

10. T. Onda, M. Piao, J. Bando, K. Otsuka. Advanced Materials' 93, V/B, Trans. Mat. Res. Soc. Jap., 1994, v. 18B, p. 1089-1092.
11. P.A. Besselink, R.C.L. Sachdeva. Journ. De Physique 4, 1995, v.5, p. 11-116.
12. W.Cai, J.F. Zheng, C.S. Zhang, L.C. Zhao. Proc. Int. Conf. SMST-97, Pasific Grove, 1994, p. 95-100.
13. Абрамов В.Я., Александрова Н.М., Боровков Д.В., Макушев С.Ю., и др. Структура и функциональные свойства термически обработанных сплавов на основе Ti-Ni-Nb с широким мартенситным гистерезисом // ФММ. 2006. т.101. №4 С. 436-446.

УДК (539.25+539.533):669.5

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Лозенко В. В., Шепелевич В. Г.

Белорусский государственный университет, Минск
vera_loz@mail.ru

Цинковые сплавы имеют широкое применение в различных областях техники, благодаря хорошим литейным свойствам, коррозионной устойчивости и высокой прочности [1]. Известно, что упрочнение металла вызывается теми факторами, которые обуславливают повышение сопротивления движению дислокаций. К основным факторам относятся: образование твердого раствора, наличие зернистой структуры, выделение частиц второй фазы, увеличение плотности дислокаций [2].

Применение технологии сверхбыстрой закалки из расплава приводит к улучшению стандартных механических и эксплуатационных свойств цинковых сплавов, что вызвано более однородным распределением легирующих элементов, повышением их растворимости в твердом растворе, уменьшением размера частиц выделений второй фазы и зерна [3]. Однако создаваемые таким образом структуры в металлах являются термодинамически неравновесными и должны изменяться в процессе термической обработки. Следовательно, исследование закономерностей изменения структуры и свойств быстрозатвердевших фольг сплавов на основе цинка в результате отжига имеет научный и практический интерес. В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и микротвердость фольг бинарных сплавов на основе цинка, содержащих кадмий, медь, германий и индий.

Фольги исследуемых материалов получены кристаллизацией капли расплава (~0,2 г) на внутренней поверхности быстротвращающегося медного цилиндра с частотой 25 об/с. Скорость охлаждения расплава при этом была не менее 10^6 К/с [4]. Толщина исследуемых фольг изменялась от 30 до 80 мкм. Изучение поверхностной структуры образцов проводилось с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1445 VP. Металлографический анализ был проведён с помощью инверсионного микроскопа OLYMPUS IX70. Составы используемых травителей: №1 – 10 г хромового ангидрида, 1 мл соляной кислоты, 100 мл воды; №2 – 15 мл серной кислоты, 1 мл гравиковой кислоты, 100 мл воды. Микротвердость H_p по Виккерсу измерялась с помощью прибора ПМТ-3 с относительной погрешностью измерения не более 5 %. Исследования проводились при нагрузке 20 г для всех образцов, время выдержки нагрузки 15 с. Изотермический отжиг исследуемых фольг проводился последовательно от комнатной температуры с интервалом в 20 °С и выдержкой 20 мин для каждой температуры.

Электронномикроскопические исследования показали, что с повышением температуры и времени отжига происходит увеличение среднего размера частиц второй фазы (рис. 1).

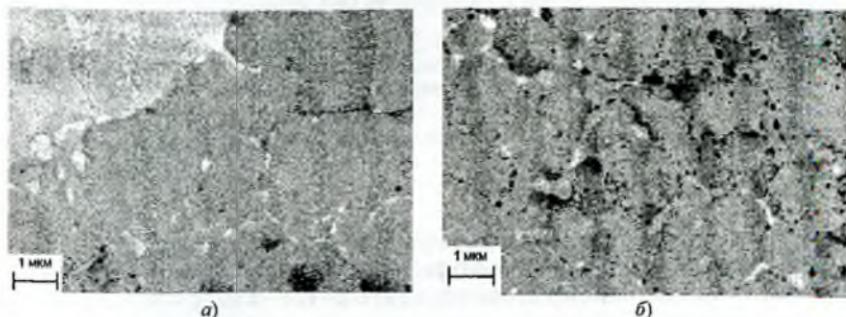


Рис. 1. Выделения частиц второй фазы на свободной поверхности отожженных при 120 °C быстрозатвердевших фольг сплава Zn-4 at.% Cd. а) – 30 мин; б) – 120 мин

Гистограммы распределения частиц второй фазы по размерным группам в отожженных фольгах бинарных сплавов основе цинка представлены на рисунке 2. В фольгах сплава Zn-1 at.% Cd в исходном состоянии наибольшая доля частиц имеют размер, не превышающий 0,2 мкм (рис. 2 а). После отжига при 120 °C в течение 30 мин максимум в распределении приходится уже на размерную группу 0,2-0,4 мкм, а после 240 мин отжига – на 0,4-0,6 мкм. В результате, средний размер выделившихся частиц кадмия увеличивается с 0,2 мкм для исходных фольг до 0,5 мкм после 240 мин отжига. Число частиц в единице объема уменьшается с 14 мкм⁻³ до 2 мкм⁻³, соответственно.

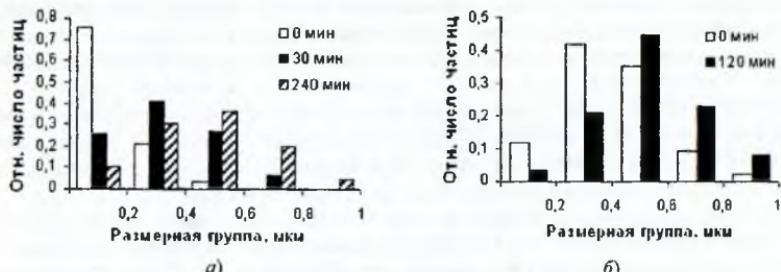


Рис. 2. Распределение выделений второй фазы по размерным группам в фольгах на основе цинка после отжига. а) – Zn-1 at.% Cd, 120 °C; б) – Zn-4 at.% Cu, 90 °C

Наибольшее число частиц ϵ -фазы в фольгах сплава Zn-4 at.% Cu после отжига при 90 °C в течение 120 мин имеют размеры, не превышающие 0,6 мкм, тогда как в исходном состоянии максимальная доля частиц принадлежит размерной группе 0,2-0,4 мкм (рис. 2 б).

Данные изменения среднего размера выделений и их количества свидетельствует о протекании в них коалесценции. Известно, что рост крупных частиц выделений при коалесценции происходит за счет растворения мелкодисперсных. Данный процесс может контролироваться объемной диффузией в кристалле, переходом атомов через межфазную поверхность раздела и ростом выделений на межзеренных границах. Зависимость среднего размера частиц \bar{d} от времени отжига t при этом выражается различными закономерностями: $\bar{d}^3 \sim t$, $\bar{d}^2 \sim t$ и $\bar{d}^4 \sim t$, соответственно [5].

Для установления механизма, контролирующего процесс коалесценции в фольгах сплавов систем Zn–Cd и Zn–In, были построены графики зависимости среднего размера частиц кадмия и индия от времени отжига (рис. 3). Как видно, зависимость $\bar{d}^n \sim t$ для фольг сплава Zn–1 ат.% Cd имеет вид $\bar{d}^3 \sim t$ (рис. 3 а). Данный факт свидетельствует о том, что процесс коалесценции в них контролируется объемной диффузией. Для фольг Zn–2 ат.% In зависимость среднего размера частиц индия от времени отжига имеет вид $\bar{d}^2 \sim t$ (рис. 3 б). Отсюда следует, что фактором, контролирующим процесс коалесценции в фольгах цинка с индием, является переход атомов через межфазную поверхность раздела.

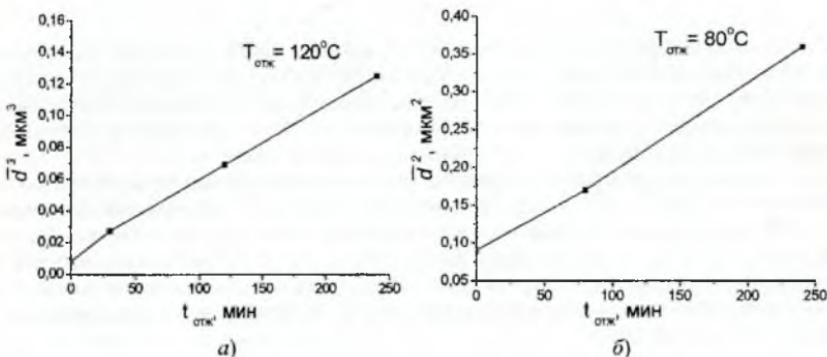


Рис. 3. Зависимость размера второй фазы от времени отжига.
а) – Zn–1 ат.% Cd; б) – Zn–2 ат.% In

В сплавах системы Zn–Cd выделениями второй фазы являются частицы твердого раствора на основе кадмия, кристаллическая структура которых, как и у цинка, – гексагональная. Следовательно, переход атомов кадмия через межфазную границу осуществляется достаточно быстро, и определяющим фактором роста частиц выделений является объемная диффузия. В сплавах системы Zn–In частицы индия имеют тетрагональную кристаллическую решетку, поэтому наиболее медленной стадией процесса роста является перенос атомов через поверхность раздела матрица–выделение, который и контролирует процесс коалесценции.

Металлографические исследования отожженных фольг бинарных сплавов, содержащих 1 ат.%, Ge, Cu и Cd, показали, что укрупнение зёренной структуры происходит при температурах выше 120°C , тогда как в фольгах чистого цинка рекристаллизационные процессы проявляются уже при 100°C [6].

Гистограмма распределения максимальных хорд сечений зёрен по размерным группам в отожженных фольгах сплавов Zn–1 ат.% Cu и Zn–1 ат.% Cd, представлена на рис. 4.

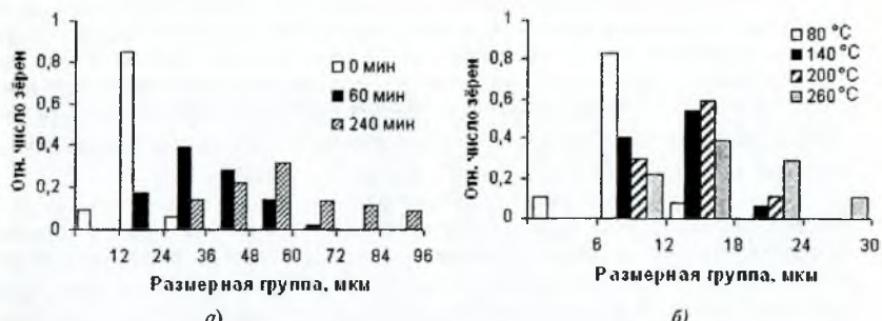


Рис. 4. Распределение максимальных хорд сечений зерен фольг по размерным группам при изотермическом отжиге при 120 °C (a) и изохронном отжиге с интервалом в 40 мин при различных температурах (b).
a) – Zn-1 ат.% Cu; б) – Zn-1 ат.% Cd

Данные распределения характеризуются наличием одного максимума, положение которого смещается в сторону больших значений размера зерна с увеличением времени и температуры отжига. Наблюдаемое явление указывает на протекание субиатермической рекристаллизации при отжиге фольг [5, 7], при которой рост одних зерен происходит за счет соседних, то есть имеет место миграция межзеренных границ.

Исследовано влияние длительности отжига на средний размер зерна. Из графиков зависимости $\ln(D_t^2 - D_0^2)$ от $\ln(t)$, представленных на рис. 5, следует, что изменение среднего размера зерна от времени отжига в фольгах сплава Zn-2 ат.% Ge происходит по закону $D_t \sim t^{0.4}$, а в фольгах сплава Zn-1 ат.% Cu – $D_t \sim t^{0.5}$. Величина показателя 0,4 отличается от теоретического значения 0,5 [7]. Различие в величинах показателя может быть обусловлено наличием текстуры, а также тем, что размер зерен становится сравнимым с толщиной фольги.

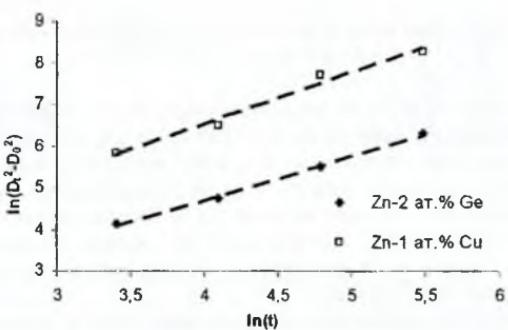


Рис. 5. Логарифмическая зависимость $D_t^2 - D_0^2$ (в мкм^2) для фольг сплавов на основе цинка от времени изотермического отжига t (мин) при температуре 260 °C

Изменение структуры металла при отжиге приводит к изменению его прочностных свойств. На рис. 6 представлены кривые изменения микротвердости сплавов при изохронном отжиге.

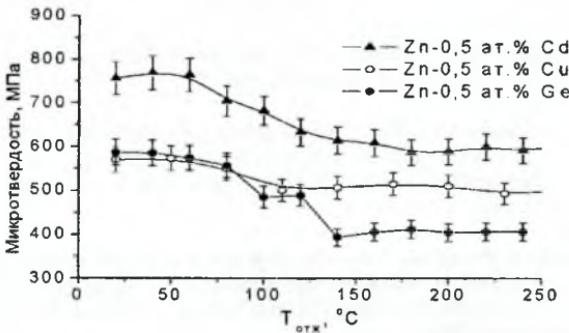


Рис. 6. Изменение микротвердости фольг бинарных сплавов на основе цинка при изохронном отжиге

Как видно, отжиг фольг бинарных сплавов на основе цинка, содержащих кадмий, германий и медь до температуры 60 °C практически не оказывает влияния на их микротвердость. Уменьшение микротвердости фольг при нагреве выше указанной температуры в интервале температур 60–120 °C происходит вследствие распада пересыщенно-го твердого раствора и коалесценции частиц второй фазы. При температурах отжига выше 120 °C уменьшение величины H_μ вызывается протеканием собирательной рекристаллизации, при которой происходит увеличение среднего размера зерна и уменьшение удельной поверхности межзеренных границ.

Таким образом, исследования фазовых превращений и изменения зеренной структуры в быстрозатвердевших фольгах на основе цинка в процессе термической обработки показали, что отжиг приводит к коалесценции частиц включений второй фазы и протеканию процесса собирательной рекристаллизации, вследствие чего величина микротвердости фольг уменьшается.

Список литературы

1. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. –М.: Металлургия, 1970. – 364 с.
2. Гольдштейн М.И., Литвинов В.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 312 с.
3. Васильев В.А., Митин Б.С., Пашков И.Н., Сиров М.М., Скуридин А.А., Лукин А.А., Яковлев В.Б. Высокоскоростное затвердевание расплава / Пол. ред. Б.С. Митина. – М.: СП интермет инжиниринг, 1998. – 400 с.
4. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
5. Мартин Дж., Дозрти Р. Стабильность микроструктуры металлических систем. – М.: Атомиздат, 1978. – 208 с.
6. Лозенко В.В., Шепелевич В.Г. Отжиг быстрозатвердевших фольг цинка // Быстрозакаленные материалы и покрытия: материалы 3-ей Всероссийской науч.-техн. конф., Москва, 23–24 ноября 2004 г. / “МАТИ” – РГТУ им. К. Э. Циолковского. – Москва, 2004. – С. 14–17.
7. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М: Металлургия, 1974. – 400 с.