

УДК 621.7.014

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn-Mn ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ-ПРОКАТКИ РАСПЛАВА

М. Н. ВЕРЕЩАГИН*, И. В. АГУНОВИЧ

УО «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого», пр. Октября, 48, 246746 г. Гомель, Беларусь.

Исследован фазовый состав сплава системы Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn-Mn после закалки-прокатки расплава. Определено объемное содержание каждой фазы, периоды кристаллической решетки, размер кристаллитов, индексы кристаллографических плоскостей. Установлено, что в сплавах имеют место две фазы – α и β , а также присутствует метастабильный цинк, нерастворенные частицы свинца и фосфид меди. Отжиг при 250 °С увеличивает пластичность и снижает твердость материала за счет увеличения количества α -фазы и снижения количества β -фазы. Обнаружено, что во всех быстрозакаленных сплавах формируется преимущественно текстура (002). В литых образцах четкой текстуры не выявлено, а отжиг быстрозакаленных лент значительно снижает текстуру прокатки расплава.

Введение

Повышение эксплуатационных характеристик сплавов, их качества и расширение марок имеют большое значение для Беларуси ввиду ее малой материалообеспеченности. Перспективным направлением получения прецизионных сплавов является быстрая закалка-прокатка расплава, позволяющая получить благодаря сверхбыстрому охлаждению расплава микрокристаллическую структуру, новые метастабильные фазы, повысить растворимость легирующих компонентов, расширить области твердых растворов и, благодаря этому, получить высокие прочностные свойства [1, 2]. Поскольку свойства металлов зависят от их фазового состава, весьма важной задачей является установление последнего как качественно, так и количественно [3].

Методика эксперимента

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

Быстрозакаленные ленты получали методом двухвалковой закалки-прокатки расплава при частоте вращения валков $w = 10\text{--}30 \text{ с}^{-1}$. Шлифы для проведения исследований готовили при помощи шлифовально-полировального станка ПОЛИЛАБ П12. Определение фазового состава сплавов, па-

раметров решеток литых и быстрозакаленных сплавов проводили на дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE фирмы «BRUKER» (Германия) и атомно-силового микроскопа НАНОТОП 206.

Изотермический отжиг сплава системы $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_8\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$ проводили в атмосфере аргона с выдержкой в печи 40 мин и охлаждением на воздухе. Температуры отжига 250 °С, и выбиралась с учетом фазовых превращений в сплаве.

Рентгеновские исследования выполнялись в $\text{CuK}\alpha$ излучении по методике съемки поликристаллов. Напряжение и ток на рентгеновской трубке составляли 40 кВ и 40 мА. Съемки проводили в угловом интервале $2\theta - 20\text{...}145$ градусов в сканирующем режиме, шаг сканирования 0,1 градуса, выдержка на точке сканирования 3 секунды, дополнительно образец вращался со скоростью 20 оборотов в минуту. Горизонтальная расходимость первичного и дифрагированного рентгеновского пучка ограничивалась двумя щелями Соллера. Рентгеновский пучок формировался первичной щелью на рентгеновской трубке, вторичной щелью на дифрагированном отражении и щелью на сцинтилляционном счетчике с размерами 2,0, 2,0 и 0,6 мм, соответственно. Дифрагированное отражение от поверхности образца монохроматизировалось пиролитическим графитовым монохроматором.

*Автор, с которым следует вести переписку.

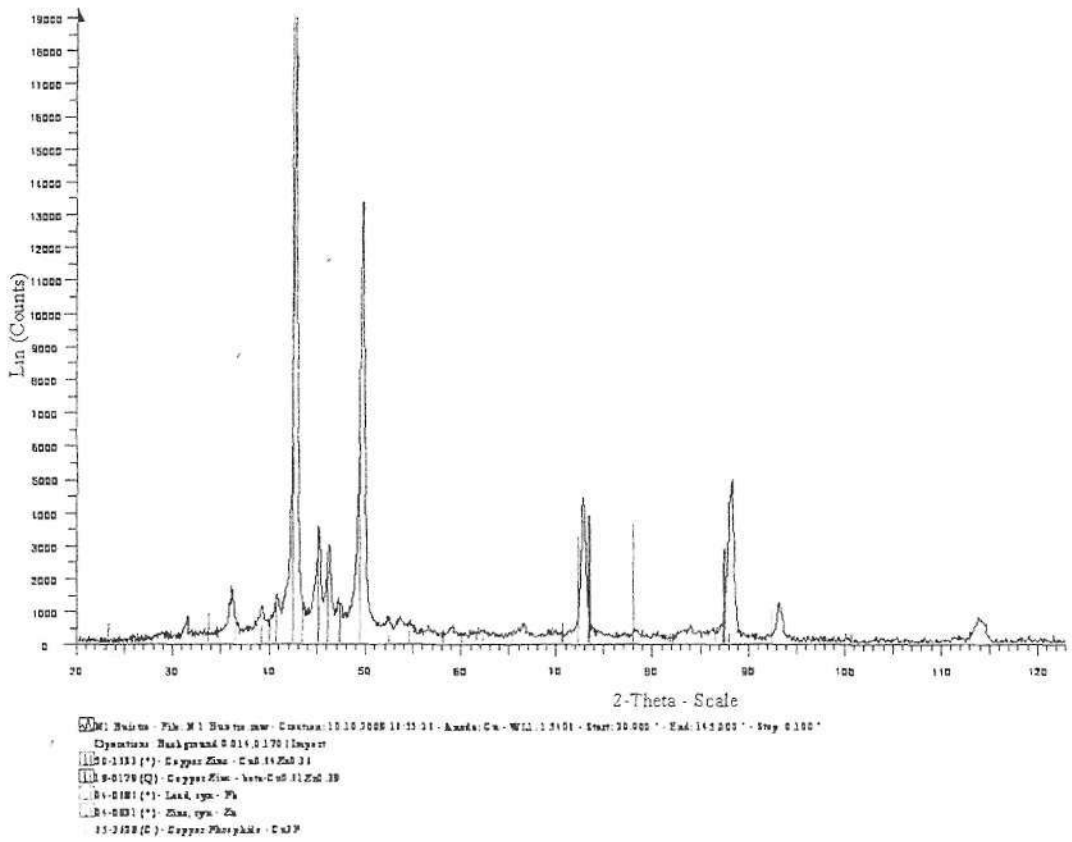


Рис. 1, а. Дифракционная кривая сплава системы $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_8\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$ после закалки-прокатки расплава

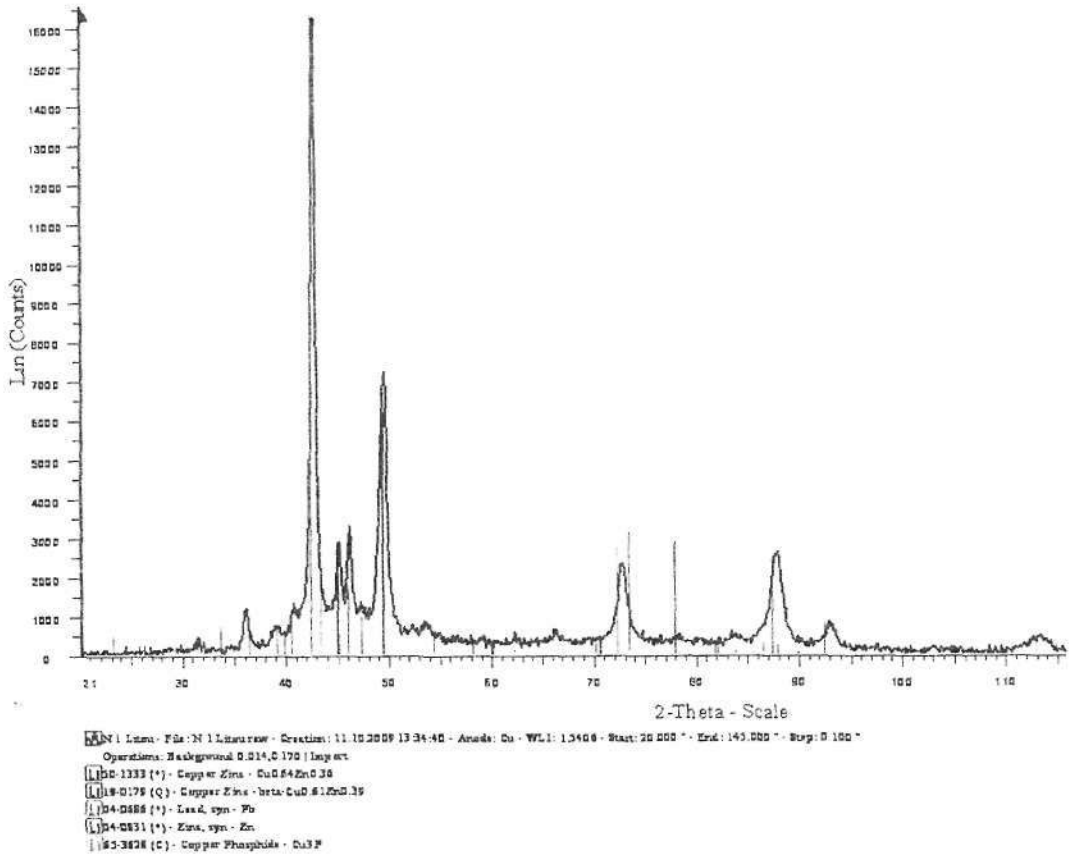


Рис. 1, б. Дифракционная кривая литого сплава системы $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_8\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$

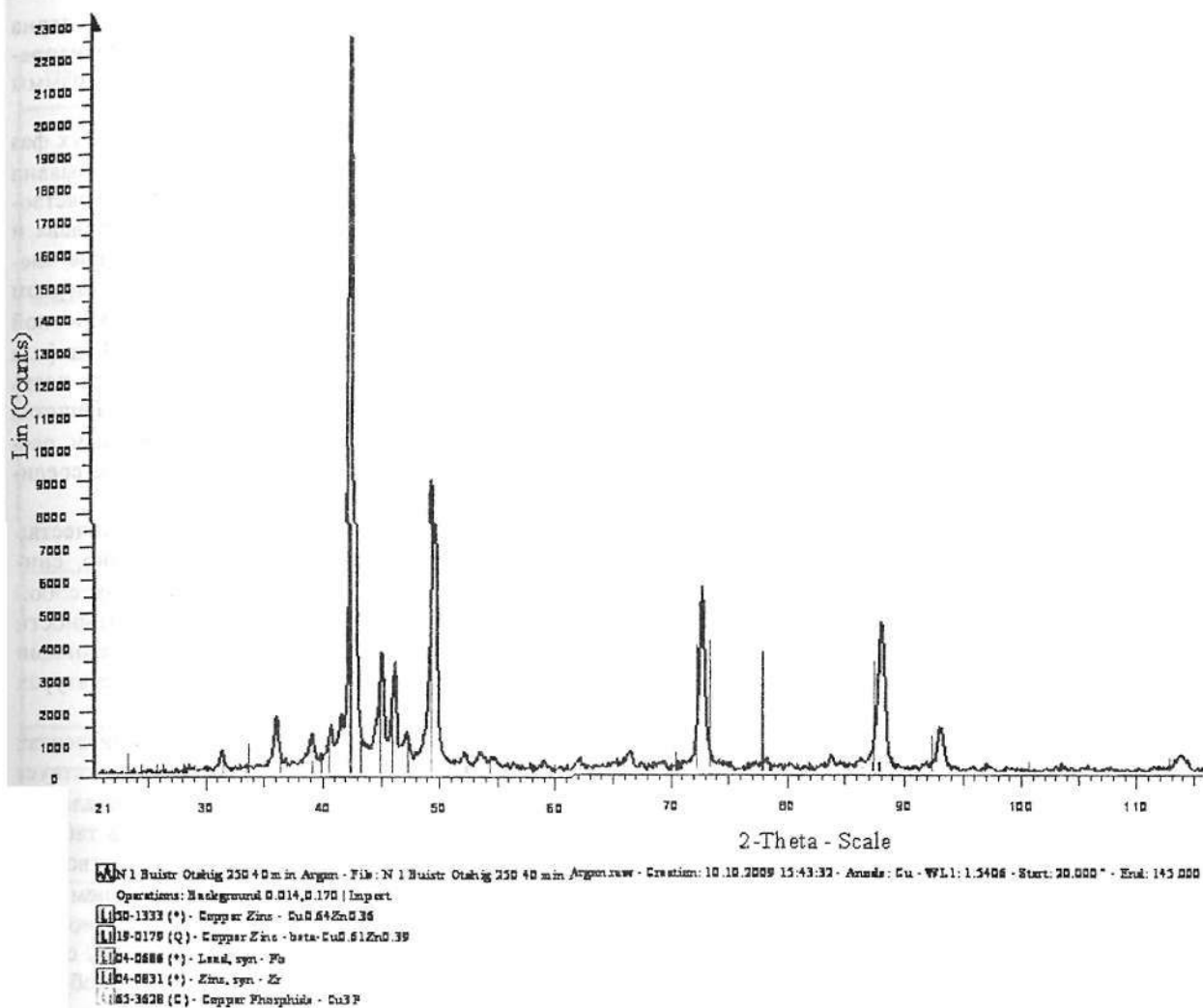


Рис. 1, в. Дифракционная кривая литого сплава системы $\text{Cu}_{58.66}\text{Zn}_{17.96}\text{Ni}_8\text{P}_{7.58}\text{Fe}_{0.19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0.5}$

Анализ дифрактограмм проводили в программном обеспечении «EVA» и «TOPAS» дифрактометрического комплекса D8 ADVANCE.

Фазовый и полуколичественный анализ дифрактограмм выполнен в программном обеспечении «EVA» в объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data. Алгоритм программы «EVA» для проведения фазового анализа предусматривает сравнение полученных межплоскостных расстояний, представленных на дифрактограмме в виде дифракционных пиков, с табличными значениями межплоскостных расстояний известных веществ, приведенных в картотеке PDF-2. Совпадение полученных и табличных значений d/n и соотношения интенсивностей линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу. Сравнение с табличными значениями начинали с трех-пяти наиболее интенсивных линий. Поиск наиболее близких карточек в картотеке PDF-2 проводился автоматически по предварительно назначенному приоритету поиска карточек с заданной комбинацией химических элементов. В случае отсутствия в структуре образца нескольких фаз аналогичным методом устанавливали соот-

ветствие следующих трех – пяти отражений с табличными значениями известных веществ, выбранных из картотеки.

Полуколичественный анализ выполнен методом количественного сравнения интегральной интенсивности линий разных фаз друг с другом. В случае наложения отражений от разных фаз учитывали величину наложений за счет их разделения.

Определение периода кристаллической решетки, размеров кристаллитов выполнено в программном обеспечении «TOPAS». Алгоритм программы «TOPAS» разработан для анализа профиля линий со ссылкой на модель кристаллической структуры и проводит уточнение периода кристаллической решетки, определение размера кристаллитов, микронапряжений по методу Rietveld без использования стандарта и предусматривает введение начальных параметров, которые описывают:

– конфигурацию условий съемки на дифрактометре – размер первичной и вторичной щели, радиус гониометра, угол расходимости щелей Соллера, материал монохроматора и угол его установки, длину волны спектральных линий рентгеновского излучения, площадь отражения от образца;

– начальные параметры структурного состояния анализируемого вещества – пространственную группу вещества, приблизительные параметры кристаллической решетки.

Используя начальные условия, программное обеспечение «TOPAS» выполняет уточнение (расчет) периода кристаллической решетки выбранной фазы с учетом инструментальных функций, вызывающих искажения профиля дифракционных пиков. Одновременно выполняется определение индексов интерференции всех дифракционных максимумов на рентгенограмме выбранной фазы и размер кристаллитов этой фазы.

Результаты исследований и их обсуждение

Данные, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, позволили качественно определить примерно равное количество α - и β -фазы в литых латунных сплавах (50/50). Увеличение скорости охлаждения в сплавах, полученных закалкой-прокаткой расплава, приводит к увеличению количества β -фазы, по сравнению с литыми сплавами, что обуславливает значительное увеличение твердости быстрозакаленных сплавов [4].

Дифракционные кривые литого, быстрозакаленного, и после отжига сплава системы $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_{8}\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$ приведены на рис. 1. Анализ дифрактограмм подтвердил наличие α - и β -фаз. Количественное содержание фаз в объемных процентах, полученное на основе расшифровки данных РФА, приведено в табл. 1.

Уширение дифракционных кривых связано с малым размером кристаллитов. На уширение также оказывают влияние микроискажения кристаллов (микродоформации) – упругие искажения ре-

шетки, уравнивающиеся в пределах зерна [4]. Размер блоков (кристаллитов) и микронапряжения, определенные при помощи программы «TOPAS» приведены в табл. 2.

Проведенный фазовый анализ кроме двух фаз α и β в литых и быстрозакаленных сплавах, выявил присутствие фосфида меди Cu_3P , а также нерастворенных частиц свинца по всему объему сплава и метастабильного цинка. Другие легирующие элементы успели полностью раствориться в твердом растворе α - и β -фаз. Установлено, что основной фазой является α -фаза (71,5–88,8%) [5, 6]. α -фаза является твердым раствором замещения, где часть атомов меди замещается атомами цинка. Решетка кубическая. β -фаза является также твердым раствором, но основой его служит химическое соединение $\text{Cu}_{0,61}\text{Zn}_{0,39}$. Решетка orthorhombic.

При температуре отжига 250 °С количество α -фазы резко возрастает, и соответственно, снижается количество β -фазы, что влечет за собой падение твердости и увеличение пластичности быстрозакаленной ленты. Это вызвано фазовыми превращениями, возникающими при температурах ~220 °С [7].

Обнаружено, что в быстрозакаленных лентах наряду с исходной стабильной фазой присутствует метастабильная фаза Zn' , имеющая гексагональную решетку, параметры решетки приведены в табл. 2. Образование пересыщенного твердого раствора и метастабильной фазы Zn' является следствием протекания при быстрой закалке бездиффузионной кристаллизации, которая расширяет область существования твердых растворов и подавляет образование вторых фаз во всех сплавах.

Таблица 1. Результаты фазового и количественного анализа структуры образцов сплава Cu-Zn

Маркировка образца	Наименование фазы, номер карточки в картотеке PDF-2, содержание фазы в объемных процентах (об.%)				
	$\text{Cu}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}$ 50-1333	$\beta\text{-Cu}_{0,61}\text{Zn}_{0,39}$ 19-0179	Pb 04-0686	Zn' 04-0831	Cu_3P 65-3628
№ 1. Быстро закаленный $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_{8}\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$, отжиг 250 °С, 40 мин, агон	85,1	10,5	2,5	0,9	1,0
№ 1. Литой $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_{8}\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$	73,3	21,6	2,1	2,1	0,9
№ 2. Литой $\text{Cu}_{57,8}\text{Zn}_{17,69}\text{Ni}_{7,02}\text{P}_{7,28}\text{Sn}_{3,93}\text{Pb}_1\text{Mn}_{1,2}$	66,8	25,8	4,1	1,7	1,7
№ 3. Литой $\text{Cu}_{58,2}\text{Zn}_{17,4}\text{Ni}_{7,8}\text{P}_{8,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_{1,4}\text{Pb}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}$	88,5	8,6	1,1	0,8	0,9
№ 4. Литой $\text{Cu}_{59,27}\text{Zn}_{17,41}\text{Ni}_{8,07}\text{P}_{7,79}\text{Fe}_{0,64}\text{Sn}_{0,98}\text{Pb}_{1,4}\text{Mn}_{0,3}$	74,1	21,7	1,5	1,7	1,0
№ 5. Литой $\text{Cu}_{58,05}\text{Zn}_{16,66}\text{Ni}_{7,88}\text{P}_{7,76}\text{Fe}_{1,04}\text{Sn}_{1,46}\text{Pb}_{0,7}\text{Mn}_{0,5}$	74,0	22,2	1,0	1,7	1,1
№ 1. Быстро закаленный $\text{Cu}_{58,66}\text{Zn}_{17,96}\text{Ni}_{8}\text{P}_{7,58}\text{Fe}_{0,19}\text{Pb}_2\text{Mn}_{0,5}$	71,5	22,3	3,3	1,3	1,6
№ 2. Быстро закаленный $\text{Cu}_{57,8}\text{Zn}_{17,69}\text{Ni}_{7,02}\text{P}_{7,28}\text{Sn}_{3,93}\text{Pb}_1\text{Mn}_{1,2}$	76,2	18,5	2,4	1,0	2,0
№ 3. Быстро закаленный $\text{Cu}_{58,2}\text{Zn}_{17,4}\text{Ni}_{7,8}\text{P}_{8,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Sn}_{1,4}\text{Pb}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}$	88,8	8,7	1,1	0,7	0,7
№ 4. Быстро закаленный $\text{Cu}_{59,27}\text{Zn}_{17,41}\text{Ni}_{8,07}\text{P}_{7,79}\text{Fe}_{0,64}\text{Sn}_{0,98}\text{Pb}_{1,4}\text{Mn}_{0,3}$	86,1	10,7	1,3	0,9	1,0
№ 5. Быстро закаленный $\text{Cu}_{58,05}\text{Zn}_{16,66}\text{Ni}_{7,88}\text{P}_{7,76}\text{Fe}_{1,04}\text{Sn}_{1,46}\text{Pb}_{0,7}\text{Mn}_{0,5}$	77,6	17,5	2,9	1,0	1,0
Использованный 2 θ угол при проведении количественного анализа	42,25°	44,94°	31,27°	38,97°	70,09°

Таблица 2. Характеристики фаз, формирующихся в быстрозакаленных латунных сплавах

Маркировка образца	Фаза, тип решетки	Параметры решетки			Размеры кристаллитов, нм	Микронапряжения, Г
		a, Å	b, Å	c, Å		
№ 1	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,69612	3,69612	3,69612	31,2	-
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,27	4,46	2,67	20,6	0,25
	Pb 04-0686 cubic	4,9506	4,9506	4,9506	71	0,16
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,665	2,665	4,94700	160	1,73
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-
№ 1 отжиг в аргоне	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,68086	3,68086	3,68086	37,5	0,21
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,2524	4,4503	2,67212	29,6	0,29
	Pb 04-0686 cubic	4,9944	4,9944	4,9944	160	1,23
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,6668	2,6668	4,9298	26	0,04
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-
№ 2	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,68221	-	-	33,0	0,264
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,24532	4,45480	2,66864	41,8	0,134
	Pb 04-0686 cubic	4,9944	-	-	160	1,75
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,6679	-	4,9261	21,5	0,07
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-
№ 3	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,69082	-	-	27,1	0,63
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,25012	4,46740	2,67190	38,7	0,211
	Pb 04-0686 cubic	4,993	-	-	-	2,5
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,6727	-	4,9404	16,6	-
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-
№ 4	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,68931	-	-	27,7	0,582
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,24796	4,4661	2,6710	36,6	0,172
	Pb 04-0686 cubic	4,989	-	-	-	2,4
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,6703	-	4,946	20,1	-
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-
№ 5	Cu _{0,64} Zn _{0,36} 50-1333 cubic	3,69650	-	-	31,97	-
	β-Cu _{0,61} Zn _{0,39} 19-0179 orthorhombic	4,2631	4,4339	2,66260	39,6	-
	Pb 04-0686 cubic	4,9380	-	-	-	0,70
	Zn' 04-0831 Hexagonal	2,67150	-	4,9829	63	0,245
	Cu ₃ P 65-3628 Hexagonal	6,954	6,954	7,149	-	-

Таблица 3. № 1 быстрозакаленный (α-фаза)

h	k	l	d	θ	I
1	1	1	2,12323	42,54404	876
0	0	2	1,83877	49,53296	1056
0	2	2	1,30020	72,66122	767
3	1	1	1,10882	88,00691	530
2	2	2	1,06161	93,03629	357
0	0	4	0,91938	113,82584	285
3	3	1	0,84368	131,85133	220
0	4	2	0,82232	139,02078	360

Таблица 5. № 1 быстрозакаленный, отжиг 250 °C в аргоне (α-фаза)

h	k	l	d	θ	I
1	1	1	2,12514	42,50378	938
0	0	2	1,84043	49,48526	670
0	2	2	1,30138	72,58521	746,4
3	1	1	1,10982	87,90710	710
2	2	2	1,06257	92,92732	390
0	0	4	0,92021	113,66734	171
3	3	1	0,84445	131,62044	200
0	4	2	0,82306	138,74498	210

Таблица 4. № 1 литой (α-фаза)

h	k	l	d	θ	I
1	1	1	2,13182	42,36421	50
0	0	2	1,84621	49,31989	880
0	2	2	1,30547	72,32181	424
3	1	1	1,11331	87,56151	300
2	2	2	1,06591	92,55019	210
0	0	4	0,92311	113,12006	290
3	3	1	0,84710	130,82742	0
0	4	2	0,82565	137,80165	0

В табл. 3-5 представлены индексы кристаллографических плоскостей (индексы Миллера *h, k, l*), межплоскостное расстояние (*d*) и интенсивность дифракционных линий (*I*) для α-фазы (α-фаза приведена как преобладающая).

Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о микрокристаллической структуре латунных сплавов с размером областей когерентного рассеяния от 5 до 160 нм и неуравновешенных межзеренных границах.

Изменение размеров ОКР связано с изменением режимов быстрой закалки и типом фазы (наиболее крупная ОКР наблюдалась у метаста-

бильного цинка). Увеличение интенсивности дифракционных линий при прочих неизменных параметрах (режиме быстрой закалки, химического состава) говорит о более выраженной текстуре данного сплава, по сравнению с другими образцами. Примерно 75% объема быстрозакаленных лент характеризуется четкой текстурой (002), в некоторых образцах дополнительно наблюдается текстура (311). В литых образцах четкой текстуры не выявлено. Отжиг быстрозакаленных лент значительно снижает образовавшуюся при прокатке текстуру (табл. 3–5).

Формирование микрокристаллической структуры связано со значительным переохлаждением жидкой фазы в процессе затвердевания и, как следствие, высокой скорости зародышеобразования при быстрой закалке.

Выводы

Проведенный фазовый анализ подтвердил присутствие двух фаз – α и β в литых и быстрозакаленных сплавах, а также присутствие нерастворенных частиц свинца и фосфида меди. Основной фазой является α -фаза (~75%). Содержание β -фазы находится в пределах 10–20%. Обнаружено, что в быстрозакаленных лентах присутствует метастабильная фаза Zn' , имеющая гексагональную решетку. Образование пересыщенного твердого раствора и метастабильной фазы Zn' является следствием протекания при быстрой закалке бездиффузионной кристаллизации.

При температуре отжига 250 °С количество α -фазы резко возрастает и, соответственно, снижается количество β -фазы, что влечет за собой падение твердости и увеличение пластичности быстрозакаленной ленты. Это вызвано фазовыми

превращениями в латунных сплавах, возникающими при температурах ~220 °С.

Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют о микрокристаллической структуре латунных сплавов с размером областей когерентного рассеяния от 5 до 160 нм и неуравновешенных межзеренных границах.

Обнаружено, что во всех быстрозакаленных сплавах формируется преимущественная текстура (002). В некоторых образцах наблюдается дополнительная текстура (111). В литых образцах четкой текстуры не выявлено, а отжиг быстрозакаленных лент значительно снижает текстуру прокатки расплава.

Литература

1. Ефимов, Ю. В. Метастабильные и неравновесные сплавы / Ю. В. Ефимов, Г. Варлимонт, Г. Г. Мухин (и др.); под ред. Ефимова Ю. В. – М.: Металлургия, 1988. – 383 с.
2. Судзуки, К. Аморфные металлы / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото; под ред. Ц. Масумото; пер. с япон., – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
3. Анищик, В.М. Дифракционный анализ: учеб. пособие / В.М. Анищик, В.В. Понарядов, В.В. Углов. – Мн.: БГУ, 2002. – 171 с.
4. Верещагин, М.Н. Исследование наноструктуры быстрозакаленных никелевых латуней методами РФА и атомно-силовой микроскопии / М.Н. Верещагин, И.В. Агунович // *Материалы, технологии, инструменты*. – 2007. – Т. 12, № 4. – С. 55–58.
5. Алешина, Л.А. Рентгенография кристаллов: учебное пособие / Л.А. Алешина, О.Н. Шиврин. – Петрозаводск: ПетрГУ, 2004. – 320 с.
6. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Московского университета, 1969. – 160 с.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. акад. Н.П. Лакишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 498 с.

Vereschagin M. N. and Agunovich I. V.

Study of phase composition of alloy Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn-Mn after hardening-rolling of melt.

The phase composition of the alloy Cu-Zn-Ni-Fe-P-Pb-Sn-Mn after hardening-rolling of melt was studied using a diffractometer D8 ADVANCE. The volume content of each phase, the lattice spacings, the dimensions of crystallites, and the indices of crystallographic planes were determined. It is found that the alloy contains two phases, i.e. α - and β -phases as well as metastable zinc, unsolved lead particles and copper phosphide. Annealing at 250 °С increases the ductility and decreases the hardness of the material due to the rise of the amount of the α -phase and decrease in the amount of the β -phase. It is found that texture (002) appears predominantly in all quickly hardened alloys. Cast specimens show no pronounced texture: the annealing of quickly hardened strips reduces considerably the texture of the melt rolling.

Поступила в редакцию 23.08.2010.

© М. Н. Верещагин, И. В. Агунович, 2010.