

УДК 669.2:621.74

Теоретические основы окалиностойкости низколегированных сплавов на основе меди для фасонных отливок

Семенов Константин Геннадьевич^{1(*)}

semenovkg@bmstu.ru

Константин Александрович Батышев¹

konstbat63@mail.ru

Свинооров Юрий Алексеевич²

desna.us@yandex.ru

¹ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

² Луганский государственный университет им. В. Даля, Луганск, Россия

Аннотация. Рассмотрены основы окалиностойкости низколегированных медных сплавов, как заготовок инновационного машиностроения. Современные технологии машиностроения определяют разработку низколегированных сплавов на основе меди, которые обладают высокой жаропрочностью в сочетании с высокой электропроводимостью. Изготовление фасонных отливок из низколегированных сплавов на основе меди представляются перспективными материалами для разработки литых заготовок с высокой тепло- и электропроводностью.

Ключевые слова: фасонные отливки, низколегированная медь, жаропрочность, окалиностойкость, окисление меди, легирующий элемент

Theoretical basis of scale resistance of low - alloy copper - based alloys for shaped castings

Semenov Konstantin Gennadievich¹

semenovkg@bmstu.ru

Konstantin Aleksandrovich Batyshev¹

konstbat63@mail

Svinoroev Yuri Alekseevich²

desna.us@yandex.ru

¹ BMSTU, Moscow, Russia

² V. Dal Lugansk State University, Lugansk, Russia

Abstract. The paper considers the fundamentals of scale resistance of low-alloy copper alloys as blanks of innovative mechanical engineering. Modern mechanical engineering technologies predetermine the development of low-alloy copper-based alloys, which have high heat resistance, combined with high electrical conductivity. The manufacture of shaped castings from low-alloy copper-based alloys are promising materials for the development of cast blanks with high thermal and electrical conductivity.

Keywords: shaped castings, low-alloy copper, heat resistance, scale resistance, copper oxidation, alloying element

Фасонные отливки из низколегированных медных сплавов находят все более широкое применения в технологиях машиностроения [1]. Низколегированные сплавы меди, в большинстве случаев, относятся к классу деформируемых сплавов. При этом была разработана большая группа низколегированных

медных сплавов с достаточно высокими литейными свойствами в сочетании с хорошими эксплуатационными свойствами (жаростойких), из которых могут быть получены изделия машиностроения методами литейной технологии. Разработанные сплавы [2] на основе системы медь – железо с легирующими добавками обладают достаточно высокой тепло- и электропроводностью в сочетании с высокими прочностными свойствами. В настоящее время существенные перспективы для технологий машиностроения и других развивающихся технологий представляет применения низколегированных сплавов системы медь — железо [3, 4].

Значительное влияние на эксплуатационные свойства продукции из низколегированных сплавов меди оказывает окалиностойкость. В соответствии с международным многоязычным толковым словарем «Металлы» (строение, свойства, обработка) свойство «окалиностойкость» определяется как «способность металла (сплава) сопротивляться образованию на его поверхности окарины».

В этом же словаре даются и другие толкования свойств металла при повышенных температурах. Жаростойкость определяется как способность материалов при высоких температурах сопротивляться химическому взаимодействию с газами (коррозионному воздействию) в течение длительного времени. И наконец, жаропрочность — это способность материалов при высокой температуре выдерживать без разрушения повышенные механические нагрузки в течение длительного времени.

Существует также отечественный ГОСТ 5272–68 «Коррозия металлов». В отдельных изданиях [5] окалиностойкость и жаростойкость считают терминами равнозначными, однако, как это следует из вышеприведенных толкований, это не совсем равнозначные понятия.

Общие закономерности окисления сплавов. Основные теоретические закономерности образования окарины изложены в работах О. Кубашевского [6] и ряда отечественных авторов [7, 8]. Газовая коррозия сплавов, в том числе на основе меди, представляет сложный и многостадийный кристаллохимический процесс, который до настоящего времени изучен недостаточно. Окисление металлов и сплавов делится на ряд составных процессов:

- адсорбция (физическая и химическая);
- зародышеобразование;
- образование тонких окисных пленок;
- рост толстых окисных пленок (окалина);
- адгезия;
- диффузионная проницаемость окислов;
- пластичность окарины;
- трещины и др.

Медь, например, быстро образует на своей поверхности пленку толщиной 5 Нм, но поверхность сохраняет металлический блеск еще длительное время. Однако с повышением температуры скорость образования окарины меди резко возрастает.

Рост окисных пленок описывается физической идеей современной теории Катрелла и Мотта: при образовании на поверхности окисной пленки хемосорбированной кислородом возникает электрическое поле, появление которого значительно облегчает миграцию катионов к границе окисел-кислород (газ). При малой толщине окисной пленки напряженность поля значительна, но по мере утолщения она ослабевает и при толщине порядка нескольких нанометров становится исчезающе малой. В этих условиях в качестве основной движущей силы становится диффузия, где играет роль градиент концентраций, обусловленный изменением соотношений металла и окислителя в окисной пленке. На границе $Me-MeO$ становится больше катионов, а на границе $MeO-O_2$ больше анионов, что вызывает диффузию, зависящую от количества дефектов в окисной пленке.

Эта модель в совокупности с представлениями об окисной пленке, как о полупроводнике, является основой теории Вагнера — Хауффе описывающей рост толстой плёны окислов по закону квадратной параболы.

Однако практически все теории пока непригодны к многокомпонентным системам (сплавам) [9], т. к. описать механизм очень трудно вследствие большого числа факторов, возникающих в многокомпонентных системах окислов, образующихся на поверхности.

Защитные свойства окисных плен предложено также оценивать параметром Пеллинга — Ботсворта в зависимости от соотношений масс окисла к массе металла, но и эти показатели в основном справедливы при невысоких температурах.

Можно выделить три принципа окалиностойкого (жаростойкого) легирования.

Ионы легирующего элемента входят в кристаллическую решетку оксида основного металла, уменьшая его дефектность и соответственно скорость диффузии и образуют легированный оксид. Такой механизм объясняет повышенную окалиностойкость низколегированных.

Легирующий компонент образует либо собственный оксид, обладающий лучшими защитными свойствами, либо образует двойной оксид с кристаллической решеткой типа шпинеля.

Если учитывать, что окисление протекает по различным кинетическим законам, то экспериментальные результаты приобретают порой определяющее влияние.

Установлено [6], что легирование меди менее благородными элементами, а именно оловом, мышьяком, цинком, кремнием, никелем, марганцем и др. повышает окалиностойкость меди. Повышение окалиностойкости меди объясняется образованием так называемой «подокалины», т. е. слоя меди, содержащего кислород в растворе, в котором распределяются частицы окислов легирующих элементов. Само это явление называют «внутренним окислением». Внутреннее окисление усиливает сцепление наружной окалины меди со сплавом («ускорение окалины»), улучшая ее защитную способность вследствие большого противодавления отслаиванию во время циклов нагрева и охлаждения. При этом

приходится учитывать множество других факторов: сродство сплава-образующих элементов друг к другу, особенно к кислороду; скорости диффузии атомов в сплаве и ионов в соединениях; взаимную растворимость в окисных слоях; образование тройных соединений; относительный объем занимаемый различными фазами и ряд других факторов.

Соединения кислорода с другими металлами, входящими в состав низколегированных медных сплавов, например $\text{Sn}(\text{SnO}_2)$; $\text{Zn}(\text{ZnO})$; $\text{Pb}(\text{PbO}_2)$; $\text{S}(\text{SiO}_2)$; $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ относятся к полупроводникам n-типа, т. е. с избытком металла в решетке и механизм окисления у них другой, чем у меди. Они стремятся к приобретению элементов низшей валентности, которые уменьшают склонность к окислению; имеются также металлы и с чисто катионной проводимостью. Вообще устойчивость окисла может зависеть не только от катионов или анионов, а иметь и другие более сложные механизмы окисления, например образование шпинелей и других соединений, которые оказывают влияние на подвижность атомов на границе медь-окисел-кислород (воздух). Еще более сложный механизм в меди легированной несколькими элементами, при этом считается, что влиянию легирующих элементов не обязательно присуща аддитивность.

Таким образом, на основании современной теории окисления можно констатировать, что добавки в медь элементов с повышенной валентностью должны повышать окалиностойкость. К ним относят: Sn, Zn, Pb, As, Si, Al, Be, Cr, Zr и Fe. Такие же легирующие элементы как Mg, Li и др. понижают окалиностойкость меди.

Например, известно, что жаростойкость латуней и оловянных бронз выше жаростойкости чистой меди, т. к. они легированы элементами четвертой группы. Следует при этом учесть, что предъявляемые к сплавам разнообразные технические требования бывают часто трудносовместимыми. Это особенно характерно для сплавов на основе меди, у которых на первом месте часто стоят высокие требования к электро- и теплопроводности, но в сочетании с высокой жаропрочностью, износостойкостью, окалиностойкостью при повышенных температурах.

Как правило, сплавы низколегированной меди легируются более тугоплавкими металлами (Cr, Zr, Be и др.), либо упрочняются деформацией (Cu-Ag; Cu-Cd; Cu-Mg и др.).

Системный подход к выбору легирующих компонентов базируется, в первую очередь, на обеспечении приоритетных высоких показателей электро- и теплопроводности с необходимым уровнем прочностных и эксплуатационных свойств, для работы сплава в условиях обычных или повышенных температур (жаропрочность, окалиностойкость) и в различных рабочих средах. Техническая и экономическая целесообразность новых сплавов должна превышать возможности стандартных сплавов, хорошо зарекомендовавших себя в современной промышленности.

Разработаны низколегированные литейные сплавы на основе системы меди с железом [5], по химическому составу близки к деформированным

сплавам стандарта ASTM 19200, 19500, 19600. Эти сплавы обладают высокими литейно-технологическими свойствами, позволяющими получать фасонные отливки способами литейных технологий: кокильного литья, литья по выплавляемым моделям, технологией литья с кристаллизацией под давлением. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов меди с железом, обладают значительно более высокими механическими и эксплуатационными свойствами, чем отливки из технической чистой меди, при достаточно высоких показателях тепло и электропроводности. Эти сплавы предлагаются к широкому применению в современных технологиях машиностроения, как заменители технической чистой меди М1/0.

Список источников

- [1] Николаев А.К., Розенберг В.М. *Сплавы для электродов контактной сварки*. Москва, Металлургия, 1978, 80 с.
- [2] Семенов К.Г., Батышев К.А., Панкратов С.Н. *Низколегированные сплавы на основе меди для инновационных технологий машиностроения*. Курск, Университетская книга, 2018, 153 с.
- [3] Семенов К.Г., Батышев К.А., Чернов В.В., Панкратов С.Н. Разработка составов низколегированных медных сплавов для машиностроительных технологий. *Современные материалы, техника и технологии*, 2017, № 1 (9), с. 190–195.
- [4] Семенов К.Г. Металлургические особенности подготовки расплава низколегированных медных сплавов. *Литейщик России*, 2019, № 6, с. 19–22.
- [5] *Конструкционные материалы. Справочник*. Москва, Машиностроение, 1990.
- [6] Кубашевский О., Гопкинс Б. *Окисление металлов и сплавов*. Москва, Металлургия, 1965, 428 с.
- [7] Жук Н.П. *Курс теории коррозии и защиты металлов*. Москва, Металлургия, 1976, 472 с.
- [8] *Жаропрочные сплавы на основе меди. Справочник металлиста*. Москва, Машиностроение, 1972, т. 2, с. 459–463.
- [9] Семенов К.Г., Батышев К.А., Чернов В.В. Анализ легирующих элементов для синтеза низколегированных сплавов на основе меди. *Заготовительные производства в машиностроении*, 2018, т. 16, № 9, с. 423–425.