



УДК 669.187.56

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ВЫПЛАВКА ХРОМОВОЙ БРОНЗЫ БрХ

А. В. Гнатушенко, Ф. К. Биктагиров, А. П. Игнатов

Показана возможность электрошлаковой выплавки хромовой бронзы БрХ из некомпактных медных отходов с легированием хромом из шлака. Установлена зависимость содержания хрома в металле от количества оксида хрома в шлаке. Определены химический состав и основные свойства бронзы БрХ электрошлаковой выплавки.

Capability of electroslag melting of chromium bronze BrX of non-compact copper wastes with chromium alloying from slag is shown. The dependence of chromium content in metal on amount of chromium oxide in slag is established. Chemical composition and main properties of bronze BrX of electroslag melting are determined.

Ключевые слова: электрошлаковая выплавка; хромовая бронза; медные отходы; оксид хрома; легирование; отливка; химический состав; свойства бронзы

Хромовая бронза является одним из наиболее распространенных низколегированных дисперсионно-твердеющих медных сплавов с содержанием хрома 0,4...1,0 %. Благодаря сочетанию высоких значений твердости, прочности, электро- и теплопроводности этот сплав широко применяется в промышленности для изготовления различных деталей, подвергаемых при эксплуатации значительным механическим и электротермическим нагрузкам, например электродов в аппаратах контактной сварки, коллекторов электромоторов, кристаллизаторов установок непрерывной разливки металлов и др. (табл. 1) [1, 2].

Выплавляют хромовую бронзу чаще всего в отражательных, индукционных и дуговых печах. Общая сложность производства данного сплава в указанных плавильных агрегатах связана с трудностью легирования меди хромом. Хром ограниченно растворим в меди в твердом состоянии. При температуре эвтектики 1345 К растворимость хрома состав-

ляет 0,65 % [1]. Данный элемент характеризуется высокой степенью сродства с кислородом и в процессе плавки может легко окисляться. Поэтому для более полного растворения хрома при плавке в печах должна поддерживаться высокая температура, а для предотвращения окисления хрома необходимо применять покровные флюсы, защитную атмосферу, вакуум [2–4].

Легирование меди хромом осуществляется по двум вариантам: либо чистым хромом, либо лигатурой медь–хром [2, 3]. И в том, и в другом случае используют дорогостоящий чистый хром не ниже марки Х99. При легировании по первому варианту рекомендуется использовать куски размером 15...25 мм, температура металла должна быть не ниже 1600 К. Кроме того, с целью более полного растворения этого легирующего компонента требуются дополнительное время для выдержки расплава в перегретом состоянии и рафинирование меди от кислорода. Продолжительная выдержка при относительно высокой температуре приводит к повышенному расходу энергоресурсов и быстрому изно-

Таблица 1. Основные отрасли применения хромовой бронзы БрХ

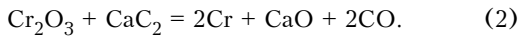
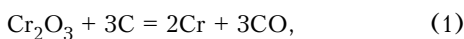
Металлургия	Сварка	Электротехника	Машиностроение	Другие отрасли
Кристаллизаторы установок непрерывной разливки металлов Кокилы для литья легкоплавких металлов Барабаны-холодильники при производстве ленты с аморфной структурой	Электроды контактных сварочных машин	Коллекторные пластины мощных электродвигателей Контактные колеса Проводники электрического тока	Шестерни Тормозные колодки самолетов и автомобилей Элементы двигателей внутреннего сгорания	Пресс-формы и штампы в производстве изделий из пластмасс и керамики



су огнеупорной (графитированной) футеровки печи, при этом степень усвоения хрома составляет около 70...80 %.

Использование лигатуры Cu–Cr позволяет уменьшить температуру расплава и сократить время плавки. Однако такой технологии присущи и другие недостатки. Во-первых, выплавка лигатуры предусматривает наличие дополнительной технологической операции и соответствующего плавильного оборудования. Лигатура, полученная способом открытой плавки, как правило, содержит значительное количество кислорода, что приводит к окислению хрома и его повышенному расходу. Поэтому для уменьшения потерь хрома рекомендуется использовать вакуумные плавильные печи. Во-вторых, поскольку содержание хрома в стандартной лигатуре сравнительно небольшое (6...7 %), доля ее в шихте существенна (22...25 %). Кроме того, лигатура зачастую является неоднородной по химическому составу, в связи с чем возникают трудности при получении требуемого содержания хрома в выплавляемой бронзе [2, 3].

В Институте электросварки им. Е. О. Патона на основе электрошлаковой тигельной плавки с нерасходуемым электродом предложен новый способ выплавки бронзы БрХ из некомпактных медных отходов (стружки, обрезки, высечки и т. п.). Легирование меди хромом осуществляется непосредственно из шлака путем восстановления его из оксида хрома, который в необходимом количестве вводится в шлаковую ванну. В качестве восстановителя используют углеродсодержащие материалы (молотый кокс или карбид кальция). Образование металлического хрома, требуемого для легирования меди, происходит вследствие протекания следующих реакций:



Согласно термодинамическим данным, нулевое значение изменения энергии Гиббса ($\Delta G^0 = 0$) реакции (1) соответствует температуре 1528 К, а реакции (2) — 1092 К. Это свидетельствует о том, что в условиях электрошлаковой плавки меди возможно протекание обеих восстановительных реакций.

Получение хромовой бронзы таким образом имеет ряд преимуществ, по сравнению с традиционными способами ее выплавки. Поскольку восстановление хрома происходит в слое расплавленного шлака, исключаются его взаимодействие с атмосферой и возможное окисление.

При электрошлаковой плавке медных отходов происходит рафинирование металла шлаком, в том числе и от кислорода, что способствует более полному усвоению хрома медью. Кроме того, в результате восстановления оксида хрома образуются мелкие частички металлического хрома, что увеличивает поверхность взаимодействия медь–хром и ско-

рость его растворения в меди. Также создается дополнительный экономический эффект за счет использования медных отходов, которые являются более дешевыми, чем первичная медь, и оксида хрома Cr_2O_3 (содержание хрома в оксиде около 70 %) вместо чистого металлического хрома или лигатуры Cu–Cr.

Проведены эксперименты по электрошлаковой выплавке бронзы БрХ с легированием хромом из шлака. Использовали 1 кг медной стружки и мелкой листовой обрезки. Применяли шлаки (стандартный шлак АНФ-7 и шлак 50 CaF_2 –25 CaO –25 Al_2O_3), не содержащие оксид кремния SiO_2 , для предотвращения насыщения сплава кремнием, который является для данной бронзы вредной примесью. В них вводили оксид хрома в количестве, необходимом для получения хромовой бронзы регламентированного химического состава, причем часть Cr_2O_3 — при наведении шлаковой ванны, а остальное количество — по ходу плавки. Кроме того, в процессе плавки дополнительно вводили Cr_2O_3 в шлак, поскольку восстановленный хром сам по себе может являться восстановителем, например для оксидов меди, содержащихся на поверхности стружки.

По условиям перераспределения элементов между контактирующими фазами часть хрома растворяется в шлаковой ванне. Для компенсации потерь хрома в шлаке дополнительно вводили в шлаковый расплав оксид хрома из расчета содержания в нем 0,2...2,5 мас. % Cr_2O_3 . В качестве восстановителя использовали молотый кокс, который в требуемом количестве добавляли вместе с оксидом хрома.

В процессе плавки зафиксировано, что с момента образования шлакового расплава начиналось интенсивное восстановление хрома вследствие взаимодействия Cr_2O_3 с углеродом кокса и, в какой-то мере, графитированного электрода. В это время происходило вспенивание шлака, процесс был нестабильным. Однако после расплавления всех шлакообразующих и небольшой выдержки он стабилизировался. Затем в шлаковую ванну постепенно подавали медь и остатки оксида хрома с восстановителем.

Данные эксперименты позволили установить зависимость массовой доли хрома в бронзе БрХ от количества оксида хрома в шлаке (рис. 1). Для достижения оптимальной концентрации хрома в сплаве (0,5...0,9 мас. %) содержание Cr_2O_3 в шлаке необходимо поддерживать на уровне от 0,4 до 2,0 мас. %.

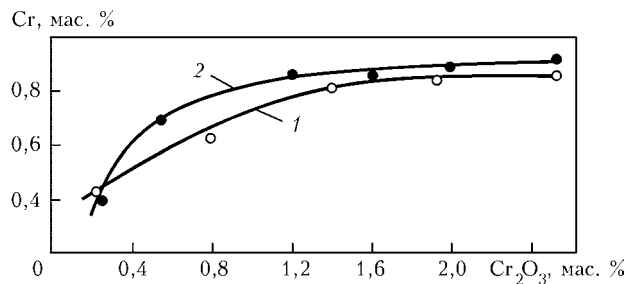


Рис. 1. Зависимость массовой доли хрома в металле от количества оксида хрома в шлаке: 1 — шлак АНФ-7; 2 — шлак 50 CaF_2 –25 CaO –25 Al_2O_3



Таблица 2. Химический состав бронзы БрХ электрошлаковой выплавки, мас. %

Номер плавки	Cr	Ni	Si	Zn	Pb	Fe
1	0,63	0,01	0,04	0,012	0,025	0,04
2	0,7	0,01	0,04	0,010	0,030	0,05
3	0,6	0,01	0,06	0,020	0,020	0,05
БрХ ГОСТ 18175-78	0,4...1,0	Общая сумма примесей не более 0,3 мас. %				

Примечание. Основой является медь.

Таблица 3. Свойства бронзы БрХ электрошлаковой выплавки

Бронза БрХ	σ_b , МПа	δ , %	НВ	ρ , Ом·мм ² /м
Электрошлаковой выплавки после термической обработки	450...460	5...6	134...140	0,02
Требования ТУ 48-21-163-72	450...500	4...6	130...140	≤ 0,02

Показана принципиальная возможность электрошлаковой выплавки хромовой бронзы из некомпактных медных отходов с легированием хромом путем восстановления его из Cr_2O_3 в шлаковой ванне.

С учетом полученных результатов на модернизированной для плавки медных сплавов электрошлаковой установке А-550 с источником питания мощностью 260 кВт осуществлена проверка возможности выплавки бронзы БрХ и определены основные технологические параметры. Получены отливки массой около 50 кг (рис. 2). Химический состав металла отливок приведен в табл. 2, из которой следует, что концентрация основного легирующего элемента хрома находится в регламентированных пределах (ГОСТ 18175-78). Суммарное содержание примесей не превышает допустимых норм. Свойства бронзы БрХ электрошлаковой выплавки после термической обработки соответствуют требованиям технических условий (табл. 3).

Таким образом, на основе проведенных исследований разработана технология электрошлаковой

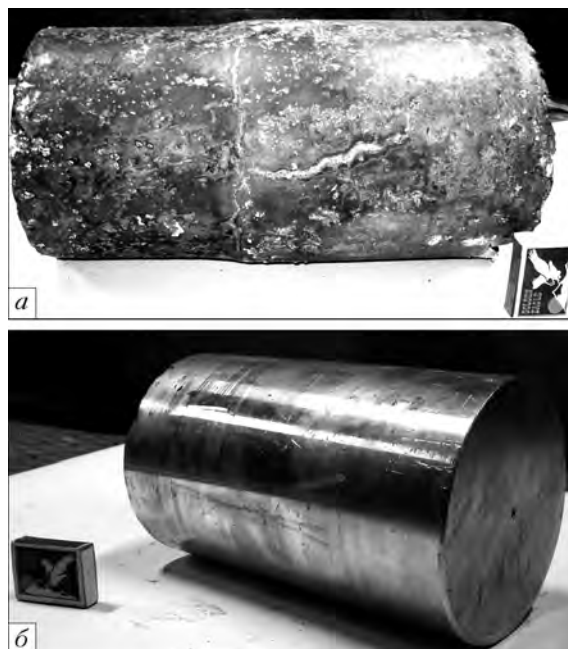


Рис. 2. Отливка из бронзы БрХ: а – после «раздевания»; б – после обработки на станке

выплавки бронзы БрХ из некомпактных медных отходов путем легирования хромом с его восстановлением из оксида хрома Cr_2O_3 в шлаковой ванне. Поскольку основное производство хромовой бронзы сосредоточено на заводах цветной металлургии Российской Федерации (ОАО «Каменск-Уральский завод по переработке цветных металлов», г. Каменск-Уральск и ОАО «Завод «Красный Выборжец», г. Санкт-Петербург), данная технология может быть реализована на машиностроительных предприятиях Украины для удовлетворения собственных потребностей в указанном сплаве.

1. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. — М.: Металлургия, 1974. — 488 с.
2. Проблемы плавки и литья бронз, содержащих легкоокисляемые легирующие элементы // Р. К. Мысик, С. В. Брусницын, А. В. Сулицин и др. // Металлургия машиностроения. — 2010. — № 4. — С. 37-42.
3. Способы легирования хромовых и хромоникелевых бронз // Р. К. Мысик, Ю. Ю. Юрьев, И. А. Вайс и др. // Процессы литья. — 2002. — № 1. — С. 89-94.
4. Николаев А. К., Розенберг В. М. Сплавы для электродов контактной сварки. — М.: Металлургия, 1978. — 96 с.

Ин-т электрварки им. Е. О. Патона НАНУ Украины, Киев
Поступила 16.01.2012