



УДК 669.154

Поступила 02.08.2017

## НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ

## NANOSTRUCTURAL PROCESSES OF MELTING AND MOULDING OF TIN BRONZE

*Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Институт технологии металлов НАН Беларуси, г. Могилев, Беларусь, ул. Бялыницкого-Бирули, 11. E-mail: lms@itm.by*

*E. I. MARUKOVICH, V. YU. STETSENKO, Institute of Technology of Metals of the National Academy of Sciences of Belarus, Mogilev, Belarus, 11, Bialynitskogo-Biruli str. E-mail: lms@itm.by*

*Показано, что плавление и литье оловянной бронзы являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами. В них главную роль играют центры кристаллизации дендритов  $\alpha$ -фазы, нанокристаллы  $\alpha$ -фазы, растворенный и адсорбированный кислород. Роль модифицирующих кристаллов  $\text{Cu}_3\text{P}$  сводится к уменьшению концентрации растворенного кислорода и интенсификации процесса коагуляции нанокристаллов  $\alpha$ -фазы в центры кристаллизации дендритов  $\alpha$ -фазы.*

*It is shown that melting and molding of tin bronze are difficult physical and chemical nanostructural processes. The major role in these processes is played by the centers of crystallization of dendrites of a  $\alpha$ -phase,  $\alpha$ -phase nanocrystals, the dissolved and adsorbed oxygen. The role of the modifying crystals of  $\text{Cu}_3\text{P}$  is restricted to reduction of concentration of the dissolved oxygen and to intensification of process of coagulation of nanocrystals of a  $\alpha$ -phase in the centers of crystallization of dendrites of a  $\alpha$ -phase.*

**Ключевые слова.** Оловянная бронза, плавка, литье, модифицирование, нанокристаллы, фосфористая медь, центры кристаллизации, дендриты, адсорбированный кислород.

**Keywords.** Tin bronze, melting, molding, modifying, nanocrystals, phosphorous copper, the centers of crystallization, dendrites, the adsorbed oxygen.

Среди медных сплавов наибольшее распространение получила оловянная бронза с содержанием олова до 10%. Она обладает хорошими литейными и эксплуатационными свойствами и применяется в основном в качестве подшипников скольжения и направляющих втулок. Основным недостатком оловянной бронзы являются относительно невысокие механические свойства. Чтобы их повысить, используют процессы модифицирования микроструктуры отливок при их затвердевании. Для повышения механических свойств оловянной бронзы в основном применяют фосфористую медь, содержащую кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$ , которые обладают хорошим раскисляюще-модифицирующим эффектом. Он сводится к уменьшению в расплаве количества закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и повышению дисперсности дендритов  $\alpha$ -фазы. Принято считать, что при модифицировании кристаллы модификатора являются центрами кристаллизации (ЦК) основной (ведущей) фазы. Для этого необходимо, чтобы их кристаллические решетки соответствовали принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского. По уточненным данным кристаллические решетки  $\text{Cu}_3\text{P}$  и  $\alpha$ -фазы оловянной бронзы должны быть идентичны по структуре и отличаться по параметрам не более чем на 8% [1]. Кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$  имеют гексагональную решетку с параметрами:  $a = 0,695$  нм и  $c = 0,712$  нм [2]. Кристаллы  $\alpha$ -фазы оловянной бронзы имеют гранецентрированную кубическую решетку с параметром  $a = 0,367$  нм [2]. Таким образом, кристаллические решетки  $\text{Cu}_3\text{P}$  и  $\alpha$ -фазы оловянной бронзы не соответствуют принципу структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Поэтому с точки зрения общепринятой (классической) теории модифицирования не ясен модифицирующий механизм воздействия кристаллов  $\text{Cu}_3\text{P}$  на структуру оловянной бронзы при ее затвердевании.

Теория модифицирования сплавов должна исходить из теории жидкого состояния. В настоящее время она слабо разработана и достаточно противоречива. Современные представления о металлической жидкости основаны на том, что расплав – однофазная жидкость, состоящая из атомов. Кроме того, они по непонятному (случайному) механизму периодически и с очень высокой частотой образуют достаточно сложные упорядоченные области – кластеры. Их строение очень близко к структурам кристаллических фаз сплава. Считают, что время жизни кластеров составляет  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  с [3]. Такие крайне нестабильные структурные образования не могут быть центрами кристаллизации (ЦК) фаз. Поэтому классическая теория модифицирования опирается на теорию гетерогенного зародышеобразования, по которой в качестве ЦК выступают стабильные в расплаве интерметаллидные или неметаллические частицы. Но такие представления не могут объяснить механизм модифицирования кристаллами  $\text{Cu}_3\text{P}$  структуры оловянной бронзы при ее затвердевании.

Чтобы понять процессы, происходящие при затвердевании сплавов, необходимо знать, что происходило до их кристаллизации. Для этого автор предлагает считать расплав, состоящим в основном из термодинамически стабильных (равновесных) нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон. В пользу таких представлений (теории) о структуре расплавов предоставляются следующие аргументы.

1. Между жидким и твердым кристаллическими состояниями должна быть наследственная структурная связь. Это означает, что в расплаве должны стабильно существовать, как минимум, элементарные кристаллические ячейки фаз.

2. Из результатов по центрифугированию жидких бинарных сплавов следует, что в расплаве существуют упорядоченные зоны (нанокристаллы) фаз с радиусом 2–5 нм [4].

3. Процессы адсорбции, связанные с газонасыщением расплава, его дегазацией и действием поверхностно-активных элементов, требуют стабильных межфазных границ раздела.

4. Для обеспечения принципа структурно-размерного соответствия Данкова-Конобеевского необходимо, чтобы при кристаллизации существовали ЦК, состоящие из нанокристаллов фаз.

5. Правило фаз с учетом лапласовского давления доказывает, что расплав металла должен состоять из двух равновесных фаз: нанокристаллов и разупорядоченных зон [5].

6. Термодинамика и кинетика формирования дендритов фаз при высоких скоростях затвердевания сплавов требует, чтобы основными строительными структурными элементами процесса кристаллизации были не атомы, а нанокристаллы фаз.

7. Прямые дифракционные исследования и эксперименты по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов доказывают, что в расплавах довольно долго (стабильно) существуют кристаллические наноструктурные образования фаз (нанокристаллы) [3].

8. Высокая устойчивость нанокристаллов фаз в расплаве кинетически обеспечивается за счет относительно низких значений удельной межфазной поверхностной энергии. Ее значение для нанокристаллов  $\text{Cu}$  дисперсностью 3,0 нм составляет  $0,67 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$  [5].

9. Установлено, что при плавлении металлов может атомизироваться в среднем только 3% ионов [5]. В результате уменьшается количество свободных электронов, что ослабляет металлическую связь. Это приводит к тому, что микрокристаллы распадаются на нанокристаллы и образуются бесструктурные атомизированные зоны, которые обеспечивают расплаву высокие реологические свойства.

10. При плавлении металлов их коэффициенты диффузии (самодиффузии) скачкообразно увеличиваются в 1000–10 000 раз [4]. Соответственно, во столько же раз возрастают потоки веществ. Это свидетельствует о том, что в расплавах происходит кооперативный, нанокристаллический перенос веществ, а основными структурными единицами являются не атомы, а нанокристаллы.

Исходя из того, что расплавы в основном состоят из нанокристаллов фаз и бесструктурных атомизированных зон, можно исследовать и понять процессы плавки и литья оловянной бронзы. Плавка оловянной бронзы включает расплавление сплава и перегрев расплава, а литье – процесс его взаимодействия с фосфористой медью и кристаллизацию дендритов  $\alpha$ -фазы. При плавлении оловянной бронзы происходит распад дендритов  $\alpha$ -фазы ( $\alpha^D$ ) на их центры кристаллизации ( $\alpha^H$ ), нанокристаллы ( $\alpha^H$ ), атомы меди ( $\text{Cu}^a$ ) и олова ( $\text{Sn}^a$ ) по следующей реакции:



При перегреве расплава и его взаимодействии с парами воды ( $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ) воздушной атмосферы происходит следующая реакция:



Растворенный водород и кислород диффундируют в бесструктурные зоны расплава, где последний адсорбируется в первую очередь на ЦК дендритов  $\alpha$ -фазы. Водород на ней не адсорбируется, поскольку не образует гидридов с медью и оловом. При достижении определенной концентрации адсорбированного кислорода  $\alpha^{\text{II}}$  распадаются по эффекту Ребиндера на  $m$  более мелких нанокристаллов по следующей реакции:



В результате концентрация  $\alpha^{\text{II}}$  в расплаве уменьшается, что способствует получению в отливке крупнокристаллической структуры. Кроме того, растворенный кислород активно взаимодействует с  $\alpha^{\text{H}}$  с образованием в основном нанокристаллов закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{H}}$  по следующей реакции:



Между растворенным и адсорбированным кислородом существует термодинамическое равновесие. При снижении  $[\text{O}]$  уменьшается концентрация адсорбированного кислорода. Этому способствует обработка расплава оловянной бронзы фосфористой медью, содержащей в среднем 10% Р (МФ1). В ней кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}$  входят в состав эвтектики, которая плавится при температуре 714 °С [2]. Фосфористую медь вводят в расплав в конце плавки при температуре 1150–1200 °С [6]. При этом кристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{K}}$  распадаются на их центры кристаллизации ( $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{II}}$ ), нанокристаллы ( $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{H}}$ ), молекулы ( $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{M}}$ ) по следующей реакции:



В основном (более 90%) образуются нанокристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{H}}$ . В перегретом расплаве оловянной бронзы они взаимодействуют с растворенным кислородом и нанокристаллами закиси меди по следующей реакции:



Газообразный  $\text{P}_2\text{O}_5$  легко удаляется от фронта реакции, что, по правилу Ле Шателье, существенно сдвигает течение реакции (6) вправо и увеличивает ее выход. Модифицирующие нанокристаллы  $\text{Cu}_3\text{P}^{\text{H}}$  уменьшают концентрацию растворенного и соответственно адсорбированного кислорода, что активизирует процесс коагуляции нанокристаллов  $\alpha$ -фазы в  $\alpha^{\text{II}}$  по следующей реакции:



В результате концентрация ЦК  $\alpha$ -фазы возрастает и структура отливок становится мелкокристаллической. После обработки расплава оловянной бронзы фосфористой медью кристаллизация дендритов  $\alpha$ -фазы происходит по следующей реакции:



При добавлении в расплав оловянной бронзы относительно большого количества фосфористой меди процесс снижения концентрации адсорбированного кислорода значительно ускоряется. В результате существенно возрастает интенсивность коагуляции  $\alpha^{\text{H}}$ , что приводит к укрупнению ЦК  $\alpha$ -фазы и снижению концентрации  $\alpha^{\text{II}}$  в расплаве. При его последующем затвердевании структура отливок из оловянной бронзы становится крупнокристаллической. Происходит так называемый процесс перемодифицирования. Следует отметить, что, согласно уравнению (2), при постоянной влажности воздуха выполняется условие:  $2[\text{H}][\text{O}] = \text{const}$ . Это означает, что при уменьшении в перегретом расплаве оловянной бронзы концентрации кислорода в соответствии с уравнением (4) концентрация водорода возрастает. Это способствует образованию в отливках газоусадочной пористости. Для снижения концентрации водорода в расплаве его подвергают дегазации осушенными азотом либо аргоном.

Таким образом, плавка и литье оловянной бронзы являются сложными физико-химическими наноструктурными процессами, в которых определяющую роль играют центры кристаллизации дендритов  $\alpha$ -фазы, ее нанокристаллы, растворенный и адсорбированный кислород.

### Литература

1. Стеценко В. Ю. Определение механизмов литья алюминиево-кремниевых сплавов с высокодисперсной и инвертированной микроструктурой // Литье и металлургия. 2013. № 2. С. 22–29.
2. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справ. М.: Наука, 1979.

3. **Бродова И. Г., Попель П. С., Барбин Н. М., Ватолин Н. А.** Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
4. **Ершов Г. С., Черняков В. А.** Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Metallurgy, 1978.
5. **Стеценко В. Ю.** Кластеры в жидких металлах – стабильные нанокристаллы // Литье и металлургия. 2015. № 2. С. 33–35.
6. **Кудюмов А. В., Пикунов М. В., Чурсин В. М., Бибилов Е. Л.** Производство отливок из цветных металлов. М.: Metallurgy, 1986.