

6. Плевака А.В., Трошкина И.Д., Земскова Л.А., Войт А.В. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54, № 7. С. 1229.
7. Солдагов В.С., Сергеев Г.И. // Журн. Всерос. хим. об-ва. 1990. № 1. С. 101.
8. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Химия, 1974.
9. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия. М.: Наука, 1981.
10. Troshkina I.D., Zemskova L.A., Chekmarev A.M. et al. // 7-th Inter. Symp. on Technetium and Rhenium — Science and Utilization: Book of Proceedings (Moscow, Russia, July 4—8, 2011). М.: Publ. House «Granitza», 2011. P. 288.
11. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1979.
12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.

УДК 669.2/8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

© 2014 г. В.Г. Комков, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев

Тихоокеанский государственный университет (ТОГУ), г. Хабаровск

Статья поступила в редакцию 19.12.12 г., доработана 10.05.13 г., подписана в печать 27.05.13 г.

Изучено влияние легирующих элементов (ЛЭ) – Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As – на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации и структурообразования медных сплавов (Cu + ЛЭ). Выявлено, что все исследованные ЛЭ (кроме Ni) увеличивают степень уплотнения (усадки) расплава ($\Delta J_{ж}$) и коэффициент термического сжатия ($\alpha_{ж}$) жидкого медного сплава вследствие ослабления сил связи между атомами меди и легирующих элементов ($F_{Cu-Cu} > F_{Cu-ЛЭ}$). Никель же уменьшает параметры жидкого состояния из-за усиления сил связи между атомами Cu и ЛЭ ($F_{Cu-ЛЭ} > F_{Cu-Cu}$), о чем свидетельствует повышение температуры начала кристаллизации α -твердого раствора. Все рассмотренные легирующие элементы (кроме Ni) понижают температуры начала (t_n) и конца (t_c) кристаллизации α -твердого раствора и расширяют его температурный интервал t_n-t_c . Полученные сплавы меди обладают высокой степенью уплотнения расплава при кристаллизации ($\Delta J_{кр}$): чем плотнее ЛЭ (больше плотность), тем выше величина $\Delta J_{кр}$. В наибольшей степени это относится к Ni, а в наименьшей – к Al и Si. Установлено, что все легирующие элементы до определенного их содержания измельчают структурные составляющие (α -твердый раствор и эвтектиод).

Ключевые слова: медный сплав, процессы кристаллизации, оловянная бронза, гетерофазный расплав, диаграмма состояния, термическое сжатие.

The effect of alloying elements (Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) on the morphology of the liquid phase, crystallization and structure formation processes of copper alloys (Cu + alloying elements) has been investigated. All the investigated alloying elements other than nickel are revealed to rise the degree of compaction (shrinkage) of the melt (ΔJ_{liq}) and the coefficient of thermal contraction (α_{liq}) of liquid copper alloy because of the weakening of the binding forces between the atoms of copper and alloying elements ($F_{Cu-Cu} > F_{Cu-X}$). Nickel reduces the liquid state parameters due to increased binding forces between Cu and X atoms ($F_{Cu-X} > F_{Cu-Cu}$), as evidenced by increase in crystallization temperature of α -solid solution. All the above alloying elements, other than Ni, lower the temperature of α -solid solution crystallization start (t_{liq}) and end (t_c) and extend the temperature range of α -solid solution crystallization $t_{liq}-t_c$. Copper alloys have a high degree of melt compaction during crystallization (ΔJ_{cr}): the denser the alloying element (higher density), the greater the degree of compaction ΔJ_{cr} . It is most valid for Ni and least valid for Al and Si. Up to the certain content, all the alloying elements reduce the structural components to small size (α -solid solution and eutectoid).

Key words: copper alloy, crystallization processes, tin bronze, heterophase melt, phase diagram, thermal contraction.

Комков В.Г. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Детали машин» ТОГУ (380035, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136). E-mail: SL166@rambler.ru.

Ри Э.Х. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой «Литейное производство и технология металлов» ТОГУ. Тел: (4212) 37-52-23. E-mail: erikri999@mail.ru.

Живетьев А.С. – аспирант той же кафедры. E-mail: andrewzhiv@gmail.com.

Современное машиностроение требует применения материалов, обладающих повышенной прочностью и, зачастую, специальными свойствами (износо-, жаро-, коррозионно-стойкостью и др.), обеспечивающими длительную надежную работу деталей в различных условиях эксплуатации. Для получения подобных материалов на основе меди необходимо ее легирование такими элементами, как цинк, алюминий, кремний и др. [1].

Структура сплава, получаемая при кристаллизации, оказывает большое влияние на его физико-механические свойства [2]. Поэтому исследования жидкой фазы и процесса кристаллизации являются актуальными при комплексном изучении структуры и свойств материалов.

Цель настоящей работы — изучение влияния легирующих элементов (ЛЭ), таких как Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As:

- на строение жидкой фазы медных сплавов (Cu + ЛЭ);
- процессы кристаллизации и структурообразования медных сплавов (Cu + ЛЭ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения исследований заключалась в следующем. Медь перегревали до температуры выше температурного порога аномального изменения структурно-чувствительных свойств жидкой меди (1300 °С), а затем после 5-минутной выдержки вводили легирующие элементы. Плавку осуществляли под слоем измельченного порошка графита для раскисления металла. После перемешивания расплава измерялась интенсивность γ -проникающих излучений ($J \sim 1/d$, где d — плотность) в процессе охлаждения со скоростью 20 °С/мин в атмосфере чистого аргона, после предварительного вакуумирования до температуры плавления сплава. Параллельно строилась термограмма кристаллизации методом термического анализа. Плавку осуществляли в алундовом тигле на установке Параболоид-4 конструкции НПО «ЦНИИТМАШ» (г. Москва).

Для бронзы, легированной различными элементами, определялись следующие кристаллизационные параметры и коэффициент термического сжатия (рис. 1):

- t_n и t_c — температуры начала и конца кристаллизации твердого α -раствора (ликвидус и солидус);
- t_n^H и t_n^K — температуры начала и конца перитектического превращения $ж + \alpha \rightarrow \beta$;

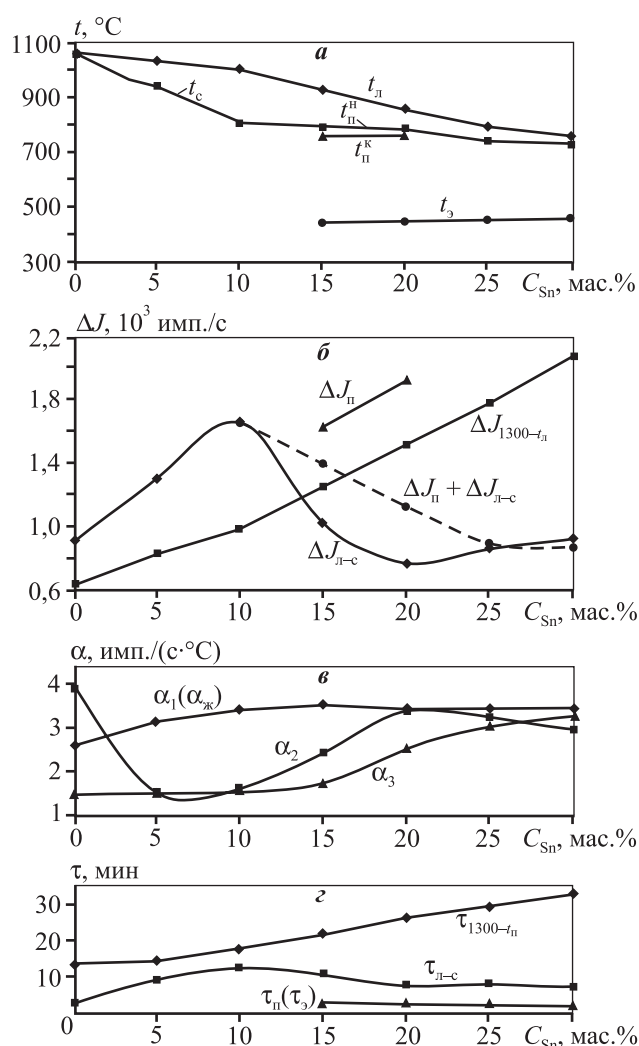


Рис. 1. Кристаллизационные параметры оловянных бронз

t — температура кристаллизации; ΔJ — разность интенсивности γ -проникающих излучений при превращении; α — коэффициент термического сжатия; τ — продолжительность кристаллизации; C_{Sn} — содержание олова

t_3 — температура начала эвтектоидных превращений $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$;

ΔJ_{1300-t_n} — степень уплотнения расплава от температуры перегрева 1300 °С до температуры начала кристаллизации бронзы;

$\Delta J_{л-с}$ — степень уплотнения гетерофазного расплава в процессе кристаллизации;

ΔJ_n — степень уплотнения расплава при перитектической реакции $ж + \alpha \rightarrow \beta$;

$\Delta J_n + \Delta J_{л-с}$ — степень уплотнения сплава от температуры начала кристаллизации до температуры начала перитектической реакции;

α_1 — коэффициент термического сжатия жидкой бронзы;

α_2 и α_3 — коэффициенты термического сжатия твердой фазы в интервале температур соответственно до 800 °С и 400 °С;

$\tau_{1300-t_{\text{п}}}$ — продолжительность охлаждения жидкой фазы до температуры начала кристаллизации сплава;

$\tau_{\text{л-с}}$ — продолжительность кристаллизации α -твердого раствора;

$\tau_{\text{п}}$ — продолжительность перитектического превращения.

Величина $\Delta J_{\text{кр}}$ ($\Delta J_{\text{л-с}}$) характеризует степень уплотнения меди при кристаллизации (рис. 2) после ее завершения по невариантной реакции. Интенсивность твердой меди уменьшается по линейной зависимости ($\alpha_2 = \text{tg}\varphi_2$) до температуры ~800 °С. В диапазоне $t = 810 \div 750$ °С наблюдается отклонение значений J от линейной зависимости в сторону уменьшения до 400 °С ($\alpha_3 = \text{tg}\varphi_3$).

Продолжительность кристаллизации меди ($\tau_{\text{кр}}$) определялась по термограмме (см. кр. 2 на рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интенсивность жидкой меди от 1300 °С до начала кристаллизации $t_{\text{кр}}$ ($t_{\text{л}}$) падает строго по линейной зависимости. Ее уменьшение ($-\Delta J_{1300-t_{\text{л}}}$, или $-\Delta J_{\text{ж}}$) характеризует степень уплотнения жидкой фазы до температуры начала кристаллизации меди. Темп падения интенсивности от температуры определяет коэффициент термического сжатия α_1 ($\text{tg}\varphi_1$) как тангенс угла наклона прямой J от температуры ($\alpha_{\text{ж}}$).

В момент начала кристаллизации меди значение J скачкообразно уменьшается до ее завершения, так как твердая медь является более плотной, чем жидкая фаза.

Из анализа диаграммы состояния Sn—Cu, приведенной в [3], следует, что растворимость олова в меди изменяется по сложной зависимости: в интервале температур ликвидус—солидус она увеличивается в сильной степени, а затем, после завершения перитектической реакции, очень слабо возрастает до температуры начала эвтектоидного превращения t_3 . В интервале температур от 350 °С до комнатной ее величина существенно снижается и при 200 °С в твердом растворе при равновесной кристаллизации составляет не более 1,0 мас.%. Следовательно, при охлаждении α -твердого раствора должны выделять-

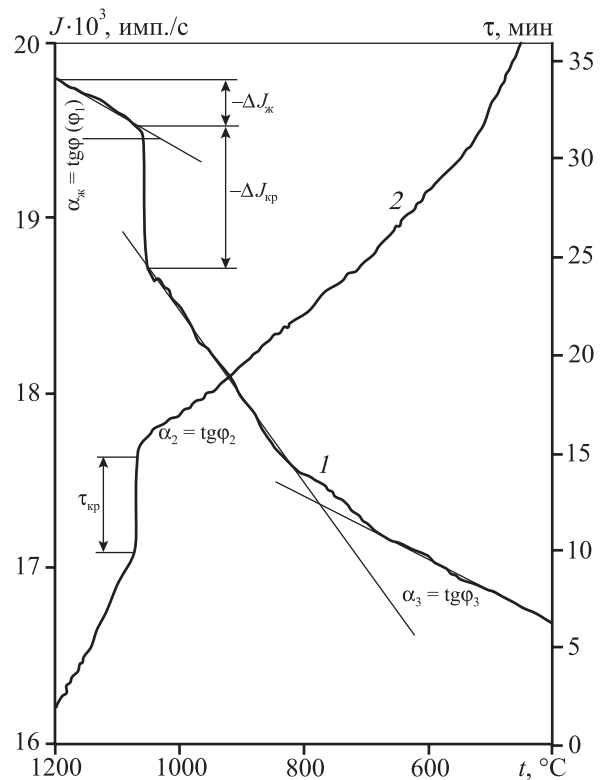


Рис. 2. Политерма интенсивности γ -излучений (1) и термограмма кристаллизации (2) меди

ся избыточные атомы олова в виде интерметаллических фаз (β , δ , γ , ϵ и др.), представляющих твердые растворы на базе электронных соединений.

Фазы β (Cu_5Sn), δ ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$), ϵ (Cu_3Sn) и γ (на базе неизвестного химического соединения) образуются в результате следующих реакций [4, 5]:

- перитектической $L + \alpha \leftrightarrow \beta$ при 798 °С;
- эвтектоидной $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$ при 586 °С;
- эвтектоидной $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$ при 520 °С;
- перитектоидной $\gamma + \epsilon \leftrightarrow \delta$ при 586 °С;
- эвтектоидной $\delta \leftrightarrow \alpha + \epsilon$ при 350 °С.

Однако последний процесс протекает крайне медленно, и при обычных скоростях охлаждения (в заводских условиях) образование эвтектоида ($\alpha + \epsilon$) практически не наблюдалось.

Заканчивая общий обзор диаграммы состояния [3], необходимо указать еще на одно очень важное обстоятельство. Широкая область твердого раствора α , отмеченная сплошной линией, характерна только для так называемых равновесных сплавов, т.е. подвергнутых длительному охлаждению. В реальных условиях охлаждения (в нашем эксперименте его скорость составляла 20 °С/мин) эта область значительно сужается.

Бронзы с содержанием олова 6—10 мас.% принадлежат однофазной области. Процесс их кристаллизации протекает в одну стадию по схеме $\text{ж} \rightarrow \alpha$ в интервале температур $t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$ (см. рис. 1, а).

Как видно, с увеличением C_{Sn} существенно снижаются значения как $t_{\text{л}}$, так и $t_{\text{с}}$. В высокооловянистых сплавах ($C_{\text{Sn}} = 15 \div 25$ мас.%) величина $t_{\text{с}}$ совпадает с температурой перитектической реакции $t_{\text{п}}$. Такие бронзы являются двухфазными, и кристаллизация протекает в 2 стадии:

1) $\text{ж} \rightarrow \alpha$ в интервале $t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$ ($t_{\text{п}}$);

2) $\text{ж} + \alpha \rightarrow \beta$ при $t_{\text{п}} \sim 770$ °С.

В этих бронзах при $t'_{\text{э}} = 570$ °С происходит распад β -твердого раствора по эвтектоидной реакции: $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$, а при $t''_{\text{э}} = 470$ °С протекает аналогичная реакция $\gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$. Фаза δ в соответствии с равновесной диаграммой состояния также образуется по перитектоидной реакции в твердом состоянии: $\gamma + \varepsilon \leftrightarrow \delta$.

Фаза δ , так же как и γ , с понижением температуры распадается с образованием эвтектоида при температуре 350 °С: $\delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$. Однако данный процесс протекает крайне медленно и при обычных скоростях охлаждения (20 °С/мин в наших экспериментах) на политермах интенсивности γ -проникающих излучений и термограммах кристаллизация не фиксируется.

Как видно из рис. 1, увеличение концентрации олова в соответствии с диаграммой равновесного состояния Cu—Sn способствует снижению значений $t_{\text{л}}$ до содержания 30 мас.% Sn и $t_{\text{с}}$ до 15 мас.% Sn. В последнем случае температура солидус совпадает с температурой начала кристаллизации перитектики β -фазы ($t_{\text{с}} = t''_{\text{э}}$).

Степень уплотнения расплава ($-\Delta J_{\text{ж}}$) резко возрастает в диапазоне $C_{\text{Sn}} = 5 \div 30$ мас.% (см. рис. 1, б), так как по мере повышения концентрации олова снижается температура начала кристаллизации бронз. Степень уплотнения бронзы при кристаллизации $\Delta J_{\text{кр}}$ ($\Delta J_{\text{л-с}}$) также увеличивается до $C_{\text{Sn}} = 10$ мас.% (см. рис. 1, б), так как расширяется температурный интервал кристаллизации $t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$. При дальнейшем повышении содержания олова, из-за сужения этого интервала, значение $\Delta J_{\text{л-с}}$ уменьшается до $C_{\text{Sn}} = 20$ мас.%.

При $C_{\text{Sn}} = 15 \div 20$ мас.% последняя капля жидкости, взаимодействуя с α -твердым раствором, превращается в перитектику β -фазы. Даже с учетом объемного изменения при перитектическом превращении ($\Delta J_{\text{п}}$) значение $\Delta J_{\text{п}} + \Delta J_{\text{л-с}}$ уменьшается по мере повышения концентрации олова до 30 мас.%.

Коэффициент термического сжатия $\alpha_{\text{ж}}$ (α_1) возрастает до $C_{\text{Sn}} = 10$ мас.%, стабилизируясь на этом уровне до 30 мас.% Sn (см. рис. 1, в). В бронзах с содержанием олова более 6 мас.% он ниже, чем в жидкой меди. Исключением является бронза с 5 % Sn, где наблюдался минимальный коэффициент термического сжатия жидкой фазы.

Аномальный характер изменения коэффициента α_2 после завершения процесса кристаллизации зафиксирован при 5 мас.% Sn. Дальнейшее увеличение содержания олова до 30 мас.% способствует росту значений α_2 до 20 мас.% Sn с последующим небольшим его уменьшением до 30 мас.% Sn. В общем случае в бронзах коэффициент α_2 меньше, чем в чистой меди.

Коэффициент α_3 практически не изменяется до $C_{\text{Sn}} = 15$ мас.%, однако дальнейшее увеличение концентрации олова способствует росту его значений, по-видимому, связанному с кристаллизацией эвтектоидов.

Продолжительность охлаждения расплава до температуры начала кристаллизации ($\tau_{1300-t_{\text{л}}}$) монотонно возрастает по очевидной причине. Максимальная длительность кристаллизации α -твердого раствора наблюдается при $C_{\text{Sn}} = 10$ мас.%, так как при этом значение температурного интервала $\Delta t = t_{\text{л}} - t_{\text{с}}$ максимально. Время перитектического ($\tau_{\text{п}}$) и эвтектоидного ($\tau_{\text{э}}$) превращений практически не зависит от содержания олова и составляет в среднем 1,5—2,0 мин (см. рис. 1, г).

Также проведены комплексные исследования по влиянию легирующих элементов (Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации и структурообразования медных сплавов (медь + ЛЭ).

Анализ параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{\text{ж}}$ и $\alpha_{\text{ж}}$) позволяет сделать следующие заключения:

- Все легирующие элементы (кроме Ni) увеличивают степень уплотнения (усадки) расплава ($-\Delta J_{\text{ж}}$) в интервале температур от 1300 °С до $t_{\text{л}}$.

- По эффекту возрастания параметров $-\Delta J_{\text{ж}}$ и $\alpha_{\text{ж}}$ ($C_{\text{ЛЭ}} = 5$ мас.%) легирующие элементы располагаются в следующем порядке:

$\alpha_{\text{ж}}$, имп./с(°С): Ni (2,5) \rightarrow As (2,6) \rightarrow Si (3,2) \rightarrow Al (3,3) \rightarrow Mn (3,6) \rightarrow Zn (4,0);

$\Delta J_{\text{ж}} \cdot 10^3$, имп./с: Ni (0,6) \rightarrow As (0,8) \rightarrow Al (0,95) \rightarrow Si (1,0) \rightarrow Zn (1,3) \rightarrow Mn (1,5).

Анализ кристаллизационных параметров сплавов системы Cu—ЛЭ ($C_{\text{ЛЭ}} = 5$ мас.%) показал следующее:

• Все легирующие элементы, кроме Ni, понижают температуры начала (t_n) и конца (t_c) кристаллизации сплавов Cu—ЛЭ. По эффективности повышения этих температур они располагаются следующим образом:

$t_n, ^\circ\text{C}$: Si (960) → Mn (1000) → As (1035) → Zn (1038) → Al (1040) → Ni (1125);

$t_c, ^\circ\text{C}$: Si (900) → Mn (950) → As (960) → Zn (1000) → Al (1025) → Ni (1075).

• По степени расширения температурного интервала кристаллизации α -твердого раствора получен следующий возрастающий ряд:

$\Delta t = t_n - t_c, ^\circ\text{C}$: Al (15) → Zn (35) → Mn и Ni (50) → Si (60) → As (75).

Отсюда можно сделать вывод о том, что кремнистая и мышьяковая бронзы должны обладать невысокой жидкотекучестью и поражены рассеянной мелкой усадочной пористостью, а эвтектический алюминиевый сплав (7,5—9,0 мас.% Al) должен иметь концентрированную усадочную раковину.

• Все легированные сплавы обладают высокими значениями степени уплотнения расплава при кристаллизации (усадке). По степени возрастания этого параметра ЛЭ можно расположить таким образом:

$\Delta J_{кр} \cdot 10^3$, имп./с: Si (1,21) → Al и Zn (1,23) → As (1,25) → Mn (1,4) → Ni (1,47).

• Примерно та же картина наблюдается по значениям плотности:

d , г/см³: Si (2,33) → Al (2,7) → As (5,73) → Zn (7,133) → Mn (7,21÷7,24) → Ni (8,91).

То есть чем плотнее легирующий элемент, тем интенсивнее уплотняется расплав при кристаллизации. Исключением являются мышьяк, так как он вводился в расплав в виде лигатуры, содержащей ~ 6,93 мас.% As.

• По продолжительности кристаллизации получен следующий восходящий ряд ЛЭ:

τ , мин: Al (5,2) → Mn (5,4) → Ni (5,5) → Si (5,8) → Zn (6,0) → As (6,2).

Следовательно, время кристаллизации легированной меди колеблется в пределах 5—6 мин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований выявлено, что легирующие элементы Al, Si, Mn, Zn, As увеличивают степень уплотнения (усадку) и коэффициент термического сжатия жидкой бронзы, а Ni уменьшает значения этих параметров жидкого состояния вследствие ослабления сил связи между атомами меди и легирующих элементов ($F_{\text{Cu-Cu}} > F_{\text{Cu-ЛЭ}}$). Также все изученные ЛЭ (кроме Ni) понижают температуры начала и конца кристаллизации бронзы, расширяют температурный интервал кристаллизации α -твердого раствора и обладают высокой степенью уплотнения расплава при кристаллизации: чем плотнее ЛЭ (больше его плотность), тем выше $\Delta J_{кр}$. В большей степени уплотняет расплав при кристаллизации Ni, в меньшей — Al и Si.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение 14.V37.21.0921).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочвар Н.Р., Леонова Н.П. // Технология легких сплавов. 2009. № 3. С. 71—76.
2. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997.
4. Ри Э.Х., Химухин С.Н., Теслина М.А. // Вест. ТОГУ. 2011. № 4. С. 83—84.
5. Гостищев В.В., Комков В.Г., Химухин С.Н. // Хим. технология. 2011. № 9. С. 547—550.