



*Investigation of grained structure of rapid-quenched stripes and cast alloy 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 ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛАТУНЕЙ

**Введение.** Прецизионные сплавы – один из важнейших видов конструкционных материалов. Вопросы повышения их эксплуатационных характеристик, качества и расширение сортамента изделий имеют большое значение. Перспективным направлением развития материаловедения в области прецизионных сплавов является получение материалов в метастабильном состоянии, в том числе и с наноразмерными включениями. Это направление имеет особую значимость для Республики Беларусь в силу ограниченности ее материальных и сырьевых ресурсов. Формирование метастабильной структуры в процессе изготовления полуфабрикатов методами сверхбыстрой закалки расплава позволяет реализовать в изделиях качественно новый уровень свойств.

Свойства сплавов, как известно, во многом определяются их структурой – типом преобладающей фазы, размером и формой зерна, различными включениями и т. д. [1,2]. Поэтому одним из важнейших элементов исследований свойств сплавов являются металлографические исследования их структуры.

Цель данной работы – исследование зеренной структуры быстрозакаленных лент и литого сплава системы Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn.

**Методика эксперимента.** В качестве исходных материалов для исследований использовали сплавы системы Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn с различным содержанием легирующих компонентов. Быстрозакаленные ленты данной системы получали методом двухвалковой закалки-прокатки расплава при частоте вращения валков  $w = 10-30 \text{ с}^{-1}$ ; литые сплавы получали литьем в кокиль с охлаждением на воздухе.

Для выявления поверхности зерен применяли травление погружением реактивом Ханке (200 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 20 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Данный травитель позволяет

выявить  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазу в латунях, вызывая потемнение  $\beta$ -твердого раствора, при его использовании четко выявляются структура и неоднородность ( $\alpha+\beta$ )-латуни [3]. Солянокислый раствор хлорного железа (5г  $\text{FeCl}_3$ ; 30 мл  $\text{HCl}$ ; 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ) также позволяет идентифицировать  $\beta$ -твердый раствор на всех этапах травления (от легкоокрашенной до очень темной картины структуры), в то время как  $\alpha$ -твердый раствор после химической полировки остается светлым.

Микроструктуру литых и быстрозакаленных образцов в продольном и перпендикулярном к оси направлении изучали на металлографическом микроскопе «Neophot-21», сканирующем электронном микроскопе TESCAN Vega II LSH и металлографическом микроскопе «МЕТАМ РВ-22».

### Результаты исследований и их обсуждение.

Сильное влияние на кристаллизацию латуней оказывают легирующие элементы. Железо увеличивает скорость образования центров при кристаллизации и рекристаллизации, а также тормозит последующий рост зерен и поэтому способствует измельчению структуры. При содержании железа более 0,03 мас.% в латуни могут обнаруживать магнитные свойства. Железо практически нерастворимо в латунях и присутствует в них в свободном виде. Свинец также весьма ограниченно растворим в медноцинковых сплавах (по литературным данным менее 0,1%) и присутствует в них в свободном виде. Другие легирующие элементы латуни – фосфор, олово, марганец находятся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах и смещают область существования этих фаз в сторону меньшей концентрации цинка.

Легирование латуней никелем, фосфором, оловом обогащает  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы легирующими элементами до тех пор, пока не будет достигнут предел растворимости. При содержании легирующих элементов в количестве больше их предельной рас-

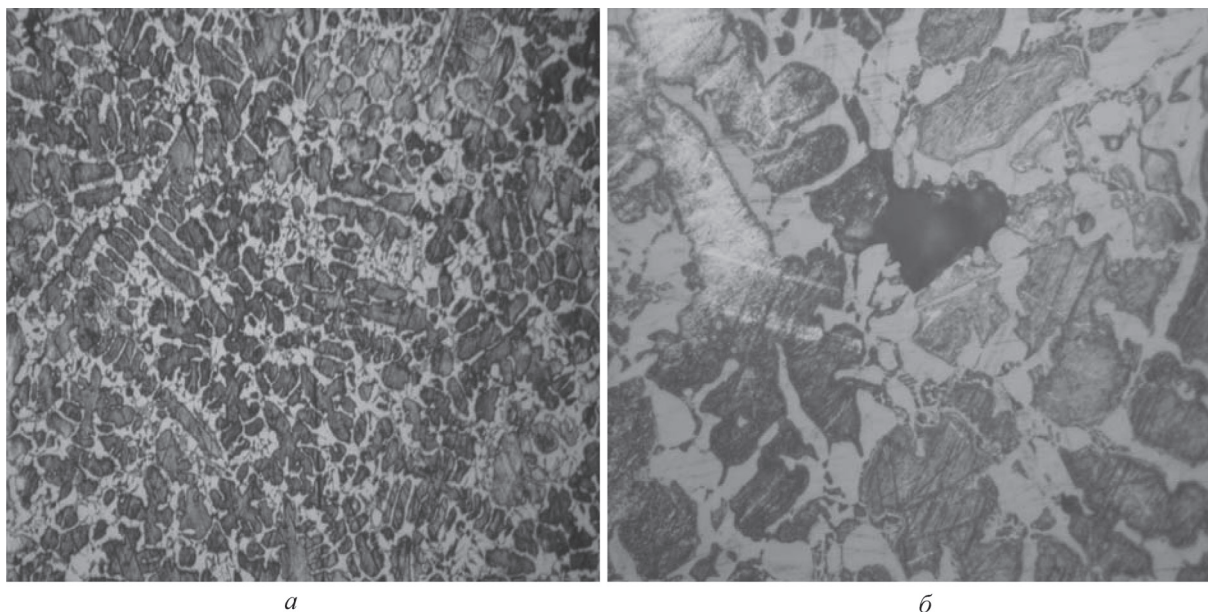


Рис. 1. Микроструктура литых латуней системы Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn. *a* –  $\times 250$ ; *б* –  $\times 1000$

творимости в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах в структуре латуней появляются новые фазы [1,2].

Очевидно, что, вводя различные легирующие элементы и зная их влияние на положение границ двухфазной области  $\alpha+\beta$ , можно целенаправленно изменять фазовый состав (или соотношение фаз) многокомпонентной латуни и, следовательно, влиять на ее механические и другие свойства. При этом можно предположить, что скорость охлаждения при кристаллизации также будет значительно влиять на количество и соотношение фаз в латуни. Легирующие элементы увеличивают прочность, но снижают пластичность латуней.

В литом виде сплавы системы Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn имеют типичную дендритную структуру (рис. 1), свойственную всем твердым растворам.

Структура двухфазная, образовавшаяся в результате перитектического превращения. Светлые зерна –  $\alpha$ -фаза, темные участки, которые травятся сильнее из-за большего содержания в них цинка, –  $\beta$ -фаза. Богатая медью  $\alpha$ -фаза имеет кубическую гранцентрированную решетку и является твердым раствором замещения, где часть атомов меди замещается атомами цинка.  $\beta$ -Фаза является также твердым раствором, но основой его служит химическое соединение CuZn. По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, структура содержит эвтектику  $\beta+\text{Cu}_3\text{P}+\text{Pb}$ , но вследствие  $\alpha\leftrightarrow\beta$ -превращения легкоплавкие эвтектические фазы находятся не по границам, а внутри зерен твердого раствора (рис. 2). Дендриты вытянуты в виде сплошных цепочек, образуя строчечную структуру, что нежелательно при обработке давлением (см. рис. 1, *a*).

Ввиду того что дендриты всегда обогащены более тугоплавкими компонентами, а междендритные объемы более легкоплавкими, центральные участки зерен исследуемых сплавов более обогащены никелем и железом по сравнению с периферийными участками, а наиболее легкоплавкий элемент – фосфор находится в  $\beta$ -фазе (рис. 3) (по данным сканирующей электронной микроскопии).

Примеси свинца и железа в  $(\alpha+\beta')$ -латуни находятся в виде отдельных изолированных образований внутри зерен по всему объему сплава.

Как видно из рис. 1, 2, структура литого сплава неоднородна, с большим количеством включений. Зерна неравноосные, неправильной формы. Величина зерна колеблется в большом интервале – от

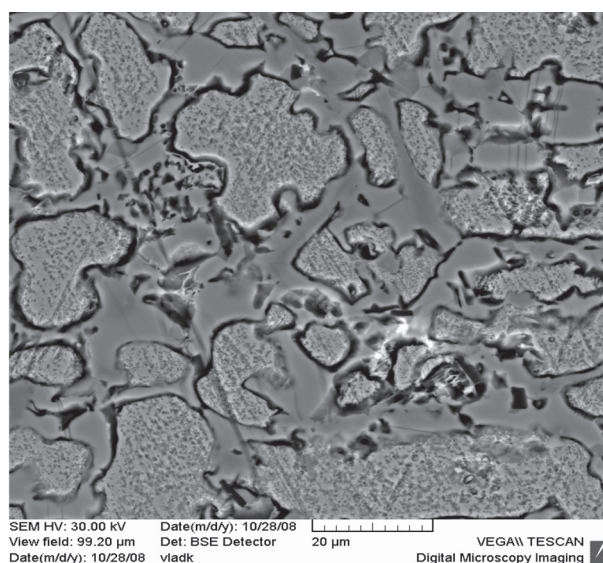
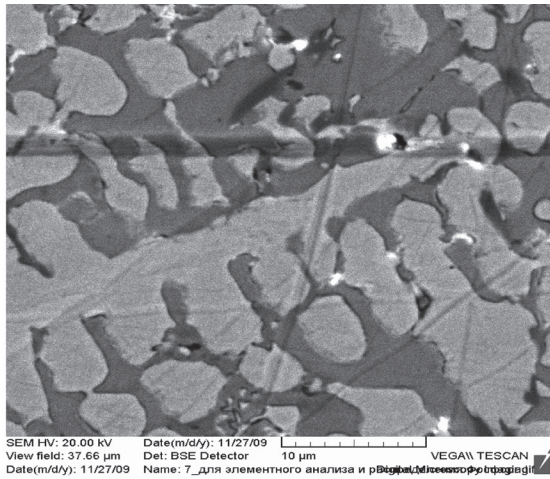
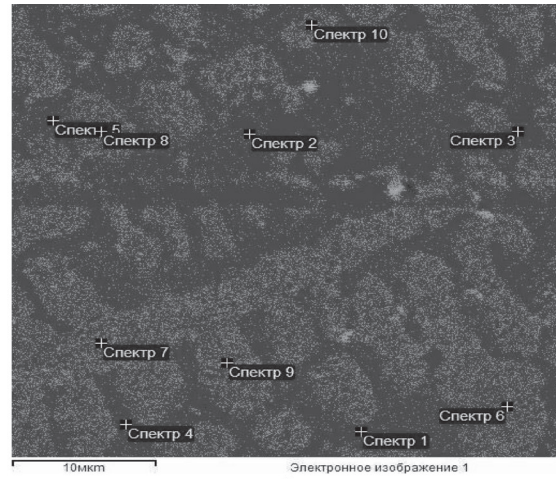


Рис. 2. Микроструктура литого сплава  $\text{Cu}_{58}\text{Ni}_4\text{P}_7\text{Fe}_{0,2}\text{Pb}_2\text{Zn}_{28,8}$ , мас.%



а



б



в

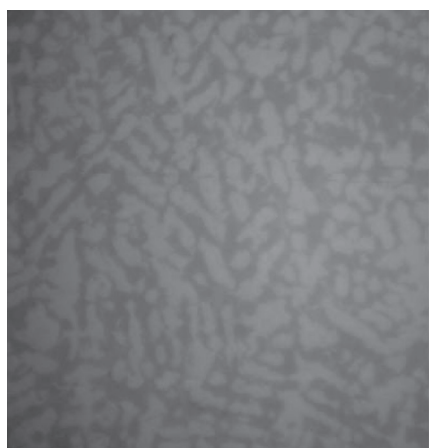
Рис. 3. Микроструктура быстрозакаленной латуни системы  $\text{Cu}_{58}\text{Ni}_4\text{P}_7\text{Fe}_{0,2}\text{Pb}_2\text{Zn}_{28,8}$  (а); спектры (1–10) элементного анализа (б); карта распределения фосфора в сплаве (в)

0,01 до 0,08 мм (определение величины зерна проводили по методу измерения среднего условного диаметра зерна по ГОСТ 21073.0-75).

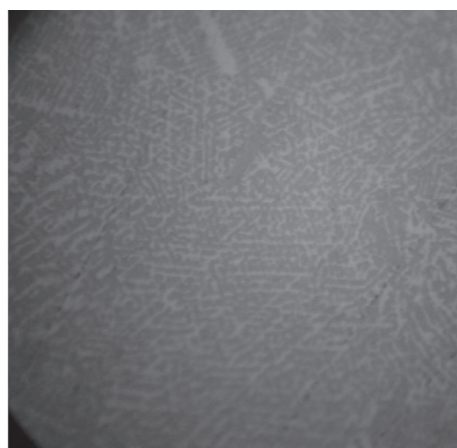
В литых латунях в большом количестве обнаруживается микропористость (см. рис. 1, б). Раковины располагаются под коркой металла и обнаруживаются после шлифования и травления. Причи-

нами возникновения микропористости являются повышенная газонасыщенность сплава, загрязненность шихты влагой и оксидами, а также несоблюдение рациональных режимов плавки.

Микроструктура сплавов, полученных быстрой закалкой-прокаткой расплава, отличается от литой структуры значительно большей дисперсно-



а



б

Рис. 4. Микроструктура быстрозакаленных сплавов системы  $\text{Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn}$  без травления. Толщина ленты 0,35 мм: а – 4 мас.% Ni; б – 4,6 мас.% Ni.  $\times 1000$ .

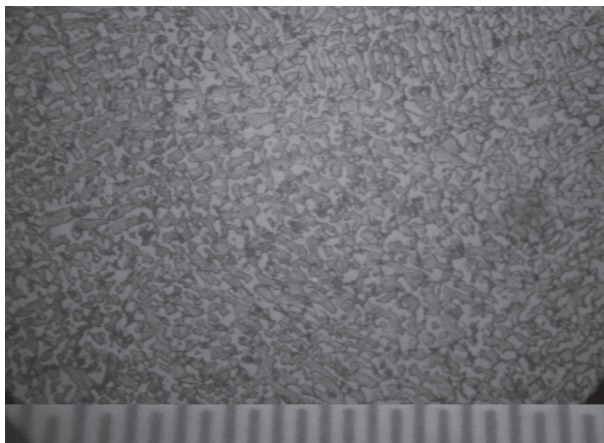


Рис. 5. Микроструктура быстрозакаленного сплава  $\text{Cu}_{58} \text{Ni}_4 \text{P}_7 \text{Fe}_{0,2} \text{Pb}_2 \text{Zn}_{28,8}$ , мас.%, травление. Шкала – цена деления 0,005 мм.  $\times 1000$

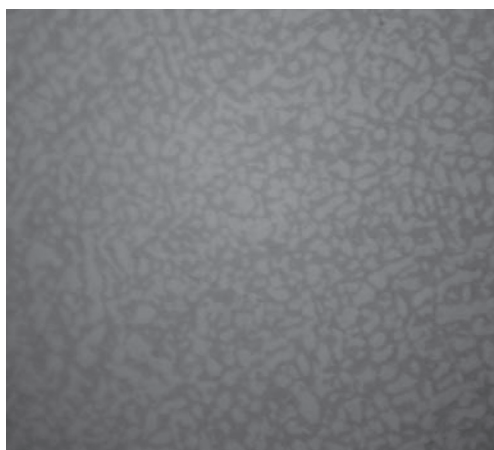
стью составляющих и отсутствием видимой химической неоднородности (рис. 4, 5). При быстром охлаждении структура приобретает более зернистый характер, но распределение зерен в виде цепочек при этом не исчезает. Отсутствует пористость, обнаруженная в литых сплавах. Также нет дефектов, типичных для литых латуней: ликваций, сегрегаций и др. В структуре быстрозакаленных лент, как и в литых латунях, выявлены нерастворенные частицы свинца по всему объему металла.

Структура и свойства  $\alpha+\beta'$ -латуней зависят от скорости охлаждения. При быстром охлаждении возрастает количество  $\beta'$ -фазы, что повышает твердость латуни. Медленное же охлаждение ведет к увеличению количества  $\alpha$ -фазы, повышая ее пластичность. Быстрозакаленный сплав, где  $\alpha$ -фаза расположена на основном фоне кристаллов  $\beta'$ -фазы в форме круглых мелких включений (рис. 4, а), обладает меньшей пластичностью, чем сплав, где  $\alpha$ -фаза имеет вид тонких игл по объему  $\beta$ -фазы (рис. 4, б).

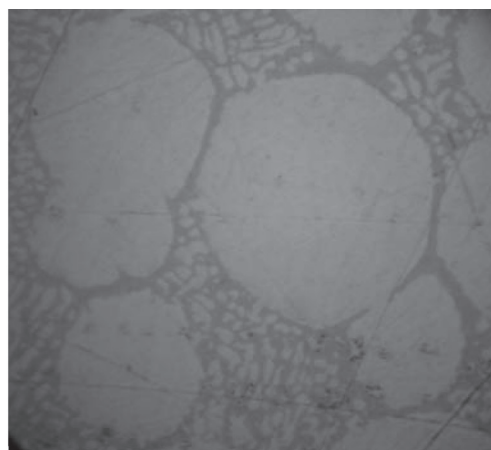
На рис. 4, 5 представлена микроструктура быстрозакаленных микрокристаллических сплавов системы  $\text{Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn}$  с типичными дендритными ветвями (зерна  $\alpha$ -фазы). Образующаяся структура сплавов данной системы может быть описана следующим образом [4]. На начальной стадии кристаллизации расплава при скоростях закалки меньше критической происходит непрерывное гетерогенное зарождение сферических зародышей  $\alpha$ -фазы на высокодисперсных частицах ранее выделившихся метастабильных фазах системы и затем их диффузионный рост. Поэтому при достаточно высокой скорости охлаждения, независимо от типа равновесной кристаллизации сплавов (эвтектической, перитектической и т. д.), образуется характерная однотипная равномерно-зернистая структура (рис. 6, а).

Анализ структуры быстрозакаленных латунных сплавов показал, что на размер зерна и однородность структуры определяющее влияние оказывает скорость охлаждения расплава, и лишь во вторую очередь – изменение химического состава сплава. На рис.4 представлена микроструктура ленты толщиной 0,35 мм из сплава системы  $\text{Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn}$  с различным содержанием никеля (а – 4 мас.% Ni; б – 4,6 мас.% Ni), подтверждающие измельчение структуры при увеличении концентрации легирующих компонентов.

Для количественной оценки скорости закалки на данный момент существует несколько методик [5]. Для затвердевания расплава в зазоре между двумя валками (метод закалки-прокатки) при определенной скорости вращения валков, заданных удельном давлении и зазоре между валками, определяющими толщину получаемой ленты, скорость охлаждения оценивается из следующего соотношения:



а



б

Рис. 6. Микроструктура быстрозакаленных сплавов системы  $\text{Cu-Zn-Ni-P-Fe-Pb-Sn}$ : а – толщина ленты 0,9 мм; б – толщина ленты 1,5 мм.  $\times 1000$

$$V_{\text{охл}} = \frac{(T_{\text{нач}} - T_{\text{кон}})}{\Delta\tau},$$

где  $\Delta\tau$  – время контакта расплава с валками, примерно равное отношению диаметра струи расплава к линейной скорости вращения валков;  $T_{\text{нач}}$ ,  $T_{\text{кон}}$  – начальная и конечная температура расплава.

Более короткое время контакта расплава с охлаждающей поверхностью при двухвалковой прокатке снижает скорость охлаждения [5].

Для микрокристаллических сплавов скорость охлаждения может быть оценена по размерам ячеек или расстоянию между ветвями дендритов. В этом случае, по данным работы [6]:

$$V_{\text{охл}} = \frac{C}{d},$$

где  $d$  – размер ячеек или расстояние между ветвями дендритов;  $C$  – константа, определяемая экспериментально.

Основной недостаток расчетов скорости охлаждения по описанным выше формулам – отсутствие учета толщины получаемой быстрозакаленной ленты и связанного с этим изменения интенсивности теплоотвода. Существующая в литературе зависимость скорости охлаждения от толщины (скорость охлаждения обратно пропорциональна квадрату толщины быстрозакаленной пленки) для случая быстрой закалки-прокатки неприменима, так как в ней не учитываются процессы теплоотвода на периферии (незначительная толщина пленки по сравнению с шириной), тогда как при двухвалковой закалке-прокатке толщина ленты значительно больше полученных другими способами закалки (например, спиннингованием). Пренебрегать данными процессами нельзя.

Связь между толщиной закаленной ленты и скоростью охлаждения расплава может быть найдена из экспериментальных данных, представленных на рис. 6, 7. Из рисунков видно, что чем меньше толщина образца, тем меньше зерно и соответственно выше скорость закалки.

Так, по данным авторов [5], микрокристаллический сплав с размером дендритных ветвей  $\approx 1$  мкм получает скорость охлаждения  $\approx 10^4$  °C/с. Следует отметить, что все экспериментальные методы оценки скорости охлаждения по размеру дендритных ветвей из-за погрешностей измерения являются приблизительными и в лучшем случае показывают порядок величины скорости.

Рассмотрим некоторые закономерности проходящей кристаллизации при закалке-прокатке. Как любое диффузионное фазовое превращение, затвердевание может быть гомогенным и гетероген-

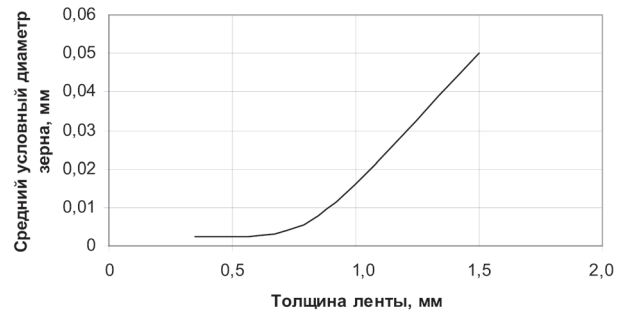
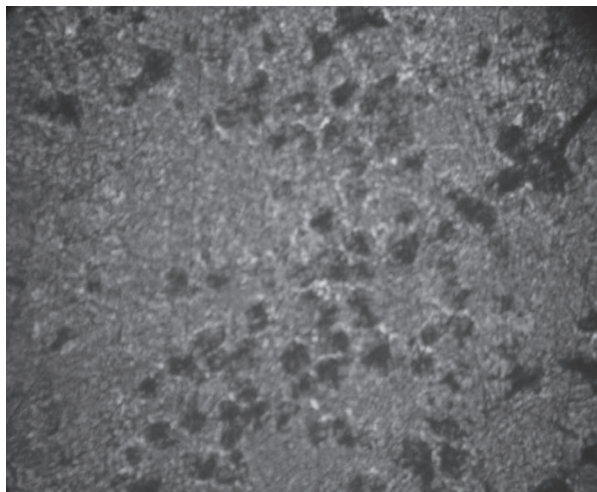


Рис. 7. Зависимость размера зерна от толщины ленты

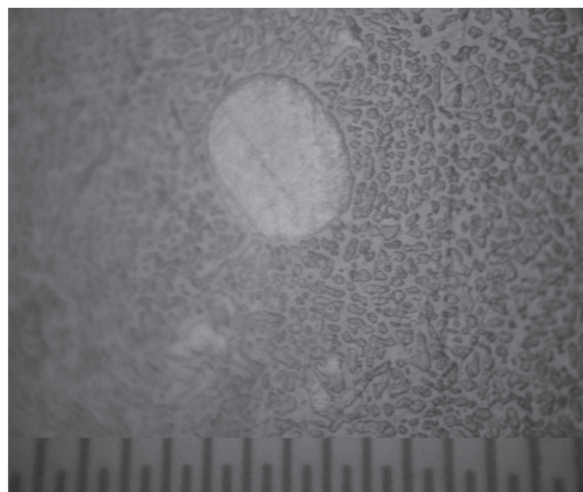
ным. Гомогенное затвердевание проходит в данном случае три стадии: образование кластеров, формирование критического зародыша и рост критического зародыша до сверхкритического зародыша твердой фазы. При отсутствии анизотропии свойств по различным кристаллографическим направлениям кристаллы при росте приобретают округлую форму. Причем чем больше переохлаждение, тем меньше критический размер зародыша и больше скорость образования зародышей. Гетерогенное затвердевание – это зарождение на частях твердой фазы: кристаллизаторе, твердых частицах в расплаве и т. д. Важную роль при гетерогенном зарождении играет смачивание расплавом места контакта с кристаллизатором. Чем лучше жидкость смачивает поверхность кристаллизатора, тем лучше идет гетерогенное зарождение. Гетерогенное зарождение кристаллов на поверхности кристаллизатора приводит к формированию столбчатой структуры в ленте, особенно если в расплаве присутствуют примеси. Формирование такой столбчатой структуры на поверхности ленты системы Fe-Si-Al было подробно описано в работе [7]. Любая кристаллизация с различной степенью переохлаждения расплава идет с обязательным участием обоих механизмов зарождения.

При рассмотрении латунных шлифов, полученных быстрой закалкой-прокаткой расплава, столбчатая структура, описанная в [7], не обнаружена. Отсутствие столбчатой структуры является результатом концентрационного переохлаждения жидкости при положительном градиенте температур [ $(dT/dx) > 0$ ] (т. е. расплав перед кристаллизацией был перегрет) [8].

Значительный перегрев жидкого металла приводит также к увеличению размеров зерна (рис. 8, 9). Это объясняют так называемой дезактивацией включений [8], когда включения (частицы примесей) утрачивают свое влияние на образование зародышей при гетерогенной кристаллизации. Дезактивация связана, вероятно, с тем, что при перегреве расплава с поверхности включений удаляют-



а



б

Рис. 8. Микроструктура быстрозакаленного сплава  $\text{Cu}_{58}\text{Ni}_4\text{P}_7\text{Fe}_{0,76}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}\text{Zn}_{27,64}$ : а –  $\times 200$ ; б –  $\times 1000$

ся атомы металла, адсорбированные на ней и облегчающие образование зародышей.

В результате проведенных исследований по закалке-прокатке специальных латуней обнаружены эллипсоидальные зерна, ориентированные в различном направлении, причем эти зерна существенно полидисперсны. Спектр их размеров охватывает диапазон от 0,01 до 0,1 мм (рис. 9). Появление таких зерен может быть объяснено не только перегревом металла.

Снижение скорости кристаллизации ведет к увеличению количества образовавшихся в структуре «переросших» зерен (скорость кристаллизации оценивалась по толщине получаемой ленты). Высокая же скорость охлаждения сплава обуславливает равномерное распределение легирующих компонентов по объему металла. При недостаточной скорости охлаждения отличие химического

состава по объему образца предполагает неоднородное образование зерен с неоднородным распределением их по размерам вследствие неодинаковых значений энергий образований зерен и соответственно их роста. Результат – наличие крупных зерен в местах с минимумом энергии для зарождения и роста кристаллитов. Исследования на сканирующем электронном микроскопе подтвердили неоднородность распределения химических компонентов в объеме материала с низкой скоростью охлаждения. При этом химический состав «переросших» зерен определяется соединением меди с цинком без присутствия каких-либо других легирующих компонентов.

Свойственная дендритам анизотропия размеров проявляется при их росте: они всегда растут в определенном кристаллографическом направлении. В металлах и сплавах с ГЦК- и ОЦК-решеткой – в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Важно отметить, что особенность роста дендритов связана не только

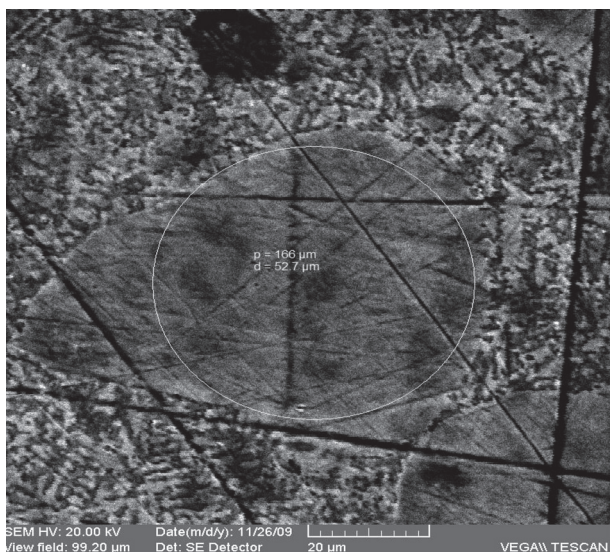


Рис. 9. Микроструктура «переросших» зерен сплава  $\text{Cu}_{58}\text{Ni}_4\text{P}_7\text{Fe}_{0,76}\text{Pb}_{1,2}\text{Sn}_{1,4}\text{Zn}_{27,64}$

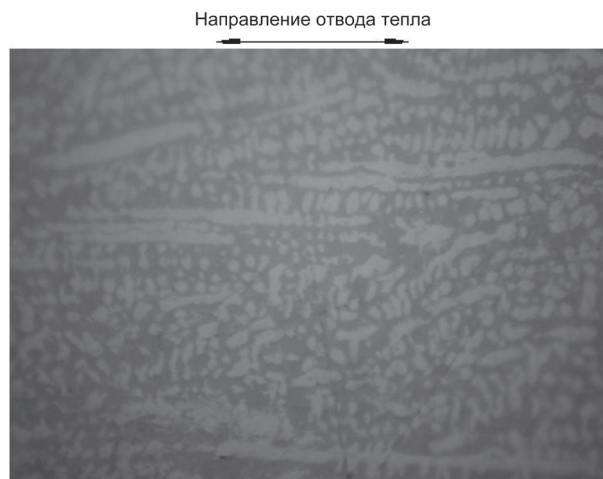


Рис. 10. Микроструктура ребрового сечения ленты сплава  $\text{Cu}_{58}\text{Ni}_4\text{P}_7\text{Fe}_{0,2}\text{Pb}_2\text{Zn}_{28,8}$ , мас.%, без травления.  $\times 1000$

с анизотропией их роста, но и с условиями теплоотвода. Мелкое зерно образуется в результате очень быстрого охлаждения металла при его соприкосновении с кристаллизатором. У поверхности ленты дендриты мелкие и равноосные, их оси ориентированы беспорядочно. По мере удаления от поверхности кристаллизатора по толщине ленты образуются редкие длинные дендриты (рис. 10) в направлении отвода тепла. «Выживают» только те дендриты, у которых направление теплоотвода совпадает с направлением максимальной скорости роста, т. е.  $\langle 100 \rangle$ . При этом количество кристаллов определяется концентрационным переохлаждением расплава.

### Выводы

Быстрая закалка-прокатка расплава позволяет получить дисперсную микрокристаллическую структуру с высокой химической и микроструктурной однород-

ностью распределения легирующих компонентов. Высокие скорости охлаждения ( $10^4 - 10^5$  К/с) и значительное переохлаждение жидкой фазы (до 150–200 К) вызывают увеличение скорости зарождения центров кристаллизации, приводящей к измельчению зеренной структуры (средний размер зерна 1–10 мкм), а также преимущественный рост кристаллов перпендикулярно направлению теплоотвода. С ростом скорости охлаждения увеличивается количество  $\beta'$ -фазы. Установлена связь между толщиной ленты и средним условным диаметром зерна. Чем меньше толщина быстрозакаленной ленты, тем выше скорость охлаждения расплава, которая находится в прямой зависимости от размера зерна. Снижение скорости кристаллизации ведет к образованию эллипсоидальных «переросших» зерен, химический состав которых определяется соединением меди с цинком без присутствия каких-либо других легирующих компонентов.

### Литература

1. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1970.
2. Материаловедение и конструкционные материалы / Л. С. Пинчук, В. А. Струк, Н. К. Мышкин, А. И. Свириденко. Мн.: Выш. шк., 1989.
3. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. Н. И. Туркиной и др. М.: Металлургия, 1979. 336 с.
4. Acta Met., 1975. Vol. 23.
5. Ефимов Ю. В., Варлимон Г., Мухин Г. Г. и др. Метастабильные и неравновесные сплавы / Под ред. Ю. В. Ефимова. М.: Металлургия, 1988.
6. Matyja H., Giessen B. C., Grant N. J. / J. Inst. Metals, 1968. Vol. 96. P. 30–32.
7. Верецагин М. Н., Запускалов Н. М., Агунович И. В. Износ и деформация в процессе разлива-прокатки металла при двухвалковой быстрой закалке расплава // Вестн. ГГТУ им. П. О. Сухого. 2008. № 3–4. С. 13–25.
8. Лившиц Б. Г. Металлография: М.: Металлургия, 1990.