

УДК 669.046:542.943.4

## ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cu-Sn-Pb<sup>1</sup>

Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов,

Н.В. Белоусова, С.Д. Кирик, Н.В. Мазняк\*

*Методом высокотемпературной гравиметрии исследовано окисление бинарных сплавов Cu-Pb, Cu-Sn и Pb-Sn и тройной системы Cu-Sn-Pb в зависимости от состава расплавов при температуре 1273 К.*

Окисление металлов и сплавов изучают в связи с тем, что они играют важную роль в различных областях техники. Тем не менее, для жидких металлов, тем более сплавов, информации подобного рода недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию окисления жидких сплавов системы Cu-Sn-Pb.

### *Результаты и обсуждение*

Кинетику окисления на воздухе жидких сплавов системы Cu-Sn-Pb изучали методом высокотемпературной гравиметрии при  $T = 1273$  К.

В анализируемой системе вначале были исследованы закономерности окисления бинарных сплавов Cu-Pb, Cu-Sn и Pb-Sn.

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке ККФН (грант № 12F0080С).

\* © Ю.С. Талашманова, Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Н.В. Мазняк, Красноярский государственный университет; С.Д. Кирик, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2004.

Система Cu-Pb характеризуется наличием обширной области существования несмешивающихся жидкостей от ~ 15,5 до ~ 65 ат. % Pb [1]. Принимая это во внимание, а также то, что окисление систем с расслоением не изучено, мы исследовали окисление расплавов Cu-Pb в интервале концентраций от 15,5 до 100 ат. % Pb. Это позволило изучить кинетику процессов внутри и за пределами области ликвации. Установили, что окисление многих расплавов идет по линейному закону. Это может свидетельствовать о том, что скорость лимитируется процессом или реакцией на поверхности или межфазной границе металл – оксид. К последним относят установившуюся реакцию, скоростью которой лимитируется подводом (адсорбцией) кислорода к поверхности, или реакцию, управляемую образованием оксида на границе металл – оксид, идущую с установившейся скоростью [2].

При увеличении содержания в сплаве Cu-Pb меди скорость окисления увеличивается и, проходя через максимум при концентрации в расплаве 70 ат. % Cu, закономерно уменьшается (рис. 1, кривая 1). Сопоставление этой кривой с кривой ликвидус диаграммы состояния системы Cu-Pb [1] показывает, что между ними нет корреляции, т.е. область расслоения никак себя не проявляет. По-видимому, для данной системы наибольшее влияние на скорость окисления оказывает не металлический расплав, а образующаяся окалина и процессы, происходящие в ней.

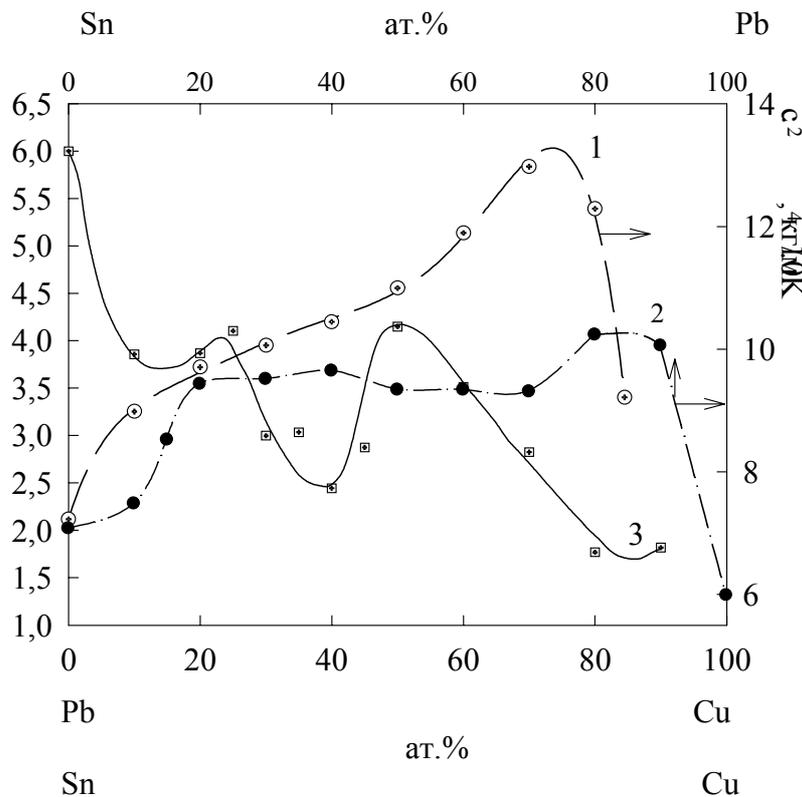


Рис. 1. Влияние состава расплавов систем Pb - Cu (1), Sn - Pb (2) и Sn - Cu (3) на скорость их окисления

Проведенный рентгенофазовый анализ оксидного слоя, сформировавшегося на расплавах Cu-Pb, показал, что ее состав довольно сильно изменяется:

С <sub>Pb</sub> , ат. %	15,5	20	30	40	50	60
Окалина	Cu <sub>2</sub> O PbO	Cu <sub>2</sub> O CuO PbO	Cu <sub>2</sub> O CuO PbO	Cu <sub>2</sub> O CuO PbO	CuO Cu <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> PbO	CuO Cu <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> PbO
С <sub>Pb</sub> , ат. %	70	80	90	100		
Окалина	CuO PbO	CuO PbO	CuO PbO	PbO		

С помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра определено содержание Pb и Cu в оксидной пленке. Концентрация меди в оксидном слое с ростом содержания последней в сплаве закономерно увеличивается, в то время как свинца – уменьшается. Максимуму скорости окисления данных расплавов соответствует одинаковое содержание свинца и меди в окалине.

Окисление расплавов Pb - Sn с содержанием до 40 ат. % Sn идет по линейно-параболическому закону. Окисление сплавов с большим содержанием олова подчиняется линейной зависимости. Проведенный

рентгенофазовый анализ оксидных пленок показал наличие  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$  на сплавах Sn – Pb с содержанием 40 и 60 ат.% Sn. Из рис.1. (кривая 2) видно влияние состава расплавов данной системы на скорость окисления. Данная зависимость имеет довольно сложный характер. Видно, что наименьшей скоростью окисления характеризуются чистые компоненты системы Sn – Pb. Добавление до 20 ат.% Sn к расплаву приводит к повышению скорости окисления от  $7,09 \cdot 10^{-4}$  (для чистого свинца) до  $9,45 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  (для сплава Sn – Pb с содержанием 20 ат.% Sn), а при введении в расплав до 70 ат.% Sn скорость окисления сплавов Sn – Pb почти не изменяется, затем скорость окисления снова повышается при увеличении концентрации олова в расплаве до 90 ат.%. Такое поведение сплавов Sn – Pb можно связать с процессами, происходящими как в металлическом сплаве, так и в образующейся окалине.

Сплавы Sn-Cu с содержанием 40, 50, 60 и 80 ат. % Cu окисляются по линейному закону, с содержанием 10, 20, 25, 30, 35, 40, 70 и 90 ат. % Cu – по параболическому. Влияние состава на скорость окисления представлено на рис. 1 (кривая 3). Из этих данных следует, что при введении в расплав до 40 ат.% Cu скорость окисления снижается, проходя через максимум в области 25 ат.% Cu, затем скорость окисления сплавов повышается с увеличением содержания меди до 50 ат.% и вновь монотонно снижается с увеличением концентрации меди в расплаве до 90 ат.%, минимальные скорости окисления имеют сплавы Sn – Cu с содержанием 40, 80 и 90 ат.% Cu. Диаграмма состояния системы Sn – Cu характеризуется наличием химических соединений различного состава ( $\text{Cu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_{11}$ ) [1]. Можно предположить, что сложный вид кривой зависимости скорости окисления от состава сплава определяется наличием химических соединений в бинарной системе Sn – Cu. Ниже приведены данные рентгенофазового анализа оксидного слоя, образовавшегося на этих расплавах:

$C_{\text{Cu}}$ , ат. %	10	20	30	35	40	45
Окалина	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2$ $\text{Cu}_3\text{O}_4$ $\text{SnO}$	$\text{SnO}_2$ $\text{SnO}$ $\text{Cu}_3\text{O}_4$	$\text{SnO}_2$	$\text{SnO}_2$ $\text{CuO}$
$C_{\text{Cu}}$ , ат. %	50	60	70	80	90	
Окалина	$\text{SnO}_2$ $\text{CuO}$	$\text{SnO}_2$ $\text{CuO}$ $\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{SnO}_2$ $\text{CuO}$	$\text{SnO}_2$ $\text{CuO}$	$\text{SnO}_2$ $\text{Cu}_2\text{O}$	

Влияние состава расплава на закономерности окисления расплавов Cu-Sn-Pb при  $T = 1273$  К показано в таблице. Можно отметить, что тройная диаграмма этой системы, как и бинарная Cu-Pb, характеризуется наличием области ликвации. Изохроны окисления этих сплавов приведены на рис. 2.

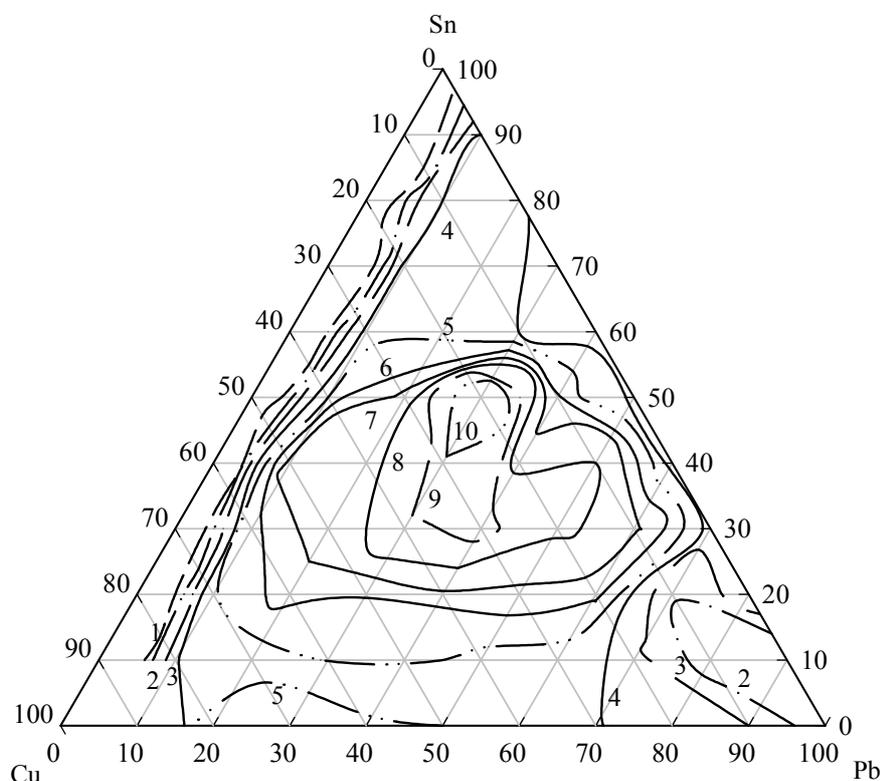


Рис.2. Изохроны окисления расплавов Cu - Sn - Pb. Значения  $K \cdot 10^4$ ,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ : 1 - 7; 2 - 8; 3 - 9; 4 - 10; 5 - 11; 6 - 12; 7 - 13; 8 - 14, 9 - 15, 10 - 16.  $T = 1273$  К

Влияние состава на окисление жидких сплавов Cu – Sn – Pb при 1273 К

Состав сплава, ат. %			K·10 <sup>4</sup> , кг/м <sup>2</sup> ·с (τ = 3600 с)	Закон роста оксидной пленки
Sn	Pb	Cu		
10	80	10	7,60	Линейный (до 600 с) – параболический
10	70	20	9,41	Линейный (до 600 с) – параболический
10	60	30	10,67	Линейный (до 900 с) – параболический
10	50	40	10,75	Линейный (до 1200 с) – параболический
10	40	50	11,29	Линейный (до 1200 с) – параболический
10	30	60	11,07	Линейный (т. излома при 1200 с)
10	20	70	10,67	Линейный (т. излома при 1500 с)
10	10	80	9,63	Линейный (т. излома при 1500 с)
20	70	10	8,28	Линейный (до 1200 с) – параболический
20	60	20	12,22	Линейный (до 1200 с) – параболический
20	50	30	12,73	Линейный (до 1500 с) – параболический
20	40	40	12,86	Линейный
20	30	50	12,13	Линейный (т. излома при 2100 с)
20	20	60	12,38	Линейный (т. излома при 2100 с)
20	10	70	10,94	Линейный (т. излома при 2100 с)
30	60	10	13,18	Линейный
30	50	20	14,20	Линейный
30	40	30	15,19	Линейный
30	30	40	14,79	Линейный
30	20	50	13,35	Линейный (т. излома при 2100 с)
30	10	60	11,47	Линейный (т. излома при 2100 с)
40	50	10	14,04	Линейный
40	40	20	13,72	Линейный
40	30	30	13,43	Линейный (до 900 с) – параболический
40	20	40	13,85	Линейный (до 1500 с) – параболический
40	10	50	13,26	Линейный (т. излома при 1800 с)
50	40	10	12,09	Линейный
50	30	20	17,22	Линейный
50	20	30	13,45	Линейный
50	10	40	10,97	Линейный
60	30	10	9,93	Линейный (т. излома при 1800 с)
60	20	20	10,23	Линейный
60	10	30	10,23	Линейный
70	20	10	10,57	Линейный
70	10	20	10,33	Линейный (т. излома при 1500 с)
80	10	10	10,96	Линейный

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с.
2. Лепинских Б.Н. Окисление жидких металлов и сплавов/Б.Н. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 115 с.

**OXIDATION OF Cu-Sn-Pb MELTS**

**Yu.S. Talashmanova, L.T. Antonova, V.M. Denisov,  
N.V. Belousova, S.D. Kirick, N.V. Maznyak**

*Oxidation of binary Cu-Pb, Cu-Sn and Pb-Sn and ternary Cu-Sn-Pb melts depending on the composition of systems was investigated by the method of high-temperature gravimetry at 1123 K.*