Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Семенков Илья Владимирович

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-ОЛОВЯНИСТОЙ АНТИФРИКЦИОННОЙ БРОНЗЫ

Специальность
05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Н.В. Мартюшев

Томск – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Оглавление
Введение....4
1 Особенности кристаллизации многокомпонентных оловянистых бронз.... 13
1.1 Диаграмма состояний, структурно-фазовые превращения и свойства системы Cu-Sn13
1.2 Формирование структуры и свойств оловянистых бронз при различных скоростях охлаждения.... 24
1.3 Модифицирование многокомпонентных оловянистых бронз ультрадисперсными порошками.... 35
1.4 Постановка задачи 43
2 Материалы и методы исследования.... 47
2.1 Выбор материала для проведения исследований.... 47
2.2 Обработка ультрадисперсных порошков для введения в расплав.... 48
2.3 Методика ведения плавки и заливки.... 55
2.4 Выбор оптимальной температуры заливки расплава 56
2.5 Методика определения скоростей охлаждения расплава.... 58
2.6 Структурные исследования 60
2.7 Определение механических и эксплуатационных свойств бронз 66
3 Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства оловянистой бронзы БрО10С10.... 69
3.1 Определение скорости охлаждения расплава в зависимости от температуры нагрева литейных форм.... 70
3.2 Влияние условий кристаллизации на структуру многокомпонентных бронз 73
3.2 Влияние условий кристаллизации на свойства оловянистых бронз 83
3.3 Выводы 91
4 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на структуру и свойства многокомпонентных бронз 94
4.1 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на структуру многокомпонентной бронзы БрО10С10 95
4.2 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на механические и служебные свойства многокомпонентной бронзы БрО10С10 104
4.3 Выводы.... 112
5 Изготовление литых заготовок втулок-уплотнений.... 114
5.1 Определение оптимальных условий получения литых заготовок.... 116
5.2 Технология выплавки свинцово-оловянистой бронзы.... 119

5.3 Последовательность операций технологического процесса выплавки деталей из многокомпонентной бронзы БрО10С13Ц2Н2 121
5.4 Микроструктура отливок, морфология свинцовых включений 122
5.5 Промышленные испытания втулок-уплотнений из БрО10С13Ц2Н2 125
5.6 Выводы 126
Заключение 127
Список литературы 130
Приложение 148

Введение

Актуальность темы. Известно, что эксплуатация бронзовых деталей, работающих на износ при знакопеременных и циклических нагрузках, существенно снижает их жизненный цикл [1-7]. 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 [8-11]. 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 включениий 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% выхода из строя бронзовых деталей, работающих в условиях циклических нагрузок, происходит из-за усталостного разрушения [1-7], 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 [5, 8, 12-20]. 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 [5], литью под давлением [21], селективному лазерному плавлению [22], наноструктурированию (in situ, деформационными методами и др.) [23-26], порошковой металлургии [27-30], созданию различных металломатричных композиций [31-48] 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 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, так и зернограничный механизмы упрочнения за счёт измельчения структуры [47]. 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 эвтектоида. Морфология, размер и дисперсность включений эвтектоида могут оказывать существенное влияние как на механические, так и триботехнические свойства деталей из оловянистых бронз [3, 7, 13]. При этом вопросы формирования морфологии и распределения твердых включений эвтектоида при различных условиях кристаллизации были рассмотрены в работах исследователей только в общем виде [77, 91]. 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 скоростей 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 эксплуатационные 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 колец, 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 конференция 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, в 4 статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, 4 статьях, опубликованных 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, основных результатов и выводов, списка литературы, включающего 166 наименований, и приложения. Всего 148 страниц, в том числе 40 рисунков и 13 таблиц.

1 Особенности кристаллизации многокомпонентных оловянистых бронз

1.1 Диаграмма состояний, структурно-фазовые превращения и свойства системы Cu-Sn

Большой вклад в систематизацию данных о строении и свойствах оловосодержащих марок бронз, разработанных к тридцатым годам прошлого века, был сделан Г.К. Дьюисом [49] и М. Хансеном совместно с К. Андерко [50]. По прошествии времени было опубликовано достаточно большое количество работ, относящихся к исследованиям структуры и свойств твёрдых растворов меди с оловом, основные представления об их природе существенно не изменились, однако более поздними исследованиями были внесены важные уточнения в строение диаграммы состояния [51-54] и отмечены особенности поведения технических сплавов в различных условиях [8, 9, 55-58]. Ввиду значительной сложности диаграммы Cu-Sn (особенно в области концентрации 20-50 % Sn), а также сложности в достижении равновесного состояния для оловянистых бронз (из-за малой скорости диффузии олова в меди), до сих пор остаётся открытым вопрос о реальном расположении линий равновесия этой диаграммы [54]. В настоящее время встречаются работы, которые её уточняют с использованием современных методов [52, 53].

Последующие исследования были направлены на изучение влияния некоторых легирующих элементов и различных способов термической обработки на структурно-фазовые превращения и функциональные свойства оловянистых бронз [60-70]. Немалую роль в этих исследованиях сыграли работы советских и российских учёных Бочвара Н.Р., Курдюмова А.В., Пикунова М.В., Чурсина В.М., Дрица М.Е., Бахтиарова Р.А, Бараданьянца В.Г., Мысик Р.К. и многих других.

Общепринятая диаграмма состояния системы медь–олово приведена на рисунке 1.1 [54]. В её основе лежит несколько простых перитектических реакций, в результате которых получается ряд различных по строению интерметаллических фаз. Сплошные линии на этой диаграмме относятся к

равновесным сплавам, пунктирные – к бронзам с различной степенью неравновесности.

В равновесной системе имеются области следующих фаз:

1. Фаза α – однородный твёрдый раствор олова в меди.

2. Вторая фаза β образуется по перитектической реакции при температуре 798 °С. Она построена на базе химического соединения Cu_5Sn.

3. Третья фаза γ образуется при кристаллизации из расплавленного состояния: в сплавах с содержанием (~28–30,6) % Sn по перитектической реакции при 755 °С, а в сплавах с содержанием (30,6–58,6) % Sn – непосредственно при кристаллизации из расплава. Фаза γ – это твёрдый раствор на основе химического соединения $Cu_{31}Sn_8$ (δ). Граница области γ имеет сложную конфигурацию, границы ликвидуса и солидуса почти касаются друг друга, что указывает на склонность сплавов этой группы к образованию химических соединений. Эта склонность проявляется у них в твёрдом состоянии путём превращения твёрдого раствора γ в интерметаллическое соединение электронного типа Cu3Sn (ε) в сплавах, содержащих ~ 28 % Sn при температуре ~ 670 °С.

4. Фаза η, образующаяся путём перитектической реакции при 415 °С в сплавах, содержащих ~60 % Sn. При температурах 186–189 °С фаза η претерпевает аллотропическое превращение в фазу η`.

5. Фаза ω – это твёрдый раствор меди в олове. Растворимость меди в олове при 227 °С ~0,25 %, при 186 °С ~0,2 %, при 0 °С ~0,05 %.

Скорость диффузии олова в меди на три порядка меньше, чем, например, алюминия. Поэтому все диффузионные процессы, обеспечивающие развитие превращений в оловянистых бронзах, протекают крайне медленно по сравнению с другими медными сплавами. Широкий интервал кристаллизации и вялость диффузионных процессов в твёрдом состоянии приводят к сильному развитию дендритной кристаллизации и смещению фазовых границ на диаграмме состояния от равновесного их положения. В результате многочасового отжига при 700 °С можно устранить дендритную

неоднородность и в значительной степени выровнять концентрацию твёрдого раствора, однако и в этом случае не удаётся довести его концентрацию и фазовый состав до равновесного состояния.

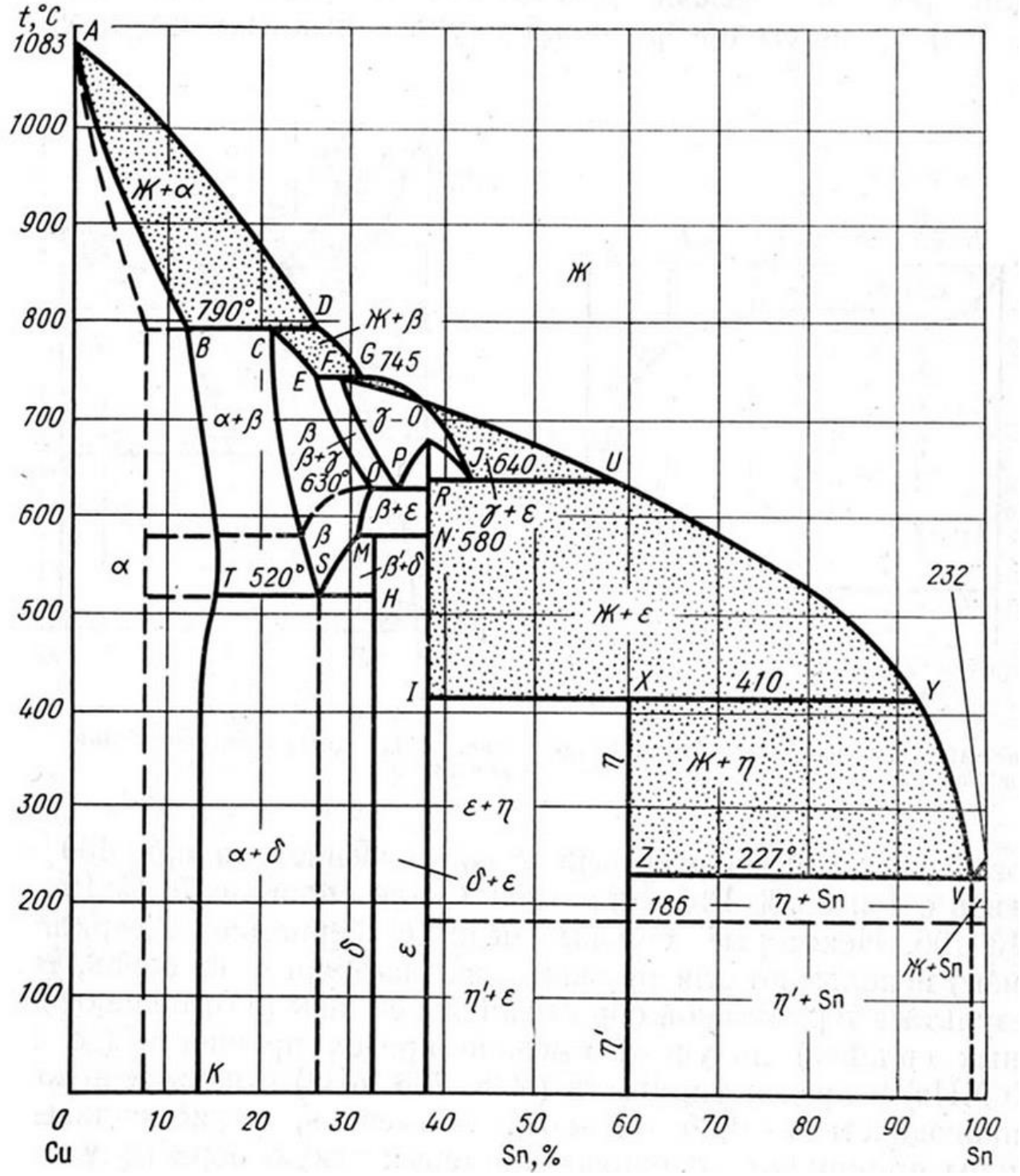


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы медь–олово [54]

Максимальная растворимость олова в меди при 798 °С составляет 13,5 вес. %. В интервале 798–520 °С она возрастает почти до 16 %, но затем при

350 °С уменьшается до 11 %. При дальнейшем охлаждении концентрация α-твёрдого раствора в равновесных сплавах (прошедших деформацию и продолжительный отжиг) резко снижается до незначительной величины при комнатной температуре.

Особенностью оловянистых бронз по сравнению с другими медными сплавами является образование широкой зоны хрупкости, простирающейся в сторону высоких температур вплоть до солидуса. Незначительное повышение пластичности при некоторых промежуточных температурах согласно работе [12], связано с последовательным процессом выделения метастабильных фаз при старении α-твёрдого раствора, их обособлением и коагуляцией. Кроме того, установлено, что свойства оловянистых бронз зависят от деформационного старения. Связь пластичности с деформационным старением в оловянистых бронзах изучалась Б.А. Расселом в работе [73], который пришёл к выводу, что деформационное старение в α- твёрдом растворе олова в меди представляет собой результат упругого взаимодействия атомов олова с дислокациями.

При рассмотрении состава наиболее часто применяющихся в промышленности марок литейных оловянных бронз [59, 71, 72] можно отметить, что основными легирующими элементами являются цинк, свинец, фосфор и никель (таблица 1.1) для придания сплавам тех или иных служебных свойств (таблица 1.2). Поэтому подробнее остановимся на влиянии этих элементов на медно-оловянные сплавы.

Таблица 1.1 – Химический состав различных марок многокомпонентных бронз [72]

Марка	Химический состав, %					
	Основные компоненты					
	Олово – Sn	Цинк – Zn	Свинец – Pb	Фосфор – F	Никель – Ni	Медь – Cu
1. БрО3Ц7С5Н1	2,5-4,0	6,0-9,5	3,0-6,0	–	0,5-2,0	Остальное
2. БрО3Ц12С5	2,0-3,5	8,0-15,0	3,0-6,0	–	–	
3. БрО4Ц4С17	3,5-5,5	2,0-6,0	14,0-20,0	–	–	
4. БрО4Ц7С5	3,0-5,0	6,0-9,0	4,0-7,0	–	–	
5. БрО5Ц5С5	4,0-6,0	4,0-6,0	4,0-6,0	–	–	
6. БрО5С25	4,0-6,0	–	23,0-26,0	–	–	
7. БрО6Ц6С3	5,0-7,0	5,0-7,0	2,0-4,0	–	–	
8. БрО10Ф1	9,0-11,0	–	–	0,4-1,1	–	
9. БрО8Ц4	7,0-9,0	4,0-6,0	–	–	–	
10. БрО10Ц2	9,0-11,0	1,0-3,0	–	–	–	
11. БрО10С10	9,0-11,0	–	8,0-11,0	–	–	

Таблица 1.2 – Механические свойства оловянистых бронз и их применяемость [72]

Марка бронзы	Способы литья	Временное сопротивление $\sigma_в$, МПа (кгс/мм^2)	Относительное удлинение δ_5, %	Твердость по методу Бринелля НВ, МПа (кгс/мм^2)	Применяемость
		Не менее			
БрО3Ц12С5	к п	206(21) 176,2(18)	5 8	588(60) 588(60)	Арматура общего назначения
БрО3Ц7С5Н1	к п	206(21) 176,2(18)	5 8	588(60) 588(60)	Детали, работающие в водяном паре, масле и в пресной воде
БрО4Ц7С5	к п	176,2(18) 147(15)	4 6	588(60) 588(60)	Антифрикционные детали, арматура
БрО4Ц4С17	к п	147(15) 147(15)	12 5	588(60) 588(60)	Антифрикционные детали
БрО5Ц5С5	к п	176,2(18) 147(15)	4 6	588(60) 588(60)	Антифрикционные детали, арматура, подшипниковые вкладыши
БрО5С25	к п	137,2(14) 147 (15)	6 5	588(60) 441(45)	Биметаллические подшипники скольжения
БрО6Ц6С3	к п	176,2(18) 147(15)	4 6	588(60) 688(60)	Антифрикционные детали, арматура, подшипниковые вкладыши
БрО8Ц4	к п	196(20) 196(20)	10 10	735(75) 735(75)	Арматура; насосы, работающие в морской воде; фасонные части трубопровода

Продолжение таблицы 1.2

Марка бронзы	Способы литья	Временное сопротив-ление $\sigma_в$, МПа (кгс/мм^2)	Относительное удлинение δ_5, %	Твердость по методу Бринелля НВ, МПа (кгс/мм^2)	Применяемость
		Не менее			
БрО10Ф1	к п	245(25) 215,5(22)	3 3	882(90) 784(80)	Высоконагруженные детали шнековых приводов, узлы трения арматуры, венцы червячных шестерен, нажимные и шпиндельные гайки
БрО10Ц2	к п	225,5(23) 215,5(22)	10 10	735(75) 637(65)	Антифрикционные детали, арматура, подшипниковые вкладыши, детали трения и облицовки гребных валов
БрО10С1 0	к п	196(20) 176,2(18)	7 6	735(78) 637(65)	Подшипники скольжения, работающие в условиях высоких удельных давлений
Примечание: условное обозначение способов литья: к – литье в кокиль; п – литье в песчаную форму					

В первую очередь в качестве добавки рассматривается свинец, как элемент, в значительной степени повышающий антифрикционные свойства оловянистых бронз. До сих пор в литературе встречаются противоречивые сведения о характере взаимодействия свинца и других элементов с бронзами. Так, согласно многим источникам [8, 74, 75], свинец практически не растворим в оловянистых бронзах в твёрдом состоянии. При введении в расплав свинец выделяется в виде обособленных включений в основной

матрице отливки. Строго говоря, эти включения будут являться эвтектикой, в которой минимальное содержание свинца будет составлять 99,98 %. Поэтому эту эвтектику практически во всех работах с точки зрения свойств рассматривают как чистый свинец. Хотя в работах Преснякова А.А. и Новикова А.В. [76,77] обнаруживается, что при очень высоких скоростях охлаждения свинец может входить в твёрдый раствор и в больших количествах (метастабильное состояние) и при последующей термомеханической обработке вызывать изменение свойств за счёт старения. Как отмечалось выше, скорость диффузии олова в меди крайне низкая, из-за чего оловянистые бронзы склонны к дендритной ликвации. Свинец в таких бронзах, как самый легкоплавкий элемент, будет кристаллизоваться в последнюю очередь, располагаясь между осями дендритов. Введение различных легирующих добавок или изменение скорости охлаждения расплава может влиять на распределение, форму и размер свинцовых глобул, однако вопрос этот до сих пор остаётся открытым (подразд. 1.2). В любом случае заметного влияния на фазовые превращения свинец не оказывает [8, 75], однако оказывает заметное действие на механические свойства оловянистых бронз.

Поскольку свинец обладает прочностью значительно меньшей, чем основная медно-оловянная матрица отливки (σ_B=13,5 МПа для Pb, σ_B=295 МПа для БрО10 [47]), то его вкрапления можно считать объёмными дефектами строения, которые по аналогии с графитом в чугунах будут снижать механические свойства отливки [9, 11, 55]. Такое негативное влияние начинает сказываться при введении уже 2–3 % свинца [78].

Таблица 1.3 – Характеристики элементов медь, олово и свинец [9]

Элемент	$t_{пл}$, °C	Тип решетки	*a*, Å	ρ, г/см^3	σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ, %	НВ
Cu (отожженное состояние)	1083	ГЦК	3,603	8,89	220-250	60-75	40-50	35-55
Sn	231,9	ГЦК	5,831	7,31	16,6	–	80-90	38,3-41,2
Pb	327	ГЦК	4,950	11,34	13,5	–	50	15

При этом кроме негативного воздействия, которое свинец оказывает на прочностные свойства оловянистых бронз, существует и целый ряд преимуществ при его введении в отливки. В первую очередь, это повышение антифрикционных свойств материала, улучшение литейных свойств и обрабатываемости резанием [7, 8, 79, 80], повышение плотности отливки за счёт малых объёмных изменений свинца при кристаллизации [51].

В работе [79] изучалось поведение бронзы БрО10С10 при различных условиях трения. Авторы установили, что свинец действует как эффективный твердый смазочный материал в системах при граничных или сухих условиях трения. В связи с тем, что свинец – мягкий материал и имеет низкую температуру плавления, он легко размазывается по контртелу на начальной стадии процесса трения, образуя на нём тонкую плёнку и предохраняя его от износа. Эффект снижения износа при введении в медные сплавы наблюдается при его содержании до 20 % по массе. Более высокая концентрация свинца приводит к более лёгкому распространению трещин через мягкие свинцовые включения [11]. Добавление свинца также заметно снижает коэффициент трения при сухом, граничном и жидком трении [8, 75, 79]. Это происходит за счёт того, что в процессе трения свинец выкрашивается из матрицы основного

материала, образуя своеобразные масляные кратеры или карманы, улучшая тем самым условия смазки.

Одним из самых распространённых элементов, входящих в состав бронз, является цинк. При введении его в оловянистые бронзы улучшаются их литейные свойства, увеличивается жидкотекучесть, вследствие чего отливки становятся более плотными [8, 12, 74]. Однако при этом цинк способствует ликвации свинца в бронзах за счёт расширения зоны несмешиваемости меди и свинца. При добавлении большого количества цинка в бронзы несколько повышается коэффициент трения по стали [81].

Также, как и олово, цинк образует с медью твёрдый раствор. При этом в диапазоне концентраций, в котором цинк вводят в оловянистые бронзы при промышленном применении, не обнаруживается каких-либо новых фаз или структурных изменений. Стоит отметить, что растворимость основного компонента – олова – при этом уменьшается [9]. Из-за отсутствия сколько-нибудь заметного влияния цинка на фазовые превращения в системе Cu-Sn для удобства считают, что его добавление равнозначно введению олова, но вдвое меньшего количества [8]. Тогда рассмотрение тройной системы Cu-Sn-Zn будет эквивалентно системе Cu-Sn, где количество олова подсчитано, исходя из обозначенных выше соображений.

Ещё одной добавкой, широко применяющейся в промышленном производстве изделий из оловянистых бронз, является никель. Уже при содержании 0,5–1 % никель оказывает заметное положительное влияние на структуру и свойства отливок [8, 71]. Он, как олово и цинк, увеличивает прочность отливок за счёт увеличения прочности α-твёрдого раствора – параметр решётки несколько увеличивается (на ~0,007Å для сплава с 12 % Sn при введении в сплав 2 % Ni [82]). При этом также увеличивается износостойкость материала [74, 83], заметно измельчается зерно и повышаются коррозионные свойства [9]. Как отмечает Лебедев К.П., при введении никеля увеличивается темп кристаллизации системы Cu-Sn [51]. Это приводит к значительному сужению интервала кристаллизации и повышению

плотности и герметичности изделий. Ещё одним положительным действием никеля на оловянистые бронзы является улучшение их литейных свойств. Также повышается их жидкотекучесть и в значительной степени снижается скорость окисления выше линии ликвидус для бронз, содержащих свинец [84]. Из негативных моментов при введении никеля в оловянистые бронзы можно отметить ухудшение обрабатываемости давлением [74] при его повышенном содержании. Следует также иметь ввиду, что никель, как тугоплавкий элемент, заметно повышает границы ликвидуса и фазовых превращений [9].

Другим элементом, который применяют для легирования оловянистых бронз, является фосфор. Изначально его вводили в бронзы для раскисления расплава в небольших (до 0,02 %) количествах, но позднее фосфор стали вводить уже как легирующий элемент [8, 9, 71].

Также как и цинк, фосфор измельчает зерно, повышает литейные свойства сплавов системы Cu-Sn, повышает их коррозийную стойкость и стойкость к износу [20], антифрикционные и упругие свойства [8]. Растворимость фосфора в оловянистых бронзах составляет около 0,3 %. При больших концентрациях фосфор образует в сплаве тройную фосфидную эвтектику (80,7 % вес. меди, 14,8 % олова и 4,5 % олова [85]), которая в литых сплавах располагается между осями дендритов, а в сплавах, прошедших термическую обработку, по границам зёрен. Эта эвтектика является причиной растрескивания оловянно-фосфористых бронз давлением [86].

1.2 Формирование структуры и свойств оловянистых бронз при различных скоростях охлаждения

Как известно, скорость охлаждения оказывает значительное влияние не только на структуру, но и на механические и эксплуатационные свойства металлов и их сплавов. Изменяя скорость охлаждения, можно изменять размер зерна и степень разветвлённости дендритов [59]. Причём в случае с многокомпонентными свинцово-оловянистыми бронзами скорость охлаждения может влиять как на размер зерна, так и на количество, форму включений свинца и эвтектоида из-за достижения различной степени неравновесности сплава [87].

В некоторых работах, например, в [55], встречалось мнение, что скорость охлаждения слабо влияет на величину зерна медно-оловянных сплавов. Однако большинство исследователей [13, 60-62, 88-89 и др.] склоняются к тому, что условия кристаллизации оказывают существенное влияние на структуру оловянистых бронз, в первую очередь, на размер зерна.

Авторы работ [88-90] приходят к выводу, что увеличение скорости охлаждения приводит к формированию мелкозернистой структуры и снижает ликвационную неоднородность. В работе [60] проводилось исследование влияния скорости охлаждения на свойства отливок из оловянистых бронз. Скорость менялась путём заливки в песчаные и металлические формы. При этом при увеличении скорости охлаждения прочность возрастает, а пластичность падает. Авторы объясняют это тем, что при увеличении скорости кристаллизации увеличивается размер и количество включений эвтектоида, который во многом определяет прочностные свойства. При более медленной скорости кристаллизации увеличивается пористость отливок, что негативно сказывается на их механических свойствах. Это согласуется с результатами исследования [61], где авторы приходят к аналогичному выводу. Размеры, форма и расположение эвтектоида (α+δ) в литых оловянистых бронзах в значительной мере определяют их свойства. Форма и количество

образующегося эвтектоида зависят от таких факторов как содержание олова и условий кристаллизации расплава: чем быстрее идет кристаллизация, тем больше образуется эвтектоида (α+δ). Увеличение содержания эвтектоида приводит к росту прочности бронзы до определенного предела, пластичность вместе с этим падает. Направленное затвердевание отливок из высокооловянистой бронзы обеспечивает плотные, однородные по составу отливки [13]. Медленное остывание способствует более полному протеканию выравнивающей диффузии в твёрдой фазе и получению более однородного раствора олова в меди. Следовательно, для получения плотных отливок с меньшим количеством усадочных дефектов из сплавов с широким интервалом кристаллизации необходимо стремиться либо к очень быстрому затвердеванию, либо к очень медленному.

При проведении исследования механических свойств бронз БрОСН10-2-3 и БрО10С10 [62], отлитых в формы с различной теплопроводностью – чугунную и медную водоохлаждаемую формы, авторы установили, что по сравнению с образцами, отлитыми в чугунную форму, образцы из медной формы (т.е. полученные при более высоких скоростях охлаждения) имели на 12–15 % больший предел прочности. При этом пластичность также повышалась, что противоречит результатам работ [60,61], где с увеличением скорости кристаллизации получались менее пластичные отливки. К таким же результатам приходит Л.Р. Бронтвайн в [77]. Переходя от заливки образцов из различных марок оловянных бронз в чугунные кокили к заливке в тонкостенные медные водоохлаждаемые кокили, он зафиксировал возрастание предела прочности на 25–50 % и двух-трёхкратное увеличение значения относительного удлинения (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Механические свойства бронзовых отливок при литье в чугунный и медный кокили [77]

Бронзы	Средние показатели					
	Чугунный кокиль			Медный водоохлаждаемый кокиль		
	σ_b, кГ/мм^2	δ, %	НВ	σ_b, кГ/мм^2	δ, %	НВ
БрОФ 10-1	28	5,5	98	36,7	12,7	100
БрО10С10	29	12	80	35	25,7	87
БрОСН 10-2-3	24,6	5,2	89	31,2	9,8	99

Бараданьянц В.Г. в работе [63] в противоположность [62, 77] установил, что наиболее благоприятными условиями кристаллизации для оловянистых бронз является заливка в нагретые до 400 °С керамические формы, т.е. с более низкими скоростями охлаждения, чем при охлаждении при комнатной температуре. Механические свойства оловянно-свинцовистых бронз БрОЦС 6-6-3 и БрО10С10 оказались при этих условиях кристаллизации значительно выше, чем требуется по нормам на кокильное литьё. Автор связывает это с тем, что при медленном остывании сплава в горячей форме, не содержащей горючих и испаряющихся веществ, появляется возможность для удаления газов, которые растворены в расплавленном металле, что способствует более полному питанию отливки и сообщает ей большую плотность. Рост пластичности отливок при повышении температуры формы (снижении скорости кристаллизации) связан с процессом самоотжига сплава при длительном его охлаждении.

В работе [91] изучалось формирование структуры и свойств заготовок из бронзы БрОЦС4-4-17, полученных при разных скоростях охлаждения. Для этого использовались формы с различной теплоаккумулирующей способностью: от 0,5 ккал/м^2·ч$^{1/2}$·град (шамотная форма, предварительно нагретая до 100 °С), до 800 ккал/м^2·ч$^{1/2}$·град (стальная водоохлаждаемая форма). Увеличение теплоаккумулирующей способности литейной формы

приводило к значительному измельчению структурных составляющих, возрастанию количества дендритов α-твёрдого раствора и уменьшению их размера (удельная протяжённость границ дендритов возрастала в 7 раз в исследуемом интервале аккумулирующих способностей форм), а размеры свинцовых включений уменьшались. При этом механические свойства изменялись следующим образом: предел прочности и предел текучести возрастали на 6,2 и 11,5 % соответственно; твёрдость возрастала на 12,5 %; ударная вязкость и относительное удлинение снижались на 50 и 40 % при повышении теплоаккумулирующей способности форм. Также следует отметить, что наименьший износ имели образцы, отлитые в форму с теплоаккумулирующей способностью 2…7 ккал/м^2·ч$^{1/2}$·град, а повышение теплоаккумулирующей способности до 800 ккал/м^2·ч$^{1/2}$·град увеличивало износ образцов в 2,5 раза (сухое трение) и в 6 раз (трение в масле или воде). Снижение теплоаккумулирующей способности литейной формы до 0,4 ккал/м^2·ч$^{1/2}$·град увеличивало износ образцов примерно в 1,5 раза.

В исследовании [14] при помощи специальной мембранной конструкции формы добивались повышения интенсивности теплоотвода, что приводило к увеличению скорости охлаждения отливки в 2–2,5 раза. Скорость охлаждения поверхности отливки в мембранной форме при усадке и образовании зазора снижалась с 2 до 1,2 К/с, тогда как в обычной форме в те же интервалы времени она составляла 1 и 0,5 К/с. При этом существенно уменьшалась ширина двухфазной зоны, что способствовало повышению плотности и однородности отливок. При литье в мембранную форму усадочные поры в центре отливки имели более компактную форму и меньшие размеры по сравнению с центральными зонами отливок, полученных в обычной водоохлаждаемой форме. Благодаря измельчению зерна и более благоприятному распределению усадочных дефектов механические свойства отливок, полученных в мембранной форме, повышались: $\sigma_в$ = 251±4 МПа, δ = 21,3 %, тогда как при литье в форму с жесткой стенкой $\sigma_в$ = 217±15 МПа, δ = 16,5 %. Характерно не только повышение средних значений механических

свойств, но и существенное повышение их стабильности по сечению отливки.

Наряду с размерами зерна, дисперсностью, объёмной долей и формой включений эвтектоида немаловажно влияние морфологии свинцовых включений на свойства многокомпонентных оловянистых бронз при различных скоростях охлаждения отливок.

На рисунке 1.2 приведена диаграмма состояния системы Cu-Sn-Pb [56].

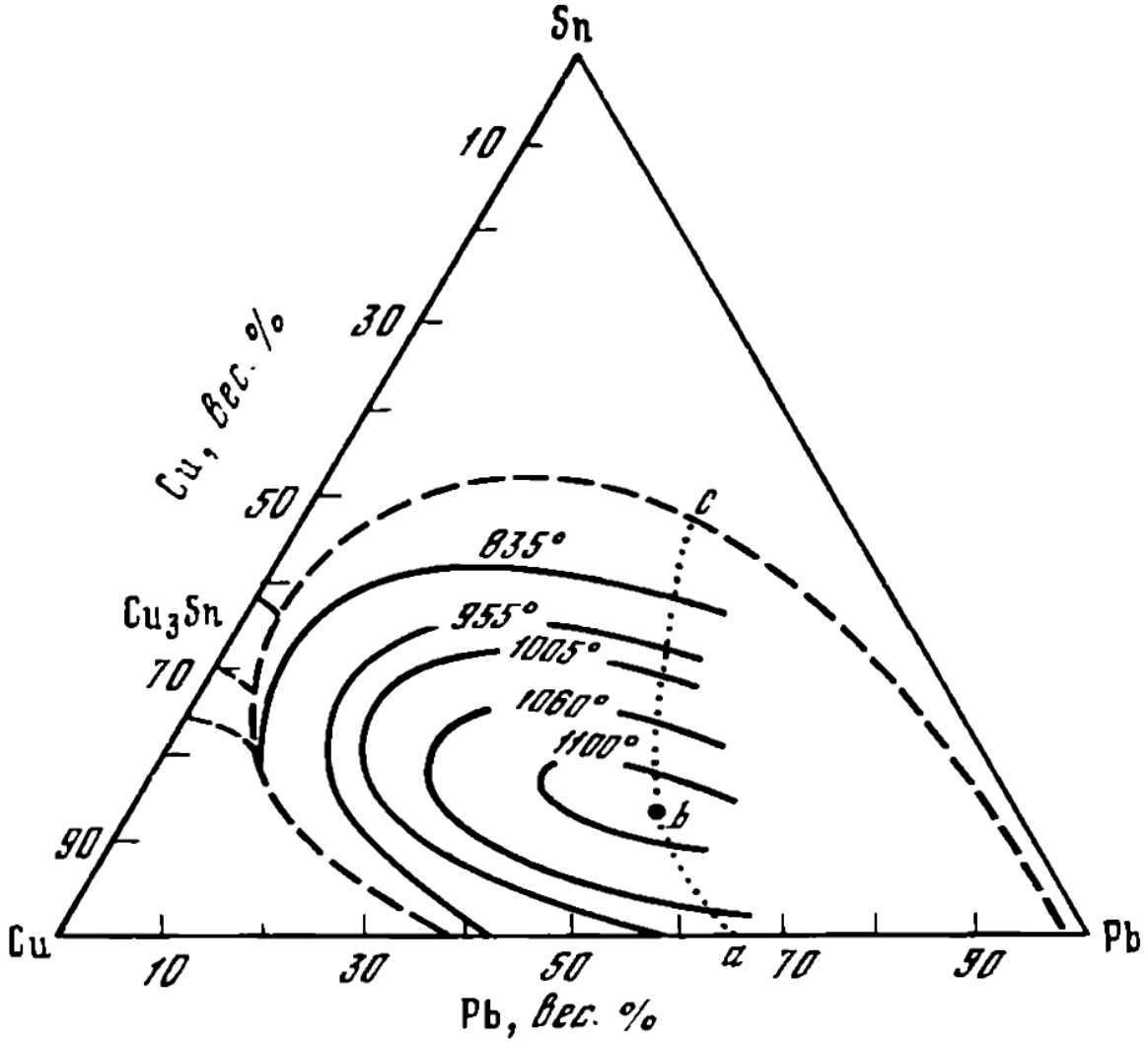


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Cu-Sn-Pb [56]

С оловом свинец образует эвтектику при содержании Pb 61,9 % [50]. Растворимость олова в свинце при эвтектической температуре (183 °С) равна 19,5 %. Она падает до 9,8 % вблизи 100 ^{0}С и составляет около 3,6 % при комнатной температуре. В свою очередь, свинец в олове растворим в количестве ~2,6 % при эвтектической температуре. При комнатной

температуре его растворимость незначительная.

Считается, что свинец практически не растворим в оловянистых бронзах в твёрдом состоянии. При кристаллизации этих сплавов он выделяется как самостоятельная фаза, располагающаяся в виде тёмных включений между дендритами [56]. В работе [92] утверждается, что свинец с медью не образует химических соединений и твёрдых растворов, а даёт легкоплавкую эвтектику (температура плавления 326 °С), состоящую практически из чистого свинца (99,8 % Pb). Таким образом, уже при ничтожных содержаниях свинца в меди появляется легкоплавкая эвтектика, по оплавленным прослойкам которой происходит разрушение при горячей обработке. Механические свойства оловянистых бронз, содержащих свинец, понижаются [9, 55], но обрабатываемость резанием и антифрикционные свойства улучшаются.

Однако в работах [13, 61, 62] было установлено активное влияние свинца не только на процесс формирования структуры оловянистых бронз, но и на кинетические параметры затвердевания бронзовых отливок. Экспериментальные работы показали, что введение в расплав бронзы состава Cu+5%Sn+5%Zn более 1 % Pb число микрозёрен в сечении образца значительно увеличивалось. Их средний размер при этом уменьшался с 40 до 14 мм^2. Авторы связывают это со снижением поверхностного натяжения расплава оловянистых бронз в результате введения свинца. Это создаёт благоприятные условия для увеличения скорости самопроизвольного зарождения и роста центров кристаллизации на единицу объёма.

Присадка свинца увеличивает склонность бронз к расслоению в жидком состоянии. Вместе с тем при относительно невысоком содержании в сплаве он способствует получению более плотных отливок.

К вопросу о влиянии свинца на механические свойства оловянистых бронз существует много разногласий. Ещё в начале прошлого века Милтон [93], изучая так называемый «адмиралтейский пушечный металл» БрО10, указывал на понижение прочности и пластичности сплава в присутствии свинца. Однако Дюранс [94] высказывался против этого мнения. Он

установил, что добавление 0,5 % Pb не только не снижает, но даже улучшает механические свойства бронз. В частности, прочность «пушечной бронзы» стабильна до 290 °С, тогда как прочность и пластичность того же металла без свинца в этих же условиях резко понижаются. Аналогичные результаты были затем получены Рольфом [95]. Исследуя в литом состоянии бронзу с 10 % Sn и различным содержанием свинца (от 0,17 до 2 %) при отливке образцов в песок и в металлические формы, он наблюдал некоторое увеличение пластичности бронз со свинцом.

Деформация и отжиг оловянно-свинцовистых бронз, переводящие их в состояние, близкое к равновесному, значительно повышают микротвёрдость [8]. В сплаве, содержащем 7 % олова и 1 % свинца, она повышается почти на 25 %. В бронзе, содержащей 4 % свинца, – в два раза и более. Эти данные позволяют утверждать, что свинец при определённых условиях не только растворяется в оловянистых бронзах, но и активно влияет на распад твёрдого раствора при деформации и отжиге, способствуя его ускорению. Факт упрочнения оловянистых бронз под влиянием свинца в литом состоянии и резкое разупрочнение их после деформации и отжига подтверждает активную роль этого элемента в медных сплавах.

Для уточнения роли и влияния свинца на свойства оловянистых бронз А.В. Новиковым были изучены сплавы меди с разным содержанием олова и цинка, в которые специально вводился свинец в количестве от 1 до 4 %. Отливка их производилась в металлические формы, обеспечивающие достаточно высокие скорости кристаллизации и охлаждения в твёрдом состоянии. В работе [96] было установлено, что упрочняющее действие свинца достаточно чётко проявляется в литых сплавах. При увеличении содержания этого элемента от 1 до 4 % в бронзах, содержащих 2,5 % олова, увеличение микротвёрдости относительно невелико (около 4 кг/мм^2), но в богатой оловом бронзе (7 %) оно уже весьма значительно – 46 кг/мм^2.

Немаловажным для свойств свинцово-оловянистых бронз также является морфология и расположения свинцовых включений в отливке. Существует

несколько мнений о расположении включений свинца в оловянистых бронзах: согласно [57] они расположены по границам зерна при стандартных условиях кристаллизации, но большинство авторов сходятся во мнении, что включения свинца могут располагаться как по границам зёрен, так и в междендритных промежутках [16, 98-100]. В большинстве этих работ приходят к выводу, что мелкодисперсная структура свинцовых включений достигается при больших скоростях охлаждения. При этом свинец располагается в междендритных промежутках. И, наоборот, в работе [10] авторы обнаружили, что при повышении скорости охлаждения включения свинца становятся крупнее. В работах [98-101] авторы при исследовании влияния различных скоростей охлаждения на структуру свинцовистых бронз отмечают, что заливка в кокиль и в песчаные формы (т.е. при достаточно высоких скоростях охлаждения) дает более равномерное распределение свинца в отливке, что приводит к образованию более плотных отливок, обладающих высокой твёрдостью и равномерной мелкозернистой структурой. Причём изменение дисперсности при различных скоростях охлаждения может достигать 30–40 раз [98].

В противоположность им А.Г. Спасский в [100] утверждает, что при повышенных скоростях охлаждения расплава примеси, усадочные поры и включения свинца располагаются по границам зёрен. Структура при этом будет мелкозернистой. Однако, несмотря на мелкозернистость, для такой структуры будет характерна невысокая гидроплотность и пониженные механические свойства.

При небольших скоростях охлаждения происходит укрупнение свинцовых включений [17, 102], что можно объясняется ликвационными процессами в жидком состоянии. В реальных условиях практически не удаётся получить равновесный жидкий раствор Cu-Sn-Pb. Это приводит к тому, что при низких скоростях охлаждения проходит процесс коагуляции свинца в жидком состоянии, что формирует крупные включения при кристаллизации. Размер этих включений может достигать 60–100 мкм. На счёт формы включений в литературе существуют разногласия: согласно [103] эти

включения будут сферической формы, а автор [16] обнаруживает форму свинцовых включений неправильной формы с развитой межфазной поверхностью отличную от сферической.

В работе [104] авторы исследовали бронзы марок БрОЦСН3-7-5-1 и БрОЦС8-4-3. Результаты исследований показали: малые скорости охлаждения (при крупнозернистой структуре) способствуют тому, что газы, легкоплавкие свинцовые включения и примеси остаются внутри зерна. Большие скорости охлаждения выносят их на поверхность зерна. Авторы отмечают, что внутризеренные включения свинца обладают сферической формой. В отличие от них, межзеренные включения свинца имеют рваную неправильную форму.

Этой работе противоречат результаты, полученные авторами [105, 106]. Они приходят к выводу, что при медленном охлаждении свинец выделяется по границам зерна в виде крупных включений. По их мнению, это происходит в результате того, что процесс первичной кристаллизации сопровождается оттеснением растущими зернами меди жидкости, обогащенной свинцом. Последующая кристаллизация эвтектики практически чистого свинца происходит в виде крупных скоплений, располагающихся по границам зерен. Значительное переохлаждение сплава увеличивает скорость роста кристаллов и общее число центров кристаллизации. В результате этого жидкая фаза, обогащенная свинцом, захватывается растущими кристаллами меди и не успевает вытесняться по границам зерен.

При исследовании влияния скорости охлаждения на структуру и свойства бронз БрО10С10 и БрО5Ц5С5 [63] литейные земляные формы нагревали до различных температур. При более низких скоростях кристаллизации происходит возрастание предела прочности и относительного удлинения. Автор объясняет это самоотжигом сплава и более эффективным удалением газов при длительном охлаждении. При этом свинец достаточно равномерно распределялся по сечению отливки, а также отмечалось некоторое увеличение размера зерна. Влияния скорости охлаждения на триботехнические свойства не наблюдалось, что противоречит результатам работы [64], в которой авторы

указывают на то, что форма и размеры включений свинца значительно влияют на износ. Крупные свинцовые включения образуются при малых скоростях охлаждения расплава и способствуют снижению износа. Литье с кристаллизацией под давлением поршня приводит к расположению свинцовых включений в виде мелких точек. Это способствует увеличению износа. Автор объясняет это тем, что находящийся в сплаве мелкодисперсный свинец понижает прочность основы сплава. Так как содержание свинца невелико, он не может создать сплошную пленку, которая будет способствовать уменьшению износа (как, например, это характерно для сплавов с 25–50 % свинца). Также авторы приходят к выводу, что с точки зрения износа наиболее предпочтительна структура, которая характеризуется крупными скоплениями эвтектоида по границам зёрен. Такая структура получается при изготовлении отливок литьем по выплавляемым моделям и литьем в песчаные формы. Эти же авторы в работе [62] приводят сведения о возможности получения высокого качества отливок с высокими механическими свойствами из бронз марок БрО10С2Н3, БрО10С10. Условием получения таких прочных отливок является высокая скорость охлаждения (литье под давлением поршня или литье в медные водоохлаждаемые кокили).

Также в литературе встречается третье мнение о влиянии скоростей охлаждения на триботехнические свойства многокомпонентных бронз со свинцом. Автор работы [107] отмечает, что величина износа бронзы марки БрО4Ц4С17 зависит от параметров включений свинца (удельной протяженности границ). С увеличением протяженности границ свинцовых включений идет улучшение условий смазки трущихся пар и уменьшение износа. Как говорилось ранее, с увеличением теплоаккумулирующей способности формы уменьшается размер включений свинца. Это дает измельчение структурных составляющих, возрастание количества дендритов α-фазы матрицы и уменьшает их размеры.

Как видно из результатов изучения литературы, скорость охлаждения оказывает значительное влияние на структуру и свойства многокомпонентных

оловянистых бронз. Однако мнения авторов разных работ часто расходятся. В большинстве источников [63, 102] говорится, что высокие скорости охлаждения приводят к формированию мелкозернистой структуры, но в вопросе, является ли такая структура желаемой, существуют различные мнения. Также неоднозначным остаётся вопрос о влиянии условий кристаллизации на размер, морфологию и расположение легкоплавких включений свинца и об их влиянии на свойства оловянистых бронз. Встречаются работы, в которых говорится, что при повышенных скоростях охлаждения свинцовые включения располагаются по границам зёрен, а в некоторых источниках утверждается, что при высоких скоростях охлаждения эти включения будут находиться в междендритных промежутках. Поэтому будет различным и их влияние на свойства бронз: в первом случае отливки будут обладать более низкими механическими свойствами. Относительно влияния скорости охлаждения на количество и форму эвтектоида многие авторы [60, 61, 102] сходятся во мнении, что при высоких скоростях охлаждения количество эвтектоида увеличивается, что приводит к повышению прочности и твёрдости отливок, а пластичность при этом падает. Также при повышенных скоростях охлаждения, как правило, получаются более плотные отливки. Это объясняется тем, что в сечении отливки благодаря перепаду температур при кристаллизации улучшается питание междендритных пространств.

Необходимо отметить, что в большинстве работ отсутствуют рекомендации по выбору конкретных скоростей охлаждения расплава для получения отливок с оптимальными свойствами. При этом триботехнические свойства деталей из антифрикционных марок бронз, работающих одновременно на трение и износ в условиях знакопеременных нагрузок, слабо исследованы. Практически не встречается работ с исследованием циклической долговечности деталей из многокомпонентных оловянных бронз.

1.3 Модифицирование многокомпонентных оловянистых бронз ультрадисперсными порошками.

Одним из наиболее перспективных направлений в модифицировании сплавов в настоящее время является модифицирование отливок нанодисперсными порошками. Ещё в середине прошлого века М.В. Мальцев [88] в качестве одного из способов модифицирования металлов предлагал вводить в расплав тугоплавкие частицы («затравки»), которые должны послужить искусственными центрами кристаллизации и привести к измельчению структуры. В недавнее время такое модифицирование получило качественно новое развитие благодаря разработке и активному внедрению технологий получения ультрадисперсных нанопорошков, которые имеют уникальные физико-химические и механические свойства, существенно отличающиеся от свойств материалов того же химического состава в массивном состоянии [108].

Модифицирование сплавов нанопорошками перспективно сразу с нескольких точек зрения. Во-первых, введенные в расплав частицы нанопорошков будут являться центрами кристаллизации. В результате микроструктура отливок станет мелкозернистой. Такая мелкозернистая структура будет обладать более высокими прочностными свойствами в сравнении с обычной микроструктурой (зернограничное упрочнение). Уникальной особенностью зернограничного упрочнения является то, что наряду с повышением прочности происходит увеличение вязкости и пластичности [109, 110]. Во-вторых, введение дополнительных частиц нанопорошка – зародышей зёрен позволит сузить интервал кристаллизации расплава. Это приведёт к снижению усадочной пористости бронзовой отливки, которая станет более плотной с меньшим количеством дефектов, что будет способствовать к росту прочностных свойств. В-третьих, частицы нанопорошка оксидов и нитридов металлов обладают высокой температурой плавления и высокой твердостью. Они не растворятся в объеме отливки и

останутся в виде наноразмерных включений. При введении в расплав некогерентных с матрицей частиц, расположенных друг от друга на расстояниях, значительно превышающих их диаметр (с высокой дисперсностью), достигается наибольшее упрочнение при сохранении вязкости, пластичности и конструктивной прочности [109]. В процессе пластической деформации такие включения будут являться препятствием для скольжения дислокаций, реализуя механизм Орована (рисунок 1.3), когда дислокации не деформируют и не разрезают частицы, а огибают их, увеличивая уровень напряжения и оставляя вокруг них кольца дислокаций (рисунок 1.3, *б*). Кроме высокой дисперсности необходимым условием для дисперсионного упрочнения является то, что у вводимых частиц модуль сдвига должен быть более чем в два раза больше, чем модуль сдвига основной матрицы металла. Таким образом, равномерно распределенные частицы будут создавать дисперсионное упрочнение отливки [108]. Кроме того, рост прочности матрицы может давать улучшение антифрикционных свойств (снижение коэффициента трения и уменьшение износа) [111].

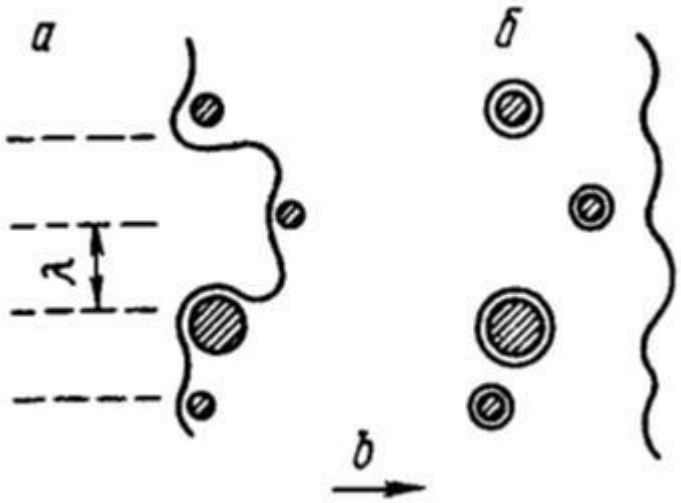


Рисунок 1.3 – Схема огибания частиц по механизму Орована [109]:

а – прогиб дислокационной линии между частицами; *б* – дислокационные петли вокруг частиц после обхода дислокацией частиц

В работе [108] модифицирование меди нанопорошком карбида кремния в

количестве 0,04 % масс. приводило к уменьшению размера зерна в среднем в 2 раза. Уменьшение же количества нанопорошка до 0,004 % масс. приводило к уменьшению размера зерна в среднем в 8 раз. Такое повышение эффективности модифицирования при уменьшении количества наномодификатора авторы связывают с коагуляцией частиц карбида кремния в первом случае.

В исследовании [112] производили наплавку на поверхность детали антифрикционного слоя бронзового порошка (марка ПГ-19М-01). В качестве элемента-модификатора использовали частицы Al_2O_3. По итогам экспериментальных работ получили следующие результаты: а) твердость наплавленного слоя без нанопорошка Al_2O_3 составила НВ 69; б) твердость наплавленного слоя со смесью порошков (ПГ-19М-01 и 0,5 % вес. Al_2O_3) составила НВ 132; в) со смесью порошков (ПГ-19М-01 и 1,0 % вес. Al_2O_3), твердость НВ 229; г) со смесью порошков (ПГ-19М-01 и 2,0 % вес. Al_2O_3), твердость НВ 255; д) со смесью порошков (ПГ-19М-01 и 2,5 % вес. Al_2O_3), твердость НВ 465.

В работе [113] для повышения механических и технологических свойств медооловянных сплавов их легировали различными добавками, которые могут быть разделены на 3 группы. О – практически нерастворимые в матричном твёрдом растворе (РЗМ, УДП); ОО – ограниченно растворимые в матричном твёрдом растворе; ООО – хорошо растворимые в матричном твёрдом растворе.

Введение в расплав добавки О типа способствует уменьшению толщины дендритных ветвей и сокращению объёмной доли эвтектоидных включений. Добавка ОО типа действует аналогично. При введении добавки этого типа существенно увеличивается дисперсность структуры: дендритные ветви становятся тоньше, расстояние между осями второго порядка уменьшается практически вдвое по сравнению с нелегированным сплавом, происходит также изменение морфологии эвтектоидных включений. Введение в сплав системы Cu-Sn добавки ОО типа приводит к утолщению дендритных ветвей.

То есть при легировании добавками О и ОО типов наблюдается значительное снижение неоднородности сплава Cu-10 %Sn. Добавка ООО типа увеличивает степень неоднородности этого сплава.

В [111] разработаны и исследованы бронзы, принципиально отличающиеся от «классической» бронзы БрО10 тем, что вместо хрупких интерметаллидов содержат мелкие включения мартенситно-стареющей стали, упрочняющиеся дисперсионным твердением.

В соответствии с принципом Шарпи процесс трения для таких сплавов выглядит следующим образом: в ходе приработки мягкая матрица изнашивается интенсивно. Приработка заканчивается, когда твердые кристаллы выступают из матрицы и когда контртело – вал, опорная пята – полностью опирается на твердые частицы. Эти самые твердые частицы обеспечивают высокую износостойкость антифрикционного материала. Мягкая основа при этом изнашивается быстрее. В результате образуется сеть каналов (микрорельеф). По этой сети каналов между выступающими кристаллами циркулирует смазочный материал. Матрица, как пластичная основа, обеспечивает упругую либо пластическую деформацию подшипникового материала. Такая реакция матрицы обеспечивает защитную функцию при изменении условий трения и дает хорошую прирабатываемость. Всё вышеизложенное положительным образом сказывается на антифрикционных свойствах материала.

Высокая степень неоднородности сплавов системы Cu-Sn по-видимому обусловлена лёгкостью прохождения разделительной диффузии при затвердевании на границе твёрдая фаза – жидкий расплав, а также затруднённостью выравнивающей диффузии в твёрдом состоянии. В случае легирования нерастворимой добавкой снижение степени неоднородности по олову в пределах дендритной ячейки, ограниченной ветвью первого порядка и эвтектоидным включением, объясняется измельчением структуры за счёт модифицирования и действием добавки как микролегирующей компоненты [69].

В работе [114] говорится о том, что одним из важнейших факторов, определяющих эффективность модифицирования, является морфология и характер распределения модификаторов. Необходимо добиваться равномерного распределения элементов-модификаторов по объему расплавленного металла, что в полной мере обеспечивается благодаря активному гидродинамическому перемешиванию расплава.

Радиус УДП модификаторов $r_{УДП}$, согласно работе [115], целесообразно выбирать из условия соответствия дебаевскому радиусу поглощения $r_Д$ материала частицы. Это связано с тем, что при $r_{УДП} \approx r_Д$ смачивание окружающей жидкостью твердой частицы резко снижается, а ее каталитическая активность возрастает. Стоит отметить, что для электронно-разбавленных систем, примером которых могут служить тугоплавкие оксиды, значение $r_Д$ составляет 0,01 нм. Это меньше размеров одного иона. Отсюда следует, что вещества этого класса не могут быть получены в обычных условиях. Кроме того, их использование как эффективных центров кристаллизации не представляется возможным. Для электронно-плотных систем (химических соединений металлического типа проводимости металлов), в отличие от этого, радиус поглощения может достигать 1…10 нм. Это соответствует по размерам, практически получаемым УДП [116].

При жидкофазном методе модифицирования прямое введение нанопорошков в расплав чрезвычайно осложнено рядом причин: частицы легко компактируются, при незначительном нагреве в обычной атмосфере они интенсивно взаимодействуют с собственными, адсорбированными ими газами, а также, несмотря на достаточно высокую плотность, легко образуют в воздухе пылевидную взвесь. Десорбция растворенных газов при нагреве УДП в жидкой среде сопровождается процессом их молизации на межфазной границе. В результате за счет понтонного эффекта частицы порошка всплывают на поверхность расплава, окисляются и далее не смачиваются. Поэтому необходима предварительная активация нанопорошков перед введением в расплав [117].

В настоящее время предлагаются технологии по подготовке нанопорошков, которые в основном заключаются в плакировании их поверхности металлическими пленками [112, 117-119]. В основном в этих работах применяются методы получения брикетов, таблеток или прутков, содержащих нанопорошок-модификатор, которые затем вводят в расплав. Недостатками этих способов является введение в технологический процесс ещё одной операции, высокая аппаратурная сложность его исполнения и высокая энергоемкость, связанная с процессом прессования материала. Поэтому с этой точки зрения интересны способы, где для активации или плакирования нанопорошков применяются энергонапряжённые мельницы.

Так, в [120] для механоактивации исследуемых графита и композиций использовали энергонапряженные мельницы (планетарно-центробежную АГО-2 и вибрационную РВМ-45), которые эффективно эксплуатируются в производственных условиях. По результатам исследования активированный графит имеет удельную поверхность в 6,5 раз больше, чем исходный. Благодаря такой обработке порошки графита взаимодействовали с расплавом значительно активнее, чем до такой обработки. Например, модифицирование бронзы БрО5Ц5С5 приводило к тому, что размер зерна снизился с 1,24 до 0,42 мм и размер дендритной ячейки – с 27 до 20 мкм. Автор объясняет это тем, что активированный порошок имеет меньший размер графитовых частиц, у него большая удельная поверхность, обломочная форма частиц. Так же происходит обрыв связей в процессе механоактивации.

В работе [108] порошок меди смешивали при комнатной температуре с порошком карбида кремния, активированного в планетарной мельнице, чем достигали высокого уровня взаимодействия модификатора с основным металлом.

В [119] исследована возможность получения механохимическим методом нанопорошков Al_2O_3 с высокой удельной поверхностью ~ 100 $м^2/г$. Средний размер получаемых таким образом частиц составил ~ 20 нм. В работе были подобраны детергенты, также были определены их количество и условия

механообработки. Условия обработки подбирались таким образом, чтобы не происходило спекания в агрегаты мелких частиц. В данном случае в качестве детергента выступала вода. Выбраны добавки, позволяющие стабилизировать мелкие частицы и предотвратить их физическое и химическое взаимодействие. В этой работе такой добавкой являлся безводный хлористый алюминий. Механическая обработка дает в таких условиях максимум величины удельной поверхности. Лишь после 20 минут последующей обработки наблюдается падение значения удельной поверхности. Такое уменьшение количества удельной поверхности после 20 минут механообработки говорит о том, что маленькие частицы не экранируются от ударов большими частицами. Как результат – они агрегируют между собой либо агрегируют с более крупными частицами.

Порошки, активированные по этой технологии, вводили в расплавы непрерывнолитой стали Ст-3, стали 110Г13Л, меди, чугуна марки СЧ-18 в количестве 0,01–0,05 мас. %. Во всех случаях отмечалось измельчение структурных составляющих слитков, возрастание значений прочности на разрыв (10–30 %), предела текучести (до 15 %), относительного сужения (до 70 %), относительного удлинения δ (20–40 %). При модифицировании ультрадисперсными порошками меди наблюдалось снижение газопроницаемости и увеличение срока службы. У чугуна повышалась коррозионная стойкость.

Для повышения смачиваемости ультрадисперсного порошка-модификатора расплавом прибегают также к покрытию частиц модификатора металлом, который хорошо смачивается основным металлом матрицы [118]. Смачивание в этом случае обеспечивается за счёт возрастания поверхностной энергии твёрдой частицы и повышения площади контакта между жидкостью модификатором. Механическое воздействие на твердые смеси дает ускорение массопереноса, измельчение вещества и, как следствие, перемешивание компонентов смесей на атомарном уровне. Эти процессы дают активацию смесей химическим взаимодействием [121, 122]. Механизм механохимических

реакций отличается многостадийностью. Наиболее важные этапы этого механизма следующие.

1. Начальная деформация кристаллической структуры реагентов. Образование, последующее накопление и взаимодействие линейных и точечных дефектов.

2. Образование отдельных агрегатов из-за измельчения вещества и образование метастабильных состояний в зоне контакта разных фаз.

3. Химическая гомогенизация, релаксация продуктов этой реакции до состояния равновесности [123].

Механический размол микрокристаллических блоков может обеспечить размер до 10 нм (и менее). Это эквивалентно сокращению длины диффузии, необходимой для реакции [121]. Совместная механическая обработка нескольких компонентов смеси дает деформационное перемешивание и механико-химические реакции.

Взяв за основу модель У. Тиллера [124], можно вывести следующие основные требования к порошкам для модифицирования:

1) для порошка температура плавления материала его частиц должна быть много больше температуры плавления модифицируемого им сплава;

2) частицы порошка должны быть или нерастворимы, или плохо растворимы в перегретом расплаве;

3) тип проводимости материала порошка-модификатора – металлический;

4) работа выхода электрона плакирующего частицу металла должна быть выше или равной, работы выхода основного металла расплава.

Кроме введения тугоплавких частиц УДП размерами в десятки нанометров (модификаторы второго рода), также существует подход [125, 126], когда в расплав вводятся частицы размером в десятки и сотни мкм, которые после ввода в кристаллизатор способны растворяться до размеров эффективных зародышей кристаллитов. Такие дисперсные порошки существенно дешевле наноразмерных, их проще синтезировать, хранить,

транспортировать и вводить в расплав. Однако такой способ является менее универсальным, чем введение УДП, поскольку требует создания для каждого конкретного кристаллизатора или литейной формы математической модели кристаллизации и дополнительных натурных исследований. Кроме того, появляются дополнительные требования к распределению дисперсных порошков по размерам. Этот подход может быть оправдан в крупносерийном производстве, когда дополнительные изыскания становятся экономически целесообразны. В [23] таким образом дисперсионно упрочняли и измельчали размер зерна свинцово-оловянистой бронзы железом.

1.4 Постановка задачи

Из анализа литературных источников, посвящённых многокомпонентным свинцово-оловянистым бронзам, следует, что большое влияние на механические и триботехнические свойства этого класса материалов оказывает не только химический состав, но и различные структурные факторы, не зависящие от содержания легирующих элементов. Как и для всех поликристаллических материалов, большое влияние на свойства оказывает размер зерна. Однако, кроме этого, есть целый ряд факторов, характерных непосредственно для свинцово-оловянистых бронз.

Во-первых, из-за широкого интервала кристаллизации и низкой скорости диффузии олова в меди практически все промышленно применяемые марки оловянистых бронз кристаллизуются в неравновесных условиях и склонны к дендритной ликвации. Вследствие этого, кроме α-твёрдого раствора олова в меди в структуре материала присутствует твёрдый и хрупкий (α+δ)-эвтектоид на основе электронного соединения $Cu_{31}Sn_8$. Количество, размер и морфология этой составляющей будут в значительной степени определять механические и эксплуатационные характеристики материала.

Во-вторых, для оловянистых бронз, в состав которых входит свинец, размер и морфология свинцовых включений так же будут влиять на

прочностные и триботехнические свойства сплава, поскольку свинец практически не растворим в α-твёрдом растворе олова в меди и имеет прочность на порядок меньшую, чем прочность матрицы материала.

Наиболее простыми способами влияния на структуру металлов и сплавов с технологической точки зрения являются изменение скорости охлаждения расплава и его модифицирование нерастворимыми частицами, которые будут являться центрами кристаллизации. Несмотря на большое количество работ, посвящённых изучению влияния различных факторов (в первую очередь скорости охлаждения) на формирование структуры многокомпонентных оловянистых бронз, отсутствует общая трактовка этого механизма. Практически не встречаются данные о количестве и морфологии эвтектоида (α+δ), а относительно размера, морфологии и месторасположения свинцовых включений в матрице отливки в зависимости от условий кристаллизации нет единого мнения.

Так, в работах [60, 61] авторы приходят к результатам, согласно которым при повышении скорости кристаллизации увеличивается размер и количество эвтектоида, который во многом определяет прочностные свойства оловянистых бронз. При этом ни в этих, ни в других работах практически не встречается данных о влиянии различных факторов на его морфологию, которая также может оказывать значительное влияние на эксплуатационные свойства сплавов системы Cu-Sn.

Относительно механизма формирования свинцовых включений в литературе существуют противоречивые мнения. Так, согласно [57, 97] эти включения располагаются в пространстве между зёрен, а в работах [16, 98-100] говорится, что свинец преимущественно равномерно распределён в виде мелких сферических включений по всему объёму отливки и располагается внутри дендритных ячеек. Неоднозначные данные в литературе и по поводу влияния скорости охлаждения расплава на размер свинцовых включений. В [16, 98-100] установлено, что мелкодисперсная структура свинцовых включений достигается при больших скоростях охлаждения. При этом свинец

располагается в междендритных промежутках. И, наоборот, в работе [10] обнаружено, что при повышении скорости охлаждения, включения свинца становятся крупнее.

Необходимо также отметить, что большинство исследователей [13, 88-90] находят, что увеличение скорости охлаждения приводит к формированию мелкозернистой структуры и снижает ликвационную неоднородность и обеспечивает плотные однородные по составу отливки. Также наряду с этой в [13] существует рекомендация очень медленного охлаждения медно-оловянных сплавов, что способствует более полному протеканию выравнивающей диффузии в твёрдой фазе и получению более однородного раствора олова в меди.

Нет единого подхода к модифицированию оловянистых бронз частицами ультрадисперсных порошков. В литературных источниках описаны возможности модифицирования металлов и сплавов как растворимыми [125, 126], так и нерастворимыми [117-119] в расплаве частицами. Для равномерного распределения модификатора по объёму отливки прибегают к механическому и ульразвуковому перемешиванию, центробежному литью, механической активации и плакированию частиц порошка металлом, имеющим сродство к металлу матрицы[163] и др. В литературе практически нет данных о влиянии модифицирования УДП на специфичные для свинцово-оловянистых бронз структурные факторы такие, как количество, размер и морфологию включений эвтектоида и свинца, и их влиянии на механические и служебные свойства материала. Всё вышесказанное делает актуальными исследования о влиянии модифицирования УДП на структуру и свойства свинцово-оловянистых бронз.

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

Для достижения данной цели необходимо решить следующие **задачи:**

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, 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.

2 Материалы и методы исследования.

2.1 Выбор материала для проведения исследований

В настоящее время используемые в нефтехимической промышленности маслоплотные и поршневые кольца, уплотнения гидроцилиндров и другие подобные детали выполняются из различных сложнолегированных бронз, например, алюминиевых, свинцово-оловянистых. Срок эксплуатации таких колец составляет в среднем около года. Такие кольца работают в условиях циклических знакопеременных нагрузок. Анализ разрушенных колец показал: главная причина их выхода из строя – разрушение. Следовательно, основная причина отказов – постепенное, медленное накопление микроповреждений и, как следствие, образование усталостной трещины. Еще одна часто встречающаяся причина преждевременного выхода из строя уплотнительных и поршневых колец – износ в области рабочих поверхностей выше допустимого предела. Высокооловянистые стандартные бронзы, такие как БрО8Ц4, БрО10Ц2, БрО10С10 относятся к элитной группе бронз и обладают высокими антифрикционными и механическими свойствами. Из них изготавливают ответственные литые детали, работающие в условиях интенсивного истирания и при повышенных давлениях. Кроме этих марок в некоторых случаях применяются нестандартные оловянистые бронзы, например, БрО8С10Ц2Н2 и БрО8С13Ц2Н2. Как показано в работах [8, 74] и более поздних исследованиях [5], добавки никеля и цинка в количестве нескольких единиц процентов не приводят к изменению фазового состава системы Cu-Sn, внедряясь в α-твёрдый раствор олова в меди. Введение этих элементов приводит лишь к изменению параметра его кристаллической решётки. Поэтому результаты, полученные для бинарных оловянных бронз, можно качественно распространить и на оловянные бронзы, содержащие никель и цинк. Из наиболее распространённых добавок в промышленные марки оловянистых бронз лишь свинец отличается особым характером взаимодействия с медно-оловянными сплавами. Он растворим в α-твёрдом

растворе основной матрицы в ничтожно малых количествах, выделяясь в ней в виде обособленных включений различной морфологии и дисперсности. Поэтому в качестве модельной марки оловянной бронзы целесообразно взять оловянно-свинцовистую бронзу, а полученные закономерности распространить на оловянистые бронзы, содержащие никель и цинк. Следует только отметить, что делать это нужно с некоторой осторожностью и в ограниченных диапазонах концентраций. Исходя из вышеизложенного, в качестве модельной марки бронзы было решено использовать промышленную высокооловянистую бронзу БрО10С10.

2.2 Обработка ультрадисперсных порошков для введения в расплав

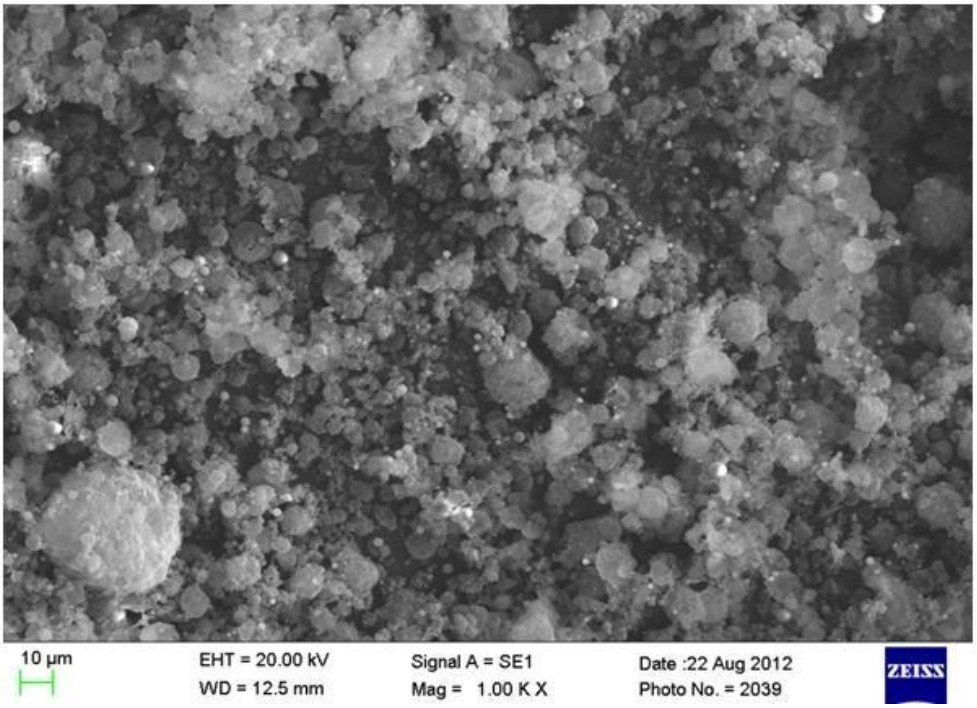
После формулирования в разделе 1.3 требований к порошкам-модификаторам в качестве материала для модифицирования бронзы БрО10С10 был выбран УДП оксида алюминия, поскольку Al_2O_3 обладает высокой температурой плавления, не растворим в расплаве основного металла и благодаря наличию нескольких фаз может способствовать не только реализации зернограничного упрочнения за счёт измельчения зерна, но и дисперсионного упрочнения по механизму Орована [109]. Кроме того, УДП оксида алюминия недороги и широко распространены. Модифицирование расплавов нанопорошками сопряжено с рядом проблем. Тугоплавкие частицы оксидов не смачиваются расплавом металла. Это приводит к тому, что порошок либо всплывает на поверхность расплава, либо неравномерно распределяется по отливке. Повышения прочностных и триботехнических свойств в таком случае не происходит. После изучения литературных источников [119, 120, 122, 159, 160, 163] для решения данной проблемы было решено провести предварительную обработку порошка в шаровой планетарной мельнице в смеси с медным порошком. Такая механическая обработка позволит плакировать частицы УДП оксида алюминия медью и

дополнительно размалывает агломераты частиц Al_2O_3, увеличивает поверхностную энергию за счёт образования линейных и точечных дефектов (дислокаций, атомных и ионных вакансий, межузельных ионов) и создает положительный заряд на поверхности частиц. Благодаря этой обработке частицы будут смачиваться расплавом бронзы, не всплывать на поверхность и равномерно распределяться по всему объему [119, 122, 159, 160].

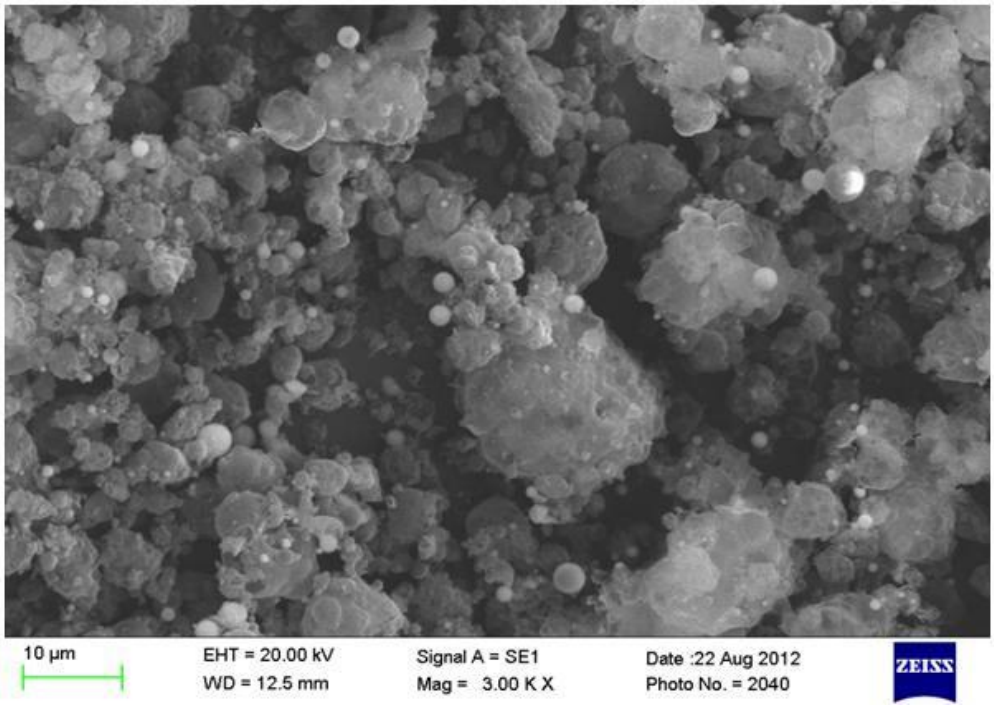
При последующем модифицировании бронзового расплава подготовленной смесью порошков в значительной мере на этот процесс будут влиять фазовый состав смеси порошков и её структура. В свою очередь, фазовый состав и конечная структура будут определяться режимами работы шаровой мельницы. В современной литературе данные о влиянии режимов работы установки на параметры перемешиваемых порошков освещены слабо. В данной работе были произведены исследования изменений, происходящих в структуре порошков, обработанных в шаровой мельнице, в зависимости от режимов активации. Подробно методика обработки описана в работах [161-162].

Для исследований брались ультрадисперсные порошки оксида алюминия (средний размер частиц <1 мкм), полученные плазмохимическим способом, и порошок меди со средним размером частиц ~0,07 мм. Морфология частиц Al_2O_3 представлена на рисунке 2.1.

Чтобы выявить фазовый состав УДП, проводился его рентгеноструктурный анализ. По его итогам были выявлены следующие 5 фаз Al_2O_3 (таблица 2.1).



а



б

Рисунок 2.1 – Морфология частиц Al_2O_3 с увеличением:

а – x1000; *б* – x3000

Таблица 2.1 – Фазовый состав используемого порошка оксида алюминия

Фаза	Формула	Пространственная группа	Параметр кристаллической решётки а, Å	Кристаллическая система
α-Al_2O_3	Al_2O_3	R-3c	4,7587	Ромбическая
δ-Al_2O_3	$Al_{2,67}O_4$	P-4m2	5,599	Тетрагональная
σ-Al_2O_3	$Al_{2,667}O_4$	Fd-3m	7,948	Кубическая
γ-Al_2O_3	$Al_{2,667}O_4$	I41/amd	5,652	Тетрагональная
θ-Al_2O_3	$Al_{2,427}O_{3,64}$	C2/m	11,854	Моноклинная

Перемешивание и плакирование порошков проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор-2SL». Для планетарного диска, содержащего барабаны, частота вращения составляла 600 об/мин. Общий вес обрабатываемых порошков за одну загрузку составлял 50 г. При обработке изменяли время и массовое соотношение порошков. Также производилось исследование фазового состава порошков как исходных, так и плакированных, исследование их формы и размеров частиц. Для изучения влияния режимов работы шаровой мельницы на параметры обработанных порошков были взяты четыре смеси порошков оксида алюминия и меди в различных соотношениях (по массе). Первая смесь – это 50 % вес. Al_2O_3 + 50 % вес. Cu; вторая смесь – 25 % вес. Al_2O_3 + 75 % вес. Cu; третья смесь – 15 % вес Al_2O_3 + 85 % вес. Cu; четвертая смесь – 5 % вес. Al_2O_3 + 95 % вес. Cu. Каждая смесь подвергалась обработке в мельнице в течение 1, 2,5 и 5 минут. Увеличение времени обработки от 5 до 10 минут приводит к агломерации порошка. При времени обработки более 10 минут порошок налипает на стенки барабана и дальнейшая обработка нецелесообразна. Перед обработкой был проведен анализ рентгенограмм порошков меди и оксида алюминия, приготовленных для смешивания.

Материал используемого порошка оксида алюминия состоял из пяти различных фаз (рисунок 2.2), порошок меди содержит α-фазу с ГЦК решеткой

и малое количество оксида меди. Активация порошков не привела к изменениям в их фазовом составе после смешивания. На рентгенограмме смешанных порошков пики фаз оксида алюминия смешались с пиками меди и её оксида. В смесях порошков новых фаз не образовалось (рисунок 2.3).

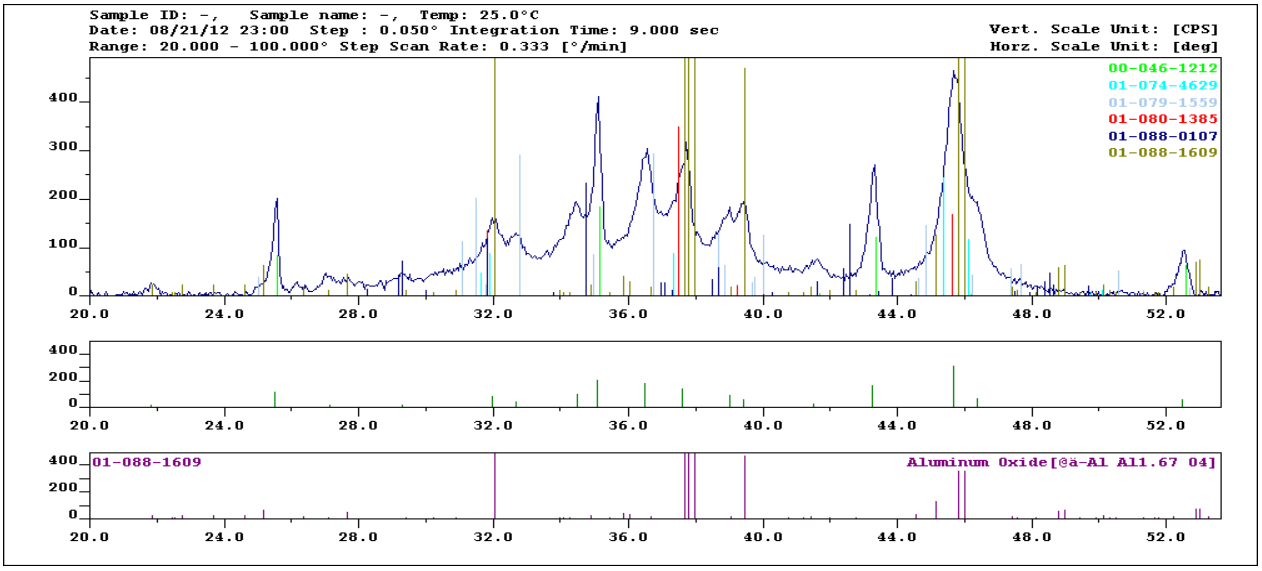


Рисунок 2.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов порошка оксида алюминия, полученного плазмохимическим способом

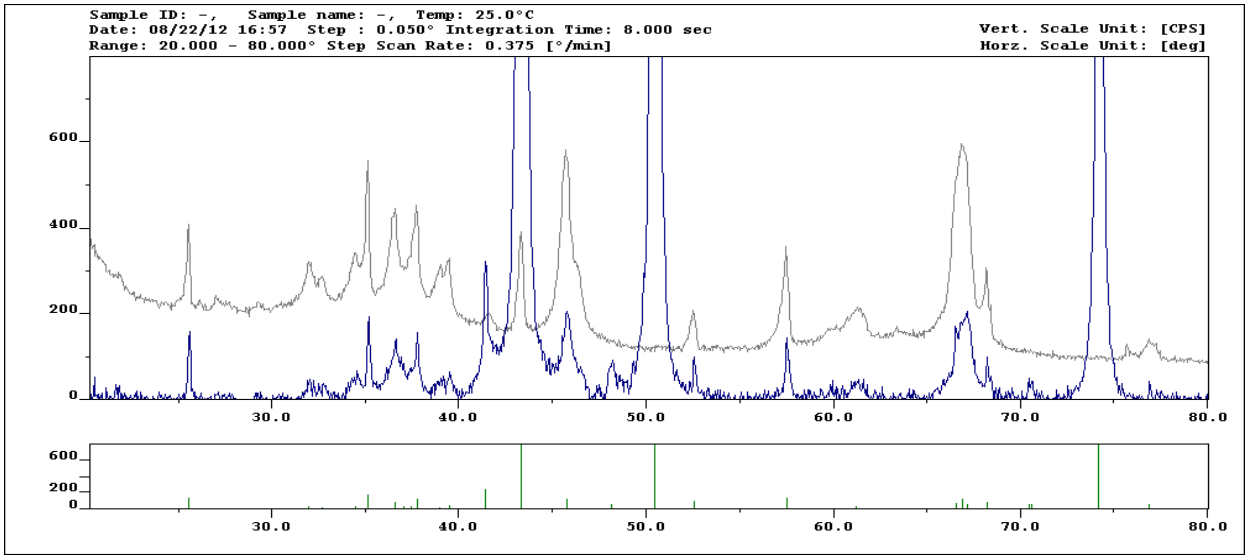
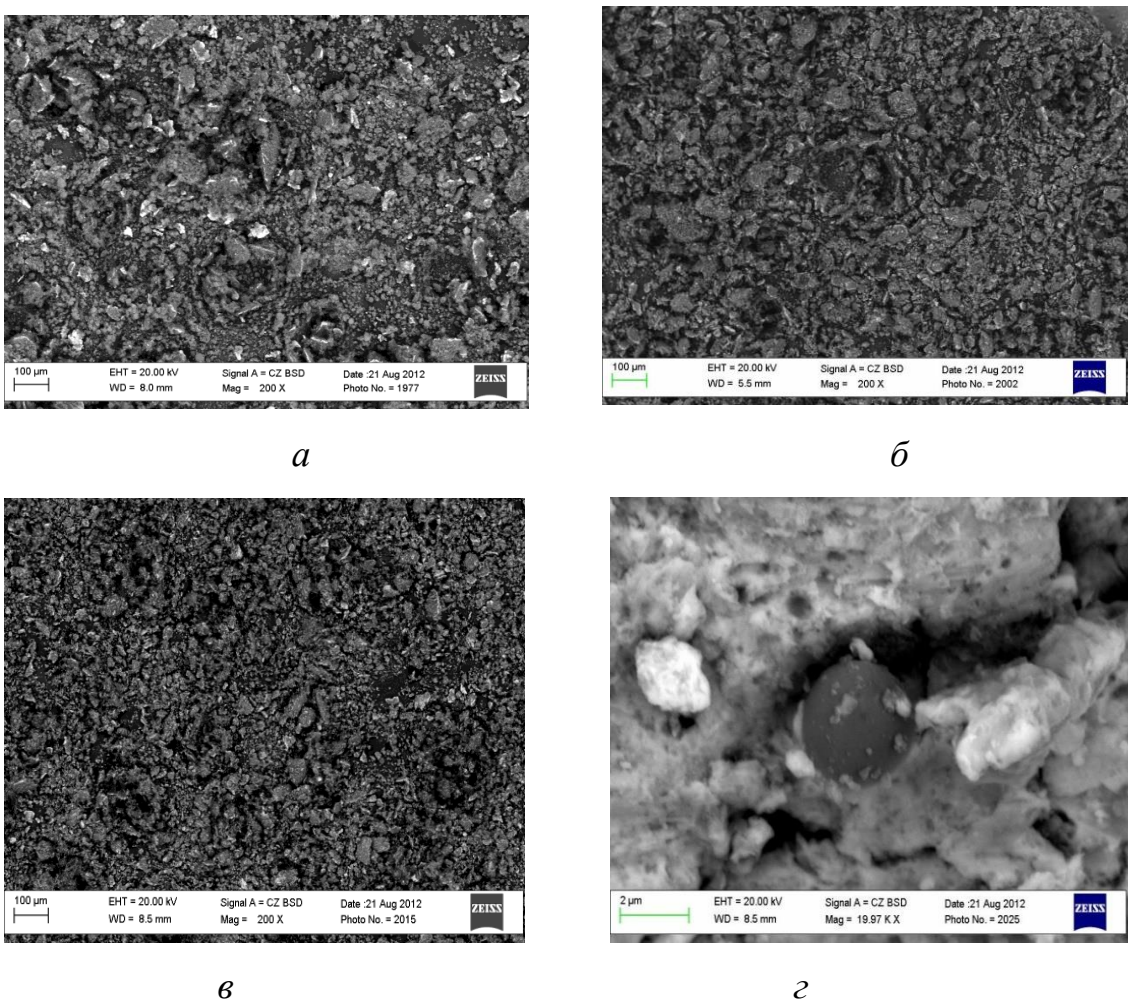


Рисунок 2.3 – Результаты рентгенофазового анализа полученной смеси порошков оксида алюминия (вес. 50 %) и меди (вес. 50 %) после активации в шаровой мельнице (5 мин)

Визуальный анализ изображений, сделанных с помощью растрового

электронного микроскопа, показал, что предварительная обработка порошков в шаровой мельнице значительно изменяет морфологию частиц меди. Ее частицы на изображениях меняют свой оттенок и выглядят более светлыми. Частицы оксида алюминия становятся темно-серыми. С увеличением времени обработки происходит измельчение частиц меди. В результате перемешивания в течение минуты средний размер частиц меди уменьшился с 70 до 53 мкм (рисунок 2.4, *а*). Увеличение времени обработки дает дальнейшее измельчение размеров медных частиц: так, 2,5 минуты обработки снижают средний размер до 39 мкм (рисунок 2.4, *б*); 5 минут обработки – до 31 мкм (рисунок 2.4, *в*). В то же время изменения среднего диаметра частиц оксида алюминия не происходило. При времени обработки в 1 минуту частицы оксида алюминия начинают внедряться в более крупные медные частицы. Увеличение времени обработки до 2,5 минут приводит к внедрению частиц оксида алюминия внутрь частиц меди. Рост времени обработки до 5 минут еще увеличивает количество частиц оксида алюминия, внедренных в частицы меди. При этом на поверхности медных частиц существенно сокращается число частиц оксида алюминия.



а *б*

в *г*

Рисунок 2.4 – Фрактограммы: *а* – смесь порошков оксида алюминия (50 % вес.) и меди (вес. 50 % вес.), обработанная в шаровой мельнице (время обработки 1 мин); *б* – смесь порошка оксида алюминия (вес. 50 % вес.) и порошка меди (вес. 50 % вес.), обработанная 2,5 мин в шаровой мельнице; *в*, *г* – смесь порошка оксида алюминия (50 % вес.) и порошка меди (вес. 50 % вес.), обработанная в течение 5 мин в шаровой мельнице

Таким образом, обработка смеси из порошков меди и оксида алюминия в шаровой мельнице приводит к значительному измельчению частиц порошка меди; размеры частиц оксида алюминия остаются практически неизменными. В результате обработки фазовый состав порошков не изменяется, никаких химических реакций между ними не происходит. На основании проведенных исследований можно сказать о том, что увеличение времени обработки порошков приводит к внедрению твердых частиц оксида алюминия в более мягкие частицы меди.

2.3 Методика ведения плавки и заливки

Исследуемые многокомпонентные бронзы выплавлялись в индукционной высокочастотной печи ВЧГ2-100/0,066 в тиглях и формах. Материал тиглей – силицированный графит. Плавка осуществлялась из компонентов технической чистоты. В качестве шихты брали: катодную медь марки Mlк (ГОСТ 859-78); свинец листовой марки С-2 (ГОСТ 3778-77); олово прутковое марки О1 (ГОСТ 860-75). В качестве раскислителя была использована фосфористая медь марки МФ1 (ГОСТ 4515-93). Порошок-модификатор вводили в расплав, предварительно поместив в медную фольгу. Были изготовлены графитовые формы для кольцевых и вертикальных отливок. Для кольцевых отливок наружный диаметр составил 108 мм. Их внутренний диаметр – 36 мм. Высота колец – 13 мм, а общая масса кольца ~930 г. Размеры колец учитывали припуск на механическую обработку и были максимально близки к размерам заготовок уплотнительных и поршневых колец штока компрессора по производству полиэтилена. Такие кольца в компрессоре являются наиболее ответственными деталями, так как работают в тяжелых условиях и от их работоспособности зависит работа всего компрессора. Вертикальные формы изготовлены с вертикальными отверстиями (Ø 14 мм х 80 мм). В эти отверстия производилась заливка расплава. В ходе экспериментальных работ изменяли такие параметры, как температура нагрева формы и количество порошка-модификатора.

Предварительный подогрев форм для литья производили в муфельных печах. Температура нагрева контролировалась с помощью встроенной в печь термопары и с помощью графитового цилиндра. Измерялась температура быстродействующим инфракрасным оптическим пирометром с лазерным наведением ТПТ-90 фирмы Agema (Швеция). Предварительно перед проведением экспериментов формы для литья прокаливались. Температура прокаливания 600–700 °С. Такая температура дает практически полное удаление влаги. Для форм из графита выбрали следующий порядок

температур их нагрева: 20 °С; 200 °С; 300 °С; 400 °С; 600 °С; 800 °С. Более подробно методика проведения плавки и разливки изложена в [127].

2.4 Выбор оптимальной температуры заливки расплава

Ещё одним фактором, влияющим на структуру и свойства металла, является температура заливки. Для многокомпонентных оловянистых бронз в литературе существует много рекомендаций по выбору температуры заливки для получения оптимальной структуры и свойств.

Так, в работе [128] при заливке бронзы БрОЦСН 3-7-5-1 в сырые и сухие земляные формы авторы приходят к выводу, что оптимальной температурой заливки является интервал температур 1150–1200 °С с небольшими отклонениями. При более низких температурах снижались пластичность и предел прочности отливок, а на изломах наблюдалась высокая пористость. Такое поведение расплава при кристаллизации авторы связывают с интенсивным газовыделением при температурах выше и ниже указанного интервала. Наиболее высокими механическими свойствами обладали образцы, залитые в интервале температур 1170–1290 °С. При этом для свинцово-оловянистых бронз марок БрОС8-12 и БрОС11-5 в этой же работе наиболее высокие механические свойства обеспечиваются при предельно низких температурах заливки. Некоторые авторы рекомендуют более низкую температуру заливки (1050–1130 °С) для свинцово-оловянистых медных сплавов в зависимости от состава и конфигурации отливок для уменьшения газонасыщенности и угара [65, 128]. Хотя, с другой стороны, повышение температуры заливки до 1180–1250 °С по результатам исследования [66] приводит к образованию столбчатой (а в отдельных случаях равноосной крупнозернистой) структуры, которая, по мнению авторов, способствует более высокой плотности отливок.

При исследовании влияния температуры заливки на структуру многокомпонентных оловянистых бронз [129] авторы установили, что при

повышении температуры заливки с 950 до 1250 °С происходит увеличение размеров зёрен α-фазы до трёх раз и снижается ликвация свинца, что приводит к измельчению его включений. При этом эти включения располагаются более равномерно по сечению отливки в междендритных промежутках. По мнению авторов, это должно благоприятно сказаться на механических свойствах сплавов.

В.Г. Бараданьянц в работе [63] предлагает интервал температуры заливки для оловянистых бронз между 1100 и 1150 °С.

Многие авторы [13, 66-68, 130] указывают, что рост температуры заливки для медных сплавов дает укрупнение зерна и расширение зоны столбчатых кристаллов. Причём мнения насчёт желаемости такой структуры в литературе расходятся: с одной стороны, повышается гидроплотность отливок, с другой – понижается предел упругости, предел прочности и ударная вязкость. То есть, если говорить в целом о результатах изучения литературных источников о влиянии температуры заливки на микроструктуру и свойства многокомпонентных бронз, содержащих олово, можно заметить общую тенденцию. Механические свойства у всех оловянистых бронз снижаются с увеличением температуры заливки.

Исходя из вышеизложенного, наиболее оптимальная температура заливки расположена в диапазоне температур 1150–1200 °С (рисунок 2.5)

Рисунок 2.5 – К выбору оптимальной температуры заливки расплава

2.5 Методика определения скоростей охлаждения расплава

Одним из факторов, воздействие которого на отливку изучалось в исследовании, является скорость охлаждения. Её изменяли с помощью варьирования температуры нагрева литейной формы. При проведении экспериментальных работ с изменением скоростей охлаждения появилась задача – численно определить значение скорости охлаждения в интервале кристаллизации, в том числе и для нагретых до различных температур литейных форм. Зависимости температуры залитого сплава от времени строились с помощью прибора «Термограф». Данный прибор был разработан на кафедре промышленной и медицинской электроники Томского политехнического университета при участии специалистов кафедры «Материаловедения и технологии металлов» [131]. По отрезкам построенных зависимостей определялась скорость охлаждения в момент кристаллизации. Для исследуемых сплавов такие отрезки составляли диапазон от начала кристаллизации отливки – до 830 °С (включающий кристаллизацию матрицы – твердого раствора на основе меди). Характеристики прибора: регистрация 40 значений термо-ЭДС в секунду, память на 1600 значений температуры. Объем доступной памяти прибора дает возможность сохранять до 16 кривых охлаждения.

Регистрирующие устройства «Термографа» состоят из нескольких термопар и дифференциальных усилителей. Каждая термопара подключена к входу своего дифференциального усилителя. Выходы всех усилителей подключены к входу общего компаратора. Тот, в свою очередь, подключен к аналогово-цифровому преобразователю и далее – к микроконтроллеру. Микроконтроллер соединен шиной обмена данных с клавиатурой и портом связи с компьютером RS232. Также прибор оснащен цифровым индикатором и компаратором для образования обратной связи.

Микроконтроллер данного устройства сохраняет полученные данные и в случае необходимости выводит их на персональный компьютер. На

компьютере пользователем уже осуществляется дальнейшая обработка, определение скоростей охлаждения и построение кривых охлаждения расплавов.

Хромель-алюмелевая термопара (диаметр проволок не более 0,3 мм) располагалась на 1/2 глубины литейной формы в соответствии с рекомендациями (рисунок 2.6) [132]. Диаметр проволок, используемых для термопары, выбирался для обеспечения максимально быстрой реакции на изменение температуры расплава. Для охлаждения в кокиль диаметр 0,3 мм является достаточным. Величина запаздывания измерения значений при этом не превышает 0,05 с. Предельные значения измерения температуры для хромель-алюмелевых термопар составляют 1300 °С. Исследуемая бронза имеет максимальную температуру заливки 1200 °С, что лежит в пределах диапазона рабочих температур данных термопар. Отливка представляла собой параллелепипед размерами 80×15×15 мм. Регистрировались значения термоЭДС термопары с помощью разработанного прибора «Термограф» [133].

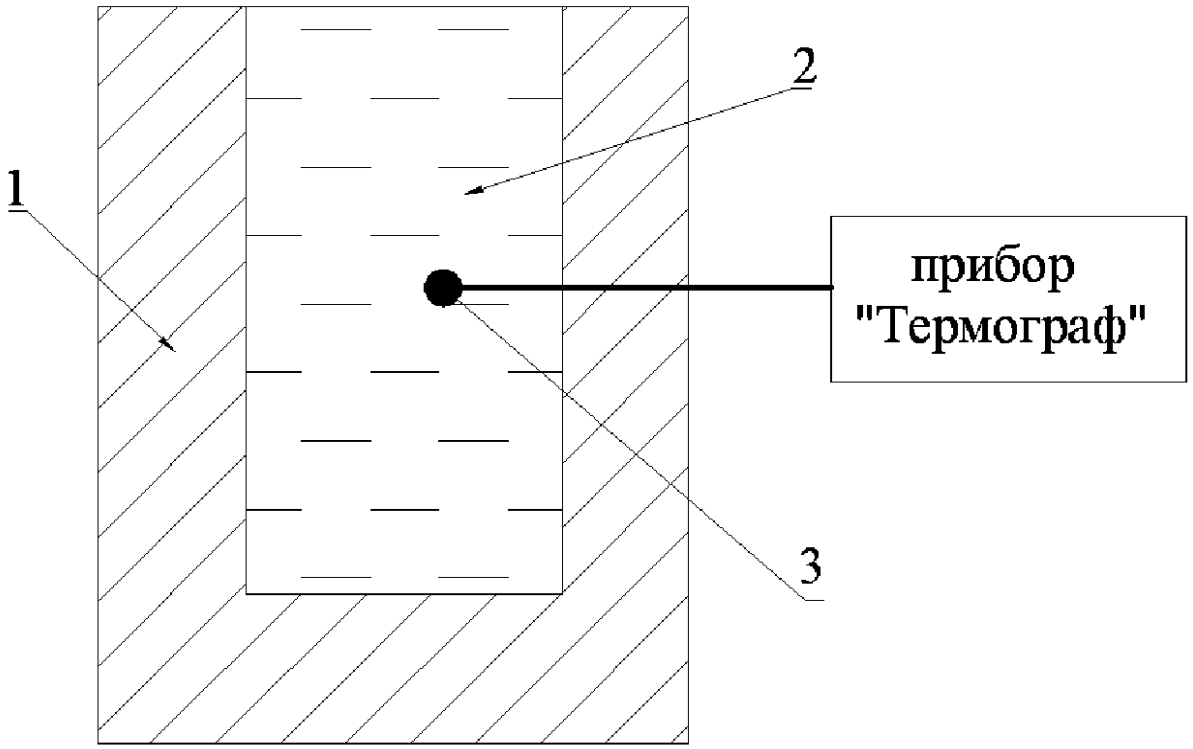


Рисунок 2.6 – Схема расположения термопар прибора «Термограф»:

1 – литейная форма; 2 – залитый расплав; 3 – хромель-алюмелевая термопара

2.6 Структурные исследования

Из структурных исследований проводились: металлографический анализ с применением оптической микроскопии, металлографическое травление микроструктуры, цифровая фотосъемка и обработка компьютерной программой анализа изображений. Также использовались методы растровой электронной микроскопии (РЭМ); рентгеноспектрального микроанализа (РСМА); рентгеноструктурного анализа (РСА).

Металлографические исследования

Металлографический анализ структуры осуществлялся с использованием оптических микроскопов МИМ-8М, ZEISS AXIO Observer.A1m. Observer.A1m имеет встроенную фотокамеру. Анализ полученных изображений проводили с помощью созданной на кафедре «Материаловедение и технология металлов» НИ ТПУ программы автоматической обработки цифровых изображений «Система КОИ» [134]. Эта программа позволяет проводить вычисление объемной доли включений, среднего размера частиц по фотографии микроструктуры. В программе предусмотрена возможность произведения расчета по пятистам секущим в одном исследуемом поле зрения. Подробно работа «Системы КОИ» описана в [135, 136].

Алгоритм программы работает следующим образом. Поскольку цифровое изображение представляет собой набор пикселей разных цветов, каждый из которых имеет свой код цвета, то их можно представить в виде совокупности горизонтальных последовательностей. Программа последовательно сканирует эти горизонтальные цепочки изображения, загруженного пользователем, и извлекает коды цветов каждого пикселя. Затем происходит сравнение этих кодов с цветовыми интервалами, заданными пользователями, и добавление каждой цепочки пикселей к банку тёмной или светлой фазы. Количество серой фазы высчитывается как разность всего количества пикселей и количества пикселей, относящихся к тёмной и светлой фазам.

В программе «Система КОИ» также реализована функция построения

гистограммы распределения частиц различных фаз по длине. Это позволяет проследить распределение по размерам включений различных фаз для разных скоростей охлаждения и разных концентраций модификатора. Для этого при сканировании горизонтальных цепочек пикселей, попадающих в тот или иной интервал яркости, определённый пользователем, рассчитывается длина цепочек (в пикселях). После сканирования изображения несколько сотен раз в горизонтальном направлении весь интервал размеров частиц разбивается на 10 равных отрезков. Затем рассчитывается количество линейных цепочек, попавших в тот или иной размерный интервал, и по этим данным строится гистограмма.

Для расчёта различных параметров микроструктуры по статистическим данным, полученным из фотографий образцов, использовались следующие формулы:

Реконструированное количество частиц для пространственной структуры [137]:

$$N_i = i^2\left(\frac{n_i}{2\cdot i-1}-\frac{n_{i+1}}{2\cdot i+1}\right), \tag{2.1}$$

где n_i – число видимых рядов пикселей одного тона; i – размерная группа в распределении;

Средний диаметр (размер) частиц [138]:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum_i n_i \cdot l_i}{\sum_i n_i}, \tag{2.2}$$

где n_i – число частиц в i-м размерном интервале; l_i – средний размер частиц i-й размерной группы.

Тогда среднеквадратичное отклонение для среднего диаметра (размера) [137] определится по формуле:

$$\sigma_{Д}^{2} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Д_{ср} - Д_{i}\right)^{2} \cdot N_{i}}{\sum_{i=1}^{n} N_{i}}, \qquad (2.3)$$

где так же N_i – количество частиц в i-м интервале; $Д_{ср}$ – средний диаметр (размер) включений; $Д_i$ – диаметр (размер) включений в i-й размерной группе.

Для расчета коэффициент вариации (разнозернистости структуры) [139] использована следующая формула:

$$K_p = \frac{\sigma_{Д}}{Д_{ср}}, \qquad (2.4)$$

где $Д_{ср}$ – средний диаметр (размер) частиц; $\sigma_{Д}$ – среднеквадратичное отклонение среднего диаметра (размера) частиц.

Для количественной оценки параметров включений свинца в бронзе в программном продукте «Система КОИ» предусмотрен модуль, с помощью которого можно оценить среднее отклонение формы этих включений от сферической. Поскольку свинцовые включения в бронзах обладают значительно меньшей прочностью относительно основной матрицы, этот анализ является особенно важным при направленном формировании свойств свинцовистых бронз и даёт возможность прогнозирования их прочностных свойств.

Количественной мерой степени сферичности включений свинца и эвтектоида в «Системе КОИ» служит коэффициент сферичности, численно равный отношению диаметра максимальной описанной к диаметру максимальной вписанной окружности. Эти окружности проведены из центра тяжести фигуры, соответствующей частице свинца на фотографии. Данный метод достаточно удобен для математической обработки и позволяет достаточно точно судить об округлости или вытянутости фигур на фотографии, поскольку подавляющее большинство включений легкоплавкой фазы имеют форму подобную простейшим геометрическим фигурам с

рваными краями (эллипс, окружность, прямоугольник и т.д.).

Для определения центра тяжести фигур использовался математический аппарат, подробно описанный в [137]. Фигура на фотографии, соответствующая включению, разбита на пиксели, координаты каждого из которых известны. В первом приближении пиксель можно представить как квадрат, размеры которого вычисляются исходя из масштаба и разрешения фотографии образца. В итоге центр масс фигуры будет вычисляться по формулам:

$$x_C = \frac{x_1 S_1 + x_2 S_2 + \ldots + x_n S_n}{S_1 + S_2 + \ldots + S_n} = \frac{\left(x_1 + x_2 + \ldots + x_n\right) S}{Sn} = \frac{x_1 + x_2 + \ldots + x_n}{n}$$

$$y_C = \frac{y_1 S_1 + y_2 S_2 + \ldots + y_n S_n}{S_1 + S_2 + \ldots + S_n} = \frac{\left(y_1 + y_2 + \ldots + y_n\right) S}{Sn} = \frac{y_1 + y_2 + \ldots + y_n}{n}, \qquad (2.5)$$

где x_C – положение центра масс по координате x; y_C – положение центра масс по координате y; $S_1, S_2, .., S_n$ – общая площадь пикселя или квадрата 1, 2, …, n; $x_1, x_2, .., x_n$; $y_1, y_2, .., y_n$ – координата пикселя или квадрата 1, 2, …, n по оси x и y соответственно.

Апробация работы программы, проводившаяся на эталонных образцах, полученных в работе [139], показала сравнительно высокую точность работы программы «Система КОИ». Выявленная погрешность измерений зависела в основном от разрешения фотографии, её контрастности и размеров изучаемого объекта. Разбиение обрабатываемой фигуры на возможно большее количество участков дает более точные результаты. Используемое в проводимых исследованиях оборудование – микроскоп ZEISS AXIO Observer A1m, оснащённый камерой ZEISS AXIO CAM, имеющей разрешение 7 Мрх. На таком оборудовании при увеличении в 200 крат и максимально контрастно вытравленной микроструктуре программа дает погрешность определения коэффициента сферичности на величину не более 1,5 %. Для того чтобы не понижать столь высокую точность расчетов при исследованиях, использовалось увеличение микроскопа, при котором исследуемые включения занимают не менее 0,5 % каждое от площади всей фотографии. Для придания

изображениям необходимой контрастности и резкости, необходимых для повышения точности проводимых расчетов, производилась предварительная подготовка фотографий с использованием программы Adobe PhotoShop CS.

Количественная оценка объёмной доли и среднего диаметра (размера) включений свинца и эвтектоида для всех образцов проводилась на нетравленых шлифах.

Выявление зёренной и дендритной структур шлифов производилось с помощью реактива № 2 [140]. Данный реактив состоит из 25–50 % азотной кислоты, остальное – вода. Реактив позволяет получить контрастный и чёткий рисунок дендритной структуры исследуемой бронзы.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

Физические методы изучения структуры достаточно разнообразны. Однако среди них важное место отводится исследованию связи структуры материалов с их механическими свойствами с помощью фрактографии – изучению изломов, поверхностей разрушения.

Большую информативность в ходе исследования изломов дает метод РЭМ (растровой электронной микроскопии). Этот метод позволяет проводить исследования поверхностей изломов в большом диапазоне увеличений. Кроме того, получаемые с помощью РЭМ фотографии изломов обладают большой глубиной резкости. Это позволяет производить съемку объектов с развитым рельефом. Для микрофрактографии использовался микроскоп TM-3000 (фирма «Hitachi» – Япония) и Carl Zeiss EVO 50, оснащенный микроанализатором EDS X-Act фирмы Oxford Instruments. Фрактограммы изломов были сделаны в режиме отражённых электронов – основном режиме работы микроскопа.

Объектами для фрактографических исследований стали поверхности изломов образцов, полученные в результате их механических испытаний (на ударную вязкость и на растяжение).

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Поставленные в работе задачи делают необходимым проведение

исследований состава фаз и определения структурных составляющих бронз. Подобные исследования необходимо провести для большого набора образцов, полученных при различных условиях кристаллизации и при введении микродобавок при плавке. С этой целью проводили рентгеноспектральный микроанализ образцов (РСМА).

Химический состав структурных составляющих исследуемых бронз определяли с помощью РСМА. РСМА проводили на растровом электронном микроскопе РЭМ-200 с энергодисперсионной приставкой Camebax microbeam фирмы Cameca (Франция). Область анализа составляла 4 мкм^2. Сканирование образов производилось в режиме ускоряющего напряжения 15 кВ и тока поглощенных электронов 30 нА. В исследуемых фазах содержание элементов определяли пересчетом относительных интенсивностей характеристических линий в эталоне и образце благодаря использованию стандартной программы ZAF.

Данный метод РСМА позволяет определять дифференцированно химический состав структурных составляющих, имеющихся в структуре исследуемого материала.

Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000 (CuKα-излучение, λ = 1,54060 Å), оснащенном графитовым изогнутым монохроматором излучения Shimadzu CM-3121. Калибровка дифрактометра осуществлялась при помощи стандартного кремниевого эталона «Shimadzu standard silicon powder (99 % purity)», при этом погрешность составила около 2θ ≈ 0,02–0,03 град. Идентификация кристаллических фаз (качественный анализ) проводилась с использованием стандартного программного обеспечения дифрактометра «PCXRD standard software (ver. 7.00 Rel. 001)», а также базы данных PDF2+. Размер областей когерентного рассеяния оценивался по формуле Дебая – Шеррера. Параметр решетки исследуемых фаз определялся по известной методике [141].

2.7 Определение механических и эксплуатационных свойств бронз

В ходе выполнения работы производилась оптимизация структуры исследуемого сплава. Она проводилась по показателям ударной вязкости, твердости, прочности при изгибе и растяжении, пластичности, а также по итогам сравнительных испытаний на циклическую долговечность и износостойкость. Для всего набора механических характеристик были выбраны методы проведения механических испытаний. В основном все методы соответствовали ГОСТу. Всего в данной работе для проведения механических испытаний автором было изготовлено более 100 образцов различных размеров и форм.

Измерение твердости

Для отлитых образцов твердость определялась на твердомере Бринелля (ГОСТ 9012-59). Нагрузка составляла 250 кг, диаметр стального закаленного шарика 5 мм. Измерение проводили на торцах образцов для ударной вязкости.

Определение прочности при растяжении

Рассчитывали предел прочности образцов на растяжение ($\sigma_в$), условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), предел упругости ($\sigma_{0,05}$), модуль Юнга (E) по построенным кривым растяжения. Кривые растяжения строились с помощью испытательной машины МИРИ-100К (Россия). Механические характеристики снимались автоматически и рассчитывались программой управления и расчета испытательной машины. Погрешность измерения данной машины составляет ± 1 %.

Прочностные механические характеристики при растяжении определялись по схеме одноосного растяжения (ГОСТ 1497-84) на образцах цилиндрического типа с диаметром рабочей части 6 мм, галтели типа III.

Испытания на ударную вязкость

В качестве характеристики надежности материала широко используют разные показатели трещиностойкости. Один из наиболее оперативных методов определения трещиностойкости – это испытания на ударную

вязкость. Этот метод позволяет достаточно просто и надежно оценить уровень качества отливок из бронзы.

В качестве испытательной установки при проведении испытаний использовали копер маятниковый МК-30А. Максимальный запас энергии такого копра 300 Дж. Объекты испытаний образцы Шарпи без надреза (размеры 55х10х10 мм) по ГОСТ 9454-78. Общее количество образцов для одной серии испытаний составляло 4-6 (для построения одной точки на кривой зависимостей).

Определение циклической долговечности материала

Результаты анализа разрушенных уплотнительных и поршневых колец показали, что основная причина их разрушения – постепенное накопление повреждений, микротрещин материала под воздействием циклически изменяющихся напряжений. Такие микротрещины приводят к разрушению. Следовательно, проведение сравнительных усталостных испытаний в данной работе является актуальной задачей.

Как характеристику усталости использовали циклическую долговечность N – то есть число циклов изменений напряжения в определенном диапазоне, выдерживаемых образцом до момента его разрушения. Усталостные испытания цилиндрических образцов проводили при растяжении. Образцы изготавливались с кольцевой выточкой на круговом профиле. Испытания проходили при симметричных циклах приложения нагрузки (ГОСТ 25.502-79) на испытательной машине фирмы Instron.

Трибологические испытания

Исследования трибологических характеристик исследуемых материалов выполняли на машине трения 2070 СМТ-1. При проведении исследований со смазкой контртело погружали не полностью в смазочную ванну (граничное трение). Нагрузка варьировалась от 200 до 2000 Н с шагом 200 Н и линейных скоростях скольжения 0,9, 1,8 и 2,7 м/с.

Контртелом являлся диск диаметром 50 мм, изготовленный из стали 65Г и закаленный до твердости поверхностного слоя HRC 59...62. Для смазки

использовали масло минеральное И-20 (ГОСТ 20799-88). Смена смазки производилась после каждого испытания. Поверхность диска полировали вручную с помощью пасты ГОИ.

Испытания на износостойкость

Испытания на износостойкость также производились на машине трения 2070 СМТ-1 в условиях граничного трения с применением масла И-20. Износ образцов-колодок определяли массовым методом на электронных весах Vibra HJ-CE с точностью измерений до 1 мг. Все образцы испытывались в одинаковых условиях: удельная нагрузка 7,5 МПа, линейная скорость скольжения 0,9 м/с, пройденный путь 5,562 км (испытания при 300 об/мин в течение двух часов), установившийся температурный режим.

3 Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства оловянистой бронзы БрО10С10

В работе проводилось исследование влияния скорости охлаждения на структуру и свойства оловянистой бронзы. После изучения состояния исследуемой проблемы в литературных источниках был сделан вывод о том, что, несмотря на достаточно широкое применение многокомпонентных оловянистых бронз в современной промышленности, многие вопросы до сих пор детально не изучены, либо по ним существуют значительные расхождения в литературе. Например, до сих пор нет единого мнения о влиянии условий кристаллизации на структуру многокомпонентных бронз (количество и форму включений эвтектоида, морфологию включений легкоплавкой свинцовой фазы), очень мало работ посвящено циклической долговечности. Для исследования была выбрана бронза марки БрО10С10 , во-первых, потому что эта марка бронзы широко используется в промышленности и регламентируется ГОСТ; во-вторых, по содержанию олова и свинца она приближается к другим промышленным оловянистым бронзам (БрОС8-12, БрОЦС4-4-17); в-третьих, закономерности формирования структуры и свойств более сложных бронз, имеющих в своём составе кроме олова и свинца никель и цинк, имеют схожий с БрО10С10 механизм, поскольку при небольших концентрациях цинка и никеля эти бронзы имеют фазовый состав, аналогичный с составом бронзы БрО10С10; отличие заключается в составе α-фазы, куда помимо олова у сложных оловянистых бронз будут входить цинк и никель для более сложных бронз.

3.1 Определение скорости охлаждения расплава в зависимости от температуры нагрева литейных форм

Для изменения скорости охлаждения расплава был выбран способ предварительного нагрева литейных форм. Подробно методика определения зависимости скорости охлаждения от температуры предварительного нагрева литейных форм описана в [132]. В качестве скорости охлаждения была принята средняя скорость охлаждения расплава в интервале кристаллизации (1150–830 °С), для которого кривые охлаждения носят практически прямолинейный характер. Для определения температур нагрева форм и сокращения количества натурных экспериментов был проведён численный эксперимент, моделирующий процесс остывания формы и расплава.

Математическая постановка

Рассмотрим образец цилиндрической формы, который состоит из литейной формы и расплава (рис.3.1).

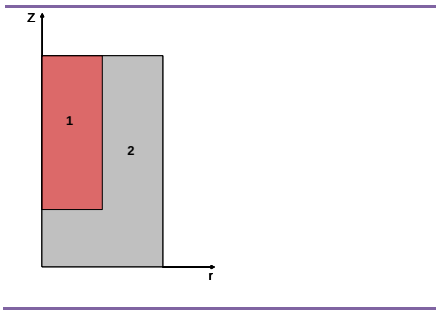


Рисунок. 3.1. Модель образца цилиндрической формы, состоящего из литейной формы 2 и расплава 1

Поле температуры в системе можно найти из решения двумерного уравнения теплопроводности в цилиндрической системе координат:

$$\bar{c}\bar{\rho}\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\bar{\lambda}\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\bar{\lambda}\frac{\partial T}{\partial z}\right), \qquad (3.1)$$

где

$$\overline{c}\overline{\rho}=\begin{cases}c_1\rho_1,\ h_1\le z\le h_2, 0\le r\le R_1,\\ c_2\rho_2,\ 0\le z\le h_1, 0\le r\le R_2, h_1\le z\le h_2, R_1\le r\le R_2,\end{cases}$$

– эффективная теплоемкость и плотность;

$$\overline{\lambda}=\begin{cases}\lambda_1,\ h_1\le z\le h_2, 0\le r\le R_1,\\ \lambda_2,\ 0\le z\le h_1, 0\le r\le R_2, h_1\le z\le h_2, R_1\le r\le R_2,\end{cases}$$

– эффективный коэффициент теплопроводности; индекс ‘1’- соответствует остывающему расплаву; индекс ‘2’ соответствует литейной форме; T – температура. Граничными условиями [166] к (3.1) будут (рис.3.1):

$z=0$: $\lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial z}+\alpha_2\left(T_W-T\right)-\varepsilon_2\sigma_0\left(T^4-T_W^4\right)=0$;

$z=h_1$: $T\big|_{z=h_1}=T\big|_{z=h_1}$, $\lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=h_1}=\lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=h_1}$, при $0\le r\le R_1$ – граничные условия 4-ого рода для координаты z;

$z=h_2$: $\begin{cases}\lambda_1\dfrac{\partial T}{\partial z}+\alpha_1\left(T_W-T\right)-\varepsilon_1\sigma_0\left(T^4-T_W^4\right)=0\\ \lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial z}+\alpha_2\left(T_W-T\right)-\varepsilon_2\sigma_0\left(T^4-T_W^4\right)=0\end{cases}$ – граничные условия 3-ого рода для координаты z, здесь составляющая $\alpha\left(T_W-T\right)$ соответствует теплообмену с внешней средой, а $\varepsilon\sigma_0\left(T^4-T_W^4\right)$ – теплопотерям через излучение, α – коэффициент теплообмена с окружающей средой

$r=0$: $\dfrac{\partial T}{\partial r}=0$ (условие симметрии);

$r=R_1$: $T\big|_{r=R_1}=T\big|_{r=R_1}$, $\lambda_1\dfrac{\partial T}{\partial r}\Big|_{r=R_1}=\lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial r}\Big|_{r=R_1}$, при $h_1\le z\le h_2$

$r=R_2$: $\lambda_2\dfrac{\partial T}{\partial r}+\alpha_2\left(T_W-T\right)-\varepsilon_2\sigma_0\left(T^4-T_W^4\right)=0$, при $0\le z\le h_2$,

где σ_0 – постоянная Стефана - Больцмана; $\varepsilon_1,\varepsilon_2$ – степень черноты для покрытия и основы.

В результате численных расчетов были получены кривые охлаждения для различных значений начальной температуры литейной формы (рисунок 3.2).

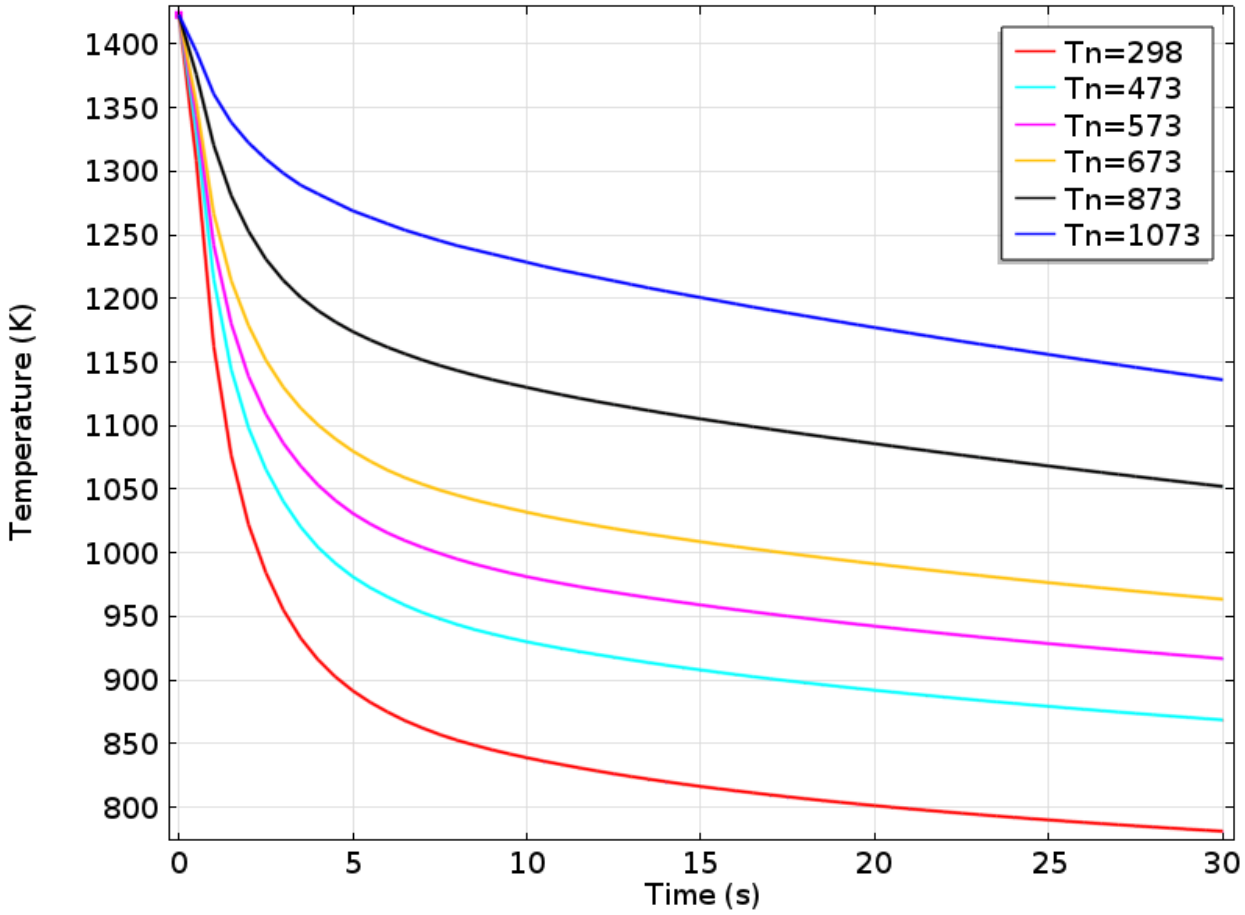


Рисунок. 3.2 – Результат численного эксперимента по определению зависимости температуры расплава от времени при различных температурах нагрева литейных форм

По результатам численного эксперимента были выбраны следующие температуры нагрева литейных форм: 20 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 600 °C и 800 °C и был проведён натурный эксперимент с целью подтверждения результатов моделирования. Экспериментальные значения зависимости скорости охлаждения расплава в интервале кристаллизации от температуры нагрева форм приведены в таблице 3.1. Они с достаточной точностью совпадают с результатами численного эксперимента.

Таблица 3.1 – Зависимость скорости охлаждения расплава бронзы от температуры нагрева формы

Температура нагрева формы, °С	Скорость охлаждения отливки, град/с
20	158
200	137
300	98
400	43
600	25
800	10

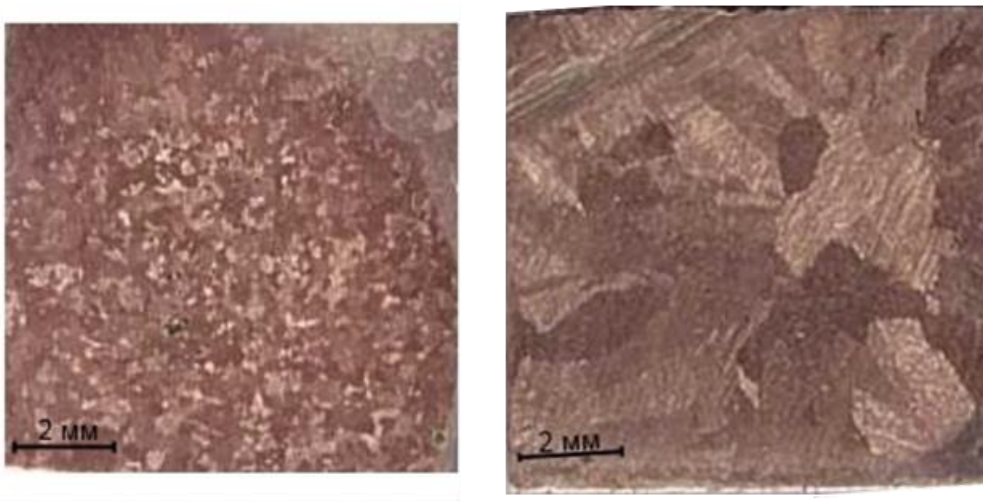
3.2 Влияние условий кристаллизации на структуру многокомпонентных бронз

Скорость охлаждения оловянистых бронз влияет на их структуру в основном благодаря нескольким факторами: изменению размера зерна и дендритов, изменению количества и морфологии включений легкоплавкой свинцовой фазы, и изменению формы и количества эвтектоида [87, 142-144].

По методике, описанной в [135,136], для бронзы БрО10С10 при различных скоростях охлаждения был проведён количественный компьютерный анализ микроструктуры по фотографиям шлифа. Макроструктура образцов, полученных при различных скоростях охлаждения, представлена на рисунке 3.3. По этим изображениям, с использованием программного комплекса «Система КОИ» и методике, описанной в разделе 2.5, строилась зависимость среднего размера зерна от скорости охлаждения (рисунок 3.6).

На рисунках 3.4 и 3.5 приведены изображения микроструктуры шлифов, образцов с травлением и без травления, соответственно, для двух предельных скоростей охлаждения. Параметры структуры, рассчитанные по этим изображениям, показаны на рисунках: 3.8 (зависимость коэффициента сферичности включений свинца и эвтектоида от скорости охлаждения

расплава), 3.9 (зависимость размеров включений свинца и эвтектоида от скорости охлаждения расплава) и 3.10 (зависимость количества эвтектоида от скорости охлаждения исследуемой бронзы).



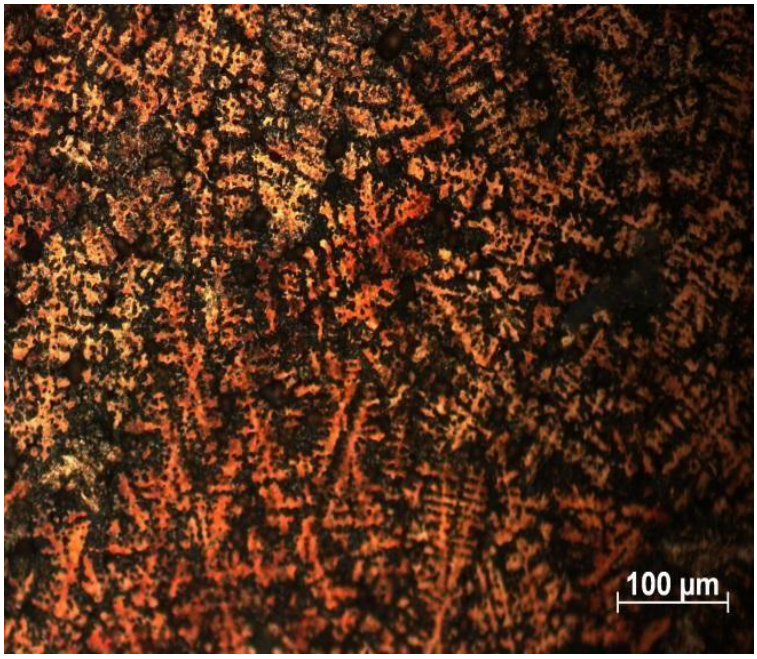
а *б*

Рисунок 3.3 – Макроструктура отливок бронзы БрО10С10, полученных при различных скоростях охлаждения:

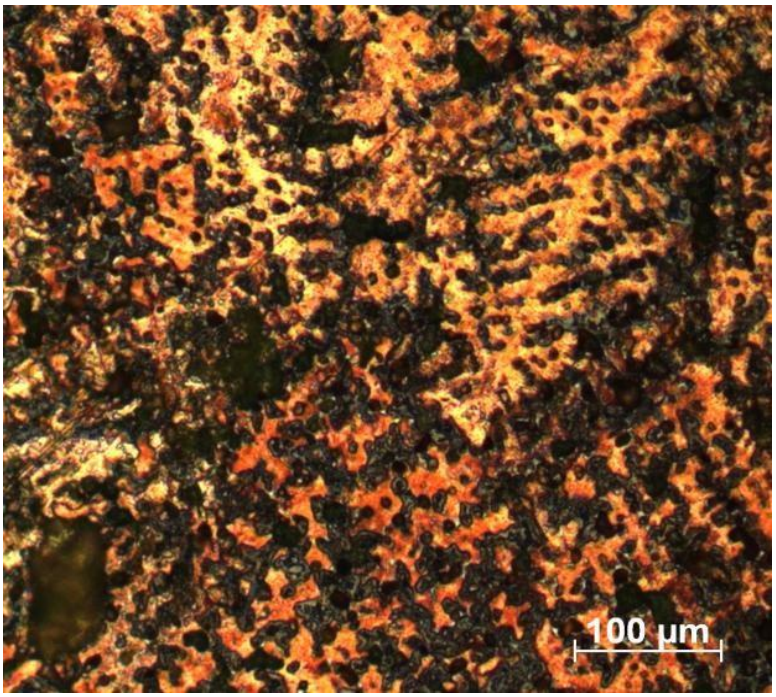
а – скорость охлаждения 158 град/с;

б – скорость охлаждения 10 град/с

Визуальный анализ фотографий поверхности образцов, полученных с различными скоростями охлаждения, показывает измельчение микро- и макроструктуры (рисунки 3.3 и 3.4) по мере роста скорости кристаллизации. Количественный анализ данных фотографий микроструктуры подтверждает результаты визуального анализа (рисунки 3.6 и 3.7). Это вполне согласуется с классической моделью кристаллизации [59], согласно которой с увеличением скорости охлаждения (и, соответственно, степени переохлаждения) скорость зарождения центров кристаллизации начинает превалировать над скоростью роста кристаллов. Таким образом, данный анализ для бронзы БрО10С10 ещё раз подтверждает классические представления о влиянии скорости кристаллизации на макро- и микроструктуру отливки.

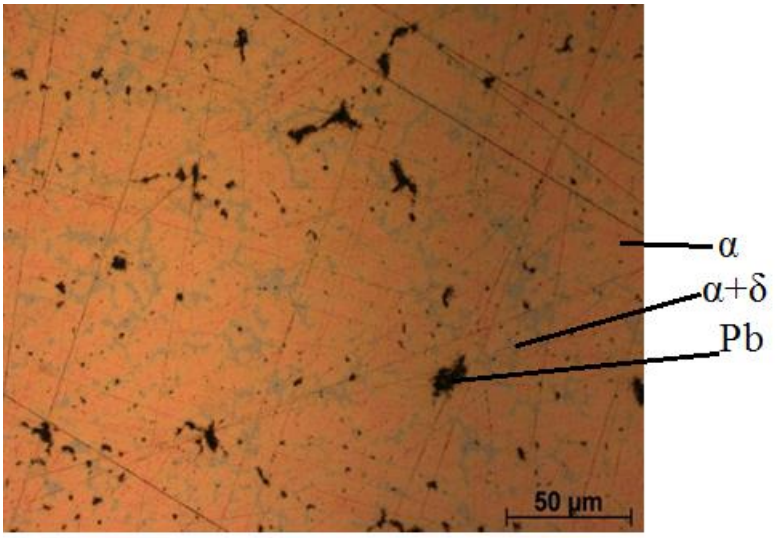


а

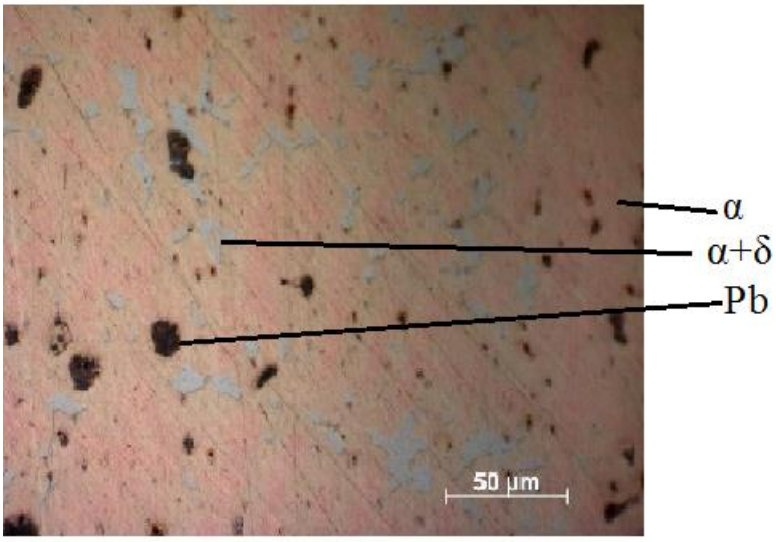


б

Рисунок 3.4 – Травленая микроструктура отливок бронзы БрО10С10 при различных скоростях охлаждения: *а* – скорость охлаждения 158 град/с; б – скорость охлаждения 10 град/с



а



б

Рисунок 3.5 – Нетравленая микроструктура образцов из бронзы БрО10С10 при различных скоростях охлаждения: *а* – скорость охлаждения 158 град/с; б – скорость охлаждения 10 град/с

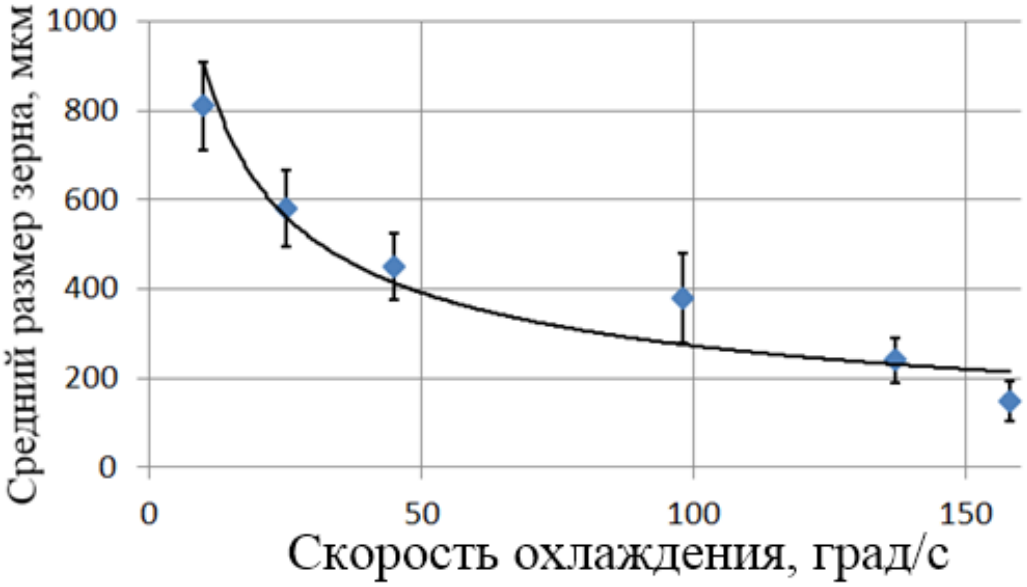


Рисунок 3.6 – Зависимость среднего размера зерна БрО10С10 от скорости охлаждения

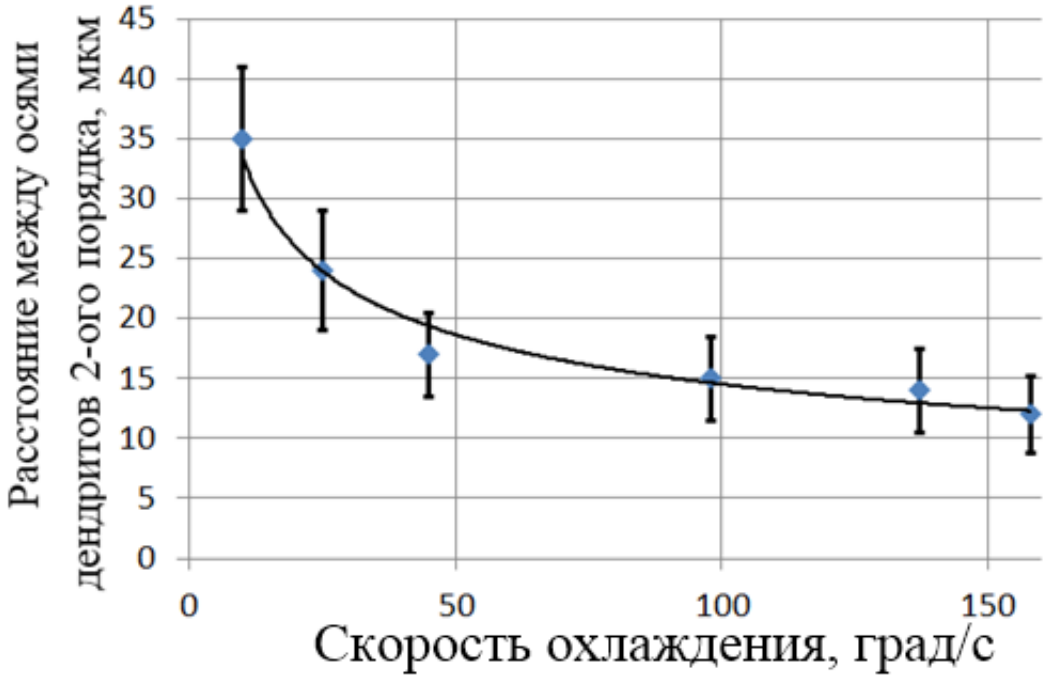


Рисунок 3.7 – Зависимость расстояния между осями дендритов второго порядка БрО10С10 от скорости охлаждения

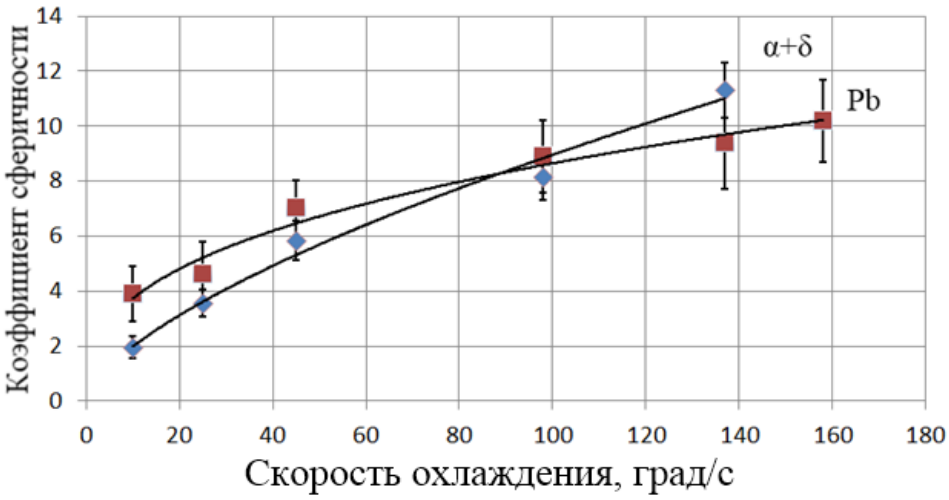


Рисунок 3.8 – Зависимость коэффициента сферичности включений свинца и эвтектоида БрО10С10 от скорости охлаждения

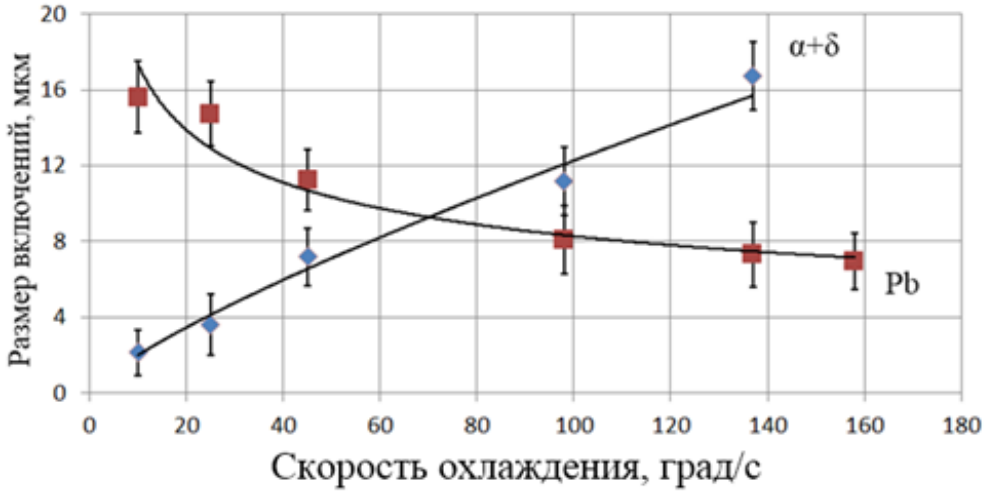


Рисунок 3.9 – Зависимость размеров включений свинца и эвтектоида БрО10С10 от скорости охлаждения

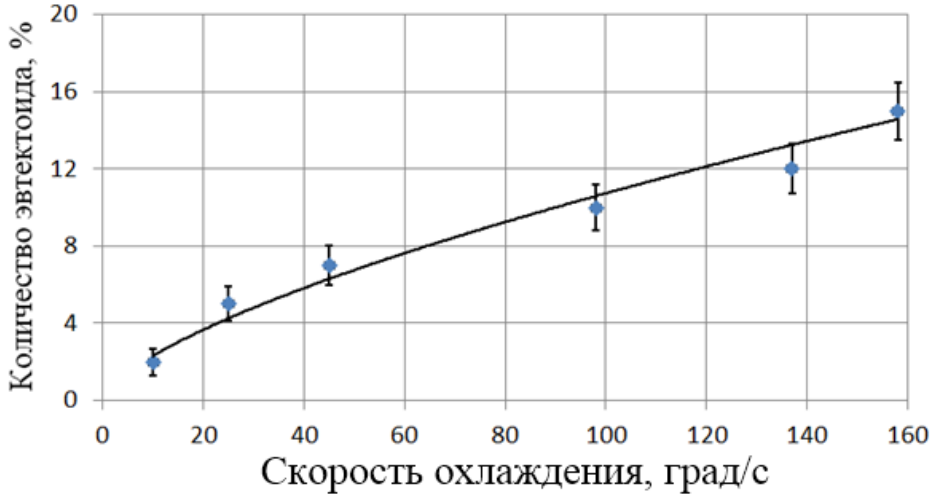


Рисунок 3.10 – Зависимость количества эвтектоида БрО10С10 от скорости охлаждения

Как говорилось в разделе 1, данных о влиянии скорости охлаждения расплава на эти структурные составляющие в литературе мало и они часто имеют противоречивый характер (в особенности это касается включений (α+δ) эвтектоида в системе Cu-Sn). Поэтому полученные результаты представляют значительный интерес. Из рисунков 3.5 и 3.10 видно, что с увеличением скорости охлаждения с 10 до 158 град/с в значительной степени (в данном случае в 7,5 раз) повышается содержание эвтектоида. Он становится более разветвлённым (коэффициент сферичности возрастает). При максимальной скорости охлаждения эвтектоид представлял сетку, распределённую по всему сечению отливки. Поэтому для этой скорости охлаждения не представлялось возможным определить ни коэффициент сферичности, ни средний размер. Для подтверждения данных металлографического анализа провели рентгенофазовый анализ образцов (рисунки 3.11 и 3.12)

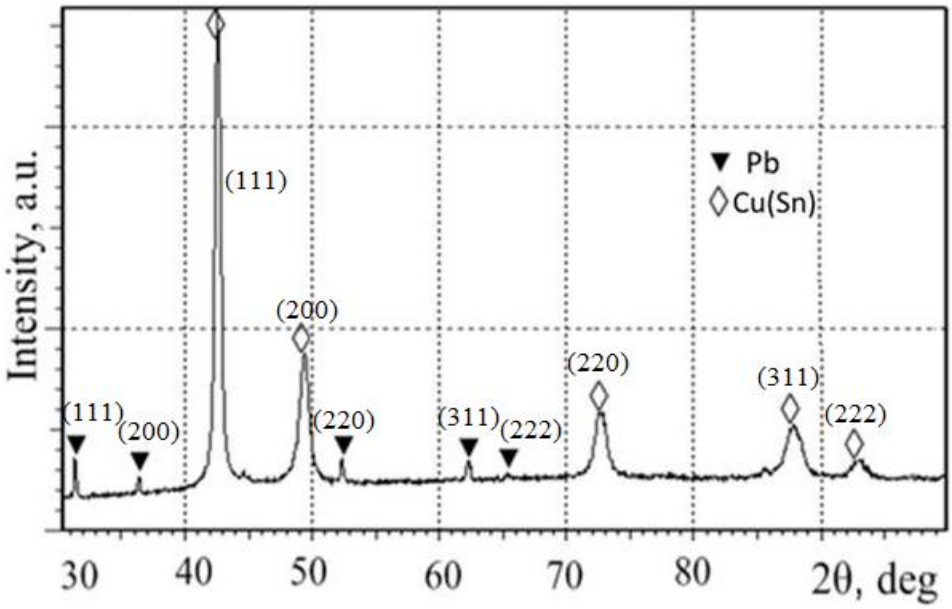


Рисунок 3.11 – Данные рентгенофазового анализа образца из БрО10С10, полученного при скорости охлаждения 10 град/с

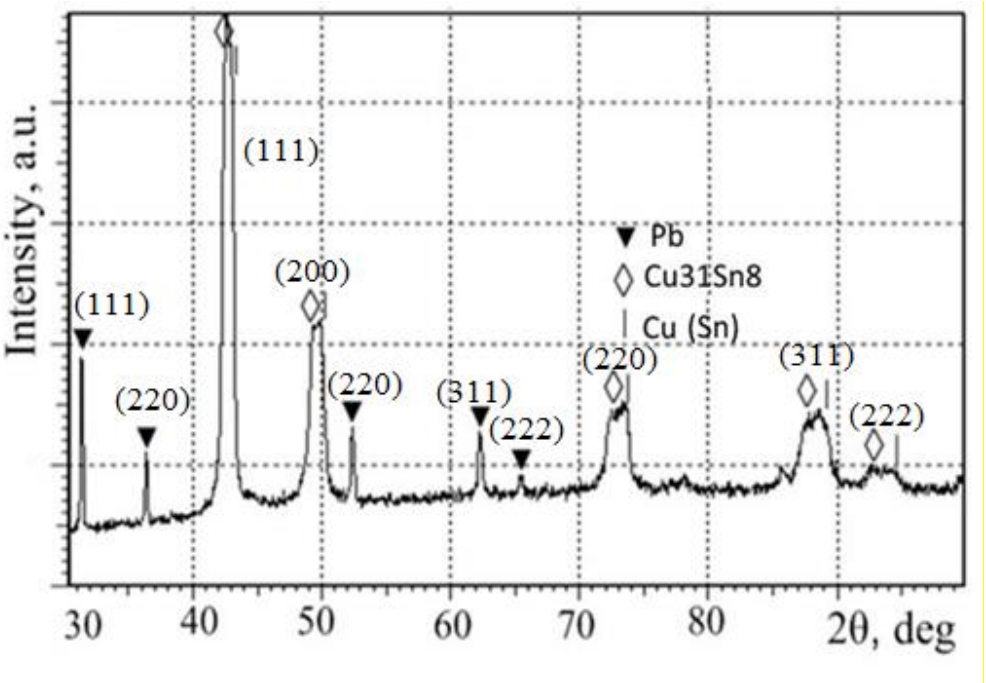


Рисунок 3.12 – Данные рентгенофазового анализа образца из БрО10С10, полученного при скорости охлаждения 158 град/с

Образцы, полученные при малых скоростях охлаждения (рисунок 3.11), состоят из α-фазы (твёрдый раствор олова в меди) и включений свинца. По данным металлографического анализа содержание эвтектоида для таких образцов составляло 2 %, но на рентгенограмме такое количество уже не отображается.

Для высоких скоростей охлаждения (рисунок 3.12) на рентгенограмме кроме пиков, соответствующих твёрдому раствору олова в меди и свинцу, добавляются пики, которые нельзя однозначно идентифицировать. Однако пики эти близки пикам, соответствующим твёрдому раствору олова в меди. Необходимо отметить, что количество этой неизвестной структурной составляющей уже достаточно значительно. При помощи металлографического анализа удалось выяснить, что этой составляющей является эвтектоид ($\alpha+Cu_{31}Sn_8$). Его количество для скорости охлаждения 158 град/с составило 15 %.

Косвенно рост содержания эвтектоида с ростом скорости охлаждения подтверждён данными рентгеноспектрального анализа фаз. Так, скорость

охлаждения 158 град/с дает следующий состав эвтектоида – 24,8 % олова и 75,2 % меди, α-твердый раствор на основе меди при этом содержит 4,6 % олова. Скорость охлаждения 10 град/с дает практически тот же состав эвтектоида – 25,3 % олова – 74,7 % меди, α-твердый раствор в этом случае содержит уже 9,7 % олова. 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. После кристаллизации основной матрицы расплава (твёрдого раствора олова в меди), обогащенной медью, остаётся большее количество металла, обогащённого оловом и попадающего по составу в область γ-фазы, который при охлаждении превращается в (α+δ) эвтектоид.

Проведённые исследования показали существенное влияние параметров процесса кристаллизации на размер и форму свинцовых включений. Установлено, что с понижением скорости охлаждения в морфологии легкоплавкой фазы происходят изменения в сторону сглаживания границ и сфероидизации, а размер этих включений увеличивается. У образцов, охлаждённых с более высокой скоростью, эти включения имели более вытянутую, пластинчатую форму с развитой межфазной поверхностью. Визуальный анализ подтверждает данные зависимости коэффициента сферичности включений свинца от скорости охлаждения (рисунок 3.8) и изменение среднего размера включений свинца при разных скоростях охлаждения (рисунок 3.9), что хорошо согласуется с данными, представленными в работах Мартюшева [75] и Корчмита [5]. При скорости охлаждения 158 град/с средний размер включений свинца для плоской структуры составил 6,35 мкм (максимальный размер – 22,58 мкм), а для 10 град/с – 13,46 мкм (максимальный размер – 26,57 мкм). Из рисунка 3.5, *а* видно, что для отливок, полученных с высокими скоростями охлаждения, свинец выделяется в виде длинных тонких разветвлённых прожилок и лишь

иногда происходит его агломерация в небольшие включения. Количество частиц с максимальным размером составляет порядка 10 % для больших скоростей охлаждения и около 30 % для малых.

Изменение условий кристаллизации также приводит к изменению размеров зерна и расстояний между осями дендритов. На рисунке 3.3 представлены фотографии нетравленой макроструктуры, а на рисунке 3.5 – фотографии травленной микроструктуры БрО10С10 при различных скоростях охлаждения.

Анализ показывает, что увеличение скорости охлаждения приводит к измельчению всех структурных составляющих. При снижении скорости охлаждения происходит рост дендритов, что, в свою очередь, приводит к росту зерна. Причём характер роста зерна в зависимости от условий кристаллизации практически повторяет таковой для расстояния между осями дендритов второго порядка (рисунки 3.6 и 3.7).

Для высоких скоростей охлаждения свинец распределяется в виде тонких прожилок в основном в междендритных стыках и по границам зёрен (рисунок 3.5). Как уже отмечалось, форма включений свинца при этом является вытянутой, межфазная поверхность рваная, неровная. При уменьшении скорости охлаждения включения свинца сфероидизируются и располагаются в основном между осями второго порядка.

Такое строение можно объяснить следующими факторами. При быстрой кристаллизации свинцовые включения не успевают коагулировать и 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 кристаллизации на процесс расслоения приходится гораздо больше времени и свинец успевает коагулировать. При этом он располагается в основном между осями дендритов второго порядка.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения

существенно влияет на структуру оловянистых бронз. Происходят изменения размеров зерна и дендритов матрицы, в количестве и форме включений эвтектоида и свинца. При увеличении скорости охлаждения с 10 град/с до 158 град/с количество эвтектоида увеличивается в 7–8 раз (с 2 до 15 %), он становится более сферичным. Размер свинцовых включений изменяется примерно в 2 раза (от 6,35 до 13,46 мкм). Происходит процесс сфероидизации свинца, а поверхность его включений вместо рваной становится значительно более гладкой. Расстояние между осями дендритов второго порядка уменьшается примерно в 3 раза (с 35 до 12 мкм), на величину такого же порядка уменьшается величина зерна (с 810 до 150 мкм).

3.2 Влияние условий кристаллизации на свойства оловянистых бронз

Такие изменения в структуре исследуемой бронзы в зависимости от условий кристаллизации в значительной степени влияют на её механические свойства. Были проведены исследования твёрдости, прочности, пластичности, циклической долговечности и триботехнические испытания для отливок, полученных при разных скоростях охлаждения.

Зависимость некоторых механических свойств от скорости охлаждения представлена на рисунках 3.13, 3.14 и 3.15. Как видно из рисунка 3.13, с увеличением скорости охлаждения твёрдость увеличивается. Такую зависимость можно объяснить тем, что при высоких скоростях охлаждения в значительной мере увеличивается содержание твёрдого эвтектоида $\alpha+Cu_{31}Sn_8$ (разница в количестве эвтектоида при скорости охлаждения 158 град/с и 10 град/с составляет 7–8 раз). При этом при больших скоростях охлаждения включения эвтектоида более разветвлённые. Ещё одним фактором, влияющим на повышение твёрдости, является измельчение микроструктуры (зернограничное упрочнение).

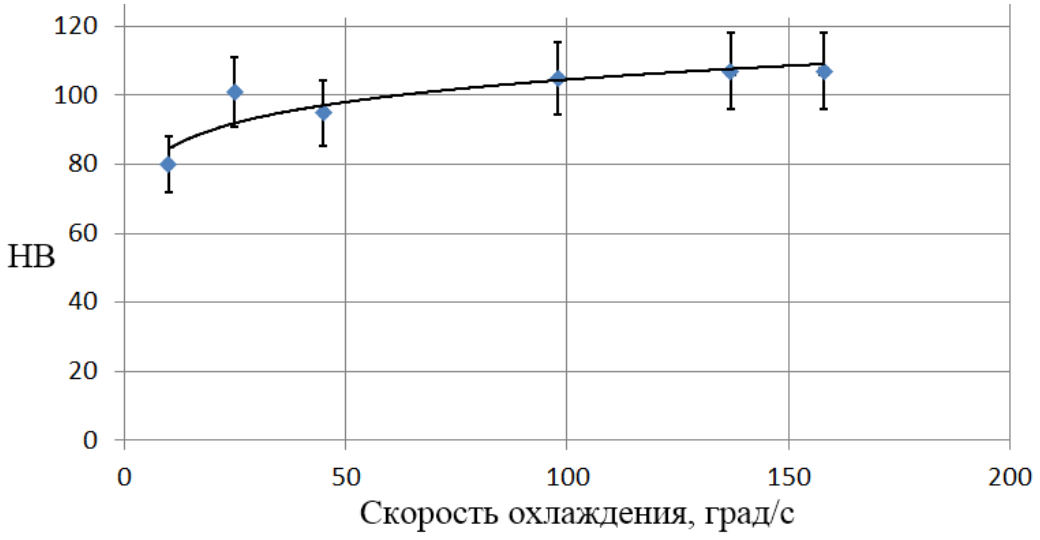


Рисунок 3.13 – Зависимость твердости БрО10С10 от скорости охлаждения

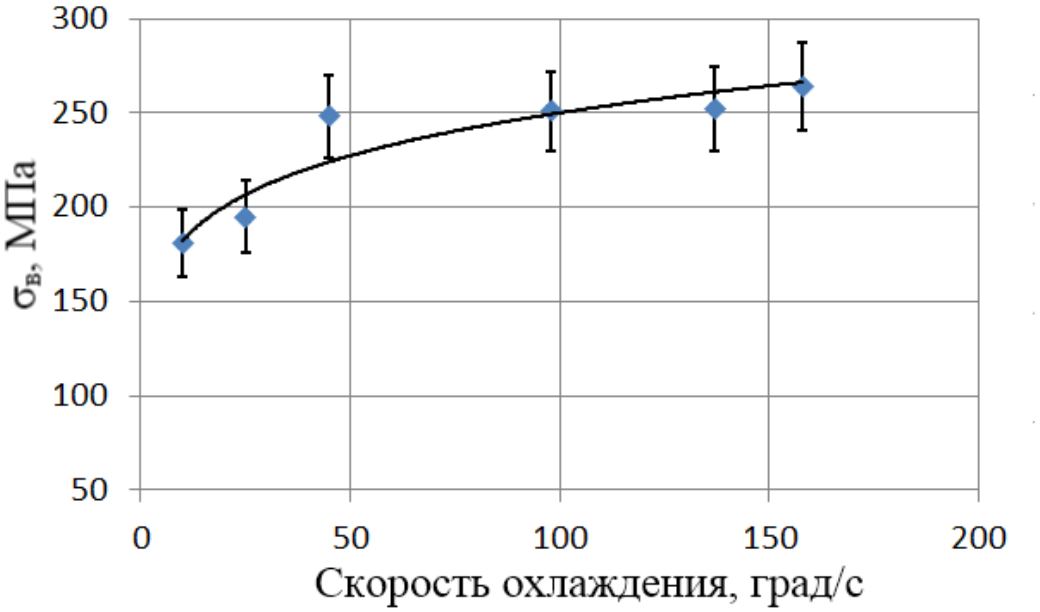


Рисунок 3.14 – Зависимость предела прочности БрО10С10 от скорости охлаждения

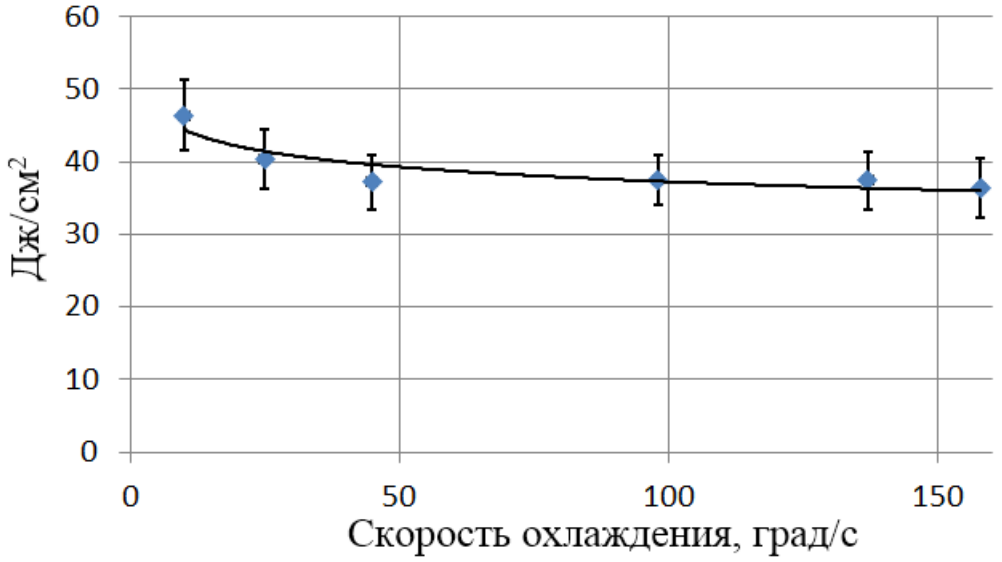


Рисунок 3.15 – Зависимость ударной вязкости БрО10С10 от скорости охлаждения

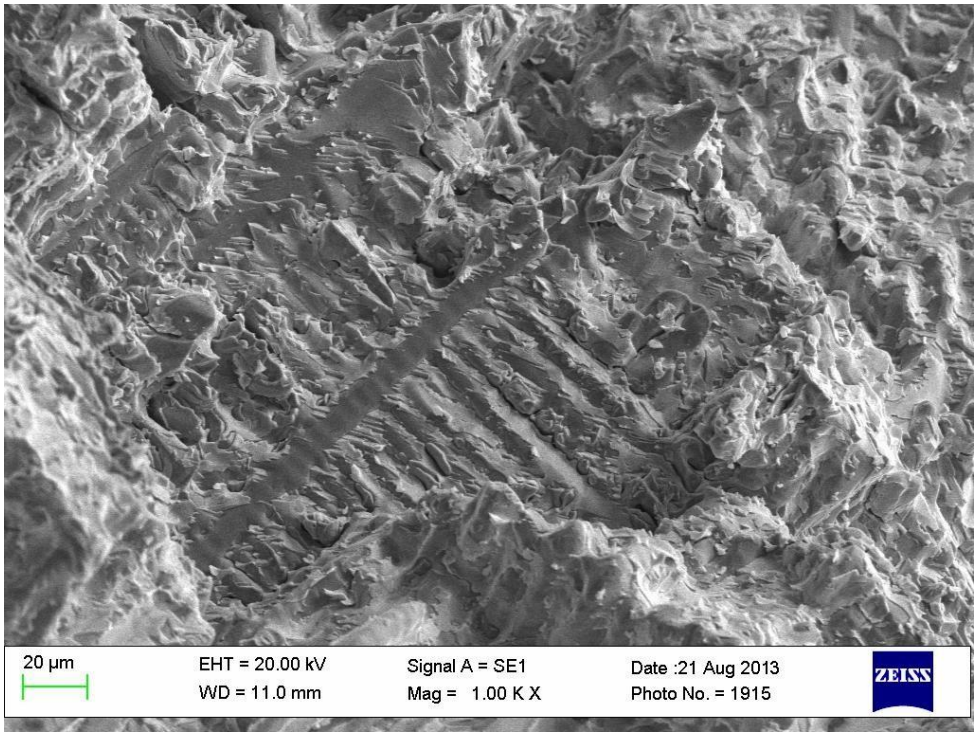
Данные о результатах исследования предела прочности при растяжении представлены на рисунке 3.14. Как видно, характер изменения предела прочности носит такой же характер, что и для твёрдости (что характерно для пластичных материалов). Это обусловлено теми же факторами, что и в предыдущем случае: увеличением количества эвтектоида и измельчением структурных составляющих с увеличением скорости охлаждения. При увеличении скорости охлаждения с 10 до 158 град/с предел прочности возрастает в 1,5 раза (от 181 до 264 МПа).

Изменение же ударной вязкости носит обратный характер (рисунок 3.15): с повышением скорости охлаждения ударная вязкость исследуемых образцов падает. Такое поведение материала расходится с классическими представлениями: при уменьшении размеров зерна (которое происходит при увеличении скорости охлаждения) ударная вязкость должна повышаться. Однако в данном случае величина зерна не играет решающей роли во влиянии на ударную вязкость. Такие факторы, как размер и морфология свинцовой фазы, а также количество эвтектоида являются определяющими.

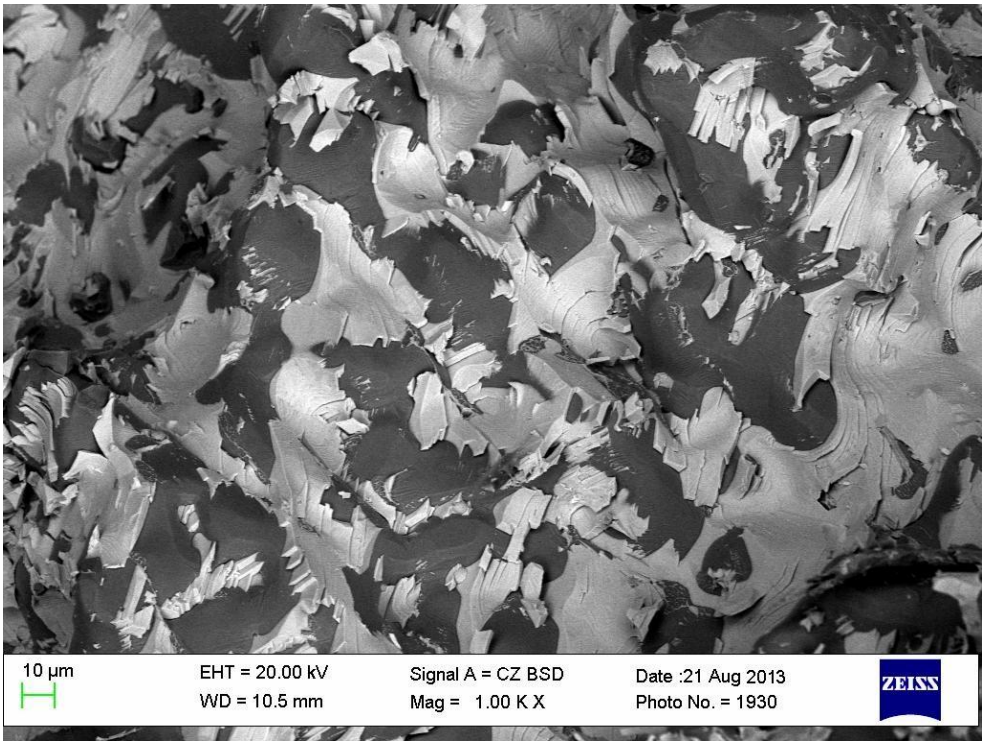
Действительно, эвтектоид в оловянистых бронзах представляет собой твёрдую и хрупкую структуру. Это способствует его вкладу в хрупкую

составляющую разрушения. А как было сказано выше, с увеличением скорости охлаждения в 15 раз количество эвтектоида в бронзе БрО10С10 в значительной степени (в 7–8 раз) увеличивается.

Третьим фактором, влияющим на ударную вязкость, помимо величины зерна и количества эвтектоида, является размер и морфология 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.



а



б

Рисунок 3.16 – Фрактограммы изломов образцов отливок бронзы БрО10С10 при различных скоростях охлаждения: *а* – скорость охлаждения 158 град/с; *б* – скорость охлаждения 10 град/с

Необходимо отметить, что во всех случаях, несмотря на количественные различия в значениях ударной вязкости, разрушение носило преимущественно

вязкий характер. Об этом можно судить по фрактограммам изломов образцов (рисунок 3.16 *а, б*). У образцов, полученных и при низких, и при высоких скоростях охлаждения, излом имеет матовый волокнистый характер без металлического блеска и сколов. На изображениях, полученных при помощи электронного микроскопа, обнаруживается характерное «чашечное» строение излома.

Характер зависимости циклической долговечности от скорости охлаждения будет иметь более сложный вид (рисунок 3.17). Это объясняется множественными структурными факторами. С одной стороны, происходит сфероидизация включений свинца при снижении скоростей охлаждения расплава. Это сказывается положительно на механических свойствах. С другой стороны, уменьшается количество твёрдого эвтектоида и происходит укрупнение зерна, что снижает механические свойства отливок. При этом воздействие, оказываемое вышеприведенными факторами на циклическую долговечность, нелинейное.

Одним из самых главных параметров, влияющих на усталостную прочность металлов и сплавов, является размер зерна [145-148]. Как показано в этих и других исследованиях, усталостные трещины возникают в наиболее деформированных микрообъёмах металла. При этом границы зёрен поликристалла задерживают пластическую деформацию в теле зерна и замедляют распространение усталостных микротрещин. Одним из важных выводов классической работы [145] является получение зависимости числа циклов до разрушения N от среднего размера зерна d. Эта зависимость может быть описана уравнением Томпсона – Бэкофена:

$$lgN = A + Bd^{-1/2}$$

где A и B – параметры.

Согласно этому уравнению, с увеличением скорости охлаждения, а, следовательно, с измельчением структурных составляющих число циклов до разрушения должно увеличиваться. Однако, как мы видим из графика на

рисунке 3.17, этого не происходит в том виде, как описывает уравнение. Связано это с тем, что по мере роста скорости кристаллизации форма свинцовых включений становится более развитой, что, как отмечалось ранее, облегчает распространение трещины по сечению образца. Этот структурный фактор в значительной степени нивелирует положительный эффект от измельчения зерна.

Складываясь, эти факторы формируют сложный характер зависимости циклической долговечности от скорости охлаждения. Исходя из результатов экспериментальных данных, представленных на рисунке 3.17, можно увидеть, что максимальная циклическая долговечность наблюдалась у образцов, полученных при скорости охлаждения 43 град/с. Такая скорость охлаждения соответствует остыванию на воздухе в формы, предварительно перед заливкой, нагретой до температуры 400 °С.

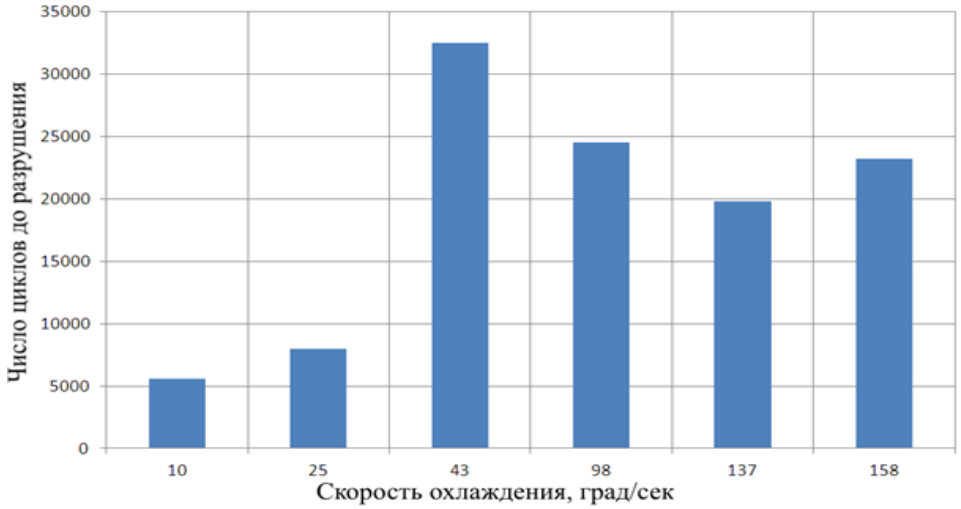


Рисунок 3.17 – Зависимость циклической долговечности от условий кристаллизации бронзы БрО10С10

При исследовании коэффициента трения не была прослежена его чёткая зависимость от приложенной нагрузки, поэтому для каждого образца бралась средняя величина для всего диапазона нагрузок. Были получены следующие зависимости коэффициента трения (таблица 3.2) и величины износа образцов из бронзы БрО10С10 от скорости кристаллизации в условиях граничной смазки (таблица 3.3).

Таблица 3.2 – Зависимость коэффициента трения от скорости охлаждения расплава бронзы БрО10С10 по стали в условиях граничного трения

Скорость охлаждения отливки, град/с	Коэффициент трения
158	0,02
137	0,05
98	0,03
43	0,027
25	0,06
10	0,05

Таблица 3.3 – Зависимость износа БрО10С10 от условий кристаллизации

Скорость охлаждения отливки, град/с	Δm образец, гр	Δm контртело, гр	Величина относительного износа бронзового образца, мг/км·см^2
158	0,006	0,004	0,81
137	0,012	0,01	1,6
98	0,011	0,025	1,4
43	0,002	0,021	0,27
25	0,002	0,01	0,27
10	0,003	0,02	0,41

Как видно из таблицы 3.2, 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 [151-156]. Такая форма, как говорилось выше, достигается при низких скоростях охлаждения. Кроме того, включения свинца небольшого размера, равномерно распределённые по сечению отливки легче

деформируются и формируют равномерную плёнку между трущимися поверхностями, способствуя снижению величины износа и коэффициента трения [157]. Вторым фактором, влияющим на антифрикционные свойства, будет количество и размер эвтектоида [158], 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.

3.3 Выводы

По итогам главы можно сделать вывод: скорость охлаждения существенно влияет на формирование структуры оловянистых бронз. Происходят изменения размеров зерна и дендритов матрицы, в количестве и форме включений эвтектоида и свинца. Расстояние между осями дендритов

второго порядка уменьшается примерно в 3 раза (с 35 до 12 мкм), размер зерна уменьшается в 5 раз (с 810 до 150 мкм). Полученные результаты волне согласуются с классической моделью кристаллизации, согласно которой с увеличением скорости охлаждения (и, соответственно, степени переохлаждения) скорость зарождения центров кристаллизации начинает превалировать над скоростью роста кристаллов. При повышении скорости охлаждения с 10 до 158 град/с количество эвтектоида увеличивается в 7–8 раз (с 2 до 15 %), происходит его сфероидизация (морфология изменяется от включений с коэффициентом сферичности 1,95 до сеточного типа) и уменьшение в размерах. Размер же свинцовых включений изменяется примерно в 2 раза (от 6,35 до 13,46 мкм). Происходит процесс сфероидизации свинца, а поверхность его включений вместо сильно развитой становится значительно более гладкой. При быстрой кристаллизации свинцовые включения не успевают коагулировать и 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 кристаллизации на процесс расслоения приходится гораздо больше времени и свинец успевает коагулировать. При этом он располагается в основном между осями дендритов второго порядка. Изменения 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. После кристаллизации основной матрицы расплава (твёрдого раствора олова в меди), обогащенной медью, остаётся большее количество металла, обогащённого оловом и попадающего по составу в область γ-фазы, которая при охлаждении превращается в (α+δ) эвтектоид.

По результатам исследования зависимости свойств бронзы БрО10С10 от

скорости охлаждения можно сделать вывод, что условия кристаллизации в значительной степени влияют на свойства оловянистых бронз. Это, в свою очередь, определяется их влиянием на структуру исследуемого материала. Установлено, что с повышением скорости охлаждения с 10 до 158 град/с твёрдость увеличивается с 80 до 107 НВ, предел прочности возрастает в 1,5 раза (от 181 до 264 МПа), ударная вязкость 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 40–60 град/с. Наименьший коэффициент трения (0,02–0,027) соответствовал скоростям охлаждения 158 и 43 град/с. Полученные результаты можно объяснить следующими основными структурными факторами. Во-первых, измельчением микро- и макроструктурных составляющих материала, что, как известно, благоприятно сказывается на таких механических свойствах, как твёрдость, прочность, ударная вязкость и циклическая долговечность. Во-вторых, увеличением содержания объёмной доли эвтектоида в сплаве, что способствует увеличению твёрдости, прочности и износостойкости, но в некоторой степени охрупчивает материал, то приводит к падению значения ударной вязкости. И, в-третьих, изменением морфологии включений свинца. При снижении скорости кристаллизации происходит сфероидизация свинца. Этот процесс положительно сказывается на таких механических свойствах как твёрдость, прочность, ударная вязкость из-за того, что включения свинца имеют заведомо более низкие механические свойства, чем сама матрица и их смысле можно рассматривать как «пустоты» в теле отливки и благоприятной формой с точки зрения механических свойств является сфера. Для триботехнических характеристик сферическая форма включений свинца также является желаемой.

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что структурные факторы, согласно принципу суперпозиции свойств, оказывают суммарное воздействие на функциональные свойства свинцово-оловянистых бронз. И поэтому, изменяя скорость кристаллизации, можно получать материал с различными функциональными характеристиками.

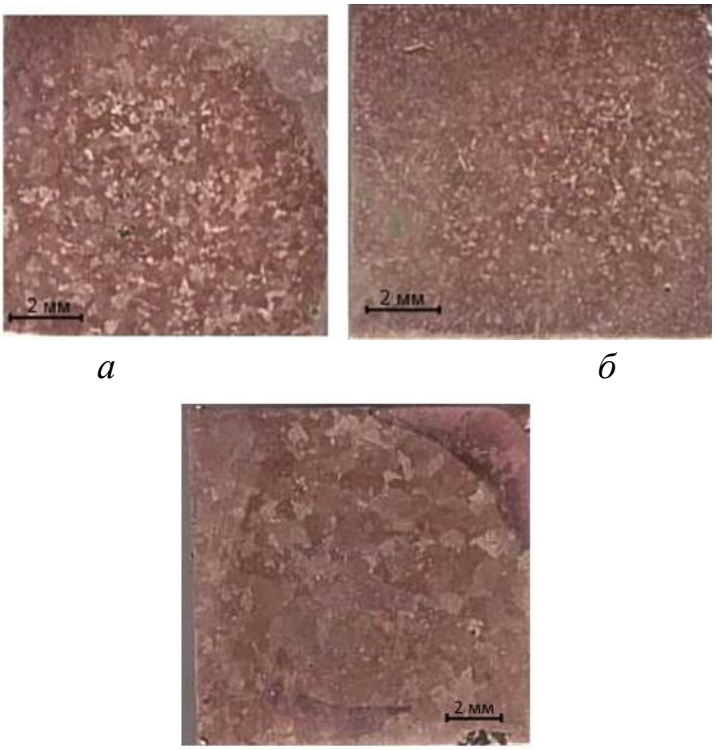
4 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на структуру и свойства многокомпонентных бронз

Одним из перспективных направлений повышения комплекса эксплуатационных свойств металлов в настоящее время является легирование их ультрадисперсными порошками (УДП). Введение их небольшого количества перед процессом кристаллизации в расплав позволяет существенно увеличить прочностные свойства отливок [43, 108, 118]. Но механизм взаимодействия со свинцово-оловянистыми бронзами, а также закономерности процесса такого модифицирования изучены слабо. Однако такое модифицирование медных сплавов перспективно сразу с нескольких точек зрения. Во-первых, введенные в расплав частицы нанопорошков послужат центрами кристаллизации. В результате микроструктура отливок получится более мелкозернистой. Такая мелкозернистая структура будет обладать более высокими прочностными свойствами в сравнении с обычной. Во-вторых, введение дополнительных частиц нанопорошка – зародышей зёрен – позволяет сузить размер температурного интервала кристаллизации сплава. Тем самым достигается понижение усадочной пористости у отливки. Отливка становится более плотной с меньшим количеством дефектов. Это приводит к росту прочностных свойств. В-третьих, частицы нанопорошка оксидов и нитридов металлов обладают высокой температурой плавления и высокой твердостью. Они не растворятся в объеме отливки и останутся в виде наноразмерных включений. В процессе пластической деформации такие включения будут являться препятствием для скольжения дислокаций. Таким образом, равномерно распределенные частицы будут создавать дисперсионное упрочнение отливки. Кроме того, рост прочности матрицы может давать улучшение антифрикционных свойств (снижение коэффициента трения и уменьшение износа).

4.1 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на структуру многокомпонентной бронзы БрО10С10

После обработки порошка оксида алюминия в шаровой планетарной мельнице в смеси с порошком меди его вводили в расплав бронзы БрО10С10, завернув в медную фольгу. Заливку осуществляли в графитовые формы при комнатной температуре. Содержание порошка составляло 0,07; 0,15; 0,25; 0,5; 0,75 и 1,5 % масс.

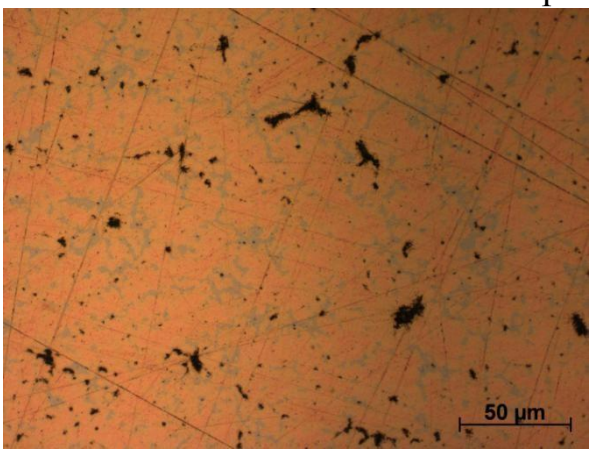
Исходя из теоретических предпосылок, основным следствием введения нанопорошков в расплав должно быть измельчение макро- и микроструктуры, поскольку частицы порошка должны служить зародышами новых зёрен. На рисунках 4.1, 4.2 и 4.3 приведены фотографии макроструктуры и микроструктуры БрО10С10, с применением модифицирования УДП оксида алюминия и без него. Проведённый по этим изображениям количественный анализ структуры по методике, описанной в разделе 2.5, представлен на рисунках 4.8 и 4.9 и в таблицах 4.3. и 4.4.



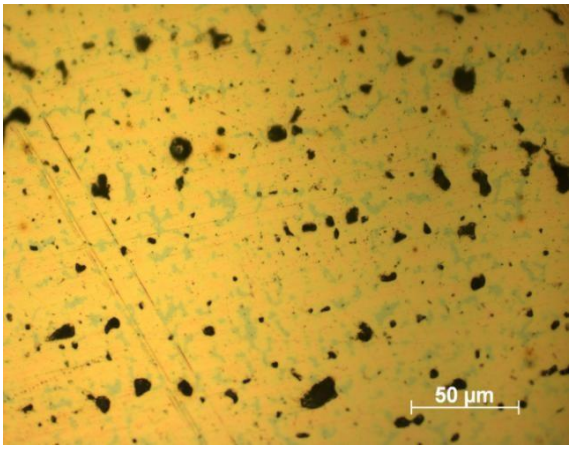
а *б* *в*

Рисунок 4.1 – Макроструктура отливок бронзы БрО10С10 с различным

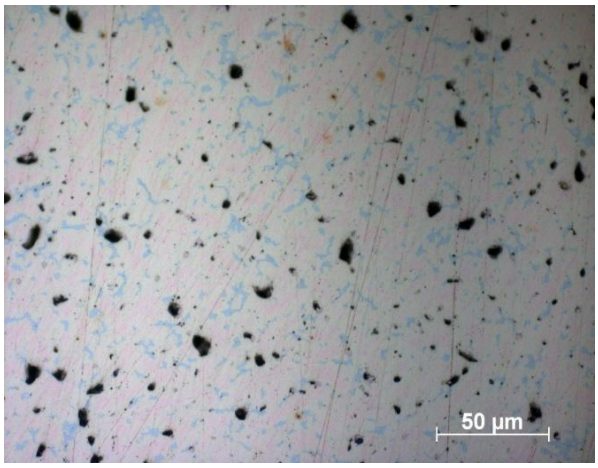
содержанием порошка Al_2O_3: *а* – без порошка; *б* – 0,07 % порошка Al_2O_3; *в* – 1,5 % порошка Al_2O_3



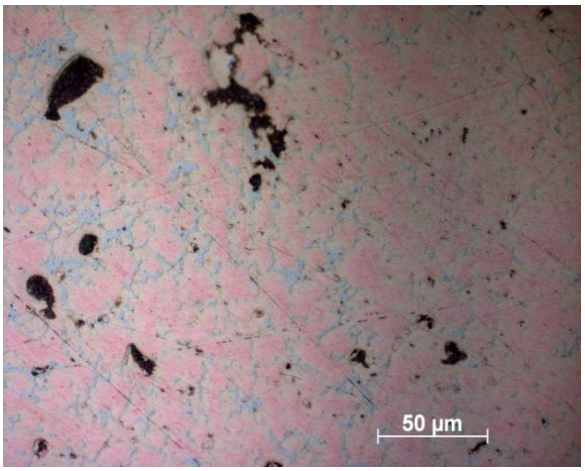
а



б

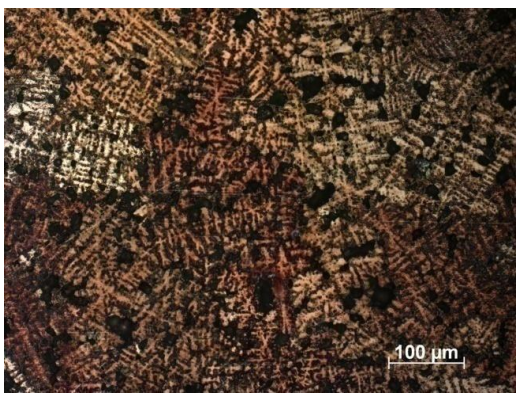


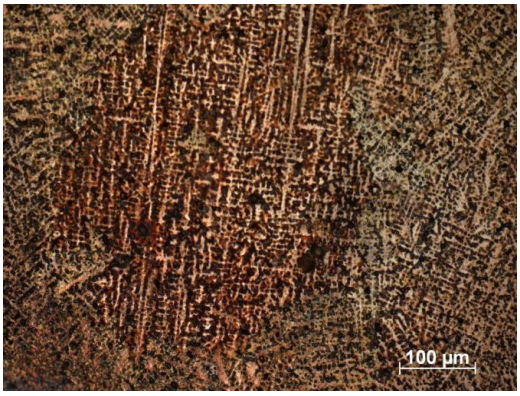
в



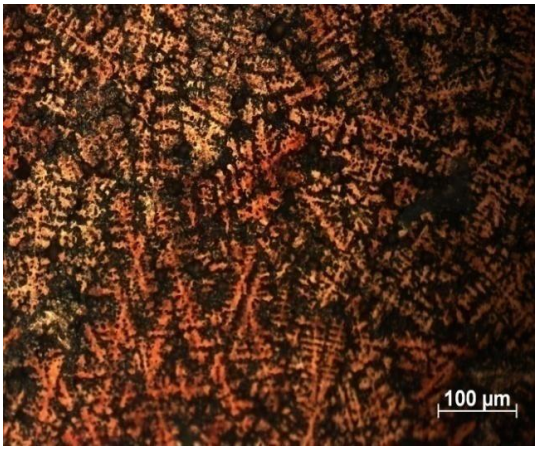
г

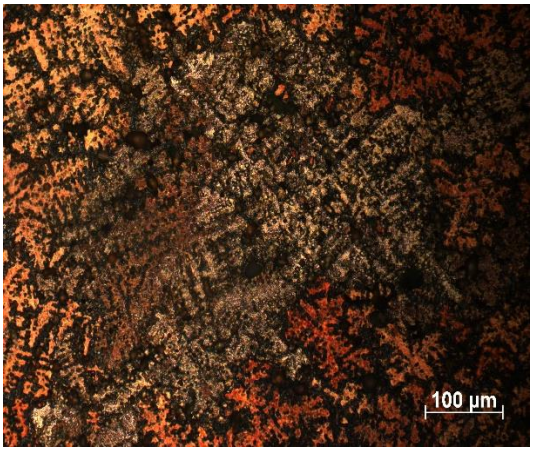
Рисунок 4.2 – Микроструктура отливок бронзы БрО10С10 с различным содержанием порошка Al_2O_3: *а* – без порошка; *б* – 0,07 % порошка Al_2O_3; *в* – 0,75 % порошка Al_2O_3; *г* – 1,5 % порошка Al_2O_3





а *б*





в *г*

Рисунок 4.3 – Травленная микроструктура отливок бронзы БрО10С10 с различным содержанием порошка Al_2O_3: *а* – без порошка; *б* – 0,07 % порошка Al_2O_3; *в* – 0,75 % порошка Al_2O_3; *г* – 1,5 % порошка Al_2O_3

Из рисунков 4.4 и 4.5 видно, что при введении небольшого (до 0,25 масс. %) количества порошка оксида алюминия расстояние между осями дендритов второго порядка уменьшается в 2,5 раза, а размер зерна уменьшается в ~ 1,5 раза. Это говорит о том, что значительная часть частиц порошка послужила эффективными центрами кристаллизации. При увеличении содержания УДП Al_2O_3 структура начинала укрупняться относительно той, которая была получена при небольших концентрациях порошка. При 1,5%-м его содержании отличия структуры от немодифицированной уже не столь

значительны. Это связано с коагуляцией частиц порошка при его достаточно больших (>0.5 вес. %) концентрациях. Необходимо отметить, что измельчение микроструктуры было равномерным по объёму отливки, что косвенным образом говорит о том, что распределение модификатора также было достаточно равномерным и он не всплывал к поверхности отливки.

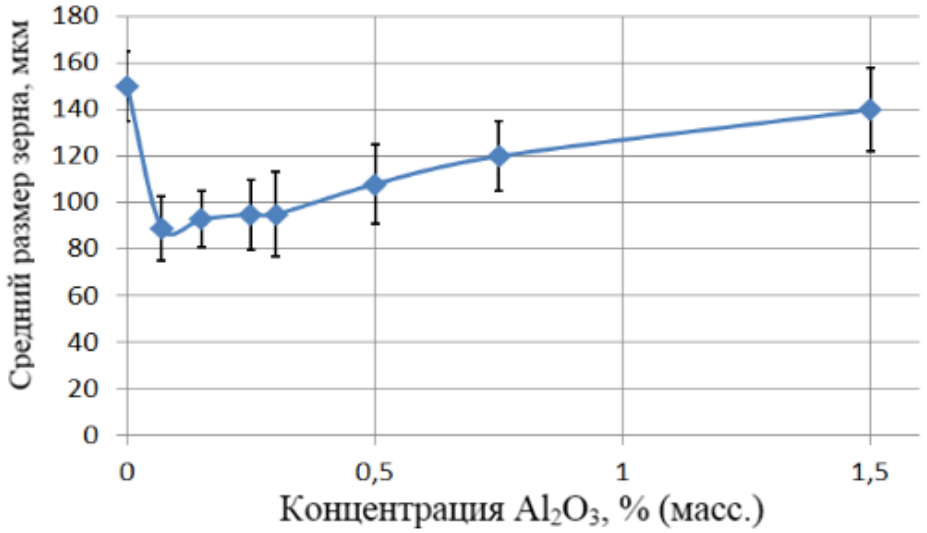


Рисунок 4.4 – Зависимость среднего размера зерна БрО10С10 от концентрации модификатора

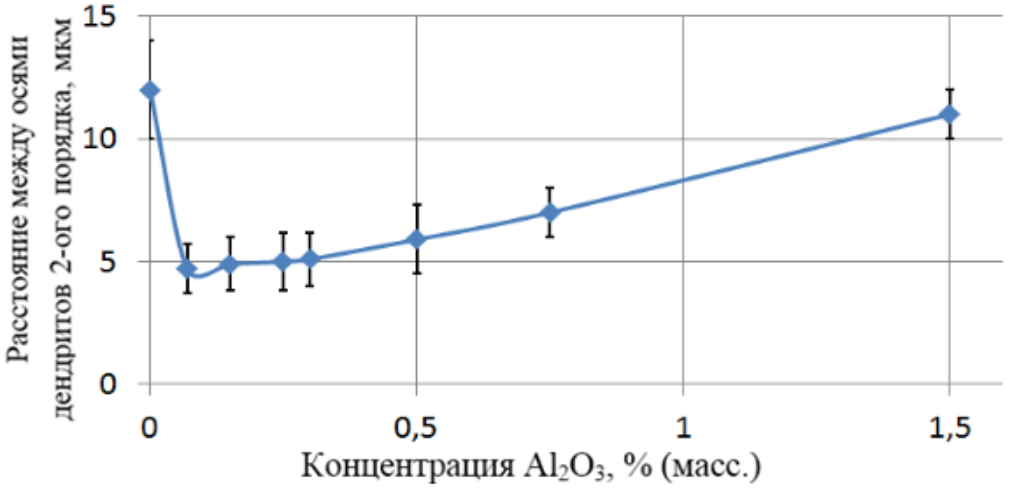


Рисунок 4.4 – Зависимость расстояния между осями дендритов второго порядка БрО10С10 от концентрации модификатора

Таблица 4.1 – Зависимость коэффициента сферичности включений свинца и средних размеров свинцовых включений БрО10С10 от концентрации модификатора

Содержание порошка Al_2O_3, %	Коэффициент сферичности свинцовых включений	Средний размер включений свинца, мкм
0	10,2	6,9
0,07	2,2	5,1
0,15	2,8	7,3
0,25	2,6	9,3
0,5	3,5	9,5
0,75	4,1	15,8
1,5	6,9	18,2

Таблица 4.2 – Зависимость содержания, коэффициента сферичности и средних размеров включений (α+δ) эвтектоида БрО10С10 от концентрации модификатора

Содержание порошка Al2O3, %	Содержание эвтектоида, %	Коэффициент сферичности включений (α+δ) эвтектоида	Средний размер включений (α+δ) эвтектоида, мкм
0	15	-	-
0,07	13	8,2	20,1
0,15	12	9,1	21,8
0,25	14	11,3	16,7
0,5	13	12,7	18,6
0,75	10	-	-
1,5	13	-	-

По данным рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.6) удалось идентифицировать 3 структурных составляющих: α-твёрдый раствор олова в меди, (α+δ) эвтектоид и свинец. Существенного различия по количеству эвтектоида при различных концентрациях модификатора обнаружить не

удалось. С помощью металлографических исследований было найдено, что изменение содержания эвтектоида не столь значительно, как это было при воздействии на ту же бронзу различными скоростями охлаждения. Максимальное отличие (уменьшение с 15 до 10 %) обнаружилось для образца с содержанием модификатора 0,75 %. При этом образцы с добавками 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 (таблица 4.2), коэффициент сферичности уменьшился примерно в 3 раза. Что же касается их размеров, то было обнаружено, что при малых концентрациях модификатора свинцовые включения были в 1,5 раза больше, чем у немодифицированного образца, при средних концентрациях – сопоставимые им, а при высоких концентрациях – крупнее в 3 раза.

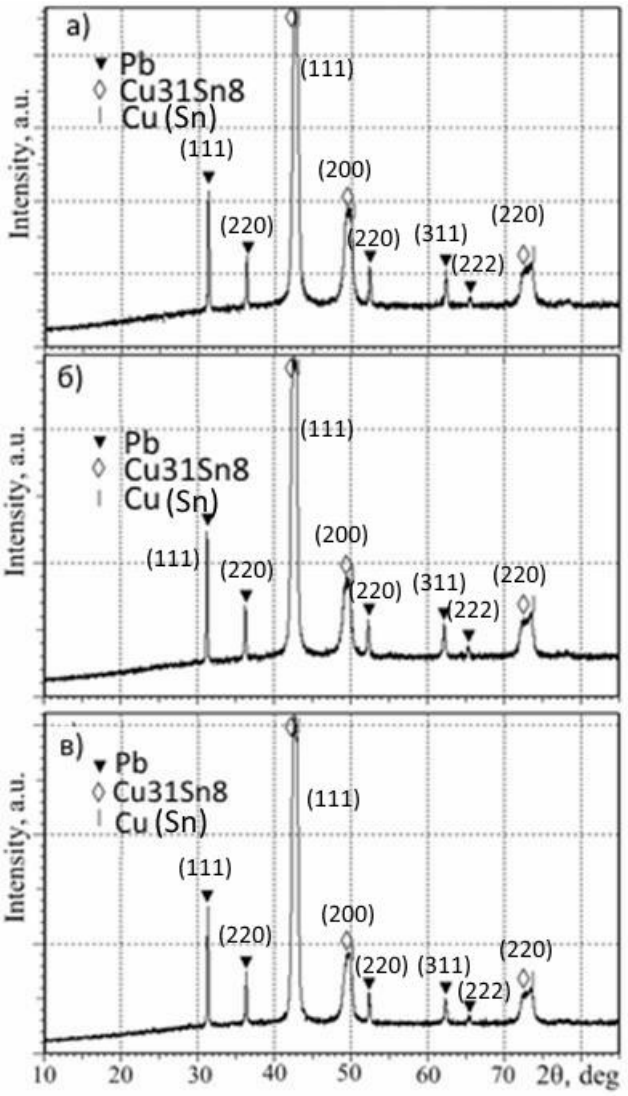


Рисунок 4.6 – Данные рентгеноструктурного анализа образцов БрО10С10 с добавками: *а* – 1,25 % порошка Al_2O_3; *б* – 0,75 % порошка Al_2O_3; *в* – 0,25 % порошка Al_2O_3

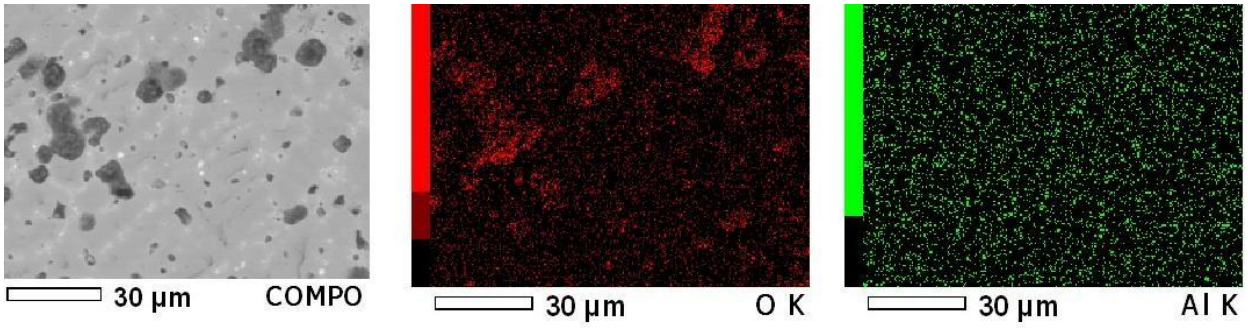
Для определения равномерности распределения порошка-модификатора по объёму отливки проводился энергодосперсионный рентгеновский спектральный анализ образцов (рисунки 4.7 и 4.8). Исследования проводились путём сравнения приповерхностных областей образцов с областями, расположенными в центре отливки, а также сравнивались шлифы, взятые в верхних и нижних частях отливки. Энергодисперсионный анализ показал макроскопически равномерное (т.е. с образованием небольших кластеров, разреженных по объёму матрицы) распределение частиц модификатора как по вертикальному, так и горизонтальному сечениям отливок, что говорит о том,

что после обработки в шаровой планетарной мельнице, частицы УДП оксида алюминия, плакированные медью, хорошо смачиваются расплавом бронзы.

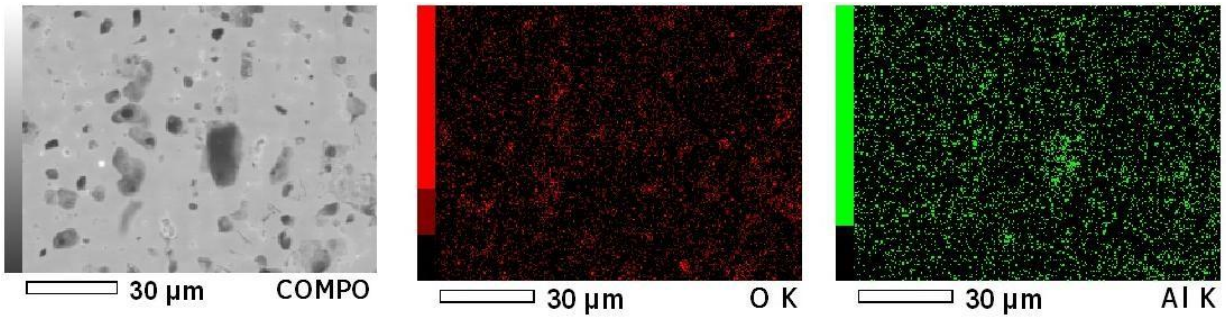
В системе частица – плакирующий метал – расплав ключевую роль во взаимодействии играет электроконтактное взаимодействие. В общем случае потенциалы поверхности двух произвольных фаз будут разными, а, следовательно, будут разными и их электрохимические потенциалы. При тесном контакте фаз происходит перераспределение заряженных частиц, пока не образуется двойной заряженный слой на поверхности раздела, благодаря которому будут меняться поверхностные потенциалы до тех пор, пока уровни Ферми заряженных частиц не сравнятся. Электрическое поле в расплаве в окрестности системы зародыш – плакированная частица вызывается электроконтактным взаимодействием слоя плакирующего металла с расплавом. Часть площади частиц, занимаемая выходами кристаллических дефектов на поверхность, даст основной вклад в межфазные энергии. Это утверждение остается верным не только для потенциала наночастицы, но и для электроконтактного взаимодействия плакирующего слоя. Для металлов, расширяющихся при плавлении, что характерно для большинства металлов и сплавов, хорошим катализатором является плакированная частица-подложка, макропотенциал которой (в контактном положении) больше или равен среднего суммарного значения потенциалов зародыша и расплава. Поэтому для того, чтобы частица порошка-модификатора смачивалась расплавом и послужила катализатором кристаллизации, работа выхода электрона плакирующего частицу металла должна быть выше или равной, работы выхода основного металла расплава [119]. В нашем случае плакирование УДП оксида алюминия медью полностью удовлетворяет этому условию.

При помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было установлено, что с повышением концентрации более 0,5 вес. % модификатора, происходит активный процесс коагуляции его частиц (рисунок 4.7). Агрегаты частиц располагались в порах размерами от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров, образовавшихся в результате выделившихся газов,

адсорбировавшихся на поверхности частиц оксида алюминия. Необходимо отметить, что агрегаты частиц при этом были равномерно распределены по всему объёму отливки.



а



б

Рисунок 4.7– Картирование распределения порошка-модификатора Al_2O_3 при концентрации 0,07-0,25 % (масс.) по сечению образца: *а* – центральная часть шлифа; *б* – периферийная часть шлифа

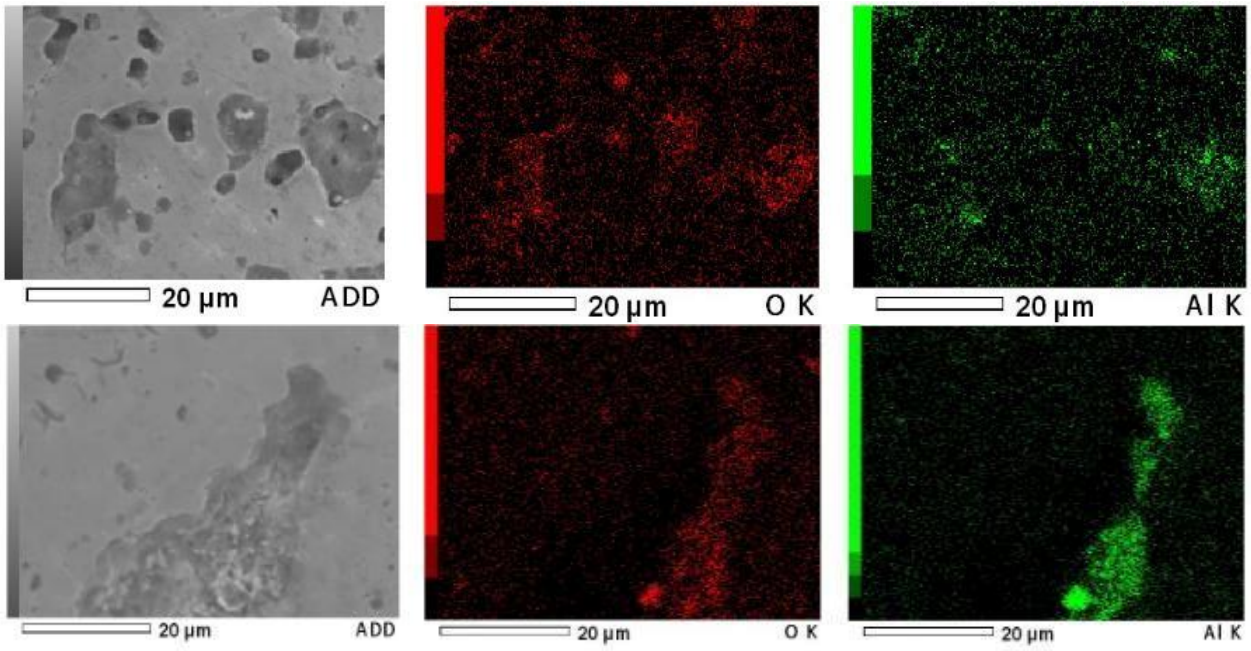


Рисунок 4.8– Картирование распределения порошка-модификатора Al_2O_3 по объёму отливки (данные энергодисперсионного анализа): *а* – 0,75% Al_2O_3; *б* – 1,5% Al_2O_3.

4.2 Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками на механические и служебные свойства многокомпонентной бронзы БрО10С10

Введение в расплав бронзы БрО10С10 ультрадисперсного порошка оксида алюминия привело к измельчению структуры в несколько раз. Такое изменение должно положительным образом отразиться на механических свойствах отливок.

Зависимость твёрдости бронзы БрО10С10 от количества введённого порошка Al_2O_3 представлена на рисунке 4.9.

Как видно из рисунка, изменения значений твёрдости в целом повторяют таковые для изменения микроструктуры. Для отливок, модифицированных 0,07-0,25 % Al_2O_3 и имеющих наиболее дисперсную микроструктуру, значения твёрдости самые высокие. Увеличение твёрдости относительно немодифицированных отливок, полученных с той же скоростью охлаждения, составило порядка 10 %. Для отливок, модифицированных бо́льшим

количеством порошка, увеличение твёрдости либо не произошло, либо составило незначительную величину.

Зависимость предела прочности бронзы БрО10С10 от количества введённого порошка Al_2O_3 (рисунок 4.10) носит тот же характер: с увеличением количества порошка-модификатора значение прочности падает.

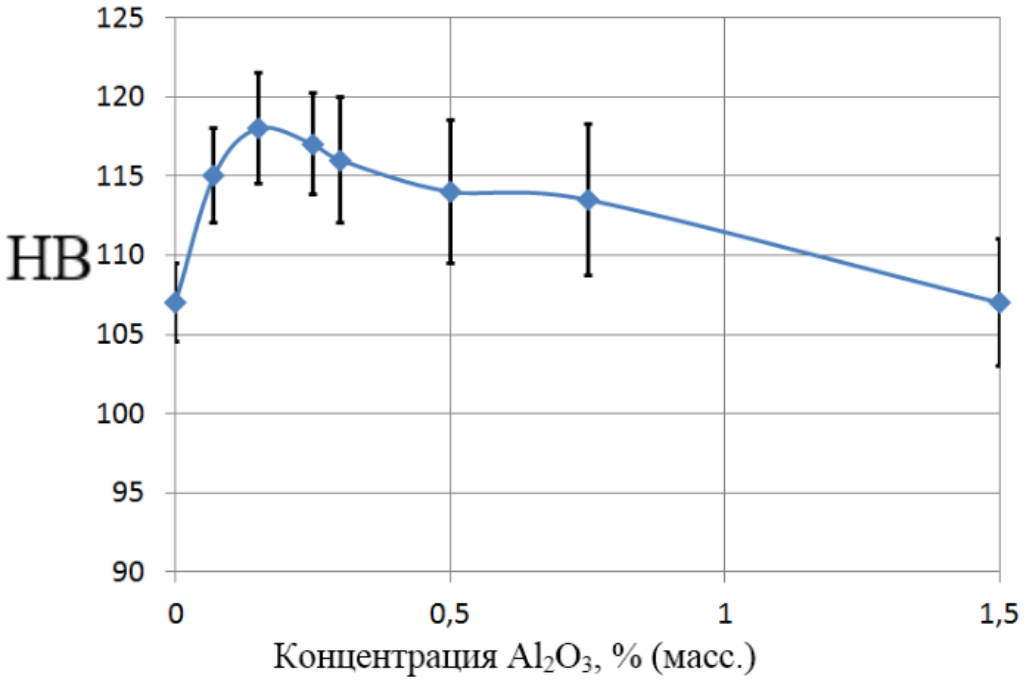


Рисунок 4.9 – Зависимость твердости БрО10С10 от концентрации модификатора

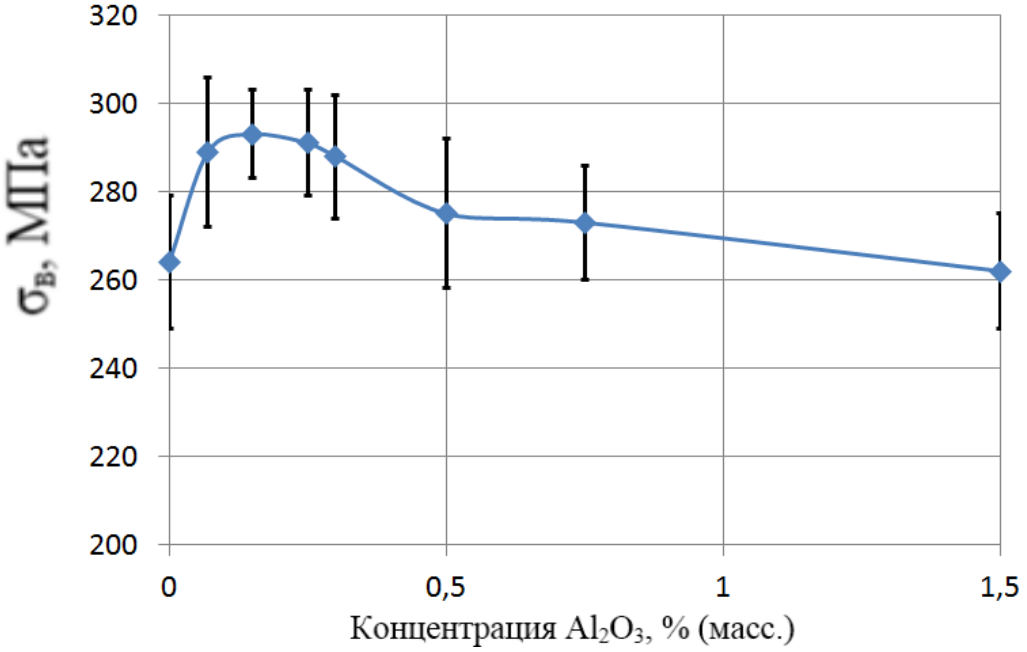


Рисунок 4.10 – Зависимость предела прочности БрО10С10 от количества введённого порошка Al_2O_3

Для ударной вязкости (рисунок 4.11) максимальное увеличение для модифицированных образцов составило 14 %.

Зависимость циклической долговечности БрО10С10 от концентрации порошка оксида алюминия (рисунок 4.12) имеет чёткий тренд на уменьшение числа циклов до разрушения с увеличением содержания модификатора. В отличие от аналогичной характеристики, полученной при изменении скорости охлаждения, в данном случае такие структурные факторы как изменение морфологии и размера включений свинца, а также количества эвтектоида, практически отсутствуют. Поэтому определяющее значение здесь имеет изменение средних размеров зерна, поскольку при переходе через границу зерна уровень напряжения, необходимого для дальнейшего роста трещины, резко возрастает из-за различной ориентации соседних зерен и собственно барьерного действия границы зерна [145, 148- 150].

Одной из центральных ролей в упрочнении металлов ультрадисперсными частицами принадлежит т.н. межфазному слою [164-165]. Неравновесность структуры границ зёрен дисперсноупрочнённых нанокомпозитов обусловлена наличием в межфазном слое избыточной плотности дислокаций. Такие дислокации вносят дополнительный свободный объём в границы, что приводит к изменению их диффузионных свойств. Пик свойств при модифицировании УДП, а затем его снижение связано с существованием адгезионной повреждённости при повышении концентрации добавок и развитием межфазных границ. Кроме того, существует некая «золотая середина» между концентрациями наночастиц их формой и размерами и формой т.н. зон упрочнения, которые они вокруг себя образуют. При описании этих эффектов вводится понятие «предельного коэффициента армирования», т.е. максимальной плотной упаковки дисперсоида в объёме среды. «Насыщение» в композите наступает, когда упрочнённые зоны начинают перекрываться друг с другом.

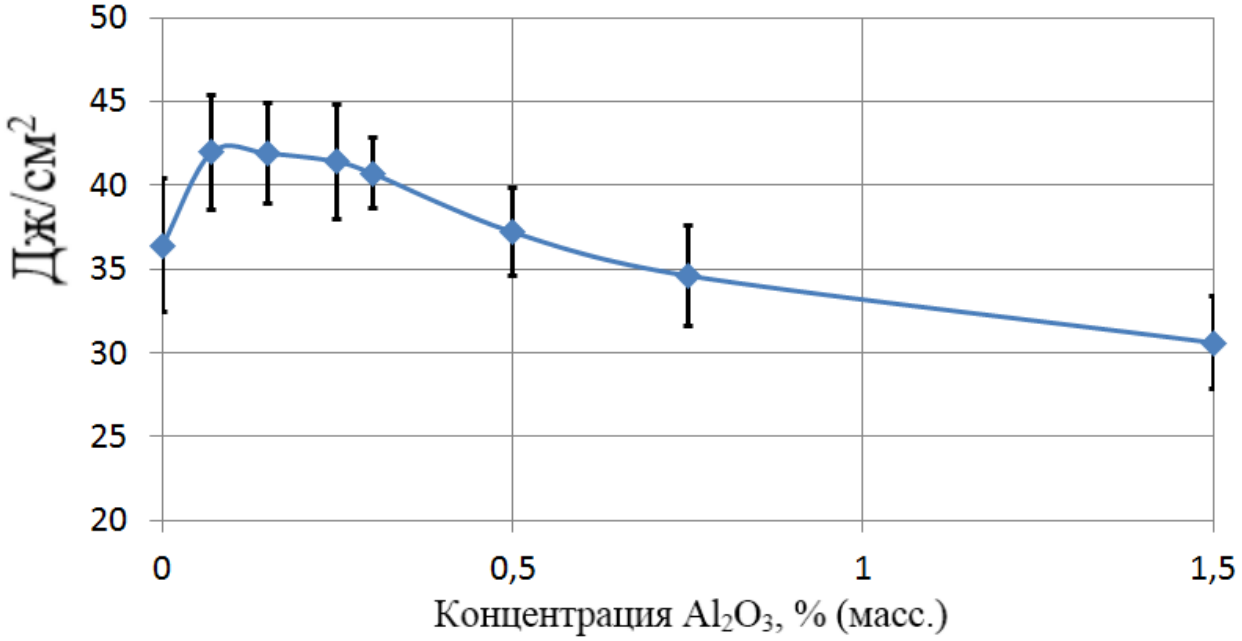


Рисунок 4.11 – Зависимость ударной вязкости БрО10С10 от концентрации модификатора

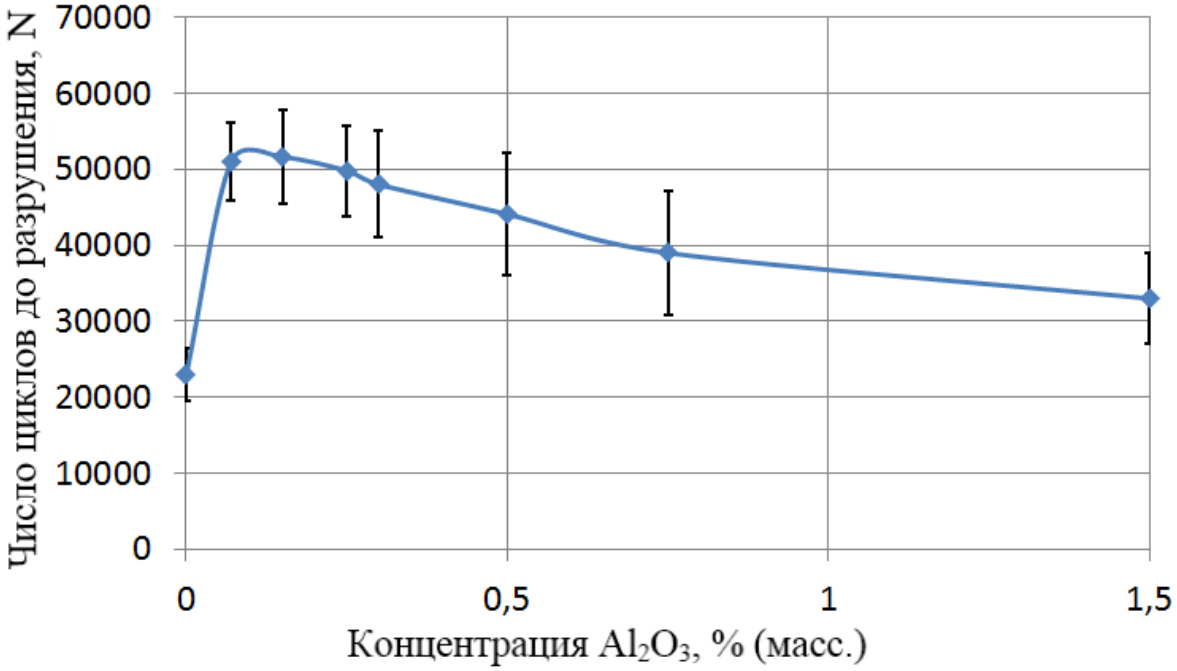


Рисунок 4.12 – Зависимость циклической долговечности БрО10С10 от концентрации модификатора

Наибольший интерес из функциональных характеристик представляет зависимость коэффициента трения бронзы БрО10С10 от количества введённого порошка Al_2O_3 (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Зависимость коэффициента трения бронзы БрО10С10 от количества ведённого порошка Al_2O_3.

Содержание порошка Al_2O_3, %	Коэффициент трения
0	0,02
0,07	0,0075
0,15	0,008
0,25	0,0055
0,5	0,007
0,75	0,009
1,5	0,032

Как видно из таблицы 4.3, коэффициент трения бронзы БрО10С10, модифицированной 0,07-0,5 % оксида алюминия, примерно в 3-4 раза меньше, чем для этой же бронзы, полученной с той же скоростью охлаждения, но не подвергнутой модифицированию. Если брать в расчёт значения коэффициента трения для отливок без порошков, полученных при других скоростях охлаждения, то в некоторых случаях достигается десятикратная разница в пользу модифицированных УДП образцов. Необходимо отметить тот немаловажный факт, что в процессе приработки образцов без модификатора происходил их существенный нагрев уже в области нагрузок 350–400 Н, в то время как нагрев модифицированных образцов даже в диапазоне нагрузок 600–700 Н оставался незначительным. При этом процесс приработки образцов с модифицированием занимал гораздо большее время, а износ был значительно ниже, чем немодифицированных. Существенным является то, что уже в процессе приработки модифицированные образцы показывали низкий коэффициент трения по закалённой стали.

Такое положительное влияние на триботехнические свойства, как уже говорилось выше, связано, согласно принципу Шарпи, со следующими явлениями: в ходе приработки мягкая матрица интенсивно изнашивается до

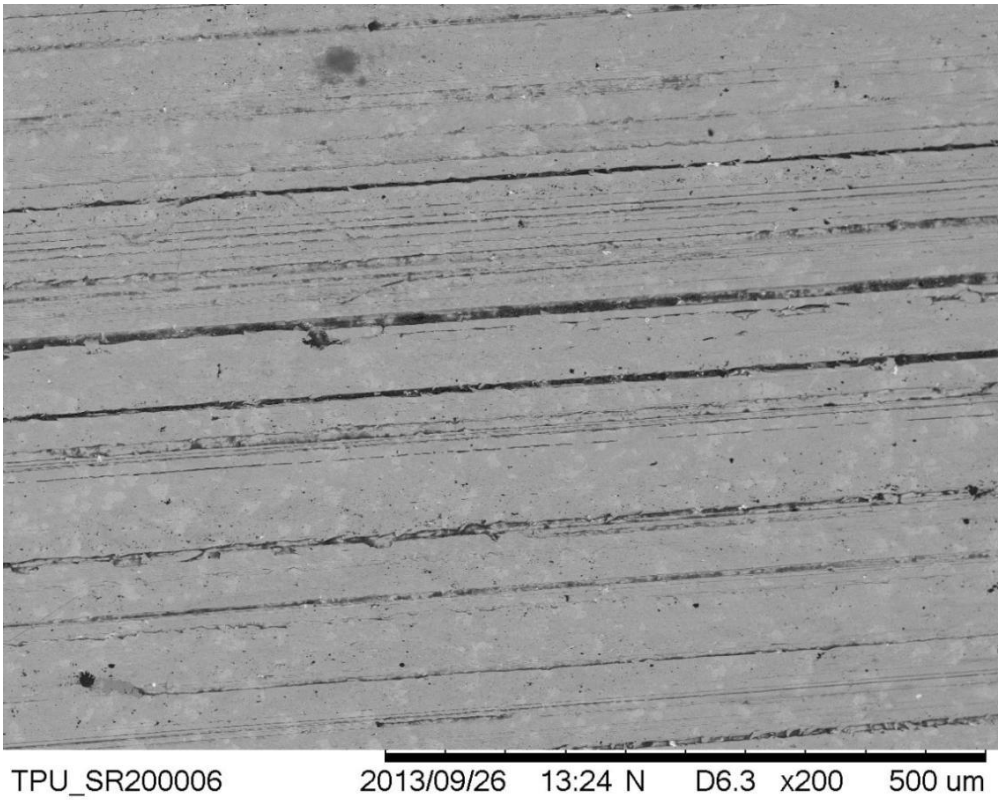
начала выступания наиболее твердых включений из всей массы. Приработка заканчивается, когда вал полностью опирается на твердые частицы, которые обеспечивают высокую износостойкость антифрикционного материала. В качестве таких частиц выступают включения эвтектоида, которые в образцах с концентрацией модификатора 0,07-0,25% расположены равномерно по сечению отливки в виде дисперсных включений со слаборазвитой поверхностью. Мягкая основа при этом, изнашиваясь быстрее, образует систему каналов между наиболее выступившими частицами. По этим каналам циркулирует смазка. Пластичная основа – матрица – дает защитную реакцию (упругая либо пластическая деформация) всего материала подшипника или узла трения на изменение условий. Так же такая пластичная основа обеспечивает хорошую прирабатываемость. Кроме того, высокая дисперсность, равномерное распределение включений свинца у образцов с содержанием модификатора 0,07-0,25% приводят к повышению триботехнических свойств материала поскольку способствуют формированию равномерной плёнки при истирании свинца из основной матрицы в процессе трения [151-155]. При этом в матрице основного металла образуются карманы, в которых задерживается смазка при трении [156, 157].

При анализе зависимости величины износа от количества введённого модификатора (таблица 4.4) нужно, в первую очередь, обратить внимание на то, что для образцов с 0,07 % Al_2O_3 износ меньше, чем для остальных модифицированных образцов. При этом износ контртела для этих образцов (с 0,07 % Al_2O_3) также оказался наименьшим из модифицированной группы, но выше (хоть и не критически), чем для образцов, не подвергшихся модифицированию. Это является значимым, поскольку детали, изготавливаемые из антифрикционных марок бронз, в подавляющем большинстве случаев являются расходными, поэтому большой износ контртела является неприемлемым.

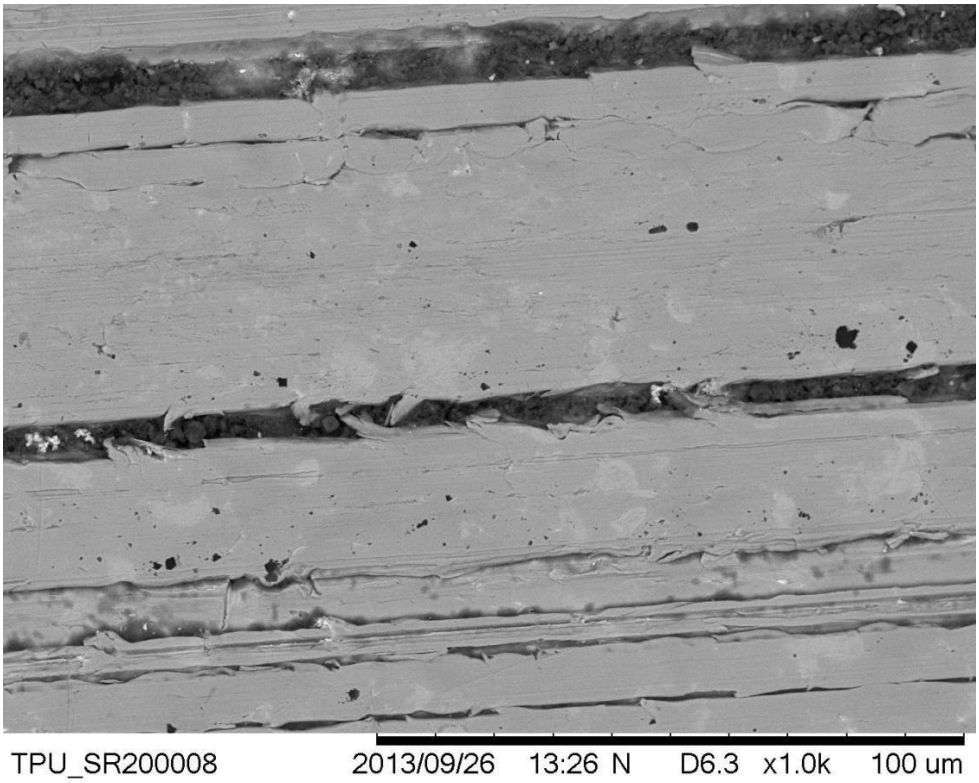
Таблица 4.4 – Зависимость износа бронзы БрО10С10 от количества введённого модификатора в условиях граничной смазки.

Содержание Al_2O_3, %	Δm образец, гр	Δm контртело, гр	Величина износа бронзового образца, мг/(км·см^2)
0	0,006	0,004	0,81
0,07	0,001	0,01	0,14
0,15	0,0015	0,012	0,2
0,25	0,002	0,036	0,27
0,05	0,002	0,02	0,27
0,75	0,011	0,01	1,5
1,5	0,012	0,011	1,66

Уменьшение интенсивности изнашивания для образцов, модифицированных УДП оксида алюминия, объясняется их более высокими механическими свойствами по сравнению с образцами, полученными с различными скоростями охлаждения (за счёт измельчения структуры и дисперсионного упрочнения) [46, 47]. Также большое значение в этом случае имеют морфология и распределение включений эвтектоида, которые при введении модификатора в количестве 0,07-0,25% представляют собой частицы с гладкой межфазной поверхностью, равномерно распределённые по объёму отливки. Наличие этих включений уменьшает долю матрицы на поверхности трения, а их равномерное распределение приводит к уменьшению нагрузки на каждую отдельную частицу [157, 158]. Все эти факторы в совокупности приводят к значительному снижению величины износа при модифицировании материала частицами УДП оксида алюминия (особенно в области концентраций 0,07-0,25%).



а



б

Рисунок 4.13 – Изображения поверхности трения образца из БрО10С10 (0,25 % Al_2O_3): *а* – увеличение х200; *б* – увеличение х1000

В целом, введение УДП-модификатора позволяет реализовать механизм многоуровневого упрочнения за счёт измельчения макро- и микроструктуры сплава путём введения частиц, которые служат эффективными центрами кристаллизации, дисперсного упрочнения, сужения интервала кристаллизации, что приводит к сфероидизации включений свинца и эвтектоида.

4.3 Выводы

После проведённых исследований свойств оловянистой бронзы марки БрО10С10 можно сделать вывод о том, что модифицирование ультрадисперсными порошками в значительной мере влияет на её структуру и служебные свойства. Особенно это характерно для небольших концентраций модификатора (до 0,25 %).

При введении небольшого (0,07-0,25 %) количества порошка оксида алюминия расстояние между осями дендритов второго порядка уменьшается в 2,5 раза, а размер зерна уменьшается 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.

Содержание эвтектоида не претерпевает столь значительных изменений. Максимальное отличие (уменьшение с 15 до 10 %) обнаружилось для образца с содержанием модификатора 0,75 %. 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.

С уменьшением содержания модификатора свинцовые включения становились более сферичными, коэффициент сферичности уменьшался примерно в 3 раза.

Данные энергодосперсионного рентгеновского спектрального анализа

показали, что при увеличении концентрации модификатора выше 0,25 % (масс.) начинается активный процесс коагуляции частиц порошка оксида алюминия, который сопровождается газовыделением адсорбированного на поверхности частиц газа с образованием газовых пор. В этих порах преимущественно располагаются агрегаты частиц модификатора.

Эти структурные изменения сказываются на механических свойствах следующим образом. Для минимальных концентраций модификатора увеличение твёрдости относительно немодифицированных отливок, полученных с той же скоростью охлаждения, составило около 10 %, предела прочности – 10 %, ударной вязкости – 14 %. Это можно объяснить двумя механизмами упрочнения: зернограничного (за счёт измельчения макро- и микроструктуры вследствие введения частиц порошка модификатора, которые служат эффективными центрами кристаллизации) и дисперсионного (частицы УДП оксида алюминия являются препятствиями для скольжения дислокаций). Более всего изменения коснулись значений коэффициента трения – от 4 до 10 раз, если проводить сравнение с образцами, полученными с различными скоростями охлаждения. Значение величины износа для образцов с 0,07-0,25 % модификатора уменьшилось в ~ 3 раза. Основными факторами, оказывающими положительное влияние на триботехнические свойства модифицированного материала, являются морфология, размер и дисперсность включений свинца и эвтектоида.

5 Изготовление литых заготовок втулок-уплотнений

Современная промышленность содержит значительную долю оборудования, в котором существуют узлы трения [71]. Стоит отметить, что детали, работающие в таких узлах, как правило, являются расходными и работают на износ в условиях значительных знакопеременных нагрузок. Поэтому кроме высокой износостойкости, они должны обладать высокими прочностными характеристиками. Примером таких деталей могут служить плунжерные втулки, нагруженные подшипники скольжения, поршневые и маслоплотные кольца и т.д.

Оптимальным материалом для вышеперечисленных деталей с точки зрения износостойкости являются свинцовосодержащие марки антифрикционных оловянистых бронз [59, 109]. Однако при повышенных нагрузках такие материалы склонны к образованию трещин и разрушению вследствие их низкой прочности. Одним из путей, по которому идут изготовители подобных деталей, является использование более прочных алюминиевых бронз. Это приводит к значительному повышению стойкости деталей. Вместе с тем из-за более высокого коэффициента трения снижается ресурс работы дорогостоящего контртела (вала). Более ранний износ вала приведет к необходимости его замены, что нивелирует весь положительный экономический эффект от внедрения прочных и износостойких колец. Еще один распространенный выход – изготовление комбинированных, составных уплотнительных колец, когда внутренняя опорная часть изготавливается из прочной алюминиевой бронзы, а наружная – из износостойкой свинцово-оловянистой. Такой путь решает проблему преждевременного износа вала, но приводит к значительному удорожанию уплотнительных колец, и, кроме того, не всегда конструктивно возможен. Изложенные в работе сведения позволяют решить эту проблему путем совершенствования технологического процесса литья заготовок таких колец, уплотнений, подшипников скольжения.

В качестве практической реализации работы ставилось решить проблему низкой стойкости втулок-уплотнений насосов, входящих в состав аппаратной

линии по переработке отработанного масла. Практическое внедрение работы было реализовано на производственных площадях ООО «ТомскПромЭкология». На предприятии установлена производственная линия из нескольких аппаратов для переработки отработанного масла. Линия содержит большое количество втулок-уплотнений.

Для обеспечения замены вышедших из строя втулок по разработанной технологии изготавливались литые заготовки. На предприятии заготовки обрабатывались и устанавливались в оборудование.

Исходя из условий работы оборудования, расходные детали должны гарантированно обеспечить полный год работы без выхода из строя и без разрушения. В случае преждевременного выхода из строя сменных деталей оборудование останавливается на ремонт. Происходит остановка выпуска производимой продукции. Как следствие – дополнительные потери предприятия за счет простоя оборудования и снижения выпуска продукции. Данные потери могут составлять сумму, превосходящую стоимость новых сменных деталей и всего ремонта. Предприятия осуществляют замену вышедших из строя втулок на новые. Производят втулки такие организации как: Новосибирский завод цветного литья, ЗАО «УЦЗМ» (г. Уфа) и др. Кольца, поставляемые рядом производителей, имеют низкую цену, но вместе с тем не обеспечивают год непрерывной работы оборудования. Это является неприемлемым. Материал таких колец – свинцово-оловянистая бронза марки БрО8С10Ц2Н2. Существуют аналоги таких втулок из других марок бронз с более высокой стоимостью. Стойкость таких втулок выше за счет применения более твердых аналогов свинцово-оловянистых бронз, таких как бронза БрАЖН 10-9-3. Недостаток такой бронзы – более ранний выход из строя контртела. В таблице 5.1 представлены составы таких бронз.

Таблица 5.1 – Элементный состав бронз, из которых изготавливают поршневые и уплотнительные кольца

Марка бронзы	Химический состав, % (по массе)						
	Cu	Sn	Pb	Ni	Zn	Fe	Al
БРАЖН 10-9-3	78	-	-	3	-	10	9
БрО8С10Ц2Н2	78	8	10	2	2	-	-

Результаты исследований, опубликованных индийскими учеными, показали, что коэффициенты трения у бронз марок БРАЖН 10-9-3 и БрО8С10Ц2Н2 отличаются в 2–2,5 раза при одинаковой нагрузке [3].

Таблица 5.2 – Механические свойства антифрикционных бронз, используемых для изготовления уплотнительных и поршневых колец [9]

Марка бронзы	Свойства			
	$\sigma_т$, МПа	δ, %	HB	HV
БрО8С10Ц2Н2	342	6,8	90	125
БРАЖН 10-9-3	564	11,5	139	193

Учитывая вышеизложенное, перед автором работы стояла задача изготовить втулки, обеспечивающие год непрерывной работы без разрушения, а также имеющие невысокую себестоимость и низкий коэффициент трения.

5.1 Определение оптимальных условий получения литых заготовок

Важным фактором, наиболее сильно влияющим на качество отливок, является выбор оптимальных параметров технологического процесса литья заготовок. На основе проведенных исследовательских работ, описанных в предыдущих главах, был сформирован технологический процесс, позволяющий получать бронзовые отливки с высокими механическими и

прочностными свойствами. Так как втулки достаточно массивные (вес заготовки около 8 кг) их отливали традиционным способом литья в песчано-глинистую форму.

Скорость заливки расплава определялась исходя из того, чтобы создать наиболее благоприятные условия для направленного затвердевания и питания литейной формы. Слишком низкие скорости заливки расплава приводят к образованию литейных дефектов – неслитин, ликвационной неоднородности, газовой пористости. При высокой скорости заливки идет захват расплавом воздуха и его попадание внутрь отливки с образованием газовых дефектов. Согласно сведениям, изложенным в работах М.В. Мальцева, М.В. Пикунова, А.В. Корчмита [16, 57, 61], для литья заготовок массой около 1 кг оптимальное время кристаллизации и полного затвердевания будет составлять 30…40 с. Поэтому необходимо выбирать скорость заливки расплава в пределах 0,16…0,2 кг/с.

При выборе материала для изготовления заготовок втулок необходимо учитывать, что основная причина их разрушения не износ, а накопление микроповреждений и постепенное развитие усталостной трещины. С этой точки зрения вместо стандартно используемой бронзы БрО8С10Ц2Н2 целесообразно выбрать более прочную бронзу марки БрО10С13Ц2Н2. В такой бронзе содержится 10 % олова, что обеспечивает высокое содержание эвтектоида – твердой составляющей. И обеспечивает отливкам достаточно высокую твердость и прочность. В то же время при дальнейшем увеличении содержания олова прочность бронзы будет снижаться в результате охрупчивания избыточными включениями эвтектоида. Введение в состав бронзы 2 % цинка улучшает литейные свойства бронзы и не оказывает заметного воздействия на механические свойства. Введение же бо́льшего количества цинка усилит газообразование из-за низкой температуры кипения цинка, что приведет к значительному увеличению газовых дефектов.

Свинец не растворяется ни в одной из фаз такой многокомпонентной бронзы и выделяется в виде отдельных включений [8, 74, 75]. Свинец имеет

низкую температуру плавления (~ 327 °С) и низкие механические свойства, поэтому может предотвращать заедание и схватывание узлов трения в условиях перебоя в подаче смазки. Однако концентрацией, не снижающей механические свойства отливок, является 1–2 %. Оптимальной концентрацией, позволяющей сохранить прочностные свойства в допустимых пределах и повысить триботехнические характеристики, будет 10–12 %. Использование модифицирующих добавок ультрадисперсного порошка оксида алюминия в технологии изготовления бронзовых отливок позволяет существенно повысить прочностные свойства [108, 115, 118]. Благодаря этому содержание свинца в бронзе было повышено до 13 %. Это позволило еще повысить триботехнические характеристики (снизить коэффициент трения), но благодаря вводу добавки ультрадисперсного порошка механические характеристики не снизились. Добавка 2 % никеля приводит к упрочнению многокомпонентной бронзы, а также способствует равномерному распределению включений свинца по объему отливки. Повышение содержания никеля более 2% приводит к падению ударной вязкости отливок [8].

Добавка порошков в расплав сопряжена с рядом проблем. Материалом, пригодным для введения в расплав бронз, являются порошки оксидов металлов (ZrO_2, Al_2O_3). Для многокомпонентных бронз целесообразно выбрать порошок оксида алюминия, полученный плазмохимическим способом. Это обусловлено тем, что такой порошок имеет большое количество фаз. Основные трудности, возникающие при введении порошка, заключаются в том, что его частицы не смачиваются расплавом. В итоге тугоплавкие частицы порошка будут в худшем случае просто всплывать на поверхность расплава, имея более низкую плотность. В лучшем случае распределение частиц порошка по отливке будет неравномерным. Для решения этой проблемы порошок оксида алюминия перед введением в расплав дополнительно обрабатывается в шаровой мельнице и вводится в расплав в виде, своего рода, лигатуры. В шаровой мельнице мелкодисперсный порошок оксида алюминия

плакируется порошком меди. Полученная смесь заворачивается герметично в медную фольгу и затем добавляется в расплав.

Такие условия затвердевания бронзовых отливок (бронзы марки БрО10С13Ц2Н2) из-за дисперсионного и зернограничного упрочнения благодаря добавке ультрадисперсного порошка, а также из-за благоприятной морфологии включений свинца и эвтектоида (со сглаженной межфазной поверхностью) обеспечивают наибольшую износостойкость и циклическую долговечность.

5.2 Технология выплавки свинцово-оловянистой бронзы

Бронзу марки БрО8С13Ц2Н2 выплавляли в высокочастотной индукционной печи ВЧГ2-100/0,066. Плавка производилась из технически чистых металлов. Тигель использовался из обычного и силицированного графита. Шихта для выплавки бронзы состояла из следующих компонентов:

- медь катодная марки М1к (ГОСТ 859-78);
- свинец листовой марки С-2 (ГОСТ 3778-77);
- олово прутковое марки О-1пч (ГОСТ 860-75);
- никель гранулированный марки Н-1 (ГОСТ 849-70);
- цинк чушковой марки Ц-1 (ГОСТ 3640-79);
- в качестве раскислителя используется медь фосфористая марки МФ1 (ГОСТ 4515-93).

Плавка в тиглях из силицированного графита (карборундовых тиглях) сокращает время простоев в связи со сменой тигля в 3 раза. Среднее число проведенных плавок на одном тигле, изготовленном из силицированного графита, выше в 5…9 раз в сравнении с показателем тигля из обыкновенного графита.

Так как тигель из силицированного графита насыщен кремнием, на поверхности расплава образуется пленка из его соединений и окислов,

подобная жидкому стеклу. Пленка действует как защитные флюсы – предохраняет расплав от взаимодействия с газами атмосферы и снижает угар легкоплавких элементов. Следовательно, необходимость в использовании специальных флюсов отпадает. Рентгенофлуоресцентный анализ отлитых образцов показал, что кремний из тигля не попадает в отливки. В таблице 5.3 приведены результаты такого анализа для отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, изготовленных с использованием тигля из силицированного графита.

Таблица 5.3 – Химический состав бронзовых образцов залитых в тигель из силицированного графита

Марка бронзы	Cu	Pb	Ni	Zn	Si	P	Cl	Ti	Fe	Sn
БрО10С13Ц2Н	72,688	12,86	1,918	2,115	0,028	0,092	0,03	0,01	0,034	10,225

Литературные источники содержат противоречивые сведения о ведении плавки и раскислении расплава многокомпонентных бронз [8, 12, 60, 61, 78]. Основные вопросы касаются последовательности введения компонентов в расплав и порядка раскисления. В настоящей работе отдается предпочтение рекомендациям ведущего российского ученого в области медных сплавов В.М. Чурсина и его коллегам. В их работах вопросы металлургии литья медных сплавов основываются на происходящих при плавке в расплаве физико-химических процессах.

Перед началом плавки производили прокалку тиглей. В прокаленный тигель в первую очередь загружали медь. Производили форсированную плавку меди и её перегрев до температуры 1200 ± 10 ºС. Затем производили первичное раскисление фосфористой медью. Количество фосфористой меди – 2,5 % от веса всей шихты. Далее вводились легирующие элементы: измельченный и подогретый никель, цинк, олово и, в последнюю очередь, легкоплавкий свинец. После введения этих элементов расплав снова перегревается до температуры 1200…1220 ºС. Затем выключается индукционная печь, очищается зеркало расплава от пленки шлака. Перед

разливкой производилось окончательное раскисление. Загружали вторую порцию фосфористой меди в количестве 1,5 % на вес всей шихты. Второе раскисление позволяет удалить неметаллические примеси, вводимые с легирующими элементами, за счет понижения поверхностного натяжения зеркала расплава и повышения у расплава жидкотекучести.

5.3 Последовательность операций технологического процесса выплавки деталей из многокомпонентной бронзы БрО10С13Ц2Н2

1. Изготовление литейной формы из песчано-глинистой смеси. Втулки-уплотнения представляют собой отливки в виде кольца, наружный диаметр которых составляет около 160 мм, внутренний – 110 мм, а высота – 85 мм. Вес такой отливки после удаления литниковой системы и с учетом припуском на последующую механическую обработку ~ 8 кг. Для их изготовления использовался метод литья в песчано-глинистую форму. Изготовление формы производилось по деревянной модели втулки, по стандартной технологии.

2. Предварительная подготовка модификатора в шаровой мельнице «Активатор-2SL». Для обработки в мельнице брались полученный плазмохимическим способом порошок оксида алюминия (средний размер частиц 0,8 мкм) и крупнодисперсный порошок меди ПМС-1 (средний размер частиц ~60 мкм). Вес порошков, обрабатываемых за дну загрузку, – 50 г. Частота вращения планетарного диска – 600 об/мин. Вес шариков, используемых для перемешивания, – 300 г. Засыпка подготовленного порошка в капсулу из медной фольги с герметизацией. Количество порошка – 0,07 % от веса всей шихты.

2. Выплавка бронзы (марка БрО10С13Ц2Н2, хим. состав приведен в таблице 5.3) в индукционной высокочастотной печи в тигле из силицированного графита. Для плавки использовались технически чистые металлы. Шихта состояла из: катодной меди марки М1к (ГОСТ 859-78), листового свинца марки С-2 (ГОСТ 3778-77), пруткового олова марки О-1

(ГОСТ 860-75), гранулированного никеля марки Н-1 (ГОСТ 849-70), чушкового цинка марки Ц-1 (ГОСТ 3640-79), раскислителя – фосфористой меди марки МФ1 (ГОСТ 4515-93). После добавки раскислителя добавляется обработанный порошок в медной фольге.

3. Заливка расплава в литейную форму. Кристаллизация расплава. Извлечение отливки из литейной формы и очистка от нагара.

4. Визуальный контроль поверхности отливки на наличие дефектов.

5.4 Микроструктура отливок, морфология свинцовых включений

Для исследования влияния добавки в расплав частиц ультрадисперсного порошка оксида алюминия проводился анализ микроструктуры и качественный рентгеновский анализ сплава БрО10С13Ц2Н2. Перед проведением анализа по [9, 51, 56, 74] был определён возможный фазовый состав материала:

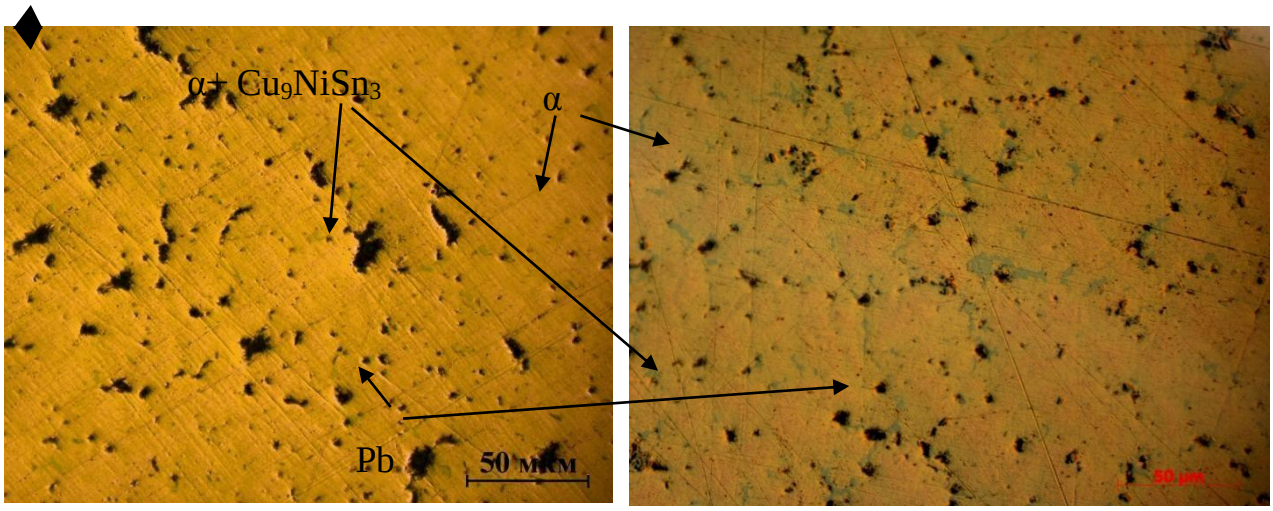
- матрица – α-твердый раствор олова, никеля, цинка в меди, имеющий ГЦК решётку с параметром *a*, значение которого может варьироваться от 3,615 Å для чистой меди до 3,695 Å для легированной меди [56];
- δ-фаза – электронное соединение $Cu_{31}Sn_8$, имеющая сложную кубическую решётку с электронной концентрацией 21/13 (a = 17,98 Å) [2, 98];
- θ-фаза – соединение $Ni_3Cu_2Sn_3$, имеющее гексагональную решётку с параметрами: a = 4,09 Å c = 5,19 Å, c/a = 1,26. Имеет электронную концентрацию 7/4 [51, 74];
- включения чистого свинца с гранецентрированной кубической решёткой, имеющей параметр a = 4,939 Å.

По результатам рентгеновского фазового анализа удалось идентифицировать все эти фазы, исключая θ. Отличие фазового состава многокомпонентной бронзы от более простой оловянистой БрО10С10 заключалось в составе α-твердого раствора, где помимо олова в меди растворены никель и цинк. Также отличия коснулись состава δ-фазы. В

многокомпонентных бронзах, содержащих никель, часть атомов меди, входящих в состав δ-фазы, замещаются 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 появляется Cu_9NiSn_3 [5]. Таким образом, фазовый состав многокомпонентных оловянистых бронз, содержащих помимо олова никель и цинк в небольших (2-3%) количествах, подобен составу двойных оловянистых бронз.

Исходя из этого, бронза БрО10С13Ц2Н2 – трехфазный сплав (рисунок 5.1).

На рисунке 5.1 приведена микроструктура отливки заготовки втулки, полученной по описанной выше технологии с использованием добавки порошка, и отливки, полученной без использования добавков порошков. Видно, что использование добавки порошка привело к увеличению содержания твердых включений – эвтектоида. Содержание свинца в отливках не изменилось. Численный компьютерный анализ показал, что включения свинца сфероидизировались.



а *б*

Рисунок 5.1. Микроструктура отливок, полученных:

а – по стандартной технологии литья;

б – по разработанной технологии с использованием добавки

Для колец, полученных по стандартной технологии, значение коэффициента сферичности составило ~3,3, при использовании порошка – 1,9. Также изменилась и величина зерна. Если у отливки, изготовленной по стандартной технологии, средний размер зерна составил 0,1–0,15 мм, то после модифицирования добавками порошка средний размер зерна значительно уменьшился до величины 0,04–0,07 мм.

Такие изменения в структуре отражаются и на механических свойствах. Сравнительный анализ механических свойств отливок, полученных по различным технологиям, приведен в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Механические свойства отливок из бронз, полученных по разным технологиям

Марка бронзы, технология получения	Свойства		
	$\sigma_т$, МПа	δ, %	НВ
БрО8С10Ц2Н2 (литьё в песчано-глиняную форму, без модифицирования)	322	6,5	89
БрО10С13Ц2Н2 (литьё в песчано-глиняную форму, без модифицирования)	297	6,0	88
БрО10С13Ц2Н2, (литье с использованием модифицирования подготовленным ультрадисперсным порошком оксида алюминия)	339	5,9	90

Механические свойства сравнивали на втулках, изготовленных из бронзы, используемой российскими производителями, бронзы марки БрО10С13Ц2Н2 и отливках из БрО10С13Ц2Н2 по разработанной технологии. Сравнение показало, что твердость всех колец практически одинакова и составляет НВ 89. Использование бронзы марки БрО10С13Ц2Н2 дает снижение механических свойств в сравнении с БрО8С10Ц2Н2 из-за большего

содержания свинца. Это падение механических свойств компенсируется использованием добавки ультрадисперсного порошка оксида алюминия, при этом итоговая прочность получается даже выше, чем у БрО8С10Ц2Н2.

Таким образом, действие ультрадисперсного порошка на структуру и свойства многокомпонентной оловянистой бронзы БрО10С13Ц2Н2 аналогично влиянию на двойную бронзу БрО10С10 из-за подобия фазового состава материалов: происходит измельчение зерна и дендритов, наблюдается сфероидизация включений свинца и эвтектоида. Это положительным образом сказывается на таких механических свойствах, как предел прочности и ударная вязкость.

5.5 Промышленные испытания втулок-уплотнений из БрО10С13Ц2Н2

Требования, предъявляемые к втулкам-уплотнениям, – это обеспечение герметичности, низкий коэффициент трения и бесперебойная работа в течение одного межремонтного периода. Преждевременный выход из строя колец приводит, как уже ранее говорилось, к остановке работы и снижению выпуска продукции.

Втулки-уплотнения, изготовленные на ООО «ТомскПромЭкология», обеспечили бесперебойную работу в течение межремонтного периода. Эксплуатация показала, что их стойкость не уступает стойкости аналогов. При этом себестоимость колец, произведенных по разработанной технологии, ниже, особенно в сравнении с зарубежными аналогами. Результаты внедрения подтверждаются соответствующим актом, представленным в Приложении.

5.6 Выводы

1. По результатам исследований структуры и свойств многокомпонентных антифрикционных бронз разработана технология изготовления заготовок, используемых для производства втулок-уплотнений. Определены количественные характеристики параметров структуры многокомпонентной свинцово-оловянистой бронзы, обеспечивающие высокие эксплуатационные и механические характеристики.

2. Разработан состав и методика подготовки ультрадисперсного порошка для литья бронзы марки БрО10С13Ц2Н2, позволяющие существенно повысить ряд механических и триботехнических свойств отливок.

3. Результаты испытаний втулок-уплотнений из бронзы БрО10С13Ц2Н2 на производственных мощностях ООО «ТомскПромЭкология» показали, что их применение позволяет выполнить необходимые производственные требования и понизить стоимость готовой продукции.

4. Стойкость колец из бронзы БрО10С13Ц2Н2 не уступает аналогам, а их стоимость в ряде случаев в 1,5–2 раз ниже.

Заключение

В ходе проведённых исследований были установлены качественные и количественные закономерности изменения структуры и свойств оловянистых бронз в зависимости от условий кристаллизации и количества модификатора УДП оксида алюминия. Данные взаимосвязи изучались на примере промышленной марки оловянистой бронзы БрО10С10, однако качественно они могут быть распространены на более сложные бронзы, содержащие никель и цинк, поскольку те имеют сходство по фазовому составу с исследуемой маркой бронзы.

На основании проведенных исследований можно сформулировать следующие основные 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. Было установлено, что с повышением скорости охлаждения 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 45 град/с.

3. Была опробована технология обработки порошка-модификатора в шаровой планетарной мельнице, которая при своей достаточной простоте и низким энергетическим затратам показала, между тем, высокую

эффективность: вместо энергоёмких процессов прессования порошка для последующего введения его в расплав, модификатор, подготовленный по данной технологии, вводили в расплав, поместив его в медный капсюль. О его равномерном распределении по сечению отливки говорят результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и тот факт, что измельчение микроструктуры также оказалось равномерным по объёму сечению отливки.

4. Наибольший модифицирующий эффект оказало малое количество 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. Модифицирование ультрадисперсным порошком оксида алюминия в значительной мере повлияло на механические свойства исследуемой бронзы. Для образцов, содержащих 0,07-0,25 % модификатора увеличение твёрдости относительно немодифицированных отливок, полученных с той же скоростью охлаждения, составило около 10 %, предела прочности – 10 %, ударной вязкости – 14 %. 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 рентгеновского фазового анализа было 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.

Список литературы

1. Collins, J.A. Failure Modes: Performance and Service Requirements for Metals (Book Chapter) / J.A. Collins, S.R. Daniewicz // Mechanical Engineers' Handbook: Materials and Mechanical Design, Third Edition - 2006. - Vol. 1, pp. 860-924.

2. Tada H. The Stress Analysis of Cracks Handbook / H. Tada, P. C. Paris, G.R. Irwin - 2nd ed. - 1985, Paris Productions, St. Louis.

3. Prasad, B.K. Factors controlling dry sliding wear behaviour of a leaded tin bronze / B.K. Prasad, A.K. Patwardhan, A.H. Yegneswaran // Materials Science and Technology - 1996. - Vol. 12, №3, pp. 427-435.

4. Ahsan, Q. Wear failure of a leaded bronze bearing: Correlation between plant experience and laboratory wear test data / Ahsan, Q., Haseeb, A.S.M.A., Haque, E., Celis, J.P. // Journal of Materials Engineering and Performance - 2003. Vol. 12, №3, pp. 304-311.

5. Корчмит А.В. Закономерности формирования структуры и свойств бронзы БрО10С13ЦН2 в зависимости от условий кристаллизации: дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Антон Викторович Корчмит. – Томск, 2006. – 178 с.

6. Martyushev, N.V. Leaded-tin bronze destruction mechanism / N.V. Martyushev // Proceedings of 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012, Tomsk, 18-21 September 2012 - 2012.

7. Oda Y. Changes in the structure and composition of automobile big-end bearing materials and their relation to bearing failure / Y. Oda, M. Rimura, K. Nakajima // Wear. – 1972. – Vol. 20, № 2. – P. 159–164.

8. Червякова В.В. Сложные латуни и бронзы / В.В. Червякова, А.А. Пресняков. – Алма-Ата: Наука, 1974. – 262 с.

9. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы: справ. / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова. – М.: Металлургия, 1974. – 485 с.

10. Ozsarac U. The wear behaviour investigation of sliding bearings with a designed testing machine / U. Ozsarac, F. Findik, M. Durman // Materials and

Design. – 2007. – № 28. – P. 345–350.

11. Pathak J.P., Tiwari S.N. On the mechanical and wear properties of copper-lead bearing alloys / J.P. Pathak, S.N. Tiwari // Wear. – 1992. – № 155 (1). – P. 37–47.

12. Пресняков А.А. Изучение механических свойств оловянистых бронз с добавками цинка, фосфора, свинца и никеля / А.А. Пресняков, А.В. Новиков // Тр. ин-та ядерной физики АН КазССР. – 1959. – Т. 2. – С. 41.

13. Рыжиков А.А. Особенности затвердевания отливок из оловянистой бронзы / А.А. Рыжиков, Г.И. Тимофеев, П.В. Лебедев // Литейное производство. – 1968. – № 9. – С. 23–25.

14. Вершинин П.И. Влияние интенсификации охлаждения на структуру и свойства отливок из оловянной бронзы / П.И. Вершинин, В.И. Севастьянов, Ю.Н. Бакрин // Литейное производство. – 1986. – № 5. – С. 73–74.

15. Чурсин В.М. Влияние малых присадок некоторых элементов на структуру и свойства оловянистых бронз / В.М. Чурсин // Фасонное литьё медных сплавов : сб. докл. – М.: Машгиз, 1957. – С. 31–43.

16. Корчмит А.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства отливок из бронзы БРОСЦН 10-13-2-2 / А.В. Корчмит // Физические свойства металлов и сплавов: сб. докл. Российской науч.-техн. конф. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. – С. 220–224.

17. Салохин В.В. Оптимальные условия плавки высокосвинцовистых литейных бронз / В.В. Салохин, В.М. Чурсин // Литейное производство. – 1981. – № 8. – С. 13–14.

18. Ozgowicz W. Investigation on the deformability of tin bronzes CuSn6 modified with zirconium on the industrial hot rolling of flat ingots / W. Ozgowicz, W. Malec, L. Ciura // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 24, № 1. – P. 78–83.

19. The effect of manganese on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze / H. Turhana [et al.] // Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 114, Issue 3. – P. 207–211.

20. Aksoya M. A note on the effect of phosphorus on the microstructure and mechanical properties of leaded-tin bronze / M. Aksoya, V. Kuzucub, H. Turhanc// Journal of Materials Processing Technology. – 2002. – Vol. 124, Issues 1–2. – P. 113–119.

21. Song, K. Cu-10Sn-4Ni-3Pb Alloy prepared by crystallization under pressure: An experimental study / K. Song, Y. Zhou, P. Zhao, Y. Zhang, N. Bai // Acta Metallurgica Sinica (English Letters) - 2013. - Vol. 26, № 2, pp. 199-205.

22. Scudino, S. Additive manufacturing of Cu-10Sn bronze / S. Scudino, C. Unterdörfer, K.G. Prashanth, H. Attar, N. Ellendt, V. Uhlenwinkel, J. Eckert // Materials Letters - 2015. - Vol. 156, pp. 202-204.

23. Dynamical Mechanism of Formation of Fe Nanoparticles in Tin Bronze Alloys / Ming-Wen Chen [et al.] // Proceedings of the 13th IEEE International Conference on Nanotechnology Beijing, China, August 5-8. – 2013. – P. 590–593.

24. Wang, Z. Fabrication of a nanocomposite from in situ iron nanoparticle reinforced copper alloy / Z. Wang, X. Wang, Q. Wang, I. Shih, J.J. Xu // Nanotechnology. - 2009. - Vol. 20, № 7

25. Aoyama S. Effects of grain size and Sn concentration on bending fatigue life of Cu-Sn alloy / S. Aoyama, R. Urao // Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals. - 2010. - Vol. 74, №1, pp. 49-54.

26. Хомская И.В. Исследование структуры, физико-механических свойств и термической стабильности наноструктурированных меди и бронзы, полученных методом ДКУП / И.В. Хомская, В.И. Зельдович, А.В. Макаров, А.Э. Хейфец, Н.Ю. Фролова, Е.В. Шорохов // Письма о материалах. - 2013. - Т.3, С. 150-154.

27. Пат. 6821477 US, МПК B22F3/105, F16C33/04, F16C33/12, C22C1/04, B22F007/04. Method of producing copper-base sintered bearing material / SaitohYasushi (Inuyama, JP), Shibayama* Takayuki (Inuyama, JP); заявитель и патентообладатель Daido Metal Co., Ltd. (Nagoya, JP). - № 10/357788; заявл. 04.02.2003 ; опубл. 23.11.2004.

28. Пат. 6767648 US, МПК B22F7/02, B22F7/04, B32B15/01, B32B15/00, C22C9/08, C22C9/06, C22C9/02, C22C9/00, F16C33/12, F16C33/04, B32B007/02, B32B015/18, B32B015/20. Copper-based, sintered sliding material and method of producing same / Saitou Yasushi (Nagoya, JP), Inoue Eisaku (Nagoya, JP), Fujita Masahito (Nagoya, JP), Shibayama Takayuki (Nagoya, JP); заявитель и патентообладатель Daido Metal Company Ltd. (Nagoya, JP). - № 10/281298; заявл. 28.10.2002 ; опубл. 27.07.2004.

29. Пат. 6602615 US, МПК B22F7/00, C22C9/00, F16C33/04, F16C33/12, B32B15/01, C22C9/02, B32B015/20. Composite sliding material / Sakai Kenji (Nagoya, JP), Inoue Eisaku (Nagoya, JP), Kurimoto Satoru (Nagoya, JP), Yamamoto Koichi (Nagoya, JP), Shibayama Takayuki (Nagoya, JP); заявитель и патентообладатель Daido Metal Company Ltd. (Nagoya, JP). - № 10/103764; заявл. 25.03.2002 ; опубл. 05.08.2003.

30. Пат. 6165246 US, МПК C22C9/00, F16C33/04, F16C33/12, C22C32/00, C22C009/00. Copper-base sintered sliding material excellent in slipperiness and machaniability / Kira Toshihiko (Aichi, JP), Yokota Hiromi (Aichi, JP), Kitagawa Youichiro (Aichi, JP), Sato Eichi (Aichi, JP); заявитель и патентообладатель Taiho Kogyo Co., Ltd. (Toyota, JP). - № 09/331049; заявл. 16.06.1999 ; опубл. 26.12.2000.

31. Пат. 7232473 US, МПК C22C27/04, B22F3/12, C22C9/02. Composite material containing tungsten and bronze / Elliott Kenneth H. (Baltimore, CA); заявитель и патентнообладатель International Non-Toxic Composite (Ontario, CA). - № 10/270526; заявл. 16.10.2002 ; опубл. 19.06.2007.

32. Пат. 6921510 US, МПК B22F3/00, C22C1/10, B22F003/00. Method for preparing an article having a dispersoid distributed in a metallic matrix / Ott Eric Allen (Cincinnati, OH), Woodfield Andrew Philip (Cincinnati, OH), Shamblen Clifford Earl (Cincinnati, OH), Gigliotti Michael Francis Xavier (Glenville, NY);заявитель и патентообладатель General Electric Company (Schenectady, NY).-№ 10/350968; заявл. 22.01.2003 ; опубл. 26.07.2005.

33. Пат. 6905779 US, МПК B22F1/00, C22C1/05, C22C32/00, F16C33/04,

F16D69/02, F16C33/12, F16C033/06, B32B015/20, B32B015/18, B22F003/00. Sliding material made of copper alloy, method of producing same, sliding bearing material, and method of producing same / Sakai Kenji (Nagoya, JP), Kawakami Naohisa (Nagoya, JP), Kurimoto Satoru (Nagoya, JP), Inaba Takashi (Nagoya, JP), Yamamoto Koichi (Nagoya, JP), Shibayama Takayuki (Nagoya, JP); заявитель и патентообладатель Daido Metal Company Ltd. (Nagoya, JP). - № 09/747925; заявл. 27.12.2000 ; опубл. 14.06.2005.

34. Пат. 5854966 US, МПК B22F1/00, C22C1/04, B22F003/20. Method of producing composite materials including metallic matrix composite reinforcements/ Kampe Stephen L. (Alum Ridge, VA), Christodoulou Leontios (London, GB2); заявитель и патентообладатель Virginia Tech Intellectual Properties, Inc. (Blacksburg, VA). - № 08/909651; заявл. 12.08.1997; опубл. 29.12.1998.

35. Пат. 5735976 US, МПК C22C1/10, C22C32/00, C22C021/00. Ceramic particles formed in-situ in metal / Chu Men Glenn (Export, PA), Ray Siba P. (Murrysville, PA); заявитель и патентообладатель Aluminum Company of America (Pittsburgh, PA). - № 08/594966; заявл. 31.01.1996; опубл. 07.04.1998.

36. Chen, X. Strengthening and toughening strategies for tin bronze alloy through fabricating in-situ nanostructured grains / Z. Wang, D. Ding, H. Tang, L. Qiu, X. Luo, G. Shi // Materials and Design. - 2015. - Vol. 66, № PA, pp. 60-66.

37. Yu, L. Strengthening of Cu10Sn alloy by mechanical alloying / L.Yu, C.-C.Jia // Zhongguo Youse Jinshu Xuebao/Chinese Journal of Nonferrous Metals. - 2013. - Vol. 23, № 8, pp. 2169 - 2175.

38. Yilmaz, O. Effect of size and volume fraction of particles on the sliding wear resistance of CuSn composites / O. Yilmaz, H. Turhan // Wear. - 2001. - Vol. 249, № 10-11, pp. 901-913.

39. Cui, G. The tribological properties of bronze-SiC-graphite composites under sea water condition / G. Cui, Q. Bi, M. Niu, J. Yang, W. Liu // Tribology International. - 2013. - Vol. 60, pp. 25-35.

40. Chen, S. Preparation of novel polytetrafluoroethylene/copper-matrix self-lubricating composite materials / S. Chen, D. An, Y. Bi, J. Liang, C. Liu // Journal

of Composite Materials. - 2014. - Vol. 48, № 13, pp. 1561 - 1574.

41. Juszczyk B. Tribological properties of copper-based composites with lubricating phase particles / B. Juszczyk, J. Kulasa, S. Malara, M. Czepelak, W. Malec, B. Cwolek, Ł.Wierzbicki // Archives of Metallurgy and Materials. - 2014. - Vol. 59, № 2, pp. 615-620.

42. Jun, Z. Wear performance of the lead free tin bronze matrix composite reinforced by short carbon fibers / Z. Jun, X. Jincheng, H. Wei, X. Long, D. Xiaoyan, W. Sen, T. Peng, M. Xiaoming, Y. Jing, J. Chao, L. Lei // Applied Surface Science. - 2009. - Vol. 255, № 13-14, P. 6647-6651.

43. Deng, Chenhong. Investigation of the mechanical strength and tribological behavior of Sn-bronze-fiber-and Sn-bronze-powder-based self- lubricating composites / Chenhong Deng, Yinghua Liu // Mocaxue Xuebao/ Tribology. - 2000. - Vol. 20, № 4, P. 264-267.

44. Jun, Z. Tensile and friction properties of tin bronze matrix composites reinforced by carbon fibers / Z. Jun // Tribology Letters. - 2010. - Vol. 40, № 3, P. 311-317.

45. Xu, J.-C. Study of tribological properties of short carbon fiber reinforced Cu-Sn-Zn matrix composites / J.-C. Xu, X.-Y. Deng, L. Xia, L. Zhao // Mocaxue Xuebao/Tribology. - 2005. - Vol. 25, № 6, P. 588-592.

46. Vencl, A. The effect of processing techniques on microstructural and tribological properties of copper-based alloys / A.Vencl, V. Rajkovic, F. Zivic, S. Mitrović, I. Cvijović-Alagić, M.T. Jovanovic // Applied Surface Science. - 2013. - Vol. 280, P. 646-654.

47. Rajkovic V. Properties of copper matrix reinforced with various size and amount of Al2O3 particles / V. Rajkovic, D. Bozic, M.T. Jovanovic // Journal of Materials Processing Technology. - 2008. -Vol. 200, № 1-3, P. 106-114.

48. Shi, Z. The preparation of Al2O3-Cu composite by internal oxidation / Z. Shi, M. Yan // Applied Surface Science. - 1998. - Vol. 134, № 1-4, P. 103-106.

49. Дьюис Г.К. Металлургия бронзы / Г.К. Дьюис. – М.: Цветметиздат,

1932. – 98 с.

50. Хансен М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962.

51. Литейные бронзы / К.П. Лебедев [и др.]. – Л.: Машиностроение, 1973. – 311 с.

52. S. Fürtauer. The Cu–Sn phase diagram, Part I: New experimental results. / S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // Intermetallics. Volume 34, March 2013, Pages 142–147

53. D. Li. The Cu–Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment / D. Li., P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, H. Flandorfer. Intermetallics. Volume 34, March 2013, Pages 148–158

54. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. - 240 с.

55. Бочвар А.А. Металловедение / А.А. Бочвар. – М.: Металлургиздат, 1956. – 495 с.

56. Сучков Д.И. Медь и ее сплавы / Д.И. Сучков. – М.: Металлургия, 1967. – 248 с.

57. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1971. – 488 с.

58. Калачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Калачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.

59. Гуляев А.П. Металловедение: учеб. для вузов / А.П. Гуляев, А.А. Гуляев. – 7-е изд., перераб. и доп. – М.: Альянс, 2011. – 644 с.

60. Семенов К.Г. Разработка технологи производства качественных отливок из чушковых оловянистых бронз / К.Г. Семенов, В.Ф. Колосков, В.М. Чурсин // Литейное производство. – 1994. – № 7. – С. 10–11.

61. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. для вузов / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1996. – 504 с.

62. Чурсин В.М. Физико-химические и технологические основы металлургии медных литейных сплавов: автореф. дис. ... д-ра тех. наук / В.М. Чурсин. – М.: МИСиС, 1973. – 52 с.

63. Бараданьянц В.Г. Свойства отливок из медных сплавов, изготовленных по выплавляемым моделям / В.Г. Бараданьянц // Литейное производство. – 1957. – № 5. – С. 10–12.

64. Бронтвайн Л.Р. Исследования износостойкости сплавов на медной основе / Л.Р. Бронтвайн, В.Н. Горовецкий // Литейное производство. – 1981. – № 10. – С. 8–9.

65. Бронтвайн Л.Р. Герметичность литейных медных сплавов / Л.Р. Бронтвайн, В.Н. Горовецкий // Литейное производство. – 1985. – № 10. – С. 14–16.

66. Чурсин В.М. Температуры заливки оловянных бронз при изготовлении герметичных отливок / В.М. Чурсин, Л.Б. Коган // Литейное производство. – 1961. – № 4. – С. 1–4.

67. Чурсин В.М. Условия получения равнопрочных отливок из медных сплавов / В.М. Чурсин // Литейное производство. – 1963. – № 7. – С. 6–10.

68. Влияние температуры и скорости литья на структуру и свойства слитков сплавов на медной основе / Р.А. Бахтиаров [и др.] // Цветные металлы. – 1974. – № 1. – С. 68–71.

69. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов / В.М. Чурсин. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.

70. Груздева И.А. Влияние электромагнитного перемешивания на структуры и свойства оловянных бронз / И.А. Груздева , А.В. Сулицин , Р.К. Мысик , Б.А. Сокунов // Литейщик России. 2006. - № 11. - С. 27-29.

71. ASM Metals Handbook, desk edition, ASM International. – 1998. – 2571 p.

72. ГОСТ 613-79. Бронзы оловянные литейные. Марки.

73. Russell B.A., Vela P. Phol. Mag.», 1963, 8, № 88, 679.

74. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.

75. Мартюшев Н.В. Повышение эксплуатационных свойств свинцовистых бронз направленным формированием структуры: дис. ... канд. техн. наук / Н.В. Мартюшев. – Томск, 2008. – 175 с.

76. Пресняков А.А. Пластичность и прочность оловянистых бронз с добавками / А.А. Пресняков, А.В. Новиков // Тр. ин-та ядерной физики. – Изд. АН КазССР. – 1959. – Т. 2.

77. Бронтвайн Л.Р. Изменение механических свойств бронзы в зависимости от способа литья / Л.Р. Бронтвайн // Литейное производство. 1966. – № 12. – С. 31.

78. Орлов Н.Д. Справочник литейщика. Фасонное литьё из сплавов тяжёлых цветных металлов / Н.Д. Орлов. – М.: Машиностроение, 1971.

79. Equey S. Wear and frictional mechanisms of copper-based bearing alloys/ S. Equey, A. Houriet, S. Mischler // Wear. – 2011. – 273. – P. 9–16.

80. Lunn B. The wear resistance of tin bronzes and related alloys / B. Lunn // Wear. – 1965. – № 8. – P. 401–406.

81. Семёнов А.П. О теории схватывания металлов / А.П. Семёнов // Теория трения и износа: сб. – М.: Наука, 1965. – 164 с.

82. Литейные бронзы / К.П. Лебедев [и др.]. – М. – Л.: Машиностроитель, 1973. – 311 с.

83. Кестнер О.Е. Поведение некоторых медных сплавов при трении / О.Е. Кестнер // Исследование сплавов цветных металлов: сб. – М. – № 3. – 1962.

84. Белоусов А.А. Влияние растворённого никеля и температуры на кинетику окисления свинцовистых безоловянных бронз / А.А. Белоусов, Э.А. Пасухов, В.П. Ченцов // Расплавы. – 2005. – № 2. – С. 8–10.

85. Смирягин А.П. Специальные бронзы и латуни / А.П. Смирягин. – М.:

Металлургиздат, 1945.

86. Смирягин А.П. Исследование причин брака оловянно-фосфористой бронзы Бр.ОФ6,5-0,4 и разработка методов его устранения / А.П. Смирягин // Научные работы ин-та «Гипроцветметобработка»: сб. – М.: Металлургиздат, 1952.

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

88. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1964. – 215 с.

89. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов: автореф. дис. … канд. тех. наук / М.В. Мальцев. – М.: МИЦМиЗ, 1954. – 32 с.

90. Новиков А.В. К вопросу о ликвационных явлениях в слитках бронзы Бр.ОЦС 4-4-2,5 / А.В. Новиков, М.И. Цыпин, Л.П. Фридман // Тр. ин-та ядерной физики. – Изд. АН Каз. ССР. – 1959. – Т. 2. – С. 151–152.

91. Влияние теплоаккумулирующей способности формы на структуру и свойства отливок из бронзы БрОЦС 4-4-17 / Н.М. Фетисов [и др.] // Литейное производство. – 1973. – № 9. – С. 26–27.

92. Мальцев М.В. Нейтрализация вредного влияния свинца в меди и латунях / М.В. Мальцев, В.М. Теплинская, М.В. Степанова // Цветные металлы. – 1956. – № 7. – С. 68–72.

93. Milton J.T. – J. Inst. Met., 1909, 1, 65.

94. Devrance A. – J. Inst. Met., 1914, 11, 214.

95. Rolf J. – J. Inst. Met., 1918, 20, 263.

96. Новиков А.В. К вопросу о технологичности некоторых сложных медных сплавов с оловом, цинком и свинцом: автореф. дис. ... / А.В. Новиков. – Алма-Ата, 1964.

97. Мысик Р.К. Структура литых заготовок из свинцовых латуней и механические свойства прутков из этих сплавов / Р.К. Мысик // Изв. вузов.

Цветная металлургия. – 1995. – № 2. – С. 35–38.

98. Любешкин В.А. Исследования в области сплавов, содержащих легкоплавкую составляющую: автореф. дис. … канд. тех. наук / В.А. Любешкин. – М.: МИЦМиЗ, 1956. – 15 с.

99. Пикунов М.В. Исследование неравновесной β-фазы в структуре литой латуни ЛС 63-3 / М.В. Пикунов, А.М. Кац, Р.А. Бахтиаров // Изв. АН СССР. Сер. металлы. – 1969. – № 3. – С. 155–160.

100. Спасский А.Г. Некоторые особенности литья оловянных бронз / А.Г. Спасский // Фасонное литьё медных сплавов: сб. докл. – М.: Машгиз, 1957. – С. 5–12.

101. Передельский К.В. Литьё цветных металлов в металлические формы / К.В. Передельский. – М.: Машгиз, 1951. – 222 с.

102. Бронтвайн Л.Р. Исследования износостойкости сплавов на медной основе / Л.Р. Бронтвайн, В.Н. Горовецкий // Литейное производство. – 1981. – № 10. – С. 8–9.

103. Измайлов В.А. Роль поведения свинца при литье и деформации слитков ЛС 58-2 / В.А. Измайлов, Н.И. Ермолаева, В.С. Токарь // Цветные металлы. – 1995. – № 7. – С. 63–66.

104. Смирнов В.Н. Выбор состава и оптимальной технологии изготовления отливок из оловянных бронз (опыт завода «Экономайзер») / В.Н. Смирнов, А.А. Яценко. – Л.: ЛДНТП, 1973. – 21 с.

105. Колесниченко Л.Ф. О работоспособности математических систем Cu-Pb в условиях трения скольжения. Сообщение 1. Антифрикционные свойства меди и влияние свинца на их изменение / Л.Ф. Колесниченко, Э.Т. Мамыкин // Проблемы трения и изнашивания. – Киев: Техника, 1973. – Вып. 4. – С. 74–78.

106. Колесниченко Л.Ф. О работоспособности математических систем Cu-Pb в условиях трения скольжения. Сообщение 2. Роль количества, формы и характера распределения включений свинца / Колесниченко Л.Ф., Мамыкин Э.Т. // Проблемы трения и изнашивания. – Киев: Техника, 1974. – Вып. 5. – С.

23–26.

107. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справ / М.Е. Дриц [и др.]. – М.: Наука, 1979. – 248 с.

108. Влияние нанопорошков тугоплавких материалов на свойства литых изделий из черных и цветных металлов и сплавов / Г.Г. Крушенко [и др.] // Наука производству. – 2003. – № 4. – С. 29–36.

109. Солнцев Ю.П. Материаловедение: учеб. для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – Изд. 3-е перераб. и доп. – СПб.: Химиздат, 2004. – 736 с.

110. Borgonovo C. Aluminum nanocomposites for elevated temperature applications / Borgonovo, C. Apelian D, Makhlouf M.M // Journal of materials – 2011. - Vol. 63, № 2. pp. 57-64.

111. Илюшин В.В. Направление создания сплавов скольжения с повышенными технологическими свойствами / В.В. Илюшин, Б.А. Потехин, А.С. Христолюбов // Леса России и хозяйство в них. – Урал. гос. лесотехн. ун-т. – 2013. – Вып. 1 (44). – С. 169–171.

112. Регулируемое упрочнение в процессе плазменно-порошковой наплавки бронзы модифицированной наноразмерными частицами / К.В. Князьков [и др.] // Ползуновский альманах: наука, образование, экономика, производство, бизнес, культура. – 2012. – № 1. – С. 184–186.

113. О ликвационной неоднородности сплавов системы медь-олово / М.И. Цыпин [и др.] // Оптимизация процессов плавки и литья цветных металлов и сплавов. Гипроцветметобработка: сб. тр. – М.: Металлургия, 1989. С. 36–40.

114. Андриенко С.Ю. Особенности поведения фазовых границ в условиях развитого электровихревого течения расплавов при электрошлаковых процессах / С.Ю. Андриенко // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1990. – № 7. – С. 34–36.

115. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристалллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование / В.П. Комшуков [и др.] // Изв. вузов.

Черная металлургия. – 2008. – № 8. – С. 10–11.

116. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии [Текст] / А.И. Гусев. – 2-е изд., перераб. – М. : Физматлит, 2007. – 416 с.

117. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.].// Низкотемпературная плазма. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 12. – 344 с.

118. Крушенко Г.Г. Применение нанопорошков химических соединений для улучшения качества металлоизделий / Г.Г. Крушенко // Технология машиностроения. – 2002. – № 3. – С. 3–6.

119. Коротаева З.А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов: автореф. дис. … канд. техн. наук / З.А. Коротаева. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2008. – 22 с.

120. Безруких А.И. Разработка наноструктурированных механоактивацией графитовых материалов для повышения эффективности литейных технологий: автореф. дис. … канд. техн. наук / А.И. Безруких. – Красноярск: СФО, 2010. – 22 с.

121. Бутягин П.Ю. . Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, № 12. – С. 1031–1043.

122. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – Вып. 3. – С. 203–216.

123. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307–329.

124. Физическое металловедение: пер. с англ. / П.Дж. Шьюмон [и др.]. – М.: Мир, 1968. – Вып. 2 – 490 с.

125. Модифицирование расплава дисперсными частицами с учётом их разброса по размерам / Троцан А.И. [и др.] // Вісник ПДТУ. Сер.: Технічні

науки. – 2011. – Вып. 22. – С. 144–150.

126. Троцан А.И. Определение оптимальных размеров дисперсных частиц для модифицирования расплава в кристаллизаторе МНЛЗ на основе математического моделирования процесса / А.І. Троцан, В.В. Каверинський, І.Л. Бродецький // Збірник «Науков. праць ДонНТУ», Сер. Металургія. – Донецьк. – 2010. – Вып. 12(171). – С. 149–156.

127. Мартюшев Н.В. Производство поршневых колец компрессоров высокого давления / Н.В. Мартюшев // Литейное производство. – 2008. – № 8. – С. 24–25.

128. Лакисов П.А. Повышение качества отливок из оловянных бронз / П.А. Лакисов // Фасонное литье медных сплавов: сб. докл. – М.: Машгиз, 1957. – С. 44–51.

129. Корчмит А.В. Влияние температуры заливки на распределение свинцовых включений в свинцовооловянистой бронзе / А.В. Корчмит, Ю.П. Егоров // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2004. – Т. 307, № 6. – С. 105–108.

130. Медведев А.И. Получение герметичных отливок из оловянных бронз / А.И. Медведев, В.М. Чурсин // Литейное производство. – 1970. – № 8. С. 14-16.

131. Семенков И.В. Прибор и методика для определения скорости охлаждения расплава / И.В. Семенков // Молодежь и современные информационные технологии: сб. тр. XI Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Томск. политехн. ун-т. – 2013. – С. 109–111.

132. Мартюшев Н.В. Прибор и методика для определения скорости охлаждения расплава [Электронный ресурс] / Н.В. Мартюшев // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4. – С. 1–7. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/104-r6637

133. Заявка 2012151782 Российская Федерация. Устройство для измерения температуры / Мартюшев Н.В., Петренко Ю.Н., Семенков И.В., Мельников А.Г., Солдатов А.И. – от 3.12.12.

134. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2004610217. Система компьютерной обработки изображений (Система КОИ). / Ю.П. Егоров, Н.В. Мартюшев. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 19.01.2004

135. Мартюшев Н.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа [Электронный ресурс] / Н.В. Мартюшев // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 1–6. – Режим доступа: http://www.science-education.ru/105-r6745

136. Семенков И.В. Программные средства для автоматического металлографического анализа / И.В. Семенков // Молодежь и современные информационные технологии: сб. тр. XI Международной науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск: Томск. политехн. ун-т. – 2013. – С. 111–113.

137. Воронков И.М. Курс теоретической механики / И.М. Воронков. – М.: Наука, 1966. – 596 с.

138. Штремель М.А. Лабораторный практикум по специальному курсу прочность сплавов / М.А. Штремель. – М., 1969. – 78 с.

139. Мартюшев Н.В. Компьютерный анализ структуры материалов / Н.В. Мартюшев, Ю.П. Егоров, О.М. Утьев // Обработка металлов. – 2003. – 3. – С. 32–34.

140. Металлографические реактивы: справ. / под ред. В.С. Коваленко. – М.: Наука, 1981. – 121 с.

141. Горелик С.С. Рентгенографический и электронооптический анализ. Практическое руководство по рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии металлов, полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

142. Семенков И.В. Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронзы БрО10С10 / И.В. Семенков // Сб. тр. Междунар. науч.-техн. XIII Уральской шк.-семинара металловедов – молодых ученых. –

Екатеринбург: УРФУ, 2012. – С. 60–62.

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

144. Н.В. Мартюшев. Влияние скорости охлаждения бронзы БрО10С10 на структуру, фазовый состав и циклическую долговечность отливок / Н.В. Мартюшев [и др.] // Обработка металлов. – 2012. – № 3(56). – С. 67–70.

145. Thompson A.W. Effect of grain size on fatigue / A.W. Thompson, W.A. Backofen // Acta metallurgica. – 1971. – № 7. – P. 597–606.

146. Фирстов С.А. О влиянии микроструктуры на циклическую долговечность микрослоистых Fe/Cu, Mo/Cu и дисперсно-упрочненных Ni−Cr−Al2O3 материалов / С.А.Фирстов, Ю.Ф. Луговской. – Доповіді Національної академії наук України, 2008. – № 10. – С. 112–117.

147. Yang Xinjun. Influences of surface grain size and gradient variation along depth on fatigue life of metallic materials / Xinjun Yang, Jianxin Zhou, Xiang Ling // Materials & Design. – 2013. – Vol. 43, P. 454–459.

148. Aoyama S. Effects of grain size and Sn concentration on bending fatigue life of Cu-Sn alloy / S. Aoyama, R. Urao // Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals. - 2010. - Vol. 74, №1, P. 49-54.

149. Иванова В.С. Природа усталости металлов / В.С. Иванова, В.Ф. Терентьев. - М.: Металлургия. – 1975. – 465 с.

151. Трощенко В.Т. Деформирование и разрушение металлов при многоцикловом нагружении. / В.Т Трощенко. - Киев: Наук. думка, 1981. – 344 с.

152. Equey, S. Wear and frictional mechanisms of copper-based bearing alloys / S. Equey, A. Houriet, S. Mischler // Wear. - 2011. - Vol. 273, № 1, P. 9-16.

153. Prasad, B.K. Sliding wear behaviour of bronzes under varying material composition, microstructure and test conditions / B.K. Prasad // Wear. - 2004. - Vol.

257, № 1-2, P. 110-123.

154. Yan, P. Effect of size refinement and distribution of the lubricating lead phases in the spray forming high-leaded tin bronze on wear rates / P. Yan, D.Wang, B.Yan, F. Mo // Modern Physics Letters B. - 2013. - Vol. 27, № 19.

155. Nyyssönen, T. Leaded tin bronzes: The effects of casting method on dry sliding behaviour / T. Nyyssönen, V. Ruusila, M. Kallio, P. Vuorinen, K. Valtonen, V.-T. Kuokkala // Tribologia. - 2012. - Vol. 31, № 1-2, P. 4-11.

156. Ruusila, V. The effect of microstructure and lead content on the tribological properties of bearing alloys / V. Ruusila, T. Nyyssönen, M. Kallio, P.Vuorinen, A. Lehtovaara, K. Valtonen, V.-T. Kuokkala // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. - 2013. - Vol. 227, № 8, P. 878-887.

157. Гизатуллин И.И. Влияние параметров микроструктуры на коэффициент трения бронзы БрОСЦН-10-8-2-2 / И.И. Гизатуллин, Ю.Н. Петренко, Н.В. Мартюшев // Современные техника и технологии: сб. тр. XVI Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 12-16 апреля 2010 г. в 3 т. – 2010. – Т. 2. – С. 113–115.

158. Металлофизика трения [Текст]: научное издание / И. М. Любарский, Л. С. Палатник. - М. : Металлургия, 1976. - 176 с.

159. Paul, C. The effect of Sn content on the properties of surface refined Cu-Sn bronze alloys / C. Paul, R. Sellamuthu // Procedia Engineering: 12th Global Congress on Manufacturing and Management, GCMM 2014. - VIT University Vellore, India, December 8-10. - 2014. - Vol. 97, P. 1341-1347.

160. Urakaev, F.K. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes (Book Chapter) / F.K. Urakaev // High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders. – 2010. – P. 9-44

161. Tjong, S.-C. Processing and Deformation Characteristics of Metals Reinforced with Ceramic Nanoparticles (Book Chapter) / S.-C. Tjong, // Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and

Applications. – 2013. – P. 269-304

162. Семенков И.В. Подготовка нанопорошков к модифицированию медных сплавов / И.В. Семенков, Н.В. Мартюшев // Исследование и метрология функциональных материалов: сб. тр. V шк.-семинара сети центров коллективного пользования науч. оборудованием. – Томск: Том. гос. ун-т, 2012. – С. 194–199.

163. Hashim J. Metal matrix composites: production by the stir casting method / J. Hashim, L. Looney*, M.S.J. // Hashmi Journal of Materials Processing Technology. – 1999 – №92-93. - P.1-7

164. Lurie S. The Application of the multiscale models for description of the dispersed composites/ S. Lurie, P. Belov, N. Tuchkova // Int. Journal "Computational Materials Science" A.- 2004- №36(2). - P.145-152

165. Образцов И.Ф. Основы теории межфазного слоя/ И.Ф. Образцов, С.А. Лурье, П.А. Белов и др. // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. - т. 10, №3. - С. 596-612.

166. Лыков А.В. Тепломассообмен: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергия, 1978. 480 с. с ил.

Приложение

Акт

о внедрении результатов работы «Отливка заготовок для втулок из антифрикционной свинцовистой бронзы»

Мы, нижеподписавшиеся: директор по производству ООО «ТомскПромЭкология» Певнев С.М., научный руководитель темы, и.о. зав. кафедрой «Материаловедения и технологии металлов» Томского политехнического университета, канд. техн. наук Мартюшев Н.В. и аспирант кафедры «Материаловедения и технологии металлов» Томского политехнического университета Семенков И.В. составили настоящий акт о том, что на основании производственных испытаний втулок, выполненных по технологии ТПУ, с 01.05.2014 внедрены в производство и поставлены в работу бронзовые втулки двухступенчатого аппарата производства солидола в количестве 200 шт. Втулки, выполненные по разработанной на кафедре "Материаловедения и технологии металлов" ТПУ технологии из бронз БрО10С13Ц2Н2 и БрОС 10-10 поставлялись в рамках хоз. договоров.

Эксплуатация втулок из поставленных отливок показала:

1. Стойкость втулок по сравнению с втулками, изготовленными ЗАО "УЦЗМ" (г. Уфа) выше в 2 раза;
2. Стоимость изготовления колец, с учетом стоимости заготовки, в 1,3 раза ниже, изготавливаемых на ЗАО «УЦЗЛ» (г. Уфа).

Директор по производству
ООО «ТомскПромЭкология» С.М. Певнев

И.о. зав. кафедрой «Материаловедения и технологии металлов» Томского политехнического университета Н.В. Мартюшев

Аспирант кафедры «Материаловедения и технологии металлов» Томского политехнического университета И.В. Семенков