



УДК 669.017

Поступила 31.10.2013

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ,  
Б. Б. ХИНА, ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»,  
И. А. ЛОЗИКОВ, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ЛИГАТУРЫ В РАСПЛАВЕ МЕДИ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ХРОМОВЫХ БРОНЗ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИХ ПРОИЗВОДСТВА

*Приведены результаты моделирования и их опытно-промышленной проверки растворения лигатуры в виде элементарного хрома, литого и механически легированного сплавов системы медь–хром в расплаве меди при выплавке хромовых бронз; оптимизирован процесс их производства.*

*The results of modeling and their experimental-industrial test of alloy dissolution in the form of elementary chrome, cast and mechanically doped alloys «copper-chrome» system in copper melt at melting of chrome bronzes are given, the process of their production is optimized.*

### Введение и постановка проблемы

Классические хромовые и хромоциркониевые бронзы типа БрХ и БрХЦр обладают оптимальным комплексом физико-механических свойств. Сочетание высоких значений твердости, прочности, жаропрочности, пластичности и электропроводности этих материалов обусловили их широкое применение в различных областях машиностроения и электротехники. Хромовые бронзы используются для изготовления как много тоннажных конструкций теплообменных агрегатов, так и целого ряда относительно мелких деталей, например, разрывных и скользящих контактов электротехнических приборов, электрод-инструмента, расходомерного «инструмента», применяемого в сварочном производстве – электроды точечной сварки, ролики шовной и рельефной сварки, губки машин стыковой сварки, токоподводящие наконечники для сварки плавящимся электродом в защитной атмосфере и др.

Широкое применение сплавов на основе системы медь–хром в значительной мере сдерживается их высокой стоимостью, что, в первую очередь, обусловлено сложностью и экологической вредностью применяемых технологий их производства. Традиционные технологии выплавки этих материалов основаны на введении в расплав меди в виде кусков осколочной формы размером 20–50 мм хрома или лигатуры, представляющей собой сплавы системы медь–хром [1]. Как в первом, так и во вто-

ром случае для ускорения растворения легирующей добавки процесс, как правило, проводится при температурах на 300–500 °С превышающих температуру плавления меди и приводит к значительным потерям дорогостоящей хромовой лигатуры в результате окисления (угара) и вызывает загрязнение окружающей среды. Особенности реализации технологии обусловлены физико-химическими свойствами хрома и спецификой системы медь–хром. Температура плавления хрома  $T_m(\text{Cr}) = 1875$  °С значительно превышает температуру плавления меди (1083 °С), а плотность твердого хрома  $\rho_{\text{Cr}(s)} = 7,1$  г/см<sup>3</sup> ниже плотности жидкой меди  $\rho_{\text{Cu}(m)} = 8,0$  г/см<sup>3</sup> (при ее точке плавления) [2]. Кроме того, хром имеет высокое сродство к кислороду и при взаимодействии с последним образует на поверхности плотную пленку стойких оксидов, основным из которых является Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поэтому при введении кусков хрома в расплав меди они всплывают на поверхность, где происходит их окисление. При такой практике выплавки бронзы угар хрома достигает 50%.

Применение метода, основанного на использовании лигатуры Cu – Cr, приводит к некоторому уменьшению угара хрома, улучшению экономических показателей процесса и его экологической безопасности. Следует отметить, что производство лигатур осуществляется путем легирования расплава меди элементарным хромом и для него характерны все недостатки приведенной выше тех-

нологии выплавки бронз. При этом максимальная концентрация второго компонента в сплаве не превышает 10%. Поскольку предельная растворимость хрома в меди в твердом состоянии не превышает 0,7% и со снижением температуры приближается к нулю [3], в лигатуре он находится в виде включений размером 1–5 мм, окруженных медью [4, 5]. Плотность твердой меди  $\rho_{\text{Cu(s)}} = 8,6 \text{ г/см}^3$  выше, чем жидкой и куски лигатуры до расплавления медной основы находятся внутри расплава, не контактируя с окислительной атмосферой. По мере плавления меди освобождающиеся частицы хрома всплывают на поверхность, нахождение на которой сопровождается его окислением. Во время всплытия хром успевает частично раствориться в медном расплаве. При такой технологии угар хрома снижается до 30%.

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод, что одним из основных путей решения проблемы повышения эффективности и экологической безопасности технологии получения хромовых бронз является исключение из процесса этапа изготовления литых лигатур, гетерогенная структура которых характеризуется грубыми включениями (размером до 5 мм) хрома, и замена их спеченными сплавами с субмикроструктурным типом структуры. Для производства этих материалов перспективным является способ, основанный на механическом легировании, заключающимся в интенсивной обработке в механореакторе (энергонапряженной мельнице) стандартных порошков меди и хрома, обеспечивающей получение гранулированной композиции с дисперсным и равномерным распределением хрома в медной основе, с последующим горячим компактированием ее известными методами порошковой металлургии. Анализ типичной структуры механически легиро-

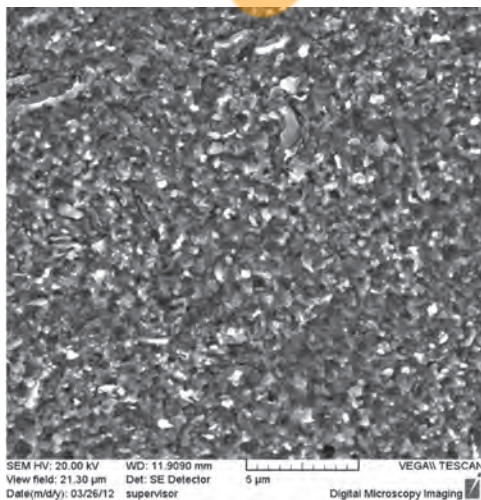


Рис. 1. Структура механически легированной лигатуры системы Cu – Cr, содержащей 10 % хрома

ванной лигатуры, произведенной по разработанной авторами технологии (рис. 1), позволяет сделать однозначный вывод о субмикроструктурном строении материала, средний размер частиц хрома в котором менее 1 мкм.

В связи с изложенным выше целью данной работы, направленной на оптимизацию технологического процесса получения хромовых бронз, являлось исследование влияния размера частиц хрома в литой и механически легированной лигатурах на время растворения их в расплаве меди при температурах, находящихся в интервале 1200–1500 °С.

#### Формулировка задачи о растворении сферического включения хрома в медном расплаве (физическая ситуация и основные допущения)

Рассмотрим растворение металлического включения (фаза 1 – чистый хром) в расплаве на основе меди (фаза 2). Примем, что частицы Cr имеют сферическую форму и равномерно распределены в объеме расплава. Размер (диаметр) частиц Cr составляет  $2r_0 = 20, 30$  и  $50 \text{ мкм}$ , где  $r_0$  – их радиус. При использовании литого сплава Cu – Cr в качестве источника легирующего компонента размер включений хрома  $2r_0 = 1–5 \text{ мм}$ , а в композиционных частицах, полученных методом механического легирования (МЛ),  $2r_0 = 5–20 \text{ мкм}$ . В последнем случае принятый при расчете размер включений хрома на порядок превышает реальный.

Поскольку температура плавления хрома  $T_m(\text{Cr})$  существенно выше, чем температура медного расплава, растворение твердой фазы лимитируется диффузией атомов хрома от поверхности частиц в глубь жидкой фазы 2. При таком допущении мы не учитываем роль конвективного массопереноса в расплаве, т. е. полученный результат будет представлять собой верхнюю оценку времени растворения частиц хрома.

При использовании гетерогенного сплава Cu – Cr, полученного методом литья или МЛ в качестве источника хрома, растворение включений хрома будет происходить по мере плавления медной основы в окружающем расплаве. В этом случае, как и в предыдущем, растворение тугоплавких частиц хрома в меди будет лимитироваться диффузией атомов Cr в жидкой фазе. Поэтому вначале оценим время диффузионно-контролируемого растворения сферических частиц твердого хрома различного радиуса  $r_0$  в расплаве на основе меди.

Считая, что сферические частицы хрома распределены равномерно во всем объеме расплава, оценим расстояние между их центрами с учетом

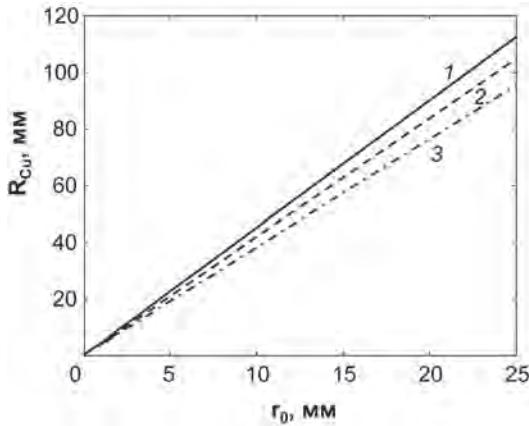


Рис. 2. Радиус эквивалентной сферы медного расплава вокруг твердых частиц хрома с учетом угара  $u$ : 1 –  $u = 0,1$ ; 2 –  $0,3$ ; 3 –  $0,5$

угара  $u = 0,1-0,5$ . Для получения требуемой массовой концентрации хрома  $c_0 = 0,007$  (0,7%) с учетом угара в расплавленную медь необходимо ввести следующую объемную долю хрома:

$$v_{Cr}^0 = \frac{vc_0 / \rho_{Cr(s)}}{vc_0 / \rho_{Cr(s)} + (1-v)c_0 / \rho_{Cu(m)}}, \quad v = 1/(1-u). \quad (1)$$

Примем, что весь объем расплава состоит из одинаковых сфер (так называемых эквивалентных сфер), окружающих частицы твердого хрома. Такой подход используется, например, в теории внутреннего окисления [6]. Весь объем расплава составит  $V_{Cu} = N_{Cr}(4/3)\pi R_{Cu}^3$ , где  $N_{Cr}$  – число частиц хрома;  $R_{Cu}$  – радиус сферы жидкой меди. Объем, занимаемый хромом, составляет  $V_{Cr} = N_{Cr}(4/3)\pi r_0^3$ . В то же время объемная доля хрома определяется как  $v_{Cr}^0 = V_{Cr}/V_{Cu}$ . Тогда получим простое выражение для радиуса сферы медного расплава:

$$R_u = r_0 / (v_{Cr}^0)^{1/3}, \quad (2)$$

где  $v_{Cr}^0$  определяется по формуле (1) с учетом угара.

Результаты расчетов по формулам (1) и (2) показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что радиус эквивалентной сферы расплава вокруг частицы Cr

почти в 4 раза больше, чем радиус самой частицы. Поэтому при анализе диффузионно-контролируемого растворения частиц фазы 1 в фазе 2 в первом приближении можно принять, что на границе между эквивалентными сферами  $r = R_{Cu}$  концентрация хрома постоянна и соответствует требуемому составу бронзы  $c_0$ . Это означает, что диффузионные поля вокруг соседних включений не перекрываются, т. е. не взаимодействуют. Такое приближение вполне допустимо для оценочных расчетов, поскольку здесь все равно не учитываются процессы конвективного массопереноса в жидкой фазе.

### Постановка диффузионной задачи типа Стефана

Изложенная выше физическая ситуация описывается математически в виде задачи Стефана диффузионного типа в сферической симметрии. Коэффициент диффузии в расплаве зависит от температуры  $T$  и слабо зависит от состава жидкой фазы и при  $T = \text{const}$  его можно принять постоянным. Схема распределения концентрации хрома вокруг растворяющейся сферической частицы для рассматриваемой задачи приведена на рис. 3.

Диффузионный массоперенос в матрице (фаза 2) определяется уравнением Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_m \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (3)$$

где  $c$  – массовая концентрация атомов Cr в фазе 2;  $D_m$  – коэффициент диффузии хрома в расплаве на основе меди;  $r$  – текущая радиальная координата;  $t$  – время.

Смещение границы фаз 2/1, т. е. растворение включения, определяется условием

$$\left( \frac{\rho_1}{\rho_2} c_1^0 - c_{21}^0 \right) \frac{dy}{dt} = D_m \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=y(t)}, \quad (4)$$

где  $y(t)$  – текущая координата границы фаз 1 и 2;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности фаз, причем плотность фазы 2 на границе зависит от ее состава, а  $\rho_1 = \rho_{Cr(s)} = 7,1 \text{ г/см}^3$ ;

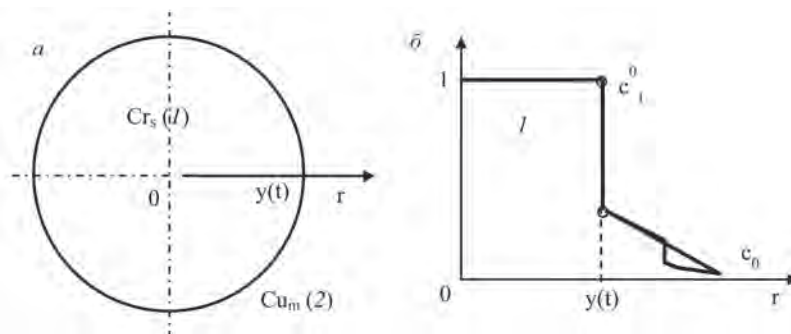


Рис. 3. Диффузионно-контролируемое растворение твердых частиц хрома в медном расплаве: а – схема; б – профиль концентрации хрома

$c_1^0$  и  $c_{21}^0$  – массовые концентрации на межфазной границе при данной температуре:  $c_1^0 = 1$  (чистый хром),  $c_{21}^0 = c_{21}^0(T)$  соответствует линии ликвидус диаграммы Cu–Cr.

Начальные условия к уравнениям (3) и (4) имеют вид

$$\begin{aligned} y(t=0) &= r_0, \quad c(r > r_0, t=0) = c_0, \\ c(r < y(t), t) &= c_1^0 = 1, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $r_0$  – исходный радиус частицы хрома;  $c_0$  – начальная концентрация хрома в фазе 2. В данной ситуации примем, что эта величина соответствует требуемому составу бронзы, т. е.  $c_0 = 0,007$  (в массовых долях).

Поскольку мы приняли, что диффузионные поля вокруг растворяющихся частиц не взаимодействуют, граничное условие в точке  $r = R_{Cu} \gg r_0$  записывается как

$$c(r = R_{Cu}, t) \equiv c(r \rightarrow \infty, t) = c_0. \quad (6)$$

Функцию  $c_{21}^0(T)$ , т. е. зависимость предельной растворимости хрома в жидкой меди от температуры в интересующем нас интервале (1200–1500 °C), определим путем сплайн-аппроксимации точек линии ликвидуса на диаграмме Cu–Cr (см. рис. 1). Эта зависимость показана на рис. 4.

В связи с тем что размеры атомов Cu и Cr весьма близки (по данным [7], их атомные радиусы составляют  $a_{Cu} = a_{Cr} = 0,128$  нм), их коэффициенты диффузии в медном расплаве должны различаться незначительно. Так как в литературе данные по диффузии хрома в медном расплаве отсутствуют, примем, что значение  $D_m$  близко к коэффициенту самодиффузии в жидкой меди, который определен в аррениусовской форме:

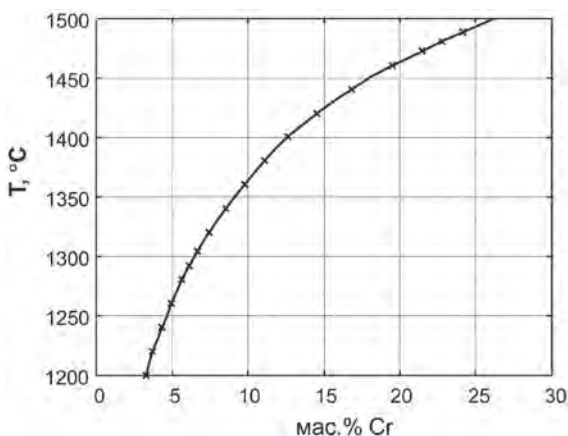


Рис. 4. Фрагмент линии ликвидус системы Cu–Cr в интервале температур 1200–1500 °C: x – точки с равновесной диаграммы (см. рис. 1); сплошная линия – сплайн-аппроксимация

$$D_m \approx D_{Cu(m)} = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

где  $E = 40,7$  кДж/моль – энергия активации;  $D_0 = 1,46 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с – предэкспонент [1].

Поскольку атомные радиусы хрома и меди в жидкой фазе близки (см. выше), для определения плотности расплава на границе  $y(t)$  можно использовать аддитивное выражение

$$\rho_2 = \rho_{Cr(m)} c_{21}^0(T) + \rho_{Cu(m)}(1 - c_{21}^0(T)), \quad (8)$$

где  $\rho_2$  – плотность фазы 2 (расплав на основе Cu);  $\rho_{Cr(m)} = 8$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{Cu(m)} = 6,28$  г/см<sup>3</sup> – плотности чистых жидкого хрома и меди (при точках плавления соответствующих металлов) [1].

Таким образом, задача сформулирована полностью.

#### Приближенное аналитическое решение задачи о диффузионно-контролируемом растворении частиц хрома в медном расплаве

В полной постановке диффузионная задача Стефана для растворения сферического включения (3)–(6) с выражениями (7) и (8) для коэффициентов модели может быть решена только численно, что является достаточно трудоемко. Однако эта задача имеет асимптотическое аналитическое решение [8], которое дает достаточно хорошее приближение к численному. В основе этого решения лежит допущение, что профиль концентрации диффундирующих атомов в фазе 2 вокруг растворяющегося включения фазы 1 описывается аналогично случаю неподвижной границы фаз:

$$c(r, t) = c_0 + (c_{21}^0 - c_0) \frac{y(t)}{r} \operatorname{erfc} \frac{r - y(t)}{2\sqrt{D_m t}}, \quad (9)$$

где  $\operatorname{erfc}$  – дополнительная функция ошибок.

В этом случае кинетика растворения сферической частицы фазы 1, т. е. зависимость  $y(t)$ , определяется из решения следующего трансцендентного уравнения [8]:

$$\begin{aligned} \ln(z^2 + 2Pz\sqrt{\tau} + \tau) = \\ - \frac{2P}{\sqrt{1-P^2}} \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-P^2}}{P + z/\sqrt{\tau}}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} z &= \frac{y(t)}{r_0}; \quad \tau = \frac{2D_m t}{r_0^2} \lambda; \\ \lambda &= \frac{c_{21}^0 - c_0}{c_1^0 \rho_1 / \rho_2 (c_{21}^0) - c_{21}^0}; \quad P = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}}. \end{aligned} \quad (11)$$

При растворении частицы  $y = 0$ , т. е.  $z = 0$ . Тогда из уравнений (10), (11) получается формула для

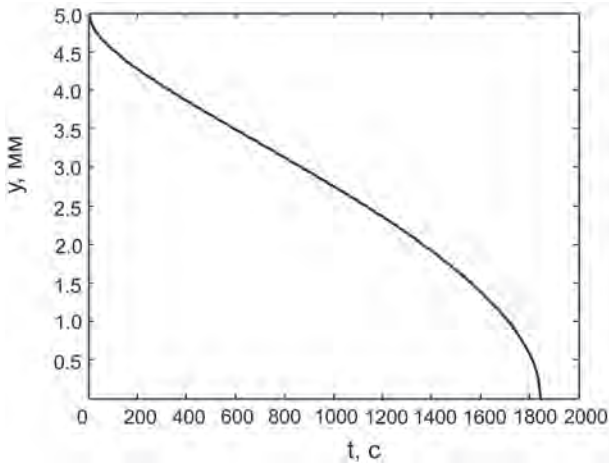


Рис. 5. Кинетика растворения сферической частицы хрома с исходным радиусом  $r_0 = 5$  мм в медном расплаве при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$

оценки времени полного растворения  $t_d$ , которое отвечает условию  $y(t_d) = 0$ :

$$t_d = \frac{r_0^2}{2D_m\lambda} \exp\left(-\frac{2P}{\sqrt{1-P^2}} \arctg \frac{\sqrt{1-P^2}}{P}\right). \quad (12)$$

Кинетику растворения сферических частиц хрома в медном расплаве  $y(t)$  рассчитывали путем численного решения трансцендентного уравнения (10) совместно с формулой (11) для коэффициентов  $z$ ,  $\tau$ ,  $\lambda$  и  $P$  и формулой (7) для коэффициента диффузии в жидкой фазе  $D_m$  и формулой (8) для плотности бинарного расплава  $\rho_2$  на границе фаз 2/1 с учетом изменения величины  $c_{21}^0$  вдоль линии ликвидус системы Cu–Cr при изменении температуры  $T$ . На рис. 5 показана кинетика растворения частицы хрома с начальным радиусом  $r_0 = 5$  мм при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Из рисунка видно, что время полного растворения  $t_d \approx 1850$  с, т. е. около 30 мин. Для частиц хрома разного размера при той же температуре графики растворения приведены на рис. 6 с использованием логарифмической шкалы по оси абсцисс. Из рисунка видно, что с увеличением радиуса частицы время ее полного растворения в жидкой фазе возрастает на порядки величины. Так, для  $r_0 = 0,5$  мм  $t_d \approx 20$  с, при  $r_0 = 1$  мм  $t_d \approx 75$  с, при  $r_0 = 3$  мм  $t_d \approx 670$  с (11 мин), при  $r_0 = 10$  мм  $t_d \approx 7400$  с (около 2 ч), а для  $r_0 = 20$  мм  $t_d \approx 8$  ч.

На рис. 7 показана трехмерная диаграмма времени диффузионно-контролируемого растворения  $t_d$  сферических частиц хрома, имеющих различный размер  $r_0$ , в медном расплаве для интервала температуры  $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$ , которая построена путем расчета по формуле (12) с учетом формул (11), (8) и (7). Из рисунка видно, что с уменьшением размера частиц хрома до десятков микрон время их растворения становится весьма малым. Так, для

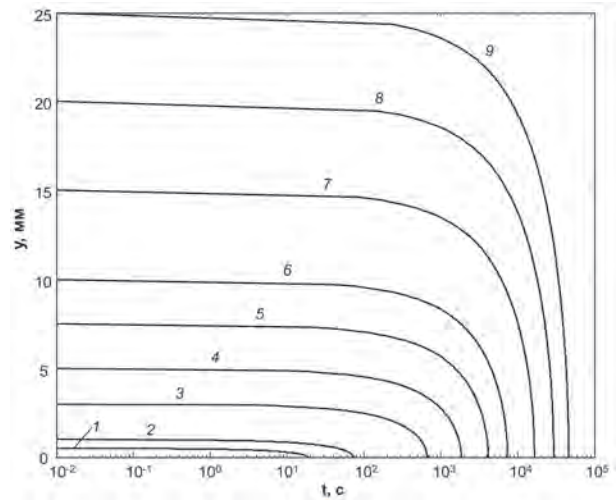


Рис. 6. Кинетика растворения сферических частиц хрома различного размера в медном расплаве при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в полулогарифмических координатах: 1 –  $r_0 = 0,5$  мм; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7,5; 6 – 10; 7 – 15; 8 – 20; 9 – 25 мм

радиуса частиц  $r_0 = 10$  мкм при температуре  $1200\text{ }^\circ\text{C}$   $t_d = 0,26$  с, а при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$   $t_d = 0,027$  с.

Следовательно, для уменьшения угара дорогостоящего легирующего элемента необходимо снизить характерный размер (радиус) частиц хрома, что позволит существенно уменьшить время растворения и соответственно время контакта с окислительной атмосферой, когда частица твердого хрома находится на поверхности жидкой меди. В связи с этим целесообразно применять композиционные частицы (кусочки) лигатуры, состоящие из медной матрицы с дисперсными включениями хрома. Такое сырье для выплавки хромовых бронз можно получать в виде литых гетерогенных сплавов Cu–Cr либо в виде механолегируемых композиций. По экспериментальным данным, в литых сплавах Cu–Cr размер включений хрома составляет  $r_0 = 0,5\text{--}2,5$  мм, а в МЛ-композитах хром нахо-

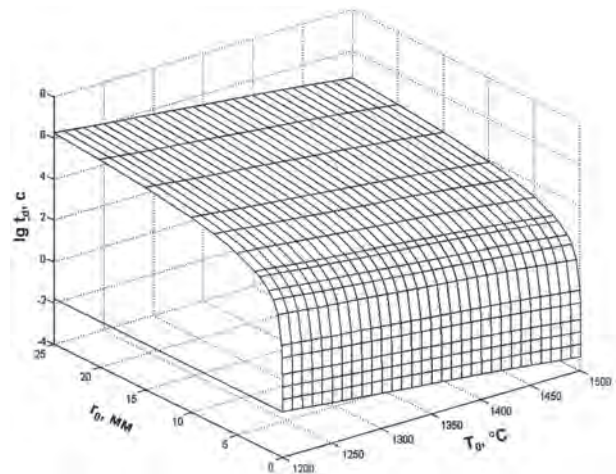


Рис. 7. Диаграмма времени полного растворения сферических частиц хрома различного размера ( $r_0 = 2,5$  мкм – 25 мм) в медном расплаве при температурах  $1200\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 1. Время полного диффузионно-контролируемого растворения хрома  $t_d$  для используемых экспериментально размеров частиц  $r_0$  при температурах плавки 1200–1500 °С

Состояние легирующего элемента	$r_0$	$t_d$ при температуре $T$ , °С			
		1200	1300	1400	1500
Включения Ст в МЛ-композите на основе Cu	5 мкм	0,064 с	0,02 с	0,007 с	0,0018 с
	10 мкм	0,255 с	0,082 с	0,027 с	0,0074 с
Включения Ст в литом гетерогенном сплаве Cu–Cr	0,5 мм	10,6 мин	3,4 мин	1,12 мин	18,5 с
	1,5 мм	1,6 ч	30,7 мин	10,1 мин	2,77 мин
	2,5 мм	4,44 ч	1,42 ч	28,17 мин	7,7 мин
Кусочки чистого хрома	10 мм	70,8 ч	22,75 ч	7,5 ч	2,05 ч
	15 мм	159,7 ч	51,1 ч	16,9 ч	4,6 ч
	25 мм	444,4 ч	142,2 ч	46,9 ч	12,83 ч

дится в виде пластинок толщиной 5 мкм и длиной 20 мкм.

В табл. 1 приведено время полного растворения частиц хрома с типичными характерными размерами ( $r_0$ ), которые используются при выплавке хромовых бронз, для температур плавки 1200–1500 °С. Из таблицы видно, что для частиц хрома с характерным размером 5–10 мкм, находящихся в составе МЛ-композита, время полного диффузионно-контролируемого растворения в жидкой меди весьма мало:  $t_d \sim 10^{-1} - 10^{-3}$  с. Для частиц радиусом  $r_0 = 0,5 - 2,5$  мм, типичных для литых сплавов, при  $T = 1400$  °С время растворения составляет от 1 мин до получаса. Поэтому наиболее экономичным методом выплавки хромовых бронз с точки зрения минимизации потерь хрома из-за угара является применение МЛ-композиций.

При использовании литых гетерогенных сплавов Cu–Cr или механолегируемых композитов в качестве источника легирующего элемента частицы твердого хрома будут приходить в контакт с жидкой фазой по мере расплавления медной основы. В этом случае время легирования будет складываться из времени растворения частиц хрома и времени плавления кусков меди, содержащих включения хрома. Поэтому необходимо оценить время расплавления медной основы таких композиций.

### Оценка времени растворения лигатуры

Как и в предыдущем случае, примем, что куски сплава Cu–Cr или композиции, полученной методом МЛ и компактирования, имеют сферическую форму. Будем считать, что при нагреве кусков лигатуры в печи они равномерно распределены в ванне расплава и их плавление лимитируется кондуктивным теплопереносом (процессом теплопроводности) в жидкой фазе, т. е. роль конвекции не учитывается. Схема теплопереноса при плавлении куска лигатуры (сплав на основе меди) показана на рис. 8. Такой профиль температуры соответствует ситуации, когда плавящийся шар сплава

находится в тонкой непроницаемой высокотеплопроводной оболочке, отделяющей его от окружающего расплава (т. е. отсутствие конвективного перемешивания образующегося сферического слоя расплава с окружающей ванной). Примем также, что температура ванны расплава  $T_0 = 1473 - 1773$  К поддерживается постоянной. Это эквивалентно допущению, что тепловая мощность печи велика.

При плавлении на границе твердой меди (фаза 1) с жидкой фазой 2 температура постоянна и соответствует точке плавления меди  $T(y(t)) = T_m(\text{Cu}) = 1356$  К (1083 °С). Ситуация на рис. 8 описывается тепловой задачей Стефана в сферической симметрии. В ней процесс теплопереноса в фазе 1 (твердая медь) и фазе 2 (сферический слой жидкой меди) описывается уравнением Фурье

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\lambda_i}{\rho_i c_{p,i}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial T_i}{\partial r} \right), \quad (13)$$

где  $T_i$ ,  $i = 1, 2$  – температура  $i$ -й фазы;  $\lambda_i, \rho_i, c_{p,i}$  – соответственно коэффициент теплопроводности, плотность и удельная теплоемкость  $i$ -й фазы.

На границе фаз 1/2 с координатой  $y(t)$ , т. е. на фронте плавления, записываются условия

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} \Big|_{r=y(t)-0} - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \Big|_{r=y(t)+0} = Q_m \frac{dy}{dt},$$

$$T_1(y(t) - 0) = T_2(y(t) + 0) = T_m(\text{Cu}) = \text{const}, \quad (14)$$

где  $Q_m = 13$  кДж/моль = 203,125 кДж/кг – теплота плавления меди [1].

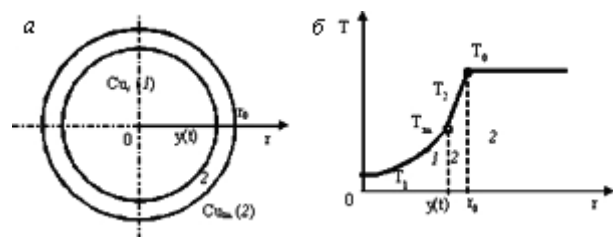


Рис. 8. Плавление сферического куска сплава на основе меди, погруженного в ванну медного расплава с постоянной температурой  $T_0$ : а – схема; б – профиль температуры

На бывшей поверхности сферы  $r = r_0$  ставится граничное условие I рода:

$$T_2(r_0, t) = T_0 = \text{const.} \quad (15)$$

Начальные условия имеют вид

$$y(t = 0) = r_0, T_1(0 < r < r_0, t = 0) = 298 \text{ К.} \quad (16)$$

Тепловая задача Стефана (13)-(16) может быть решена только численно. Однако для данного исследования, где требуется оценить время полного расплавления  $t_m$  сферического куска меди, можно воспользоваться простой приближенной формулой Померанцева [9]:

$$t_m = \frac{Q_m \rho_1 r_0^2}{6 \lambda_1 (T_0 - T_m(\text{Cu}))} \times \left[ 1 + \frac{c_{p,1} \rho_1}{Q_m \rho_2} (T_0 - T_m(\text{Cu})) \right], \quad (17)$$

где  $c_{p,1} = 386 \text{ Дж/(кг·К)}$  – теплоемкость твердой меди (при  $T = 538 \text{ °C}$ ) [1];  $\lambda_1 = 341 \text{ Вт/(м·К)}$  (при  $T = 538 \text{ °C}$ ) – ее теплопроводность [1].

Результаты расчетов по формуле (17) приведены на рис. 9 в виде трехмерной диаграммы времени плавления  $t_m$  сферического куска сплава на основе меди радиусом  $r_0 = 10\text{--}25 \text{ мм}$ , погруженного в расплав с температурой  $T_0 = 1473\text{--}1773 \text{ К}$ . Из рисунка видно, что время полного расплавления медного сплава (или композита на основе Cu) мало:  $t_m \sim 1\text{--}10 \text{ с}$ . В табл. 2 приведено время расплавления  $t_m$  сферических кусочков медной лигатуры (литой сплав Cu–Cr или компактированная МЛ-композиция) с типичными размерами  $r_0 = 10\text{--}25 \text{ мм}$ , которые используются при выплавке хромовых бронз, для температур плавки  $1200\text{--}1500 \text{ °C}$ .

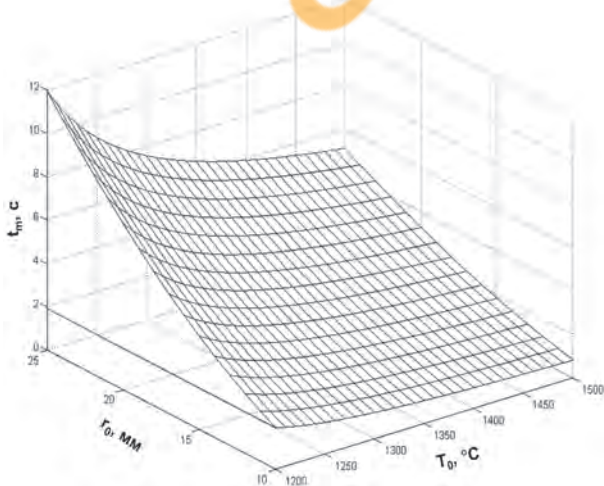


Рис. 9. Диаграмма времени плавления сферических кусков медного сплава различного размера ( $r_0 = 2,5 \text{ мкм} - 25 \text{ мм}$ ) в расплаве в интервале температур  $1200\text{--}1500 \text{ °C}$

Т а б л и ц а 2. Время расплавления сферических кусков сплава на основе меди  $t_m$  для используемых экспериментально размеров  $r_0$  при температурах плавки  $1200\text{--}1500 \text{ °C}$

$r_0, \text{ мм}$	$t_m$ при температуре $T_0, \text{ °C}$			
	1200	1300	1400	1500
10	1,9 с	1,21 с	0,95 с	0,81 с
15	4,3 с	2,71 с	2,13 с	1,82 с
25	11,9 с	7,53 с	5,91 с	5,06 с

Таким образом, при использовании в качестве лигатуры литого гетерогенного сплава Cu–Cr с радиусом включений хрома  $0,5\text{--}1,5 \text{ мм}$  время легирования будет определяться в основном временем диффузионно-контролируемого растворения высвобождающихся частиц хрома и составит для  $r_0 = 0,5 \text{ мм}$  минимум  $10,6 \text{ мин}$  при  $1200 \text{ °C}$ ,  $3,4 \text{ мин}$  при  $1300 \text{ °C}$  и  $1,12 \text{ мин}$  при  $1400 \text{ °C}$  (см. табл. 1), а при более высокой температуре – совместно с временем растворения и временем плавления медной матрицы, что составит  $23,6 \text{ с}$  при  $1500 \text{ °C}$  и радиусе куска медного сплава  $25 \text{ мм}$  (см. табл. 1, 2).

При использовании в качестве лигатуры МЛ-композиций с размером включений хрома  $r_0 = 5\text{--}10 \text{ мкм}$  длительность процесса легирования будет определяться расплавлением кусков композиции, поскольку в этом случае  $t_d \ll t_m$  (см. табл. 1, 2).

### Экспериментальная проверка результатов моделирования

Приведенные выше теоретически установленные закономерности однозначно подтверждаются экспериментальными данными. Большим достоинством разработанной технологии является то, что применение механически легированных лигатур с субмикроструктурным распределением легирующих компонентов приводит практически к мгновенному растворению хрома и время выдержки расплава определяется продолжительностью растворения основы лигатуры – меди. Это позволяет снизить температуру плавки на  $150\text{--}200 \text{ °C}$  и сократить продолжительность выдержки расплава в  $2\text{--}4$  раза, уменьшить угар легирующих элементов не менее чем  $2$  раза, а также повысить экологичность процесса в целом. Кроме того, технология открывает возможность выплавки хромовой бронзы практически в любых плавильных агрегатах, обеспечивающих необходимый температурный режим. Последующая обработка давлением и термомеханическая обработка опытных бронз осуществляются по стандартной технологии.

Наряду со своим основным назначением – легированием разработанные лигатуры выполняют также роль модификатора. Их строение наследует-

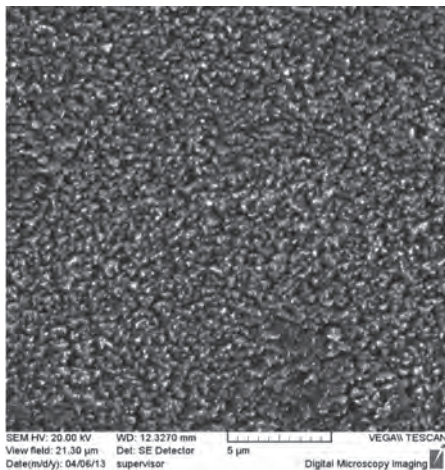


Рис. 10. Структура бронзы, содержащей 0,7 % хрома, полученной с использованием механически легированной лигатуры

ся литыми бронзами. Средний размер зерен основы бронз не превышает 1 мкм и их структура относится к субмикроструктурному типу. Типичная структура хромовой бронзы показана на рис. 10. Приведенные закономерности по хромовым бронзам полностью характерны и для хромоциркониевых.

Легированные элементы во всех случаях равномерно распределены в основе. Упрочняющими фазами после термической обработки в хромовых бронзах являются Cr, хромоциркониевых – Cr, Zr, и, вероятно, Cu<sub>3</sub>Zr. Размер упрочняющих фаз не превышает 0,1 мкм и они относятся к нанокристаллическим [10–12].

Применение механически легированных лигатур наряду с технологическими преимуществами обеспечивает также более высокие значения твердости, прочности и электропроводности разработанных хромовой и хромоциркониевой бронз по сравнению с серийными (табл. 3).

Кроме того, опытные бронзы обладают большей жаропрочностью. По температуре рекристаллизации они минимум на 50 °С превосходят аналоги.

### Вывод

В данном исследовании построена математическая модель и выполнены численные оценки

Таблица 3. Свойства бронз

Материал	$\sigma_B$ , МПа	Твердость НВ	$\delta$ , %	Электропроводность, % от Cu
БрХ(Италия)	–	131	–	78,2
БрХ(Россия, Кр. выборж.)	440	130	35	68,8
БрХ(Опытный)	460	140	25	79,2
БрХЦр(Россия, Кр. выборж.)	500	145	35	78,8
БрХЦр(Германия)	–	160	–	80,5
БрХЦр(Опытный)	510	170	20	81,2

диффузионно-контролируемого растворения твердых сферических частиц хрома в расплаве на основе меди применительно к процессу выплавки хромовых бронз, а также проведены оценки времени плавления сферических кусков сплава Cu–Cr (литого или МЛ-композиции) при их использовании в качестве источника легирующего элемента (хрома). Показано, что наименьшее время легирования обеспечивается при использовании МЛ-композиции Cu–Cr, содержащей включения хрома с характерным размером  $r_0 = 5–10$  мкм, и оно определяется в основном временем плавления медной матрицы.

Полученные результаты использованы при разработке и оптимизации технологии выплавки хромовых и хромоциркониевых бронз. Применение механически легированных лигатур позволяет снизить температуру плавки на 150–200 °С и сократить продолжительность выдержки расплава в 2–4 раза, уменьшить угар легирующих элементов не менее чем 2 раза, а также повысить экологичность процесса в целом. Кроме того, технология открывает возможность выплавки хромовой бронзы практически в любых плавильных агрегатах, обеспечивающих необходимый температурный режим.

Применение разработанной технологии наряду с технологическими преимуществами обеспечивает также более высокие значения по сравнению с аналогами твердости, прочности, электропроводности и жаропрочности опытных бронз.

### Литература

1. Николаев, А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. И. Новиков, В. М. Розенберг. М.: Металлургия, 1983.
2. Metals Reference Book, 7th edition, edited by E. A. Brandes, G. B. Brook. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992.
3. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak // ASM International, Metals Park, OH, 1990.
4. Головешка, В. Ф. Производство меднохромовой лигатуры и влияние некоторых условий плавки и литья на ее качество / В. Ф. Головешка, В. И. Соколов // Плавка и литье цветных металлов и сплавов: науч. тр. Гипроцветметобработка. М.: Металлургия, 1969. № 32. С. 105–112.
5. Головешка, В. Ф. Влияние условий плавки на растворение хрома в жидкой меди / В. Ф. Головешка, Л. Н. Сергеев // Цветные металлы. 1972. № 10. С. 63–65.
6. Дanelия, В. П. Внутренне-окисленные сплавы / В. П. Дanelия, В. М. Розенберг. М.: Металлургия, 1978.
7. Свойства элементов. Справ. / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985.



8. Люб о в, Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах / Б. Я. Люб о в. М.: Наука, 1981.
9. Л ы к о в, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Л ы к о в. М.: Высш. шк., 1967.
10. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко, Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008.
11. Л о в ш е н к о, Ф. Г. Получение механически легированных наноструктурных модифицирующих лигатур для производства высокопрочных субмикроструктурных бронз электротехнического назначения / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, И. А. Лозиков // Литье и металлургия. 2013. № 2. С. 115–126.
12. Л о в ш е н к о, Ф. Г. Литые хромсодержащие бронзы, получаемые с применением механически легированных лигатур / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, И. А. Лозиков // Литье и металлургия. 2012. № 3. С. 131–135.

asia-td.ru