

УДК 669.35:54–14:621.785.78

В. В. Христенко, канд. техн. наук, доцент, e-mail: kvad63@meta.ua

О. В. Ушкалова*, інженер, e-mail: starosta_mt51@ukr.net.

Є. О. Болобан, студент, e-mail: Ebobloban@gmail.com

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського» (Київ, Україна)

*Державна акціонерна холдингова компанія «Артем» (Київ, Україна)

БРОНЗИ КОРСОНА: РОЗРАХУНОК ВМІСТУ ЕЛЕМЕНТІВ, РОЗЧИНЕНИХ У ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ НА ОСНОВІ МІДІ, ЗА ДАНИМИ ПРО ПОЛІТЕРМИ ЕЛЕКТРИЧНОГО ОПОРУ

Завдання ефективної оцінки температурної межі збереження дисперснозміцненими сплавами показників експлуатаційних властивостей наразі залишається актуальним. За результатами попередніх досліджень для дисперсійнотвердіючих нікель-кремнієвих бронз встановлений взаємозв'язок між складами твердого розчину на основі міді при різних температурах та величиною питомого електричного опору сплаву. Зокрема, встановлено, що величина питомого електричного опору бронзи К1НЗ лінійно залежить від вмісту розчинених в основі елементів і це підтверджується значеннями коефіцієнтів парної кореляції між зазначеними характеристиками, розрахованими як для окремих температурних діапазонів, так і для залежностей загалом. На базі цих даних запропоновано спосіб оцінки температурної стійкості зміцнювальних фаз дисперсійнотвердіючих сплавів за політермами електричного опору та експериментально підтверджено можливість такої оцінки. Для сплавів, складу яких належать квазібінарному $\text{Cu-Ni}_2\text{Si}$ перерізу діаграми стану системи Cu-Ni-Si , розроблена модель залежності величини питомого електричного опору від температури. Результати порівняльного аналізу свідчать про адекватність запропонованої моделі. Грунтуючись на цій моделі, для нікель-кремнієвої бронзи К1НЗ розроблено методику розрахунку вмісту розчинених елементів у фазі на основі міді за даними про температурні залежності питомого електричного опору. Встановлено, що розрахована за експериментально визначеною політермою питомого електричного опору температурна залежність рівноважного складу твердого розчину на основі міді бронзи К1НЗ добре узгоджується з літературними відомостями про координатами точок, які належать лінії сольвус квазібінарного $\text{Cu-Ni}_2\text{Si}$ перерізу діаграми стану системи Cu-Ni-Si . Надалі можливе застосування розробленої методики для оцінки температурної стійкості зміцнювальних фаз у дисперснозміцнених мідних сплавах більш складних систем, в тому числі таких, як Cu-(Fe-Cr-C) та $\text{Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)}$.

Ключові слова: дисперснозміцнений сплав на основі міді, твердий розчин, зміцнювальна фаза, питомий електричний опір, політерма, лінія сольвус.

Наразі дисперсійнотвердіючі бронзи є одними із кращих зміцнюваних кондуктивних (наприклад, тепло- та електропровідних) сплавів [1, 2]. Однак верхня границя температур, при яких такі матеріали зберігають прийнятні показники механічних і кондуктивних властивостей, обмежена стійкістю вкраплень зміцнювальної фази.

Тому при розробці нових дисперсійотвердуючих сплавів, здатних зберігати прийнятні експлуатаційні характеристики при підвищених температурах, актуальним залишається завдання пошуку методів досить простої й ефективної оцінки температурної стійкості зміцнювальних фаз щодо розчинення в основі. Один зі способів такої оцінки може ґрунтуватися на аналізі температурних залежностей вмісту розчинених в основі елементів.

За результатами дослідження нікель-кремнієвих бронз [3], які належать до квазібінарного Cu–Ni₂Si перерізу діаграми стану системи Cu–Ni–Si, встановлено взаємозв'язок між конфігураціями лінії сольвус і політермою питомого електричного опору сплаву. Температурні залежності величини питомого електричного опору експериментально отримані для бронзи K1H3 [3] (склад якої належить до зазначеного перерізу). Тому видається за доцільне на базі наявних відомостей розробити методику визначення температурної залежності складу фази на основі міді за політермами опору.

Для дисперсійотвердуючих мідних кондуктивних сплавів, через відносно невелику об'ємну частку дисперсної фази, можна вважати, що показники електропровідності визначаються, головним чином, властивостями основи (для бронзи K1H3 – твердого розчину на основі міді), а вплив дисперсної фази – несуттєвий. Тоді, у рамках класичної теорії електропровідності величину питомого електричного опору сплаву при даній температурі можна представити як результат спільної дії таких факторів:

- завади переміщенню носіїв заряду (електронів), створювані атомами міді, що коливаються відносно вузлів кристалічної ґратки твердого розчину. З відомого виразу для температурної залежності опору чистих металів ($R(t) = R_0 \cdot (1 + \alpha t)$) випливає, що цей опір лінійно залежить від температури;

- атоми нікелю й кремнію, входячи до складу твердого розчину на основі міді, порушують регулярність розташування атомів у кристалічній ґратці і тому створюють додаткові перешкоди переміщенню носіїв заряду. Якщо при відносно невеликому вмісті домішок закон Вегарда для кристалічної ґратки твердого розчину виконується, то опір переміщенню носіїв заряду через наявність спотворень, створених атомами нікелю й кремнію, лінійно залежить від їх вмісту у твердому розчині;

- теплові коливання атомів нікелю й кремнію в кристалічних ґратах твердого розчину створюють додаткові перешкоди переміщенню електронів. Слід очікувати, що інтенсивність впливу теплових коливань атомів домішок на величину електричного опору, як і для випадку з атомами міді, лінійно збільшується з підвищенням температури. Тому приріст електричного опору, створюваний зміною параметрів теплових коливань атомів домішок, визначається складом і температурою твердого розчину. Для сплавів квазібінарного Cu–Ni₂Si перерізу діаграми стану системи Cu–Ni–Si (для яких перехід у твердий розчин одного атома кремнію супроводжується переходом двох атомів нікелю) можна враховувати лише сумарний вміст нікелю й кремнію у твердому розчині (в [4] це поняття позначається як «розчинність силіциду Ni₂Si у міді»).

Відтак у межах наведених уявлень температурну залежність питомого електричного опору сплаву можна подати у вигляді:

$$\rho(t) = \rho_0 + \alpha_t \cdot t + \alpha_x \cdot (x(t) - x_0) + \alpha_{xt} \cdot (x(t) - x_0) \cdot t, \quad (1)$$

де ρ_0 – питомий електричний опір сплаву в рівноважному стані при 0 °С, Ом·м; ця величина враховує також і перешкоди переміщенню носіїв заряду через наявність розчинених елементів в фазі на основі міді при 0 °С; α_t – коефіцієнт, який враховує перешкоди потоку електронів через теплові коливання атомів міді при температурах, які відрізняються від 0 °С, Ом·м/°С; t – величина температури, °С; α_x – коефіцієнт, що враховує перешкоди переміщенню носіїв заряду через спотворення кристалічної ґратки міді, створені наявними в ній атомами компонентів силіциду Ni₂Si при температурах, які відрізняються від 0 °С, Ом·м/%; $x(t)$ – «вміст силіциду Ni₂Si» у твердому розчині на основі міді при температурі t , %мас.; x_0 – «вміст силіциду Ni₂Si» у твердому

розчині на основі міді при 0 °С, %мас.; α_{xt} – коефіцієнт, який враховує перешкоди потоку носіїв заряду, створені тепловими коливаннями атомів нікелю й кремнію у кристалічній ґратці твердого розчину при температурах, які відрізняються від 0 °С, Ом·м/°С·%.

Зазвичай при експериментальному визначенні величини ρ_0 досить складно привести сплав у стан, максимально наближений до рівноважного при температурі 0 °С. Проте цілком можливо визначити вміст елементів, розчинених в основі при даній температурі, відносно їх вмісту при деякій довільно обраній «реферативній» температурі t_{01} . Величину «реферативної» температури доцільно обирати, виходячи з міркувань зручності досягнення стану, найбільш близького до рівноваги при цій температурі.

Для відліку величин питомого опору при будь-якій температурі t відносно опору при температурі t_{01} вираз (1) подано у вигляді:

$$\rho(t) = \rho_{01} + \alpha_t \cdot (t - t_{01}) + \alpha_x \cdot (x(t) - x_{01}) + \alpha_{xt} \cdot (x(t) - x_{01}) \cdot (t - t_{01}), \quad (2)$$

де ρ_{01} – експериментально визначена за політермою величина питомого електричного опору сплаву при «реферативній» температурі t_{01} ; цей член враховує при температурі t_{01} вплив всіх раніше перерахованих факторів на переміщення носіїв заряду; x_{01} – «вміст силіциду Ni_2Si » у твердому розчині на основі міді при t_{01} .

Для бронзи К1НЗ як «реферативну» температуру зручно брати $t_{01} = 550$ °С (оптимальна температура штучного старіння загартованого сплаву [4]). Для цієї температури $x_{550} = 1,59$ %мас. [4] і $\rho_{550} = 11,718 \cdot 10^{-8}$ Ом·м [3].

Величини коефіцієнтів α_t , α_x та α_{xt} визначали, підставивши в (2) експериментально встановлені в [3] показники питомого електричного опору $\rho(t)$ бронзи К1НЗ при різних температурах, а також рівноважні склади твердого розчину, визначені за діаграмою стану [4] при відповідних температурах, і розв'язуючи отриману систему рівнянь відносно параметрів. Для забезпечення найбільш повної перевірки адекватності отриманих результатів у групу даних, що застосовували для розрахунку коефіцієнтів, не включали відомості про питомий електричний опір і склади твердого розчину при температурах, менших від $t_{01} = 550$ °С та вищих за 850 °С. Слід підкреслити, що кількість отриманих рівнянь в системі перевищує число невідомих. Тому перевизначену систему рівнянь розв'язували шляхом мінімізації розбіжностей методом найменших квадратів. Результати розрахунку дають такі значення параметрів: $\alpha_t = 0,0077 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/°С; $\alpha_x = 2,5004 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/%; $\alpha_{xt} = 0,00346 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/°С·%.

Величина $\alpha_t = 0,0077 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/°С близька до табличного значення абсолютного температурного коефіцієнта питомого електричного опору чистої міді. За даними [5], для хімічно чистої міді $\alpha_t = 0,00736 \cdot 10^{-8}$ Ом·м/°С. Оскільки при виплавці дослідних сплавів як компонент шихти застосовували електротехнічну мідь, яка містить деяку невелику кількість домішок, то розрахункове значення α_t виявилось дещо завищеним. Проте навіть за таких умов похибка розрахунку не перевищує 4,6 %. Результати порівняння свідчать про задовільний збіг експериментально визначеної температурної залежності питомого електричного опору бронзи К1НЗ з аналітично розрахованою за допомогою (2) політермою (рис. 1), у тому числі й для температур, менших від 550 °С та вищих від 850 °С, які не застосовували при визначенні параметрів моделі. Варто звернути увагу на точність передбачення моделлю (2) лінійної ділянки політерми електричного опору бронзи К1НЗ при температурах, які перевищують температуру сольвус (843 °С). Лінійність температурної залежності опору в цій області пов'язана із завершенням розчинення в основі компонентів силіциду нікелю. При температурах, які перевищують 843 °С, у структурі бронзи К1НЗ вже відсутня Ni_2Si фаза, яка є джерелом насичення нікелем і кремнієм твердого розчину на основі міді (ці елементи вже повністю розчинені в основі). Тому при подальшому нагріванні електричний опір сплаву збільшується тільки через збільшення середньої амплітуди коливань атомів у вузлах кристалічної ґратки. Дія лише одного фактора, інтенсивність впливу якого на величину опору лінійно залежить від температури, призводить до появи на політермі практично прямолінійної ділянки.

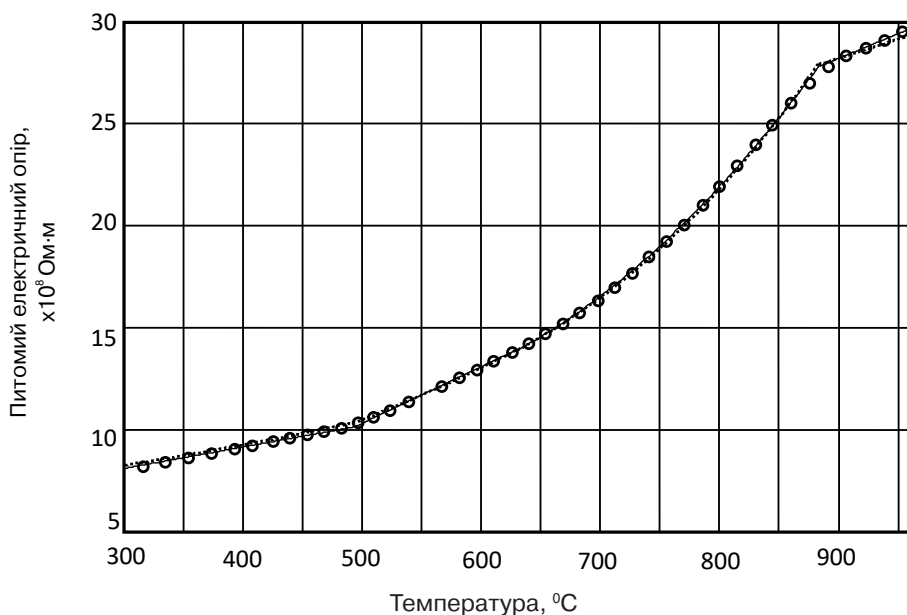


Рис. 1. Температурна залежність питомого електричного опору бронзи К1НЗ: – за о – експериментальними даними; – розрахована за виразом (2)

Втім найбільший практичний інтерес має визначення вмістів розчинених елементів у фазі на основі міді (для рівноважних умов – координат точок, які належать лінії сольвус) за експериментальними даними про політерми питомого електричного опору сплаву. Для цього вираз (2) слід подати у вигляді:

$$x(t) = \frac{\rho(t) - \rho_{01} - \alpha_t(t - t_{01})}{\alpha_x + \alpha_{xt} \cdot (t - t_{01})} + x_{01} \quad (3)$$

Літературні відомості про координати точок, які належать лінії сольвус квазібінарного $\text{Cu-Ni}_2\text{Si}$ перерізу діаграми стану системи Cu-Ni-Si [4], добре узгоджуються з розрахованими (вираз (3)) за експериментально встановленими політермами питомого електричного опору [3] (рис. 2). Слід звернути увагу на задовільний збіг даних про склади твердого розчину при температурах, нижчих за 550°C , відомості про які не застосовували в ході розрахунку коефіцієнтів моделі. При цьому дані в області температур, які перевищують 850°C , природно не збігаються. Адже при побудові лінії сольвус квазібінарного $\text{Cu-Ni}_2\text{Si}$ перерізу діаграми стану системи Cu-Ni-Si застосовували сплави, «вміст силіциду Ni_2Si » в яких перевищував $8,3\%$ мас. [4], в той час, коли зазначений вміст в бронзі К1НЗ не перевищує $4,4\%$ мас.

Варто відзначити, що вираз (3) з урахуванням деяких додаткових припущень може бути придатним і для оцінки температурної стійкості дисперсних фаз у сплавах більш складних систем (наприклад, таких як Cu-(Fe-Cr-C) та $\text{Cu-(Ni-Si)-(Fe-Cr-C)}$ [6–8]), для яких у літературних джерелах відсутні діаграми стану, і тому одержати апіорні відомості про рівноважний склад твердого розчину при «реферативній» температурі не видається за можливе. В цьому випадку вираз (3) дозволяє одержати тільки різницю $x(t) - x_{01}$, проте цього може бути цілком достатньо для оцінки температурної стійкості зміцнювальних дисперсних фаз.

Сукупність наведених фактів дозволяє вважати, що розроблена модель цілком адекватно описує взаємозв'язок між величиною питомого електричного опору сплаву та вмістом в основі розчинених елементів. Тому наявність емпіричних даних про політерми питомого електричного опору дозволяє аналітично визначати

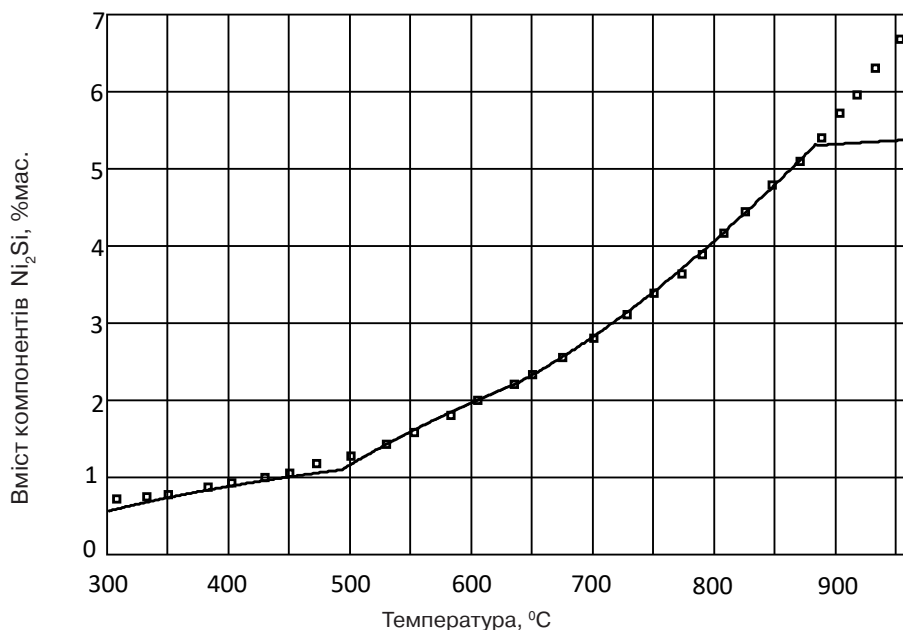


Рис. 2. Температурна залежність «вмісту Ni_2Si » у твердому розчині на основі сплавів міді, які належать до $Cu-Ni_2Si$ квазібінарного перерізу діаграми стану системи $Cu-Ni-Si$: $\square$ – експериментальні дані про лінію сольвус $Cu-Ni_2Si$ квазібінарного перерізу [4]; — – розрахована для бронзи К1НЗ за даними про температурну залежність питомого електричного опору

вмісти елементів, розчинених в основі сплаву при різних температурах. Зробивши додаткові допущення, надалі можливе застосування розробленої моделі для оцінки температурної стійкості зміцнювальних фаз у інших сплавах, в тому числі і більш складних систем.

Список літератури

1. Николаев А. К. Сплавы для электродов контактной сварки / А. К. Николаев, В. М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1978. – 96 с.
2. Николаев А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. И. Новиков, В. М. Розенберг. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
3. Кириевский Б. А. Влияние содержания растворенных элементов в фазе на основе меди на полтермы электрического сопротивления сплавов квазибинарного $Cu-Ni_2Si$ сечения диаграммы состояния системы $Cu-Ni-Si$ / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко, Л. Н. Трубаченко // Процессы литья. – 2012. – № 2. – С. 73–77.
4. Сучков Д. И. Медь и ее сплавы. – М. Металлургия, 1967. – 248 с.
5. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства / под ред. Самсонова. – М.: Металлургия, 1975. – 600 с.
6. Христенко В. В. О возможности получения $Cu-Fe-Cr-C$ сплавов со структурой «замороженная эмульсия» / В. В. Христенко, О. В. Ушкалова, Л. Н. Трубаченко // Процессы литья. – 2016. – №1. – С. 47–53.
7. Христенко В. В. Отримання сплавів зі структурою «замороженої емульсії» на базі системи $Cu-(Fe-Cr-C)$ / В. В. Христенко, О. В. Ушкалова, Д. О. Москалюк // Металознавство та обробка металів. – 2015. – № 4. – С. 57–61.
8. Кириевский Б. А. Распределение элементов в сплавах системы $Cu-Ni-Si-(Fe-Cr-C)$. / Б. А. Кириевский, В. В. Христенко, Л. Н. Трубаченко // Процессы литья. – 2012. – № 1. – С. 55–61.

Поступила 07.11.2019

References

1. Nikolaev, A. K., Rozenberg, V. M. (1978) Alloys for resistance welding electrodes. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
2. Nikolaev, A. K., Novikov, A. I., Rozenberg, V. M. (1983) Chrome bronze. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
3. Kirievsky, B. A., Khristenko, V. V., Trubachenko, L. H. (2012) Effect of dissolved in copper-based phase elements content on the electrical resistance polytherm of quasi-binary Cu–Ni₂Si alloys of the cross section of Cu–Ni–Si state diagram. Protsessy litya, no. 2, pp. 73-77 [in Russian].
4. Suchkov, D. I. (1967) Copper and its alloys. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
5. Samsonov, G. V. (Eds.) (1975) Item Properties. Moscow: Metallurgiya [in Russian].
6. Khrystenro, V. V., Ushkalova, O. V., Trubachenko, L. N. (2016) On the possibility of Cu–Fe–Cr–C alloys obtaining with a "frozen emulsion" structure. Protsessy litya, no. 1, pp. 47-53 [in Russian].
7. Khrystenro, V. V., Ushkalova, O. V., Moskaliuk, D. O. (2015) Production of Cu–(Fe–Cr–C) system based alloys with the structure of a "frozen emulsion". Metaloznavstvo ta obrobka metaliv, no. 4, pp. 57-61 [in Ukrainian].
8. Kirievsky, B. A., Khristenko, V. V., Trubachenko, L. H. (2012) Distribution of elements in Cu–Ni–Si–C (Fe–Cr–C)-system alloys. Protsessy litya, no. 1, pp. 55-61 [in Russian].

Received 07.11.2019

В. В. Христенко, канд. техн. наук, доцент, e-mail: kvad63@meta.ua

О. В. Ушкалова*, инженер, e-mail: starosta_mt51@ukr.net

Е. О. Болобан, студент, e-mail: Ebobloban@gmail.com

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. И. Сикорского» (Киев, Украина)

*Государственная акционерная холдинговая компания «Артем» (Киев, Украина)

БРОНЗЫ КОРСОНА: РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ЭЛЕМЕНТОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ПО ДАННЫМ О ПОЛИТЕРМАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ

Задача эффективной оценки температурного предела сохранения дисперсноупрочненными сплавами показателей эксплуатационных свойств остается актуальной. По результатам предыдущих исследований для дисперсионноотверждающих никель-кремниевых бронз установлена взаимосвязь между составами твердого раствора на основе меди при различных температурах и величиной удельного электрического сопротивления сплава. В частности, установлено, что величина удельного электрического сопротивления бронзы К1НЗ линейно зависит от содержания растворенных в основе элементов и это подтверждается значениями коэффициентов парной корреляции между указанными характеристиками, рассчитанными как для отдельных температурных диапазонов, так и для зависимостей в целом. На базе этих данных предложен способ оценки температурной устойчивости упрочняющих фаз дисперсионноотверждающих сплавов по политермам электрического сопротивления и экспериментально подтвержденная возможность такой оценки. Для сплавов, составы которых принадлежат квазибинарному Cu–Ni₂Si сечению диаграммы состояния системы Cu–Ni–Si, разработана модель зависимости величины удельного электрического сопротивления от температуры. Результаты сравнительного анализа свидетельствуют об адекватности предложенной модели. Основываясь на этой модели, для никель-кремниевой бронзы К1НЗ разработана методика расчета содержания растворенных элементов в фазе на основе меди по данным о температурных зависимостях удельного электрического сопротивления. Установлено, что рассчитанная по экспериментально определенной политерме удельного электрического сопротивления температурная зависимость равновесного состава твердого раствора на основе меди бронзы К1НЗ хорошо согласуется с литературными данными о координатах точек, принадлежащих линии сольвус квазибинарного Cu–Ni₂Si сечения диаграммы состояния системы Cu–Ni–Si. В дальнейшем возможно применение разработанной методики для оценки температурной устойчивости упрочняющих фаз в дисперсноупрочненных медных сплавах более сложных систем, в том числе таких, как Cu–(Fe–Cr–C) и Cu–(Ni–Si)–(Fe–Cr–C).

Ключевые слова: дисперсноупрочненный сплав на основе меди, твердый раствор, упрочняющая фаза, удельное электрическое сопротивление, линия сольвус.

V. V. Khrystenko, Ph.D. (Engin.) Associate Professor, e-mail: kvad63@meta.ua.

O. V. Ushkalova*, Engineer, e-mail: starosta_mt51@ukr.net

E. O. Boloban, student, e-mail: Ebobloban@gmail.com.

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute named after I. Sikorsky» (Kyiv, Ukraine)

* State Joint-Stock Holding Company «Artem» (Kyiv, Ukraine)

CORSON BRONZES: CONTENT OF ELEMENTS DISSOLVED IN COPPER-BASED SOLID SOLUTION CALCULATION BY THE ELECTRIC RESISTANCE POLYTERMS DATA

The task of efficiently assessing of dispersion-strengthened alloys retaining performance temperature limit remains to be of great importance. According to previous investigation results for the dispersion-hardening nickel-silicon bronzes the relationship between copper-based solid solution compositions at various temperatures and alloy specific electrical resistance has been established. In particular, it was found that the K1H3 bronze specific electric resistance linearly depends on the content of elements dissolved in the base and this is confirmed by the values of the pair correlation coefficients between these characteristics, calculated both for individual temperature ranges and for the dependencies as a whole. Based on these data, a method of dispersion-hardening alloys strengthening phases temperature stability assessing by polytherms of electrical resistance has been proposed and experimentally confirmed. For quasi-binary Cu–Ni₂Si cross section of Cu–Ni–Si phase diagram system alloys, a model of specific electrical resistance on temperature dependence has been developed. The comparative analysis results indicate of proposed model adequacy. Based on this model, for nickel-silicon bronze K1H3, a procedure for calculating of dissolved elements in copper-based phase content by electrical resistivity temperature dependences data has been developed. It is established that the temperature dependence of K1H3 bronze copper-based solid solution equilibrium composition calculated by experimentally determined specific electrical resistance polytherm is in a good agreement with literature data on coordinates of points that belong to Cu–Ni–Si diagram quasibinary Cu–Ni₂Si section solvus line. It is possible in future applying the developed technique to assess of temperature stability of more complex dispersively hardened copper alloys such as Cu–(Fe–Cr–C) and Cu–(Ni–Si)–(Fe–Cr–C) strengthening phases.

Keywords: dispersion-strengthened copper-based alloy, solid solution, strengthening phase, specific electrical resistance, solvus line.