Fe-Cr-C [3]

Результаты металлографического анализа (рисунок) показывают, что расплавы большинства исследованных сплавов существуют в виде двух жидких фаз: фазы на основе меди и (Fe-Cr-C) фазы. Твердость образцов после закалки для всех исследованных составов упрочняющей добавки не уменьшилась ниже 60 НВ (табл. 2) Указанный факт подтверждает тот тезис, что при нагреве образца до температуры закалки (850 °С) включения, окончательно сформировавшиеся как в жидком состоянии, так и в интервале кристаллизации «медной» фазы, сохраняют устойчивость по отношению к растворению в меди. Некоторое приращение твердости закаленных образцов после отпуска может свидетельствовать о том, что компоненты третичных



Микроструктуры сплавов системы Cu-(Fe-Cr-C): а – сплав с добавкой С2; б – С4; в – С5; г – С6; д – С7; е – С9 (состав упрочняющих добавок см. в табл. 1), $\times 500$

(образовавшихся уже в твердом состоянии при охлаждении) включений при повышении температуры растворяются в основе. Следует подчеркнуть, что показатель твердости образцов из дисперсионнотвердеющей бронзы БрХ1 после закалки с той же температуры уменьшился до 45-46 НВ (табл. 2). Небольшая величина приращения твердости закаленных образцов после отпуска может свидетельствовать о достаточно малой объемной доле включений третьего типа в структуре сплава, а следовательно, и о незначительной степени растворимости компонентов (Fe-Cr-C) упрочняющей добавки в жидкой фазе на основе меди. По крайней мере можно уверенно утверждать, что степень растворения при повышении температуры до 850 °С увеличивается в достаточно малой степени.

Результаты анализа экспериментальных данных (табл. 1, 2) позволяют заключить, что в общем наиболее высокие показатели твердости после закалки сохраняют образцы из тех сплавов, в которых фазовый состав упрочняющей добавки в интервале температур солидус-ликвидус представляет собой смесь жидкой фазы либо с

Таблица 2. Влияние термообработки на твердость и удельное электрическое сопротивление сплавов системы Cu-(Fe-Cr-C)

Обозначение добавки	Свойства Cu-(Fe-Cr-C) сплава после термической обработки					
	закалка		закалка + отпуск		отжиг	
	твердость, НВ	удельное электрическое сопротивление, $\times 10^8$ Ом · м	твердость, НВ	удельное электрическое сопротивление, $\times 10^8$ Ом · м	твердость, НВ	удельное электрическое сопротивление, $\times 10^8$ Ом · м
C1	63	7,061	67	3,208	50	3,150
C2	76	8,487	76	3,879	75	3,440
C3	60	6,824	62	3,450	64	3,239
C4	60	6,544	62	3,347	62	3,218
C5	61	9,188	60	3,680	63	3,574
C6	62	9,012	67	3,849	65	3,597
C7	67	8,620	70	3,663	68	3,361
C8	62	8,982	68	3,753	70	3,301
C9	62	9,392	66	3,852	65	3,582
C10	69	9,245	69	4,031	67	3,985
C11	62	8,527	67	3,697	63	3,528
C13	69	9,232	66	5,049	68	5,196
C14	63	7,326	65	3,284	50	3,276
Бронза БрХ1	46	7,599	70	3,835	-	4,022

α -твердым раствором, либо с карбидами. Причем, образцы с добавками, имеющими в интервале кристаллизации фазовые составы, представляющие собой жидкую фазу и α -твердый раствор, отличаются более высокими показателями твердости. Если исходить из того, что строение областей локального порядка жидкой фазы (Fe-Cr-C) добавки указанного фазового состава подобно ОЦК ячейкам α -твердого раствора, можно заключить, что группировки атомов, строение которых характеризуется координационным числом 8, более устойчивы по отношению к растворению в расплаве меди, чем группировки атомов, строение которых характеризуется координационным числом 12. Указанный вывод подтверждается тем фактом, что в сплавах, имеющих максимальные показатели твердости в закаленном состоянии, приращения твердости после отпуска минимальные (табл. 2).

Следует ожидать, что наличие хрома должно способствовать увеличению в Fe-Cr-C расплаве устойчивости группировок, строение которых характеризуется координационным числом 8. Увеличение содержания углерода в (Fe-Cr-C) добавке также должно увеличивать устойчивость ее компонентов по отношению к растворению в жидкой меди (в силу связывающего действия углерода). Однако, результаты измерения твердости (табл. 2) показывают, что зависимость устойчивости (Fe-Cr-C) добавки по отношению к растворению ее компонентов в жидкой фазе на основе меди не является однозначной. Увеличение содержания углерода лишь до некоторой степени увеличивает стабильность добавки. По нашему мнению, (Fe-Cr-C)-расплавы, которые в интервале температур солидус-ликвидус находятся в равновесии с α -твердым раствором, также неоднородны: они состоят из ОЦК подобных группировок (строение которых характеризуется координационным числом 8) и группировок по типу карбидов. Увеличение содержания углерода приводит к увеличению доли карбидо-подобных группировок, в которых связывается значительное количество хрома. В результате содержание хрома в ОЦК подобных группировках уменьшается, что,

в свою очередь, уменьшает и их устойчивость. Представляется, что оптимальным является такое соотношение между содержаниями хрома и углерода в упрочняющей добавке, при котором их содержание в ОЦК-подобных группировках расплава является максимальным.

Результаты исследований показывают, что полностью устранить растворение компонентов (Fe-Cr-C) добавки в жидкой фазе на основе меди не представляется возможным. Вследствие этого третичные включения (способные в твердом состоянии растворяться в «медной» фазе при повышении рабочих температур) в той или иной степени всегда будут присутствовать в структуре Cu-(Fe-Cr-C) сплава. Поэтому его тепло- и электропроводности при повышенных температурах в значительной степени определяются также и температурным порогом начала растворения третичных включений в медной основе. Совместный анализ изменений твердости и удельного электрического сопротивления при отпуске закаленных образцов (табл. 2) свидетельствует о зависимости устойчивости третичных включений от состава вводимой (Fe-Cr-C) добавки. Однако характер этой зависимости существенным образом отличается от характера зависимости устойчивости компонентов первичных включений по отношению к растворению в жидкой «медной» фазе. Поэтому разработка состава монотектического Cu-(Fe-Cr-C)-сплава, способного сохранять максимальные показатели механических и теплоэлектрофизических свойств вплоть до температур, приближающихся к температуре плавления основы, возможна только путем поиска компромиссного решения между двумя проблемами: уменьшением растворимости компонентов упрочняющей добавки в «медной» фазе в жидком состоянии, с одной стороны, и повышением температурного порога устойчивости третичных включений, с другой.



Список литературы

1. Кириевский Б. А., Христенко В. В., Трубоченко Л. М. Литые дисперсноупрочненные медные сплавы на основе монотектических систем // *Металлургия машиностроения*. – 2008. – № 4. – С. 20-24.
2. Кириевский Б. А., Христенко В. В. Создание новых и усовершенствование существующих сплавов системы Cu-Cr-Fe-C с улучшенными свойствами // Там же. – 2002. – № 5 (8). – С. 24-30.
3. Химушин Ф. Ф. *Нержавеющие стали*. – М.: *Металлургия*, 1967. – 798 с.
4. Григорович В. К. Структура жидких металлов в связи с их электронным строением // *Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо*. – 1960. – № 6. – С. 93-109.
5. Кириевский Б. А., Христенко В. В., Перелома Е. В. Влияние третьего элемента на параметры области несмешиваемости в жидком состоянии в системе Cu-Cr // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2000. – № 8. – С. 19-27.

Поступила 08.04.2010