

УДК 669.046:542.943.4

Формирование окалины на жидких сплавах медь-олово-свинец

**Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов*,
С.Д. Кирик, Г.М. Зеер, Т.В. Осипович**
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

Исследована кинетика окисления расплавов Cu-Sn-Pb кислородом воздуха в зависимости от состава исходных сплавов при 1273 К. Определен состав окалин, образующихся на бинарных Cu-Sn, Cu-Pb, Sn-Pb и тройных (Cu-Sn-Pb) расплавах.

Ключевые слова: медь, олово, свинец, сплавы, окисление, окалина, расплавы.

Введение

Оловянно-свинцовые припои часто используют для пайки изделий из меди и сплавов на ее основе [1]. Для уменьшения склонности Cu к химической эрозии в указанные припои вводят паяемый металл. Кроме того, для уменьшения окисляемости жидкого оловянно-свинцового припоя его легируют третьим компонентом, образующим двойную или тройную эвтектику, более богатую оловом. В качестве последнего применяют Se, Co, Cu, Ni, Au и другие элементы, каждый из них может быть добавлен в припой в количестве до 50 % от его содержания в эвтектике, богатой оловом. Начальная скорость окисления таких сплавов в жидком состоянии в первые секунды при высоких температурах и в первые минуты при низких температурах уменьшается на 60-80 %.

Окисление жидких сплавов Cu-Sn-Pb при высоких температурах не исследовано. Нет данных как о кинетике окисления, так и о составе и морфологии образующейся окалины. Поэтому имеется необходимость изучения поведения расплавов Cu-Sn-Pb на воздухе и формирования окалины на этих сплавах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Окисление расплавов Cu-Sn-Pb при 1273 К проводили на воздухе. Методика экспериментов аналогична описанной ранее [2, 3]. Анализ образующейся окалины проводили с использо-

* Corresponding author E-mail address: antluba@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

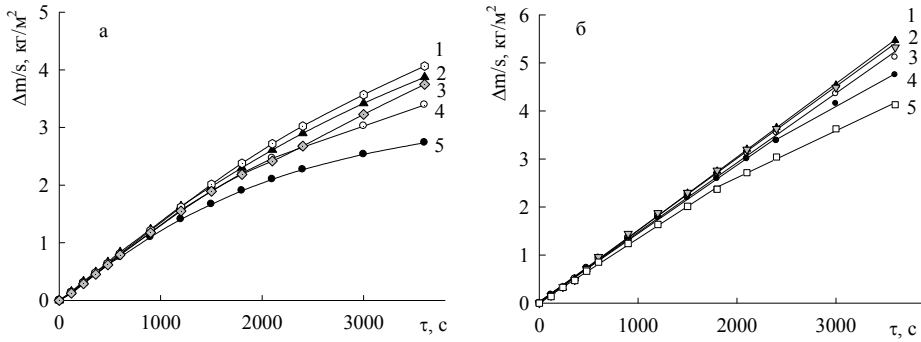


Рис. 1. Окисление расплавов системы Cu-Sn-Pb: а: 1 – 50-10-40, 2 – 40-10-50, 3 – 70-10-20, 4 – 20-10-70, 5 – 10-10-80; б: 1 – 30-30-40, 2 – 40-30-30, 3 – 20-30-50, 4 – 10-30-60, 5 – 60-30-10 ат. % Cu, Sn и Pb соответственно

Таблица 1. Состав окалины на расплавах Cu-Sn и Cu-Pb

C _{Cu} , ат. %	Cu – Sn	Cu – Pb
	Состав окалины	Состав окалины
0	SnO ₂	PbO
10	SnO ₂	PbO, CuO
20	SnO ₂	PbO, CuO
30	SnO ₂ , SnO, Cu ₄ O ₃	PbO, CuO
35	SnO ₂ , SnO, Cu ₄ O ₃	
40	SnO ₂ , CuO	PbO, CuO, Cu ₂ PbO ₂
45	SnO ₂ , CuO	
50	SnO ₂ , CuO	PbO, CuO, Cu ₂ PbO ₂
60	SnO ₂ , CuO, CuO ₂	PbO, CuO, Cu ₂ O
70	SnO ₂ , CuO	PbO, CuO, Cu ₂ O
80	SnO ₂ , CuO	PbO, CuO, Cu ₂ O
84,5		PbO, Cu ₂ O
90	SnO ₂ , Cu ₂ O	

ванием рентгенофазового анализа на приборе X'Pert Pro фирмы «Panalytical» (Нидерланды). С помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7000F и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy PentaFETx3 получены снимки фрагментов окалины, образующейся на расплавах Cu-Sn-Pb, и проведен ее анализ.

В качестве примера на рис. 1 показаны некоторые данные по окислению расплавов Cu-Sn-Pb. Установлено, что расплавы с содержанием Sn 10 и 20 ат. % и Cu ~ 40 ат. % окисляются по линейно-параболическому закону, а остальные – по линейному.

Тройная диаграмма состояния системы Cu-Sn-Pb характеризуется наличием достаточно большой области расслоения [4]. Последнее свойственно и граничной бинарной системе Cu-Pb [5]. Поэтому ряд изученных сплавов Cu-Sn-Pb при температуре экспериментов находятся в области расслоения. Для данных сплавов наблюдаются близкие значения скорости окисления.

Согласно [2] кинетику окисления жидких сплавов определяют состав и морфология образующейся при этом окалины. Для бинарных систем Cu-Sn и Cu-Pb составы образующихся при окислении этих расплавов окалины приведены в табл. 1. Можно отметить следующее. В случае

Таблица 2. Состав окалин на расплавах Cu-Sn-Pb

Исходный расплав, ат. %			Состав окалины
Sn	Pb	Cu	
80	10	10	SnO ₂
70	20	10	SnO ₂
60	10	30	SnO ₂ , PbO
60	30	10	SnO ₂
50	10	40	SnO ₂ , PbO
50	20	30	SnO ₂ , PbO
50	30	20	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
40	10	50	SnO ₂ , PbO
40	30	30	SnO ₂ , PbO
40	40	20	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄
40	50	10	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
30	10	60	SnO ₂ , PbO, Cu ₂ O, CuO
30	20	50	SnO ₂ , PbO, Cu ₂ O, CuO
30	40	30	SnO ₂ , PbO, SnPb ₂ O ₄ , Cu ₂ O, CuO
30	50	20	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
30	60	10	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
20	20	60	SnO ₂ , Cu ₂ O, CuO, PbO
20	30	50	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
20	40	40	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO, Cu ₂ O
20	60	20	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
10	20	70	SnO ₂ , PbO, PbCu ₂ O ₂
10	30	60	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO, PbCu ₂ O ₂
10	50	40	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO, PbCu ₂ O ₂
10	60	30	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO
10	80	10	SnO ₂ , SnPb ₂ O ₄ , PbO, PbCu ₂ O ₂

Примечание: SnO₂ – cassiterite; при содержании в исходном сплаве ≤ 30 ат. % Sn оксид свинца присутствует в двух модификациях.

сплавов Cu-Sn медь появляется в окалине только при ее содержании в исходном сплаве более 30 ат. %, тогда как при окислении сплавов Cu-Pb она всегда присутствует в окалине. В первом сплаве в окисленном состоянии обнаруживается соединение Cu₄O₃ (30 и 35 ат. % Cu), тогда как во втором сплаве подобное соединение не обнаружено. На возможность существования в системе Cu-O соединения Cu₄O₃ и об его свойствах указано авторами работ [6-9].

При содержании меди в исходном сплаве более 50 ат. % во втором сплаве в окалине всегда присутствует Cu₂O, в то время как в окалинах на сплавах Cu-Sn встречается редко.

По данным [10], после нагрева смеси (1-x)SnO₂-xCuO на воздухе образуется SnO₂-CuO-Cu₂O (при x ≥ 0,5). Если такой нагрев проведен в атмосфере аргона, то всегда образуется SnO₂-Cu₂O.

В окалине на сплавах Cu-Pb имеется химическое соединение Cu₂PbO₂ (единственное соединение, образующееся в системе Cu₂O-PbO [11]), в то время как в окалине на сплавах Cu-Sn соединений нет (по данным [12, 13], в системе CuO-SnO₂ имеется соединение SnCuO₃; можно предположить, что его отсутствие связано с его диссоциацией при температуре эксперимента).

Проведенный рентгенофазовый анализ окалин, образующихся на жидких сплавах Sn-Pb, показал наличие SnO₂ и PbO. Исключение составляют сплавы с содержанием 80 и 90 ат. % Sn.

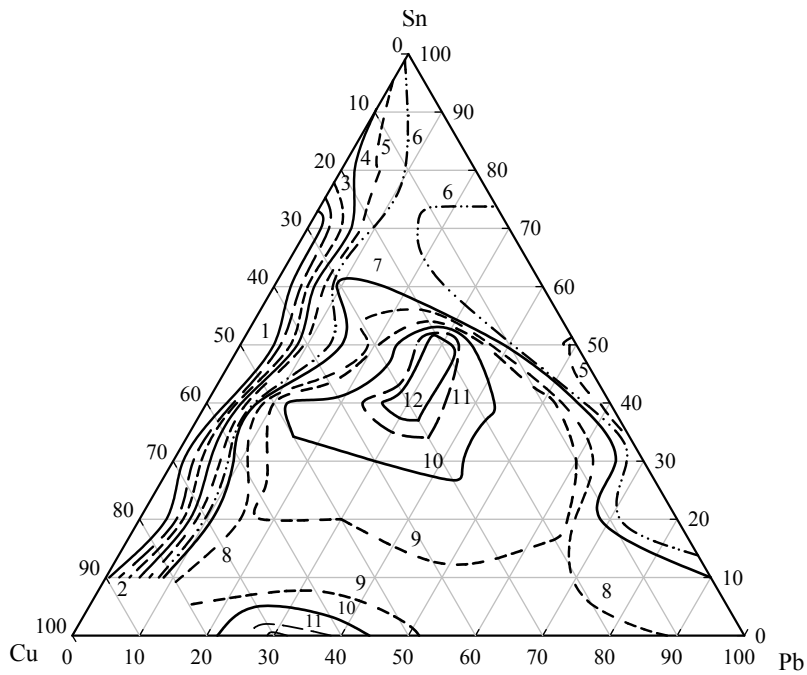


Рис. 2. Изохроны окисления расплавов Cu-Sn-Pb. Значения $\nu \cdot 10^4$, кг/(м²·с): 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 12,5; 8 – 13,5; 9 – 14; 10 – 15; 11 – 16; 12 – 16,5. $\tau = 600$ с

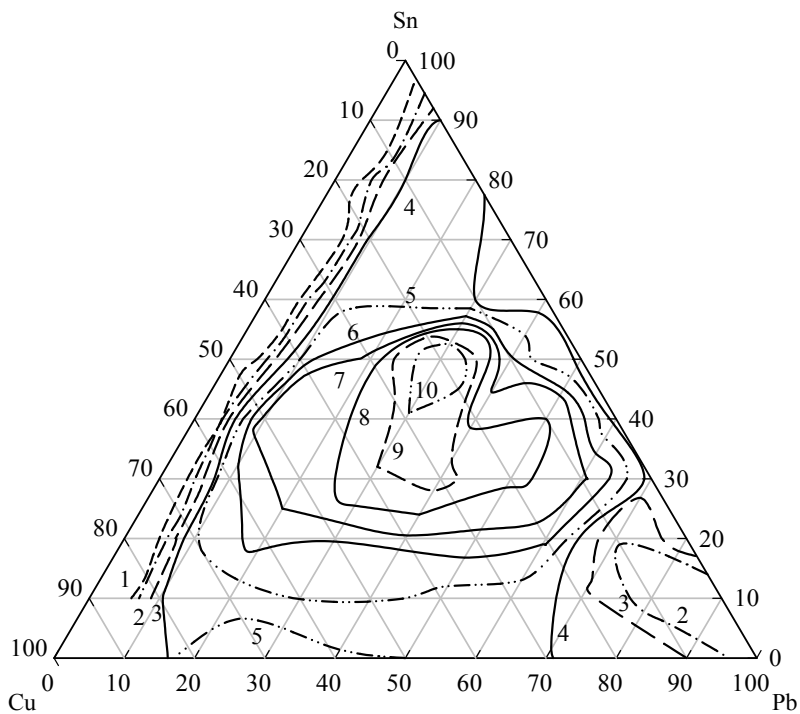


Рис. 3. Изохроны окисления расплавов Cu-Sn-Pb. Значения $\nu \cdot 10^4$, кг/(м²·с): 1 – 7; 2 – 8; 3 – 9; 4 – 10; 5 – 11; 6 – 12; 7 – 13; 8 – 14, 9 – 15, 10 – 16. $\tau = 3600$ с

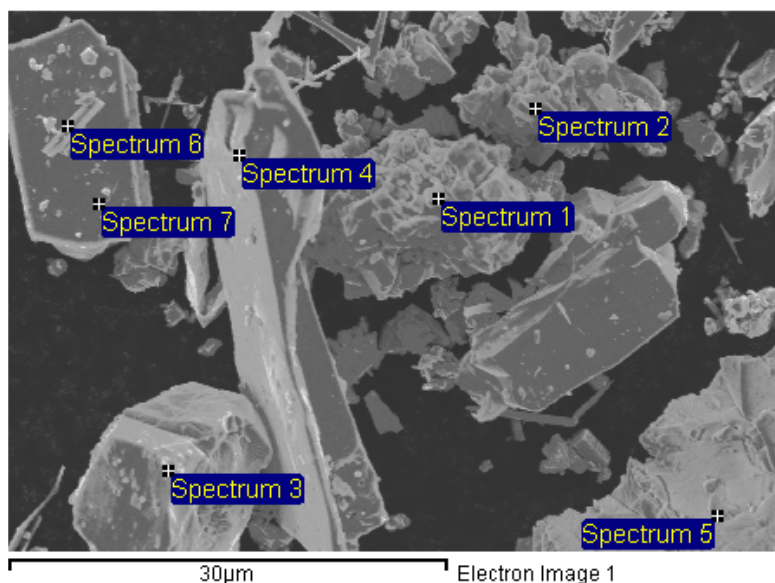


Рис. 4. Фрагмент окалины, полученной после окисления расплава 30-50-20 ат. % Cu, Sn и Pb соответственно

Содержание элементов в окалине, ат. %	O	Cu	Sn	Pb
Spectrum 1	72,57	2,46	19,40	5,57
Spectrum 2	67,48		32,52	
Spectrum 3	78,13	0,98	19,98	0,91
Spectrum 4	80,43		19,27	0,30
Spectrum 5	71,76		28,24	
Spectrum 6	76,49		23,51	
Spectrum 7	75,88		24,12	

После окисления этих сплавов окалина состоит только из SnO_2 . Кроме того, на сплавах, содержащих 40 и 60 ат. % Sn, обнаружено соединение SnPb_2O_4 .

Результаты рентгенофазового анализа окалины, образующихся на расплавах Cu-Sn-Pb, приведены в табл. 2. Медь присутствует в окалине только при содержании в исходном сплаве не более 30 ат. % Sn. В ряде случаев в окалине присутствует соединение SnPb_2O_4 . Обращает на себя внимание наличие SnO_2 во всех окалине.

Диаграммы состояния системы Cu-Sn-O исследована в области концентраций до 2,8 ат. % O_2 и до 1,6 ат. % Sn [14]. В области изученных концентраций тройных соединений не обнаружено. Сечение $\text{Cu}_2\text{O-SnO}_2$ является квазибинарным эвтектического типа ($T_{\text{эв}}=1496$ К; состав эвтектической точки в ат. %: 0,71 Sn, 34,0 O_2 и 65,29 Cu). Сечение Cu-SnO₂ представляет простую диаграмму эвтектического типа ($T_{\text{эв}}=1353$ К; состав эвтектической точки в ат. %: 0,15 Sn, 0,30 O_2 и 99,55 Cu).

Диаграммы состояния Cu-O-Pb исследована в области, ограниченной Cu-Pb-PbO-Cu₂O [14]. Сплавы в этой области претерпевают два эвтектических и три монотектических четырехфазных равновесия.

Из табл. 2 следует, что образующаяся окалина на расплавах Cu-Sn-Pb имеет разный состав. Как это сказывается на кинетике окисления, видно из рис. 2 и 3. В первом случае (рис. 2)

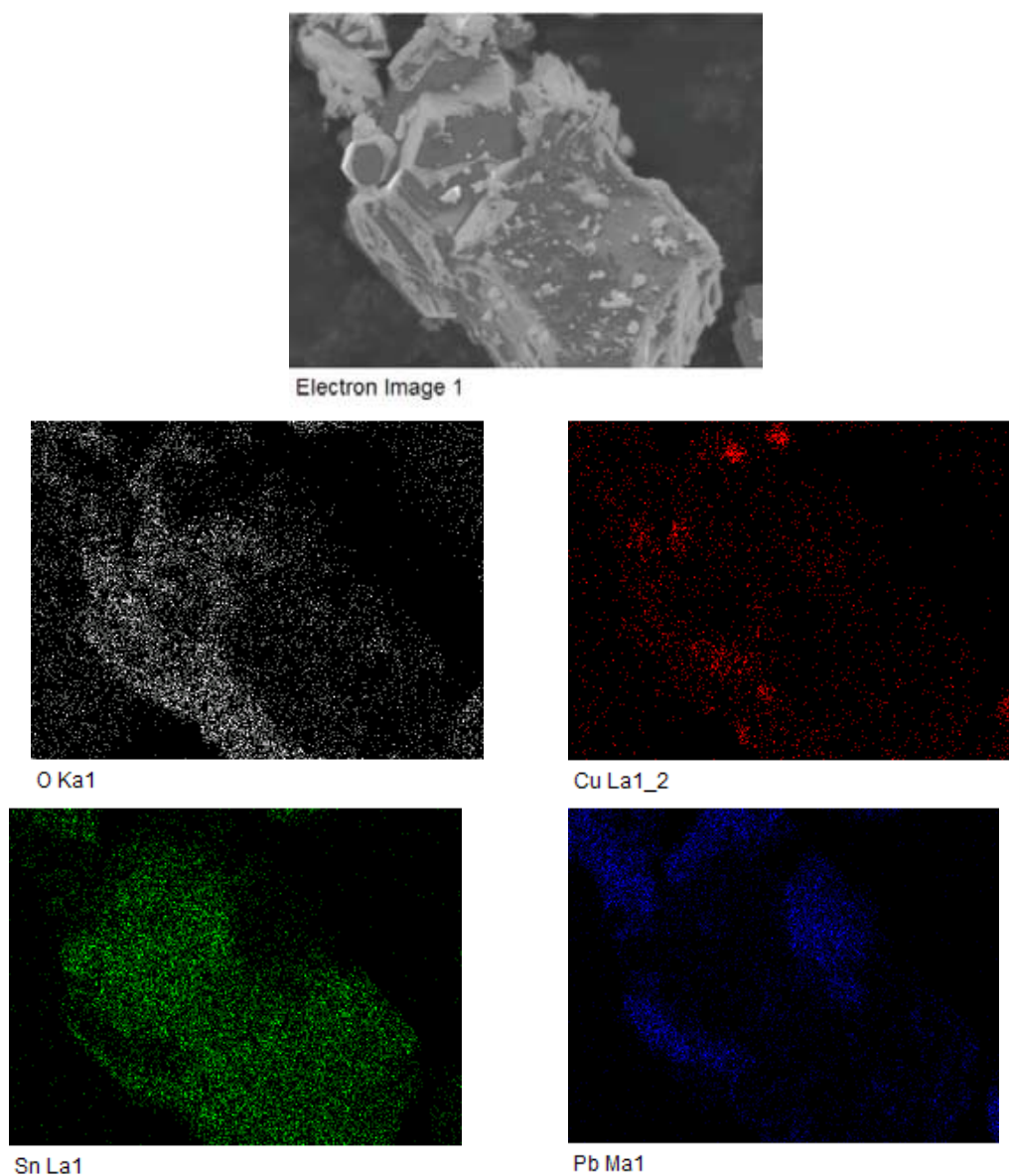


Рис. 5. Характеристические спектры окалины, полученной после окисления расплава Cu -Sn- Pb (30-30 – 40 ат. %)

это истинная скорость окисления ($\tau \leq 600$ с, окалина тонкая, слабо влияющая на скорость окисления). Во втором случае (рис. 3) окалина толстая ($\tau = 3600$ с) и влияющая на скорость окисления (вплоть до изменения закона роста окалины).

На рис. 4 показан общий вид фрагментов окалины, образующихся на расплавах Cu-Sn-Pb при их окислении. Проведенный анализ показал, что они имеют микронеоднородное распределение компонентов. Последнее подтверждают и характеристические рентгеновские спектры (рис. 5). Обращает на себя внимание следующий факт: образующиеся кристаллы SnO_2 имеют достаточно выраженную огранку (рис. 6).

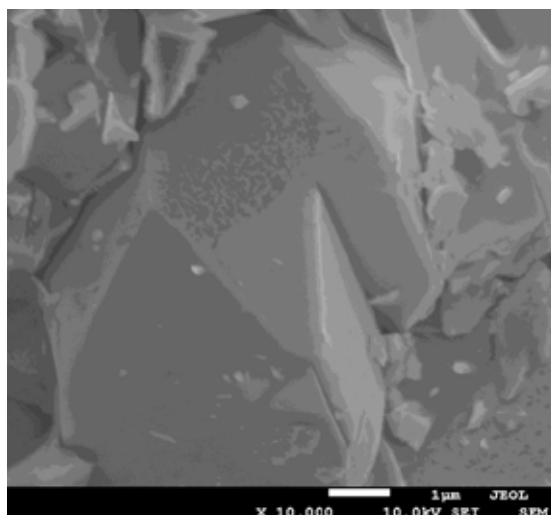


Рис. 6. Микрофотография фрагмента окалины, образовавшейся в ходе окисления расплава Cu-Sn-Pb (30-40-30 ат.%)

Выводы

Определены закономерности окисления тройных жидких сплавов Cu-Sn-Pb на воздухе и образования при этом окалин. Установлен состав и морфология окалины на этих сплавах.

Список литературы

1. Лашко С.В, Лашко Н.Ф. Пайка металлов. М.: Машиностроение, 1988. 376 с.
2. Денисов В.В., Антонова Л.Т., Талашманова Ю.С. Окисление жидких сплавов олова с серебром // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2007. № 6. С. 48-50.
3. Окисление жидких металлов и сплавов / Н.В. Белоусова, В.М. Денисов, С.А. Истомин и др. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 285 с.
4. Chattopodhyay S. The Cu-Pb-Sn (copper-lead-tin) system / S. Chattopodhyay, S. Srikanth // J. Phase Equilibria. 1994. V.15. № 5. P. 553-557.
5. Chakrabarti D.J. The Cu-Pb (copper-lead) system / D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin // Bull. Alloy Phase Diagr. 1984. V. 5. № 5. P. 503-510.
6. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Изучение методами термодинамического моделирования (ТМ) системы Cu-O с учетом конденсированных Cu_2O_3 , Cu_4O_3 , Cu_3O_2 , CuO и Cu_2O // Докл. РАН. 1979. Т. 356. № 2. С. 205-207.
7. O'Keeffe M. The crystal structure of paramelanokite, Cu_4O_3 / M. O'Keeffe, J.-O. Brown // Am. Mineral. 1978. V. 63. P. 180.
8. Schramm L. Thermodynamic reassessment of the Cu-O phase diagram / L. Schramm, G. Behr, W. Löser, K. Wetzig // J. Phase Equilibria Diff.- 2005.- V. 26.- № 6.- P. 605-612.
9. Моисеев Г.К., Ивановский А.Л. Состав продуктов нагревания CuO в аргоне // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 6. С. 700-702.
10. Scarlat O. Thermal studies in CuO-Cu₂O-SnO₂ system at two oxygen pressures, as observed by DTA/TG experiments / O. Scarlat, M. Zaharescu // J. Therm. Anal. Cal. 2002. V. 68. P. 851-860.

11. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. первый. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Л.: Наука, 1969. 822 с.

12. Rai Radheshyam. Study of the electronic and optical bonding properties of doped SnO₂ / Radheshyam Rai, T.D. Senguttuvan, S.V. Lakshnikumar // Computational Mater. Sci. – 2006. V. 37. P. 15 – 19.

13. Ming – you Ma. Synthesis and electrochemical properties of SnO₂ – CuO nanocomposite powders / Ma Ming – you, Xiao Zhuo – bing, Huang Ke-long et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2006. V. 16. P. 791 – 794.

14. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гудзей и др. М.: Наука, 1979. 248 с.

Forming Scales on Liquid Copper-Tin-Lead Alloys

**Liubov T. Denisova, Natalia V. Belousova,
Viktor M. Denisov, Sergey D. Kirik,
Galina M. Zeer and Tatyana V. Osipovich**
*Siberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

Kinetics of oxidation of the Cu-Sn-Pb melts by the oxygen of air depending on the composition of initial alloys was investigated at 1273 K. Composition of scales forming on the binary Cu-Sn, Cu-Pb, Sb-Pb and ternary Cu-Sn-Pb melts was determined.

Keywords: copper, tin, lead, alloys, oxidation, scale, melts.
