На правах рукописи

СЕМЕНКОВ ИЛЬЯ ВЛАДИМИРОВИЧ

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ АНТИФРИКЦИОННОЙ БРОНЗЫ

05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

г. Томск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томском политехнический университет»

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент **Мартюшев Никита Владимирович**

Официальные оппоненты:
Попова Марина Владимировна, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет», профессор кафедры материаловедения, литейного и сварочного производства

Табаченко Анатолий Никитович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории металлографии Сибирского физико-технического института имени академика В. Д. Кузнецова

Ведущая организация:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится 16.09.2016 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д003.038.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН по адресу: 634055, Россия, г. Томск, проспект Академический, д. 2/4, а также на официальном сайте http://www.ispms.ru.

Автореферат разослан “___”_____2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физ.-мат. наук, профессор Данилов В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Известно, что эксплуатация бронзовых деталей, работающих на износ при знакопеременных и циклических нагрузках, существенно снижает их жизненный цикл. Немаловажную роль в таких изделиях играют концентраторы напряжений, которые являются следствием особенностей как конструкции, так и гетерофазного материала деталей. И если концентраторы напряжений, обусловленные особенностями конструкции, зачастую возможно быстро устранить, то концентраторы напряжений, обусловленные структурой материала, устраняются значительно сложнее.

Повышение усталостной долговечности может быть достигнуто путем замены бронзы на материал, обладающий высокими прочностными свойствами, или заменой аналогичной бронзой без концентраторов напряжения – свинцовых включений. Но важнейшим практическим свойством таких свинцовосодержащих оловянистых бронз является их очень низкий коэффициент трения по закаленной стали. Низкая прочность этих бронз в значительной степени ограничивают область их применения. В качестве наглядного примера можно привести работу бронзовых деталей в компрессорах и насосах. В данных устройствах используется большое количество бронзовых изделий, работающих на износ в условиях циклических нагрузок. Практика показывает, что в большинстве случаев поршневые кольца, втулки-уплотнения, изготовленные из антифрикционных марок бронз, выходят из эксплуатации не из-за износа, а из-за разрушения. Это приводит к значительным дополнительным затратам – как материальным, так и временным – на замену вышедших из строя деталей, потерям из-за простоя оборудования и снижения количества выпуска готовой продукции. Детали, изготовленные из оловянистых бронз по заводской технологии на отечественных предприятиях, зачастую обладают низкой стойкостью к разрушению, это приводит к тому, что организации вынуждены закупать дорогие импортные аналоги либо применять более прочные алюминиевые бронзы. Однако изделия из такого материала при всех их достоинствах обладают и рядом недостатков. Среди них можно отметить более низкие триботехнические свойства (коэффициент трения БрАЖН 10-9-3 по стали в 2 раза выше, чем у бронзы БрО8С10Ц2Н2), что приводит к повышенным нагрузкам на все узлы и детали оборудования и дополнительным потерям мощности. Ещё одним недостатком использования алюминиевых бронз для таких деталей является повышенный износ контртела, которое, в отличие от колец, не является расходной деталью и обладает высокой стоимостью. По этой причине разработка и внедрение в производство новых и импортозамещающих антифрикционных материалов, которые при сохранении триботехнических обладали бы высокими прочностными свойствами, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования. Анализ фактических случаев разрушения бронзовых деталей, работающих в условиях циклических нагрузок (подшипников скольжения, венцов зубчатых колес, уплотнительных колец насосов и компрессоров и др.), приведенный в трудах Мальцева М.В., Дрица М.Е., Чурсина В.М., Пикунова М.В. и др., показывает, что усталостные трещины берут свое начало с низкопрочных включений свинца. Поэтому

морфология и размер этих включений оказывают значительное влияние на механические и эксплуатационные свойства свинцово-оловянистых бронз. Несмотря на то, что порядка 50-60% случаев выхода из строя бронзовых деталей, работающих в условиях циклических нагрузок, происходит из-за усталостного разрушения, вопрос механизма формирования включений свинца в многокомпонентных оловянистых бронзах остаётся недостаточно изученным.

Известно, что свойства недеформируемых литых оловянистых бронз в основном определяются их составом, а также условиями кристаллизации. Однако при этом нет единого мнения о выборе оптимальных, с точки зрения функциональных свойств, условий кристаллизации и состава для сложнолегированных бронз, работающих одновременно на износ и на разрушение; некоторые свойства отливок, такие, как циклическая долговечность и ударная вязкость, изучены слабо либо совсем не исследованы.

В настоящее время с целью улучшения эксплуатационных характеристик оловянистых бронз исследователи прибегают к современным методам повышения механических и служебных свойств материалов: центробежному литью, литью под давлением, селективному лазерному плавлению, наноструктурированию (in situ, деформационными методами и др.), порошковой металлургии, созданию различных металломатричных композиций и т.д. Одним из наиболее перспективных способов повышения прочностных свойств является технология создания металломатричных композитов. Данный способ направлен на формирование структуры, состоящей из пластичной матрицы и мелкодисперсных, равномерно распределенных в ней высокопрочных частиц. Наиболее часто применяющимися добавками являются ультрадисперсные порошки (УДП) тугоплавких оксидов, нитридов и карбидов таких металлов, как Al, Zr, Mg, Co, Fe, Ni и др. Основными проблемами, ограничивающими этот метод получения дисперсно-упрочнённых материалов, является плохое смачивание частиц порошка жидким металлом из-за наличия на их поверхности плёнки из адсорбированных газов и быстрой агломерации частиц. С экономической точки зрения, наибольший интерес для модифицирования представляют ультрадисперсные порошки тугоплавких оксидов, среди которых порошок оксида алюминия является одним из наиболее распространенных. Кроме того, благодаря наличию нескольких модификаций, применение для модифицирования бронзовых сплавов ультрадисперсного порошка оксида алюминия позволяет реализовать как дисперсионный (по механизму Орована), так и зернограничный механизмы упрочнения за счёт измельчения структуры. Поэтому решение проблем агломерации и равномерного распределения частиц оксида алюминия по объёму отливки, а также изучение зависимостей механических и эксплуатационных характеристик от концентрации Al_2O_3 является актуальной задачей.

В случае изготовления бронзовых отливок роль пластичной матрицы играет α-твердый раствор олова и других легирующих элементов в меди, а в роли мелкодисперсных упрочняющих частиц могут выступать частицы порошков, введенные в процессе заливки металла, либо твердые включения (α+δ)-эвтектоида. Морфология, размер и дисперсность включений эвтектоида могут

оказывать существенное влияние как на механические, так и триботехнические свойства деталей из оловянистых бронз. При этом вопросы формирования морфологии и распределения твердых включений эвтектоида при различных условиях кристаллизации были рассмотрены в работах исследователей только в общем виде. Поэтому изучение закономерностей и механизма формирования включений эвтектоида в оловянистых бронзах при модифицировании и различных условиях кристаллизации представляет значительный интерес.

В связи с вышеизложенным актуальным является создание и исследование отливок из оловянистых свинцовосодержащих бронз с повышенными прочностными и триботехническими свойствами, полученных как за счет изменения скорости охлаждения при кристаллизации, так и при введении в расплав подготовленного ультрадисперсного порошка оксида алюминия. Для проведения экспериментальной части исследований в качестве модельной целесообразно выбрать трёхкомпонентную бронзу промышленной марки БрО10С10. Последующий интерес представляет применимость полученных закономерностей к более сложной оловянистой бронзе, имеющей похожее фазовое строение, в состав которой в количестве единиц процентов входят никель и цинк. В качестве такой бронзы была выбрана нестандартная марка БрО10С13Ц2Н2 с повышенным содержанием свинца.

Цель работы – разработка способа упрочнения отливок из свинцовосодержащей оловянистой бронзы путем введения в расплав ультрадисперсных частиц оксида алюминия и изменения скорости охлаждения расплава при кристаллизации.

Задачи исследования:

1. Изучение изменения количества, морфологии и размера включений (α+δ)-эвтектоида и свинцовых включений при различных скоростях охлаждения расплава свинцово-оловянистой бронзы БрО10С10.

2. Исследование влияния концентрации модификатора Al_2O_3 на структуру бронзы БрО10С10.

3. Исследование влияния добавок ультрадисперсного порошка Al_2O_3, размеров и морфологии (α+δ)-эвтектоида и свинцовых включений на механические и эксплуатационные свойства деталей из антифрикционной марки бронзы БрО10С10.

4. Разработка методики обработки и введения УДП Al_2O_3, обеспечивающую равномерное распределение частиц порошка в расплаве.

5. Разработка технологических рекомендаций, позволяющих повысить эксплуатационные свойства литых деталей из бронз БрО10С10, БрО10С13Ц2Н.

Методы исследования. Экспериментальные исследования проводились в лабораторных условиях. Применялись современные методы структурного анализа материалов: рентгеноспектральный микроанализ, растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, количественный автоматический анализ микроструктуры с применением компьютерных программ и цифровой фотосъемки и др. Механические, триботехнические и эксплуатацион-

ные характеристики оценивали, используя различные способы испытаний (растяжение, ударный изгиб, твердость и др.). Полученные экспериментальные данные обрабатывались с применением методов математической статистики.

Научная новизна:

1. Определены условия кристаллизации свинцовосодержащей бронзы БрО10С10 позволяющие направленно формировать её структуру и свойства.

2. Установлены качественные и количественные закономерности распределения включений эвтектоида и их морфологии в структуре отливок из оловянистой бронзы в зависимости от параметров кристаллизации расплава.

3. Определены условия предварительной механической обработки порошка модификатора с помощью шаровой мельницы, позволяющие повысить смачиваемость частиц порошка расплавом бронзы БрО10С10 и увеличивающие эффект от введения добавки.

4. Определено, что введение малых добавок (0,07-0,15% масс.) подготовленного ультрадисперсного порошка оксида алюминия в расплав бронзы БрО10С10 приводит к измельчению зерна отливок, росту механических свойств (ударной вязкости, прочности, твёрдости и циклической долговечности), снижению износа и коэффициента трения отливок

Теоретическая значимость. Диссертационная работа соискателя вносит вклад в развитие материаловедения, что заключается в установлении закономерностей изменения структуры и эксплуатационных свойств антифрикционной свинцово-оловянистой бронзы марки БрО10С10 при изменении скорости охлаждения и модифицировании ультрадисперсным порошком (УДП) оксида алюминия. Совокупность экспериментальных данных позволяет расширить представления:

– о механизме формирования включений эвтектоида и свинца в матрице отливки свинцово-оловянистой бронзы БрО10С10 при изменении скорости охлаждения и модифицировании УДП оксида алюминия;

– о роли количества, размеров и морфологии включений эвтектоида, а также морфологии и размеров включении свинца в изменении механических и эксплуатационных свойств бронзы марки БрО10С10;

– о структурной модификации свинцово-оловянистой бронзы при объёмном модифицировании расплава частицами УДП оксида алюминия.

Практическая ценность работы. Предложены технологические рекомендации по выбору режимов обработки модификатора, выбору его оптимальной концентрации, а также выбору скорости охлаждения расплава для получения отливок с высокими механическими и триботехническими свойствами. Уплотнительные втулки, произведённые согласно этим рекомендациям, были внедрены в производство и поставлены в работу в линии по производству солидола на ООО «ТомскПром Экология», что подтверждается соответствующим актом внедрения. Производственные испытания показали, что стойкость данных втулок, по сравнению с аналогичными, выше в 2 раза

Достоверность полученных результатов подтверждается:

– использованием современных методов анализа структуры и свойств металлов;

– значительным объемом экспериментальных данных и их воспроизводимостью;

– сходимостью экспериментальных результатов, полученных с использованием различных методов исследований;

– теоретические положения подтверждаются экспериментальными данными и согласуются с результатами исследований, проведенных другими авторами;

– внедрением в промышленность втулок-уплотнений, изготовленных по технологии, предлагаемой в работе;

– апробацией основных результатов исследования на научно-технических конференциях разного уровня.

Личный вклад автора. Теоретические и экспериментальные результаты, представленные в диссертации, получены автором при сотрудничестве с коллегами кафедр «Материаловедения и технологии металлов» и «Физики высоких технологий в машиностроении» Национального исследовательского Томского политехнического университета. Это сотрудничество нашло отражение в совместных работах и публикациях. Непосредственно личный вклад автора выражается в проведении обзорных исследований, экспериментальных работах, обработке, анализе и представлении результатов всей работы.

Основные положения, выносимые автором на защиту:

1. Увеличение скорости охлаждения расплава БрО10С10 с 10 до 158 град/сек приводит к увеличению доли эвтектоида в 7-8 раз (с 2 до 15 %), уменьшению сферичности включений свинца и эвтектоида в 4-5 раз, уменьшению размера свинцовых включений в 3 раза, уменьшению среднего размера зерна в 5 раз. Вследствие этого происходит увеличение твёрдости на 30% (с 80 НВ до 107 НВ), предела прочности на 50% (от 181 МПа до 264 МПа) и уменьшение значений ударной вязкости на 30% (с 46,4 Дж/см^2 до 36,4 Дж/см^2).

2. Механическая обработка в шаровой планетарной мельнице обеспечивает смачиваемость частиц порошка модификатора расплавом, что приводит к равномерному распределению частиц модификатора по объему отливки при концентрации модификатора 0,07- 0,25% (масс.).

3. Введение модификатора на основе УДП оксида алюминия в количестве 0,07-0,25% (масс.) приводит к увеличению предела прочности и твёрдости на 10%, ударной вязкости на 14%, циклической долговечности до 2 раз, благодаря реализации механизмов зернограничного и дисперсионного упрочнения, а также к снижению коэффициента трения в 4 раза и уменьшению величины износа в 3 раза за счёт благоприятной морфологии включений эвтектоида и свинца.

Апробация работы. Работа выполнена при поддержке федеральной целевой научно- технической программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., номер государственного соглашения: 14.132.21.1677 по теме «Повышение эксплуатационных свойств

бронз легированием нанопорошками» (руководитель проекта – аспирант И.В. Семенков), гранта Президента РФ (№ МК-6661.2013.8), гранта Carl Zeiss (Контракт с компанией OPTEC Holding B.V. LLC, Швейцария №17/2014/71-75/Nvs) и в рамках проекта по реализации Программы повышения конкурентоспособности ТПУ (№ ВИУ_ИФВТ_60_2014), гранта РФФИ (соглашение № Ор 14-38-50315\14).

Результаты данной диссертационной работы обсуждались в ходе научных семинаров кафедры «Материаловедение и технология металлов» Национального исследовательского Томского политехнического университета в период с конца 2011 по 2014 гг., а также были представлены на следующих конференциях: XVIII Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», 9–13 апреля 2012 г. в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, г. Томск; Всероссийской научно-технической интернет-конференции с международным участием «Высокие технологии в машиностроении 24–26 ноября 2012 г. в Самарском государственном техническом университете, г. Самара; V Школе-семинаре сети центров коллективного пользования научным оборудованием «Исследование и метрология функциональных материалов», 29–30 октября 2012 г. в Томском государственном университете, г. Томск; XIII Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых 12–16 ноября 2012 г. в Уральском федеральном университете, г. Екатеринбург; Российской молодежной научной конференции «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи», 13– 16 ноября 2013 г. в Томском политехническом университете, г. Томск; XI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии» 3–4 декабря 2013 г. в Томском политехническом университете, г. Томск.

Публикации. Материалы представляемой диссертации были опубликованы в 15 научных работах, в том числе, 4 статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, 4 статьях, опубликованых в зарубежных журналах, реферируемых Scopus и Web of Science, в 7-ми докладах, опубликованных в трудах международных и всероссийских конференций, 2-х патентах РФ на изобретение.

Структура и объём работы. Текст диссертации состоит их введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 166 наименований, и приложения. Всего 148 страниц, в том числе 40 рисунков и 13 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении была обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы ее основная цель и задачи, приведены основные научные положения, выносимые на защиту, а также показана практическая значимость результатов работы.

В первой главе проведен анализ имеющихся литературных данных о состоянии исследований влияния различных факторов на структурообразование оловянных бронз. В первую очередь, среди таких факторов рассматривались изменение скорости охлаждения расплава и модифицирование ультрадис-

персными порошками (УДП). И хотя варьирование скорости кристаллизации уже достаточно давно известно и широко применяется на практике, в литературных источниках встречается очень мало конкретных количественных данных для свинцово-оловянистых бронз по этому вопросу, скорее они носят качественный характер.

Относительно новым и перспективным направлением в области модифицирования структуры сплавов является модифицирование их ультрадисперсными порошками. Модифицирование второго рода уже достаточно давно применяется на практике, однако, в связи с развитием в последнее время технологий получения ультрадисперсных порошков различными методами, этот способ получил новое развитие. После изучения литературных источников на по данной теме стало ясно, что для системы Cu-Sn этот способ модифицирования недостаточно изучен.

Во второй главе был обоснован выбор материала исследования и модификатора, описаны условия проведения экспериментальных плавки и заливки, произведён выбор температуры расплава при заливке. Приведена оригинальная методика определения скоростей охлаждения исследуемых отливок. С помощью прибора «Термограф», разработанного на кафедре Промышленной и медицинской электроники НИ ТПУ, строились зависимости температуры залитого расплава от времени. По построенным зависимостям определялась средняя скорость охлаждения в интервале кристаллизации.

Далее была описана методика проведения металлографического анализа, в том числе с помощью автоматизированных средств компьютерного анализа («Система КОИ», разработанная на кафедре «Материаловедение и технологии металлов» НИ ТПУ). Описан способ металлографического травления образцов с целью выявления дендритной структуры.

Перечислены основные параметры оборудования для структурных исследований.

Приведён список оборудования и стандартные методики ГОСТ для механических испытаний. Для испытаний, выполняемых не по ГОСТ, было приведено подробное описание.

В третьей главе было исследовано влияние условий (скорости) охлаждения оловянной бронзы БрОС10-10 на количество, морфологию и размер включений (α+δ)-эвтектоида и свинца. Найдены основные закономерности структурообразования этих составляющих. Также был произведён анализ размерных параметров микро- и макроструктуры отливок.

Затем были описаны результаты механических испытаний образцов, полученных при различных скоростях охлаждения.

Скорость охлаждения расплава регулировалась при помощи предварительного нагрева литейных форм. По результатам предварительного численного эксперимента процесса остывания формы и расплава были выбраны следующие температуры форм: 20 ^{0}С, 200 ^{0}С, 300 ^{0}С, 400 ^{0}С, 600 ^{0}С и 800 ^{0}С, после чего был произведён эксперимент в реальных условиях. По результатам натурного эксперимента были получены скорости охлаждения расплава в ин-

тервале кристаллизации в зависимости от температуры нагрева формы (таблица 1.)

Таблица 1

Зависимость скорости охлаждения расплава бронзы
от температуры нагрева формы

Температура нагревы формы, ^{0}C	Скорость охлаждения расплава, град/с
20	158
200	137
300	98
400	43
600	25
800	10

Полученные с этими скоростями охлаждения образцы были подвергнуты металлографическому и структурному анализу. Фотографии шлифов образцов, полученных с предельными для выбранного интервала скоростями охлаждения, представлены на рисунке 1 и 2.

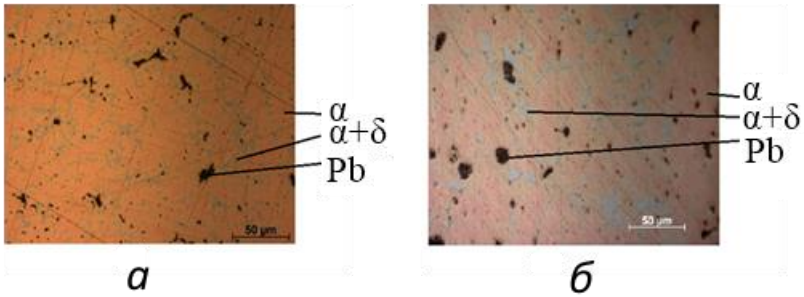

Рисунок 1. Микроструктура бронзы марки БрО10С10 образцов, залитых в форму:
а – с температурой 20 ^{0}C (скорость охлаждения 158 град/с);
б - с температурой 800 ^{0}C (скорость охлаждения 10 град/с).

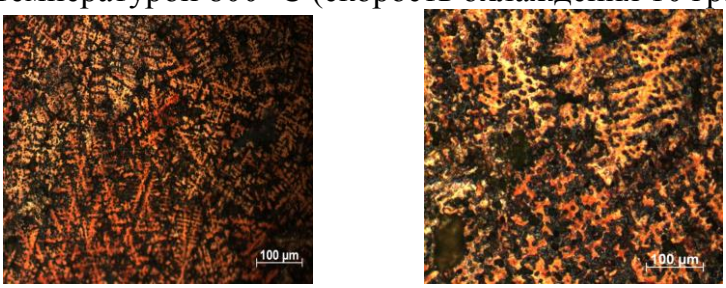

Рисунок 2. Травленая микроструктура отливок бронзы БрОС 10-10
при различных скоростях охлаждения: а) скорость охлаждения 158 град/с;
б) скорость охлаждения 10 град/с.

По результатам количественного анализа для образцов, полученных с различными скоростями охлаждения, можно отметить измельчение микро- и макроструктуры по мере роста скорости охлаждения. Образцы, полученные при малых скоростях охлаждения, состоят из α-фазы (твёрдый раствор олова в

меди) и включений свинца (по данным рентгеноструктурного анализа). По данным металлографического анализа, содержание эвтектоида для таких образцов составляло 2%. Для высоких скоростей охлаждения на рентгенограмме, кроме пиков, соответствующих твёрдому раствору олова в меди и свинцу, добавляются пики, которые соответствуют δ-фазе ($Cu_{31}Sn_8$) в составе эвтектоида. Необходимо отметить, что количество этой фазы уже достаточно значительно. Для высоких скоростей охлаждения в значительной степени (в данном случае в 7,5 раз) повышается содержание эвтектоида. При этом он становится более разветвлённым (коэффициент сферичности возрастает). При максимальной скорости охлаждения он представлял сетку, распределённую по всему объёму отливки. Такое изменение в количестве и морфологии эвтектоида можно объяснить нахождением сплава при быстром охлаждении в более неравновесном состоянии. Для системы Cu-Sn с её достаточно большим интервалом кристаллизации разница в степени неравновесности для быстрого и медленного охлаждения может достигать больших величин. Соответственно, после кристаллизации основной матрицы расплава (твёрдого раствора олова в меди), обогащенной медью, остаётся не закристаллизовавшимся б*о*льшее количество жидкого расплава, обогащённого оловом и попадающего по составу в область γ-фазы, которое при охлаждении превращается в (α+δ)-эвтектоид.

Также проведённые исследования показали существенное влияние условий кристаллизации на размер и морфологию свинцовых включений. Было установлено, что с понижением скорости охлаждения в морфологии легкоплавкой фазы происходят изменения в сторону сглаживания границ и сфероидизации, а размер этих включений увеличивается. Образцы, охлаждённые с более высокой скоростью, имели более вытянутую, пластинчатую форму с рваной межфазной поверхностью. Такое строение можно объяснить следующими факторами. При быстрой кристаллизации свинцовые включения не успевают коагулировать. Они оказываются окружёнными кристаллизующейся матрицей, которая не даёт им возможности к объединению. Поскольку свинец кристаллизуется в последнюю очередь, то он занимает оставшееся свободное пространство, повторяя форму дендритов матрицы. При более низкой скорости охлаждения на процесс расслоения приходится гораздо больше времени и свинец успевает коагулировать. При этом он располагается в основном в межзёренном пространстве, но некоторая часть включений находится между осями дендритов. Его частицы имеют гладкую межфазную поверхность с формой, стремящейся к сферической.

Такие изменения в структуре не могли не сказаться на механических и функциональных свойствах материала. Это подтвердили механические испытания образцов. С увеличением скорости охлаждения твёрдость и предел прочности увеличиваются, а ударная вязкость падает. Такую зависимость можно объяснить следующим. При высоких скоростях охлаждения в значительной мере увеличивается объёмная доля твёрдого и хрупкого эвтектоида α+$Cu_{31}Sn_8$ (разница в количестве эвтектоида при скорости охлаждения 158 град/с и 10 град/с составляет 7-8 раз), его включения более разветвлённые. Ещё одним фактором, влияющим на повышение твёрдости и прочности, явля-

ется измельчение микроструктуры. Для ударной вязкости положительный эффект от измельчения структуры при высоких скоростях охлаждения нивелируется неблагоприятной морфологией свинцовых включений. Твёрдость этих включений значительно меньше твёрдости основной матрицы и, тем более, эвтектоида. Поэтому, по аналогии с графитовыми включениями в чугунах, включения свинца в оловянистых бронзах являются своего рода «пустотами» и концентраторами напряжения. И форма этих «пустот» в значительной мере будет влиять на разрушение материала. В процессе продвижения трещины в материале при прохождении ею свинцового включения, имеющего продолговатую остроугольную форму, происходит её скачкообразный рост (особенно, если ориентация такого включения совпадает с направлением распространения трещины). Эти факторы в совокупности дают уменьшение ударной вязкости при увеличении скорости охлаждения. Наличие большого количества эвтектоида также неблагоприятно сказывается на ударной вязкости, из-за его хрупкости. Необходимо отметить, что во всех случаях, несмотря на количественные различия в значениях ударной вязкости, разрушение носило преимущественно вязкий характер.

Характер зависимости циклической долговечности от скорости охлаждения будет иметь более сложный вид (рисунок 3). Такой сложный характер зависимости можно объяснить теми же разнонаправленно действующими факторами: размером зерна, морфологией и размерами включений свинца и эвтектоида, объёмной долей эвтектоида. Исходя из графика на рисунке 3 можно сделать вывод о том, что максимальной циклической долговечностью будут обладать образцы, полученные со скоростью охлаждения 43 град/с.

Рисунок 3. Зависимость циклической долговечности от скорости охлаждения бронзы Бр10ОС10

Зависимость коэффициента трения от скорости охлаждения также носит сложный характер. Это можно объяснить тем, что, как и в предыдущих случаях, здесь действуют разнонаправлено действующие факторы, только несколько иного рода. В процессе трения и приработки антифрикционных материалов, содержащих свинец, свинцовые включения начинают вымазываться и образовывать «карманы», в которых задерживается смазка. Наиболее благоприятной формой масляных «карманов» является сферическая. Такая форма, как говорилось выше, достигается при низких скоростях охлаждения. Кроме того,

включения свинца небольшого размера, равномерно распределённые по сечению отливки, легче деформируются и образуют равномерную плёнку между трущимися поверхностями, способствуя снижению величины износа и коэффициента трения. Вторым фактором, влияющим на антифрикционные свойства, будет количество и размер эвтектоида, твёрдость включений которого в оловянистых бронзах намного выше твёрдости основной матрицы. В соответствии с принципом Шарпи процесс трения для таких сплавов выглядит следующим образом. В ходе приработки интенсивно изнашивается мягкая матрица до выделения по высоте твердых кристаллов эвтектоида из общей массы кристаллов. Приработка заканчивается в том случае, когда контртело (вал или опорная пята) полностью опирается на твердые частицы. Эти твердые частицы обеспечивают высокую износостойкость антифрикционного материала. Мягкая основа изнашивается быстрее. Благодаря этому в пространстве между самыми высокими (выступающими) кристаллами образуется сеть каналов, и по ним циркулирует материал смазки. Пластичная матрица как основа обеспечивает хорошую прирабатываемость. Кроме того, при изменении условий трения она дает защитную реакцию (упругую или пластическую деформацию и т.п.) подшипникового материала. Всё вышесказанное положительным образом сказывается на антифрикционных свойствах материала. Таким образом, на исследуемый материал при различных скоростях охлаждения снова действуют несколько различных факторов: изменение количества эвтектоида и формы свинцовых включений свинца и эвтектоида. Из-за этого трудно проследить чёткую зависимость между скоростью охлаждения и коэффициентом трения. Можно отметить, что наименьший коэффициент трения (0,02–0,027) соответствовал скоростям охлаждения 158 и 43 град/с.

Ещё одним экспериментально исследованным триботехническим свойством была износостойкость. Наименьшей величиной износа обладали образцы, полученные при низких скоростях охлаждения, хотя отличие величины износа для них от остальных не составляют значительной величины.

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния модифицирования материала УДП оксида алюминия. Описана технология обработки порошка-модификатора в шаровой планетарной мельнице «Активатор 2 SL» для обеспечения смачиваемости его расплавом, что способствует его равномерному распределению по сечению отливки. Анализ образцов показал высокую эффективность такой обработки, поскольку модифицирующий эффект наблюдался по всему объёму отливки, что говорит о равномерном распределении модификатора.

На рисунке 4 представлены фотографии микроструктуры БрО10С10, модифицированной УДП оксида алюминия и без него.

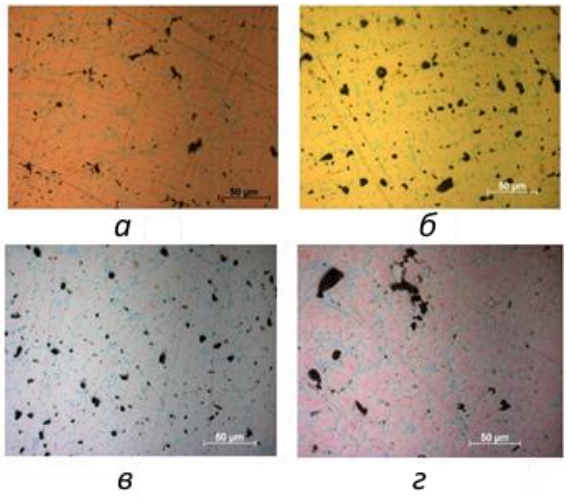

Рисунок 4. Микроструктура отливок бронзы БрОС10-10 с различным содержанием порошка Al_2O_3(увел. х50): а) без порошка; б) 0,07% порошка Al_2O_3; в) 0,5% порошка Al_2O_3; г) 1,5% порошка Al_2O_3.

При введении небольшого (до 0,25%) количества УДП оксида алюминия расстояние между осями дендритов второго порядка уменьшается в 2,5 раза, а размер зерна – в ~ 1,5 раза. Это говорит о том, что значительная часть частиц порошка является эффективными центрами кристаллизации. При увеличении содержания нанопорошка структура начинает укрупняться относительно той, которая была получена при небольших концентрациях порошка. При 1,5%-ном его содержании изменения структуры от немодифицированной уже не столь значительны. Это связано с коагуляцией частиц порошка при его достаточно больших концентрациях. Измельчение микроструктуры было равномерным по объёму отливки, это косвенным образом говорит о том, что распределение модификатора также было достаточно равномерным и он не всплывал к поверхности расплава.

По данным рентгеноструктурного анализа, удалось идентифицировать 3 фазы: α-твёрдый раствор олова в меди, δ-фазу ($Cu_{31}Sn_8$) в составе эвтектоида и свинец. Существенного различия по количеству эвтектоида при различных концентрациях модификатора обнаружить не удалось. С помощью металлографических исследований было найдено, что содержание эвтектоида не претерпевает значительных колебаний. При этом образцы с 0,75% и 1,5% модификатора обладали настолько сильноразветвлённой морфологией эвтектоида, что определить для них коэффициент сферичности и средний размер не представлялось возможным.

Для свинцовых включений прослеживалась следующая тенденция. С уменьшением содержания модификатора они становились более сферичными, коэффициент сферичности менялся примерно в 3 раза. Что же касается их размеров, то тут чёткой зависимости обнаружено не было: при малых концентрациях модификатора свинцовые включения были в 1,2-1,5 раза больше (или сопоставимые), чем у немодифицированного образца, при средних концентрациях – сопоставимые, а при высоких концентрациях больше в ~3 раза.

Прослеживается достаточно чёткая связь между структурными изменениями и функциональными свойствами (таблица 2).

Таблица 2

Механические характеристики бронзы БрОС10-10 в зависимости от количества введённого порошка Al_2O_3

Содержание порошка Al_2O_3, %	$\sigma_в$, Мпа	КС, Дж/см^2	Твёрдость НВ	Число циклов до разрушения	Коэффициент трения	Величина износа бронзового образца, мг/км•см^2
0	264	36,4	107	23500	0,02	0,81
0,07	289	42,3	114	51200	0,0075	0,14
0,15	292	42,1	118	51600	0,008	0,2
0,25	291	41,4	117	49800	0,0055	0,27
0,5	276	37,4	114	44100	0,007	0,27
0,75	273	34,6	114	39200	0,009	1,5
1,5	252	30,6	107	32900	0,032	1,6

Для минимальных концентраций (0,07-0,25 масс. %) модификатора увеличение твёрдости относительно немодифицированных отливок, полученных с той же скоростью охлаждения, составило около 10%, предела прочности – 10%, ударной вязкости – 14%, циклической долговечности – до 2 раз. Более всего изменения коснулись значений коэффициента трения – от 4 до 10 раз для различных скоростей охлаждения немодифицированных отливок. Значение величины износа для образцов с 0,07-0,25% модификатора уменьшилось в ~ 3 раза.

В пятой главе приведен способ изготовления заготовок для втулок-уплотнений насосов линии переработки отработанного масла из бронзы БрО10С13Ц2Н2. На основе проведенной исследовательской работы, описанной в предыдущих главах, были сформулированы технологические рекомендации, позволяющие получать бронзовые отливки с высокими механическими и прочностными свойствами.

Разработан состав и методика подготовки модификатора для литья бронзы марки БрО10С13Ц2Н2, позволяющие существенно повысить ряд механических и триботехнических свойств отливок (таблица 3).

Таблица 3.

Механические свойства отливок из бронз, полученных по разным технологиям

Марка бронзы, технология получения	Свойства		
	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ
БрО8С10Ц2Н2 (литьё в песчано-глиняную форму, без модифицирования),	342	6,8	90
БрО10С13Ц2Н2 (литьё в песчано-глиняную форму, без модифицирования)	317	6,4	89
БрО10С13Ц2Н2, (литье с использованием модифицирования подготовленным ультрадисперсным порошком оксида алюминия)	359	6,3	91

Эксплуатация показала, что их стойкость не уступает стойкости аналогов, как отечественного, так и зарубежного производства. При это себе стоимость колец, произведенных по разработанной технологии ниже, особенно в сравнении с зарубежными аналогами. Результаты промышленного внедрения подтверждаются соответствующим актом.

Основные результаты и выводы

1. Установлены закономерности формирования включений эвтектоида и свинца в структуре отливок из оловянистой бронзы марки БрО10С10 при разных скоростях охлаждения: при уменьшении скорости кристаллизации от 158 до 10 град/с происходит сфероидизация включений эвтектоида и свинца, их средний размер увеличивается 3-5 раз, количество эвтектоида уменьшается в 7-8 раз.

2. Установлено, что с повышением скорости охлаждения расплава с 10 до 158 град/с твёрдость увеличивается с 80 НВ до 107 НВ, предел прочности возрастает в 1,5 раза (от 181 до 264 МПа), значение ударной вязкости падает с 46,4 до 36,4 Дж/см^2. Зависимость циклической долговечности и коэффициента трения от скорости охлаждения носит сложный характер. Максимальной циклической долговечностью (более 30000 циклов) обладали образцы, полученные со скоростью охлаждения 43 град/с. Наименьший коэффициент трения (0,02–0,027) соответствовал скоростям охлаждения 158 град/с и 43 град/с.

3. Опробована технология механической обработки порошка-модификатора в шаровой планетарной мельнице, которая при своей достаточной простоте и низким энергетическим затратам показала высокую эффективность: вместо энергоёмких процессов прессования порошка для последующего введения его в расплав, модификатор, подготовленный по данной технологии, вводили в расплав, поместив его в медную капсулу. О его равномерном

распределении по сечению отливки говорят результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и тот факт, что измельчение микроструктуры также оказалось равномерным по всему объёму отливки.

4. Обнаружено, что наибольший модифицирующий эффект проявился в области малых концентраций модификатора: от 0,07 % до 0,25 % масс. При таком количестве порошка расстояние между осями дендритов второго порядка уменьшалось в 2,5 раза по сравнению с немодифицированными отливками. При увеличении содержания нанопорошка структура начинала укрупняться. При 1,5%-м его содержании изменения структуры уже не столь значительны. Это связано с коагуляцией частиц порошка при его достаточно больших концентрациях.

5. Выявлено, что модифицирование ультрадисперсными порошками в значительной мере повлияло на механические свойства исследуемой бронзы. Для образцов, содержащих 0,07-0,25 масс. % модификатора, увеличение твёрдости относительно немодифицированных отливок, полученных с той же скоростью охлаждения, составило около 10 %, предела прочности – 10 %, ударной вязкости – 14 %, циклической долговечности – до 2 раз. Наиболее значительные положительные изменения коснулись триботехнических свойств материала: уменьшение значения коэффициента трения составило от 4 до 10 раз для отливок, модифицированных ультрадисперсным порошком оксида алюминия, а уменьшение величины износа для этих образцов достигало 4 раз.

6. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав многокомпонентных оловянистых бронз, содержащих, помимо олова, никель и цинк в небольших (2-3%) количествах, подобен составу двойных оловянистых бронз. Отличие фазового состава многокомпонентной бронзы БрО10С13Ц2Н2 от более простой оловянистой БрО10С10 заключалось в составе α-твердого раствора, где, помимо олова в меди растворены никель и цинк. Также отличается состав δ-фазы: часть атомов меди, входящих ее в состав, замещается атомами никеля. При этом строение δ-фазы в оловянно-никелевых бронзах по структурному типу остаётся практически идентичным таковой для двойных оловянистых бронз. В структуре, вместо соединения $Cu_{31}Sn_8$, в данном случае образуется тройное соединение Cu_9NiSn_3.

Основные публикации по теме диссертации

<u>Статьи, в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ:</u>

1. Петренко Ю.Н., Мартюшев Н.В., Семенков И.В., Степанова Н.В. Влияние защитно-разделительных покрытий с нанопорошками на качество поверхности бронзового литья // Обработка металлов – 2013. – №1(58). – с. 48-53

2. Семенков. И.В., Мартюшев Н.В. Структура и свойства бронзовых отливок при различных скоростях охлаждения// Современные проблемы науки и образования – 2012. – № 6. – с. 12-17. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/106-7129

3. Мартюшев Н.В., Мельников А.Г., Веселов С.В., Терентьев Д.С,, Семенков И.В. Режимы активации порошков меди и оксида алюминия в шаровой мельнице//Обработка металлов – 2012. – №3(56). – с. 103-106.

4. Мартюшев Н.В., Плотникова Н.В., Скиба В.Ю., Попелюх А.И., Семенков И.В. Влияние скорости охлаждения бронзы БрОС10-10 на структуру, фазовый состав и циклическую долговечность отливок// Обработка металлов – 2012. – №3(56). – с. 67-70.

Статьи, в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus

5. Martyushev N. V., Semenkov I.V. The Possibility of Casting Surface Alloying by Nanopowders // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 880. - p. 272-275

6. Martyushev N. V., Semenkov I.V., Petrenko Y.N. Structure and Properties of Leaded Tin Bronze under Different Crystallization Conditions // Advanced Materials Research. - 2013 - Vol. 872. - p. 89-94

7. Martyushev N. V., Semenkov I.V., Petrenko Y.N. Impact of Protective Release Coatings with Nanopowders on the Quality of Bronze Castings Surface // Advanced Materials Research. - 2013 - Vol. 872. - p. 112-118

8. Martyushev N. V., Semenkov I.V. Activation of Copper and Alumina Powders in Ball Mill // Advanced Materials Research. - 2013 - Vol. 872. - p. 137-142

В других изданиях:

9. Семенков И.В. Прибор и методика для определения скорости охлаждения расплава. //Сборник трудов XI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии». Томск:ТПУ - 2013. – стр. 109-111

10. Семенков И.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа//Сборник трудов XI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии». Томск:ТПУ - 2013. – с. 111-113

11. Семенков. И.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронзы БрОС10-10// Сб. трудов Международной научно-технической XIII Уральской школы-семинара металловедов-молодых ученых. – Екатеринбург: УРФУ, 2012. – с. 60-62

12. Семенков. И.В., Мартюшев Н.В. Влияние условий кристаллизации на микроструктуру и предел прочности бронзы БрОС10-10// Сб. трудов. Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: ТПУ, т. 2, 2012. – с. 217-218