

Національна академія наук України
Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова

КІМСТАЧ ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 669.35'71'6.001.5:621.74:621.89:620.193.004.12(043)

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ОЛОВ'ЯНО-АЛЮМІНІЄВОЇ БРОНЗИ
З ПІДВИЩЕНИМИ ЛИВАРНИМИ, ТРИБОТЕХНІЧНИМИ
ТА КОРОЗІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українському державному університеті науки і технологій Міністерства освіти і науки України (м. Дніпро).

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Узлов Костянтин Іванович,
Український державний університет науки і технологій, професор кафедри матеріалознавства та термічної обробки металів, м. Дніпро.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Сухова Олена Вікторівна,
Інститут транспортних систем і технологій
Національної академії наук України,
провідний науковий співробітник
відділу надпровідних магнітних систем (№ 2), м. Дніпро;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Борисенко Андрій Юрійович,
Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова
Національної академії наук України,
старший науковий співробітник
відділу термічної обробки металу
для машинобудування, м. Дніпро.

Захист відбудеться «08» червня 2023 р. об 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.231.01 при Інституті чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України за адресою: 49107, м. Дніпро, пл. Академіка Стародубова, 1, ауд. 312.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України за адресою: 49107, м. Дніпро, пл. Академіка Стародубова, 1 та на сайті https://isi.gov.ua/?page_id=5133.

Автореферат розісланий «05» травня 2023 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
к.т.н., старший дослідник

Іван МАНАЧИН

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Мідь та її сплави займають значне місце у виробництві кольорових металів. З кожним роком застосування мідних сплавів безперервно зростає, що зумовлено унікальним поєднанням в них механічних, корозійних, технологічних та антифрикційних властивостей, які дозволили використовувати мідні сплави в самих різних середовищах.

Одним з найбільш перспективних напрямів застосування мідних сплавів є їх використання в якості підшипникових матеріалів. Слід зазначити, що в області виробництва підшипників найбільшого поширення знайшли монотектичні сплави, зокрема Cu-Al-Pb. Недоліком сплавів системи Cu-Al-Pb є наявність у їх складі свинцю, який легко випаровується при плавці та різко знижує санітарно-гігієнічні та екологічні умови виробництва. В Європейському Союзі в 2006 році нормативами RoHS було оновлено правила використання деяких небезпечних речовин в обладнанні з метою заборони використання свинцю та свинець-вмісних речовин. Тому на даний час активно ведуться роботи із заміни в елементах підшипників свинцю оловом, яке в якості природного мастила забезпечує сплавам монотектичних систем необхідний рівень триботехнічних властивостей.

На сьогодні задачу отримання необхідного рівня триботехнічних властивостей виробів вирішують за рахунок використання сплавів монотектичних багатофазних систем зі структурно-вільними кристалами свинцю та/або олова, або сплавів з двофазними структурами мідного твердого розчину з хімічною сполукою у міждендритних ділянках, або завдяки легуванню дисперсними порошковими домішками тощо.

З метою реалізації таких підходів, вирішення задачі вибору ефективних триботехнічних матеріалів обумовлено широкою різноманітністю елементів інженерної імплементації мідних сплавів монотектичного типу, в числі яких: самозмащувальні підшипники; антифрикційні деталі залізничного транспорту; гільзи та поршні двигунів внутрішнього згорання; втулки, вкладиші; запірна арматура, фітинги; елементи гальмівних систем; трансмісії, гідравлічні передачі; припої; інтерметалідні сполуки системи Cu-Sn, як перспективний матеріал для заміни графітних анодів літій-іонних акумуляторів; контакти вимикачів; токознімальні вставки тягового складу залізниць; морська та авіаційна промисловість – гребні гвинти, шасі тощо.

Необхідно додати, що основними причинами виходу з ладу антифрикційних деталей та вузлів є їх корозійне руйнування при роботі в атмосферних умовах та агресивних середовищах, знос у парах тертя та ерозія робочих поверхонь.

Тому напрям досліджень щодо пошуку ефективних важелів цілеспрямованого управління структуроутворенням і, як наслідок, властивостями ливарних бронзових корозійностійких виробів триботехнічного призначення зі сплавів монотектичного типу є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Виконання дисертаційної роботи пов'язано з тематичними планами держбюджетних науково-дослідних робіт Українського державного

університету науки і технологій (шифр теми Г103Г10001 «Розробка інноваційної технології структурування екологічно безпечних формувальних стрижневих сумішей ливарного виробництва у паро-мікрохвильовому середовищі» №ДР 0121U109531). Автор була виконавицею цієї роботи.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є дослідження закономірностей структуроутворення мідних сплавів немонотектичного інтервалу концентрацій мідного кута системи Cu-Sn-Al та вплив його результату на преференційну сукупність фізико-механічних, ливарних, деформаційних та експлуатаційних властивостей нової, розробленої в роботі бронзи.

Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні завдання:

1. Визначити закономірності структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al.
2. Встановити фазовий склад та структурний стан сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al із вмістом до 7 % (мас.) Sn та 11 % (мас.) Al.
3. Оптимізувати хімічний склад бронзи системи Cu-Sn-Al, що містить Sn та Al до 6 % (мас.) кожного, за показниками механічних властивостей.
4. Дослідити вплив та встановити припустимі межі вмісту домішкових елементів (Fe, Si, Pb, Zn) у бронзах системи Cu-Sn-Al, що містять Sn та Al до 6 % (мас.) кожного, через взаємозв'язок між структурою бронз досліджених хімічних складів та їх механічними властивостями.
5. Встановити залежності між показниками механічних властивостей та вмістом основних компонентів та домішок литої бронзи системи Cu-Sn-Al, із вмістом Sn та Al 3...4 % (мас.) кожного.
6. Визначити фізико-механічні, ливарні, деформаційні та експлуатаційні властивості олов'яно-алюмінієвої бронзи оптимізованого складу.
7. Провести промислове випробування розробки наявного дослідження.
8. Отримані нові наукові дані щодо закономірностей структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз впровадити у навчальний процес студентів першого бакалаврського рівня спеціальності 132 – Матеріалознавство ННІ ІПБТ УДУНТ.

Об'єкт дослідження. Процеси структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al при фазових перетвореннях за евтектико-перитектичним характером кристалізації.

Предмет дослідження. Закономірності формування структури за евтектико-перитектичним характером сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al та їх вплив на властивості бронзи.

Методи дослідження. В роботі використані стандартні методи та загальноприйняті методики, в числі яких методи: оптичної металографії, растрового електронно-мікроскопічного, рентгеноспектрального мікроскопічного, диференційного термогравіметричного, енергодисперсійного спектрального, рентгеноструктурного фазового аналізу; визначення механічних і технологічних властивостей бронз та статистична обробка експериментальних даних.

Апаратура, обладнання, вимірювальні прилади, які були використані у лабораторних та промислово-дослідних випробуваннях, метрологічно повірені, що забезпечує надійність одержаних результатів, у сукупності з використанням

сучасних методів і методик досліджень. Виробничі дослідження виконані в умовах ТОВ "ПК "Перспектива" (м. Дніпро).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступному:

1. *Вперше встановлений евтектико-перитектичний характер структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al з вмістом Sn до 7% (мас.) Al до 11 % (мас.) та зроблений опис цього процесу.*

Раніше такі дані були не відомі. Це дозволило розширити уявлення про структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз для вибору оптимального вмісту компонентів та визначило подальші шляхи в розробці ливарних бронз з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями.

2. *Отримали подальший розвиток уявлення щодо закономірностей зміщення концентраційного інтервалу існування однофазного структурного стану до 3 % (мас.) Sn в мідному куті системи Cu-Sn-Al при вмісті Al до 7,4 % (мас.) та Sn 1...6 % (мас.) завдяки формуванню хімічної сполуки Cu_5Sn за перитектичною реакцією системи мідь-олово після первинної кристалізації α -Cu твердого розчину відповідно до евтектичної системи фазових рівноваг Cu-Al.*

Раніше такі дані були представлені авторами загальновідомих досліджень, які презентували такий зсув до значень 5 % (мас.) Sn без переконливого тлумачення цього явища. Нові результати дозволили розширити уявлення про закономірності фазових перетворень у бронзах та визначити раціональні межі вмісту олова та алюмінію для подальшої оптимізації складу антифрикційного сплаву системи Cu-Sn-Al, що був розроблений в роботі.

3. *Вперше встановлено закономірності комплексного впливу Sn та Al у хімічному складі бронзи системи Cu-Sn-Al при їх вмісті до 6 % (мас.) кожного та домішкових елементів (Fe, Si, Pb, Zn) в межах до 0,6 % (мас.) кожного на структуру та рівень механічних властивостей бронзи.*

Раніше такі залежності були не відомі. Отримані дані дозволили цілеспрямовано призначити раціональне співвідношення основних компонентів у створеній в роботі бронзі БрО3А3 та обмежити кількість в ній домішок, що забезпечує досягнення прогнозованого рівня механічних властивостей.

4. *Вперше встановлені залежності між показниками границі міцності, умовної границі плинності, відносного подовження, ударної в'язкості та вмістом основних компонентів литої бронзи БрО3А3 оптимізованого складу з 3...4 % (мас.) Sn та Al кожного.*

Раніше такі закономірності були не відомі. Виявлені дані дозволяють прогнозувати механічні властивості нової, розробленої в роботі бронзи БрО3А3 в залежності від її хімічного складу та при необхідності проводити його коригування, що забезпечить виготовлення литих деталей із заданим рівнем експлуатаційних властивостей.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані результати дозволили розробити склад та спосіб виготовлення нової ливарної бронзи з підвищеними експлуатаційними характеристиками, яку доцільно використовувати замість відомих свинцевих та/або високоолов'яних бронз як для виготовлення триботехнічних деталей, так і фасонних ливарних виробів.

Випробування нової бронзи на зносостійкість продемонстрували переважність цієї характеристики у порівнянні з відповідними показниками матеріалів БрО5Ц5С5 та БрА9Ж3Л, які стандартно використовують як елементи тертя підшипникових виробів.

Спосіб виготовлення та хімічний склад нової бронзи БрО3А3 захищено патентом на корисну модель UA 151379 «Спосіб виготовлення литих виробів з бронзи».

Результати роботи пройшли дослідно-промислову апробацію на підприємстві ТОВ "ПК"Перспектива" (м. Дніпро) при виготовленні виливків «Вкладиш» з позитивним результатом (Акт від 21.04.2021 р.).

Результати впроваджені у навчальний процес дисципліни «Матеріалознавство кольорових та рідкоземельних металів та сплавів» студентів спеціальності 132 – Матеріалознавство ННІ ІПБТ УДУНТ (Акт від 25.10.2022 р.).

Особистий внесок здобувача. Всі наукові результати, отримані в дисертації, базуються на дослідженнях, проведених особисто здобувачем та представлені в роботах, опублікованих у співавторстві (в порядку, наведеному у списку публікацій здобувача). Публікації відображають результати досліджень, виконаних здобувачем. У дисертації не використані ідеї співробітників, які сприяли виконанню роботи. Здобувач безпосередньо розробив науково обґрунтовані технічні заходи управління евтектико-перитектичним структуроутворенням мідних сплавів системи Cu-Sn-Al [3] для отримання ливарної бронзи із переважністю сукупністю механічних, фізичних, ливарних та технологічних властивостей, аналіз та обробку отриманих даних [4, 5, 7-17] і здійснив визначення часу сушіння [1] та мікроструктурні дослідження піщано-рідкоскляної ливарної суміші при її твердненні під дією мікрохвильового випромінювання [2, 6].

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи були представлені та обговорені на міжнародних науково-технічних і науково-практичних конференціях: 80 Міжнародній науково-практичній конференції «Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту» (23–24 квітня 2020 р., м. Дніпро); Міжнародній науково-практичній конференції «Стародубовські читання – 2021» (19 квітня 2021 р., м. Дніпро); XII Всеукраїнській конференції «Молоді вчені 2021 – від теорії до практики» (25 березня 2021 р., м. Дніпро.); XVI Міжнародній конференції «Стратегія якості в промисловості і освіті» (02–05 червня 2021 р., м. Варна); 5th International Symposium of Croatian Metallurgical Society “Materials and Metallurgy” SHMD ‘2022 (22–23 березня 2022 р., Croatia, Zagreb); Всеукраїнській науково-технічній конференції «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ» (22–24 листопада 2022 р., м. Дніпро).

Публікації. Основні положення дисертаційної роботи викладені у 17 друкованих працях, у тому числі: в 10 фахових виданнях, з яких 2 індексуються у міжнародній наукометричній базі SCOPUS, 1 індексується у міжнародній наукометричній базі COPENICUS; у 1 патенту на корисну

модель; у 1 розділі монографії, яка індексується у міжнародній наукометричній базі Google Scholar; у 5 публікаціях матеріалів міжнародних науково-технічних і науково-практичних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини – 5 розділів з висновками до кожного з них, загальних висновків, списку використаних джерел з 127 найменувань і 3 додатків. Загальний обсяг роботи викладений на 188 сторінках, у тому числі 138 сторінках основного тексту, містить 82 рисунки та 41 таблицю.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету і завдання досліджень, вказано зв'язок роботи з планами та темами, сформовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Відзначено особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію та публікації результатів дисертаційної роботи, а також про її структуру та обсяг.

У першому розділі наведено аналіз літературних джерел щодо сфери застосування та властивостей найбільш поширених марок ливарних бронз. Надано аналіз впливу основних легуючих елементів і домішок на властивості олов'яних та алюмінієвих бронз. Проаналізовані діаграми фазових рівноваг двокомпонентних систем Cu-Sn, Cu-Al та Al-Cu.

Встановлено, що за рівнем механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей олов'яні та алюмінієві бронзи значно відрізняються завдяки їх основним компонентам – олову та алюмінію. Тому безперечний інтерес представляє дослідження властивостей бронзи, в складі якої одночасно присутні як алюміній, так і олово, з метою поєднання у такій бронзі найкращого комплексу властивостей, притаманного обом зазначеним вище класам бронз, даних про що на сьогодні вкрай мало.

На підставі аналізу характеристик ливарних олов'яних та алюмінієвих бронз визначили перспективний рівень механічних властивостей бронзи, де основними компонентами є олово та алюміній: границя міцності – не менше 210 МПа, границя плинності – в межах 110-130 МПа, відносне подовження – не менше 20 %, ударна в'язкість – не менше 50 Дж/см², твердість за Брінеллем – не менше 650 МПа.

Встановлено, що ряд хімічних елементів, які присутні в бронзах, є небажаними домішками, а їх вплив на рівень тих чи інших властивостей мідних сплавів потребує відповідних досліджень, які системно на сьогодні не здійснювалися.

За результатами аналізу закономірностей фазових перетворень сплавів двокомпонентних систем Cu-Al, Cu-Sn та Al-Cu відмічено: наявність метастабільного структуроутворення з формуванням мартенситних фаз у системах Cu-Al та Cu-Sn; звуження концентраційного інтервалу кристалізації однофазного α -Cu твердого розчину в сплавах системи Cu-Sn до 5 % (мас.) Sn у ході затвердіння виливків при індустріальних умовах їх охолодження; наявність метастабільних куполів незмішуваності рідини в системах Cu-Sn і Al-Sn, які при

додатковому легуванні можуть сформувати стабільний купол розшарування у трикомпонентній системі.

На підставі аналізу літературних джерел сформульована мета і поставлені завдання досліджень.

У другому розділі наведені матеріали та методики досліджень. Матеріалом досліджень були експериментальні бронзи різних хімічних складів (понад 50 зразків з різним сполученням основних компонентів) лабораторного способу виготовлення та промислового виробництва при індустріальному випробуванні технічних рішень роботи. Для виготовлення досліджуваних зразків використовували сталеві кокілі зі сталі марки Ст3 та одноразові ливарні піщано-рідкоскляні форми (ПРФ).

Дослідження виконані з використанням сучасних методів контролю, аналізу та опрацювання експериментальних даних. Хімічний склад досліджуваних сплавів визначали на прецизійному аналізаторі EXPERT 4L. Рентгеноспектральний мікроскопічний аналіз виконаний на растровому електронному мікроскопі – мікроаналізаторі Superprobe-733 (JEOL, Japan). Структурні та фазові перетворення у системах дослідних сплавів вивчали з використанням методу диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА) на синхронному термічному аналізаторі STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Німеччина). Мікроструктуру вивчали за допомогою оптичного мікроскопа NEOPHOT 21 зі збільшенням від 100 до 1000 крат. Рентгеноструктурні дослідження виконані за допомогою дифрактометра ДРОН-3М у Co-K α випромінюванні.

Механічні випробування на статичний одновісний розтяг при кімнатній температурі проводили відповідно до ДСТУ ISO 6892-1:2019 на універсальній випробувальній машині FP-100/1. Випробування на ударний вигин при кімнатній температурі проводили відповідно до ISO 148-1:2016 на маятниковому копрі марки PSW 30. Твердість за Брінеллем визначали відповідно до вимог ДСТУ EN ISO 6506-1:2019 на приладі ТШ-2 з навантаженням 250 кгс (2452 Н). Мікротвердість зразків визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 50 грамів відповідно до вимог ДСТУ ISO 6507-1:2007.

Дослідження корозійної стійкості бронз здійснювали відповідно до вимог ISO 7384:2001, ISO 11845:1995 та ГОСТ 9.308-85. Випробування проводили протягом 90 днів у клімат-камері при відносній вологості повітря $V_{\text{л}} = (93 \pm 3) \%$ та температурі $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$, у морській та прісній воді з температурою 20...22 $^\circ\text{C}$.

Триботехнічні випробування зразків досліджуваних бронз за схемою «куля-диск» проводили в умовах сухого тертя-ковзання на машині тертя «Micron-tribo» відповідно до міжнародних стандартів DIN 50324 та ISO 20808. Випробування на зносостійкість за схемою «диск-диск» проводили відповідно до вимог ГОСТ 30480-97, ГОСТ 23.225-99, ASTM G65-16(2021) та ASTM G99-17 на випробувальній машині моделі СМЦ-2 при навантаженні 45 кг (441 Н) в умовах тертя-кочення з проковзуванням при кімнатних температурах.

Можливість деформаційної обробки бронзи шляхом прокатки проводили на литих зразках прямокутного перерізу, які мали початкову температуру 20,

600 та 800 °С, на лабораторному стані «кварто» з діаметром робочих валків 150 мм з початковою температурою $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Ливарні властивості оцінювали за величиною лінійної усадки, довжиною заповненого каналу спіральної проби (ГОСТ 16438) та температури переходу сплаву з пластичного в пружний стан.

Термічну стабільність оцінювали за зміною або незмінністю мікроструктури та значень твердості за Брінеллем сплаву після термічного впливу за різними режимами.

Експериментальні дані досліджень властивостей випробуваних зразків піддавали статистичним методам обробки. Також у роботі здійснювали оптимізацію хімічного складу бронзи за показниками її приймально-здавальних характеристик методом симплексних трикутників.

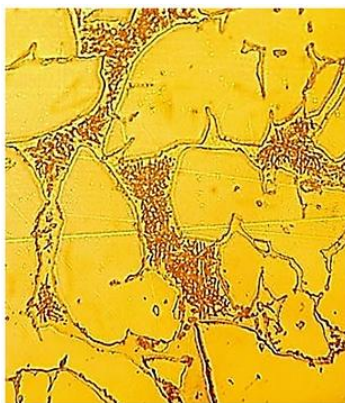
У третьому розділі проведено співставлення та аналіз сучасних діаграм фазових рівноваг трикомпонентної системи Cu-Sn-Al. Виявлені очевидні невідповідності даних різних дослідників. Тобто, трикомпонентна діаграма системи Cu-Sn-Al, у науковому плані, досліджена недостатньо, а представлені в літературі дані є неоднозначними та, в окремих випадках, суперечливими, що очевидно вимагає подальшого ретельного вивчення цієї системи, особливо мідного її кута з точки зору встановлення закономірностей структуроутворення та впливу вмісту олова та алюмінію на властивості сплавів цієї системи.

Проведено дослідження закономірностей структуроутворення сплавів мідного кута потрійної системи Cu-Sn-Al з вмістом Sn до 7 % (мас.) та Al до 11 % (мас.).

Встановлено, що під час затвердіння виливків з бронз трикомпонентної системи Cu-Sn-Al при вмісті понад 7 % (мас.) Al слід очікувати першою реалізацію фазових перетворень, які притаманні системі Cu-Al.

За результатами мікроструктурного оптичного та растрового електронно-

Рисунок 1 – Оптичне ($\times 1000$) зображення мікроструктури сплаву з вмістом елементів (мас. %):
Cu – 86,60; Sn – 3,67;
Al – 9,73



мікроскопічного досліджень (рис. 1, 2) встановлено, що кристалізація сплавів трикомпонентної системи Cu-Sn-Al з вмістом понад 7 % (мас.) Al відбувається за діаграмою Cu-Al із первинною кристалізацією β (Cu_3Al) фази, та подальшим її частковим

перетворенням з формуванням α -Cu твердого розчину. Перехід через евтектоїдну горизонталь супроводжується реакцією $\beta\text{-Cu}_3\text{Al} \rightarrow \alpha\text{-Cu} + \gamma_2\text{-Cu}_9\text{Al}_4$. Кінцевий структурний стан сплаву складається з α -Cu кристалів твердофазної перекристалізації вихідної β -фази, продуктів її евтектоїдного розпаду та залишкової β -фази.

Результати енергодисперсійного спектрального аналізу (ЕДС) (таблиця 1) свідчать про існування в сплаві фаз: α -Cu твердого розчину, хімічної сполуки Cu_3Al (β -фаза) та евтектоїду $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2\text{-Cu}_9\text{Al}_4$ відповідно до системи Cu-Al.

За результатами наведених досліджень можна зробити висновок про те, що для сплавів трикомпонентної системи Cu-Sn-Al з концентрацією компонентів, відповідною до евтектоїдної горизонталі діаграми Cu-Al, характерним є реалізація фазових перетворень із наявністю фаз і структурних складових, типових для алюмінієвих бронз.

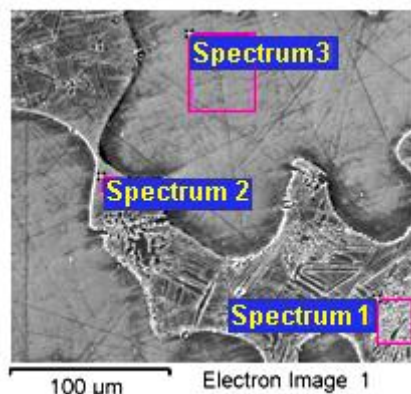


Рисунок 2 – Електронно-мікроскопічне зображення у вторинних електронах поверхні зразка з вмістом елементів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73 з позиціями катодного променя відповідно до спектрів за таблицею 1

Таблиця 1

Результати ЕДС аналізу вмісту (ат. %) Cu, Al та Sn зразку з вмістом елементів (мас. %):
Cu – 86,60 ; Sn – 3,67; Al – 9,73

Спектр	Вміст елементів, ат. %		
	Al	Cu	Sn
Spectrum 1	21,73	75,91	2,35
Spectrum 2	24,08	73,73	2,19
Spectrum 3	10,03	87,51	2,46

Перехід у концентраційну область зниженої концентрації Al відповідно до евтектичної лінії діаграми Cu-Al (до 7,4 % (мас.)) супроводжується формуванням первинних дендритів α -Cu в інтервалі ліквідус-солідус. При подальшому охолодженні характер структуроутворення сплавів системи Cu-Sn-Al принципово змінюється. Тобто, в даному випадку, фазові переходи відбуваються відповідно до закономірностей евтектико-перитектичних перетворень системи Cu-Sn-Al. Склад рідини в ході первинної кристалізації високотемпературної α -Cu^I-фази нижче лінії ліквідус евтектичної діаграми Cu-Al змінюється до збагаченої оловом рідкої фази L₂, притаманної для потрійної системи Cu-Sn-Al. Як наслідок, за діаграмою системи Cu-Sn відбувається перитектична реакція $L_2 + \alpha\text{-Cu}^I \rightarrow \beta\text{-Cu}_5\text{Sn}$ зі стабілізацією фази $\beta\text{-Cu}_5\text{Sn}$ у твердому стані та/або подальшими твердофазними її перетвореннями при охолодженні.

Оптичне та растрове електронно-мікроскопічне зображення мікроструктури сплаву із вмістом елементів (мас. %): Cu – 92,47 ; Sn – 3,75; Al – 3,78 наведені на рис. 3 та 4, відповідно.

Результати ЕДС сканування міжфазної границі (хімічна сполука) \leftrightarrow α -Cu матриця (таблиця 2) демонструють, що досліджена проміжна фаза є олов'яною. Стехіометрична формула цієї фази Cu₅Sn, яка є перитектичною β -фазою системи Cu-Sn. На відміну від фазових складових попереднього концентраційного інтервалу сплавів, Al не формує будь-яких сполук у цьому випадку.

За даними диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА) сплаву з вмістом (мас. %) Cu – 92,47 ; Sn – 3,75; Al – 3,78 встановлено, що після проходження інтервалу температур ліквідус-солідус у сплаві відбувається значуще

фазове перетворення про яке свідчить екстремум на кривих в інтервалах температур перитектичної рівноваги в системі Cu-Sn. Додатковим підтвердженням двофазного складу структури сплаву є результати рентгеноструктурного фазового аналізу.

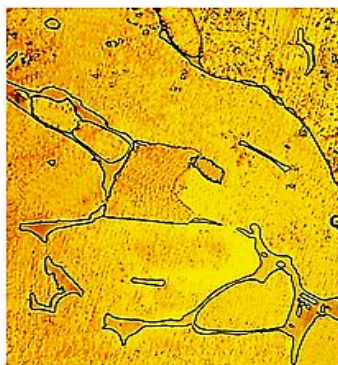


Рисунок 3 – Оптичне ($\times 1000$) зображення мікроструктури сплаву з вмістом елементів (мас. %): Cu – 92,47 ; Sn – 3,75; Al – 3,78

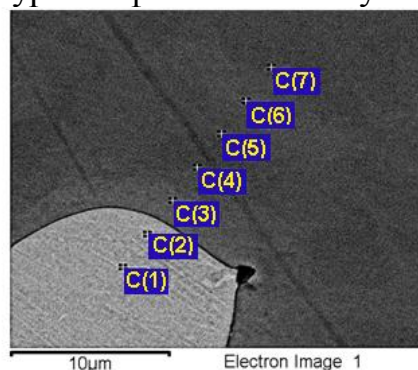


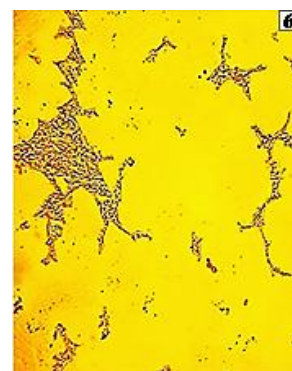
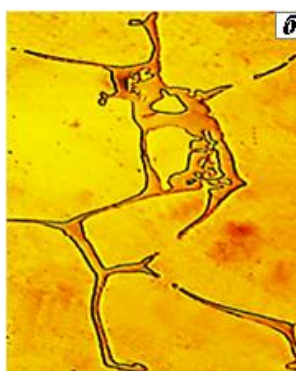
Рисунок 4 – Позиції РСМА сканування з кроком 3 мкм міжфазної границі матриця \leftrightarrow хімічна сполука

Таблиця 2

Результати ЕДС аналізу вмісту (ат. %) Cu, Al та Sn зразку з вмістом елементів (мас. %): Cu – 92,4 ; Sn – 3,75; Al – 3,78

Спектр	Вміст елементів, ат. %		
	Al	Cu	Sn
C(1)	3,17	80,96	15,86
C(2)	2,85	80,49	16,66
C(3)	7,85	88,22	3,93
C(4)	8,55	88,76	2,69
C(5)	9,53	88,47	2,00
C(6)	10,16	88,19	1,65
C(7)	10,60	87,68	1,73

У концентраційній області (до 7% (мас.) Al), в залежності від вмісту олова, структурний і фазовий склад сплавів неоднаковий. Про це, зокрема, свідчать результати металографічного аналізу (рис. 5).



а – $\times 400$, б – $\times 800$, в – $\times 400$

Рисунок 5 – Мікроструктури бронз з вмістом елементів (мас. %):
а) Cu – 97,60; Sn – 1,30; Al – 1,10; б) Cu – 92,07; Sn – 3,41; Al – 3,52;
в) Cu – 88,01; Sn – 5,87; Al – 6,12

Мікроструктура з вмістом олова до 3 % (мас.) є однофазним α -Cu твердим розчином. При підвищенні вмісту олова формується двофазна структура, яка складається з α -Cu + β -Cu₅Sn фаз, подальше підвищення концентрації олова понад 4 % (мас.) призводить до розпаду β -Cu₅Sn за евтектоїдною реакцією з формуванням евтектоїдної складової α -Cu + δ (Cu₃₁Sn₈). Відомо, що поява δ -Cu₃₁Sn₈ фази в бронзах обумовлює окрихчення сплавів.

При цьому ДТГА сплаву (мас. %) Cu – 88,01; Sn – 5,87; Al – 6,12 реєструє наявність екстремумів диференційного сигналу невисокої інтенсивності при температурах, які відповідають температурам, нижчим за перитектичне перетворення системи Cu-Sn. Очевидно, що ці сигнали є індикаторами вказаних твердофазних перетворень фази β -Cu₅Sn.

Тобто, встановлено, що кінетика структуроутворення у випадку трикомпонентної системи така, що двофазна структура спостерігається при вмісті Sn ~ 3 % (мас.), на відміну від рівноважної розчинності основних компонентів в α -Cu твердому розчині систем Cu-Al і Cu-Sn, та раніше відомому зсуву ліній фазових рівноваг, з появою в мікроструктурі евтектоїдних складових при 5...6 % (мас.) Sn.

За результатами досліджень доведено, що евтектико-перитектичний процес формування кінцевої двофазної структури (α -Cu + β -Cu₅Sn) в трикомпонентній системі Cu-Sn-Al відбувається у вузькому концентраційному інтервалі вмісту олова 3...4 % (мас.) за рахунок формування хімічної сполуки Cu₅Sn за перитектичною реакцією системи Cu-Sn без її подальшого твердофазного перетворення при концентрації в бронзі алюмінію за нижньою межею вмісту цього компоненту відносно евтектоїдної горизонталі системи Cu-Al. Встановлена закономірність дозволяє розширити уявлення про структуроутворення в бронзах та визначити раціональні межі вмісту олова та алюмінію для подальшої оптимізації складу бронзи системи Cu-Sn-Al.

У четвертому розділі проведена оптимізація хімічного складу бронзи мідного кута системи Cu-Sn-Al за результатами досліджень механічних властивостей з урахуванням їх відповідності встановленим закономірностям структуроутворення. Оптимізацію хімічного складу бронзи за числовими межами значень механічних властивостей (границя міцності (σ_B) – не менше 210 МПа, границя плинності ($\sigma_{0,2}$) – в межах 110-130 МПа, відносне подовження (δ_5) – не менше 20 %, ударна в'язкість (KCU) – не менше 50 Дж/см²) виконували методом симплекс-планування Г. Шеффе з моделлю третього та четвертого ступеня. Вміст основних елементів (алюмінію та олова) було прийнято в межах від 1 до 6 % (мас.) кожного.

План-матриця активних експериментів представлена в таблицях 3 і 4.

Процес оптимізації полягав у визначенні поверхні концентрацій алюмінію та олова, при яких склад бронзи, що розробляється, дозволяє отримати комплекс властивостей, який відповідає заданому їх рівню. Оптимальну поверхню концентрацій Al і Sn визначали візуально за результатом зафарбовування поверхонь симплексних решіток, які не відповідають заданим вимогам, з їх подальшим масштабуванням та послідовним накладенням отриманих зображень одне на одне. Числові значення оптимального складу

бронзи визначали для незафарбованої області симплексних решіток, яка залишалась після накладення їх масштабованих зображень одне на одне шляхом розрахунку у відповідності до прийнятого ключа симплексних решіток. За результатом накладання зображень симплексних трикутників (рис. 6), встановлено, що у досліджених межах вмісту олова та алюмінію найкраще поєднання механічних властивостей має бронза із вмістом Sn та Al 3...4 % (мас.) кожного (оптимальна область виділена жовтим кольором).

Таблиця 3

План-матриця активних експериментів для σ_B і $\sigma_{0,2}$

Параметр	Вміст Al і Sn у точках на симплексній решітці, мас. %														
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁	X ₁₂	X ₁₃	X ₁₄	X ₁₅
Al, %	6	6	1	6	3,5	3,5	6	6	4,75	2,25	4,75	2,25	4,75	4,75	3,5
Sn, %	1	4	6	2,5	3,5	5	1,75	3,25	3	5,5	3,75	4,75	3,75	3	4,25

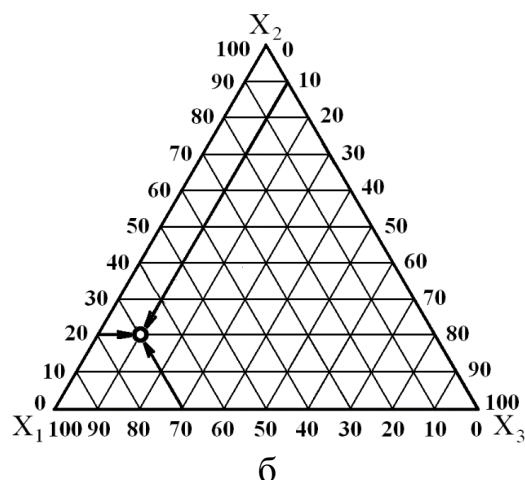
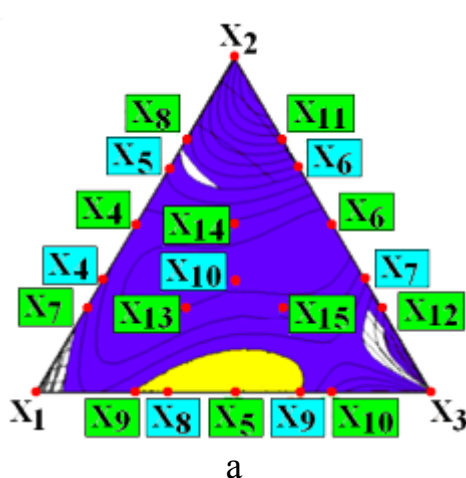
Таблиця 4

План-матриця активних експериментів для δ_5 і KCU

Параметр	Вміст Al і Sn у точках на симплексній решітці, мас. %									
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀
Al, %	6	6	1	6	6	4,33	2,67	4,33	2,67	4,33
Sn, %	1	4	6	2	3	4,67	5,33	4,33	4,33	3,67

Отриманий в роботі оптимальний вміст основних легуючих елементів сплаву не відповідає жодній бронзі за стандартом ГОСТ 613-79. Тому в наявному дослідженні ця оптимальна композиція була умовно позначена як БрОЗА3.

Хімічний склад і властивості досліджуваної бронзи БрОЗА3 відповідно до результатів симплекс-планування наведено у таблиці 5.



X_i , X_j – кодове позначення вмісту Al і Sn у точках на симплексній решітці третього (δ_5 і KCU) та четвертого (σ_B і $\sigma_{0,2}$) ступеня відповідно до даних таблиць 3 і 4

Рисунок 6 – Результуючий симплексний трикутник (а) та його ключ (б)

Таблиця 5

Хімічний склад і властивості бронзи БрО3А3

Вміст елементів, мас. %			Механічні властивості				
Sn	Al	Cu	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ_5 , %	KCU, Дж/см ²	HB, МПа
3-4	3-4	Решта	220-300	115-130	20-30	57-62	680-750

Порівняльний аналіз механічних властивостей бронзи БрО3А3 із властивостями олов'яних бронз, які найчастіше використовують у промисловості (наприклад, олов'яна бронза БрО5Ц5С5 за ГОСТ 613-79), показує, що БрО3А3 має більш високі (зокрема – пластичні) показники механічних властивостей. При цьому отримані рівні твердості та міцності запропонованого сплаву задовольняють нормативно встановлені вимоги до цих характеристик. Це є підставою рекомендувати бронзу БрО3А3 для виготовлення не тільки фасонних виливків, але й підшипників тертя.

На рис. 7 представлені залежності границі міцності, границі плинності, відносного подовження та ударної в'язкості від вмісту основних компонентів у рамках оптимізованого концентраційного інтервалу сплавів системи Cu-Sn-Al (див. таблицю 5), які побудовані за результатами вирішення системи лінійних рівнянь методом Крамера виду:

$$y_i = A_1 \cdot x_1 + A_2 \cdot x_2 + A_3 \cdot x_3 + A_4 \cdot x_4 + A_5 \cdot x_5 + A_6 \cdot x_6 + A_7 \cdot x_7, \quad (1)$$

де y_i – величина i -го показника механічних властивостей, $A_1 \dots A_7$ – коефіцієнти регресії; $x_1 \dots x_7$ – масова частка компонента у бронзі (мас. %).

Результати виконаних розрахунків свідчать про те, що зі збільшенням масового вмісту Sn та Al у межах від 3 до 4 % (мас.) кожного пластичність та в'язкість (величини δ_5 і KCU) знижуються, а міцність (величини σ_B і $\sigma_{0,2}$) зростає.

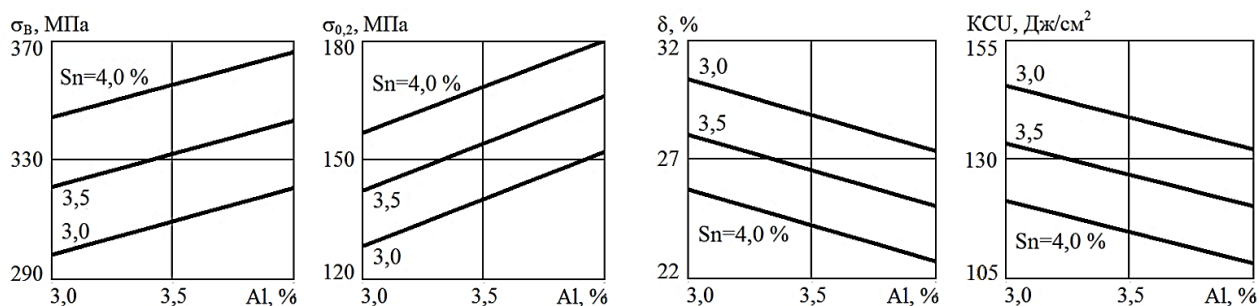
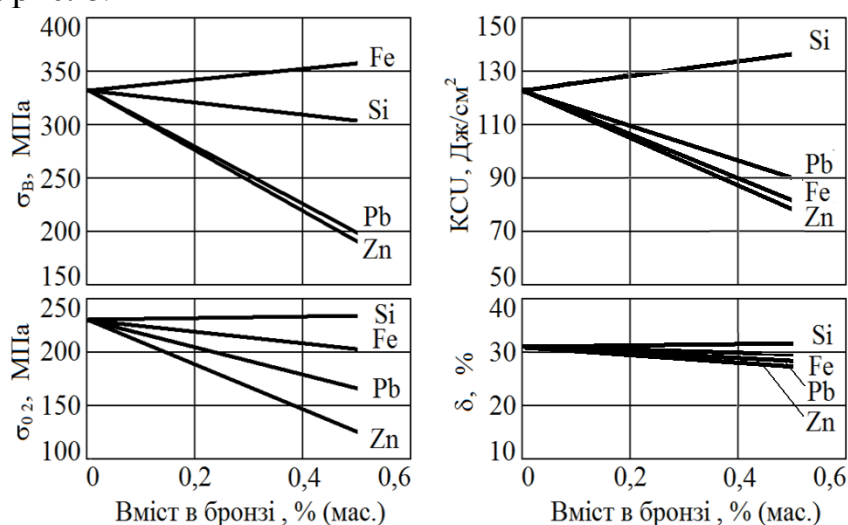


Рисунок 7 – Залежність границі міцності, границі плинності, відносного подовження та ударної в'язкості бронзи БрО3А3 від вмісту в ній Sn та Al

Отримані рівняння використали для оцінки впливу домішок (Si, Fe, Zn, Pb) на механічні властивості бронз з оптимізованим вмістом Sn та Al. Результати

розрахунків у вигляді графічних залежностей, при вмісті кожної домішки до 0,6% (мас.), представлені на рис. 8.

Рисунок 8 – Залежності механічних властивостей дослідженої олов'яно-алюмінієвої бронзи від вмісту в ній домішок (Si, Fe, Zn, Pb)



Негативний вплив більшості досліджених домішок, особливо на характеристики ударної в'язкості, можна пояснити підвищенням ступеня легуваності α -Cu твердого розчину та збільшенням частки хімічної сполуки β -Cu₅Sn у якості другої структурної складової в бронзі БрОЗАЗ з різним їх вмістом, що витікає з результатів вимірювання мікротвердості фазових складових та аналізу мікроструктур. Дійсно, мікротвердість (Н μ) α -фази – 1142...1364 МПа, β -фази – 4985...5275 МПа. З появою домішок у складі бронзи БрОЗАЗ мікротвердість її матриці (Н μ) підвищується до 1617...1887 МПа, що, очевидно, пов'язано з твердорозчинним зміцненням α -фази. При цьому мікротвердість перитектичної β -Cu₅Sn фази не змінюється.

Аналіз результатів досліджень впливу вмісту домішок на механічні властивості бронзи БрАЗОЗ свідчить, що вміст кремнію та заліза слід обмежити до 0,2 % (мас.) кожного при небажаній присутності у сплаві свинцю та цинку.

За результатами експериментальних випробувань встановлені залежності між показниками механічних властивостей бронз (рис. 9, б, в).

Для встановлення взаємозв'язку між показниками механічних властивостей, а також між механічними властивостями та кількістю основних компонентів олов'яно-алюмінієвих бронз, що містять до 6,73 % (мас.) Sn та до 7,53 % (мас.) Al, з метою прогнозування їх змін при практичному використанні, був запропонований прогнозний комплексний показник хімічного складу (K_X):

$$K_x = \frac{Al}{(0,01 + Al + Sn)^{0,25}} + \frac{Sn}{(0,01 + Al + Sn)^{0,0001}}. \quad (2)$$

Залежності між механічними властивостями та показником їх хімічного складу K_X представлені у вигляді відповідних графіків на рис. 9, а, г.

Аналіз ходу залежностей на рис. 9 свідчить про те, що між експериментально встановленими значеннями показників рівнів механічних властивостей (рис. 9 б, в) і механічних властивостей та K_X (рис. 9, а, г) у досліджуваних бронз існує тісний зв'язок (значення величин достовірності апроксимації R^2 0,99).

При цьому величини δ_5 , ψ та КСУ можливо визначити безпосередньо за рівняннями регресії та за допомогою комплексного показника K_X , який розраховують за формулою 2.

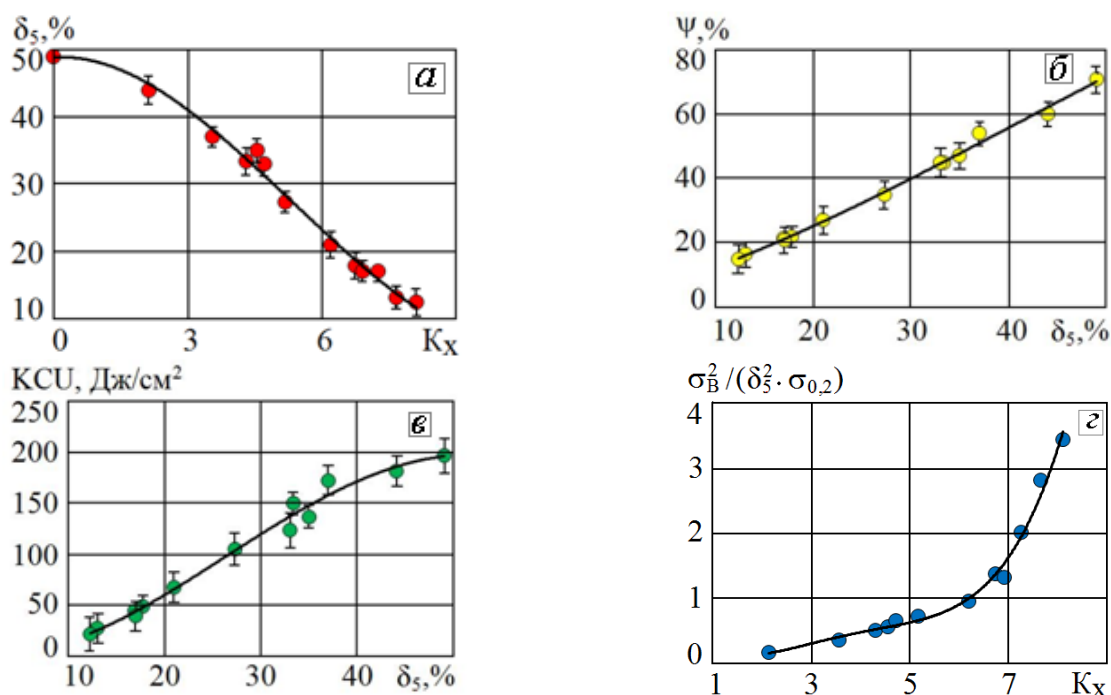


Рисунок 9 – Залежності між показниками механічних властивостей:

а – $\delta_5 = f(K_X)$; б – $\psi = f(\delta_5)$; в – $КСУ = f(\delta_5)$; г – $\sigma_B^2 / (\delta_5^2 \cdot \sigma_{0.2}^2) = f(K_X)$

За результатами зіставлення експериментальних та розрахункових даних встановлено, що похибка між ними не перевищує 10 % для δ_5 , ψ , КСУ і 5 % для σ_B і $\sigma_{0.2}$, це є підставою рекомендувати отримані залежності для інженерних розрахунків з метою прогнозування механічних властивостей бронзи БрОЗА3 з вмістом Al і Sn 3...4 % (мас.) та Si та Fe до 0,2 % (мас.) кожного.

У п'ятому розділі надані результати досліджень експлуатаційних і технологічних властивостей та результати промислових випробувань литої бронзи БрОЗА3.

Залежності вільної (α_B) та абсолютно утрудненої (α_{AY}) лінійної усадки, температури переходу з пластичного в пружний стан ($t_{ПП}$) та ударної в'язкості (КСУ) при кімнатній температурі сплавів з Sn (до 6,73 % (мас.)) і Al (до 7,53 % (мас.)) від величини K_X (див. формулу 2) представлені на рис. 10 і 11.

Аналіз даних, наведених на рис. 10 і 11, показує, що у залежностей α_{AY} , $t_{ПП}$, КСУ = $f(K_X)$ спостерігаються три ділянки, на яких кардинально змінюється характер поведінки залежностей: ділянка (I) – $0 \leq K_X \leq 4,5$; ділянка (II) – $4,5 < K_X \leq 7,0$; ділянка (III) – $K_X > 7,0$. Зміни характеру поведінки залежностей при переході від ділянки I до ділянки II та від ділянки II до ділянки III зумовлені різним фазовим складом досліджених бронз відповідно до специфічної кінетики структуроутворення сплавів у кожному з розглянутих випадків. Про це свідчать результати мікроструктурних досліджень відповідних бронзових зразків, результати яких представлені на рис. 12.

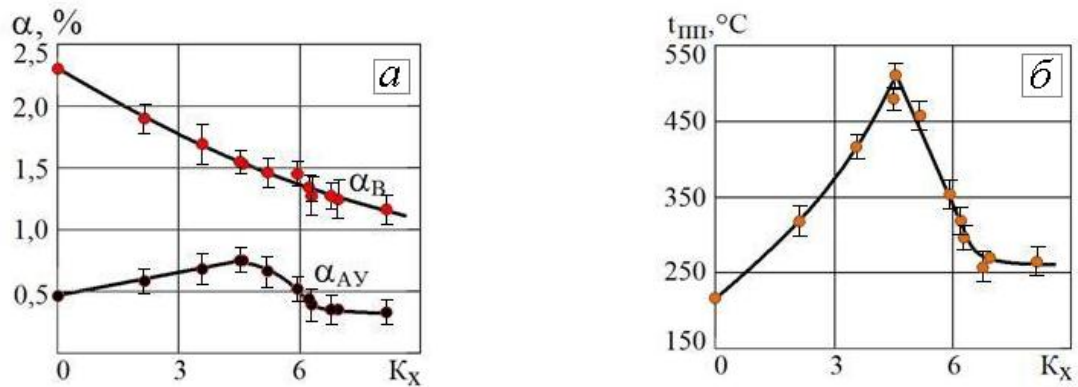
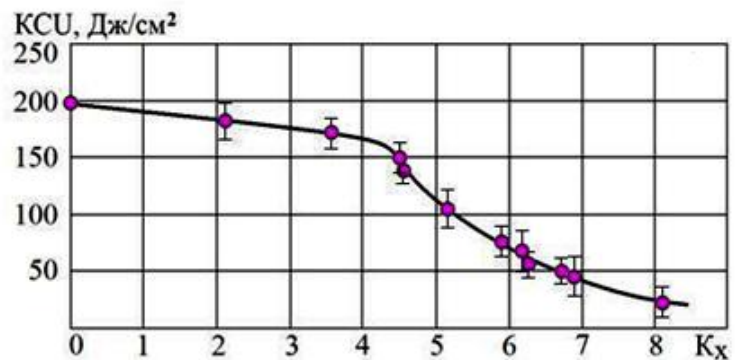


Рисунок 10 – Залежність вільної та абсолютно утрудненої лінійної усадки міді та її сплавів (а), а також температури переходу бронзи з пластичного в пружний стан (б) від величини K_X

Рисунок 11 – Залежність ударної в'язкості від величини K_X



Сплави з показником $0 \leq K_X \leq 4,5$, мають однофазну структуру α -Си твердого розчину (рис. 12, а). У сплавах з величиною показника $4,5 < K_X \leq 7,0$ зафіксована двофазна структура α -Си твердого розчину та стабілізованої у метастабільній для неї області діаграми фазових рівноваг високотемпературної β -фази (див. рис. 12, б). Сплави з $K_X > 7,0$ демонструють наявність евтектоїдної складової у структурних ділянках вихідної β -фази (рис 12, в). Такий структурний стан закономірно впливає на показники фізичних, механічних та експлуатаційних властивостей.

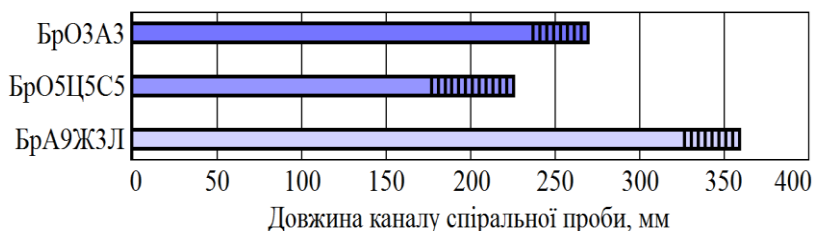


Рисунок 12 – Мікроструктури бронз з величиною $K_X = 2,4$ (а); $K_X = 4,9$ (б); $K_X = 7,6$ (в) ($\times 1000$)

З точки зору раціональності величин фізичних і ливарних властивостей, що визначаються (див. рис. 10 і 11), з числа можливого вмісту олова та алюмінію в системі Cu-Sn-Al, найбільш перспективною є бронза з 3 ... 4 % (мас.) кожного, що відповідає величині $K_X = 4,9...6,3$.

Температурний інтервал кристалізації розробленої бронзи менше, ніж у БрО5Ц5С5, але більше, ніж у БрА9Ж3Л, що відповідним чином впливає на її рідкоплинність (рис. 13).

Рисунок 13 – Рідкоплинність бронз за спіральною пробєю, виготовленою з підсушеної піщано-глинистої суміші



За результатами досліджень встановлено, що в залежності від вмісту олова та алюмінію в межах 3...4 % (мас.) кожного для бронзи БрО3А3: температура ліквідус (t_L) – 1037...1050 °С; температура солідус (t_S) – 955...997 °С; абсолютно утруднена лінійна усадка ($\alpha_{\text{ЛУ}}$) – 0,39...0,43 %; вільна лінійна усадка ($\alpha_{\text{В}}$) – 1,31...1,49 %; температура переходу з пластичного в пружний стан ($t_{\text{ПУ}}$) – 255-305 °С; уявна щільність при кімнатній температурі – 7840...7870 кг/м³; ударна в'язкість (КСУ) – 57...62 Дж/см².

Всі вищезазначені показники литих зразків свідчать про досить високий рівень ливарних і технологічних властивостей бронзи БрО3А3 як ливарного матеріалу.

Порівняльні дослідження корозійної стійкості проводили на зразках бронз БрО3А3, БрО5Ц5С5, БрА9Ж3Л та БрА5. Мікроструктурний аналіз закономірності формування осередків корозійних уражень бронз БрА9Ж3Л, БрА5, БрО5Ц5С5, БрО3А3 свідчить про те, що у бронзі БрО3А3 корозійні осередки виникають через міжкристалітну взаємодію на двофазній границі $\alpha\text{-Cu} \leftrightarrow \beta\text{-Cu}_5\text{Sn}$ у поверхневій зоні, де і локалізуються без активного просування від поверхні в глибину (рис. 14, а). На відміну від бронзи БрО3А3, у бронзі БрО5Ц5С5 корозійні пошкодження проникають з поверхні в глибину зразків по ділянках міжкристалітної взаємодії евтектоїдних фазових складових $\text{Cu} + \text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ (рис. 14, б). Характер ураження бронзи БрА9Ж3Л (рис. 14, в) пов'язаний з шаруватим механізмом руйнування поверхні взаємодії за залізовмісною сполукою (Fe_3Al). У бронзі БрА5 характер корозійного руйнування є приповерхневим, нерівномірним з вибірковою взаємодією по границях зерен (рис. 14, г). При цьому активність корозійних процесів зростає із посиленням агресивності умов випробувань: водопровідна вода → клімат-камера → морська вода.

Залежності характеру зміни маси на 1 м² поверхні досліджуваних зразків (Δm_K) від часу їх витримки в різних середовищах представлено на рис. 15.

За результатами випробувань встановлено, що бронза БрО3А3 (див. рис. 15) з числа досліджених ливарних бронз (у порівнянні з БрО5Ц5С5

та БрА9Ж3Л) характеризується найкращім рівнем антикорозійних властивостей та може бути рекомендована для виготовлення литих деталей, що експлуатують на повітрі, у водопровідній або морській воді.

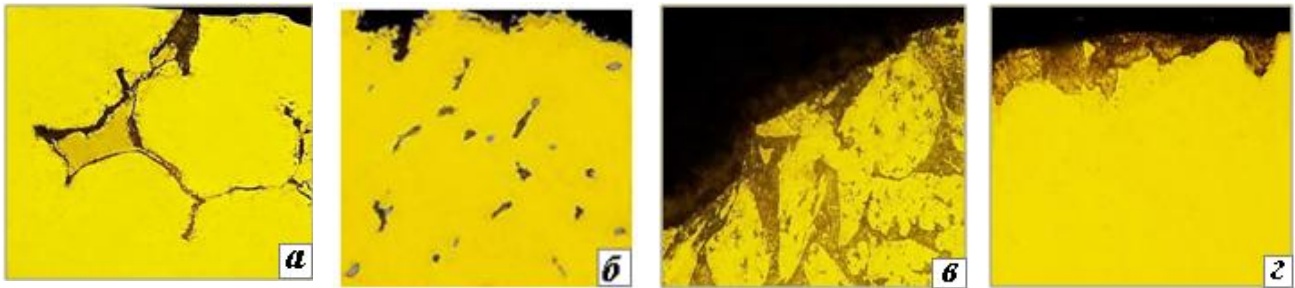


Рисунок 14 – Мікроструктура бронз БрО3А3 (а, $\times 1000$), БрО5Ц5C5 (б, $\times 400$), БрА9Ж3Л (в, $\times 650$) і БрА5 (г, $\times 400$) та поверхні їх зразків після корозійних випробувань у морській воді

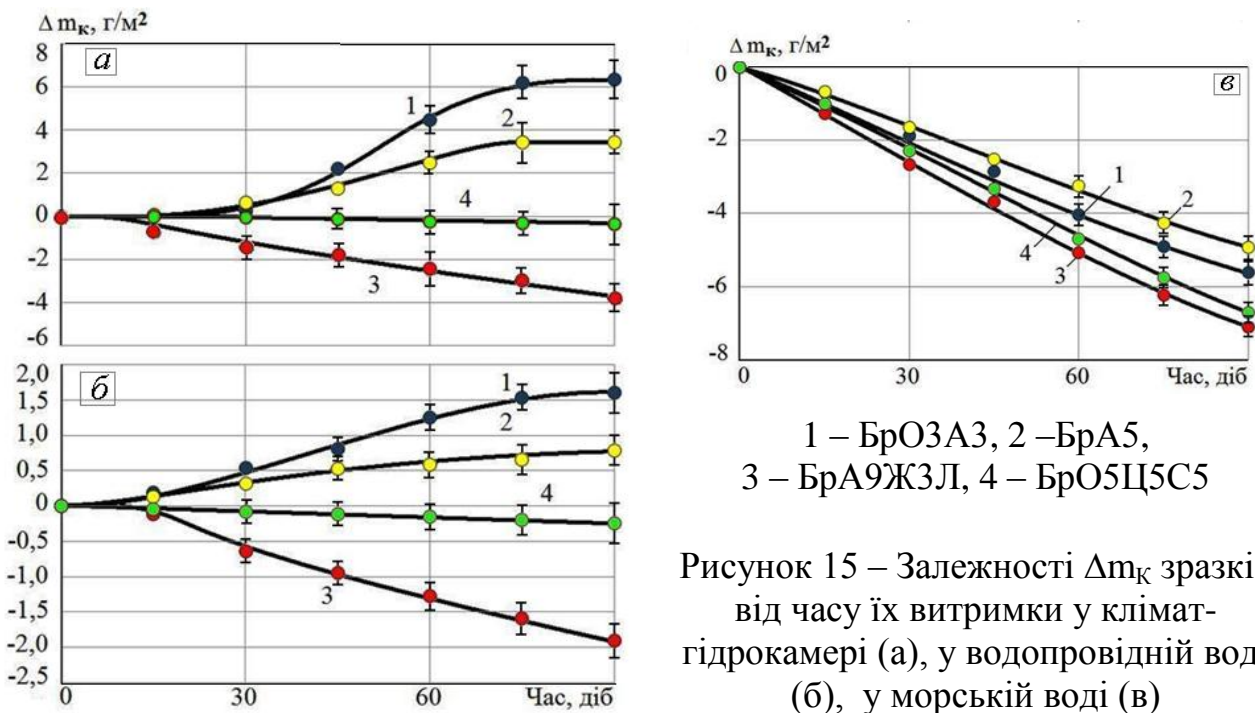


Рисунок 15 – Залежності Δm_k зразків від часу їх витримки у клімат-гідрокамері (а), у водопровідній воді (б), у морській воді (в)

Характеристики зносостійкості дослідженої бронзи оптимізованого складу БрО3А3 вивчали за показниками загальної втрати маси циліндричного зразка у порівнянні з відповідними об'єктами дослідження традиційних зносостійких бронзових сплавів БрО5Ц5C5 та БрА9Ж3Л. Критерієм оцінки опору зношуванню матеріалу в процесі випробувань приймалася втрата маси зразка, виготовленого з нього. Кількісні результати зниження маси зразків досліджуваних бронз, за даними зважування до та після випробувань, представлені на рис. 16.

За результатами випробувань найбільшу втрату маси має бронза БрО5Ц5C5, найменшу – БрО3А3. Бронзи БрО5Ц5C5 та БрА9Ж3Л поступаються запропонованому ливарному матеріалу БрО3А3 за показниками зносостійкості через те, що в їх складі присутні дрібно-диференційовані

кристали твердих і крихких фаз $\delta\text{-Cu}_{31}\text{Sn}_8$ (в евтектоїдних структурних складових) у бронзі БрО5Ц5С5 та $\gamma_2\text{-Cu}_9\text{Al}_4$ – у БрА9Ж3Л (рис 17, б, в). У той самий час стабілізована фаза $\beta\text{-Cu}_5\text{Sn}$ в бронзі БрО3А3 у якості твердої, зносостійкої, армуючої складової існує в структурі без твердофазного перетворення (рис. 17, а) і має подібну за сингонією до $\alpha\text{-Cu}$ твердого розчину ОЦК ґратку.

Рисунок 16 – Залежність зниження маси зразків бронзи БрО3А3 (1), БрО5Ц5С5 (2), БрА9Ж3Л (3) від числа циклів їх контактного обертання при навантаженні $N = 45$ кг (контр-тіло – сталевий диск з твердістю 405 НВ)

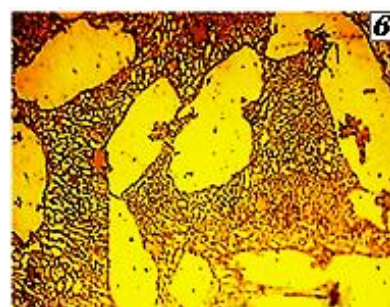
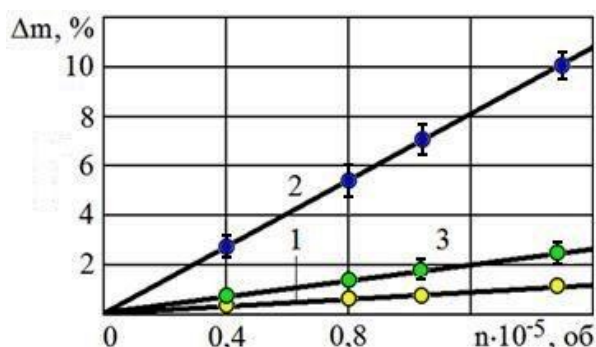
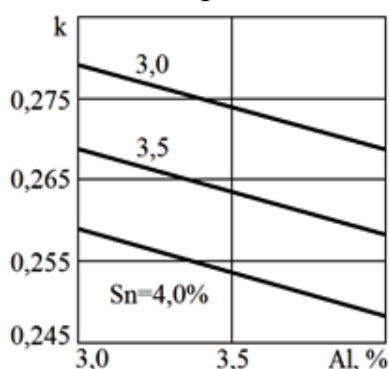


Рисунок 17 – Мікροструктури зразків (а – БрО3А3; б – БрО5Ц5С5; в – БрА9Ж3Л), що були досліджені на зносостійкість, $\times 1000$

Залежності коефіцієнта тертя-ковзання потрійних сплавів БрО3А3 від вмісту в них алюмінію та олова представлені на рис. 18.

Аналіз ходу залежностей на рис. 18 свідчить про те, що коефіцієнт

Рисунок 18 – Залежності коефіцієнта тертя-ковзання потрійних сплавів БрО3А3 від вмісту в них алюмінію та олова



тертя бронзи БрО3А3 знижується з підвищенням в ній вмісту як олова, так і алюмінію. Така закономірність пояснюється тим, що зі збільшенням Al та Sn (в рамках оптимізованого інтервалу концентрацій) в бронзі кількість $\beta\text{-Cu}_5\text{Sn}$

фази в її структурі підвищується, але твердофазний її розпад не відбувається.

За результатами обробки бронзи БрО3А3 тиском встановлено, що використовувати її у якості деформаційного матеріалу недоцільно, оскільки за базовим принципом «прокатки без руйнування» вона такою не є. Досліджувану бронзу БрО3А3 можливо рекомендувати виключно як ливарний матеріал.

Результати мікроструктурних досліджень та вимірювань твердості свідчать про термічну стабільність бронзи БрОЗАЗ до температури, принаймні, 700 °С протягом впливу до 6 годин за рахунок сталої незмінності фазового складу та структурного стану матеріалу.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі зроблено теоретичне узагальнення і запропоновано нове рішення науково-технічної задачі, яка полягає у розробці хімічного складу олов'яно-алюмінієвої бронзи з преференційною сукупністю фізико-механічних, ливарних та експлуатаційних властивостей шляхом управління структуроутворенням за евтектико-перитектичним механізмом мідних сплавів монотектичної системи Cu-Sn-Al. На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень зроблено наступні висновки:

1. Аналіз науково-технічної літератури свідчить про те, що вирішення задачі, яка спрямована на створення науково обґрунтованих технічних заходів управління структуроутворенням мідних сплавів немонотектичного концентраційного інтервалу монотектичної системи Cu-Sn-Al для отримання ливарної бронзи із преференційною сукупністю фізико-механічних, ливарних та експлуатаційних властивостей є актуальною.

2. Встановлено евтектико-перитектичний характер структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Sn та 11 % (мас.) Al з первинною кристалізацією за евтектичною діаграмою Cu-Al α -Cu^I та у концентраційному інтервалі в межах евтектичної горизонталі системи Cu-Al фази β -Cu₃Al (або в межах концентраційного інтервалу її гомогенності), з подальшими твердофазними перетвореннями цієї сполуки. При вмісті в сплаві Al до 7,4 % (мас.) також за евтектичною діаграмою Cu-Al відбувається утворення дендритів α -Cu^I з наступним формуванням із рідини зміненого хімічного складу за перитектичною реакцією системи Cu-Sn фази Cu₅Sn. При цьому сплави з вмістом Sn до 3 % (мас.) зберігають однофазну структуру α -Cu твердого розчину, із вмістом Sn 3...4 % (мас.) набувають двофазної α -Cu + Cu₅Sn структури, а при вмісті Sn понад 4 % (мас.) фазові перетворення супроводжуються виникненням в структурі продуктів евтектоїдного розпаду β -Cu₅Sn \rightarrow α -Cu + δ -Cu₃₁Sn₈, що негативно впливає на комплекс властивостей сплавів.

3. Розраховано та за результатами випробувань доведено, що найкраще поєднання заданих рівнів механічних властивостей ($\sigma_B = 220...300$ МПа, $\sigma_{0,2} = 115...130$ МПа, $\delta = 20...30$ %, KCU = 57...62 Дж/см², HB = 680...750 МПа) має бронза із вмістом алюмінію – 3...4 % (мас.) та олова – 3...4 % (мас.) (бронза БрОЗАЗ).

4. Обґрунтований факт того, що в бронзі марки БрОЗАЗ зі збільшенням масового вмісту Sn та Al в межах від 3 до 4 % (мас.) кожного пластичність та в'язкість (величини δ_5 та KCU) знижуються, а міцність (величини σ_B та $\sigma_{0,2}$) зростає. При цьому в складі цієї бронзи вміст кремнію та заліза слід обмежити до 0,2 % (мас.) кожного, а свинець та цинк є небажаними домішками з точки зору їх негативного впливу на показники характеристик міцності.

5. Встановлено, що у бронзи БрО3А3 температура ліквідус (t_L) складає 1037...1050 °С, температура солідус (t_S) – 955...997 °С, температура переходу з пластичного в пружний стан ($t_{ПВ}$) – 255...305 °С, величина вільної лінійної усадки при литті складає 1,31...1,49 %, абсолютно утрудненої усадки – 0,39...0,43 %, завдяки чому забезпечується її відносно висока рідкоплинність та тріщиностійкість, що дозволяє рекомендувати цю бронзу як ливарний сплав.

6. Доведено, що бронза БрО3А3 є двофазною з загальною твердістю НВ 680...750 МПа, мікротвердістю (H_{μ}) α -фази 1142...1364 МПа, β -фази 4985...5275 МПа. З появою небажаних домішок у складі бронзи БрО3А3 мікротвердість її матриці (H_{μ}) підвищується до 1617...1887 МПа, що, очевидно, пов'язано з твердорозчинним зміцненням α -фази. При цьому мікротвердість перитектичної β -Cu₅Sn фази не змінюється.

7. Показано, що з числа досліджених ливарних бронз БрО3А3, БрО5Ц5О5 та БрА9Ж3Л бронза БрО3А3 має найкращий рівень антикорозійних властивостей і може бути рекомендована для виготовлення литих деталей, які експлуатують на повітрі, у водопровідній або морській воді. Пов'язано це з тим, що у бронзі БрО3А3 корозійні осередки виникають через міжкристалітну взаємодію на двофазній границі α -Cu \leftrightarrow β -Cu₅Sn у поверхневій зоні, де і локалізуються без активного просування від поверхні в глибину. На відміну від бронзи БрО3А3 у бронзі БрО5Ц5С5 корозійні пошкодження проникають з поверхні в глибину зразків по ділянках міжкристалітної взаємодії евтектоїдних фазових складових Cu + Cu₃₁Sn₈. Характер ураження бронзи БрА9Ж3Л пов'язаний з шаруватим механізмом руйнування поверхні взаємодії за залізовмісною сполукою (Fe₃Al). При цьому активність корозійних процесів зростає із посиленням агресивності умов випробувань: водопровідна вода \rightarrow клімат-камера \rightarrow морська вода.

8. За результатами триботехнічних випробувань доведено, що бронза БрО3А3 є преференційною за показниками зносостійкості проти бронз БрО5Ц5С5 та БрА9Ж3Л. Це зумовлено тим, що у вказаних бронз порівняння присутні кристали твердих фаз δ -Cu₃₁Sn₈ (в евтектоїдних структурних складових) у бронзі БрО5Ц5С5 та γ_2 -Cu₉Al₄ у бронзі БрА9Ж3Л. У той самий час стабілізована фаза β -Cu₅Sn, що має близьку за параметром до α -Cu твердого розчину ОЦК гратку, в бронзі БрО3А3 зберігається в структурі без твердофазного перетворення. При цьому коефіцієнт тертя бронзи БрО3А3 знижується з підвищенням в ній вмісту як олова, так і алюмінію та задовольняє прийняті у промисловій практиці вимоги щодо показника коефіцієнта тертя.

9. Встановлено, що бронза БрО3А3 термічно стабільна до температури 700 °С на протязі її впливу до 6 годин за рахунок сталої незмінності фазового складу та структурного стану матеріалу у межах, якнайменше, дослідженого температурно-часового інтервалу.

10. Бронза БрО3А3 з позитивним результатом пройшла промислове випробування в умовах ливарного цеху підприємства ТОВ "ПК"Перспектива" (м. Дніпро) при виготовленні виливка «Вкладиш» (14 шт. загальною масою литих деталей 770 кг).

11. Одержані нові наукові дані щодо закономірностей евтектико-перитектичного структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз впроваджені у навчальний процес дисципліни «Матеріалознавство кольорових металів та сплавів» студентів спеціальності 132 – Матеріалознавство ННІ ПІБТ УДУНТ.

Отримані в дисертаційній роботі результати свідчать про те, що поставлена в роботі мета досягнута.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, у яких опубліковані основні результати дисертації

Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз

1. Solonenko L. I., Repiakh S. I., Uzlov K. I., Mamuzich I., **Kimstach T. V.**, Bilyi O. P. Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. № 1. С. 68–77. DOI: <https://doi.org/10.33271/nvngu/20211/068> (Scopus).

2. Solonenko L. I., Repiakh S. I., Uzlov K. I., Mamuzich I., Bilyi O. P., **Kimstach T. V.** Water resistance of structured sand-sodium-silicate mixtures. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2021. № 4 (184). Р. 41–46. DOI: <https://doi.org/10.33271/nvngu/20214/041> (Scopus).

Розділ монографії

3. Узлов К. І., Реп'ях С. І., **Кімстач Т. В.** Дослідження закономірностей структуроутворення сплавів системи Cu-Sn-Al немонотектичного концентраційного інтервалу. *Коллективна монографія «Moderní aspekty vědy»: XXII. Díl mezinárodní kolektivní monografie: Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o. Česká republika: Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o.* 2022. Р. 445–464. URL: <http://perspectives.pp.ua/public/site/mono/mono-22.pdf> (Google Scholar).

Статті у наукових фахових виданнях

4. Узлов К. І., Реп'ях С. І., Дзюбіна А. В., **Кімстач Т. В.**, Мовчан О. В. Аналіз відповідності нормативних вимог до алюмінієвих бронз закономірностям структуроутворення в системі Cu-Al. *Теорія і практика металургії*. 2019. № 5 (122). С. 55-63. DOI: <https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.07>.

5. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Солоненко Л. І. Аналіз нормативних вимог до матеріалу для виготовлення гребних гвинтів. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 2020. № 3. С. 28–38. DOI: <https://doi.org/10.34185/0543-5749.2020-3-28-38>.

6. Solonenko L. I., Repiakh S. I., Uzlov K. I., **Kimstach T. V.** Crushing character of sand-sodium-silicate mixtures structured by steam-microwave treatment. *Proceeding of Odessa Polytechnic University*. 2020. № 3 (62). С. 5–13. URL: <https://pratsi.op.edu.ua/articles/show/20951>.

7. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Солоненко Л. І. Аналіз впливу різних середовищ на корозійну стійкість мідних сплавів. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2021, № 3 (94). С. 36–45. DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.010721.36.780.

8. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Солоненко Л. І., Реп'ях С. І., Хричиков В. Є., Білий О. П., Білий А. П., Іванова Л. Х. Дослідження впливу домішок в бронзі

BrO3A3 на її механічні властивості. *Теорія і практика металургії*. 2021. № 4 (129). С. 41–47. DOI: <https://doi.org/10.34185/tpm.4.2021.05>.

9. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Мазорчук В. Ф., Усенко Р. В., Іванова Л. Х. Фізичні та ливарні властивості сплавів системи Cu-Sn-Al. *Теорія і практика металургії*. 2021. № 6 (131). С. 31–38. DOI: <https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.05>.

10. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Солоненко Л. В. Оптимізація вмісту олова та алюмінію в олов'яній бронзі за показниками механічних властивостей. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2022. Т. 2. № 2 (97). С. 41–54. DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.050722.41.858.

11. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Солоненко Л. І., Осіпенко І. О. Функціональні залежності між показниками механічних властивостей та хімічним складом олов'яно-алюмінієвої бронзи. *Системні технології*. 2022. № 4 (141). С. 27–41. URL: <https://journals.nmetau.edu.ua/index.php/st/issue/view/124/98> (*Index Copernicus International*).

Патент України на корисну модель

12. Спосіб виготовлення литих виробів з бронзи / **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Реп'ях С. І., Мовчан О. В., Подольський Р. В.: патент UA 151379, Україна. № u202200023; заявл. 04.01.2022; опубл. 13.07.2022. Бюл. №28. 3 с.

Матеріали наукових конференцій

13. Узлов К. І., **Кімстач Т. В.**, Дзюбіна А. В. Перспективне зростання попиту на мідні сплави у транспортній галузі. *Проблеми та перспективи розвитку залізничного транспорту*: матеріали 80 Міжнародної науково-практичної конференції, м. Дніпро, 23-24 квітня 2020 р. Дніпро: ДНУЗТ, 2020. С. 239–241.

14. **Кімстач Т. В.**, Узлов К. І., Усенко Р. В., Солоненко Л. І. Корозійна стійкість бронзових виробів. *Стратегія якості в промисловості і освіті*: матеріали. XVI Міжнародної конференції, м. Варна, Болгарія, 02–05 червня 2021 р. Варна: ТУ–Варна, 2021. С. 78–83. URL: <https://nmetau.edu.ua/file/--sbornik-varna-2021-full.pdf>.

15. Дзюбіна А. В., Узлов К. І., **Кімстач Т. В.** Закономірності структуроутворення ливарних алюмінієвих бронз. *Молоді вчені 2021 – від теорії до практики*: матеріали XII Всеукраїнської конференції, м. Дніпро, 25 березня 2021 р. Дніпро: НМетАУ, 2021. С. 34–38. URL: <https://nmetau.edu.ua/file/--molvch-2021-full.pdf>.

16. **Kimstach T. V.**, Repiakh S. I., Uzlov K. I., Mamuzić I. Cu-Al -Sn system low-alloyed alloys properties investigation. 5th International Symposium of Croatian Metallurgical Society “Materials and Metallurgy” SHMD ‘2022, Croatia, Zagreb, March 22nd – 23rd 2022. P. 552. URL: <https://hrcak.srce.hr/en/file/386178/>.

17. **Кімстач Т. В.**, Реп'ях С. І., Узлов К. І., Усенко Р. В. Оптимізація припустимої кількості домішок в антифрикційній бронзі BrO3A3. «*НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ*»: матеріали Всеукраїнської науково-технічної конференції, м. Дніпро, 22-24 листопада 2022 р. Дніпро: ІЧМ НАНУ, 2022. С. 50–51. DOI: 10.52150/2522-9117-2022-conferens.

АНОТАЦІЯ

Кімстач Т.В. Дослідження та розробка олов'яно-алюмінієвої бронзи з підвищеними ливарними, триботехнічними та корозійними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів. – Український державний університет науки і технологій Міністерства освіти і науки України; Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України, м. Дніпро, 2023.

У роботі встановлено евтектико-перитектичний характер структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al з вмістом Sn до 7% (мас.) та Al до 11 % (мас.) з первинною або евтектичною кристалізацією за діаграмою Cu-Al фази β -Cu₃Al та подальшими її твердофазними перетвореннями, або з формуванням за перитектичною реакцією фази Cu₅Sn системи Cu-Sn після первинної кристалізації α -Cu^I. Встановлення характеру структуроутворення дозволило отримати ливарну бронзу з преференційною сукупністю фізико-механічних, ливарних та експлуатаційних властивостей.

За допомогою побудови поверхонь відгуку за показниками механічних властивостей сплавів мідного кута досліджуваної трикомпонентної системи Cu-Sn-Al методом симплекс-планування встановлені оптимальні межі вмісту в них алюмінію та олова. Отримані залежності між показниками механічних властивостей сплавів з оптимальним сполученням компонентів Sn та Al 3...4 % (мас.) кожного. Це дало можливість прогнозувати рівень механічних властивостей за хімічним складом таких бронз при литті. За результатами досліджень механічних властивостей розробленої олов'яно-алюмінієвої бронзи БрОЗА3, величини її вільної лінійної усадки, корозійних характеристик, антифрикційних властивостей та термічної стабільності доведена преференційність, у порівнянні до загально прийнятих матеріалів, розробленого в роботі сплаву у якості ливарного тріщиностійкого матеріалу для деталей триботехнічного призначення.

Ключові слова: мідні сплави; бронзи; монотектична, евтектична, перитектична фазові рівноваги; структуроутворення; оптимізація; механічні, фізичні, ливарні та технологічні властивості.

SUMMARY

Kimstach T.V. Research and elaboration of tin-aluminum bronze with developed casting, tribotechnical and corrosion properties. – Qualification scientific work as the manuscript.

Dissertation on competition of Candidate of Technical Sciences scientific degree with Specialty 05.16.01 – Metals science and heat treatment of metals. Ukrainian State University of Science and Technologies of Ministry of Education and Science of Ukraine; Iron and Steel Institute of Z.I.Nekrasov of National Academy of Science of Ukraine, Dnipro, 2023.

One of copper alloys significant consumption directions in mechanical engineering is their using as wear-resistant materials for friction parts and friction/sliding elements, bearings, etc. production. At the same time, in bearing production field, from new materials developing point of view, monotectic systems alloys are the most promising. Monotectic Cu-Pb-Al and Cu-Sn-Al systems are widely used to achieve this goal. In European Union, certain hazardous substances in equipment application rules have been updated to prohibit lead and lead-containing substances using. Effectiveness of lead replacing with tin in bearing elements is known.

That is, tin-aluminum bronze elaboration with developed casting, tribotechnical and corrosion properties, at the same time, solves the task of European Union actual standards achieving for effective dangerous lead in equipment replacement.

Purpose of the work is to create scientifically based technical measures for structure formation controlling by eutectic-peritectic mechanism of monotectic Cu-Sn-Al system copper alloys to obtain cast bronze with mechanical, physical, casting and technological properties preferential combination.

In order to obtain cast bronze with developed property indicators, by the methods of metallographic, scanning electron microscopic, X-ray spectral microscopic, energy dispersive spectral, X-ray structural, thermal gravimetric investigations, eutectic-peritectic character of Cu-Sn-Al system alloys structure formation in copper corner of Sn content up to 7 % (wt.) and Al up to 11 % (wt.) with β -Cu₃Al phase primary or eutectic crystallization according to Cu-Al diagram and its subsequent solid-phase transformations or Cu₅Sn phase of Cu-Sn system formation according to peritectic reaction after α -Cu^I primary crystallization has been established.

Using the investigated three-component Cu-Sn-Al system copper corner alloys mechanical properties indicators response surfaces creating by simplex planning method, aluminum and tin content optimal limits in them have been established. Dependencies between mechanical properties indicators of alloys with Sn and Al optimal combination components of 3-4 % (by mass) each have been obtained. This made it possible to predict mechanical properties level based on such bronzes chemical composition in casting. According to results of developed tin-aluminum bronze BrO3A3 mechanical properties studies, its free linear shrinkage, corrosion characteristics, anti-friction properties and thermal stability values of developed in the work alloy proven preference, compared to generally accepted materials, as for foundry crack-resistant material for tribotechnical parts.

Practical value of the work is tin-aluminum bronze with developed casting, tribotechnical and corrosion properties elaboration.

Existing work innovative solutions concerning cast products from BrO3A3 bronze manufacturing method have been covered by intellectual property protection document.

Developed tin-aluminum bronze BrO3A3 has been tested with positive result in enterprise LLC "MC "Perspektiva"" foundry shop during "Supplement" castings manufacturing.

Keywords: copper alloys; bronzes; monotectic, eutectic, peritectic phases equilibriums; structural formation; optimization; mechanical, physical, casting and technological properties.