



УДК 669.15

© В. Г. Комков, 2012

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРОЕНИЕ ЖИДКОЙ ФАЗЫ, ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ БРОНЗ

Комков В. Г. - канд. техн. наук, доц. кафедры «Детали машин», тел.: 22-43-98, e-mail: SL166@rambler.ru (ТОГУ)

Проведено комплексное исследование влияния легирующих элементов (Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации и структурообразования бронзы. Выявлено, что все исследованные легирующие элементы увеличивают степень уплотнения  $-\Delta J_{\text{ж}}$  (усадка) и коэффициент термического сжатия  $\alpha_{\text{ж}}$  жидкой бронзы, кроме никеля, который уменьшает значения этих параметров жидкого состояния, вследствие ослабления сил связи между атомами меди и легирующих элементов ( $F_{\text{Cu-Cu}} > F_{\text{Cu-X}}$ ). Также все легирующие элементы понижают температуры начала  $t_{\text{н}}$  и конца  $t_{\text{к}}$  кристаллизации, кроме никеля, который повышает температуру начала кристаллизации бронзы, расширяют температурный интервал кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора, обладают высокой степенью уплотнения расплава при кристаллизации  $-\Delta J_{\text{кр}}$ ; чем плотнее легирующий элемент (больше плотность), тем выше степень уплотнения  $-\Delta J_{\text{кр}}$ .

A comprehensive study of the effect of alloying elements (Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) on the structure of the liquid phase, crystallization and structure formation of bronze has been made. It was revealed that all alloying elements investigated increase the degree of compaction  $-\Delta J_{\text{ж}}$  (shrinkage) and the coefficient of thermal contraction  $\alpha_{\text{ж}}$  of liquid bronze, except nickel, which reduces the values of these parameters of the liquid state due to the weakening of the binding forces between atoms of copper and ones of alloying elements ( $F_{\text{Cu-Cu}} > F_{\text{Cu-X}}$ ). All the alloying elements reduce the onset temperature  $t_{\text{н}}$  and the end  $t_{\text{к}}$  crystallization temperature, except nickel, which increases the crystallization temperature of bronze. Also, all the alloying elements extend the temperature range of crystallization of  $\alpha$ -solid solution, have a high degree of compaction of the melt crystallization  $-\Delta J_{\text{кр}}$ .

*Ключевые слова:* медные сплавы, диаграммы состояния, легирующие добавки, структурообразование и кристаллизационные параметры.

Исследовалось влияние легирующих элементов (Sn, Al, Si, Mn, Zn, Ni, As) на строение жидкой фазы, кристаллизационные параметры и структурообразование бронзы (Cu + легирующий элемент).

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 меди. После проделанного перемешивания расплава измерялась интенсивность гамма проникающих излучений  $J$  ( $J \sim 1/d$ , 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 алуновом тигле на установке «Параболоид-4».

Определялись следующие параметры жидкого состояния ( $-\Delta J_{\text{ж}}$  и  $\alpha_{\text{ж}}$ ) и кристаллизационные характеристики ( $t_{\text{кр}}$ ,  $t_{\text{л}}$ ,  $t_{\text{с}}$ ,  $\tau_{\text{пр}}$ ,  $-\Delta J_{\text{пр}}$ ,  $\alpha_{\text{тв}}$  и др.). На рис. 1 приведены кристаллизационные параметры и коэффициенты термического сжатия оловянных бронз, где:

- $t_{\text{кр}}$  и  $\tau_{\text{кр}}$  – температура начала и продолжительность кристаллизации;
- $\Delta J_{\text{ж}}$  – степень уплотнения жидкой фазы от температуры перегрева (1300 °С) до температуры начала кристаллизации меди;
- $\Delta J_{\text{кр}}$  – степень уплотнения расплава при кристаллизации;
- $\alpha_{\text{ж}}$  – коэффициент термического сжатия жидкой меди, как тангенс угла наклона  $J$  от температуры ( $\alpha_{\text{ж}} = \text{tg} \varphi_1$ );
- $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  – коэффициент термического сжатия твердой фазы в интервале температур соответственно до 800 ° и 400 °С.

Для бронзы, легированной различными элементами, определялись следующие кристаллизационные параметры и коэффициент термического сжатия:

- $t_{\text{л}}$  и  $t_{\text{с}}$  – температуры начала и конца кристаллизации твердого  $\alpha$ -раствора;
- $t_{\text{п}}$  – температура начала перитектического превращения  $\text{ж} + \alpha \rightarrow \beta$ ;
- $t_3$  – температура начала эвтектоидных превращений  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  и  $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ ;
- $\Delta J_{1300-t_{\text{л}}}$  – степень уплотнения расплава от температуры перегрева 1300 °С до температуры начала кристаллизации бронзы;
- $\Delta J_{\text{л-с}}$  – степень уплотнения гетерофазного расплава в процессе кристаллизации;
- $\Delta J_{\text{п}}$  – степень уплотнения расплава при перитектической реакции  $\text{ж} + \alpha \rightarrow \beta$ ;
- $\Delta J_{\text{п}} + \Delta J_{\text{л-с}}$  – степень уплотнения сплава от температуры начала кристаллизации до температуры начала перитектической реакции;
- $\alpha_1$  – коэффициент термического сжатия жидкой бронзы;
- $\tau_{\text{л-с}}$  – продолжительность кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора;
- $\tau_{\text{п}}$  – продолжительность перитектического превращения;



Температура кристаллизации  $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ), разность интенсивности гамма-проникающих излучений  $\Delta I$  ( $10^3$ , имп/с) при превращении, коэффициенты термического сжатия  $\alpha$  (имп/ $^{\circ}\text{C}$ ), продолжительность кристаллизации  $\tau$  (мин)

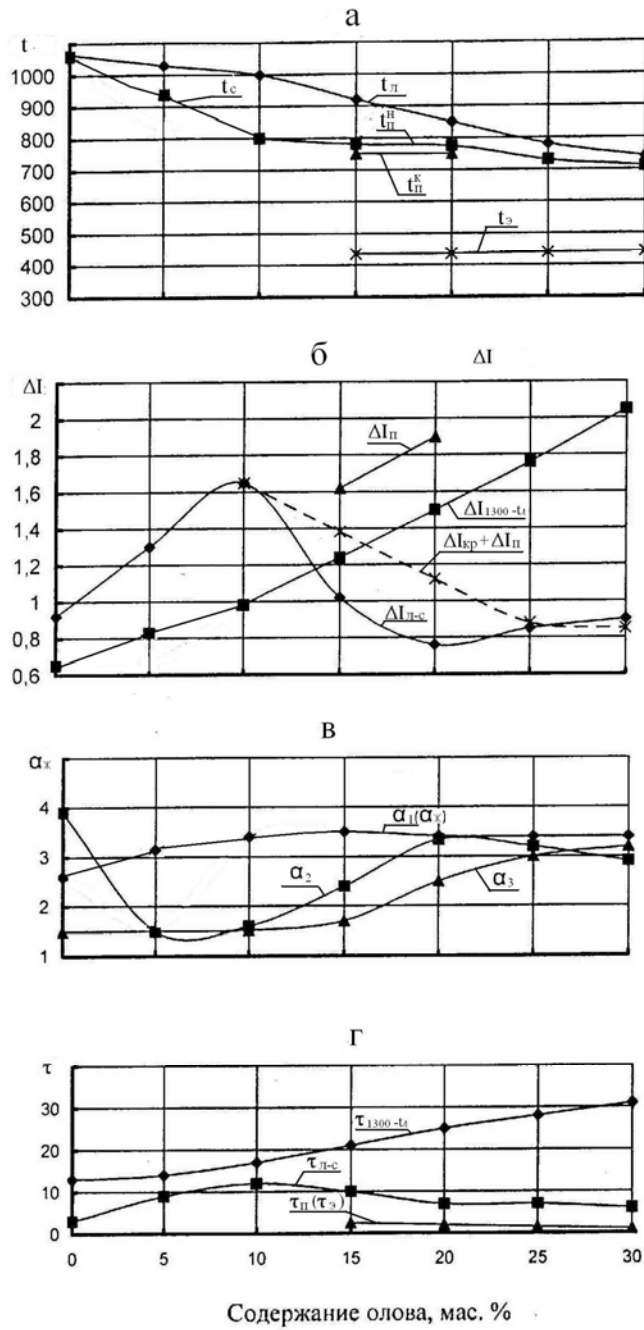


Рис. 1. Кристаллизационные параметры оловянных бронз

-  $\tau_{1300-t_n}$  – продолжительность охлаждения жидкой фазы до температуры начала кристаллизации сплава.

Величина  $\Delta J_{кр}$  ( $\Delta J_{л-с}$ ) характеризует степень уплотнения меди при кристаллизации (рис. 2) после завершения процесса кристаллизации по нонвариантной реакции. Значение  $J$  твердой меди уменьшается по линейной зависимости ( $\alpha_2 = \text{tg}\varphi_2$ ) до температуры примерно 800 °С. В районе этих температур (810 – 750 °С) наблюдается отклонение значений интенсивности от линейной зависимости с последующим линейным уменьшением интенсивности до 400 °С ( $\alpha_3 = \text{tg}\varphi_3$ ).

Продолжительность кристаллизации меди и бронзы  $\tau_{кр}$  определялась по термограмме (кривая 2), рис. 1.

Интенсивность  $J$  жидкой меди от 1300 °С до начала кристаллизации меди  $t_{кр}$  ( $t_n$ ) падает строго по линейной зависимости. Уменьшение интенсивности  $-\Delta J_{1300-t_n}$  ( $-\Delta J_{ж}$ ) характеризует степень уплотнения жидкой фазы до температуры начала кристаллизации меди. Темп падения интенсивности от температуры характеризует температурный коэффициент термического сжатия  $\alpha_1$  ( $\text{tg}\varphi_1$ ), как тангенс угла наклона прямой  $J$  от температуры ( $\alpha_{ж}$ ).

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

На основе анализа диаграммы состояния олово-медь [1-3] следует отметить, что растворимость олова в меди от температуры 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. В интервале температур от 350 °С до комнатной растворимость олова в меди существенно снижается и при 200 °С в твердом растворе растворимость олова при равновесной кристаллизации составляет не более 1,0 мас.%. Следовательно, при охлаждении  $\alpha$  - твердого раствора должно выделяться избыточные атомы олова в виде интерметаллических фаз ( $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ ,  $\varepsilon$  и др.), представляющих твердые растворы на базе электронных соединений.

Фазы  $\beta(\text{Cu}_5\text{Sn})$ ,  $\delta(\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8)$ ,  $\varepsilon(\text{Cu}_3\text{Sn})$  и  $\gamma$  (на базе неизвестного химического соединения) образуются в результате реакций [4]:  $L+\alpha \leftrightarrow \beta$  (при перитектической реакции, 798 °С);  $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$  (при эвтектоидной реакции, 586 °С);  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \gamma$  (при эвтектоидной реакции, 520 °С);  $\gamma + \varepsilon \leftrightarrow \delta$  (при перетектоидной реакции, 586 °С);  $\delta \leftrightarrow \alpha + \varepsilon$  (при эвтектоидной реакции, 350 °С).

Однако этот последний процесс протекает крайне медленно и при обычных скоростях охлаждения (в заводских условиях) образование эвтектоида ( $\alpha+\varepsilon$ ) практически никогда не наблюдается.

Широкая область твердого раствора  $\alpha$ , отмеченная на диаграмме состояния сплошной линией, характерна только для так называемых равновесных сплавов, т.е. сплавов, подвергнутых длительному охлаждению.

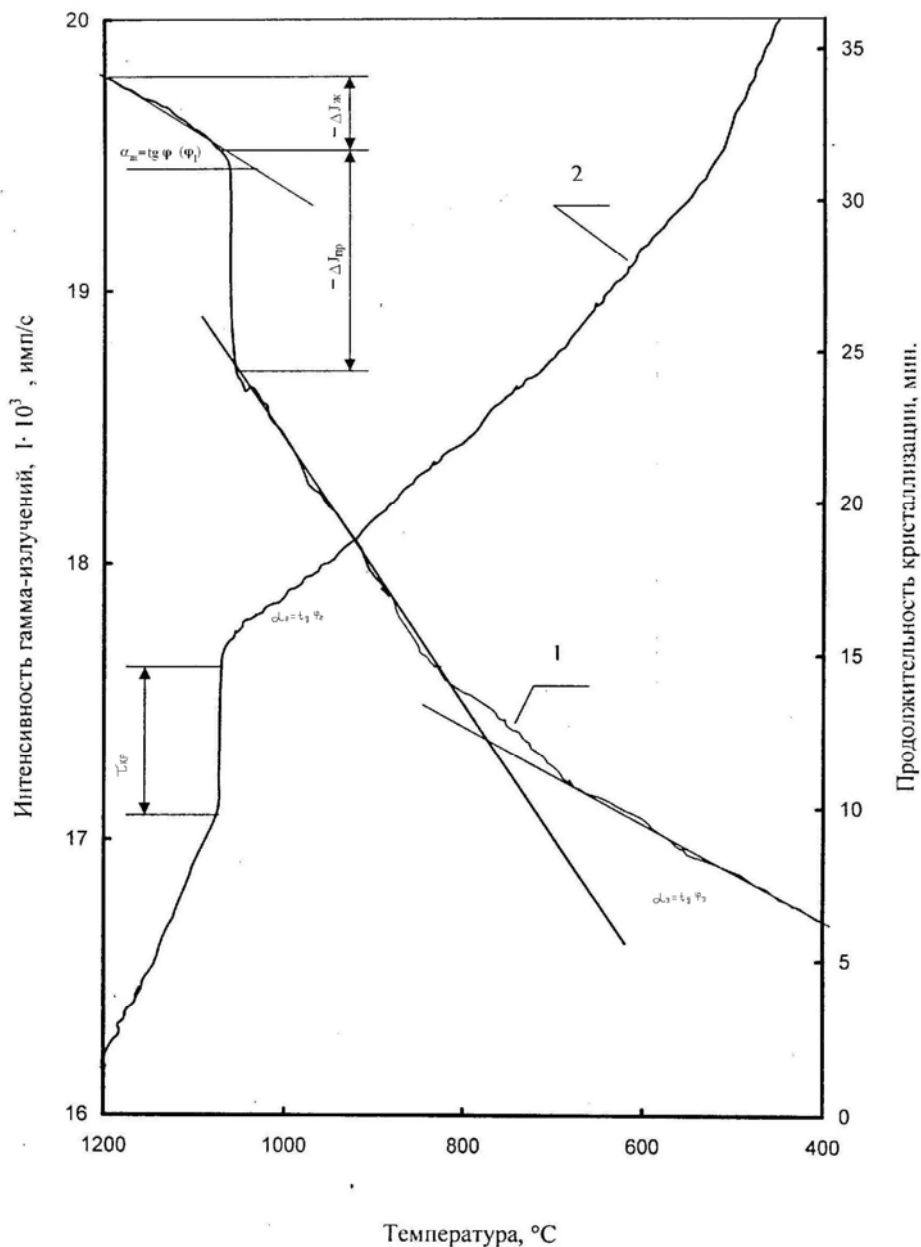


Рис. 2. Политерма интенсивности гамма-излучений (1) и термограмма кристаллизации (2) меди

В реальных условиях охлаждения (в нашем эксперименте скорость охлаждения соответствовала 20 °С в минуту) эта область значительно сужается.

Бронзы с содержанием олова 6,0-10,0 мас.% принадлежат однофазной области. Процесс их кристаллизации протекает в одну стадию по схеме ж→α

в интервале температур ликвидус  $t_l$  - солидус  $t_c$ , рис. 1,а. Как видно, увеличение содержания олова существенно снижает температуру начала кристаллизации твердого раствора  $t_l$ . Температура конца кристаллизации  $t_c$  резко снижается до 30 мас.% Sn. В высокооловянистых сплавах (15,0-25,0 мас.% Sn) температура солидуса совпадает с температурой перетектической реакции  $t_p$ . Эти бронзы являются двухфазными и кристаллизация протекает в следующие две стадии:

1-я стадия:  $ж \rightarrow \alpha$  в интервале  $t_l - t_c$  ( $t_p$ );

2-я стадия:  $ж + \alpha \rightarrow \beta$  при температуре перетектической реакции (770 °С).

В этих бронзах при температуре 570 °С ( $t_3'$ ) происходит распад  $\beta$ -твердого раствора по эвтектоидной реакции:  $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$ , а при температуре 470 °С ( $t_3''$ ) протекает аналогичная реакция:  $\gamma \leftrightarrow \alpha + \delta$ . Фаза  $\delta$ , согласно с равновесной диаграммой состояния, также образуется по перетектоидной реакции в твердом состоянии:  $\gamma + \varepsilon \leftrightarrow \delta$ .

Фаза  $\delta$  так же, как  $\gamma$ , 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 охлаждается (20 °С/мин в наших экспериментах) на политермах интенсивности  $\gamma$ -проникающих излучений и термограммах кристаллизации не фиксируется. Как видно на рис. 4.1, увеличение содержания олова в соответствии с диаграммой равновесного состояния Cu-Sn способствует снижению температуры ликвидуса до 30 мас.% Sn. Аналогичным образом уменьшается температура конца кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора  $t_c$  до содержания 15 мас.% Sn. При содержании 15 мас.% Sn температура  $t_c$  совпадает с температурой начала кристаллизации перитектики  $\beta$ -фазы ( $t_3''$ ).

Степень уплотнения расплава -  $\Delta J_{ж}$  резко возрастает, начиная с 5,0 до 30,0 мас.% Sn (рис.1, б), так как снижается температура начала кристаллизации бронз по мере повышения концентрации олова.

Степень уплотнения бронзы при кристаллизации  $\Delta J_{кр}$  ( $\Delta J_{л-с}$ ) резко возрастает до 10,0 мас.% Sn включительно (рис. 1, б), так как расширяется температурный интервал кристаллизации  $t_l - t_c$ . При дальнейшем повышении содержания олова, из-за сужения этого интервала, значение  $\Delta J_{л-с}$  уменьшается до 20,0 мас.% Sn.

В интервале концентрации олова 15,0-20,0 мас.% последняя капля жидкости, взаимодействуя с  $\alpha$ -твердым раствором, превращается в перитектику  $\beta$ -фазы. Даже с учетом объемного изменения при перитектическом превращении ( $\Delta J_p$ ) значение  $\Delta J_p + \Delta J_{л-с}$  уменьшается по мере повышения концентрации олова до 30,0 мас.%.

Коэффициент термического сжатия  $\alpha_{ж}$  ( $\alpha_1$ ) возрастает до 10,0 мас.% Sn и стабилизируется на этом уровне до 30,0 мас.% Sn (рис. 1, в), в бронзах с содержанием олова более 6,0 мас.% ниже, чем в жидкой меди. Исключением является бронза с 5,0 % Sn, где наблюдался минимальный коэффициент термического сжатия жидкой фазы.



Аномальный характер изменения коэффициента термического сжатия бронз  $\alpha_2$  после завершения процесса кристаллизации наблюдается при 5,0 мас.% Sn. Дальнейшие увеличения содержания олова до 30,0 мас.% способствует росту значений  $\alpha_2$  до 20,0 мас.% Sn с последующим небольшим его уменьшением до 30,0 мас.% Sn. В общем случае в бронзах значение коэффициента  $\alpha_2$ , меньше чем в чистой меди.

Коэффициент  $\alpha_3$  практически не изменяется до 15,0 мас.% Sn. Дальнейшее увеличения содержания олова способствует росту значений  $\alpha_3$ , по видимому, связанному с кристаллизацией эвтектоидов.

Продолжительность охлаждения расплава до температуры начала кристаллизации  $\tau_{1300-t_n}$ , монотонно возрастает по очевидной причине. Максимальная продолжительность кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора наблюдается при 10,0 мас.% Sn, так как при этом значение температурного интервала кристаллизации  $\Delta t = t_l - t_c$  максимален. Продолжительность перитектического ( $\tau_n$ ) и эвтектоидного ( $\tau_s$ ) превращений практически не изменяется от содержания олова и составляет в среднем 1,5-2,0 минут (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 бронз.

Анализ параметров жидкого состояния ( $-\Delta J_{ж}$  и  $\alpha_{ж}$ ) позволяет сделать следующие заключения: все легирующие элементы увеличивают степень уплотнения (усадки) расплава –  $-\Delta J_{ж}$  от 1300 °C до  $t_l$ , кроме никеля; по эффекту возрастания степени уплотнения расплава  $-\Delta J_{ж}$  и  $\alpha_{ж}$  и коэффициента термического сжатия легирующие элементы (при 5,0 мас.%) располагаются в следующий возрастающий ряд:

-  $\alpha_{ж}$ , имп/с·°C: Ni (2,5) → As (2,6) → Si (3,2) → Al (3,3) → Mn (3,6) → Zn (4,0);  
-  $-\Delta J_{ж} \cdot 10^3$ , имп/с: Ni (0,6) → As (0,8) → Al (0,95) → Si (1,0) → Zn (1,3) → Mn (1,5).

Анализ кристаллизационных параметров сплавов системы Cu-X (легирующие элементы) показал следующее:

- все легирующие элементы понижают температуры начала  $t_l$  и конца  $t_c$  кристаллизации сплавов Cu-X, кроме никеля; по эффективности повышения этих температур легирующие элементы (5,0 мас.%) располагаются в следующий возрастающий ряд:

$t_l$ , °C: Si (960) → Mn (1000) → As (1035) → Zn (1038) → Al (1040) → Ni (1125);

$t_c$ , °C: Si (900) → Mn (950) → As (960) → Zn (1000) → Al (1025) → Ni (1075);

- по степени расширения температурного интервала кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора легирующие элементы располагаются при 5,0 мас.% в следующий возрастающий ряд:

$\Delta t = t_l - t_c$ , °C: Al (15) → Zn (35) → Mn и Ni (50) → Si (60) → As (75).

Отсюда можно сделать вывод о том, что кремнистая и мышьяковая бронза должны обладать невысокой жидкотекучестью и поражены рассеянной мелкой усадочной пористостью; 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) –  $\Delta J_{кр}$ ; по степени возрастания этого параметра легирующие элементы можно расположить в следующий возрастающий ряд при 5,0 мас. %:

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

- примерно по аналогичной зависимости располагаются легирующие элементы по значениям плотности:

$d_{20}$ , г/см<sup>3</sup>: Si (2,33) → Al (2,7) → As (5,73) → Zn (7,133) → Mn (7,21 – 7,24) → Ni (8,91).

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.

**Выводы:**

Выявлено, что все исследованные легирующие элементы увеличивают степень уплотнения  $-\Delta J_{ж}$  (усадка) и коэффициент термического сжатия  $\alpha_{ж}$  жидкой бронзы, кроме никеля, который уменьшает значения этих параметров жидкого состояния, вследствие ослабления сил связи между атомами меди и легирующих элементов ( $F_{Cu-Cu} > F_{Cu-X}$ ). Также все легирующие элементы понижают температуры начала  $t_n$  и конца  $t_c$  кристаллизации, кроме никеля, который повышает температуру начала кристаллизации бронзы, расширяют температурный интервал кристаллизации  $\alpha$ -твердого раствора, обладают высокой степенью уплотнения расплава при кристаллизации  $-\Delta J_{кр}$ ; чем плотнее легирующий элемент (больше плотность), тем выше степень уплотнения –  $\Delta J_{кр}$ ; наиболее уплотняет расплав при кристаллизации никель; в меньшей степени – Al и Si.

### Библиографические ссылки

1. *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. - М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
2. *Бочвар Н.Р., Леонова Н.П.* Легирование сплавов на основе меди для получения плёночных материалов со специальными свойствами // Технология легких сплавов. - 2009. - № 3. - С. 71-76.
3. *Ри Хосен, Ри Э.Х., Химухин С.Н., Теслина М.А.* Импульсная обработка расплавов салола и алюминия // Вестник Тихоокеанского государственного университета. - 2011. - № 4. - С. 83-88.
4. *Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И.* Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1972. – 480 с.