

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ ДИСПЕРСИОННО-ТВЕРДЕЮЩИХ СПЛАВОВ НА МЕДНОЙ ОСНОВЕ

В.А. Михеев, А.И. Хаймович

Самарский государственный аэрокосмический университет
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34

Разработана и технически апробирована технология изготовления изделий из дисперсионно-твердеющих низколегированных медных сплавов в режиме высокотемпературной термомеханической обработки, которая обеспечивает высокие механические свойства без снижения электропроводности полуфабрикатов.

***Ключевые слова:** дисперсионно-твердеющие медные сплавы, высокотемпературная термомеханическая обработка, механические свойства, электроды, прессование, термообработка, наноструктура.*

Хорошо известно, что легированные медные сплавы, обладающие высокой электропроводностью при достижении необходимых механических свойств, широко используются в электротехнической промышленности для изготовления контактов, а также электродов контактной сварки (электродные сплавы). Значительный прогресс в этой области был достигнут при применении полуфабрикатов из дисперсионно-твердеющих сплавов на основе меди, свойства которых обеспечиваются совокупностью механической и термической обработок.

В качестве легирующих компонентов электродных сплавов обычно применяют хром и цирконий, хром и кадмий, хром и алюминий, хром и марганец с различными добавками малых количеств элементов к этим системам. Необходимые механические и электрические свойства в этих сплавах достигаются термомеханической обработкой: закалкой, холодной деформацией и отпуском. В результате отпуска (старения) в сплаве выделяется мелкодисперсная фаза, упрочняющая сплав [1, 2].

Другим существенным фактором, влияющим на эксплуатационные свойства дисперсионно-упрочненных медных сплавов, является их жаростойкость, в частности устойчивость к высокотемпературной ползучести.

При высоких температурах (свыше $0,5-0,6 T_{пл.}$) только небольшое число добавок повышает жаропрочность растворителя (меди). К ним относятся следующие типы добавок:

- 1) имеющие высокую температуру плавления, незначительно повышающие температуру плавления растворителя;
- 2) делающие твердый раствор более диффузионно-устойчивым, т.е. повышающие температуру рекристаллизации и модуль упругости сплава;
- 3) образующие тугоплавкие и сложно построенные жаропрочные избыточные фазы, обычно не содержащие металла растворителя.

К этим положительно действующим добавкам относятся переходные элементы периодической системы Менделеева с недостроенными внутренними электронными

*Владимир Александрович Михеев – д.т.н., профессор, зав. кафедрой.
Александр Исаакович Хаймович – к.т.н., доцент.*

оболочками. Применительно к электродным сплавам такими элементами являются цирконий, кобальт, никель, хром, титан и др.

Качество электродов контактной сварки определяется его стойкостью, т.е. способностью сохранять в определенных пределах исходные размеры и форму рабочей поверхности.

Одним из основных технологических требований при осуществлении контактной сварки является требование высоких усилий прижима в зоне контакта электрода со свариваемым материалом, поэтому необходимым условием стойкости электрода является его твердость. Твердость удается повысить за счет увеличения легирования медной матрицы, однако избыточное легирование элементами, образующими дисперсную упрочняющую фазу, существенно снижает электропроводность [1].

На рис. 1 представлены результаты влияния легирующих компонентов и добавок на электропроводность меди [1]. Видно, что раздельное легирование меди Ni и Be в диапазоне 0,3 ... 0,5% снижает электропроводность на 30% для Ni и на 50% для Be. Совместное легирование (образование тройных систем Cu-Ni-Be) позволяет при введении существенно большей доли легирующих компонентов получить электропроводность не ниже 50% от Cu.

Применяемое в настоящее время легирование такими компонентами, как хром (BrX) и хром с добавлением циркония (BrXЦр), позволяет получить твердость не выше 170 НВ для сплава BrXЦр [3] и 150НВ для сплава BrX, независимо от времени и температуры старения (рис. 2) [7]. Из рисунка видно, что максимальная твердость ≈ 150 НВ достигается в интервале 350-550 °С, при вариации времени выдержки от 10 до 10^5 минут.

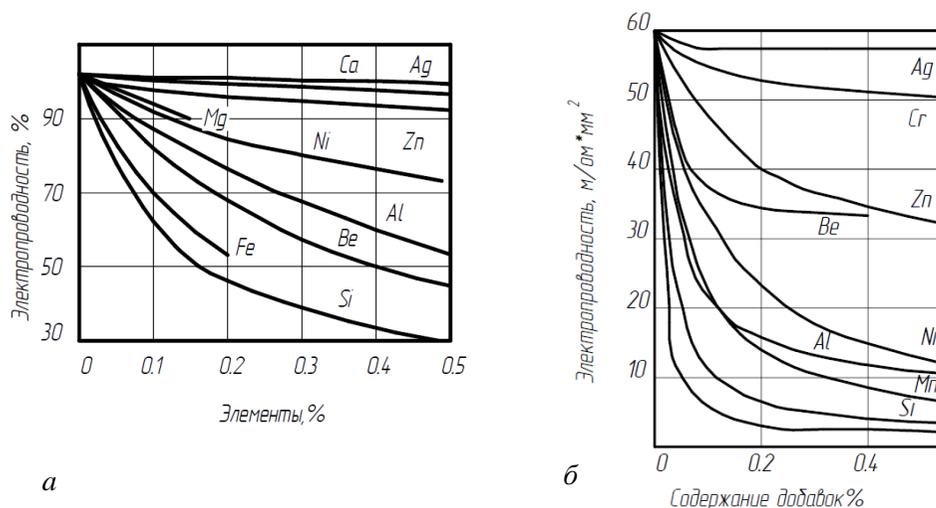


Рис. 1. Влияние примесей и добавок на электропроводность меди:
а – влияние примесей; б – влияние добавок

В технике широко известны сплавы меди с бериллием, называемые бериллиевыми бронзами, хорошо упрочняемые при термической обработке, обладающие высокими прочностными свойствами, но очень ограниченной электропроводностью. Бериллий образует с медью ограниченные твердые растворы с переменной растворимостью. В двойные медно-бериллиевые сплавы добавляют кобальт, никель и за счет снижения содержания бериллия добиваются более высокой электропроводности. Кобальт и никель с бериллием образуют соединения типа CoBe и NiBe (рис. 3).

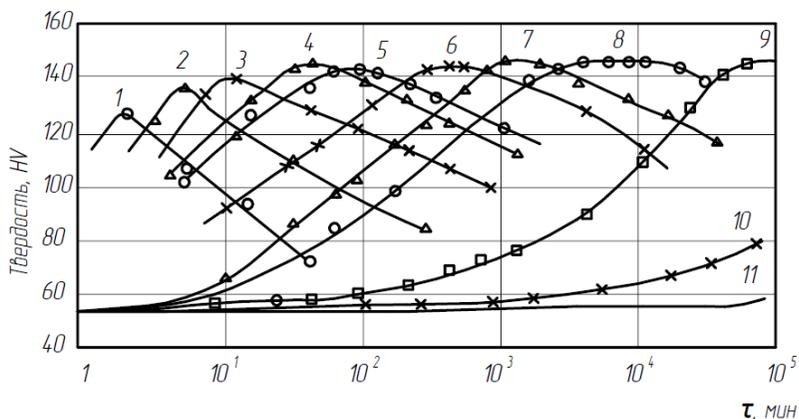


Рис. 2. Влияние времени старения на твердость хромовой бронзы БрХ при различных температурах, °С:
 1 – 700 °С; 2 – 600 °С; 3 – 550 °С; 4 – 500 °С; 5 – 475 °С; 6 – 450 °С; 7 – 425 °С; 8 – 400 °С; 9 – 350 °С; 10 – 300 °С; 11 – 200 °С

Упрочняющие фазы в этих системах, располагаясь по границам зерен в виде крупных включений или по всей матрице в виде мелких включений, существенно увеличивают прочность и твердость сплава, особенно при повышенных температурах. Титан также вводится в электродные сплавы в очень небольшом количестве. Он резко понижает электропроводность сплава, однако эффективно действует на торможение ползучести, повышает пластические свойства сплава; кроме того, титан является модификатором, способствуя размельчению зерна. Все эти элементы, вводимые в медь, могут образовывать химические соединения, выделяющиеся при термической обработке в виде дисперсных избыточных фаз. Тугоплавкие избыточные фазы сложного состава существенно повышают жаропрочность сплава. Такими избыточными фазами применительно к меди являются CoBe; NiBe; NiSi и др.

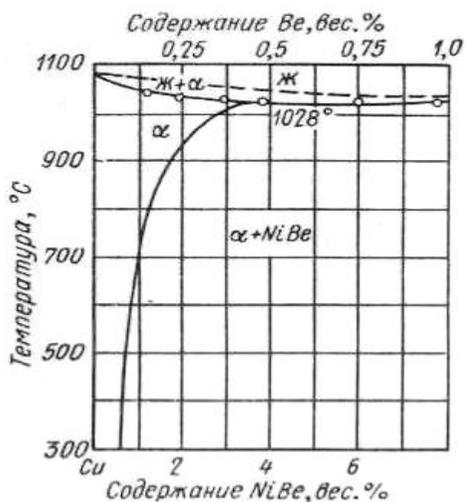


Рис. 3. Угол квазибинарного разреза Cu-NiBe диаграммы состояния Cu-Ni-Be

Как было отмечено выше, для электродных сплавов на медной основе содержание легирующих компонентов не превышает 0,2...3%. Особый класс составляют низколегированные до 0,8% бериллием (Be) медные сплавы – бериллиевые бронзы [9]. На основе системы Cu–NiBe–Ti разработан тройной сплав БрНБТ, содержащий небольшое количество титана и изготавливаемый из отходов высоколегированной бериллием (1,8...2,1%) бронзы [1, 8]. Этот сплав применяется в качестве электродного материала при шовной сварке нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов, а также для губок стыковых сварочных машин.

В производственных условиях сплав БрНБТ плавят на воздухе в индукционной печи при температуре 1200 °С под слоем прокаленного древесного угля. Отливку ведут полунепрерывным методом с подачей воды на слиток со скоростью 4-5 м/ч. После резки слитков на равные заготовки производят их нагрев под горячую прокатку при температуре 850-900 °С с выдержкой при этой температуре в течение 2 ч. Далее следуют горячая прокатка на стане с последовательным изменением диаметров прутков (70-50-46-37-30-25 мм), закалка в воде после выдержки в течение 2 ч при температуре 900-950 °С и дисперсионное твердение при температуре 480-500 °С.

Альтернативным способом получения прутков малого диаметра из отливки является горячее выдавливание за несколько (до трех) переходов на гидравлическом прессе с применением нагрева перед каждым переходом в диапазоне 850...900 °С.

Необходимо отметить, что существенным недостатком приведенных технологий является многократная потребность нагрева до завышенных температур (850-900 °С) горячей обработки давлением, поскольку процессы прессования или выдавливания на гидравлических прессах сопровождаются большим временем деформирования, что приводит к подстуживанию заготовки и, следовательно, к разбросу и потере пластических свойств по объему заготовки в процессе обработки давлением. Поэтому, с одной стороны, многократный нагрев и выдержка заготовок выше точки фазовых превращений способствуют диффузионным процессам разупрочнения, с другой стороны, возможность подстуживания заготовки приводит к получению полуфабриката с нестабильными свойствами как в пределах заготовки, так и в пределах партии; например, разброс характеристик по твердости составляет до 30%. Вследствие последнего в нормативных документах на данные полуфабрикаты (ГОСТ или ТУ на поставку) твердость, как правило, не регламентируется.

Холодное деформирование литых заготовок с обжатием более 60% для получения малых диаметров проблематично, поскольку для деформационно-упрочняемых материалов приводит к снижению пластичности и, как следствие, к дефектам макроструктуры полуфабриката.

В результате многократно деформированные в горячую сплавы по приведенным выше технологиям уступают литым по жаропрочности [1].

С целью увеличения жаростойкости авторами [9] с использованием методов высокотемпературной термомеханической обработки была разработана и апробирована технология получения полуфабрикатов из дисперсионно-твердеющего низколегированного медного сплава с добавлением 0,2...1% массовой доли Be до 2 образующих устойчивые эвтектики с Be легирующих добавок (преимущественно Ni (никеля) и Co (кобальта)) с содержанием от 0,1 до 2,5% массовых долей каждой добавки и модификатора, например Ti (титана). В частности, технология получения деформированного в горячую полуфабриката из сплава, содержащего 0,2...1% Be, 0,8...2,5% Ni и до 0,15%Ti, обладающего увеличенной жаростойкостью при сохранении высокой электропроводности сплавов на основе меди, успешно внедрена в производство.

Литую заготовку подвергают горячему деформированию (температура заготовки 780-840 °С (0,74-0,8 $T_{пл}$) – на 50-100 °С ниже рекомендуемой) в условиях всестороннего неравномерного сжатия при скоростях деформирования выше 0,5 м/с, обеспечивающих дополнительный разогрев металла в очаге пластической деформации, например методом горячего выдавливания на кривошипном прессе, с целью получения заготовки с мелкозернистой структурой (на 1-2 балла ниже получаемых по серийной технологии). Далее деформированную заготовку подвергают закалке. Закалка заключается в нагреве мелкозернистых заготовок и их изотермической выдержке в диапазоне температур 0,8...0,9 $T_{пл}$ (на 90-120 °С выше рекомендуемой) с целью получения однородного твердого раствора с максимально возможной температурой без чрезмерного роста зерна и интенсивной рекристаллизации. Затем нагретую заготовку подвергают резкому охлаждению для фиксации метастабильного пересыщенного твердого раствора, при этом преимущественно в крупных зернах образуется наноструктура фазовых предвыделений (зоны Гинье – Престона) [3].

Сущность указанной технологии заключается в следующем.

Последующий процесс старения производят при температуре 350...450 °С (0,34-0,43 $T_{пл}$) в течение 2-3,5 ч (в зависимости от размера поперечного сечения заготовки) до выделения упрочняющих мелкодисперсных фаз (например, фаз системы NiBe, SiBe) без их чрезмерной коагуляции. Предварительно перед старением закаленную прессованную заготовку с целью дополнительного упрочнения за счет наклепа можно подвергнуть холодной деформации с обжатием до 30% [2].

Известно, что упрочнение дисперсионно-твердеющих материалов, к которым относится сплавы системы Cu-Ni-Be, достигается в процессе старения – нагрева и выдержки при температуре распада метастабильного твердого раствора и выделения упрочняющей дисперсной фазы NiBe.

Очевидно, чем выше средняя по объему концентрация легирующих компонентов, тем выше будет процентное содержание выделившихся в процессе старения (распада метастабильного твердого раствора) дисперсионных частиц упрочняющей фазы. Однако увеличение легирования (см. рис. 1) существенно снижает электропроводность, что нежелательно. Следовательно, оптимальным с точки зрения баланса прочностных и электропроводных свойств материала является получение ультрадисперсной структуры с равномерной флуктуацией микрочастиц материала с упрочняющей матрицей (микрообласти с повышенной концентрацией легирующих компонентов) и с хорошей электропроводностью (микрообласти с пониженной концентрацией легирующих компонентов).

Поставленная задача – получение предшествующей операции старения структуры с равномерным распределением по объему микрообластей предвыделений упрочняющей фазы NiBe – решается за счет последовательности операций термомеханической обработки исходной отливки.

Последовательность операций заключается в предварительном горячем прессовании исходной отливки с повышенными скоростями течения металла и последующей закалке полученной прессованной заготовки при температурах, на 50-90 °С превышающих типовые (табл. 2) для данного сплава. Перед прессованием заготовку нагревают до ковочной температуры 780-840 °С (0,74-0,8 $T_{пл}$). Поскольку эта температура выше точки фазовых превращений (рис. 2 для тройного состава: 1...1,4 Ni; 0,2...1 Be; Cu – баланс), то материал отливки переходит α -фазу метастабильного твердого раствора.

Далее нагретая отливка подвергается прессованию с обжатием не менее 40% со скоростью деформирования не менее 0,5 м/с.

Известно, что для низколегированных металлов в однофазном состоянии, состоящих из металлической матрицы основного металла и примесных атомов легирующих компонентов, нижний предел текучести в зависимости от размера зерна подчиняется экспериментальному закону Холла – Петча [4]:

$$\sigma = \sigma_0 + k\sqrt{d}, \quad (1)$$

где σ – предел текучести; σ_0, k – постоянные, которые характеризуют напряжение трения в процессе пластической деформации внутри зерна при движении дислокаций; d – средний размер зерна.

Величины постоянных σ_0, k зависят от наличия примесных атомов в плоскости скольжения, вокруг которых «закрепляются» дислокации в процессе пластической деформации внутри зерна.

Очевидно, что в соответствии с принципом минимума энергии пластической деформации согласно зависимости (1) при деформировании с большой степенью и скоростью деформации:

- 1) силы трения, вызванные наличием примесных атомов, вытесняют дислокации в плоском скоплении к границам зерен [5];
- 2) размеры зерен в процессе деформирования уменьшаются.

Таким образом, если сплав меди на основе тройной системы Cu-NiBe-Ti, относящийся к деформационно-упрочняемым сплавам с ярко выраженной зависимостью к скоростному упрочнению подвергнуть процессу деформирования при высоких скоростях ($> 0,5$ м/с) при степенях деформации более 40%, то доминирующим механизмом пластической деформации становится скольжение по границам зерен и частично механическое двойникование.

В результате пластической деформации наблюдается измельчение зерна и ярко выраженная текстурная анизотропия (направленность волокон макроструктуры вдоль направления деформирования), т.е. получается структура с вытянутыми зернами, с когерентными в направлении деформирования границами. Такая структура является достаточно устойчивой за счет малой энергии границ [5].

Далее деформированную заготовку подвергают закалке в воду с короткой изотермической выдержкой в печи до момента начала процесса интенсивной рекристаллизации при температуре $0,86...0,96 T_{пл}$. Дальнейшее увеличение температуры активизирует рекристаллизационные процессы и может привести к образованию крупных коагулированных частиц растворенных примесей.

В процессе закалки атомы примесей (Ni, Be) диффундируют через границы зерен, в результате чего образуется структура с признаками сегрегации, т.е. с небольшими обедненными примесями зернами с вогнутыми границами и обогащенными примесями крупными зернами с выпуклыми границами. Исходная мелкозернистая анизотропная структура после предшествующей деформации в процессе закалки:

- 1) способствует образованию множественных центров роста зерен;
- 2) позволяет получать ограниченные по размерам зерна структуры закалки при максимально высоких температурах нагрева из-за малых размеров исходных зерен.

Нагретую и выдержанную заготовку подвергают резкому охлаждению (напрямую в воду) для фиксации метастабильного твердого раствора.

Далее закаленную заготовку подвергают процессу старения с предварительной холодной деформацией или без неё, нагревая до температуры $0,34...0,43 T_{пл}$ с изотермической выдержкой в диапазоне 2...3,5 ч. По мере протекания процесса старения происходит спинодальный распад метастабильного твердого раствора и выделение упрочняющей фазы NiBe. Процесс протекает в 2 стадии:

1) первоначально образуются предвыделения в местах повышенной концентрации растворенных элементов, при этом сохраняется непрерывность и когерентность кристаллической решетки Си-матрицы (зоны Гинье – Престона);

2) затем происходит образование дисперсных выделений второй фазы, в результате которых образуются точки закреплений, блокирующих движение дислокаций, что приводит к упрочнению материала.

Поскольку выделение упрочняющей фазы (спинодальный распад) происходит преимущественно в областях с повышенной концентрацией растворенного компонента, т.е. в наиболее крупных зернах структуры закалки, то достигается поставленная задача – получение ультрадисперсной структуры с равномерной флуктуацией микрочастиц материала с упрочненной матрицей.

Процесс старения возможно производить в режиме низкотемпературной термомеханической обработки (НТМО), которая состоит в применении холодной пластической деформации (обжатия) между операциями закалки и старения. В этом случае деформация закаленного сплава обеспечивает равномерный распад по всему объему твердого раствора при старении и получение более высоких прочностных свойств.

Пример. Исходные отливки диаметром 100 мм из сплава состава: Ni 1,6%; Вe 0,6%; Си – баланс подвергли горячему выдавливанию на кривошипном прессе с усилием 1000 т до получения пресованной заготовки диаметром 40 мм. Температура нагрева отливки под выдавливание – 840 °С. Далее пресованные заготовки закаливались 5 партиями при следующих условиях:

1-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 920 °С;

2-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 940 °С;

3-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 980 °С;

4-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 1020 °С;

5-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 1030 °С;

6-я партия – изотермическая выдержка 1,5 ч при температуре 1050 °С.

Охлаждение заготовок всех партий проводилось в воду 20 °С.

Закаленные заготовки из всех партий подвергались стандартному процессу старения – изотермическая выдержка 2,5 ч при температуре 430 °С.

Достигнутые величины твердости по шкале НВ приведены в табл. 3.

Таблица 1

Зависимость твердости термообработанных заготовок по Бринеллю (НВ) от температуры закалки

920 °С	940 °С	980 °С	1020 °С (оптимальная)	1030 °С	1050 °С
180	203	230	258	217	Следы оплавления

Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют, что оптимальным температурным интервалом изотермической выдержки является диапазон 0,86...0,98 температуры плавления (980-1020 °С), т.е. нижняя температурная граница начала процесса интенсивной рекристаллизации. Разброс показателей по твердости в пределах партии составляет 30НВ, или 12%, что существенно ниже разброса твердости у образцов, полученных по серийной технологии. Результаты анализа микроструктуры образцов приведены в табл. 2.

Результаты анализа микроструктуры прессованных образцов

920 °С	940 °С
Структура однородная. Заметны микрообласти выделения γ -фазы (NiBe). Размеры зерна: 10...30 мкм – в продольном направлении, 10...15 мкм – в поперечном.	Начало интенсивного роста отдельных зерен. Выделение γ -фазы в центре зерен. Размеры зерна: 120...240 мкм – в продольном направлении, 50...150 мкм – в поперечном.
1020 °С – оптимальная	1030 °С
Величина зерна: Н=100...240 мкм, S=80...100 мкм. Выравнивание границ зерен. Рекристаллизация крупных зерен.	Величина зерна: Н=50...90 мкм, S=50...110 мкм. Начало интенсивной рекристаллизации и коагуляции NiBe внутри зерен.

Из полученных заготовок с оптимальной температурой закалки 1020 °С были изготовлены электроды контактной сварки для испытаний, которые проводились в сертифицированной лаборатории технологий сварочных процессов ЗАО «НПО «Электрик». Стойкость электродов, изготовленных заявляемым способом, более чем в 3 раза превосходит стойкость электродов из наиболее распространенного сплава БрХ.

Таким образом, разработана и технически апробирована технология изготовления изделий из дисперсионно-твердеющих низколегированных медных сплавов в режиме высокотемпературной термомеханической обработки, которая обеспечивает высокие механические свойства без снижения электропроводности полуфабрикатов. Испытанный сплав содержит 0,2...1% массовой доли Ве (бериллия), до 2 образующих устойчивые эвтектики с Ве легирующих добавок (преимущественно Ni (никеля) и Со (кобальта)) с содержанием каждой добавки от 0,1 до 2,5% массовых долей и модификатора, например Ti (титана). Технология заключается в горячем выдавливании полуфабриката, закалке, состоящей из нагрева и выдержки выдавленного изделия выше температуры фазовых превращений, фиксации полученной структуры сплава ускоренным охлаждением заготовок до температуры конца фазового превращения, последующем старении путем нагрева и выдержки изделия выше температуры выделения из пересыщенного твердого раствора упрочняющей дисперсной фазы. Отличительными особенностями рассмотренной технологии являются режимы высокотемпературной термомеханической обработки:

- 1) скорости горячего деформирования более 0,5 м/с при обжатии не менее 40%;
- 2) температура нагрева при закалке, равная 0,86... 0,96 температуры плавления, и кратковременная изотермическая выдержка до момента начала процессов чрезмерного роста зерна и интенсивной рекристаллизации.

В качестве примера можно привести сплав с содержанием Ni 1,6%; Ве 0,6%; Си – баланс. Отливку из сплава подвергают горячему прессованию с вытяжкой 3,5 при температуре $T=840$ °С, выдерживают 1,5 ч при $T=1020$ °С с резким охлаждением в воде, затем выдерживают 2,5 ч при $T=430$ °С с охлаждением на воздухе, в результате получают твердость 260 ± 10 НВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Слизберг С.К., Чулошников П.Л. Электроды для контактной сварки. – М: Машиностроение, 1986. – 67 с.
2. Авиационные материалы: Справочник в 9 томах / Под ред. А.Т. Туманова. Том «Цветные металлы». – М: ОНТИ ВИАМ, 1975.
3. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. – М: Металлургия, 1976. – 488 с.

4. Дж. Виртман, Дж. Р. Виртман. Механические свойства, несущественно зависящие от температуры // Физическое металловедение. Т. 3. Под ред. Р. Канна. – М: Мир, 1968. – 484 с.
5. Л. Ван Флек. Микроструктура // Физическое металловедение. Т. 2. Под ред. Р. Канна. – М: Мир, 1968. – 490 с.
6. Л. Ван Флек. Теоретическое и прикладное материаловедение. – М: Атомиздат, 1975. – 472 с.
7. Koster W., Knorr W. Z. Metallkunde. – 1954. – Bd. 45. – S. 350-359.
8. ТУ 1846-007-05785307-2006. Плиты и цилиндрические заготовки из бронзы марки БрНБТ, БрНБТ1,9, БрБ2.
9. Хаймович А.И., Топольняк С.Д., Толмачев О.В. Стойкие электроды // Сварщик в России. – 2008. – №1. – С. 22-23.

Статья поступила в редакцию 6 ноября 2009 г.

UDC 669.14

HIGH-TEMPERATURE THERMOMECHANICAL PROCESSING OF DISPERSION-HARDENING LOW ADDITION ALLOYS ON THE COPPER BASIS

V.A. Mikheyev, A.I. Khaimovich

Samara State Aerospace University
34, Moskovskoye Shosse, Samara, 443086

The technology of products made of age-hardening low addition copper alloys in a mode of high-temperature thermo-mechanical processing which provides high mechanical properties without decrease of electrical conduction of products is developed and technically approved.

Keywords: dispersion-hardening low addition copper alloys, high-temperature thermo-mechanical processing, hot extrusion, mechanical properties.

Vladimir A. Mikheyev – Doctor of Technical Sciences, Professor.

Alexander I. Khaimovich – Candidate of Technical Sciences, Associate professor.