

О ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ Cu–Pb ПУТЕМ ГОМОГЕНИЗАЦИИ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА

© 2016 г. **О.А. Чикова, Г.В. Сакун, В.С. Цепелев**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 22.12.14 г., доработана и подписана в печать 08.05.16 г.

Исследована микроструктура сплавов Cu–Pb, содержащих 7, 32, 50, 55 и 73 ат.% Pb, предварительно перегретых в жидком состоянии до температуры 1300 °С и закристаллизованных со скоростью охлаждения 10 °С/с. Показано, что перегрев расплава приводит к полному или частичному подавлению расслоения металла и формированию более однородной его структуры, что косвенно свидетельствует об изменении структурного состояния металлической жидкости. Обосновано применение гомогенизирующей термической обработки расплавов Cu–Pb путем перегрева до определенной для каждого состава температуры как способа получения массивных слитков с однородной структурой. Показано, что сплав Cu–50 ат.% Pb, характеризующийся наибольшим значением энтропии смешения, является наиболее перспективной композицией для получения массивных слитков способом гомогенизирующей термической обработки расплава. Наименьшая разность значений микротвердости фаз на основе меди и свинца для сплава Cu–50 ат.% Pb определяет способность материала выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения и разрушения, а также устойчивость к различным видам изнашивания.

Ключевые слова: сплавы Cu–Pb, микроструктура, микротвердость, расплав, расслоение, монотектика, термическая обработка расплава.

Чикова О.А. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физики УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19).
E-mail: chik63@mail.ru.

Сакун Г.В. – канд. физ.-мат. наук, доцент той же кафедры. E-mail: sagal-66@inbox.ru.

Цепелев В.С. – докт. техн. наук, директор Исследовательского центра физики металлических жидкостей Института материаловедения и металлургии УрФУ. E-mail: v.s.tsepelev@ustu.ru.

Для цитирования: Чикова О.А., Сакун Г.В., Цепелев В.С. О получении сплавов Cu–Pb путем гомогенизации жидкого металла // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 76–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-76-82.

Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S.

On production of Cu–Pb alloys by liquid metal homogenization

The study covers the microstructure of Cu–Pb alloys containing 7, 32, 50, 55 and 73 at.% Pb preliminary superheated in their liquid state to 1300 °C and crystallized at a cooling rate of 10 °C/sec. It was demonstrated that melt overheating resulted in complete or partial suppression of metal separation and formation of its more uniform structure that serve as an indirect evidence of changes in the structural state of metallic liquid. The application of homogenizing heat treatment of Cu–Pb melts by superheating to a temperature specific for each compound as a method to obtain massive ingots with a homogeneous structure was justified. It was demonstrated that Cu–50 at.% Pb alloy characterized by the highest value of mixing entropy is the most promising composition for massive ingot production by homogenizing heat treatment of a melt. The minimum micro-hardness difference of phases based on copper and lead for Cu–50 at.% Pb alloy determined material ability to withstand mechanical loads without residual deformation and failure, as well as its resistance to various types of wear.

Keywords: Cu–Pb alloys, microstructure, micro-hardness, melt, separation, monotectic, melt heat treatment.

Chikova O.A. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Prof., Department of physics, Ural Federal University named after the first Russian President Boris Yeltsin (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: chik63@mail.ru.

Sakun G.V. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor, Department of physics, UrFU. E-mail: sagal-66@inbox.ru.

Tsepelev V.S. – Dr. Sci. (Tech.), Director of Research center of the Institute of physics of metal liquids, UrFU.
E-mail: v.s.tsepelev@ustu.ru.

Citation: Chikova O.A., Sakun G.V., Tsepelev V.S. O poluchenii splavov Cu–Pb putem gomogenizatsii zhidkogo metalla. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 4. P. 76–82. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-4-76-82.

Введение

Сплавы Cu–Pb известны как перспективный антифрикционный материал [1–3]. Относительная простота их получения в наиболее практиче-

ски важном интервале концентраций объясняется особенностями диаграммы состояния этой системы: невысокой критической температурой рассло-

ения $t_{кр} = 1000$ °С (температура монотектического превращения $t_M = 955$ °С) и значительным содержанием свинца в сплаве монотектического состава — 15,5 ат. %[4]. Основной проблемой при производстве отливок из таких сплавов является получение однородной по сечению структуры с высокой дисперсностью выделений. Расплавы Cu—Pb, нагретые выше температуры несмешиваемости, расслаиваются до кристаллизации на две жидкости, которые в поле силы тяжести разделяются по плотностям. В результате образуется неоднородный слиток, нижняя часть которого обогащена свинцом. Подавить расслоение можно, используя кристаллизацию жидкого металла с повышенной скоростью охлаждения ($v_{охл} = 103 \div 106$ °С/с) либо перегревая расплав на 200—400 °С выше «купола» макрорасслоения [5—8].

По нашему мнению, гомогенизирующая термическая обработка расплава путем его перегрева до определенной для каждого состава температуры $t_{том}$ — наиболее перспективный способ получения сплава Cu—Pb с однородной структурой [7—9]. Он позволяет изготавливать массивные слитки в условиях естественной гравитации даже при сравнительно невысоких скоростях охлаждения. Идея предложенного метода основана на предположении о том, что за пределами области несмешиваемости в металлической жидкости в течение длительного времени могут существовать мелкодисперсные капли коллоидного масштаба, обогащенные одним из компонентов. Для их разрушения нужны перегревы над куполом расслоения до определенной для каждого состава температуры $t_{том}$ или иные энергетические воздействия на расплав. После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации металла.

Ранее [7, 8] было экспериментально установлено, что разрушение микрогетерогенной структуры расплавов монотектических систем Al—In и Al—Pb при последующих охлаждении и кристаллизации приводит к полному или частичному подавлению расслоения и формированию однородной микроstructures с высокой дисперсностью выделений.

В данной работе изучена микроstructure сплавов Cu—Pb, предварительно перегретых в жидком состоянии до температуры 1300 °С и закристаллизованных со скоростью охлаждения 10 °С/с. Для исследования были выбраны сплавы указанной системы с концентрациями свинца 7, 32, 50, 55 и

73 ат.%, так как составы Cu—7%Pb и Cu—73%Pb находятся за пределами купола макрорасслоения, а остальные — внутри него, причем справа и слева от эквипотенциального состава [4]. Медные сплавы, содержащие 32, 50 и 55 ат.% Pb, в жидком состоянии расслаиваются на две жидкости, которые в поле силы тяжести разделяются по плотностям.

Как показало ранее проведенное вискозиметрическое исследование, для расплавов Cu—Pb [10] $t_{том} < 1300$ °С (рис. 1). В данной работе проверяли гипотезу о том, что максимальная энтропия смешения компонентов сплава, характерная для эквипотенциального состава, способствует формированию более однородной макроstructure слитка.

Ранее в работе [1] уже изучалось влияние перегрева до 1000—1400 °С расплава Cu—Pb монотектического состава на микроstructure слитка. Скорости охлаждения металла не превышала 10 °С/с. Было экспериментально показано, что при увеличении температуры нагрева расплава перед кристаллизацией включения свинца несколько измельчаются и однородность их распределения также возрастает, однако нерегулярность в форме и размерах этих включений сохраняется. Повышенные скорости охлаждения до 150 °С/с с закалкой от 1100 °С позволило получить эффект полного подавления ликвации и сильного диспергирования включений фазы на основе свинца для сплавов, содержащих 15,5—65,0 ат.% Pb. Микрорентгено-

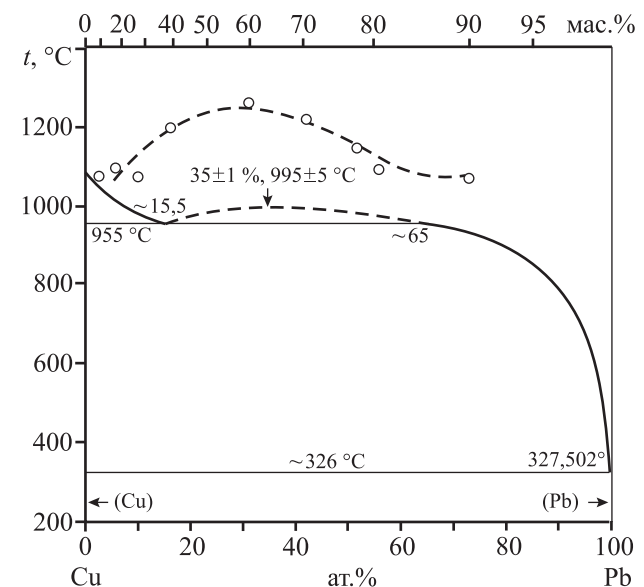


Рис. 1. Диаграмма состояния сплавов Cu—Pb [4]

○ — купол распада микрогетерогенности, построенный авторами настоящей работы по результатам измерения вязкости расплава (данные [10])

спектральный анализ выявил аномальное пересыщение твердых растворов: на основе меди свинцом — в 30 раз, а на основе свинца медью — в 15 раз. Оказалось, что у закаленного образца микротвердость в среднем выше в 1,5 раза, а плотность ниже на 7–10 % [1].

В отличие от [1] в настоящей работе изучается влияние на степень однородности слитка элементного состава сплава и перегрева расплава выше определенной для каждого состава температуры. Скорость охлаждения металла в том и другом случаях была одинакова — примерно 10 °С/с. Кроме того, предложен механизм, поясняющий формирование более однородной структуры в сплавах системы Cu—Pb после воздействия перегрева.

Идея основана на предположении о том, что за пределами области несмешиваемости в жидких металлических сплавах с эвтектическим и монотектическим типами диаграммы состояния существуют мелкодисперсные капли коллоидного масштаба, обогащенные одним из компонентов. Для их разрушения нужен перегрев над куполом расслоения до определенной для каждого состава температуры ($t_{\text{ГОМ}}$), которая определяется по результатам исследования температурных зависимостей какого-либо структурно-чувствительного свойства расплава, например вязкости (см. рис. 1). После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия его кристаллизации [8, 9]. В работе [1] научно обоснованного определения температуры перегрева расплава Cu—Pb монотектического состава не проводилось.

Материалы и методика эксперимента

Объектами исследования были сплавы Cu—Pb с содержанием свинца 7, 32, 50, 55 и 73 ат.%, полученные в лабораторных условиях методом литья. Металл в печи сопротивления в атмосфере высокочистого гелия нагревался до 1300 °С и кристаллизовался со скоростью 10 °С/с. Шихтовыми материалами служили медь марки М00к и свинец квалификации ХЧ.

Структура литых образцов изучена традиционными методами качественной и количественной металлографии с помощью оптических микроскопов МБС-9 и Neophot-32.

Микротвердость (H_{μ} , МПа) фазовых составляющих слитка измерялась с помощью прибора ПТМ-3 (ГОСТ 9450-76) при нагрузке 20 гс (1 гс = $9,80665 \cdot 10^{-3}$ Н).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты металлографического анализа сплавов Cu—Pb, предварительно перегретых в жидком состоянии до 1300 °С, представлены на рис. 2 и 3. Купол распада микрогетерогенности для расплавов Cu—Pb лежит ниже 1300 °С (см. рис. 1), таким образом, исследованы слитки, полученные кристаллизацией гомогенного расплава [8]. После их нагрева до 1300 °С > $t_{\text{ГОМ}}$ зафиксировано переохлаждение жидкого металла $\Delta t = 50\text{--}140$ °С, что также подтверждает нашу гипотезу о гомогенизации металлической жидкости.

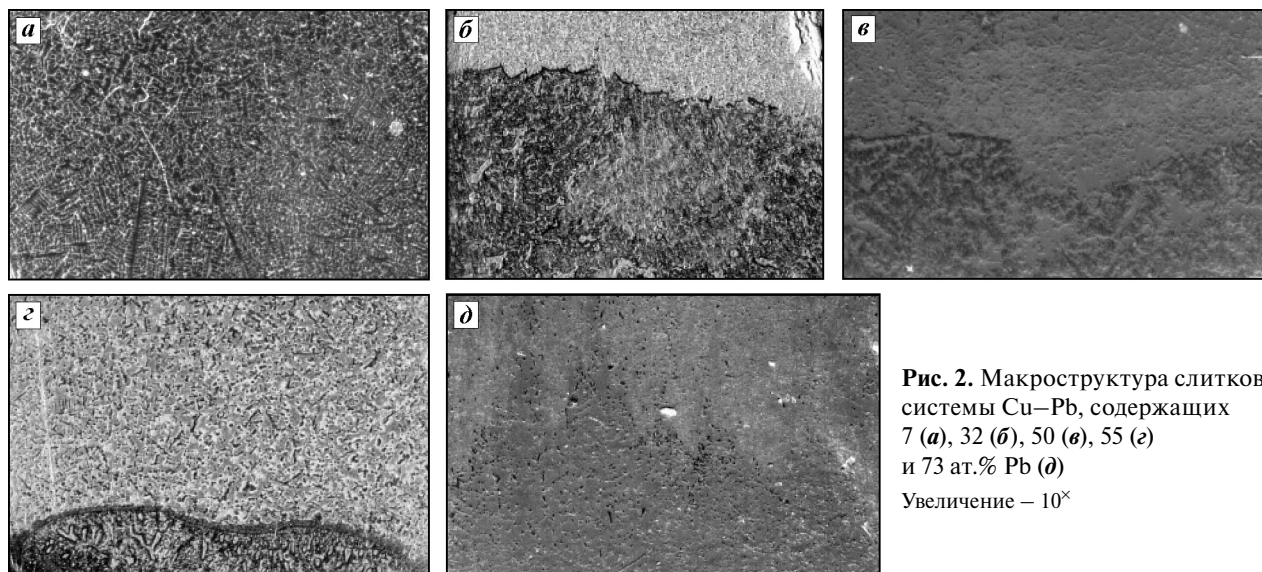


Рис. 2. Макроструктура слитков системы Cu—Pb, содержащих 7 (а), 32 (б), 50 (в), 55 (г) и 73 ат.% Pb (д)
Увеличение — 10^х

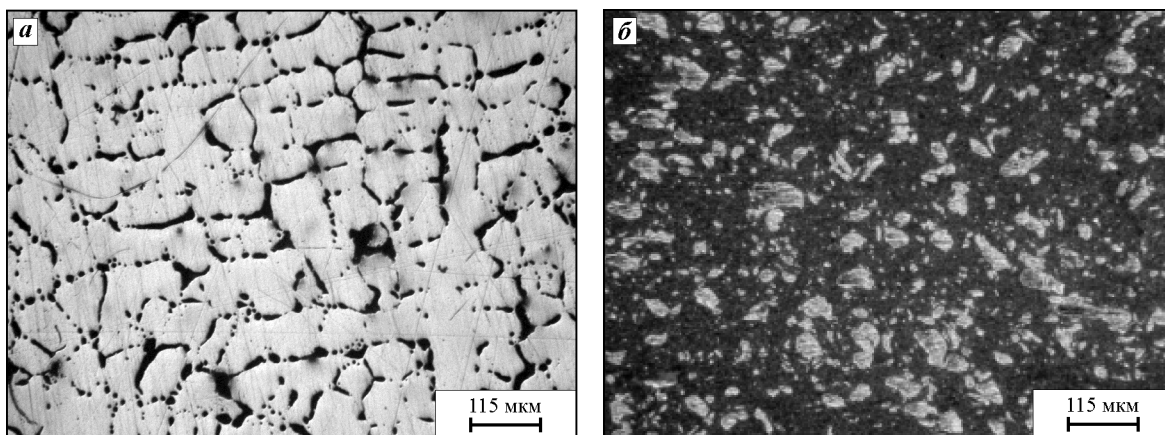


Рис. 3. Микроструктура слитков Cu–7ат.%Pb (а) и Cu–73ат.%Pb (б) без расслоения

Из данных рис. 2 и 3 следует, что нагрев расплавов, содержащих 7 и 73 ат.% Pb, до $t > t_{\text{ГОМ}}$ при последующем охлаждении и кристаллизации со скоростью порядка $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ приводит к формированию полностью однородных по сечению макро- и микроструктур слитка. Для сплавов с 35, 50 и 55 ат.% Pb наблюдается расслоение металла на две зоны: нижняя часть обогащена свинцом, верхняя — медью. Включения фазы на основе меди имеют размер $\sim 30 \text{ мкм}$ и равномерно распределены по сечению в нижней части слитка, а включения на основе свинца, находящиеся в верхней его части, также равномерно распределены по сечению, но имеют больший разброс по размерам.

Отметим, что для сплава эквимолярного состава нет четкой границы между верхней и нижней частями слитка (рис. 4). Сплав Cu–50ат.%Pb характеризуется наибольшей среди изученных в данной работе энтропией смешения компонентов.

Энтропию смешения расплава оценивали как энтропию образования идеального раствора:

$$S_{\text{ид}} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots)k,$$

где x_i — мольная доля i -го компонента, k — постоянная Больцмана.

Отсюда следует, что наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквимолярного состава. В отношении многокомпонентных композиций эквимолярных составов известна концепция высокоэнтропийных сплавов [11–13], согласно которой высокая энтропия смешения способствует образованию твердых растворов в процессе кристаллизации и препятствует образованию интерметаллических соединений. Поэтому высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью, термической ста-

бильностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии.

Закономерности формирования структуры в сплавах Cu–Pb изучены относительно подробно [1–3]:

- в доэвтектических сплавах кристаллизация начинается с выделения первичных кристаллов меди, которые в силу разности плотностей по отношению к расплаву, обогащенному свинцом, всплывают;

- в замонаэктических сплавах внутри купола расслоения наблюдается разделение расплава на две жидкие фазы. Причем фаза, содержащая больше меди, всплывает и по мере снижения температуры приобретает монотектический состав.

Закалка Cu–Pb-сплавов даже со скоростями порядка $106 \text{ }^\circ\text{C/s}$ не исключает появления грубых включений свинца, что обусловлено неоднородностью расплава перед закалкой, его гетерогенностью. Согласно [8] неоднородность микроструктуры, заложенная в твердом сплаве, наследуется расплавом и может сохраняться вплоть до относительно высоких температур ($t_{\text{ГОМ}}$).

Результаты измерения микротвердости фазовых составляющих сплавов Cu–Pb представлены в таблице. В сплаве эквимолярного состава зафиксированы наименьшие ее значения для фазы на основе меди.

Разность значений H_{μ} для фаз на основе меди и свинца определяет способность материала выдерживать механические нагрузки без остаточного формоизменения и разрушения: чем она меньше, тем более прочен материал. Наименьшая ее величина обнаружена для сплава Cu–50ат.%Pb, полученного путем перегрева расплава выше $t_{\text{ГОМ}}$, что позволяет предсказать для него повышенный

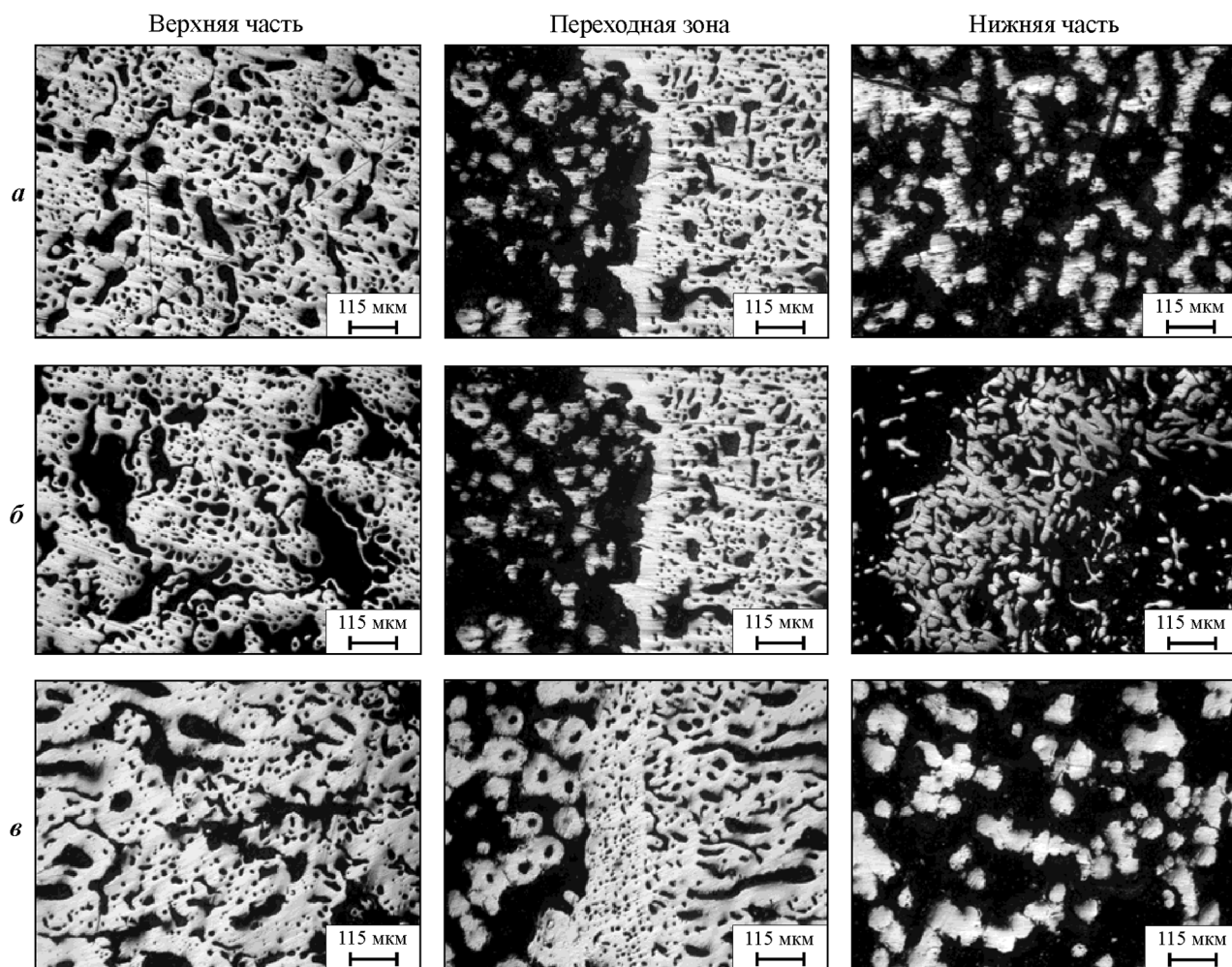


Рис. 4. Микроструктура слитков Cu–Pb, содержащих 32 (а), 50 (б) и 55 ат.% Pb (в), с частичным расслоением

Микротвердость (H_{μ} , МПа) фазовых составляющих сплавов Cu–Pb

Содержание Pb, ат.%	Фаза на основе Cu		Фаза на основе Pb		Разность значений H_{μ}	
	Верхняя часть	Нижняя часть	Верхняя часть	Нижняя часть	Верхняя часть	Нижняя часть
7	956		162		794	
32	725	645	146	131	579	514
50	693	503	149	148	544	355
55	801	732	141	142	660	590
73	712		137		575	

уровень механических характеристик. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить, что этот сплав будет более устойчив к различным видам изнашивания, что, безусловно, важно для практического применения данного конструкционного материала. В соответствии с концепцией высокоэнтропийных сплавов [11–13] именно он обладает наибольшим значением энтропии смешения и является наи-

более перспективной композицией для практики производства.

В качестве конкретной технологической рекомендации для производства сплавов Cu–Pb относительно их элементного состава и температуры нагрева расплава перед литьем и кристаллизацией необходимо указать, что наиболее перспективен сплав эквиатомного состава, перегретый перед кристаллизацией до $t > t_{\text{гом}} = 1200$ °С. При этом

скорость охлаждения металла может оставаться на уровне ~ 10 °C/с.

Таким образом, результаты данного исследования позволяют предложить научно обоснованный способ получения массивных литых изделий из сплавов Cu—Pb при медленных скоростях охлаждения (~ 10 °C/с) в условиях естественной гравитации, основанный на представлениях о метастабильной микрогетерогенности расплавов с эвтектическим и монотектическим типами диаграммы состояния [8]. Необходимо отметить уникально высокий уровень механических характеристик полученного указанным способом высокоэнтروпийного сплава Cu—50ат.%Pb.

Выводы

1. Изучен перспективный способ получения отливок из сплавов Cu—Pb с однородной структурой — гомогенизирующая термическая обработка расплава, приводящая к необратимому разрушению микронеоднородностей наследственного характера и образованию однородного на атомном уровне жидкого металла. Гомогенизирующая термическая обработка расплавов Cu—Pb проводилась путем их перегрева до 1300 °C. Предложенная технология предполагает охлаждение металла с невысокими скоростями — порядка 10 °C/с, что позволяет получать массивные образцы в условиях естественной гравитации.

2. Традиционными методами качественной и количественной металлографии изучена структура литых образцов Cu—Pb, полученных путем кристаллизации предварительно гомогенизованного расплава со скоростью ~ 10 °C/с. Гомогенизация расплава привела к формированию полностью однородной по сечению структуры слитка только для образцов, составы которых лежат за пределами купола макрорасслоения, т.е. сплавов Cu—7ат.%Pb и Cu—73ат.%Pb.

3. Обнаружено, что для предварительно гомогенизованного в жидком состоянии сплава Cu—50ат.%Pb отсутствует четкая граница между верхней и нижней частями слитка, а также зафиксированы наименьшие значения микротвердости для фазы на основе меди. Этот материал, характеризующийся наибольшим значением энтропии смешения, является наиболее перспективной композицией для получения массивных слитков способом гомогенизирующей термической обработки расплава.

Литература

1. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: Получение, структура, свойства. М.: МГИУ, 1999.
2. Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Сплавы на основе систем с ограниченной растворимостью в жидком состоянии. М.: Интерконтактнаука, 2002.
3. Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Авраамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические свойства и технологии обработки современных материалов (теория, технология, структура и свойства). Т. 2. Москва—Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2004.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996.
5. Иванов И.И., Земсков В.С., Кубасов В.К., Пименов В.И., Белокурова И.Н., Гуров К.П., Демина Е.В., Титков А.Н., Шульпина И.Л. Плавление, кристаллизация и формообразование в невесомости. М.: Наука, 1979.
6. Добаткин В.И., Елагин В.И. Структура сплавов монотектических систем при быстром охлаждении // Металлы. 1979. No.1. С. 105—111.
7. Попель П.С., Чикова О.А., Бродова И.Г., Поленц И.В. Особенности структурообразования при кристаллизации сплавов Al—In // ФММ. 1992. No. 9. С. 111—115.
8. Суханова Т.Д., Чикова О.А., Попель П.С., Бродова И.Г. Взаимосвязь структурного состояния жидких и твердых сплавов Al—Pb // Расплавы. 2000. No. 6. С. 11—15.
9. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. Liquid metal processing: Application to aluminium alloy production. L.—N.Y.: Taylor & Francis, 2002.
10. Вьюхин В.В., Соколов А.М., Цепелев В.С., Чикова О.А. Вязкость и расслоение расплавов Cu—Pb // Металлы. 2015. No. 4. С. 19—22.
11. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. 2011. No. 2. С. 5—20.
12. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-Tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 1—5.
13. Fichter R.E. High-entropy multielemental alloys: Pat. 0159914 A1 (USA). 2002.

References

1. Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D. Novie kompozitsionnie materialy na osnove nesmeshivayuschihskomponenten-

- тов: Poluchenie, struktura, svoystva [New composite materials based on immiscible components: Acquisition, structure, properties]. Moscow: MGIU, 1999.
2. *Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D.* Splavy na osnove system s ogranichennoy rastvorimosti v zidkom sostoyani [Alloys based systems with unlimited solubility in the liquid state]. Moscow: Interkontaktnauka, 2002.
 3. *Troitskiy O.A., Baranov Yu.V., Avraamov Yu.S., Shlyapin A.D.* Fizicheskiye svoystva i tekhnologyy obrabotki sovremennykh materialov (teoriya, tekhnologiya, struktura i svoystva) [Physical properties and processing technology of advanced materials (theory, technology, structure and properties)]. Vol. 2. Moscow—Izhevsk: Institut kompyuternykh issledovaniy, 2004.
 4. *Lyakishev N.P.* (Ed.) Dyagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskiy sistem [The diagrams of binary metallic systems]. Vol. 2. Moscow: Mashinostroenie, 1996.
 5. *Ivanov I.I., Zemskov V.S., Kubasov V.K., Pimenov V.I., Belokurova I.N., Gurov K.P., Demina E.V., Titkov A.N., Shulpi-na I.L.* Plavleniye, kristallizatsiya i formoobrazovaniye v nevesomosti [Melting, crystallization and morphogenesis in weightlessness]. Moscow: Nauka, 1979.
 6. *Dobatkin V.I., Elagin V.I.* Struktura splavov monoteknicheskikh system pry bystrom ohlazdeniyi [The structure of alloys monotectic systems for rapid cooling]. *Metally*. 1979. No. 1. P.105—111.
 7. *Popel P.S., Chikova O.A., Brodova I.G., Polents I.V.* Osobennosty strukturoobrazovaniya pri kristallyzatsii splavov Al—In [Features of structure formation in the crystallization of alloys Al—In]. *Phyzyka metallov i metallovedenie*. 1992. No. 9. P. 111—115.
 8. *Suhanova T.D., Chikova O.A., Popel P.S., Brodova I.G.* Vzaimosvyaz strukturnogo sostoyaniya zydkiy i tyordyy splavov Al—Pb [Correlation of the structural state of liquid and solid alloys Al—Pb]. *Raspilavy*. 2000. No. 6. P. 11—15.
 9. *Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I.* Liquid metal processing: Application to aluminium alloy production. L.—N.Y.: Taylor & Francis, 2002.
 10. *Vyuhin V.V., Sokolov A.M., Tsepelev V.S., Chikova O.A.* Vyazkost i rassloenie rasplavov Cu—Pb [The viscosity and the stratification of the melts of Cu—Pb]. *Metally*. 2015. No. 4. C. 19—22.
 11. *Firstov S.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy E.P.* Uprochneniye i mehanicheskiye svoystva lityy vysokentropyynykh splavov [Hardening and mechanical properties of cast high-entropy alloys]. *Kompozity i nanostruktury*. 2011. No. 2. P. 5—20.
 12. *Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-Tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen.* On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61. P. 1—5.
 13. *Fichter R.E.* High-entropy multielement alloys: Pat. 0159914 A1 (USA). 2002.