

УДК 621.743:669.34

Канд. техн. наук В. В. Наумик

Национальный технический университет, г. Запорожье

РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА ПРЕРЫВИСТОЙ ВЫТЯЖКИ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЧЕСТВЕННЫХ ЦЕЛЬНОЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ

Термодинамическими расчетами доказана возможность образования при непрерывном литье оловянной бронзы ОЦС 5-5-5 хрупкой интерметаллидной фазы. Рассчитаны время формирования повышенной концентрации олова и время гомогенизации расплава. Разработан оптимальный режим прерывистой вытяжки, позволяющий получать качественные цельнолитые заготовки.

Ключевые слова: оловянная бронза, цельнолитая заготовка, интерметаллидная фаза, растворимость, диффузия, критический радиус зародыша, поверхностное натяжение, скорость образования фазы.

Введение

Процессы получения цельнолитых заготовок из меди и сплавов на ее основе являются перспективными для развития современных электротехнической и машиностроительной отраслей. На кафедре «Машины и технология литейного производства» разработана и создана установка для получения таких заготовок. Разработана оптимальная технология получения качественных непрерывнолитых заготовок из чистой меди, в том числе и из вторичных материалов.

По аналогичной технологии были получены и качественные заготовки из латуни, но непрерывная вытяжка заготовки из оловянной бронзы ОЦС 5-5-5 уже через 20 секунд привела к образованию рваных дефектов на одной из сторон ленты.

Целью данного исследования было поставлено выявить причины такого брака и разработать оптимальную технологию, позволяющую получать качественные цельнолитые заготовки из оловянистой бронзы.

Основной материал исследований

В бронзе ОЦС 5-5-5 три легирующих элемента: олово, цинк и свинец. Согласно диаграммам состояния, цинк, при его содержании в меди в количестве 5 %, не образует хрупких интерметаллидных фаз. Свинец вообще практически не растворяется в твердой меди и образует глобулярные частицы. Олово образует с медью несколько интерметаллидных соединений, среди которых есть и достаточно хрупкие [1]. Поэтому в данной работе, в первую очередь, рассматривали влияние олова на особенности непрерывного литья ленточных заготовок из бронзы.

В случае непрерывного литья малоразмерных заготовок в виде лент, интегральный фронт кристаллизации приближается к плоскому. При этом вблизи фронта кристаллизации расплав бронзы обогащается

легирующими элементами, входящими в ее состав: оловом, цинком и свинцом.

При непрерывном литье длина расплава намного превышает поперечное пересечение заготовки. Поэтому, для определения концентрации легирующего элемента вблизи фронта кристаллизации, можно применить уравнение [2]:

$$C_L = C_0 + C_0 \cdot \left(\frac{1 - K_0}{K_0} \right) \cdot e^{\frac{-R \cdot x}{D_{ж}}}, \quad (1)$$

где C_0 – среднее содержание примесного элемента в расплаве;

K_0 – равновесный коэффициент распределения;

x – расстояние от фронта кристаллизации;

$D_{ж}$ – коэффициент диффузии примеси в расплаве меди;

R – скорость кристаллизации.

Согласно диаграмме состояния Cu-Sn [3], максимальная растворимость олова при температуре 800 °C равняется 13,57 %. Соответственно равновесный коэффициент его распределения K_0 , при этой концентрации составляет 0,271.

Коэффициент диффузии металлических легирующих элементов в жидкой основе зависит от предельной растворимости данного элемента в основе. В работе [4] приведены данные по зависимости коэффициента диффузии элементов в расплаве от предельной растворимости в твердом железе, с использованием которых можно определить такую зависимость коэффициента диффузии определенного элемента от его предельной растворимости в твердой основе:

$$D_{ж} = 6,457 \cdot C_n^{-0,707} \cdot 10^{-5} \quad r = -0,955, \quad (2)$$

где $D_{ж}$ – коэффициента диффузии элемента в жидкой основе;

C_n – предельная растворимость элемента в твердой основе (ат. %).

Для олова, исходя из его предельной растворимости в твердой меди, коэффициент диффузии $D_{жс} = 1,615 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

На рис. 1 приведено распределение концентрации олова вблизи фронта кристаллизации для различных скоростей кристаллизации R , рассчитанное согласно уравнению (1).

На расстоянии X преобладает диффузионный массообмен. Максимальная концентрация олова на фронте кристаллизации достигает 18,44 %.

При скорости кристаллизации $R = 0,1$ см/с, соответствующей процессу непрерывного литья медных сплавов, длина зоны диффузионного массообмена X_2 , составляет порядка 10^{-2} см.

Согласно диаграмме состояния Cu-Sn, при условиях содержания олова более 6 %, наряду с α -твердым раствором, образуется хрупкая интерметаллидная фаза Cu_5Sn [3, 5].

Возможность образования хрупкой фазы Cu_5Sn была проверена с помощью теории зарождения новой фазы.

Образование новой фазы возможно при возникновении в пересыщенном расплаве зародыша с радиусом больше критического, r^* , величину которого можно определить по формуле [6]

$$r^* = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V}{R \cdot T \cdot \ln \alpha}, \quad (3)$$

где σ – межфазное натяжение;

V – молекулярный объем Cu_5Sn ;

R – универсальная газовая постоянная $R = 8,3143 \cdot 10^7$;

T – температура, К;

α – перенасыщение.

Молекулярный объем соединения Cu_5Sn равен отношению его молекулярной массы к молекулярной плотности. Если численные значения последних определить, исходя из количественного соотношения входящих в его состав элементов, то имеем:

$$V_{Cu_5Sn} = \frac{5 \cdot 63,546 + 118,7}{8,501} = 51,33 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Среднее содержание олова в бронзе ОЦС 5-5-5 составляет 5 %. Поскольку интерметаллидные включения Cu_5Sn образуются при условии содержания олова 6 %, то перенасыщение составляет: $\alpha = 1,2$.

Температуру формирования структуры, на основании диаграммы состояния Cu-Sn, принимаем, как среднее значение между ликвидусом и слидусом, равной 1223 К.

Подставив в формулу (3) численные значения, получим:

$$r_{Cu_5Sn}^* = 5,5 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma. \quad (4)$$

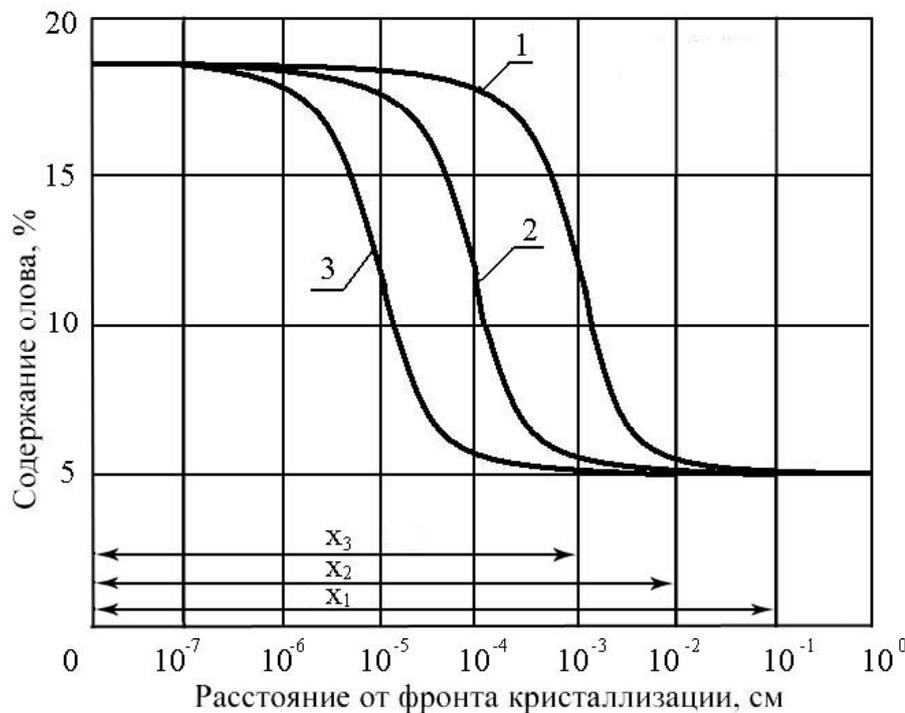


Рис. 1. Распределение концентрации олова вблизи фронта кристаллизации при различных скоростях кристаллизации R :
1 – скорость кристаллизации; $R = 0,01$ см/с; 2 – $R = 0,1$ см/с; 3 – $R = 1$ см/с
 X – зона диффузионного массообмена

Если считать процесс зарождения новой фазы гомогенным, скорость ее образования J , можно определить согласно следующему уравнению [6]:

$$J = K_V \cdot e^{\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}}, \quad (5)$$

где K_V – частотный фактор;

k – постоянная Больцмана, $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$;

T – температура, К;

ΔG^* – изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша.

$$K_V = n^* \cdot \left(\frac{\sigma}{k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2 \cdot V}{9 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{n \cdot k \cdot T}{h} \right), \quad (6)$$

где, n^* – число атомов на поверхности зародыша критического размера;

V – объем атома исходной фазы (объем шара);

n – количество атомов на единицу объема исходной фазы, $n = 6,02 \cdot 10^{23}$;

h – постоянная Планка, $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$.

Число атомов на поверхности зародыша критического размера можно определить как отношение площади поверхности зародыша к площади проекции атома исходной фазы:

$$n^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (r_{Cu_5Sn}^*)^2}{\pi \cdot r_1^2}, \quad (7)$$

где r_1 – радиус проекции атома исходной фазы на поверхность зародыша.

Интерметаллидная фаза формируется в пересыщенном оловом расплаве меди. Потому, с достаточной степенью приближения, в расчетах радиус атома исходной фазы был принят как среднее между значениями радиусов атомов меди и олова, пропорциональное их содержанию в соединении Cu_5Sn . Радиус атома меди по данным большинства источников [7, 8] составляет: $r_{Cu} = 1,28 \cdot 10^{-8}$ см, радиус атома олова: $r_{Sn} = 1,58 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда радиус атома исходной фазы:

$$r_{Cu_5Sn} = \frac{5 \cdot r_{Cu} + r_{Sn}}{6} = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ см.}$$

В формуле (7) r_1 – площадь проекции атома исходной фазы на поверхность зародыша, которая имеет сферическую форму, и поэтому численно больше площади плоского поперечного сечения атома исходной фазы с радиусом r_{Cu_5Sn} . Поскольку действительная кривизна поверхности зародыша новой фазы неизвестна, и, кроме того, между проекциями отдельных атомов неизбежно остаются пробелы на сферической поверхности, площадь которых также надо учитывать, в расчетах принимали $r_1 = 1,5 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда:

$$n^* = \frac{4 \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9} \cdot \sigma)^2}{\pi \cdot (1,5 \cdot 10^{-8})^2} = 0,5378 \cdot \sigma^2.$$

Подставив все значения в выражение (6), имеем:

$$K_V = 0,5377 \cdot \sigma^2 \cdot \frac{1}{4,1 \cdot 10^{-7}} \cdot 8,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1,534 \cdot 10^{37} = 1,7905 \cdot 10^{35} \cdot \sigma^{2,5}.$$

Изменение свободной энергии системы при образовании критического зародыша может быть определено по уравнению:

$$\Delta G^* = r^{*2} \cdot \sigma \cdot \frac{4 \cdot \pi}{3}, \quad (8)$$

Подставив в данное уравнение значение r^* из выражения (4), имеем:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sigma^3. \quad (9)$$

В уравнениях (3) и (5) неизвестными являются J , σ , и r^* . Для определения σ и r^* в уравнении (5) принимаем $J = 1$ см³/с, что оправданно небольшой чувствительностью пресыщения α , к изменению интенсивности J [6]. Тогда:

$$1 = 1,7905 \cdot 10^{35} \cdot \sigma^{2,5} \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot (5,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sigma^3}{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 1223}}.$$

После преобразований получим уравнение

$$81,173 + 2,5 \cdot \ln \sigma - 0,000751 \cdot \sigma^3 = 0.$$

Данное уравнение решалось численным методом на программируемом микрокалькуляторе CASIO CFX-9850GB PLUS. Полученное значение межфазного натяжения между расплавом бронзы и β -фазой равняется $\sigma = 47,27$ МДж/м², и критический радиус $r^* = 2,5 \cdot 10^{-7}$ см.

Полученные значения межфазного натяжения и критического радиуса зародыша вполне соответствуют классической теории зарождения частиц интерметаллидной фазы.

Таким образом, термодинамическими расчетами доказана принципиальная возможность образования хрупкой интерметаллидной фазы при кристаллизации расплава в процессе непрерывного литья оловянной бронзы ОЦС 5-5-5. Это может привести к возникновению дефектов и, даже, обрыву литой заготовки.

Образование в дефектных зонах заготовки хрупкой интерметаллидной фазы подтверждено исследованиями с помощью растрового электронного микроскопа РЕМ-106I.

Рост концентрации олова на фронте кристаллизации происходит не мгновенно, для этого нужно некоторое время. В формообразующей графитовой вставке массоперенос осуществляется, преимущественно, за счет диффузии. Время, за которое атомы легирующей

щего элемента перемещаются на расстояние X , можно определить по формуле:

$$\tau = \frac{X^2}{2 \cdot D_{ж}}, \quad (10)$$

где X – расстояние от фронта кристаллизации;

$D_{ж}$ – коэффициент диффузии легирующего элемента в жидкой основе.

В таблице 1 приведено время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации при скорости кристаллизации 0,1 см/с.

Время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации равняется максимальному допустимому времени непрерывного вытягивания заготовки, после чего нужно остановить вытягивание на некоторое время для снижения концентрации олова до средней в бронзе (5 %), чтобы предотвратить образование на фронте кристаллизации значительного количества хрупкой фазы и разрушения литой заготовки.

После остановки вытягивания начинается процесс гомогенизации, когда концентрация олова в каждой точке жидкой фазы стремится к среднему значению (5 %). В любом неоднородном материале концентрация изменяется на расстоянии l от максимального локального значения на фронте кристаллизации C_n до C_0 . Переход от концентрации C_n до концентрации C_0 можно определить по формуле [9]:

$$C_n - C_0 = e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (11)$$

где τ – константа, которую называют временем релаксации:

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D_{ж}}. \quad (12)$$

Если $C_n - C_0$ обозначить как ΔC , то время гомогенизации расплава можно определить по следующей формуле:

$$t = \left| \frac{\ln \Delta C \cdot l^2}{\pi^2 \cdot D_{ж}} \right|. \quad (13)$$

Рассчитанное по формуле (13) время гомогенизации в зоне диффузионного массообмена приведено в таблице 1.

Таким образом, исходя из экспериментально определенного времени вытяжки, приводящего к образованию дефектов (20 с) и данных, приведенных в таблице 1, для получения качественной заготовки необходимо обеспечить длину зоны диффузионного массообмена не большей $2 \cdot 10^{-2}$ см, то есть длительность непрерывного вытягивания должна быть не более 2–3 секунд, после чего должна следовать остановка не менее чем на 1–2 секунды.

Выполненные теоретические исследования были использованы при отработке технологического процесса получения качественной цельнотянутой бронзовой заготовки. Вытяжка производилась на протяжении двух секунд с последующей остановкой на протяжении одной секунды. В результате была получена качественная цельнолитая заготовка из бронзы ОЦС 5-5-5 сечением $1,5 \times 30$ мм для изготовления вкладышей подшипников скольжения.

Выводы

Таким образом, проведенным комплексом исследований показано, что максимальная концентрация олова на фронте кристаллизации в процессе непрерывного литья оловянной бронзы ОЦС 5-5-5 достигает 18,44 %.

Термодинамическими расчетами доказана возможность образования хрупкой интерметаллидной фазы при кристаллизации оловянной бронзы в данных условиях.

Рассчитаны время формирования повышенной концентрации олова и время гомогенизации расплава в зоне диффузионного массообмена. На основании проведенных исследований разработан оптимальный режим циклической вытяжки для получения качественных цельнолитых заготовок из оловянной бронзы ОЦС 5-5-5.

Для промышленного изготовления непрерывнолитых заготовок из оловянных бронз установка должна быть дополнительно оборудована специальным коммутационным устройством, позволяющим через оп-

Таблица 1 – Время формирования повышенной концентрации олова на фронте кристаллизации и ее гомогенизации

Длина зоны диффузионного массообмена X , см	Время формирования повышенной концентрации олова, с	Время гомогенизации концентрации олова в зоне диффузионного массообмена
$5 \cdot 10^{-3}$	0,773	0,40
$6 \cdot 10^{-3}$	1,114	0,57
$7 \cdot 10^{-3}$	1,517	0,78
$8 \cdot 10^{-3}$	1,981	1,02
$9 \cdot 10^{-3}$	2,507	1,29
$1 \cdot 10^{-2}$	3,096	1,59
$2 \cdot 10^{-2}$	12,383	6,38
$3 \cdot 10^{-2}$	27,864	14,36
$4 \cdot 10^{-2}$	49,535	25,53
$5 \cdot 10^{-2}$	77,399	39,90

ределенные заданные интервалы времени выключать привод вытягивающего устройства для гомогенизации жидкой фазы вблизи фронта кристаллизации.

Перечень ссылок

1. Лившиц В. Г. Металлография / Лившиц В. Г. – М. : Металлургиздат, 1963. – 422 с.
2. Романов. А. А. Некоторые вопросы зарождения неметаллических включений / А. А. Романов // Проблемы стального слитка. – М. : Металлургия, 1969. – С. 146–150.
3. Хансен М. Структуры двойных сплавов / Хансен М., Андерко К. ; [пер. с англ. Новика П. К. и др.]. – М. : Металлургия, 1962. – 608 с.
4. Ершов Г. С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Ершов Г. С., Черняков В. А. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с.
5. Лахтин Ю. М. Металловедение / Лахтин Ю. М. – М. : Металлургия, 1979. – 320 с.
6. Мchedlishvili В. А. Термодинамика и кинетика раскисления стали / Мchedlishvili В. А. – М. : Металлургия, 1978. – 288 с.
7. Свойства элементов : справочник в 2-х ч. Ч 1. Физические свойства / [под ред. чл.-корр. АН УССР Самсонова Г. В.]. – М. : Металлургия, 1976. – 600 с.
8. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия // [Уманский Я. С., Скаков Ю. А., Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н.]. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.
9. Физическое металловедение. Под ред. Р. Кана. Вып. II. Фазовые превращения. – М. : Изд-во «Мир», 1968. – 490 с.

Одержано 10.12.2009

V. V. Naumyk

DEVELOPMENT OF THE OPTIMUM MODE OF IRREGULAR EXTRACTION AT THE PRODUCTION OF HIGH-QUALITY SOLID-CAST BLANKS FROM A TIN BRONZE

Термодинамічними розрахунками доведено можливість утворення при безперервному литті олов'яної бронзи ОЦС 5-5-5 крихкої інтерметалідної фази. Розраховано час формування підвищеної концентрації олова та час гомогенізації роплаву. Розроблено оптимальний режим витягування із зупинками, що дозволяє отримувати якісні суцільнолиті заготовки.

Ключові слова: олов'яна бронза, суцільнолита заготовка, інтерметалідна фаза, розчинність, дифузія, критичний радіус зародка, поверхневий натяг, швидкість утворення нової фази.

The possibility of fragile inter-metallic phase formation at continuous casting of the ОЦС 5-5-5 tin bronze is proved by thermal-dynamical calculations. The time of increased tin concentration forming and time of homogenization of fusion are calculated. The optimum mode of irregular extraction, allowing to get the high-quality unit-cast blanks, is developed.

Key words: tin bronze, solid-cast blanks, inter-metallic phase, solubility, diffusion, critical radius of embryo, surface-tension, speed of phase formation.
