

## Влияние микролегирования фосфором на структурообразование многокомпонентной латуни ЛМцАЖН

© 2024

Гнусина Анастасия Михайловна\*<sup>1</sup>, аспирант

кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Святкин Алексей Владимирович<sup>2</sup>, кандидат технических наук,

доцент кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

\*E-mail: anastasiya.gnusina@vaz.ru,  
myripru@gmail.com

<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8600-7566>

<sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8121-9084>

Поступила в редакцию 26.06.2023

Принята к публикации 19.07.2024

**Аннотация:** Фосфор в латуни может оказывать как положительное влияние – улучшать механические свойства, повышать коррозионную стойкость и обрабатываемость, так и отрицательное – негативно сказываться на свариваемости и приводить к растрескиванию. Исследование роли фосфора в процессах структурообразования латуни имеет практическую актуальность, поскольку способствует оптимизации свойств материала, снижению возможности появления дефектов, улучшению процессов обработки и контролю свойств и качества. Работа посвящена исследованию роли фосфора в латуни, необходимости контроля его содержания при производстве путем ограничения доли вторичного использования. Выявлена возможность положительного влияния модификации медных сплавов фосфором с целью улучшения эксплуатационных свойств, а также перспектива использования фосфора в качестве безопасной замены свинца в латуни. Проведена оценка содержания и распределения примеси фосфора в концентрации 0,005 % в латунном образце марки ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3, изучены характер его взаимодействия с другими компонентами сплава и изменения, происходящие при различных температурах термической обработки. Установлено, что фосфор активно участвует в диффузионных процессах и образует фосфиды как в дефектных, так и в бездефектных заготовках. При нагреве в области температур горячей деформации происходит перераспределение фосфора, локальное растворение фосфида и образование метастабильных включений. Из-за различий в концентрации элементов в областях, прилегающих к фосфиду, происходит изменение структуры латуни, что приводит к образованию участков, отличных от матричной  $\beta$ -фазы. Фосфид марганца в латуни может улучшить ее механические свойства и обрабатываемость резанием, но избыток этого соединения может привести к проблемам с прочностью, трещиностойкостью и формованием.

**Ключевые слова:** двойные и многокомпонентные латуни; анализ распределения фосфора; силициды; фосфор; соединения с фосфором; форма и размеры включений; влияние нагрева на микроструктуру; перераспределение фосфора; марганцевый фосфид; диффузионные процессы; метастабильные включения.

**Благодарности:** Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Гнусина А.М., Святкин А.В. Влияние микролегирования фосфором на структурообразование многокомпонентной латуни ЛМцАЖН // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 3. С. 31–40. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-3.

### ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные латуни обладают множеством перспективных функциональных свойств, благодаря чему остаются незаменимыми материалами в автомобилестроении и других областях промышленности. Несмотря на длительную историю исследований данного машиностроительного материала, до сих пор не все взаимосвязи между структурой и свойствами в процессе технологической обработки изучены в полном объеме.

Существуют технологические трудности при производстве полуфабрикатов и изготовлении изделий из латуни, вызванные ее склонностью к растрескиванию в некоторых температурных интервалах [1]. Диаграммы состояния многокомпонентных систем, представленных в виде изотермических сечений, фокусируются на основных компонентах, при этом не учитывают пере-

распределение элементов, образующих армирующие включения – силициды, которые также зачастую являются сложными соединениями [2]. В зависимости от химического состава, условий обработки и производства интерметаллиды в латунях приобретают различную форму. Например, наличие марганцовистых фосфидов приводит к образованию столбчатых или пластинчатых включений, а кремний формирует с марганцем интерметаллиды, претерпевающие сложные изменения формы в процессе зарождения и роста [3]. В зависимости от того, каким элементом легирована латунь, в сплаве будет преобладать та или иная форма включений, однако будут встречаться интерметаллиды, отличные по геометрии от преобладающей формы. Кроме того, форма интерметаллидов может видоизменяться в результате механической и термической обработки [4]. На сегодняшний день металлургические предприятия используют

в качестве исходного материала помимо чистых руд и компонентов возвратные материалы, полученные в ходе собственного производства. Даже при наличии переработки шлаков обычно проводится лишь ручная выборка крупнозернистых корольков меди, латуни, бронзы и лигатуры либо используется метод грохочения по крупности с последующим возвратом металлической части в металлургический процесс. В результате вторичного использования в сплав попадает фосфор.

Фосфор и его соединения могут присутствовать в латуни в виде примеси, но обычно его содержание должно быть небольшим, не более 0,25–0,3 % веса. Это связано с тем, что высокое содержание фосфора может негативно повлиять на свойства латуни. В частности, высокое содержание фосфора может привести к следующим проблемам:

1) снижается электропроводимость материала: присутствие только 0,04 % фосфора уменьшает проводимость чистой меди до 80 % (по сравнению со 100 % для меди без фосфора) [5];

2) латунь становится более хрупкой и склонной к возникновению трещин при изгибе или разрыве [1];

3) присутствие фосфора может привести к нежелательной закалке латуни, что может снизить ее способность к деформации без разрушения [6].

Из-за этих негативных проявлений высокое содержание фосфора в латуни стараются ограничивать при производстве.

С другой стороны, фосфор активно применяют при выплавке меди и сплавов на ее основе. Раскисленная фосфором медь проявляет более высокие пластические свойства, чем чистая, что объясняется влиянием остаточного фосфора [5]. Фосфор вводят в легированную латунь с целью снижения скорости роста соединения  $Cu_5Zn_8$  ( $\gamma$ -фазы): формирование фазы происходит более равномерно по объему, что способствует улучшению механических свойств латуней и повышению стойкости к коррозии [7–9]. В литературе имеются данные о промышленном модифицировании медных сплавов фосфором [10; 11], однако применяющаяся на сегодняшний день технология представляет значительную опасность для окружающей среды. Теоретически возможны и иные методы модифицирования латуни фосфором, но для выполнения этой операции структуры кристаллических решеток фосфида меди и силицидов должны быть идентичными, согласно принципам структурного и размерного соответствия [12].

Существуют источники, в которых показано использование фосфора для замены свинца [1]. Добавление свинца в латунные сплавы повышает герметичность и обрабатываемость материала резанием [13]. Однако из-за опасности для здоровья, связанной со свинцом, были введены более строгие правила содержания свинца в изделиях из латуни. Частые использования освинцованной латуни в сантехнике могли привести к выводу токсичных частиц свинца в питьевую воду. Альтернативой может служить более экологичная бессвинцовая латунь, не содержащая токсичных свинцовых примесей, которые могут попасть в питьевую воду. Кроме того, латуни с фосфором имеют значительно более высокую устойчивость к коррозии по сравнению со свинцовой латунью [14].

Из анализа литературных источников следует, что информация о распределении фосфора в многокомпонентной латуни неполная, также нет данных о поведении фосфора и его соединений при нагреве в интервале температур горячей деформации. При этом можно предположить, что перераспределение фосфора может негативно влиять на технологические свойства латуни.

Цель работы – определение роли фосфора в процессах структурообразования многокомпонентной латуни ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3 (иностранный аналог –  $CuZn_{32}Mn_3Al_2FeNi$ ).

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования в данной работе – латунь марки ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3 (далее – ЛМцАЖН), в которой матрицей является  $\beta$ -фаза, а армирующим компонентом – силицидные включения в виде дисперсной фазы. Роль микродобавок фосфора в структурообразовании явилась предметом исследования.

В качестве основного методического подхода применяли сравнительный анализ образцов латуни в исходном состоянии (прессованная труба при температуре 780 °С с отжигом для снятия напряжений 500 °С, 1 ч) и образцов после нагрева, имитирующего типовой [15] технологический процесс обработки – нагрев под штамповку при 780 °С в течение 12 мин.

Первичные исследования проводились методом структурного анализа образцов в исходном состоянии на оптическом микроскопе Olympus-GX51 (Япония), оснащенном анализатором микроструктуры SIAMS 800 (Россия). Производилось травление поверхности с целью выявления микроструктуры сплава. В качестве травителя применялся раствор ледяной уксусной и азотной кислоты 1:1. Химический состав определялся на оптическом эмиссионном спектрометре OBLF QSG 750-II (Германия). Для измерения твердости по методу Виккерса по ГОСТ Р ИСО 6507-1 использовали микротвердомер Wilkors мод. 536 фирмы Karl Frank (США) с нагрузкой HV30. Значения твердости получены как среднее арифметическое пяти повторных измерений образца.

Дальнейшие исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе фирмы Zeiss (Германия) с программным обеспечением фирмы Bruker. Дополнительно был проведен сравнительный анализ изменения химического состава силицидов и фосфосилицидов при нагреве. Было проанализировано 350 силицидов после нагрева до температур 700, 750, 800 и 830 °С.

В работе представлены микроснимки, полученные с помощью функции картирования, дающие представление о распределении химического состава по объему стержневидного включения в состоянии после нагрева. Для повышения проводимости производилась обработка золотом на одношпеневомагнетронном напылителе SBC900 (Китай) с применением мишени «золото – платина» в соотношении 70:30.

Рентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO18 с детектором EDX фирмы Bruker (Германия). Определен химический состав твердого раствора и интерметаллидов различной формы, данные обработаны и сведены в таблицу.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В таблице 1 представлены результаты химического анализа сплава ЛМцАЖН. На рис. 1 показана микроструктура образцов в состоянии поставки (исходном) в травленном виде. Значение твердости исходного образца составило 184–189 HV. Микроструктура состоит в основном из зерен  $\beta$ -фазы и округлых интерметаллидов размером 0,5–4 мкм (рис. 2, 3). Выявлены стержневидные включения (рис. 3) размером до 30×4 мкм, единичные стержневидные включения могут достигать 70 мкм в длину. На стержневидных включениях (рис. 4) выявлены вторичные кристаллы. Образование и рост вторичных кристаллов обусловлен более высоким уровнем напряжений во включении по сравнению с матричным раствором. Твердость образцов после нагрева изменилась незначительно, в пределах 1–2 HV, что не превышает погрешности измерения.

В результате рентгеноспектрального анализа был определен химический состав фаз (таблицы 2, 3). Фосфор был выявлен в стержневидных соединениях (до 25 %) и в меньшем количестве – в отдельных округлых силицидах (до 3 % от массы включения). В твердом растворе и на границах зерен фосфор не обнаружен.

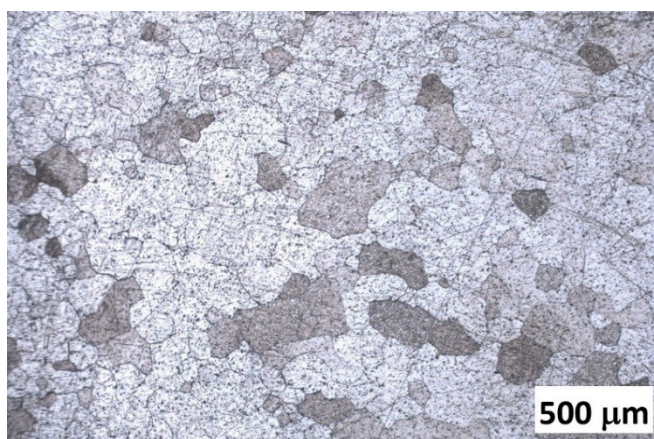
Таким образом, фосфор в многокомпонентном сплаве ЛМцАЖН полностью связан в соединения. Элементный состав стержней соответствует соединению типа  $(Mn,Fe)_2P$  с примесью Si. В мелкодисперсных округлых силицидах фосфор, по-видимому, замещает кремний в соединениях  $Me_3Si$ . Максимальная концентрация фосфора выявляется в центральной части включения.

На электронно-микроскопическом снимке с цветовой индикацией химических элементов (рис. 4) показан стержневидный интерметаллид, представляющий собой фосфосилицид марганца – железа с вторичными кристаллами силицида марганца. Вторичные кристаллы на стержне в основном состоят из железа (рис. 4 а) и кремния (рис. 4 б). Интерметаллид выделяется зеленым цветом из-за высокого содержания марганца и фосфора. Включение представляет собой соединение марганца и железа с фосфором и кремнием. Методом линейного сканирования показано, что фосфор главным образом взаимодействует с марганцем (рис. 5), их концентрационные линии полностью совпадают. Рост вторичных кристаллов происходит за счет железа и кремния.

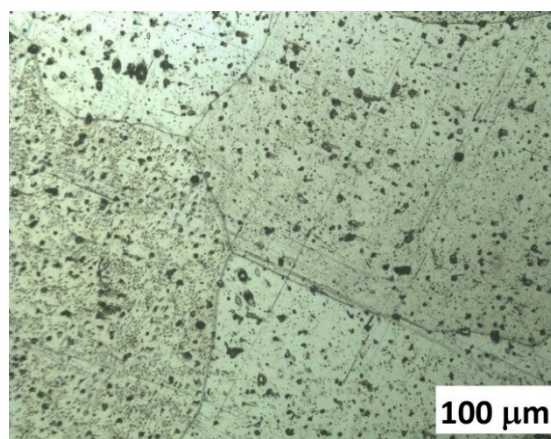
После нагрева до температур горячей деформации происходит трансформация фосфидов (рис. 6), обусловленная частичным растворением включений. При этом в матричном растворе выявляются выделения правильной формы, обладающие повышенной концентрацией фосфора (рис. 7). Вероятно, такие образования формируются на участках, прилегающих к силицидам. Линейное сканирование этих участков показало, что после нагрева до 780 °С происходит перераспределение алюминия и фосфора: максимумы концентраций алюминия и фосфора совпадают и смещены относительно максимума кремния на 1...2 мкм. Таким образом, фосфор наряду с алюминием способствует дисперсионному упрочнению в латуни ЛМцАЖН. Из-за малой концентрации фосфора в образцах степень упрочнения не изучалась.

Таблица 1. Химический состав сплава ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3  
Table 1. Chemical composition of the CuZn32Mn3Al2FeNi brass alloy

Концентрация элементов, мас. %										
Cu	Mn	Al	Fe	Ni	Zn	Si	Pb	Cr	Sn	P
53,660	3,403	2,438	0,575	0,520	39,220	0,033	0,116	0,004	0,012	0,005



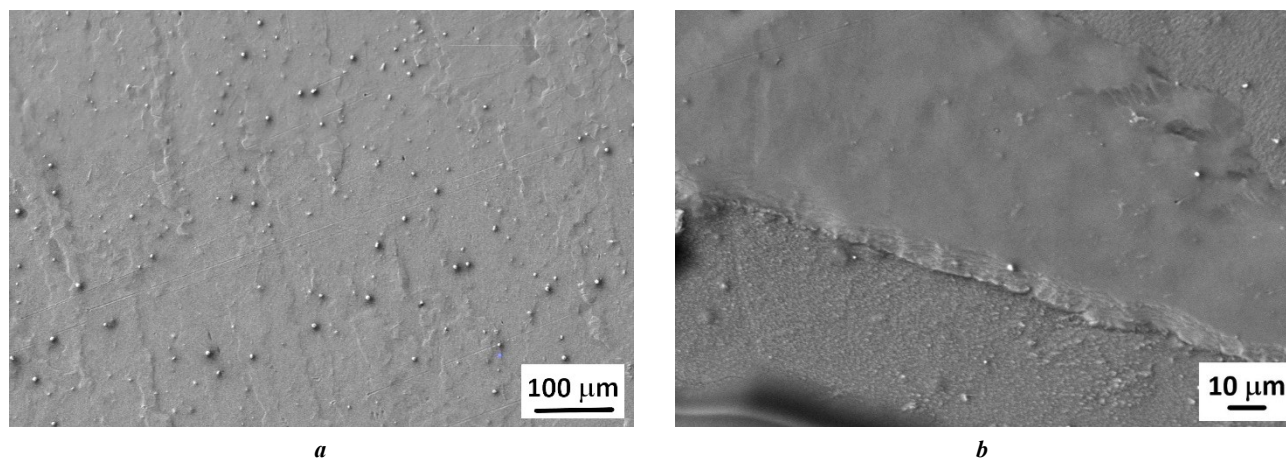
a



b

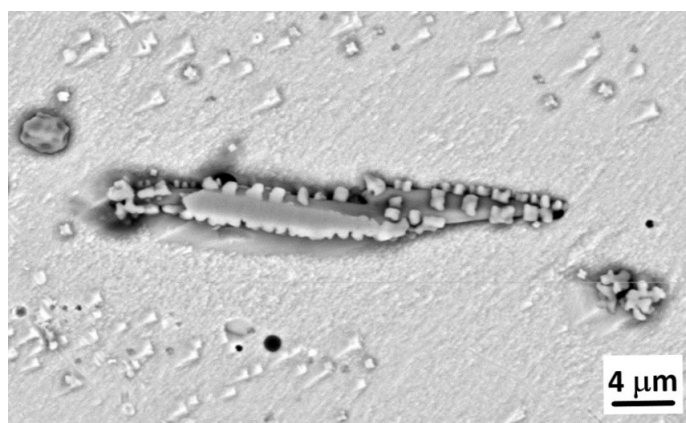
Рис. 1. Микроструктура сплава ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3 при увеличении: а – в 100 раз; б – в 200 раз  
Fig. 1. Microstructure of the CuZn32Mn3Al2FeNi alloy at magnification of: a – 100 times; b – 200 times





**Рис. 2.** Электронно-микроскопический снимок структуры сплава ЛМцАЖН 59-3,5-2,3-0,5-0,3 при увеличении: **a** – в 400 раз; **b** – в 1640 раз

**Fig. 2.** Electron micrograph of the structure of the CuZn32Mn3Al2FeNi alloy at magnification of: **a** – 400 times; **b** – 1640 times



**Рис. 3.** Электронно-микроскопический снимок стержневидного включения с выделением вторичных кристаллов

**Fig. 3.** Electron micrograph of a rod-shaped inclusion with secondary crystal precipitations

**Таблица 2.** Химический состав твердого раствора ( $\beta$ -фазы)  
**Table 2.** Chemical composition of the solid solution ( $\beta$ -phase)

Концентрация элементов, мас. %					
Cu	Mn	Al	Fe	Ni	Zn
57,293	3,521	2,301	0,910	0,524	35,461

На рис. 6 представлен фосфосилицид после нагрева при температуре 780 °С. Обнаружено локальное растворение интерметаллида. Кроме того, выявляется затемненная область, искажение структуры вокруг включения. Различия в концентрации элементов приводят к получению участков с различным химсоставом в областях, прилегающих к фосфиду (таблица 4). Из таблицы 4 видно, что при нагреве в интервале горячей деформации происходит перераспределение основных

элементов с переходом компонентов в твердый раствор матрицы.

Сравнение влияния температуры нагрева на химический состав силицидов и фосфосилицидов показало, что в характерном для промышленного производства интервале горячей деформации 700...830 °С фосфосилициды остаются более термостабильными, в то время как у силицидов наблюдается выраженный максимум при 750 °С и минимум при 800 °С (рис. 8) соотношения Mn/Si.



Таблица 3. Химический состав интерметаллидных включений  
Table 3. Chemical composition of intermetallic inclusions

Тип	Концентрация элементов, мас. %						
	Al	Mn	Fe	Cr	Ni	Si	P
Стержневидное включение (Mn,Fe) <sub>2</sub> P	3,22	32,58	31,57	2,72	1,17	4,47	24,27
Пластина (Mn,Fe) <sub>2</sub> P	1,18	32,09	46,31	2,94	0,41	4,48	12,59
Силицид округлый	8,43	13,53	57,40	1,58	1,42	17,64	–
Силицид округлый с фосфором	5,24	17,46	62,24	1,57	–	10,54	2,94

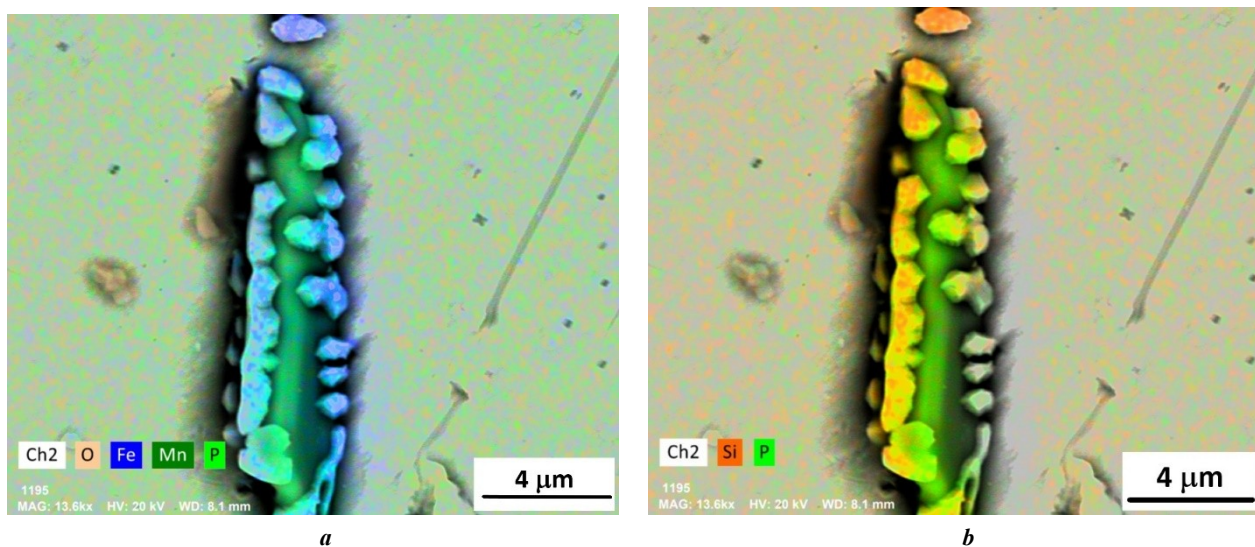


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок включения с цветовым выделением химических элементов:  
*a* – кислорода, железа, марганца и фосфора; *b* – кремния и фосфора  
 Fig. 4. Electron micrograph of an inclusion with color highlighting of chemical elements:  
*a* – oxygen, iron, manganese and phosphorus; *b* – silicon and phosphorus

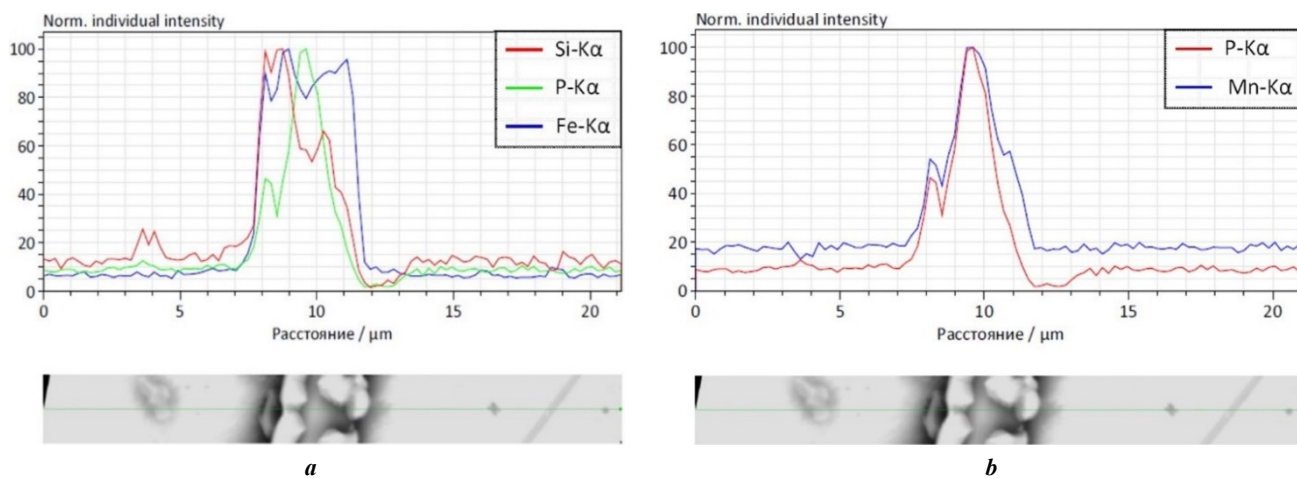
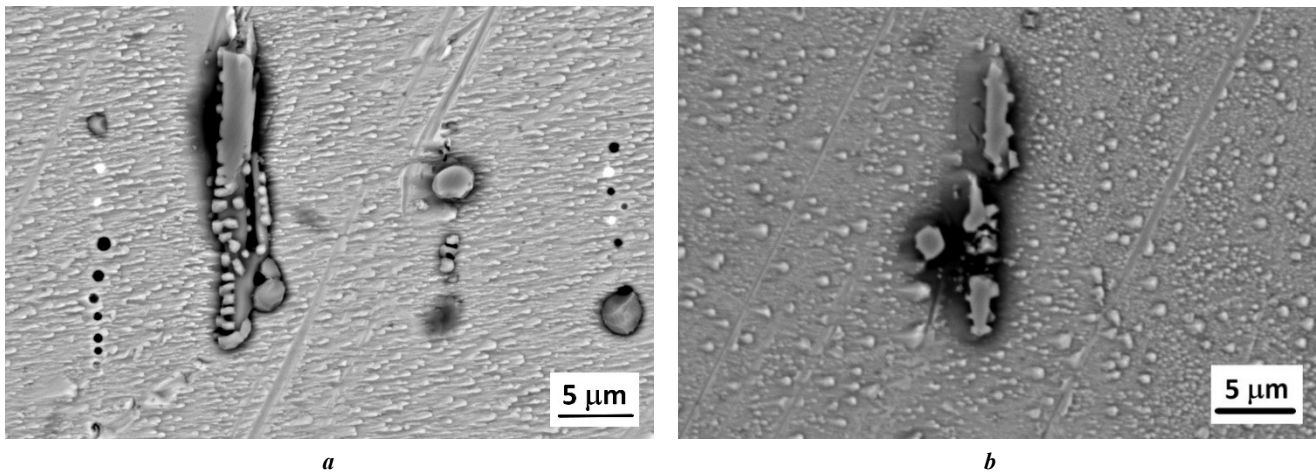
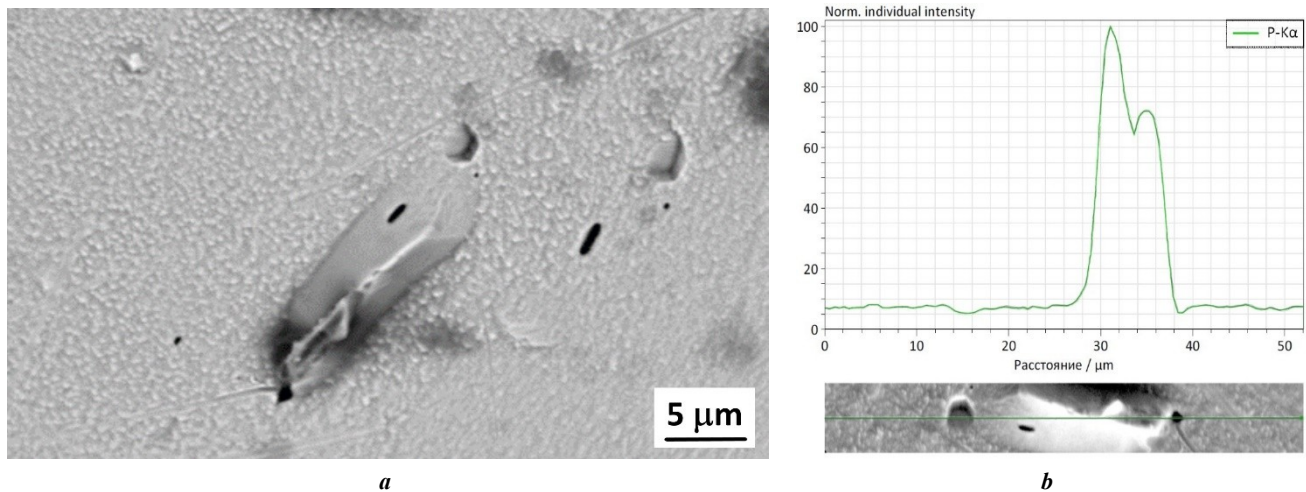


Рис. 5. Линейное сканирование твердого раствора и силицида на содержание химических элементов:  
*a* – кремния, фосфора и железа; *b* – фосфора и марганца  
 Fig. 5. Linear scanning of solid solution and silicide for chemical element content:  
*a* – silicon, phosphorus and iron; *b* – phosphorus and manganese



**Рис. 6.** Электронно-микроскопический снимок интерметаллидного включения:  
*a* – исходное состояние (после прессования и отжига); *b* – отштампованный образец после нагрева при 780 °С  
**Fig. 6.** Electron micrograph of an intermetallic inclusion:  
*a* – initial state (after pressing and annealing); *b* – stamped sample after heating at 780 °С



**Рис. 7.** Метастабильное выделение с повышенной концентрацией фосфора:  
*a* – электронно-микроскопический снимок; *b* – линейное сканирование  
**Fig. 7.** Metastable precipitation with increased phosphorus concentration:  
*a* – electron micrograph; *b* – linear scanning

**Таблица 4.** Локальный химический состав твердого раствора после нагрева при 780 °С  
**Table 4.** Local chemical composition of the solid solution after heating at 780 °С

Расположение	Концентрация элементов, мас. %								
	Al	Si	Mn	Cu	Zn	Fe	Ni	P	Cr
Область, прилегающая к фосфиду	1,38	1,11	10,54	43,80	27,78	9,70	0,63	4,80	0,73
Твердый раствор, β-фаза	2,47	0,18	3,34	57,72	35,41	0,32	0,47	–	–

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время влияние фосфора на свойства многокомпонентных латуней слабо отражено в отечественной и зарубежной литературе. Увеличение применимости латуней с фосфором связано с ростом внимания в странах «глобального запада» к экологическим аспектам [1; 14]. Изучалось влияние фосфора на ползучесть и охрупчивание границ зерен медных сплавов [16–18]. При этом было показано, что сегрегации фосфора не могут являться причиной охрупчивания и могут увеличивать пластичность поликристаллической меди [17; 18].

Фосфор в многокомпонентных латунях активно участвует в диффузионных процессах и образует совместно с марганцем, железом и кремнием крупные фосфосилициды стержневидной формы. В настоящей работе показано, что размеры таких включений кратно превышают размеры силицидов. Образование фосфосилицидов железа – марганца также отмечалось в работе [19]. Факт укрупнения включений может объясняться более высокой температурой образования фосфидов марганца по сравнению с силицидами. Авторы исследовали аналогичные стержневидные включения типа  $Me_2(Si,P)$  до нагрева под штамповку и после нагрева [19]. Выявлено, что химический состав включений заготовок, склонных к растрескиванию, изменяется при нагреве, а включения заготовок без растрескивания термостабильны. Таким образом, повышение термостабильности включений в интервале горячей деформации способствует повышению трещиностойкости.

Способность железа и фосфора образовывать соединения  $Fe_3P$  и  $Fe_2P$  в двухфазной латуни также рассмотрена в работе [10]. Там же показано, что для кристаллов меди и железа с содержанием Fe более примерно 0,3 % по массе может произойти частичный распад при закалке от высоких температур, в зависимости от температуры закалки и скорости охлаждения; более низкие концентрации фосфора не изучались. Авторы [10] отмечают, что загрязнение железом и фосфором сильно влияет на поведение латунных полуфабрикатов в процессе производства, поскольку рекристаллизация металла затруднена, особенно при совместном присутствии обоих элементов. Указывается также, что  $\alpha$ -латунь и железо могут находиться в виде равновесных фаз. В работе [20] установлено, что такие включения представляют собой  $\gamma$ -Fe. При этом в зависимости от температуры и продолжительности нагрева в матрице  $\alpha$ -латуни содержится разное количество железа. Показано, что подходящая термообработка может увеличить количество этих осадков и что термообработка при температуре 650 °C является оптимальной для получения наибольшего количества  $\gamma$ -Fe. При этом поведение железа в  $\beta$ -латуни в присутствии кремния и фосфора не исследовалось. Однако, исходя из результатов [10; 19; 21], наличие кремния и фосфора неизбежно связывает железо в силициды и фосфиды. Укрупнение включений, с одной стороны, может способствовать их выкрашиванию при механической обработке, с другой – повысить сопротивление износу. Отмечено конгруэнтное поведение концентрационных линий марганца и фосфора при сканировании фосфосилицидов, а также фосфора и алюминия при сканировании метастабиль-

ных включений. Для понимания, как увеличение концентрации фосфора будет влиять на структурообразование многокомпонентных латуней, потребуются провести дополнительные исследования с повышенной концентрацией фосфора, для чего необходимо создать набор экспериментальных образцов латуни с фосфором в разной концентрации.

Влияние фосфора на твердость из-за малой концентрации оценить сложно, поскольку после нагрева действуют и другие факторы, которые могут отражаться на твердости. Однако можно предположить, что увеличение концентрации не связанного в фосфосилициды марганца фосфора приведет к повышению твердости и ускорению процессов старения за счет образования дополнительных центров кристаллизации.

При нагреве до температуры горячей деформации материала происходит частичное растворение фосфидосилицида и переход компонентов интерметаллида в матрицу, однако изменение химического состава фосфосилицидов не столь интенсивно, как у силицидов. Более подробно процесс изучен в [21]. Замечено, что в интервале горячей деформации многокомпонентных латуней фосфосилициды более термостабильны.

Поскольку исследования проводились на образцах с малой концентрацией фосфора, на уровне микролегирования, влияние полученных закономерностей поведения фосфора в латуни отследить трудно. Целесообразно изучить влияние при различной концентрации. Требуются дополнительные исследования, поскольку необходимо оценить растворимость интерметаллидов с фосфором в многокомпонентных латунях.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Установлено, что значительная часть фосфора в многокомпонентной латуни ЛМЦАЖН в низкой концентрации (до 0,005 % мас.) связана в фосфосилицидах марганца.

При соединении с марганцем и железом фосфор образует включения в форме стержней. При сканировании концентрационные линии марганца и фосфора совпадают. Вторичные кристаллы в этих соединениях в основном состоят из железа и кремния.

При нагреве до температуры горячей деформации происходит перераспределение фосфора, растворение интерметаллида и образование метастабильных включений, при этом фосфор перераспределяется совместно с алюминием.

Фосфосилициды в интервале горячей деформации латуней более термостабильны, чем силициды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stavroulakis P., Toulfatzis A.I., Pantazopoulos G.A., Paipetis A.S. Machinable Leaded and Eco-Friendly Brass Alloys for High Performance Manufacturing Processes: A Critical Review // *Metals*. 2022. Vol. 12. № 2. Article number 246. DOI: [10.3390/met12020246](https://doi.org/10.3390/met12020246).
2. Wang Jiong, Xua Honghui, Shang Shunli, Zhang Lijun, Du Yong, Zhang Wenqing, Liu Shuhong, Wang Peisheng, Liu Zi-Kui. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu–Si–Zn system with



- the refined description for the Cu–Zn system // *Calphad*. 2011. Vol. 35. № 35. P. 191–203. DOI: [10.1016/j.calphad.2011.02.001](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.001).
3. Bie Lifu, Chen Xiaohong, Liu Ping, Zhang Tao, Xu Xiangliu. Morphology Evolution of  $Mn_5Si_3$  Phase and Effect of Mn content on Wear Resistance of Special Brass // *Metals and Materials International*. 2019. Vol. 26. P. 431–443. DOI: [10.1007/s12540-019-00243-0](https://doi.org/10.1007/s12540-019-00243-0).
  4. Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y. *Phase transformations in metals and alloys*. London: Taylor & Francis Group, 2009. 538 p.
  5. Chen Nannan, Wang Hongliang, Veeresh P. et al. Achieving brittle-intermetallic-free and high-conductivity aluminum/copper joints using nickel-phosphorus coatings // *Materials & Design*. 2021. Vol. 199. Article number 109435. DOI: [10.1016/j.matdes.2020.109435](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109435).
  6. Gholami M.D., Hashemi R., Davoodi B. Investigation of microstructure evolution on the fracture toughness behaviour of Brass/Low Carbon Steel/Brass clad sheets fabricated by Cold Roll Bonding process // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 25. P. 2570–2588. DOI: [10.1016/j.jmrt.2023.06.103](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.103).
  7. Galai M., Benqlilou H., Ebntouhami M., Nassali H., Belhaj T., Berrami Kh., Mansouri I., Ouaki B. Effect of phosphorus content of  $\alpha$  brass on its corrosion resistance in aggression soil: experimental and characterization studies // *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*. 2021. Vol. 6. Article number 41. DOI: [10.1007/s41207-021-00244-9](https://doi.org/10.1007/s41207-021-00244-9).
  8. Алистратов В.Н., Чигарев В.В., Ильенко В.В. Разработка состава порошковой ленты, предназначенной для наплавки бронзы, работающей в условиях электроэрозионного износа // *Вестник Приазовского государственного технического университета*. Серия: Технические науки. 2003. № 13. С. 1–4.
  9. Козадеров О.А., Таранов Д.М., Кривошлыков А.Н., Бородкина С.В. Кинетика фазовых превращений при селективном растворении интерметаллида  $Cu_5Zn_8$  // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020. Т. 22. № 3. С. 344–352. DOI: [10.17308/kcmf.2020.22/2965](https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965).
  10. Dürschnabel W. Eisen und Phosphor in  $CuZn_{36}$ : I. Die Löslichkeit von Eisen und Phosphor in  $CuZn_{36}$  // *International Journal of Materials Research*. 1968. Vol. 59. № 12. P. 887–894. DOI: [10.1515/ijmr-1968-591201](https://doi.org/10.1515/ijmr-1968-591201).
  11. Щепочкина Ю.А. Латуны: патент РФ № 2625853, 2017. 3 с.
  12. Стеценко В.Ю. О модифицировании заэвтектических сулмунов // *Литье и металлургия*. 2008. № 1. С. 151–154. EDN: [WAMPTB](https://www.edn.ru/wamptb).
  13. Adineh M., Doostmohammadi H., Raiszadeh R. Effect of Si and Al on the Microstructure, Mechanical Properties and Machinability of 65Cu–35Zn Brass // *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 2019. Vol. 16. № 2. P. 21–32. DOI: [10.22068/IJMSE.16.2.21](https://doi.org/10.22068/IJMSE.16.2.21).
  14. Huang Hui-zhen, Lu De, Shuai Ge-wang, Wei Xiu-qin. Effects of Phosphorus Addition on the Corrosion Resistance of Sn–0.7Cu Lead-Free Solder Alloy // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2016. Vol. 69. P. 1537–1543. DOI: [10.1007/s12666-015-0727-1](https://doi.org/10.1007/s12666-015-0727-1).
  15. Святкин А.В. Влияние температуры нагрева под штамповку на склонность к растрескиванию заготовок из ЛМЦАЖН 59-3,5-2,5-0,4-0,2 // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. 2018. № 3. С. 48–56. DOI: [10.18323/2073-5073-2018-3-48-56](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2018-3-48-56).
  16. Sandström R. The role of phosphorus for mechanical properties in copper: technical reports. Stralsäkerhetsmyndigheten, 2014. 23 p.
  17. Yunguo Li, Korzhavyi P.A., Sandström R., Lilja C. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper // *Physical Review Materials*. 2017. Vol. 1. № 7. Article number 070602(R). DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.1.070602](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.070602).
  18. Sandström R., Lousada C. The role of binding energies for phosphorus and sulphur at grain boundaries in copper // *Journal of Nuclear Materials*. 2020. Vol. 544. Article number 152682. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2020.152682](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152682).
  19. Святкин А.В., Выбойщик М.А., Гнусина А.М. Влияние метастабильных соединений на склонность к растрескиванию многокомпонентных латуней // *Деформация и разрушение материалов*. 2024. № 4. С. 32–40. EDN: [OGLZJL](https://www.edn.ru/ogljzl).
  20. Kamali-M S., Häggström L., Ericsson T., Wappling R. Metallurgical behavior of iron in brass studied using Mössbauer spectroscopy // *Hyperfine Interact*. 2006. Vol. 168. P. 995–999. DOI: [10.1007/s10751-006-9386-2](https://doi.org/10.1007/s10751-006-9386-2).
  21. Svyatkin A.V., Gnusina A.M., Gryzunova N.N. On the effect of heating of two-phase alloyed brasses on morphological peculiarities of intermetallic inclusions // *Physics of Metals and Metallography*. 2024. Vol. 125. № 6. P. 594–602.

## REFERENCES

1. Stavroulakis P., Toulfatzis A.I., Pantazopoulos G.A., Paipetis A.S. Machinable Leaded and Eco-Friendly Brass Alloys for High Performance Manufacturing Processes: A Critical Review. *Metals*, 2022, vol. 12, no. 2, article number 246. DOI: [10.3390/met12020246](https://doi.org/10.3390/met12020246).
2. Wang Jiong, Xua Honghui, Shang Shunli, Zhang Lijun, Du Yong, Zhang Wenqing, Liu Shuhong, Wang Peisheng, Liu Zi-Kui. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Cu–Si–Zn system with the refined description for the Cu–Zn system. *Calphad*, 2011, vol. 35, no. 35, pp. 191–203. DOI: [10.1016/j.calphad.2011.02.001](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.02.001).
3. Bie Lifu, Chen Xiaohong, Liu Ping, Zhang Tao, Xu Xiangliu. Morphology Evolution of  $Mn_5Si_3$  Phase and Effect of Mn content on Wear Resistance of Special Brass. *Metals and Materials International*, 2019, vol. 26, pp. 431–443. DOI: [10.1007/s12540-019-00243-0](https://doi.org/10.1007/s12540-019-00243-0).
4. Porter D.A., Easterling K.E., Sherif M.Y. *Phase transformations in metals and alloys*. London, Taylor & Francis Group Publ., 2009. 538 p.
5. Chen Nannan, Wang Hongliang, Veeresh P. et al. Achieving brittle-intermetallic-free and high-conductivity aluminum/copper joints using nickel-phosphorus coatings. *Materials & Design*, 2021, vol. 199, article number 109435. DOI: [10.1016/j.matdes.2020.109435](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109435).
6. Gholami M.D., Hashemi R., Davoodi B. Investigation of microstructure evolution on the fracture toughness behaviour of Brass/Low Carbon Steel/Brass clad sheets fabricated by Cold Roll Bonding process. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 25, pp. 2570–2588. DOI: [10.1016/j.jmrt.2023.06.103](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.103).

7. Galai M., Benqlilou H., Ebntouhami M., Nassali H., Belhaj T., Berrami Kh., Mansouri I., Ouaki B. Effect of phosphorus content of  $\alpha$  brass on its corrosion resistance in aggression soil: experimental and characterization studies. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 2021, vol. 6, article number 41. DOI: [10.1007/s41207-021-00244-9](https://doi.org/10.1007/s41207-021-00244-9).
8. Alistratov V.N., Chigarev V.V., Ilenko V.V. Development of a powder tape composition intended for surfacing bronze operating under electrical erosion wear conditions. *Vestnik Priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2003, no. 13, pp. 1–4.
9. Kozaderov O.A., Taranov D.M., Krivoshlykov A.N., Borodkina S.V. Kinetics of Phase Transformations during Selective Dissolution of  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ . *Condensed Matter and Interphases*, 2020, vol. 22, no. 3, pp. 344–352. DOI: [10.17308/kcmf.2020.22/2965](https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965).
10. Dürschnabel W. Eisen und Phosphor in  $\text{CuZn}_{36}$ : I. Die Löslichkeit von Eisen und Phosphor in  $\text{CuZn}_{36}$ . *International Journal of Materials Research*, 1968, vol. 59, no. 12, pp. 887–894. DOI: [10.1515/ijmr-1968-591201](https://doi.org/10.1515/ijmr-1968-591201).
11. Shchepochkina Yu.A. *Latun* [Brass], patent RF no. 2625853, 2017. 3 p.
12. Stetsenko V.Yu. On modifying of hypereutectic silumins. *Lite i metallurgiya*, 2008, no. 1, pp. 151–154. EDN: [WAMPTB](https://www.edn.ru/WAMPTB).
13. Adineh M., Doostmohammadi H., Raiszadeh R. Effect of Si and Al on the Microstructure, Mechanical Properties and Machinability of 65Cu–35Zn Brass. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 2019, vol. 16, no. 2, pp. 21–32. DOI: [10.22068/IJMSE.16.2.21](https://doi.org/10.22068/IJMSE.16.2.21).
14. Huang Hui-zhen, Lu De, Shuai Ge-wang, Wei Xiu-qin. Effects of Phosphorus Addition on the Corrosion Resistance of Sn–0.7Cu Lead-Free Solder Alloy. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, vol. 69, pp. 1537–1543. DOI: [10.1007/s12666-015-0727-1](https://doi.org/10.1007/s12666-015-0727-1).
15. Svyatkin A.V. The influence of heating temperature for forging on the cracking tendency of a Cu–Mn–Al–Fe–Ni 59–3.5–2.5–0.5–0.4 workpiece. *Science Vector of Togliatti State University*, 2018, no. 3, pp. 48–56. DOI: [10.18323/2073-5073-2018-3-48-56](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2018-3-48-56).
16. Sandström R. *The role of phosphorus for mechanical properties in copper: technical reports*. Stralsäkerhetsmyndigheten, 2014. 23 p.
17. Yunguo Li, Korzhavyi P.A., Sandström R., Lilja C. Impurity effects on the grain boundary cohesion in copper. *Physical Review Materials*, 2017, vol. 1, no. 7, article number 070602(R). DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.1.070602](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.070602).
18. Sandström R., Lousada C. The role of binding energies for phosphorus and sulphur at grain boundaries in copper. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, vol. 544, article number 152682. DOI: [10.1016/j.jnucmat.2020.152682](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152682).
19. Svyatkin A.V., Vyboishchik M.A., Gнусина А.М. Effect of metastable compounds on susceptibility to cracking of multicomponent brasses. *Deformatsiya i razrushenie materialov*, 2024, no. 4, pp. 32–40. EDN: [OGLZJL](https://www.edn.ru/OGLZJL).
20. Kamali-M S., Häggström L., Ericsson T., Wappling R. Metallurgical behavior of iron in brass studied using Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interact*, 2006, vol. 168, pp. 995–999. DOI: [10.1007/s10751-006-9386-2](https://doi.org/10.1007/s10751-006-9386-2).
21. Svyatkin A.V., Gнусина А.М., Gryzunova N.N. On the effect of heating of two-phase alloyed brasses on morphological peculiarities of intermetallic inclusions. *Physics of Metals and Metallography*, 2024, vol. 125, no. 6, pp. 594–602.

## The influence of phosphorus microalloying on the structure formation of CuZn32Mn3Al2FeNi multicomponent brass

© 2024

*Anastasiya M. Gнусина*<sup>\*1</sup>, postgraduate student  
of Chair “Nanotechnologies, Materials Science and Mechanics”

*Aleksey V. Svyatkin*<sup>2</sup>, PhD (Engineering),  
assistant professor of Chair “Nanotechnologies, Materials Science and Mechanics”

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

\*E-mail: [anastasiya.gnusina@vaz.ru](mailto:anastasiya.gnusina@vaz.ru),  
[myripru@gmail.com](mailto:myripru@gmail.com)<sup>1</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8600-7566><sup>2</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8121-9084>

Received 26.06.2023

Accepted 19.07.2024

**Abstract:** Phosphorus in brass can have both a positive effect, such as improving mechanical properties, increasing corrosion resistance and machinability, and a negative effect, such as adversely affecting weldability and causing cracking. The study of the role of phosphorus in the processes of brass structure formation is of practical relevance, since it helps optimise the properties of the material, reduce the risk of defects, improve treatment processes and control properties and quality. The work covers the study of the role of phosphorus in brass, the need to control its content during production by limiting the share of secondary use. The study revealed the possibility of a positive effect of modifying copper alloys with phosphorus in order to improve performance properties, as well as the prospects of using phosphorus as a safe replacement for lead in brass. The authors assessed the content and distribution of phosphorus impurity at a concentration of 0.005 % in a brass sample of the CuZn32Mn3Al2FeNi grade, studied the nature of its interaction with other components of the alloy and the changes occurring at different temperatures of heat treatment. It has been found that phosphorus actively participates in diffusion processes and forms phosphides in both defective and defect-free blanks. When heated to the hot deformation temperature range, phosphorus redistribution occurs, phosphide locally dissolves, and metastable inclusions form.

Due to differences in the concentration of elements in areas adjacent to the phosphide, the brass structure changes leading to the formation of areas different from the matrix  $\beta$ -phase. Manganese phosphide in brass can improve its mechanical properties and cutting ability, but an excess of this compound can lead to problems with strength, crack resistance, and moulding.

**Keywords:** duplex and multicomponent brasses; phosphorus distribution analysis; silicides; phosphorus; compounds with phosphorus; shape and size of inclusions; effect of heating on microstructure; phosphorus redistribution; manganese phosphide; diffusion processes; metastable inclusions.

**Acknowledgments:** The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Gnusina A.M., Svyatkin A.V. The influence of phosphorus microalloying on the structure formation of CuZn32Mn3Al2FeNi multicomponent brass. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 3, pp. 31–40. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-3-69-3.