



Investigation of heterogeneity of chemical composition in cast and rapid-quenched alloys of system Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn is carried out.

М. Н. ВЕРЕЩАГИН, И. В. АГУНОВИЧ, ГГТУ им. П. О. СУХОГО

УДК 621.7.014

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛАТУНЕЙ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЗАКАЛКЕ ИЗ РАСПЛАВА

Введение. Современное машиностроение предъявляет все более высокие требования к металлическим сплавам. Разработка новых материалов на основе недорогих и недефицитных компонентов, так же как и совершенствование технологий их получения, позволит снизить потребность экспорта металла в республику. Технология металлургического производства – быстрая закалка расплава позволяет избежать многоступенчатости, трудоемкости и энергоемкости технологического цикла производства металлических сплавов, при этом улучшает структуру, качество и физико-химические свойства металлов [1].

Известно, что сплавы в отличие от чистых металлов кристаллизуются не при одной температуре, а в некотором ее интервале. Это вызывает появление неоднородности химического состава сплава. Чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем большее развитие получает ликвация, причем наибольшую склонность к ней проявляют те компоненты сплава, которые наиболее сильно влияют на ширину интервала кристаллизации. Ликвация любого вида как зональная, так и дендритная является нежелательным дефектом кристаллического строения, так как ухудшает свойства сплавов в состоянии полуфабриката и в готовом изделии [2, 3].

Цель данной работы – исследование неоднородности химического состава в литых и быстрозакаленных сплавах системы Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn.

Методика эксперимента. В качестве исходных материалов для исследований использовали сплавы системы Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn с различным содержанием легирующих компонентов.

Быстрозакаленные ленты данной системы получали методом спиннингования [1] расплава на цилиндрическую поверхность медного диска, литые сплавы – литьем в изложницу с охлаждением на воздухе.

Исследование неравномерности распределения легирующих компонентов проводили для литого, быстрозакаленного сплавов и сплавов после отжига на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH методом электронно-зондового анализа, при этом определяли химический состав в различных точках поверхности шлифов. Распределение химических элементов (картографирование) определяли с использованием детектора IED 2201.

Изотермический отжиг быстрозакаленных сплавов проводили в индукционной печи в среде аргона в течение 40 мин при температурах 100, 200, 300, 400 и 500 °С.

Для идентификации поверхности зерен применяли травление погружением реактивом Ханке для ($\alpha+\beta$)-латуней (200 мл NH_4OH ; 20 мл H_2O_2). Данный травитель вызывает потемнение β -твердого раствора и при его использовании четко выявляются структура и ликвационная неоднородность ($\alpha+\beta$)-латуни [4, 5].

Результаты исследований и их обсуждение.

В работе [6] показано, что при кристаллизации сплавов с образованием твердого раствора химический состав кристаллов неодинаков с химическим составом жидкой фазы. Кристаллизация сплавов происходит в определенном интервале температур, причем химический состав обеих фаз переменен. Кроме того, механизм кристаллизации является диффузионным. При медленном охлаждении, когда имеет место равновесный процесс

кристаллизации, состав кристаллов твердого раствора только в последний момент соответствует исходному составу сплава. При этом каждое зерно твердого раствора по своему объему химически однородно. Такое отсутствие внутрикристаллической ликвации обусловлено достаточно полным протеканием диффузии атомов компонентов в решетке твердого раствора в процессе кристаллизации. При ускоренном охлаждении (при охлаждении в изложнице – 10^2 – 10^3 К/с, при сверхбыстрой закалке расплава – примерно 10^5 – 10^6 К/с) диффузионные процессы в твердом растворе не успевают выравнять концентрацию компонентов по объему растущих зерен в соответствии с равновесной линией солидуса диаграммы состояния системы, вследствие чего химический состав кристаллов оказывается по сечению неоднородным.

Рассмотрим для примера кристаллизацию сплава системы Cu-Zn при содержании цинка 18 мас.%. Левая часть диаграммы состояния данной системы показана на рис. 1.

Используя методический подход, объясняющий механизм формирования внутрикристаллической (дендритной) ликвации в процессе кристаллизации сплавов [6], рассмотрим фазовые превращения в сплаве системы Cu-Zn при высокоскоростном охлаждении, т. е. не в равновесных условиях, когда не все процессы, сопровождающие кристаллизацию, успевают завершиться до конца. В равновесных условиях кристаллизация сплава Cu – 18 мас.% Zn начинается при температуре T_1 на линии ликвидус в точке 1 и заканчивается при температуре T_3 на линии солидус в точке 2, причем химический состав зерен твердого раствора все время изменяется согласно линии солидуса на участке от *a* до 2. При температуре T_1 в условиях некоторого переохлаждения (рис. 1) начнется кристаллизация сплава с выделением α -твердого раствора состава, соответствующего точке *a*. При этом возникает сердцевина дендритов твердого раствора, т. е. оси первых порядков. При дальнейшем охлаждении при T_2 состав жидкой фазы вдали от осей первых порядков некоторое время соответствует составу точки 1, а в тонком слое, граничащем с кристаллом, имеет равновесную концентрацию, определяемую точкой *d*. Из нее выделяется новая порция α -твердого раствора, имеющая концентрацию точки *c* и наслаивающаяся на ранее возникшие оси дендритов состава точки *a*. Таким образом, при T_2 имеем два объема твердого раствора, разных по химическому составу. В условиях равновесной кристаллизации твердый раствор принимает концентрацию, соответствующую точке *c* диаграммы. Выравнивание все-

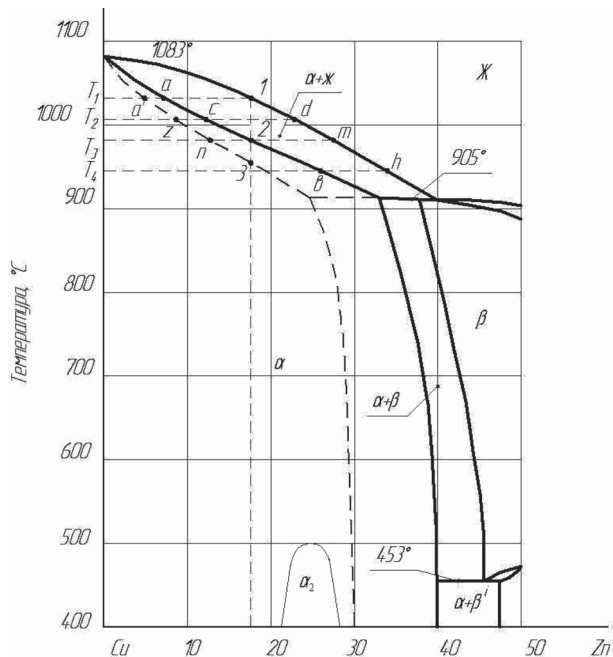


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cu-Zn

го объема α -твердого раствора за счет внутрифазовой диффузии до равновесной концентрации (точка *c*) требует определенного времени для своего завершения.

В условиях ускоренного охлаждения этого времени недостаточно и диффузия до конца не доходит. α -Твердый раствор приобретает некоторую промежуточную концентрацию (точка *z*), находящуюся между точками *a* и *c*. Внутрифазовая диффузия в жидкой фазе отводит атомы меди от границы с кристаллом в более удаленные области, причем этот процесс в жидкости протекает намного легче и быстрее, чем в твердом растворе.

При температуре T_2 количество жидкой фазы в условиях ускоренного охлаждения будет больше, чем количество жидкой фазы в равновесных условиях при той же температуре, т. е. в равновесных условиях это $Q_L = \frac{qc}{dc}$, а в условиях ускоренного

охлаждения $Q_L = \frac{qz}{dz}$ [6].

При температуре T_3 кристаллизация сплава при ускоренном охлаждении не заканчивается. α -Твердый раствор принимает промежуточный состав, соответствующий точке *n*. Существенная особенность кристаллизации при этом состоит в том, что в сплаве еще имеется жидкая фаза, необходимая при равновесной кристаллизации для взаимодействия с твердым раствором и обеспечения изменения его состава согласно линии солидуса.

При ускоренном охлаждении сплава средний состав α -твердого раствора изменяется не по равновесной линии солидуса, а по некоторой кривой

$a' z n 3$, лежащей ниже линии солидуса (рис.1). Причем можно предположить, что чем выше скорость охлаждения расплава, тем больше будет отклонение. Кроме того, ускоренное охлаждение ведет к сдвигу зоны существования α - и β -фазы в область меньшего содержания цинка по равновесной диаграмме состояния сплава системы Cu-Zn. Кристаллизация данного сплава заканчивается при температуре T_4 , когда кривая среднего состава α -твердого раствора совпадает с заданным составом сплава (точка 3).

Таким образом, ускоренное охлаждение сплава приводит к внутрикристаллитной ликвации, концентрация компонентов в котором будет отличаться от исходного состава (рис.1). Внутрикристаллическая ликвация проявляется тем сильнее, чем больше различаются химические составы жидкой и твердой фаз, т. е. чем больше расстояние до горизонтали между линиями ликвидуса и солидуса диаграммы состояния системы [6].

Однако следует отметить, что все сказанное выше относится к двухкомпонентному сплаву системы Cu-Zn, в котором при заданной концентрации цинка должна проходить кристаллизация только α -фазы. В многокомпонентном сплаве положение фазовых границ будет несколько иное. Исходя из химического состава исследуемого сплава, определим положение границы двухфазной области $\alpha+\beta$. Легирующие элементы (железо, фосфор, свинец, олово) сдвигают область существования α -фазы влево. Никель в отличие от остальных компонентов, наоборот, расширяет границу α -твердого раствора.

Кажущееся рассчитанное содержание цинка по пяти образцам находится в пределах 30 мас.%, т. е. при такой концентрации легирующих компонентов структура сплава системы Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn будет подобна сплаву с содержанием цинка по равновесной фазовой диаграмме в пределах 30 мас.%. Кроме того, ускоренное охлаждение ведет к сдвигу зоны ($\alpha+\beta$)-фазы влево в область меньшего содержания цинка по равновесной диаграмме состояния сплавов системы Cu-Zn (рис.1), что подтверждено проведенными исследованиями.

На рис. 2 показана микроструктура литого сплава состава $Cu_{58,6}Zn_{21,4}Ni_{8,5}P_{7,8}Fe_{0,7}Pb_{1,2}Sn_{1,4}$ и сплава того же состава после высокоскоростной закалки расплава.

Из рисунка видно, что после травления шлифов литого сплава (рис. 2, а) четко обнаруживается его химически неоднородное дендритное строение. Светлые участки соответствуют α -твердому раствору, темные участки, которые травятся сильнее из-за большего содержания в них цинка, — β -фазе. Причинами возникновения двухфазной структуры, на наш взгляд, являются высокая концентрация легирующих компонентов и относительно быстрое охлаждение сплава (охлаждение в изложнице со скоростью $\sim 10^2-10^3$ К/с), при котором все фазовые превращения не успевают полностью произойти, т. е. β -кристаллы не успевают раствориться в α -фазе [7].

Как было сказано выше, кристаллизация сплава происходит путем образования дендритов, имеющих неоднородность химического состава, зерна твердого раствора, возникшие на их основе, также

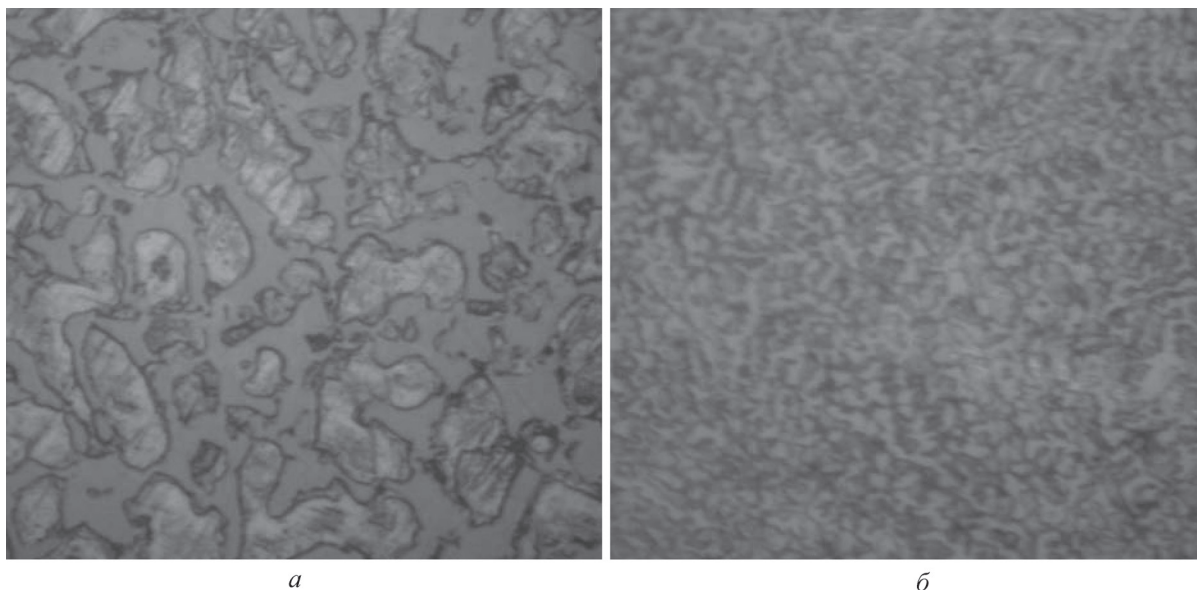


Рис. 2. Микроструктура литого (а) и быстрозакаленного из расплава (б) сплава состава $Cu_{58,6}Zn_{21,4}Ni_{8,5}P_{7,8}Fe_{0,7}Pb_{1,2}Sn_{1,4}$. $\times 1000$

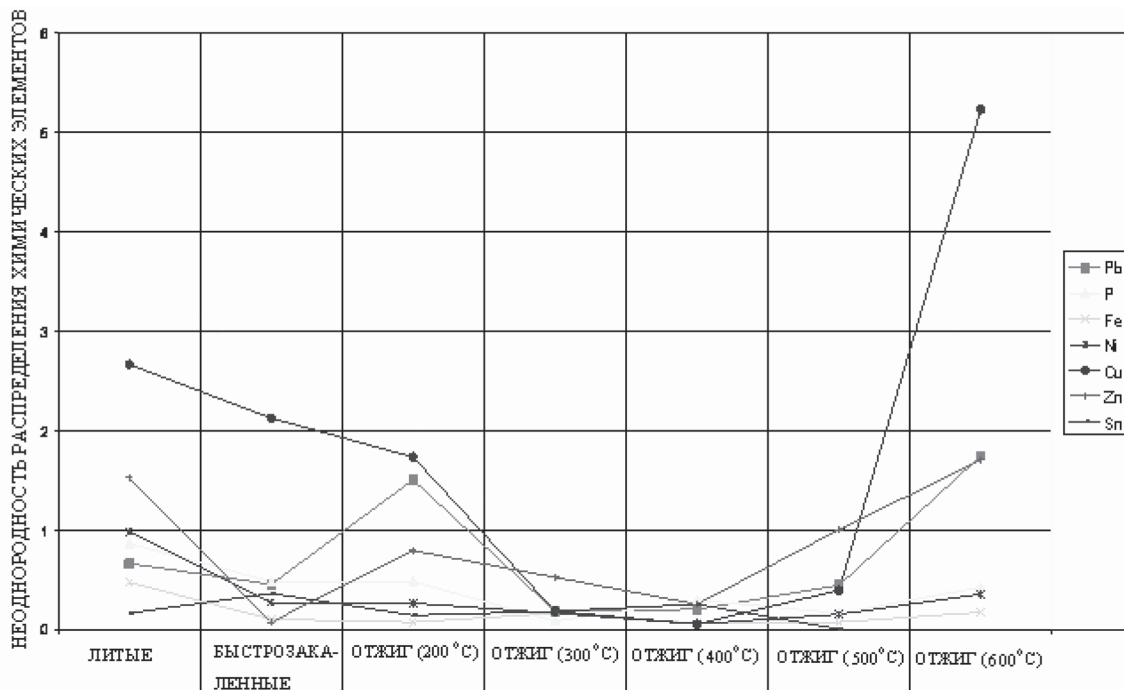


Рис. 3. Изменение неоднородности распределения химических элементов сплава $\text{Cu}_{58,6}\text{Zn}_{21,4}\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{7,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}$ в зависимости от условий получения и температуры диффузионного отжига

оказываются неоднородными по своему составу. Центральные оси дендритов, кристаллизующиеся в первую очередь, будут содержать меди меньше, чем оси дендритов более высоких порядков и междоусные объемы, кристаллизующиеся позднее. Ввиду того что дендриты любого сплава всегда обогащены более тугоплавкими компонентами, а междендритные объемы – более легкоплавкими, то сердцевина дендритов и, тем самым, центральные участки зерен оказываются более обогащены никелем и железом по сравнению с периферийными участками. Наиболее легкоплавкий элемент сплава (фосфор) будет находиться в β -фазе.

Микроструктура сплавов, полученных высокоскоростной закалкой расплава, отличается от литой структуры значительно большей дисперсностью составляющих и отсутствием видимой химической неоднородности (рис. 2, б).

При исследовании неравномерности распределения легирующих компонентов литого, быстрозакаленного из расплава и после отжига сплава состава $\text{Cu}_{58,6}\text{Zn}_{21,4}\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{7,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}$ на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LSH методом электронно-зондового анализа определяли химический состав в различных точках поверхности образцов. Распределение химических элементов (картографирование) производили с использованием детектора IED 2201.

Установлено, что высокая скорость охлаждения ($\sim 10^5$ – 10^6 К/с) при высокоскоростной закалке расплава сплава $\text{Cu}_{58,6}\text{Zn}_{21,4}\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{7,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}$

значительно снижает неоднородность распределения фосфора и никеля по сравнению с литым сплавом. Отжиг при температуре 400 °C дает минимальную неравномерность распределения легирующих компонентов (рис. 3).

Изменение неоднородности распределения химических элементов сплава состава $\text{Cu}_{58,6}\text{Zn}_{21,4}\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{7,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}$ в зависимости от условий получения и обработки показано на рис. 3. Из рисунка видно, что эта зависимость носит сложный характер. Рост скорости охлаждения ведет к резкому снижению неоднородности распределения всех компонентов сплава кроме олова. Последующий диффузионный отжиг (гомогенизация) до температуры 300 °C обеспечивает дальнейшее уменьшение степени химической неоднородности. В дальнейшем повышение температуры отжига до 500 °C ведет к некоторому росту неоднородности распределения компонентов сплава по объему, после чего имеет место резкое увеличение неоднородности всех элементов микросостава (рис. 3, 4). Этот процесс вызван, вероятно, фазовыми превращениями, происходящими в латунях в данных интервалах температур. Распределение железа независимо от температуры отжига остается примерно равномерным.

Из сказанного выше следует, что степень развития внутрикристаллической (дендритной) ликвации зависит от скорости охлаждения и последующей термической обработки сплава. Увеличение скорости охлаждения повышает переохлаждение

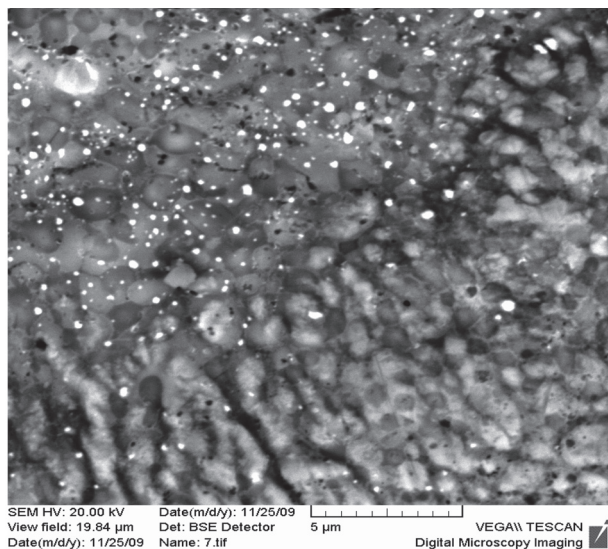


Рис. 4. Электронное изображение быстрозакаленного сплава $\text{Cu}_{58,6}\text{Zn}_{21,4}\text{Ni}_{8,5}\text{P}_{7,8}\text{Fe}_{0,7}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}$ после диффузионного отжига при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$

сплава в процессе его кристаллизации и замедляет диффузионные процессы, особенно в кристаллах твердого раствора. Поэтому можно предположить, что чем быстрее охлаждается сплав, тем более развита в нем внутрикристаллитная ликвация. Однако при сверхбыстром охлаждении (порядка $10^5\text{--}10^6\text{ K/c}$) внутрикристаллитная ликвация ослабляется. Это явление, на наш взгляд, объясняется тем, что в этих условиях диффузионный (избирательный) механизм кристаллизации постепенно заменяется бездиффузионным, когда растущие кристаллы присоединяют к себе все атомы компонентов из жидкой фазы, окружающей кристалл. Тогда химический состав кристаллов по всему своему объему оказывается равным химическому составу жидкой фазы и, следовательно, ликвация резко уменьшается.

Таким образом, для получения сплава с высокой степенью химической однородности необходимо использовать сверхбыстрое охлаждение расплава либо подвергнуть литой сплав диффузионному отжигу (гомогенизации). При этом в неодно-

родных по химическому составу зернах твердого раствора литого сплава дополнительно развиваются процессы диффузии, в результате чего выравнивается их химический состав.

Выводы

1. При высокой скорости охлаждения многокомпонентных латуней в процессе их высокоскоростной закалки из расплава состав α -твердого раствора изменяется не по равновесной линии солидуса, а по некоторой кривой, лежащей ниже, и чем выше скорость охлаждения расплава, тем больше будет отклонение.

2. Легирующие элементы (железо, фосфор, свинец, олово) сдвигают область существования α -фазы влево, тогда как никель, наоборот, расширяет границу α -твердого раствора диаграммы состояния. Кажущееся рассчитанное содержание цинка в исследованных сплавах находится в пределах $28\text{--}30\text{ мас.}\%$, что подтверждает фазовый состав исследованных сплавов.

3. Высокая скорость охлаждения $\sim 10^5\text{--}10^6\text{ K/c}$ при высокоскоростной закалке расплава, а также последующий диффузионный отжиг как литых, так и быстрозакаленных при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ сплавов значительно снижают неоднородность химического состава многокомпонентных латуней, причем неоднородность распределения химических элементов исследованных сплавов от условий получения и диффузионного отжига носит сложный характер. Фазовые превращения при температурах отжига выше $500\text{ }^\circ\text{C}$ являются причиной резкого увеличения неоднородности химического состава сплавов.

4. Высокая скорость охлаждения ($\sim 10^5\text{--}10^6\text{ K/c}$) расплава реализует бездиффузионный механизм кристаллизации расплава, при котором растущие кристаллы присоединяют к себе атомы компонентов непосредственно из жидкой фазы, их окружающей. Это ведет к резкому уменьшению внутрикристаллитной ликвации.

Литература

1. Ефимов Ю. В., Варлимонт Г., Мухин Г. Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю. В. Ефимова. М.: Металлургия, 1988.
2. Штейнберг С. С. Металловедение. Свердловск, 1961.
3. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов / Пер. с англ. М., 1967.
4. Геллер Ю. А., Рахштадт А. Г. Материаловедение: Учеб. пособ. для вузов. М.: Металлургия, 1989.
5. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. Н. И. Туркиной и др. М.: Металлургия, 1979.
6. Мальцева Л. А., Гриб С. В., Столбовский А. В. Ликвация в сплавах. Екатеринбург, 2006.
7. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.