Міністерство освіти і науки України Український державний університет науки і технологій

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

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КІМСТАЧ ТЕТЯНА ВОЛОДИМИРІВНА

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

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.16.01 – Металознавство та термічна обробка металів

Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Т.В. Кімстач

Науковий керівник – Узлов Костянтин Іванович, д-р техн. наук, професор

Дніпро – 2023

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.

Одним з напрямів, який потребує значного споживання мідних сплавів, є інженерія матеріалів, де їх використовують в якості зносостійких матеріалів для виготовлення антифрикційних деталей та елементів тертя/ковзання, підшипників тощо. При цьому, в області виробництва підшипників з точки зору розробки нових матеріалів найбільш перспективними є сплави монотектичних систем. Широко вживаними для досягнення цієї мети є монотектичні системи Cu-Pb-Al та Cu-Sn-Al. У Європейському союзі нормативно оновлені правила використання деяких небезпечних речовин в обладнанні з метою заборони використання свинцю та свинець-вмісних речовин. Відома ефективність заміни свинцю оловом в елементах підшипників.

Тобто розробка олов'яно-алюмінієвої бронзи з підвищеними ливарними, триботехнічними та корозійними властивостями водночас вирішує ще і завдання досягнення сучасних нормативів Європейського союзу з точки зору ефективної заміни небезпечного свинцю в деталях обладнання.

Метою роботи є створення науково обґрунтованих технічних заходів керування структуроутворенням за евтектико-перитектичним механізмом мідних сплавів монотектичної системи Cu-Sn-Al для отримання ливарної бронзи із преференційною сукупністю фізико-механічних, ливарних та експлуатаційних властивостей.

Для отримання ливарної бронзи із підвищеними показниками

роботі методами оптичної металографії, властивостей в растрового електронно-мікроскопічного, мікроскопічного, рентгеноспектрального енергодисперсійного спектрального, рентгеноструктурного, диференційного аналізів термогравіметричного 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 формуванням за перитектичною реакцією фази Cu₅Sn системи Cu-Sn після первинної кристалізації α -Cu¹.

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 БрОЗАЗ, величини <u>ïï</u> 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.

Практична цінність роботи полягає в розробці олов'яно-алюмінієвої бронзи з підвищеними ливарними, триботехнічними та корозійними властивостями.

Інноваційні рішення наявної роботи щодо способу виготовлення литих виробів з бронзи БрОЗАЗ захищені охоронним документом інтелектуальної власності.

Розроблена олов'яно-алюмінієва бронза БрОЗАЗ пройшла апробацію в ливарному цеху підприємства ТОВ "ПК"Перспектива" при виготовленні

виливків «Вкладиш» з позитивним результатом.

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 -Cu¹ 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.

Список публікацій здобувача:

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. C. 68–77. DOI: <u>https://doi.org/10.33271/nvngu/20211/068</u> (*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 Universytet*u. 2021. № 4 (184). P. 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. *Колективна монографія «Moderní aspekty vědy»: XXII. Díl mezinárodní kolektivní monografie* : Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o.. Česká republika: Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o. 2022. P. 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: <u>https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.07</u>.

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: <u>https://doi.org/10.34185/0543-5749.2020-3-28-38</u>.

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

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.PMHTM.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 хімічнім складом олов'яно-алюмінієвої бронзи. *Системні технології*. 2022. № 4 (141). С. 27–41. URL: <u>https://journals.nmetau.edu.ua/index.php/st/issue/view/124/98</u> *(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: <u>https://nmetau.edu.ua/file/--sbornik-varna-2021-full.pdf</u>.

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: <u>https://hrcak.srce.hr/en/file/386178/</u>.

17. **Кімстач Т. В.,** Реп'ях С. І., Узлов К. І., Усенко Р. В. Оптимізація припустимої кількості домішок в антифрикційній бронзі БрОЗАЗ. *«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.

3MICT

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 13
ВСТУП
РОЗДІЛ 1 СТАН ПИТАННЯ. МЕТА І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ 22
1.1 Класифікація бронз. Сфери застосування виробів з бронз
1.2 Вплив легуючих елементів на властивості олов'яних та
алюмінієвих бронз 28
1.3 Вплив домішок на властивості олов'яної та алюмінієвої бронз. 31
1.4 Аналіз діаграми фазових рівноваг двокомпонентних систем
Cu-Sn, Cu-Al та Al-Cu34
1.4.1 Аналіз фазових рівноваг системи Cu-Al 34
1.4.2 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Cu-Al 37
1.4.3 Аналіз діаграми фазових рівноваг системи Cu-Sn 40
1.4.4 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Cu-Sn 43
1.4.5 Аналіз фазових рівноваг системи Al-Sn 48
1.4.6 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Al-Sn. 48
1.5 Мета і завдання дослідження 50
1.6 Висновки по розділу 1 51
1.7 Список використаних джерел в розділі 1 52
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, ПРИЛАДИ, УСТАТКУВАННЯ. МЕТОДИ
ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ53
2.1 Стандартні методи та методики досліджень 56
2.1.1 Механічні властивості та твердість бронз 56
2.1.2 Корозійна стійкість бронз 57
2.1.3 Рентгеноструктурний аналіз 59
2.2 Загальноприйняті методи та методики 59
2.2.1 Дослідження мікроструктури бронз 59
2.2.2 Хімічний склад сплавів. Вимір температури, розмірів та маси. 60
2.2.3 Методи досліджень фазових і структурних перетворень 61

2.2.4 Растрова електронна мікроскопія, рентгеноспектральний
мікроскопічний та енергодисперсійний спектральний аналізи 61
2.2.5 Визначення коефіцієнта тертя бронзи
2.2.6 Випробування на зносостійкість 64
2.2.7 Проведення обробки бронзи тиском
2.2.8. Визначення температури ліквідус, солідус та температури
переходу бронзи с пластичного в пружний стан
2.2.9 Рідкоплинність. Технологічні проби
2.2.10 Оцінка схильності до пригару та тріщиноутворення71
2.2.11 Оцінка термічної стабільності 72
2.3 Оптимізація хімічного складу бронзи за методом симплексних
трикутників72
2.4 Статистичні методи обробки експериментальних даних
2.5 Висновки по розділу 275
2.6 Список використаних джерел в розділі 2 76
РОЗДІЛ З ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ
СПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Cu-Sn-Al77
3.1 Аналіз закономірностей структуроутворення трикомпонентних
сплавів системи Cu-Sn-Al77
3.1.1 Аналіз трикомпонентної діаграми системи Cu-Sn-Al77
3.1.2 Аналіз загальних уявлень про закономірності
структуроутворення сплавів монотектичних систем Cu-Al-Sn
та Си-АІ-РЬ81
3.2 Дослідження закономірностей структуроутворення сплавів
мідного кута потрійної системи Cu-Sn-Al
3.2.1 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом понад 7 % (мас.) Al 86
3.2.2 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Al
3.2.3 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Al
та 48 % (мас.) Sn 100
3.3 Висновки по розділу 3 102

11
3.4 Список використаних джерел в розділі 3 104
РОЗДІЛ 4 ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ СПЛАВІВ МІДНОГО КУТА
СИСТЕМИ Cu-Sn-Al 105
4.1 Оптимізація хімічного складу бронзи мідного кута системи
Cu-Sn-Al за показниками механічних властивостей та
дослідження її мікроструктури105
4.2 Вплив основних, в рамках оптимізованого складу, та домішкових
компонентів на механічні властивості бронзи БрОЗАЗ 112
4.3 Встановлення залежностей між показниками механічних
властивостей бронз мідного кута системи Cu-Sn-Al 118
4.4 Висновки по розділу 4 122
4.5 Список використаних джерел в розділі 4 123
РОЗДІЛ 5 ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА
РЕЗУЛЬТАТИ ПРОМИСЛОВИХ ВИПРОБУВАНЬ ЛИТОЇ БРОНЗИ БРОЗАЗ. 124
5.1 Вивчення ливарних властивостей бронзи БрОЗАЗ 124
5.2. Корозійна стійкість бронзи БрОЗАЗ 130
5.2.1 Закономірності формування осередків корозійних уражень
бронз БрА9Ж3Л, БрА5, БрО5Ц5С5, БрО3А3130
5.2.2 Кінетика процесу корозії бронзи БрОЗАЗ 134
5.2.3. Структура поверхневого шару бронзи БрОЗАЗ, враженого
корозією
5.3 Триботехнічні властивості в умовах сухого тертя 143
5.3.1 Дослідження зносостійкості сплаву БрОЗАЗ у порівнянні зі
стандартними триботехнічними бронзами 143
5.3.2 Дослідження та розрахунок коефіцієнтів тертя мідних сплавів 147
5.4 Обробка тиском литої бронзи БрОЗАЗ 151
5.5 Термічна стабільність бронзи БрОЗАЗ 156
5.6 Промислове випробування бронзи БрОЗАЗ в умовах ливарного
цеху ТОВ "ПК"Перспектива" (м. Дніпро) 160
5.6.1 Виготовлення ливарних форм 160

5.6.2 П.	лавка та заливання	в ливарні форми	и бронзи БрОЗАЗ,
пі,	дготовка виливків до	контролю якості	
5.6.3 Як	ість виливків «Вклад	иш» із бронзи БрО.	3A3162
5.7 Впрова	адження нових науко	эвих даних у навча	альний процес ННІ
ІПБТ	УДУНТ		
5.8 Виснов	зки по розділу 5		
5.9 Списон	к використаних джере	ел в розділі 5	
ЗАГАЛЬНІ ВИСН	ОВКИ		
СПИСОК ВИКОРІ	ИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		
Додаток А. СПИСС	Ж ОПУБЛІКОВАНИХ	К ПРАЦЬ ЗА ТЕМО	Ю ДИСЕРТАЦІЇ184
Додаток Б. АКТ П	РОМИСЛОВОГО ВИ	ПРОБУВАННЯ	
Додаток В. АКТ П	РО ВПРОВАДЖЕНН	Я В НАВЧАЛЬНИ	Й ПРОЦЕС 188

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ННІ – Навчально-науковий інститут;

ІПБТ – Інститут промислових та бізнес технологій;

УДУНТ – Український державний університет науки і технологій;

ТОВ "ПК" – Товариство з обмеженою відповідальністю "Промислова компанія";

ІЧМ НАНУ – Інституту чорної металургії Національної академії наук України;

σ_в – границя міцності;

σ_{0,2} – умовна границя плинності;

δ – відносне подовження;

ψ – відносне звуження;

КСИ – ударна в'язкість;

НВ – твердість за Брінеллем;

Hµ – мікротвердість;

 $t_{\Pi y}$ – температура переходу з пластичного в пружний стан;

t_s – температура солідус;

t_L – температура ліквідус;

ПРФ – піщано-рідкоскляна форма;

ПРС – піщано-рідкоскляна суміш;

РС – рідке скло;

ДТГА – диференційний термогравіметричний аналіз;

ДСК – диференційна сканувальна калориметрія;

РСМА – рентгеноспектральний мікроскопічний аналіз;

ЕДС – енергодисперсійний спектральний аналіз;

ОМТ – обробка металу тиском;

ПМ і ЗМ – покриття, композиційні матеріали і захист металів;

α_{АУ} – абсолютно утруднена лінійна усадка;

α_в – вільна лінійна усадка;

ГЦК – гранецентрована кубічна;

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна;.

V – об'єм;

р– щільність;

h, l – висота, довжина;

T, t – температура;

М, т – маса;

τ-час.

вступ

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.

досліджень ефективних Тому напрям щодо пошуку важелів цілеспрямованого управління структуроутворенням i, наслідок. ЯК бронзових корозійностійких виробів властивостями ливарних 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 Г103G10001 «Розробка інноваційної технології структурування екологічно безпечних формувальнострижневих 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 ШБТ УДУНТ.

Об'єкт дослідження. Процеси структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al при фазових перетвореннях за евтектикоперитектичним 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 аналізів; 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 Cu₅Sn 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 ma Al y хімічному складі бронзи системи Cu-Sn-Al npu 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 БрОЗАЗ 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 БрОЗАЗ 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 БрОЗАЗ 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 бронзи зносостійкість нової на продемонстрували преференційність цієї характеристики у порівнянні відповідними 3 матеріалів БрО5Ц5С5 БрА9Ж3Л, показниками та які стандартно використовують як елементи тертя підшипникових виробів.

Спосіб виготовлення та хімічний склад нової бронзи БрОЗАЗ 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 виготовлені 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 евтектикоперитектичним структуроутворенням мідних сплавів системи Cu-Sn-Al [3] для отримання ливарної бронзи із преференційною 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., Сгоаtia, 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 COPERNICUS; 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.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПИТАННЯ. МЕТА І ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

В об'ємі світового споживання 85% мідних сплавів використовують в будівництві, промисловій інфраструктурі, транспорті [1, 2, 3]. Станом на 2015 рік [1] попит на мідні сплави у світі склав близько 25 млн. тон, а к 2030 року очікується його зростання до 40 млн. тон на рік [4]. При цьому зростання потреб в конструкційних матеріалах буде стимулювати і зростання попиту на мідні сплави і в подальших прогнозних періодах. [5]. Тобто за умови середньо-прогнозованої швидкості зростання населення та відповідної переорієнтації промисловості на технології малих викидів попит на мідні сплави у 2100 році може досягнути 100 млн. тон на рік [1].

Найбільш часто мідні сплави використовують для виготовлення деталей, що працюють у вузлах тертя, оскільки їх властивості дозволяють значною мірою вирішувати задачі підвищення надійності й довговічності їх роботи [6], певного посилення режимів експлуатації, зменшення витрат палива і мастильних матеріалів, обсягу ремонтних робіт та простоїв машин та устаткування в цілому. Зокрема, за даними [7], у 80...90% випадків машини виходять з ладу через пошкодження вузлів тертя. Багато в чому це буває пов'язане як безпосередньо з тертям, так і його впливом.

Подолання сил тертя завжди пов'язані з великим витрачанням енергії. Відомо, що у добре налагодженого сучасного реактивного авіаційного двигуна на це витрачається до 2% його потужності, у автомобільного двигуна – 26...44 %, у локомотивів – понад 50%, а у текстильних машин – понад 80% від потужності, що витрачається ними [7].

Велика різноманітність конструктивних типів вузлів тертя, а також умов експлуатації призводить до необхідності створення і різноманітних антифрикційних матеріалів до яких, як правило, крім невисокої собівартості, висувають наступні вимоги [8, 9]:

- малий знос як самої деталі, так і контртіла;

- низький коефіцієнт тертя (для зниження втрат на тертя);

- здатність працювати при досить високих навантаженнях, швидкостях обертання та температурах без видавлювання, розм'якшення, фарбування;

- здатність протистояти задирам та схоплюванню;

- високі фізико-механічні властивості при робочих температурах;

- здатність забезпечувати рівномірне змащування поверхонь, що труться;

- висока ударна в'язкість при роботі при ударних навантаженнях;

- здатність утворювати продукти зносу, що легко видаляються, та інш.

В окремих випадках – термічної стабільності та/або високої теплопровідності для інтенсивного відведення тепла від зони тертя.

Розглянутим вимогам до антифрикційних матеріалів найкраще відповідають мідні сплави, зокрема бронзи.

1.1 Класифікація бронз. Сфери застосування виробів з бронз

За способом виготовлення виробів бронзи ділять на ті, що деформують без обмежень (штампування, згинання, кування, нанесення перфорації тощо) та ливарні – для виготовлення виливків, а за основним легуючим компонентом на олов'яні, алюмінієві, свинцеві, срібні тощо, про що свідчать дані таблиці 1.1 [10-14]. При цьому (див. таблицю 1.1) деякі марки бронз використовують як ті, що деформують, так і як ливарні і на відміну від деформованих бронз, ливарні бронзи, як правило, термічно не обробляють. У таблиці 1.1 звичайним шрифтом виділені виключно деформовані бронзи, жирним шрифтом – виключно ливарні бронзи, курсивом - марки бронз, що використовують, як для виготовлення прокату, так і литва [10-14].

Приклади виробів з найбільш поширених ливарних бронз наведено в таблиці 1.2 [10-16].

Таблиця	1.1
таозници	

24

	Олов'яні бронзи										
БрО5	БрОФ4-0,25	БрОЦ4-3	БрО8С12	БрОЦС4-4-2,5							
БрО10	БрОФ6,5-0,15	БрО8Ц4	БрО5С25	БрО4Ц4С17							
БрО19	БрОФ7-0,2	БрО10Ц2	БрО10С10	БрО5Ц5С5							
	БрО10Ф1		БрО16С5	БрО6Ц6С3							
Алюмінієві бронзи											
БрА5	БрАМц9-2	БрА9Ж3Л	БрАЖМц10-3-1.5	БрАЖН10-4-4							
БрА7	БрА10Мц2Л	БрАЖ9-4	БрАЖНМц9-4-4-1	БрА11Ж6Н6Л							
Кремнієві	Берилові	Кадмієві	Магнієві	Хромисті							
БрКМц3-1	БрБ2	БрКд1	БрМг0,3 (0,5 и 0,8)	БрХ0,8							
БрКН1-3	БрБ2.5	БрКдХ0,5-0,15		БрХ1							
БрКН0,5-2	БрБНТ1,9			БрХ1Цр							
Срібні	Цирконієві	Свинцеві	Марганцеві								
БрСр0,1	БрЦр0,2	БрС30	БрМц5								

Марки бронз, які найчастіше використовують в промисловості [10-16]

Таблиця 1.2

Приклади виробів з найбільш поширених типів ливарних бронз [12-16]

Ливарна	Приклади виробів
бронза	
Свинцева	Опорні та шатунні підшипники потужних турбін,
	авіаційних двигунів, дизелів та інших швидкохідних
	машин; сальники, втулки; маслоущільнювальні кільця;
	фасонне литво.
Олов'яна	Арматура загального призначення, в тому числі елементи
	тертя арматури, високонавантажені деталі шнекових
	приводів, натискні та шпиндельні гайки, вінці черв'ячних
	шестерень, антифрикційні деталі, вкладиші підшипників,
	облицювання гребних валів, деталі, що працюють у мастилі.
Алюмінієва	Антифрикційні деталі, деталі арматури, які працюють в
	прісній воді, у морському середовищі, рідкому паливі та в
	парі при температурі до 250 °С. Деталі хімічної та харчової
	промисловості, а також деталі, які працюють при
	підвищених температурах.

Значна різноманітність марок бронз та сфер їх застосування свідчить про чутливість їх властивостей до хімічного складу, та, як наслідок, до структури бронз, що наявно проілюстровано даними таблиці 1.3 [12-18].

Таблиця 1.3.

Властивості найбільш поширених марок ливарних свинцевих, олов'яних, алюмінієвих бронз та деформованих алюмінієвих бронз [12-18]

	Властивості									
Марка бронзи	σ _B , MIIa δ, %		КСU, кДж/м ² НВ, МПа		Рідкоплинність, см	Лінійна усадка,%	Коефіцієнт тертя без змащення	Корозійна стійкість в морській воді (втрата маси за добу, г/м²)		
Ливарні свинцеві бронзи (заливка в піщану форму)										
БрС30	60	4	76,5	250-275	—	_	0,165	-		
БрС60Н2,5	30	5	—	140		_	_	-		
Ливарні свинцево-олов'яні бронзи (заливка в піщану форму)										
БрО5С25	145-175	3-8	98-137	685-980	45	1,4	0,10	-		
БрО8С12	145-175	3-8	98-137	685-980	45	1,4	1,4 0,10			
J	Іиварні о	олов'ян	і бронзі	и (заливн	са в піш	ану фор	му)			
БрО10	215	3	90	685-785	20	1,44	0,15-0,17	0,38		
БрО10Ц2	195-245	8	98	685	21	1,45-1,51	0,16-0,20	0,92		
БрО6Ц6С3	145-195	8-12	225	590	40	1,6	0,16	0,67		
БрО5Ц5С5	147	6	—	590	_	_	0,26	-		
БрО10Ф1	215	3	59	785-980	-	1,44	0,15	-		
Ли	иварні а л	юмініє	ві брон	зи (зали	вка в пі	щану фс	орму)			
БрА9Ж3Л	392	10	196	980	—	_	0,18	-		
БрА9Мц2Л	392	20	686	784	48	1,7	0,18	-		
БрА10Ж4Н4Л	587	5	490	1568	66-85	1,8	0,23	0,18		
БрА10Ж3Мц2	392	10	686	980	70	2,4	_	1,00		
Į	Цеформо	вані ал	юмінієн	ві бронзи	і (залив	ка в кок	іль)			
БрА5	280	55	1570	640	101	2,49	0,30	0,55		
БрАЖ9-4	295-390	10-20	620	1200-1370	85	2,49	0,18	0,25		
БрАМц9-2	390-490	20	685	880-1180	48	1,70	0,18	0,25		
БрАЖМц10-3-1,5	490	20	590-780	1200-1400	70	2,40	0,21	0,20-0,25		
БрАЖН10-4-4	650	10	295-390	1960	0 66-85 1,80 0,23		0,23	0,18		

Примітка: "-" дані відсутні

Дані наведені в таблиці 1.3 свідчать про те, що найбільш високий рівень механічних властивостей та корозійну стійкість мають алюмінієві бронзи леговані нікелем. Найбільш високими антифрикційними властивостями володіють свинцеві та олов'яні бронзи. При цьому, олов'яні бронзи мають більш високі механічні властивості, ніж свинцеві.

З-поміж відомих бронз, бронзи що вміщують свинець характеризуються найкращім рівнем антифрикційних властивостей. Це зумовлено наявністю в структурі таких бронз мікровключень свинцю [6, 12-15]. Внаслідок вкрай малої розчинності свинцю у міді такі бронзи мають широкий інтервал кристалізації та схильні до зональної ліквації. Тому для отримання однорідної структури під час лиття використовують спеціальні способи, які зменшують час їх кристалізації, або виконують додаткове легування нікелем з метою подрібнення дендритів [12].

У зв'язку з невисокими значеннями пластичності та ударної в'язкості, але високими антифрикційними властивостями свинцеві бронзи, як правило, застосовують для виготовлення деталей швидкохідних машин які працюють при відносно підвищених температурах (300-320 °C) [12-15].

На даний час з-поміж відомих бронз найбільшого поширення у ливарному виробництві для виготовлення фасонних виробів набули олов'яні бронзи із вмістом олова до 10% (мас) [19]. Це зумовлено поєднанням в таких бронзах відносно високих ливарних, механічних, триботехнічних та експлуатаційних властивостей.

Олов'яні бронзи мають достатньо високу корозійну стійкість в морському середовищі, добре обробляються лезовим інструментом. Як ливарний матеріал – мало чутливі до перегріву, не схильні до насиченості газами, мають невелику лінійну усадку, не схильні до появи усадкових раковин та тріщин у виливках, але характеризуються широким інтервалом кристалізації (Δ Tкр = 150...200 °C). Через широкий інтервал кристалізації демонструють відносно невисоку рідкоплинність [16, 20].

Високі антифрикційні властивості, низький коефіцієнт тертя, високий опір зносу цим бронзам забезпечує наявність в структурі евтектоїдної складової з δ -фазою (Cu₃₁Sn₈ – просторова група F43m [21-23]), яка при цьому обумовлює їх невисоку пластичність (див. таблицю 1.3). Суттєвим недоліком олов'яних бронз з евтектоїдною складовою є відносно невисока стійкість до руйнування та відносно невисокі показники втомної міцності.

Найбільшого поширення серед ливарних безолов'яних бронз набули алюмінієві бронзи, які у порівнянні з олов'яними бронзами мають меншу схильність до дендритної ліквації, більшу рідкоплинність та щільність у виливках, більший рівень міцності, жароміцності, корозійної та кавітаційної стійкості, меншу схильність до холодноламкості [12, 24].

Висока рідкоплинність сплавів системи Cu-Al обумовлена малим інтервалом їх кристалізації (13...46 °C). Однак, вузький інтервал кристалізації призводить до утворення у виливках концентрованих усадкових раковин, що потребує використання надливів більших розмірів. Високий рівень корозійної стійкості обумовлений наявністю алюмінію, який формує на поверхні деталей непроникливу захисну плівку Al_2O_3 . В порівнянні зі свинцевими та олов'яними, ливарні алюмінієві бронзи, характеризуються більш високим рівнем міцності та пластичності (до 20%).

До недоліків алюмінієвих бронз, у порівнянні з олов'яними, слід віднести їх схильність до появи у виливках гарячих тріщин, велику лінійну усадку, складність паяння [12, 14, 16].

Крім того, алюмінієві бронзи схильні до інтенсивного окислення в розплавленому стані та до поглинання газів, що стає причиною виникнення у виливках спаїв та, у ряді випадків, зниженої герметичності литих деталей.

З викладеного вище витікає, що за рівнем зазначених вище властивостей олов'яні та алюмінієві бронзи значно відрізняються завдяки їх основним компонентам – олова 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 найкращих рівнів властивостей, притаманних обом зазначеним вище типам бронз. Дані про це на сьогодні вкрай обмежені.

Тобто, на підставі аналізу реальних даних, наведених вище, в наявній роботі був визначений бажаний рівень механічних властивостей, який надано в таблиці 1.4, створюваної трикомпонентної бронзи де основними компонентами є олово та алюміній.

Таблиця 1.4

σ _В , МПа	σ _{0,2} , ΜΠa	δ ₅ , %	КСU, Дж/см ²	НВ, МПа
≥210	110-130	≥20	≥ 50	≥650

Механічні властивості бронзи у литому стані

1.2 Вплив легуючих елементів на властивості олов'яних та алюмінієвих бронз

З метою зниження собівартості та досягнення заданого рівня властивостей в олов'яних бронзах зменшують вміст коштовного олова та додатково легують фосфором, свинцем, цинком, нікелем [14, 18, 25, 26].

Фосфор при вмісті 0,1... 0,5 % підвищує механічні, антифрикційні та ливарні властивості олов'яних бронз [27, 28]. Зокрема, в бронзах з невеликою кількістю олова фосфор підвищує твердість та опір зносу за рахунок появи у структурі частинок фосфіду міді Cu₃P з підвищеною мікротвердістю, які при цьому знижують пластичність бронз. З цієї причини в антифрикційних бронзах вміст P обмежено 1,2% (мас.).

Свинець практично нерозчинний у міді в твердому стані. Тому під час затвердіння бронзи, він виділяється як самостійна дрібна міждендритна фаза, що сприяє збільшенню щільності бронзи, поліпшенню її антифрикційних властивостей та оброблюваності різанням [29, 30]. Але свинець погіршує при цьому її механічні властивості, зокрема рівень міцності [14, 31]. В числі легуючих елементів олов'яних бронз застосовується цинк, який підвищує їх механічні властивості, зменшує схильність до зворотної ліквації під час кристалізації, підвищує рідкоплинність, сприяє отриманню більш щільних виливків, розкислює розплав. Підвищення механічних властивостей олов'яних бронз зумовлено тим, що у твердому стані цинк є розчиненим у α-Си фазі бронзи в широкому інтервалі його концентрацій [16]. Значним недоліком цинку, з точки зору санітарно-гігієнічних та екологічних умов виробництва, є його випаровування під час плавки та заливання ливарних форм.

Нікель вже при вмісті 0,5–1,0 % (мас.) обумовлює підвищення міцності та пластичності, корозійної стійкості, щільності та зменшення ліквації бронзи[12, 17, 26, 32]. До 0,25 % (мас.) нікель в олов'яно-фосфористих бронзах підвищує механічні властивості й подрібнює зерно. При підвищеному вмісті нікелю знижуються технологічні властивості цих сплавів [17]. На властивості олов'яно-цинкових бронз нікель, при вмісті 0,5-1 %, практично не впливає [30]. У олов'яно-свинцевих бронзах нікель помітно подрібнює зерно, що сприяє більш рівномірному розподілу свинцю у виливках [17].

Залізо підвищує рівень механічних властивостей олов'яної бронзи. Проте, зі збільшенням його вмісту знижуються технологічні і, особливо, корозійні властивості бронз [16].

В олов'яній бронзі з 6 % (мас.) Sn алюміній підвищує твердість та мікротвердість структурних складових, суттєво знижує її теплопровідність. На думку авторів роботи [33], підвищення твердості олов'яної бронзи, легованої зростаючою кількістю алюмінію до 12,5 % (мас.), зумовлено збільшенням мікротвердості α-твердого розчину внаслідок підвищення його легованості (максимальна розчинність алюмінію в α-Си фазі 9,4 % (мас.) Al, за даними [22]), наявністю у структурі високотвердої евтектоїдної складової та, у випадку наявного дослідження [34], ще і виникненням в сплаві інтерметалідних сполук ендогенного походження.

Збільшення вмісту кремнію до 5,0 % (мас.) різко підвищує твердість олов'яної бронзи. Основною причиною такої закономірності є збільшення частки легованого кремнієм олов'яного евтектоїду з високою (3200...3500 МПа) мікротвердістю. Вплив Si на теплопровідність є аналогічним впливу Al [33].

Алюмінієві бронзи, для усунення притаманних їм недоліків і підвищення механічних та службових властивостей, додатково легують залізом, марганцем, нікелем та свинцем [12-14, 35].

Розчинність заліза в міді не перевищує 4%. Тому при одночасному легуванні алюмінієвих бронз нікелем і марганцем розчинність заліза в α -фазі знижується і при меншому його вмісті з'являється залізовмісна складова. Залізо підвищує міцностні властивості алюмінієвих бронз при деякому зниженні їх пластичності, суттєво подрібнює зерно при кристалізації та рекристалізації. При цьому, залізо уповільнює евтектоїдний розпад β -фази та сприяє утворенню γ_2 -фази. Тобто, при уповільненому охолодженні великих виливків відбувається евтектоїдний розпад β -фази ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$) з виділенням великих пластин γ_2 -фази (відбувається самовідпуск), які викликають окрихчування сплаву. Залізо усуває цей недолік подвійних алюмінієвих бронз [16].

Марганець розчиняється в алюмінієвих бронзах до 10%, підвищує міцність бронз, їх пластичність, корозійну стійкість, антифрикційні властивості, підвищує жароміцність до 250 °C [13, 16]. У зв'язку з тим, що марганець необмежено розчинний у міді у твердому стані, на відміну від заліза, він не подрібнює зерно у виливках, а його зміцнююча роль зводиться до легування твердого розчину.

У сплавах Сu-Al принципове значення має наявність нікелю, який при нерівноважній кристалізації утворює сполуки Ni₃Al та NiAl зі змінною розчинністю у твердому стані. В результаті алюмінієва бронза з добавкою нікелю стає здатною до дисперсійного твердіння [16]. Нікель значно зменшує розчинність алюмінію у міді при зниженні температури, підвищує механічні властивості та корозійну стійкість алюмінієвих бронз, температуру їхньої рекристалізації та показника жароміцності [14]. Свинець, при вмісті до 2 % (мас.), підвищує гарячеламкість, поліпшує оброблюваність різанням [36].

Введення в мідь одночасно алюмінію та олова дозволяє отримувати бронзи з підвищеною корозійною стійкістю та опором абразивному зносу [37, 38].

В роботі [17] є інформація про новий сплав, який містить 5% (мас.) Sn, 7% (мас.) A1, решта мідь. Такий сплав характеризується високими міцнісними та антикорозійними властивостями.

Цей факт є додатковим підтвердженням зробленого вище припущення про те, що бронзи системи Cu-Sn–Al є перспективними з точки зору поєднання в межах однієї марки найкращих рівнів властивостей, притаманних як олов'яним, так і алюмінієвим бронзам без використання додаткового легування іншими елементами.

Але, як свідчать дані таблиць 1.1 та 1.3, олов'яно-алюмінієві бронзи є нормативно не забезпеченими. З цієї причини, вони не мають широкого промислового розповсюдження і, як наслідок, не користуються гідною дослідницькою увагою. Отже, мета наявної роботи є актуальною і з наукової точки зору.

1.3 Вплив домішок на властивості олов'яної та алюмінієвої бронз

Всі бронзи технічної чистоти, що використовують у ливарних цехах, характеризуються наявністю в них в тій чи іншій кількості, небажаних домішок, які регламентовані відповідними нормативно-технічними документами, зокрема ДСТУ 3474-96 «Бронзи ливарні в чушках. Технічні умови», ГОСТ 613-79 «Бронзы оловянные литейные. Марки», ГОСТ 493-79 «Бронзы безоловянные литейные. Марки», про що свідчать дані таблиці 1.5.

Як свідчать дані таблиці 1.6 [13, 14, 17, 33, 36, 39-43], вплив домішок на властивості олов'яних та алюмінієвих бронз має різновекторний характер.

Таблиця 1.5

Вміст домішок в найбільш поширених марках ливарних свинцевих, олов'яних та алюмінієвих бронз, ДСТУ 3474-96, ГОСТ 613, ГОСТ 493

Марка бронзи	Домішки, % мас. (не більше)											
inapita opononi	As	Sb	Sn	Si	Al	Ni	Pb	Р	Fe	Zn	Mn	Усього
Ливарні свинцеві бронзи												
БрС30	0,1	0,3	0,1	0,02	—	0,5	Осн	0,1	0,25	0,1		0,9
Ливарні олов'яні бронзи												
БрО10	-	0,3	Осн	0,02	0,02	—	0,3	0,2	0,2	0,3	_	1,0
БрО10Ц2	-	0,3	Осн	0,02	0,02	_	0,5	0,05	0,3	Осн	_	1,0
БрО6Ц6С3	-	0,5	Осн	0,02	0,05	—	Осн	0,05	0,4	Осн		1,3
БрО5Ц5С5		0,5	Осн	0,05	0,05	_	Осн	0,1	0,4	Осн	_	1,3
БрО5С25	-	0,5	Осн	0,02	0,02	—	Осн	0,05	0,2	0,5	_	1,2
БрО10Ф1	-	0,3	Осн	0,02	0,02	—	0,3	Осн	0,2	0,3	_	1,0
			Л	[иварні	алюмі	нієві бј	онзи					
БрА9Ж3Л	0,05	0,05	0,2	0,2	Осн	1,0	0,1	0,1	Осн	1,0	0,5	2,7
БрА9Мц2Л	0,05	0,05	0,2	0,2	Осн	1,0	0,1	0,1	1,0	1,0	Осн	2,8
БрА10Ж4Н4Л	0,05	0,05	0,2	0,2	Осн	Осн	0,05	0,1	Осн	0,5	0,5	1,5
БрА10Ж3Мц2	0,01	0,05	0,1	0,1	Осн	0,5	0,3	0,01	Осн	0,5	Осн	1,0

Примітки: "Осн" – основний елемент.

Таблиця 1.6

Вплив хімічних елементів-домішок на механічні, технологічні та експлуатаційні властивості олов'яних та алюмінієвих бронз [13, 14, 17, 33, 36, 39-43]

Рисстирості		Домішки									
Бластивості	Р	S	Fe	Ni	N	ĺn	Al	Zn	Si	Pb	0
Олов'	яні брон	ізи [13	, 14, 17	, 36, 3	39, 40), 43]					
Міцність	+	-	+	+	-	-	—	+	_/+	-	-
Пластичність	_/+	-		+	-	-	_		-	—	—
Рідкоплинність	+	-					_	+	-	+	—
Тріщиностійкість	—	_					_		_		
Газонасиченість											
Пористість виливків								-			+
Корозійна стійкість			_	+	-	ł	_/+		-		-
Триботехнічні властивості	+									+	-
Подрібнення структури			+								
Buoctupocti	Домішки										
Бластивості	Р	Fe	Pb	Mn	Ni	Zn	Si	Ti	S	Sn	As
Ал	юмінієв	і брон	зи [13,	14,17,	40-42	2]					
Міцність	—	+		+	+	-	—	+	-	—	_
Пластичність	—	_		+	+	-	—		-		—
Рідкоплинність	+					+	+			0	
Газонасиченість						+		-			
Пористість виливків							+	-	+		+
Корозійна стійкість	_			+	+	_					
Триботехнічні властивості			+	+							
Подрібнення зерна		+						+			

Примітки: "+" – підвищує, "–" –знижує, "О" – не впливає, "порожня

комірка" – данні відсутні

Зокрема, домішки алюмінію та кремнію підвищують гарячеламкість олов'яних бронз. Добавки алюмінію (до 0,2...0,3 % (мас.)) покращують якість поверхні виливків, підвищують їх корозійну стійкість. При вмісті алюмінію в межах 0,5...1,0 % (мас.) рідкоплинність бронзи різко зростає, але потім значно зменшується. Разом з тим, домішки алюмінію, кремнію і магнію при литті утворюють тугоплавкі окисли, які при затвердінні металу розташовуються по межах кристалітів, порушуючи зв'язок між ними, що знижує міцність сплаву і викликає брак у фасонному литті по гідравлічній пробі [17, 36].

Шкідливими для ливарних олов'яних бронз є домішки кисню, який знижує антифрикційні властивості, та сірки, яка знижує механічні властивості. Вміст S у ливарних бронзах не повинен перевищувати 0,02 % (мас.), у бронзах ливарних антифрикційних – 0,05 % (мас.) [17]. Домішки вісмуту, сурми та миш'яку не є настільки шкідливими, як сірка, і допускаються у ширших межах. Невелика кількість Zr, Ti, Nb поліпшує механічні властивості бронз.

На підставі вивчення [43] впливу малих добавок Al-Ti-B на механічні та експлуатаційні властивості олов'яної бронзи із вмістом Sn 6 % (мас.) встановлено, що зі збільшенням кількості модифікуючої добавки Al-Ti-B зростає твердість олов'яної бронзи внаслідок збільшення мікротвердості αтвердого розчину та евтектоїду, при цьому водночас зростає зносостійкість.

В алюмінієвих бронзах, такі домішки, як цинк (при малому його вмісті в сплаві – до 0,5%(мас.)) та фосфор покращують рідкоплинність, знижують міцність і пластичність, підвищують твердість, знижують корозійну стійкість. Цинк також зменшує газонасиченість розплаву. Кремній, в якості домішки, покращує рідкоплинність, викликає пористість виливків, знижує механічні властивості, підвищує твердість. Магній, сірка, миш'як, сурма погіршують механічні властивості сплавів, зменшують щільність та герметичність виливків [36].

Невеликий вміст титану збільшує щільність виливків та їх міцність. Сприятливий вплив титану на властивості бронз обумовлено його дією як дегазатора, що зменшує газонасиченість розплаву, та модифікатора, який подрібнює зерно в литій бронзі.

Таким чином, за результатами аналізу впливу домішок на властивості олов'яної та алюмінієвої бронз, встановлено, що ряд хімічних елементів, які присутні в бронзах, є небажаними домішками, а їх вплив на рівень тих чи інших властивостей Cu-Sn-Al сплавів потребує відповідних досліджень, які системно на сьогодні відсутні.

1.4 Аналіз діаграми фазових рівноваг двокомпонентних систем Cu-Sn, Cu-Al та Al-Cu

Для забезпечення необхідних механічних, корозійних, антифрикційних та ливарних характеристик потрібно цілеспрямоване легування мідних сплавів кількома елементами. Якісно здійснити таке легування без вивчення фазових діаграм неможливо. Фазові діаграми є науковим підґрунтям для оптимізації промислових складів сплавів [37, 44]. Тому в роботі вивчали діаграми стану подвійних і потрійних систем.

1.4.1 Аналіз фазових рівноваг системи Cu-Al

Діаграма стану мідь-алюміній побудована у всьому інтервалі концентрацій металографічного, (рис. 1.1) методами термічного, рентгенівського аналізів і є складною діаграмою з проміжними фазами [21, 22, 45-47]. Область твердих розчинів на міді основі (α-фаза) простягається від 0 до 9,4 % (мас.) Аl. Відповідно до фазової діаграми загально прийнятого виду з пониженням температури розчинність алюмінію в міді підвищується і при температурах 1037; 900; 800; 700; 500 °С становить, відповідно, 7,4; 7,8; 8,2; 8,8; 9,4 мас.% АІ відповідно. Фаза α має ГЦК гратку, аналогічну чистій міді, її період збільшується з підвищенням вмісту алюмінію і при 10,5 мас. % Аl становить 0,3657 нм.



фазових рівноваг системи Си-АІ

Рисунок 1.1– Двокомпонентна діаграма системи мідь-алюміній [21, 22, 45-47]

Фаза β в структурі сплаву являє собою твердий розчин на основі з'єднання Cu₃Al (12,44 % (мас.) Al). У сплавах β-області залежно від термообробки та умов охолодження можуть спостерігатися дві метастабільні проміжні фази: β₁ та β'₁.

При температурі 565°С високотемпературна β -фаза розпадається за евтектоїдною реакцією $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. Це перетворення відноситься до стабільної рівноважної системи, коли швидкості охолодження невеликі (зі швидкістю < 2°С/хв.) та дифузійний перерозподіл алюмінію і міді в кристалічній решітці β -фази дозволяє здійснювати її розпад з утворенням двох нових фаз (див. рис. 1.2 та рис. 1.3) [12, 25, 48], які відрізняються хімічним складом, зокрема вмістом алюмінію: $\alpha - 9,4$ % (мас.) A1 і $\gamma_2 - 15,6$ % (мас.) A1. Таке перетворення може відбуватися при отриманні масивних злитків, великих

деталей, що виливають в піщані форми, тобто при швидкостях охолодження, близьких до рівноважних.



Рисунок 1.2 – Схематичне зображення евтектоїдного перетворення в алюмінієвій бронзі [12, 25]



Рисунок 1.3 – Мікроструктура алюмінієвої бронзи із вмістом алюмінію 12 мас. % в рівноважному стані [48]

Поява γ_2 -фази, яка являє собою твердий розчин на базі хімічної сполуки Cu₉A1₄, в структурі сплаву призводить до підвищення міцності та до різкого зниження пластичності [12, 22, 45]. Це пов'язано з принциповою кристалографічною відмінністю кристалічних ґраток фаз [12, 25]. γ_2 фаза виділяється (див. рис. 1.3) у вигляді безперервних ланцюгів, в тому числі і по границях вихідних зерен, що призводить до крихкості сплаву [25].

Фаза γ_1 являє собою твердий розчин на основі з'єднання Cu₃Al₄, існує в інтервалі концентрацій 16,0...18,8 % (мас.) Al і має моноклінну гратку зі 102 атомами в елементарній комірці. Фаза γ_2 має гратку, подібну решітці α -фази.

В області до 20 % (мас.) Al температура ліквідує сплавів складається з чотирьох гілок первинної кристалізації фаз α , β , χ , і χ_1 . При 1037°С кристалізується евтектика $\alpha + \beta$ з евтектичною точкою при 8,5% (мас.) Al.
При температурах 1036 та 1022°С протікають перитектичні реакції р + $\beta \leftrightarrow \chi$ та р + $\chi \leftrightarrow \gamma_1$, відповідно. Фаза χ існує в температурному інтервалі 1036...936°С. Фаза β кристалізується з розплаву по кривій з максимумом при температурі 1048°С і відповідній концентрації 12,4 (мас.) %Al. В твердому стані у цій області є ряд евтектоїдних і перитектоїдних перетворень. При 963°С фаза χ розпадається на β - і γ_1 - фази. Евтектоїдна точка відповідає вмісту 15,4 % (мас.) Al. При 780°С γ_1 - фаза розпадається за евтектоїдною реакцією на β і γ_2 -фази. При 873°С за перитектоїдною реакцією утворюється γ -фаза. Передбачається, що в γ_2 -фазі відбувається фазове перетворення в інтервалі температур 400...700°С при вмісті алюмінію в евтектоїдній точці 11,8...11,9 % (мас.). В області концентрації 9...16 % (мас.) Al припускається а евтектоїдною реакцією при 363 °С і вмісті алюмінію в евтектоїдній точці \approx 11,2 мас %. Концентраційні межі області гомогенності цієї фази на сьогодні не встановлено [12, 45, 47, 48].

1.4.2 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Cu-Al

Діаграма стану Cu-Al (рис. 1.4) є базовою при розробці алюмінієвих бронз та при аналізі фазових перетворень, що відбуваються в цих сплавах при різних технологічних операціях. Фазові перетворення у твердому стані мають алюмінієві бронзи таких концентрацій, в яких існує високотемпературна β-фаза. Характер цих перетворень залежить не тільки від хімічного складу, але і від ряду технологічних факторів [48], зокрема, від швидкості охолодження напівфабрикатів або виробів (рис. 1.4), що пояснює велику різноманітність їх властивостей.

При високій швидкості охолодження (> 2°С/хв), коли дифузійний перерозподіл компонентів в кристалічній решітці β-фази не встигає здійснитися, то евтектоїдний розпад не відбувається. Однак β-фаза не є стабільною і перетворюється в інші фази (див. рис. 1.5).



Рисунок 1.4 – Мідний кут діаграми мідь-алюміній [21, 25, 45]





Рисунок 1.5 – Схематичне зображення перетворень в алюмінієвій бронзі [12, 25]

Рисунок 1.6 – Мікроструктура алюмінієвої бронзи із вмістом алюмінію 12 мас. % в загартованому стані [48]

Основне перетворення β-фази в цих умовах – це мартенситне перетворення [49, 50]. Якщо сплав загартувати з однофазної області існування β-фази, нижче температури початку то мартенситного перетворення (М_п) відбувається мартенситна реакція. Зі збільшенням вмісту алюмінію в бронзах М_п знижується. Залежно від концентрації алюмінію в сплавах утворюються різні мартенситні фази: β', β'1, і γ'1 (див. рис. 1.5). Тобто, при швидкому охолодженні сплаву (зі швидкістю > 2°С/хв.) β-фаза зазнає мартенситних перетворень [51], утворюючи проміжні фази (див. рис. 1.5 та 1.6).

Мартенситне перетворення в алюмінієвих бронзах відбувається без участі дифузії атомів в кристалічній решітці. Тому концентрація атомів легуючих елементів у вихідній (β) та мартенситній фазі (β' , β'_1 або γ'_1) однакова. Мартенситна фаза від вихідної відрізняється тільки типом кристалічної решітки. Мартенситна фаза β' , яка утворюється із невпорядкованої β -фази ($\beta \rightarrow \beta'$), також має невпорядковане розташування атомів в кристалічній решітці [12].

Мартенситні фази β'_1 і γ'_1 , ($\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ і $\beta_1 \rightarrow \gamma'_1$), наслідуючи впорядкованість вихідної фази, також мають впорядковану структуру. Цифровий індекс «1» ставиться до фаз з упорядкованим розташуванням атомів в кристалічній решітці [45, 49].

Для промислових алюмінієвих бронз, зміст алюмінію в яких зазвичай не перевищує 12%, структура в загартованому стані складається з β' - або β'_1 мартенситу і продуктів його перетворення (мартенситна фаза γ'_1 в цих сплавах не утворюється). Відпуск сплаву з мартенситною структурою може наблизити її до рівноважної з наявністю двофазної складової ($\alpha+\gamma_2$) тієї чи іншої дисперсності при реалізації розпаду мартенситу: $\beta' \rightarrow \alpha+\gamma_2$. Експериментально можна встановити температуру відпуску, необхідного для отримання в сплаві певної структури з необхідним рівнем механічних властивостей. Загартовані алюмінієві бронзи з мартенситною структурою відрізняються підвищеною твердістю і низькою пластичністю. Розпад мартенситу при відпуску з утворенням евтектоїдної складової (α + γ₂) з тонкою голчастою будовою не призводить до істотного зниження твердості. Тільки зі збільшенням кількості і розмірів частинок α-фази в структурі сплаву твердість падає і, відповідно, підвищується пластичність [12, 52]

1.4.3 Аналіз діаграми фазових рівноваг системи Cu-Sn

Зважаючи на значну складність діаграми Cu-Sn, а також складності у досягненні рівноважного стану для олов'яних бронз (через малу швидкість дифузії олова в міді), досі залишається відкритим питання про реальне розташування ліній рівноваги цієї діаграми [53]. В даний час, за допомогою сучасних методів дослідження, ведуться роботи по її уточненню [54, 55].

Діаграма фазових рівноваг системи Cu-Sn наведено рис. 1.7 [21-23, 53, 56, 57].



Рисунок 1.7 – Діаграма фазових рівноваг системи Cu-Sn 21-23, 53, 56, 57].

Діаграма характеризується широким температурним інтервалом кристалізації [13] між лініями ліквідус та солідус. Тому особливістю двокомпонентних олов'яних бронз є їх підвищена схильність до ліквації (хімічної неоднорідності зерен за перерізом). Вона обумовлена процесом дифузії, який в наявному випадку відбувається повільно. Наслідком цього є низька рідкоплинність бронзи та розсіяна пористість виливків.

В системі Cu-Sn існує вісім фаз: α -Cu, β , γ , δ , ξ , ϵ , η , ω -Sn.

Три фази β , γ та η формуються за перитектичними реакціями при температурах 798, 755 та 415 °C, відповідно. Інші три фази ε , ξ та δ створюються в результаті перетворень у твердому стані. При цьому фаза ε формується при температурі 676 °C із фази γ . Фази ξ та δ створюються за перитектоїдними реакціями при температурах 640 та 590 °C, відповідно.

Фаза α-Си це твердий розчин олова в міді з ГЦК граткою. Кристалізується з рідини в інтервалі температур 1084,87...798 °С за лінією ліквідус при вмісті до 15 % (ат.) Sn.

Фаза ω-Sn – практично чисте олово з дуже малою розчинністю міді у тетрагональній решітці Sn. Кристалізується із рідини у вузькому інтервалі температур концентраційній області 1,3 % (ат.) Сu.

Фаза β це твердий розчин на основі електронної сполуки Cu₅Sn з ОЦК граткою та електронною концентрацією 3/2. Фаза β існує при високих температурах в інтервалі 798...586 °C у вузькій концентраційній області. Найбільша її протяжність складає ~ 3% (ат.) при температурі 755 °C. При температурі 586°C фаза β піддається евтектоїдному розпаду на фази α -Cu та γ .

Фаза γ має доволі значну область гомогенності й існує в інтервалі температур 755...520 °С. Фаза γ – хімічна сполука Cu₄Sn з ОЦК граткою [16]. При температурі 640 °С фаза γ піддається перетворенню за кататектичною реакцією на фази є та Liquid. При температурі 520 °С фаза γ розпадається за евтектоїдною реакцією на α -Си та δ -фази.

За даними робіт [22, 58] вважається, що β та γ фази кристалографічно подібні та мають ОЦК гратку. Тоді виникає закономірне питання щодо

доцільності існування на діаграмі окремо областей β та γ фаз та двофазної β+γ області. Тому автори [54] запропонували «нову» Cu-Sn фазову діаграму (рис. 1.8).



Рисунок 1.8 – «Нова» Си-Sn діаграма фазових рівноваг за даними [54]

З цієї побудови (рис. 1.5) випливає, що двофазна β + γ область відсутня взагалі, а ділянки β та γ фаз відокремлені пунктирною лінією при переході через яку з підвищенням концентрації олова відбувається перехід неупорядкованих випадково розташованих (A2) атомів олова у гратці β-фазі до упорядкування зі структурами B2, B32, D03 у γ-фазі. Відповідні модельні розрахунки та геометричні побудови представлені у роботі [55].

Фаза є існує в інтервалі температур від 676 °С до кімнатної та має невелику область гомогенності. Найбільша її ширина складає 1,5 % (ат.) при температурі 640 °С. є-фаза має електронну концентрацію 7/4 та відповідає твердому розчину на основі сполуки Cu₃Sn.

Фаза ξ – хімічна сполука Cu₂₀Sn₆. Існує у вузькій концентраційній області в інтервалі температур 640...582 °C. При температурі піддається евтектоїдному розпаду на фази ε та δ.

Фаза б має, також, вузьку область гомогенності в інтервалі температур 590...350 °С. б-фаза – це твердий розчин на основі сполуки Cu₃₁Sn₈ з електронною концентрацією 21/13. б-фаза це тверда і крихка електронна сполука Cu₃₁Sn₈. Зі з'явленням б-фази у структурі бронз знижується їх пластичність та в'язкість. При температурі 350 °С б-фаза розпадається за евтектоїдною реакцією на фази α -Cu та ε . Але це перетворення може реалізовуватися тільки при дуже повільному охолодженні. В реальних умовах охолодження, сплав після 520 °C зберігає однотипну двофазну будову α -Cu+δ.

Фаза η – проміжна фаза Cu₆Sn₅. Існує у вузькій області складів. В інтервалі температур 189...186 °C відбувається її упорядкування з формуванням фази η' при 186 °C з боку олова та при 189 °C з боку міді.

Крива розчинності олова в α-Си твердому розчині має ретроградний характер при температурі 550 °С з максимумом 15,8 % (мас.) Sn.

Розчинність міді в ω-Sn твердому розчині дуже мала та складає при евтектичній температурі 227 °C всього 0,01 % (ат.) або 0,006 % (мас.).

Параметр гратки α-Си зростає від 0,3672 нм при температурі 150...250 °С до 0,3707 нм при 550...700 °С.

Нонваріантні реакції та кристалічна структура фаз системи детально проаналізовані та висвітлені в роботі [23].

1.4.4 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Cu-Sn

Як було зазначено вище, діаграма мідь-олово характеризується широким температурним інтервалом кристалізації [13]. Температури плавлення компонентів системи суттєво неоднакові: T_{nn} Cu=1083 °C, T_{nn} Sn=231,9 °C [59]. Різниця температур плавлення міді (т. А на рис. 1.9 – 1083 °C) та лінією перитектичної рівноваги (лінія BCD на рис. 1.9 – 798 °C)

складає величину майже 300°. Тобто, при кристалізації первинних дендритів α -Си твердого розчину, залишкова рідка фаза дуже швидко набуває складу (відповідно до лінії ліквідус AD – див. рис. 1.9) з концентрацією легкоплавкого компонента Sn, яка відповідає лінії ВСD. Це означає, що перитектична реакція при певних умовах здійснюється при охолодженні олов'яних бронз з масовим вмістом Sn значно меншим за рівноважний. Діаграма нерівноважного стану системи Cu-Sn, за даними аналізу робіт [13, 15, 25, 26, 60], представлена на рис. 1.9.



Рисунок 1.9 – Діаграма нерівноважного стану системи Cu-Sn [13, 15, 25, 26, 60]

В роботі [15] зазначено, що широка область α-твердого розчину є характерною тільки для сплавів, які піддавалися дуже повільному охолодженню. Максимум розчинності 15...16 % (мас.) Sn при 500...800 °C. В реальних заводських умовах охолодження (навіть у земляні форми) ця область суттєво звужується (пунктирна лінія на рис. 1.9). За даними [57], через незавершеність дифузійних процесів, кристалізація сплавів Cu-Sn проходить нерівноважно. Структурні складові проміжних фаз з'являються при 6...7 % (мас.) Sn, тобто всередині області однофазної рівноваги діаграми. Ця гранична концентрація, за даними [15], зберігається незмінною при подальшому зниженні температури до кімнатної. Тобто, бронзи до 5 % Sn є однофазними, а бронзи з \geq 6 % Sn мають двофазну будову (з евтектоїдною складовою) [15].

Зважаючи на такий нерівноважний характер кристалізації та на закономірно відповідну ліквацію первинних дендритів α -Си твердого розчину, подальший процес розпаду у твердому стані зазвичай обмежується евтектоїдним перетворенням при 520 °C, а при підвищених швидкостях охолодження — 586 °C [15]. Таку залежність автори [60] розглядають дещо іншим чином: при індустріальних швидкостях охолодження виробів перетворення $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ при 586 °C не відбувається. Тоді при переохолодженні бронзи нижче наступної евтектоїдної горизонталі 520 °C проходить одразу перетворення з формуванням евтектоїдної структурної складової α + δ . Реальним є гальмування і цієї реакції зі збереженням високотемпературної β -фази перитектичного походження. Цей висновок знаходиться, як буде показано нижче, у повній відповідності з даними роботи [61] щодо гартування

Тобто, евтектоїд $\alpha + \delta$ як продукт метастабільного евтектоїдного перетворення β -фази перитектичного походження або сама β -фаза в умовах реального промислового литва з'являються та зберігаються в кінцевій структурі бронзи вже при вмісті Sn 5...6 % (мас.) через причини, про які було сказано вище [15, 60].

Крім того, мідним сплавам і, зокрема, сплавам системи Cu-Sn притаманні мартенситні перетворення при певних термокінетичних параметрах процесів структуроутворення у ході твердофазних перетворень [51]. Положення границь областей метастабільних фазових рівноваг і фазових перетворень хімічних сполук мідних сплавів в залежності від термічної кінетики індустріальних умов тверднення виливків олов'яних бронз, можна оцінити за відповідними діаграмами ізотермічного розпаду [62].

В цілому, фундаментальні положення мартенситних перетворень були сформульовані Г.В. Курдюмовим [63, 64] і надалі успішно розвинуті його послідовниками з Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова (див., наприклад [65-67]).

Зокрема, автори [68] вказують, що в сплавах на мідній основі (Cu-Zn, Cu–Zn–Me, Cu–Sn) при охолодженні, в залежності від концентрації компонентів, можуть формуватися дві мартенситні фази з тонкою структурою мартенситу у вигляді дефектів пакування або двійників. тонких Температури прямого ↔ зворотного мартенситного перетворення у сплавів на основі міді відповідають інтервалу +100...-150 °С. Під дією впливу напруги у сплавах Cu-Sn виникають нові мартенситні фази з іншим пакуванням. В сплавах Cu-Sn деформація викликає створення мартенситної фази з подвійним (за віссю «С») решітки у порівнянні з параметром гратки мартенситу параметром охолодження. Так, деформація β-фази сплаву Cu-25,3 мас. % Sn на 10 % призводить до утворення пластин В"-фази, в якій замість двійників виникають дефекти пакування. При підвищенні ступеня деформації до 20% β-фаза повністю перетворюється у в"-фазу або сукупність (в"+в')-фаз.

Рентгеноструктурними дослідженнями мартенситних фаз у сплавах системи Cu-Sn [61,69] встановлено, що найважливішими факторами, які визначають їх утворення є концентрація олова, температура нагріву під гартування та швидкість охолодження. При різному сполученні цих термокінетичних параметрів, β-фаза може перетворитися або у β'-фазу, або у β"-фазу, в залежності від концентрації олова у вихідній β-фазі. При певних концентраціях Sn можливо формування всіх трьох фаз одночасно. Причому, перетворення β-фази у мартенситні фази β' та β'' є зворотним [61].

Результати рентгеноструктурної ідентифікації мартенситних фаз, що наведені в роботі [69], з 1939 року змінам та корегуванням не піддавалися і є актуальними по сей час. Про це, зокрема, свідчать факти включення до

електронної бази PCPDFWIN №06-0621 саме цих даних та їх використання, з відповідними посиланнями на І.В. Ісайчева (автора роботи), у сучасних публікаціях закордонних авторів [54, 70, 71].

Таким чином, регулювання теплофізичних характеристик тверднення литва, завдяки корегуванню співвідношення складових ливарних сумішей у виробництві, дає можливість цілеспрямовано формувати у виливках мікроструктуру дифузійного евтектоїдного розпаду $\alpha + \delta$, двофазні $\alpha + \beta$ структури зі збереженням високотемпературної хімічної сполуки Cu₅Sn або, навіть, одержувати мартенситні похідні β -фази зсувної природи походження. Це, своєю чергою, є ефективним важелем управління експлуатаційними властивостями бронзових виробів.

В роботах [55, 72] представлена фазова діаграма Cu-Sn з метастабільним куполом розшарування (рис. 1.10).



Рисунок 1.10 – Фазова діаграма Cu-Sn за даними [72]

В обох джерелах [55, 72] відмічена присутність в системі Cu-Sn метастабільного купола розшарування (пунктирна лінія на рис. 1.10). В даному

випадку, слід зазначити, що положення лінії обмеженої розчинності рідин авторами розташоване під лінією солідус. Слід підкреслити, що автори [55, 72] зауважують метастабільність цього куполу розшарування. Якщо прийняти таке твердження, то розміщення лінії метастабільного перетворення на діаграмі стабільної рівновагі не є безперечним.

1.4.5 Аналіз фазових рівноваг системи Al-Sn

Діаграма стану Al-Sn, представлена на рис. 1.11, є діаграмою евтектичного типу. Евтектичне перетворення відбувається при 228,3 °C та 97,8 % (ат.) Sn. Розчинність Sn в Al незначна і має ретроградний характер. Максимум розчинності встановлений при температурі 500 °C і становить 0,011-0,014 % (ат.) [0,05-0,06 % (мас)] Sn. У швидко охолоджених алюмінієвих сплавах розчинність Sn може досягати 0,26 % (ат.). В роботах [45, 73] вказано на існування метастабільної фази в області вмісту - 50 % (ат.) Sn, яка має гексагональну структуру з параметрами гратки а = 0,3181 нм, с = 0,2980 нм.

1.4.6 Аналіз нерівноважної взаємодії компонентів в системі Al-Sn

В роботі [72] представлена бінарна діаграма з незмішуванням рідини в системі Al-Sn (рис. 1.12). Подібна до неї незмішуваність обговорена вище і для системи Cu-Sn [55, 72].

Автори [72] характеризують купол розшарування і в системі Al-Sn, як метастабільний. Як було зауважено вище, і для випадку метастабільного купола в системі Cu-Sn, існування на діаграмі стабільної рівноваги лінії метастабільного перетворення є питанням дискусійним.

Відомо [72], що з'явлення третього компонента в системі формує завжди стабільний потрійний купол обох метастабільних випадків у бінарних системах – Cu-Sn та Al-Sn. Тобто, третя інтерактивна взаємодія в системі у рідкій фазі є обов'язковою тому, що, завдяки цієї взаємодії, купол розшарування фактично є ширшим за розрахунковий, що є екстрапольованим з бінарних станів [72].



Рисунок 1.11 – Діаграма фазових рівноваг системи Al-Sn [73]



Рисунок 1.12– Розрахункова подвійна система Al-Sn з метастабільним куполом розшарування [72]

Тобто, результати аналізу, які були розглянуті у наявному розділі роботи, свідчать про те, що дослідження закономірностей фазових перетворень у сплавах на мідній основі з метою цілеспрямованого управління їх структуроутворенням і, як наслідок, забезпечення необхідних показників механічних та експлуатаційних властивостей, є актуальними як з наукової, так і з промислової точок зору.

1.5 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.

1.6 Висновки по розділу 1

1. Аналіз науково-технічної літератури свідчіть про те, що вирішення задачі, яка направлена на створення науково обґрунтованих технічних заходів керування структуроутворенням сплавів системи Cu-Sn-Al для отримання ливарної бронзи із преференційною сукупністю механічних, фізичних, ливарних та технологічних властивостей є актуальною.

2. В результаті аналізу літературних джерел встановлено, що за рівнем механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей олов'яні та алюмінієві бронзи значно відрізняються завдяки їх основним компонентам – олова 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 найкращих рівнів властивостей, притаманним обом зазначеним вище класам бронз даних про що на сьогодні вкрай мало.

3. За даними аналізу характеристик ливарних олов'яних та алюмінієвих бронз, визначили бажаний 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.

4. На підставі аналізу впливу домішок на властивості олов'яної та алюмінієвої бронз, 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 відсутні.

5. За результатами аналізу закономірностей нерівноважних фазових перетворень сплавів двокомпонентних систем Cu-Al та Cu-Sn виявлені факти метастабільного структуроутворення з формуванням мартенситних фаз в обох системах.

6. Встановлене явище звуження концентраційного інтервалу кристалізації однофазного α- Си твердого розчину в сплавах системи Cu-Sn у ході затвердіння виливків при індустріальних кінетичних параметрах їх охолодження до 5 % (мас.) Sn.

7. Встановлена наявність метастабільних куполів незмішуваності рідини в системах Cu-Sn i Al- Sn, які при додатковому легуванні можуть сформувати стабільний купол розшарування у трикомпонентній системі.

8. На підставі результатів проведеного аналізу сформульована мета і поставлені завдання досліджень.

1.7 Список використаних джерел в розділі 1

У розділі 1 використані джерела [1-73]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, ПРИЛАДИ, УСТАТКУВАННЯ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У дослідженнях використовували наступні матеріали: мідь марки М1, олово марки О2, алюміній марки А7, сталь марки Ст3, цинк марки Ц1, свинець марки С3, кремній марки Кр00, деревне вугілля вищого гатунку; пісок кварцової марки 1К₃O₃016, натрієве рідке скло щільністю 1,43…1,46 г/см³ та силікатним модулем 2,8…3,0 [74-77].

Дослідження виконували на сплавах системи Cu-Sn-Al з вмістом Sn в межах 0...7,91 % (мас) та Al 0...10,39 % (мас). Хімічний склад експериментальних зразків бронз представлений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

п/п	Масовий вміст елементів, %						
	Sn	Al	Fe	Si	Pb	Zn	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	99,96
2	0,00	7,53	0,10	0,08	0,00	0,00	92,20
3	1,02	6,01	0,11	0,02	0,00	0,00	92,80
4	1,24	5,97	0,201	0,00	0,00	0,00	92,59
5	1,30	1,02	0,11	0,00	0,00	0,00	97,57
6	1,30	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	97,60
7	1,37	6,32	0,12	0,28	0,00	0,00	91,90
8	1,41	0,38	0,24	0,00	0,00	0,00	97,97
9	1,42	3,11	0,13	0,04	0,00	0,00	95,30
10	2,57	5,64	0,00	0,00	0,00	0,00	91,79
11	2,94	6,34	0,19	0,00	0,00	0,00	90,53
12	3,02	3,25	0,15	0,10	0,00	0,00	93,48
13	3,04	7,42	0,127	3,036	0,00	0,00	89,42
14	3,05	3,95	0,00	0,00	0,00	0,00	93,00
15	3,12	8,51	0,45	0,00	0,00	0,00	87,92
16	3,17	3,09	0,00	0,00	0,00	0,00	93,74
17	3,18	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,82

Хімічний склад експериментальних зразків бронз

Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4	5	6	7	8
18	3,24	3,10	0,00	0,00	0,00	0,00	93,66
19	3,24	3,63	0,00	0,00	0,00	0,00	93,13
20	3,30	1,47	0,11	0,02	0,00	0,00	95,10
21	3,30	3,12	0,00	0,00	0,00	0,00	93,58
22	3,32	3,47	0,11	0,02	0,00	0,00	93,08
23	3,37	3,26	0,00	0,00	0,00	0,00	93,37
24	3,41	3,52	0,00	0,00	0,00	0,00	93,07
25	3,49	3,36	0,032	0,098	0,00	0,00	93,02
26	3,49	10,39	0,00	0,00	0,00	0,00	86,12
27	3,50	3,53	0,07	0,18	0,00	0,00	92,72
28	3,67	3,59	0,00	0,00	0,00	0,00	92,74
29	3,67	9,73	0,00	0,00	0,00	0,00	86,60
30	3,75	3,78	0,00	0,00	0,00	0,00	92,47
31	3,77	3,14	0,20	0,10	0,00	0,00	92,79
32	3,78	3,37	0,00	0,00	0,00	0,00	92,85
33	3,86	3,87	0,11	0,18	0,00	0,00	91,98
34	3,90	3,88	0,00	0,00	0,00	0,00	92,22
35	3,92	3,01	0,12	0,04	0,00	0,00	92,91
36	4,00	3,02	0,00	0,00	0,00	0,00	92,98
37	4,00	3,11	0,00	0,00	0,00	0,00	92,89
38	4,00	3,31	0,20	0,20	0,00	0,00	92,29
39	4,00	3,77	0,00	0,00	0,00	0,00	92,23
40	4,00	3,98	0,03	0,02	0,00	0,00	91,97
41	4,00	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00	92,00
42	4,01	5,89	0,497	0,50	0,052	0,191	88,86
43	4,16	3,38	0,13	0,09	0,07	0,00	92,17
44	4,46	4,18	0,09	0,16	0,00	0,00	91,11
45	4,70	0,82	0,19	0,00	0,00	0,00	94,29
46	4,98	4,69	0,038	0,14	0,00	0,532	89,62
47	5,07	4,69	0,052	0,16	0,708	0,00	89,32
48	5,42	8,13	0,11	0,00	0,00	0,00	86,34
49	5,68	2,66	0,10	0,00	0,00	0,00	91,56
50	5,73	5,64	0,20	0,22	0,192	0,098	87,92
51	5,73	10,14	0,15	0,00	0,00	0,00	83,88
52	5,87	6,12	0,00	0,00	0,00	0,00	88,01
53	5,96	5,39	0,327	0,84	0,029	0,264	87,19
54	6,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	93,27
55	6,76	2,31	0,11	0,21	0,00	0,00	90,61
56	7,91	0,00	0,094	0,00	0,00	0,00	91,99

Приймаючи до уваги обмеженість використання міждержавних стандартів, в таблиці 2.2 наведені національні (ДСТУ), Європейські (EN, DIN) та Американські (ASTM) найближчі аналоги використаних в роботі матеріалів для порівняльних досліджень. Враховуючі технологічну сучасну розповсюдженість умовних позначень мідних сплавів відповідно до міждержавних нормативних документів (ГОСТ), в наявній роботі наводили позначення марок бронз, які наразі усталено використовують в індустріальній нормативно-технічній документації.

Таблиця 2.2

ДСТУ, ГОСТ	Марку- вання	Нормативний документ ASTM	Маркування	Європейський нормативний документ	Маркування
ДСТУ ГОСТ 859:2003	M1	ASTM B133M	C11000	EN 1982	CC040A
ГОСТ 18175	БрА5	ASTM B150M	C60600	DIN 17665	CuAl5
ГОСТ 18175	БрА7	ASTM B150M	C60800	DIN 1733-1	CuAl8
ДСТУ ГОСТ 5017:2007	БрО8	ASTM B 505M	C89320	DIN 17662	CuSn8
ГОСТ 613	БрО5Ц5С5	ASTM B 271M	C83600	EN1982	CC491K
ГОСТ 493	БрА9Ж3Л	ASTM B 505M	C95200	EN1982	CC331G

Відповідність марок досліджених бронз мідним сплавам за вимогами національних, Американських (ASTM) та Європейських (EN, DIN) стандартів

Плавку бронз проводили в графітовому тиглі під шаром деревного вугілля.

Для виготовлення досліджуваних зразків використовували сталеві кокілі зі сталі марки СтЗ (рис. 2.1) та одноразові ливарні піщано-рідкоскляні форми (ПРФ) (рис. 2.2), які виготовляли зі свіжовиготовленої піщанорідкоскляної суміші (ПРС) з вмістом рідкого скла (РС) 5 % за масою. Виготовлення ПРФ проводили за методикою робіт [75-77] шляхом ручного набивання ПРС в оснащенні з подальшим вилученням сирої ПРФ з оснащення та її сушінням протягом 7 хвилин в мікрохвильовому випромінюванні з частотою 2,45 ГГц в мікрохвильовій печі з потужністю магнетрона 900 Вт.





1 – ливарна форма; 2 - ливникова воронка; 3 - робоча порожнина ПРФ

Рисунок 2.1 — Вигляд робочих поверхонь гладкого (а) та ребристого (б) кокілів

Рисунок 2.2 – Схема ПРФ для виготовлення зразків циліндричної форми Ø30×120 мм (а) та загальний вигляд залитої ПРФ (б)

2.1 Стандартні методи та методики досліджень

2.1.1 Механічні властивості та твердість бронз

Механічні властивості досліджуваних сплавів розраховували за результатами випробувань відповідних зразків при їх статичному одновісному розтяги і ударному вигині при кімнатній температурі. Зразки для випробувань виготовляли механічною обробкою брусків з трефовидної проби, яку одержували шляхом заливання розплаву в ПРФ.

Після механічної обробки брусків зразки на статичний розтяг з розмірами робочої частини Ø6×30 мм відповідали ДСТУ ISO 6892-1:2019 «Металеві матеріали випробування на розтяг Частина 1. Метод випробування за кімнатної температури», зразки для випробувань на ударний вигин з

U-подібним концентратором розмірами 10x10x55 мм відповідали до ISO 148-1:2016 «Metallic materials – Charpy pendulum impact test – Part 1: Test method».

Випробування зразків на статичний одновісний розтяг проводили на універсальній випробувальній машині FP-100/1, оснащеною системою автоматичного запису діаграми розтягу з визначенням параметрів границі міцності (σ_B) і умовної границі плинності ($\sigma_{0,2}$) при зусиллі 40 кН та швидкості переміщенні траверси 1 мм/хв з автоматичним записом повної діаграми деформації і руйнування. Випробування проводили при температурі 20 ± 1 °C.

Відносне подовження (δ_5) та звуження (ψ) розраховували за результатами вимірювання довжин та діаметрів робочої частини зразків до та після їх випробувань електронним штангенциркулем з точністю 0,01 мм.

Випробування на ударний вигин проводили при температурі 20 ± 1 °C відповідно до вимог ISO 148-1:2016 на маятниковому копрі марки PSW 30 з максимальною енергією удару 300 Дж.

Твердість за Брінеллем визначали відповідно до вимог ДСТУ EN ISO 6506-1:2019 «Матеріали металеві. Випробування на твердість по Брінеллю. Частина 1. Метод випробування» на приладі ТШ-2 з навантаженням 250 кгс (2452 H), на мікрошліфах після проведення їх металографічних досліджень. Індентор сталева загартована кулька діаметром 5 мм.

Мікротвердість визначали відповідно до вимог ДСТУ ISO 6507-1:2007 «Визначення твердості за Вікерсом Частина 1. Метод випробування» на приладі ПМТ-3 з навантаженням 50 грамів, на мікрошліфах після проведення їх металографічних досліджень. Індентор – чотиригранна алмазна піраміда з квадратною основою та кутом при вершині 136°.

2.1.2 Корозійна стійкість бронз

Дослідження здійснювали на лабораторній базі кафедри ПМ і ЗМ ІПБТ УДУНТ відповідно до вимог ISO 7384:2001 «Corrosion testing in artificial atmosphere. General requirements», ISO 11845:1995 «Corrosion of metals and alloys – General principles for corrosion testing», ГОСТ 9.308-85 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний» використовуючи зразки досліджуваних бронз Ø30x3 мм з технологічним отвором Ø3 мм в центі. Зразки вирізали механічним способом, використовуючи виливки циліндричної форми Ø32x130 мм, які виготовляли у ПРФ.

Для випробувань пласкі поверхні зразків шліфували. До випробувань допускали лише зразки, які не мали поверхневих дефектів та облою на торцях отвору та їх зовнішньої циліндричної поверхні. Після підготування вимірювали розміри кожного зразку з використанням електронного штангенциркуля з точністю 0,01 мм. Використовуючи ці дані зразків, розраховували загальну площу (S₃) їх реакційної поверхні за формулою:

$$S_3 = 2(S_{\Pi} - S_{\Pi O}) + S_{53} + S_{50}, \qquad (2.1)$$

де: S_П, S_{ПО} - площа однієї пласкої поверхні зразка та гіпотетичної пласкої поверхні отвору відповідно;

S_{Б3} - площа зовнішньої циліндричної поверхні зразка;

S_{БО} - площа циліндричної поверхні отвору.

Перед випробуваннями зразки знежирювали, просушували та зважували на аналітичних вагах з точністю 0,0001 г.

Корозійну стійкість зразків оцінювали за зміною їх маси з наступним перерахунком відносно площі 1 м² зразку бронзи на добу під час їх перебування у:

гідрокамері при відносній вологості повітря Вл= (93 ± 3) % та температурі (40 ± 2) °С;

- водопровідній воді з температурою 20...22 °С;

– 3 % розчині NaCl з температурою 20...22 °С, що імітує склад морської води.

Зважування зразків до початку випробувань, а також через кожні 15 діб впродовж 90 діб, проводили на аналітичних вагах з точністю 0,0001 г. Перед

кожним зважуванням зразки промивали в дистильованій воді від продуктів їх корозії та сушили при нормальній температурі впродовж 2 годин.

Крім того, зразки оцінювали за результатами візуального огляду їх зовнішнього вигляду та за результатами металографічного аналізу їх корозійних пошкоджень із застосуванням в дослідженнях світлового мікроскопа NEOPHOT-32.

2.1.3 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний фазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-ЗМ в Со-К_{α} випромінюванні з автоматичною реєстрацією сигналів кутових відбиттів. Ідентифікацію фазового складу досліджених зразків здійснювали відповідно до довідкових даних щодо міжплощинних відстаней, що надані у роботах [78, 79] з використанням міжнародної картотеки PCPDFWIN.

2.2 Загальноприйняті методи та методики

2.2.1 Дослідження мікроструктури бронз

Мікроструктурні дослідження проводили на шліфах, вирізаних із виливків, які були отримані у формі ПРФ (див. рис. 2.2). Зразки розрізали по лінії А-А (рис. 2.3).

Шліфи готували стандартними методами відповідно до вимог ASTM E3 -11(2017) «Standard Guide for Preparatio66n of Metallographic Specimens» з використанням послідовної механічної [80] та електролітичної поліровок [81]. У процесі останньої відбувалося електролітичне травлення. Механічне полірування проводили на повстяному колі алмазною пастою. Електролітичне полірування здійснювали згідно з методикою [81] в електроліті складу: 67 % H₃PO₄, 10 % H₂SO₄, 23 % H₂O. За режимом: щільність струму p = 0,1 A/см², напруга на ванні U = 2,0-2,2 В. Тривалість процесу близько 15 хв. Температура електроліту 15-20 °С. Після електрополірування зразок видаляли з електроліту і промивали активним струменем холодної води.

Хімічне травлення здійснювали у розчині 3,5 г FeCl₃ + 25 мл HCl + + 75 мл C₂H₅OH за режимами [81-83].

Структуру вивчали за допомогою оптичного мікроскопа NEOPHOT 21 зі збільшенням від 100 до 1000.



Рисунок 2.3 – Схема вирізки зразків для мікроструктурних досліджень

2.2.2 Хімічний склад сплавів. Вимір температури, розмірів та маси

Хімічний склад сплавів визначали на прецизійному аналізаторі EXPERT 4L, для чого використовували зразки з виливків та їх ливникової системи. Для кожного зразка робили серію від трьох до п'яти вимірів. Хімічний склад сплавів визначали за середнім значенням результатів.

Замірювання розмірів дослідних зразків проводили за допомогою електронного штангенциркуля, який забезпечував похибку вимірювання не більше 0,01 мм.

Температуру зовнішнього середовища та у клімат-камері вимірювали спиртовими термометрами типу ТТЖ. Температуру розплаву заміряли W-Mo термопарою Ø 0,02 мм, гарячий спай якої був захищений кварцовим ковпачком товщиною 0,2 мм, в комплекті з електронним потенціометром КСП-3.

Масу зразків визначали на електронних вагах АДВ-200М з точністю до 0,0001 г.

2.2.3 Методи досліджень фазових і структурних перетворень

Для вивчення структурних і фазових перетворень у системах дослідних сплавів був використаний метод диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА). Дослідження проводили на синхронному термічному аналізаторі STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Німеччина). Установка поєднує два методи дослідження: диференційну сканувальну калориметрію (ДСК) та термогравіметрію (ТГА). Одночасно на одному зразку проводяться дослідження термодинамічних характеристик (тепломісткість, теплові ефекти) та фіксується зміна маси.

2.2.4 Растрова електронна мікроскопія, рентгеноспектральний мікроскопічний та енергодисперсійний спектральний аналізи

Мікроструктурні растрові зображення зразків V вторинних і зворотно-відбитих електронах та хімічний склад фазових складових бронз вивчали результатами проведення рентгеноспектрального за мікроскопічного (РСМА) та енергодисперсійного спектрального (ЕДС) аналізів структурних складових досліджуваних бронз системи Cu-Sn-Al за загальноприйнятими методиками [84-86]. Дослідження проводили на растровому електронному мікроскопі – мікроаналізаторі Superprobe-733 (JEOL, Japan). Область аналізу становила 4 мкм². Сканування образів проводилося в режимі прискорюючої напруги 15 кВ і струму поглинених електронів 30 нА. У досліджуваних фазах вміст елементів визначали перерахунком відносних інтенсивностей характеристичних ліній в еталоні та зразку завдяки використанню стандартної апаратної програми блоку реєстрації устаткування.

2.2.5 Визначення коефіцієнта тертя бронзи

Триботехнічні випробування зразків досліджуваних бронз за схемою «куля-диск» проводили в умовах сухого тертя-ковзання на машині тертя «Micron-tribo» у відповідності до міжнародних стандартів DIN 50324 «Tribology; testing of friction and wear model test for sliding friction of solids (ball-on-disc system)» та ISO 20808 «Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) –Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method» в умовах кафедри технології машинобудування IПБТ УДУНТ.

Схема випробувань та загальний вигляд машини тертя «Micron-tribo» представлені на рис. 2.4 та 2.5 відповідно.

Принцип вимірювання сили тертя ґрунтується на реєстрації малих переміщень пружної балки за допомогою диференціального індуктивного датчика.

Дослідження проводили на зразках Ø30х3 мм, вирізаних з виливків, залитих у ПРФ (див. рис. 2.2).

Випробування зразків на трибометрі проводилися з наступними параметрами: навантаження (N) – 200 гр (1,961 Н), кількість оборотів диска (W) – 100, кількість оборотів для проміжної зупинки (w) – 20, діаметр доріжки (D) – 7 мм.

Контртілом була кулька діаметром (d) 3 мм зі сталі ШХ15.

Коефіцієнт тертя (k) розраховували за формулою:

$$k = \frac{F}{N} \tag{2.2}$$

де F – сила тертя,

N - навантаження на кульку, Н.



1 - зразок; 2 - доріжка тертя; 3 - сталева куля

Рисунок 2.4 – Схема випробувань на машині тертя «Micron-tribo»: N – навантаження на кулю діаметром d, D – діаметр доріжки тертя отриманої при обертанні зразка зі швидкістю W



Рисунок 2.5 – Загальний вигляд машини тертя «Micron-tribo»

Вплив хімічного складу бронзи на коефіцієнт тертя оцінювали за експериментальними даними припускаючи, що такі залежності мають лінійний характер і, отже, можуть бути описані рівнянням лінійного типу наступного виду:

$$y_{i} = A_{1} \cdot x_{1} + A_{2} \cdot x_{2} + A_{3} \cdot x_{3} + A_{4} \cdot x_{4} + A_{5} \cdot x_{5} + A_{6} \cdot x_{6} + A_{7} \cdot x_{7}, \qquad (2.3)$$

де А₁ ... А₇ - коефіцієнти регресії;

x₁...x₇ – масова частка компонента у бронзі (мас. %).

Результати випробувань були оброблені за допомогою розв'язання системи лінійних алгебраїчних рівнянь за методом Крамера [87]:

2.2.6 Випробування на зносостійкість

Випробування на зносостійкість за схемою «диск-диск» проводили відповідно до вимог ГОСТ 30480-97 «Обеспечение износостойкости изделий. Методы испытаний на износостойкость. Общие требования», ГОСТ 23.225-99 «Обеспечение износостойкости изделий. Методы подтверждения износостойкости. Общие требования», ASTM G65-16(2021) «Standard Test Method for Measuring Abrasion» Ta ASTM G99-17 «Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus». Було використане методичне та апаратне забезпечення Інституту чорної металургії ім. З.І. Некрасова Національної академії наук України (ІЧМ НАНУ) на випробувальній машині моделі СМЦ-2 (рис. 2.6) при навантаженні 45 кг (441 Н) в умовах тертякочення з проковзуванням при кімнатних температурах. За методикою ІЧМ НАНУ експеримент реалізується наступним чином.

Контакт здійснюється по зовнішній поверхні дисків (зразків).

Випробування проводять у два етапи. Перший етап – опрацювання поверхонь катання зразків. На нижній вал СМЦ-2 встановлюють випробуваний зразок, на верхній – зразок-контртіло, твердість якого більша за твердість випробуваного зразка. Після встановлення зразків провадиться

запуск СМЦ-2. Пружинним пристроєм навантаження задається навантаження в контакті зразок-контртіло і проводиться доробка поверхонь катання зразків протягом 10 000 циклів. Після чого зупиняють машину знімають зразки з валів і готують їх до другого етапу.



асинхронний електричний двигун; 2 – контрпривід; 3 - 5 - вали; 6 - зразки;
 7 - верхня бабка; 8 - навантажувальний пружинний пристрій.

Рисунок 2.6 – Схема випробувальної машини СМЦ-2

Другий етап – основне випробування. Зразки очищають етиловим спиртом від продуктів зносу та зважують за допомогою аналітичних ваг АДВ-200М з точністю до 0,0001 г для визначення їхньої початкової маси *m*₀. Після встановлення зразків при холостому ході (без навантаження) проводиться регулювання діапазону вимірювання моменту тертя за шкалою електронного потенціометра, виставляється момент тертя, що дорівнює 0 кгс·см. Проводиться навантаження зразка, повільно і плавно обертаючи гвинт навантаження.

Випробування проводять при коефіцієнті прослизання 10 %, база випробувань за умовами сухого тертя – 105 000 циклів. Швидкість обертання нижнього шпинделя становить 300 оборотів за хвилину.

Основні технічні характеристики установки СМЦ-2:

- число обертів валу нижнього зразка, об/хв: 300, 500, 1000;

коефіцієнт прослизання круглих зразків з однаковими діаметрами, %:
0, 10, 15, 20;

- діапазон вимірів моменту тертя, Н·см: 147...1470;

- навантаження на зразки, Н: 196...1960;

- діаметр круглих зразків, мм: 35...50.

Зразки вирізали з виливків, залитих у ПРФ. Розміри зразків, мм: товщина – 10, зовнішній діаметр – 40, внутрішній діаметр – 16 (рис. 2.7). Контртілом був диск з твердістю 405 НВ.



Рисунок 2.7 – Розміри зразків і контртіла для випробувань на зносостійкість

Знос розраховували за формулою:

$$\Delta m = m_0 - m_k, \qquad (2.4)$$

де ⊿*m* - втрата маси (знос) зразка при випробуваннях, г;

точаткова маса зразка, г;

 m_{κ} – кінцева маса зразка, г.

Критерієм оцінки опору зношуванню матеріалу в процесі випробувань приймається втрата маси зразка, виготовленого з нього.

2.2.7 Проведення обробки бронзи тиском

Дослідження проводили на лабораторному стані «кварто» з діаметром робочих валків 150 мм кафедри ОМТ ІПБТ УДУНТ.

Швидкість обертання валків під час прокатування зразків становила 32 об/хв. В дослідженнях використовували зразки з гладкою поверхнею. Під час прокатки робочі поверхні валків нічим не змащували. Всі зразки прокатували в валках з початковою температурою (20 ± 1) °C.

Загальний вигляд прокатної кліті надано на рис. 2.8.





Рисунок 2.8 – Загальний вигляд лабораторного стану «кварто»

Випробування проводили на литих зразках прямокутного перерізу, які були отримані у ливарній формі з піщано-рідкоскляної суміші, структурованої тепловим сушінням. Хімічний склад досліджуваних зразків вказаний в таблиці 2.3.

	Вміст елементів, мас. %					
№ зразка	Sn	Al	Cu			
1-1						
1-2	3,37	3,26				
1-3						
2-1			Решта			
2-2	3,17	3,09				
2-3						
3-1	3,30	3,12				

Хімічний склад досліджуваних зразків

Температура досліджуваних зразків перед початком їх обробки тиском становила 20, 600 та 800 °C. Нагрівання зразків перед обробкою проводили в печі опору впродовж 1 години.

Після прокатки на досліджуваних зразках штангенциркулем з точністю 0,1 мм, вимірювали зміну геометричних параметрів: товщину (h₁), ширину (b₁) і довжину (l₁), по кожному параметру (h₁, b₁, l₁) проводили по 10 вимірів в різних місцях зразків та розраховували їх середнє значення.

Коефіцієнт витяжки (λ), розраховували по відношенню поперечного перерізу зразка до та після прокатки за формулою (2.5). Даний метод визначення дає об'ємну картину формозміни зразка та течію металу у поперечному та повздовжньому напрямках:

$$\lambda = \frac{F_0}{F_1} = \frac{h_0 b_0}{h_1 b_1}, \qquad (2.5)$$

де h₀, b₀ – початкова висота та ширина зразків; h₁, b₁ – кінцева висота та ширина зразків; F₀, F₁ – початкова та кінцева площа зразків.

Під час прокатки проводили вимірювання енергосилових параметрів, а саме сили прокатки (Р) із застосуванням месдоз, які у свою чергу були відтаровані з використанням гідравлічного ручного десятинного преса. Для отримання значень вимірювань використовували аналоговий цифровий

перетворювач AKOH WAD-AIK-USB-TENZO з максимальною частотою 1200 Гц. Виміри сили проводили із частотою 400 Гц, що дало змогу отримати значення вимірюваних параметрів у реальному часі та адекватно оцінити силові параметри при деформації зразків.

Якість зразків, які були оброблені тиском, оцінювали візуально.

Механічні властивості досліджуваних сплавів після прокатки розраховували за результатами відповідних випробувань механічно оброблених зразків прямокутного поперечного перерізу при їх статичному одноосьовому розтягуванні й ударному вигині при нормальній температурі з методичним забезпеченням за п. 2.1.1 наявної роботи.

Після механічної обробки зразки на статичне розтягування з розмірами робочої частини (товщина×ширина×розрахункова довжина) 4×20×50 мм відповідали ДСТУ ISO 6892-1:2019, зразки для випробувань на ударний вигин з U-подібним концентратором розмірами (товщина×ширина× довжина) 5х10х55 мм відповідали ISO 148-1:2016.

2.2.8. Визначення температури ліквідус, солідус та температури переходу бронзи с пластичного в пружний стан

Температуру ліквідус і солідус сплавів визначали за результатами термографування розплаву, що твердіє, для чого незахищений гарячий спай хромель - алюмелевої термопари діаметром 0,5 мм до заливки розміщували в ливниковій воронці ливарної форми. Реєстрацію температури проводили електронним потенціометром марки AT4208 з записом кривих охолодження. Температуру перетворень визначали за зупинками та перегинами на кривих охолодження, викликаних тепловими ефектами.

Зразки для досліджень виготовляли шляхом заливки розплаву бронзи з перегрівом 100...120 °C у сталеві (сталь Ст3) кокілі з гладкою та ребристою робочою поверхнею, які мали початкову температуру 100...110 °C. Вигляд робочих поверхонь використаних кокілів представлено на рис. 2.1.

Величину вільної ($\alpha_{\rm C}$) та абсолютно утрудненої ($\alpha_{\rm A3}$) лінійної усадки визначали на зразках Ø16×85 мм, які виготовляли та заміряли за методикою роботи [74].

Відповідно до [74] залитий в гладкий кокіль зразок витягували з кокілю після 5...7 с з моменту закінчення заливки і охолоджували на повітрі. Залитий в ребристий кокіль зразок виймали з кокілю через 24 години з моменту закінчення заливки та його охолодження з кокілем на повітрі.

Після досягнення зразками нормальної температури проводили замірювання їх довжини за допомогою електронного штангенциркуля, який забезпечував похибку вимірювання не більше 0,01 мм. Величину лінійної усадки отриманих зразків розраховували за формулою, %:

$$\alpha = 100 \frac{l_K - l_O}{l_K},\tag{2.6}$$

де *l*_K, *l*_O - довжини робочої порожнини кокілю і довжина зразка відповідно, мм.

Температуру переходу сплаву з пластичного в пружний стан при охолодженні в ливарній формі визначали за методикою [74] та розраховували за формулою:

$$t_{\Pi\Pi} = t_S \cdot \frac{\alpha_{\rm AY}}{\alpha_{\rm B}},\tag{2.7}$$

де t_s – температура солідус, °С,

α_{АУ} –абсолютно утруднена лінійна усадка, %,

α_В – вільна лінійна усадка, %.

Питому щільність литої бронзи визначали розрахунком після визначення маси зразків (M_O), які виготовляли у ПРФ [75-77], зважуванням та розрахунку їх об'єму (V_O) при 20±1 °C в результаті вимірів габаритних розмірів за формулою:

$$\rho = \frac{M_0}{V_0},\tag{2.8}$$

де M_{O-} маса зразків, гр., V_{O-} об'єм зразків, м³.

2.2.9 Рідкоплинність. Технологічні проби

Рідкоплинність бронз оцінювали за довжиною заповненого каналу спіральної проби за ГОСТ 16438 (див. рис 2.9). В іспитах розплави бронз з перегрівом 130 ... 150 °C заливали в форми з сирої піщано-глинистої суміші, що попередньо були підсушені на повітрі впродовж 24 годин.



Рисунок 2.9 – Вид моделі проби спірального типу для оцінки рідкоплинності сплавів

2.2.10 Оцінка схильності до пригару та тріщиноутворення

Оцінку схильності до пригару проводили візуально щодо наявності пригару та його товщини на поверхні циліндричних зразків бронз Ø30×120 мм відлитих у піщано-рідкоскляну форму (ПРФ) схема та загальний вигляд якої представлено на рис. 2.2.

Схильність бронзи до утворення гарячих та холодних тріщин оцінювали за результатами візуального (при збільшенні ×4) дослідження поверхні зразків, відлитих в кокіль з ребристою робочою поверхнею (див. рис. 2.1, б). Бронзу вважали схильною до утворення тріщин у разі виявлення хоча б слідів виходу тріщини на будь-якій її поверхні.

2.2.11 Оцінка термічної стабільності

Нині немає єдиної методики оцінки цього параметру. У зв'язку з цим, показник термічної стабільності різними авторами інтерпретується порізному, виходячи з умов експлуатації того чи іншого виробу і сплаву.

Випробування на термічну стабільність дослідної бронзи БрОЗАЗ з масовим вмістом компонентів (мас. %) Cu – 93,66 %; Sn – 3,24 %; Al – 3,10 % проводили на зразках вирізаних з виливків, залитих у ПРФ [75-77].

Термічну стабільність оцінювали за зміною або незмінністю мікроструктури та значень твердості за Брінеллем сплаву після термічного впливу за різними режимами: температури випробування – 200, 500 і 700 °С, час ізотермічної витримки – 2 і 6 годин, охолодження на повітрі та у воді. Структуру вивчали за допомогою оптичного мікроскопа NEOPHOT 21 зі збільшенням 100 та 500.

2.3 Оптимізація хімічного складу бронзи за методом симплексних трикутників

Для визначення оптимальної області в системі склад-властивість в якості трьох вихідних компонентів приймали сплави міді з 6% (мас.) Al i 1 % (мас.) Sn (x_1), 6 % (мас.) Al i 4 % Sn (x_2), 1 % Al i 6 % (мас.) Sn (x_3). При цьому за результатами попередніх експериментів з бронзами, що мають різний вміст алюмінію та олова, у зазначених вище межах, для побудови поверхонь відгуку досліджуваної багатокомпонентної системи використовували метод симплекс-планування Г. Шеффе [88] з моделями четвертого та третього ступеня.

Для оптимізації хімічного складу бронзи по σ_B і $\sigma_{0,2}$ використовували симплекс-решітчастий план Г. Шеффе з моделлю четвертого ступеня (див. рис. 2.10, а):
$$Y = \beta_{1}x_{1} + \beta_{2}x_{2} + \beta_{3}x_{3} + \beta_{12}x_{1}x_{3} + \beta_{13}x_{1}x_{3} + \beta_{23}x_{2}x_{3} + \gamma_{12}x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2}) + + \gamma_{13}x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3}) + \gamma_{23}x_{2}x_{3}(x_{2} - x_{3}) + \delta_{12}x_{1}x_{2}(x_{1} - x_{2})^{2} + \delta_{13}x_{1}x_{3}(x_{1} - x_{3})^{2} + + \delta_{23}x_{2}x_{3}(x_{2} - x_{3})^{2} + \beta_{1123}(x_{1})^{2}x_{3}x_{3} + \beta_{1223}x_{1}(x_{2})^{2}x_{3} + \beta_{1233}x_{1}x_{2}(x_{3})^{2},$$
(2.9)

і по б₅, КСИ - з моделлю третього ступеня (див. рис.2.10., б):

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_3 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_3 x_3,$$
(2.10)

де β , γ , δ – коефіцієнти регресії; x – вміст Al i Sn у точках на симплексній решітці, % мас (див. рис. 2.10).



Рисунок 2.10 – Симплексні решітки для трикомпонентної системи у вигляді моделі четвертого (а) та третього (б) ступеня

Процес оптимізації полягав у визначенні поверхні концентрацій алюмінію і олова при яких бронза, що розробляється, відповідає всім заданим рівням властивостей. Шукану поверхню концентрацій визначали 3a результатом затемнення поверхонь симплексних решіток, ЩО не відповідають заданим вимогам з їх подальшим масштабуванням та послідовним накладенням отриманих зображень одне на одне.

Чисельні значення величин оптимізованого складу бронзи (мас. %) розраховували з допомогою ключа симплексних решіток.

2.4 Статистичні методи обробки експериментальних даних

Статистичну обробку експериментальних даних здійснювали за методиками робіт [89-92].

Середнє арифметичне значення вибірки (величини x) розраховували за формулою:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}, \qquad (2.11)$$

де x₁, x₂,...x_n – значення виміру *i*-ого элементу вибірки; n – число вимірів величини х (обсяг вибірки).

Середнє квадратичне відхилення величини розраховували за формулою:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(x_i - \overline{x} \right)^2} .$$
(2.12)

Дисперсію розраховували за формулою:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 . \qquad (2.13)$$

Кореговане стандартне відхилення при вибірці (п≤50) розраховували за формулою:

$$s = \sqrt{\frac{n}{n-1} \cdot \sigma^2}.$$
 (2.14)

Мінімальну кількість зразків визначали за відносним розкидом даних у вибірці (величиною коефіцієнта варіації) при довірчій ймовірності 0,95, %:

$$V = 100 \cdot \frac{\sigma}{x}, \qquad (2.15)$$

з використанням номограми, що надана на рис. 2.11. [93].



Рисунок 2.11 – Номограма для визначення мінімального числа випробовуваних зразків [93]

2.5 Висновки по розділу 2

1. В роботі були використані стандартні методи і методики, вимірювальні інструменти та прилади, загальноприйняті та відомі методики досліджень, що дозволило встановити об'єктивний зв'язок між досліджуваними параметрами бронзи, яку розробляли, та процесів, що супроводжують формування її структури.

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

3. На основі стандартних та загальноприйнятих методів і методик досліджень розроблено та оптимізовано склад нової бронзи трикомпонентної

системи Cu-Sn-Al, проведено якісну і кількісну оцінку досліджуваних параметрів, а також встановлено зв'язок між ними.

2.6 Список використаних джерел в розділі 2

У розділі 2 використані джерела [74-93]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

РОЗДІЛ З

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ СПЛАВІВ ПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ Cu-Sn-Al

3.1 Аналіз закономірностей структуроутворення трикомпонентних сплавів системи Cu-Sn-Al

3.1.1 Аналіз трикомпонентної діаграми системи Cu-Sn-Al

Вже у перших роботах [94] присвячених дослідженню поверхні ліквідус трикомпонентної системи Cu-Sn-Al було вказано, що введення олова у будьякий сплав міді з алюмінієм не впливає на положення температурної позиції кристалізації, що свідчить про повну незмішуваність олов'яної рідини з розплавом системи Cu-Al. Але ретельний пошук трикомпонентних діаграм Cu-Sn-Al у класичних та фундаментальних атласах і каталогах [17, 21- 23, 53] результатів не дав.

Тим не менш, зростаючий попит на сплави системи Cu-Sn для виробництва самозмащувальних підшипникових матеріалів для автомобільної індустрії спонукав сучасних авторів до детального аналізу цієї бінарної системи та сплавів з третім компонентом [95].

Встановлено, що формування трикомпонентної системи Cu-Sn-Al переводить метастабільні куполи розшарування систем Al-Sn та Cu-Sn [73] у стабільний стан. Сучасні публікації однозначно свідчать про наявність в системі Cu-Sn-Al купола незмішуваності рідини L' + L"[72, 95].

Системи незмішуваних сплавів є потенційними кандидатами для використання в якості матеріалів підшипників, надпровідників та контактів вимикачів. Досягнення рівномірної дисперсності безпосередньо впливає на властивості та якість матеріалу. Для досягнення рівномірного розподілу та отримання дуже дрібних частинок мінорної фази в сплаві, що не змішується, необхідно уникати тривалого часу затвердіння для мінімізування «дозрівання» крапель [95].

Дослідження затвердіння сплавів систем з незмішуванням важливі як з наукової, так і з технологічної точки зору.

Розрахункова поверхня ліквідус та збільшений олов'яний кут поверхні ліквідус системи Al-Sn-Cu за даними роботи [72] переставлені на рис 3.1, а, б, відповідно.



Рисунок 3.1 – Розрахункова поверхня ліквідус (а) та збільшений олов'яний кут (б) поверхні ліквідус системи Al-Sn-Cu [72]

На діаграмі (рис. 3.1, а) в олов'яному куті представлений купол незмішуваності рідин. Авторами [72] детально визначені усі ділянки існування проміжних фаз системи Cu-Al. Відомо, також, що в системі Cu-Sn має місце низка мідь-олов'яних інтерметалідів [17, 21-23, 53, 72]. В даному випадку цей факт проігноровано (див. рис. 3.1, а). Більш того, навіть в олов'яному куті діаграми (див рис. 3.1, б) автори [72] також надали фази системи Al-Cu, що викликає сумніви, оскільки немає жодної сполуки, що вміщує Sn. Представлені ними результати електронномікроскопічного аналізу монотектичних структур демонструють, що олов'яні фази в цій системі існують тільки у вигляді чистого компонента.

Робота [96] присвячена розробці нових матеріалів на основі Cu-Zn-Al та Cu-Sn-Al. Авторами [96] запропонована діаграма Cu-Sn-Al, яка представлена на рис.3.2.



Рисунок 3.2 – Схематичне зображення потрійній фазової діаграми Cu-Sn-Al. Зміна фазових рівноваг в залежності від концентрації Al помічена стрілкою [96]

Аналіз діаграми (рис. 3.2) свідчить про те, що в даному випадку автори купол розшарування розміщують не в олов'яному куті, а в середині трикутника, ближче до кута алюмінієвого компонента. На діаграмі окремо розглянута зміна фазових рівноваг в залежності від концентрації Al, с точки зору хімічних сполук системи Cu-Al. Мідний кут практично не досліджений, наявність та стехіометрію проміжних фаз системи Cu-Sn, як і у попередньому випадку, не наведено.

Мідний кут трикомпонентної діаграми системи Al-Sn-Cu за даними [97] представлений на рис. 3.3.



Рисунок 3.3 – Трикомпонентна діаграма системи Al-Sn-Cu [97]

На цій діаграмі в олов'яному куті зображена поверхня купола розшарування, протяжність якого відповідає концентраційним координатам наданим у роботі [72]. В даному випадку на діаграмі також відсутні області фазових рівноваг, що притаманні системі Cu-Sn (рис 3.3). Більш того, на відміну від інтерметалідів CuAl, концентраційні інтервали існування хімічних сполук двокомпонентної системи Cu-Sn відсутні, навіть, на відповідному боці Cu-Sn конодного трикутника Al-Sn-Cu.

На боці двофазної рівновагі Cu-Sn рис. 3.3 присутньою є лише одна точка, яка обмежує область однофазної рівноваги α-Cu твердого розчину – «(Cu)». За даними різних авторів [98, 99], концентраційний інтервал існування однофазного мідного розчину за оловом виходить за межі 20 % (мас.). Автори [97] конкретизують це значення як 23 % (мас.). Така рівноважна концентрація розчинності Sn в α-Cu твердому розчині, не відповідає рівноважній граничній розчинності Sn в α -Cu -фазі, яка за діаграмою Cu-Sn становить 13,5 % (мас.) при температурі перитектичної рівноваги та 15,8 % (мас.) при температурі евтектоїдної рівноваги [21]. Така відмінність за масовою концентрацією олова в мідному твердому розчині трикомпонентної системи [97-99] у протилежність до одностайності даних авторів [17, 21- 23, 53] свідчить про недостатню вивченість наявної системи Cu-Sn-Al з цієї точки зору також.

3.1.2 Аналіз загальних уявлень про закономірності структуроутворення сплавів монотектичних систем Cu-Al-Sn та Cu-Al-Pb

Одна з основних проблем виробництва трикомпонентних Cu-Al-Sn сплавів, це великий стабільний купол незмішування рідини в системі, через який багато технічних сплавів повинні пройти в ході затвердіння. Ця незмішуваність рідин пов'язана з сегрегуванням в основному завдяки суттєвій різниці щільності Al-збаг. та Sn-збаг. рідин та супроводжується великим температурним градієнтом в ході затвердіння. Різними авторами, була зроблена спроба контролю такої фазової сепарації [100], проте, ця проблема так і залишилася невирішеною.

Загальна закономірність структуроутворення трикомпонентних сплавів монотектичних систем Cu-Sn-Al, Al-Sn-Cu, Cu-Pb-Al визначається компонентів концентраційним співвідношенням відносно куполу незмішуваності. У цих сплавах в концентраційній області купола відбувається формування двох рідин розшарування 3 подальшою кристалізацією кожної з них з утворенням специфічних фаз і хімічних сполук, які, своєю чергою, піддаються твердофазним перетворенням

Дані сплави, як детально було розглянуто вище, зазвичай використовують у якості матеріалу підшипників ковзання, внутрішніх вкладишей поршнів двигунів внутрішнього згоряння, тобто як ефективний безсвинцевий матеріал. Олово, як легуючий елемент, в ливарних сплавах призначений для зниження тертя в підшипниках і вкладишах деталей. Це пов'язано з тим, що олово в цих сплавах плавиться при дуже низьких температурах (227,7 °C) і може виділятися в екстрених випадках з забезпеченням короткочасного змащування контактної поверхні при перегріві підшипника (вкладиша) в процесі експлуатації [101].

Тобто м'яка, пластична фаза легкоплавкого компонента олова або свинцю в цих сплавах виконує функцію природного мастила у зміцненій матриці.

Мікроструктура таких сплавів, за даними [72, 6], з відповідними кристалами Pb та Sn представлена на рис. 3.4.





Рисунок 3.4 – Мікроструктура свинцевої бронзи (42% Zn та 2% Pb) [6] та бронзи з Cu-30Sn-20Al [72]

Розуміння кінетики фазових перетворень при затвердінні сплавів, що не змішуються є науково і технічно значущим завданням.

Так, наприклад, для сплаву Al-45Sn-10Cu авторами [95] встановлена наступна послідовність фазових перетворень сплаву з концентраційною відповідністю купола незмішуваності.

$$L \to L'(Sn - poor) + L''(Sn - rich). \tag{3.1}$$

Дві рідини є незмішуваними у температурному інтервалі нижче за критичне значення 587 °С.

Друга реакція, за даними авторів [95], є монотектичною:

$$L' \to \alpha - Al + L' + L'', \qquad (3.2)$$

$$L' \to \alpha - Al + \theta(Al_2Cu) + L, \qquad (3.3)$$

$$L'' \to \alpha - Al + \theta(Al_2Cu) + L. \tag{3.4}$$

Третя реакція, за даними авторів [95], є евтектичною. В ході цієї реакцій обидві рідини розкладаються с формуванням двох кристалічних фаз кожна. Критичні температури для розшарування рідини, монотектичної та евтектичної реакцій для цього сплаву 587 °C, 558 °C та 523,8 °C, відповідно. Наприкінці, нижче 226,74 °C, залишкова рідина кристалізується остаточно з формуванням чистого Sn та незначущою кількістю $\theta(Al_2Cu) + \alpha$ -Al. В результаті такої реакції автори [95] демонструють фінальну мікроструктуру сплаву, яка представлена на рис. 3.5, а. Тонка мікроструктура евтектичної складової та включення олов'яної фази для сплаву Al-20Sn-10Cu авторами [95] продемонстрована на рис. 3.5, б.

В окремих роботах [37, 95, 101, 102, 103] розглядали закономірності структуроутворення сплавів Cu-14Sn-10Al [37], Al-20Sn-10Cu [95], Al-20Sn-1Cu [101, 102], Al-6Sn-4Cu [103]. Тобто трикомпонентних монотектичних систем з концентраційним співвідношенням компонентів, яке не відповідає концентраційній області купола розшарування. У якості

прикладу, на рис. 3.6 наведений політермічний переріз трикомпонентної діаграми системи Al-Cu-Sn за даними [103].



Рисунок 3.5 – Растрове електронномікроскопічне зображення мікроструктур сплавів Al-45Sn-10Cu (а) та Al-20Sn-10Cu (б) за даними робіт [95, 100]



Рисунок 3.6 – Політермічний переріз потрийної Al-Cu-Sn системи при 4 % Cu [103]

Відповідно до політермічного перерізу, що представлений на рис. 3.6, в даному випадку сплави мають піддаватися розшаруванню рідкої фази після первинної кристалізації алюмінієвого твердого розчину (Al).

$$L \to L_2 + (Al) + Al_2 Cu. \tag{3.5}$$

Цей процес має супроводжуватися подальшим монотектичним перетворенням. Після цього сплав переходить у трифазну L + Al + Al₂Cu зону широкого температурного інтервалу (більше за 350 °C).

Процес кристалізації закінчується затвердінням пересиченої оловом рідини, з формуванням кристалів Sn, структурні позиції якого розглянути вище.

Кінцевий структурний стан таких трибологічних матеріалів, на прикладі сплаву Al-20Sn-1Cu [102], представлений дендритами α-Al та Al₂Cu i Sn у міждендритних ділянках.

Подібний характер структуроутворення спостерігається й у випадку трикомпонентних монотектичних систем з концентраційним співвідношенням компонентів, яке не відповідає області купола розшарування при домінуванні концентрації міді у сплаві.

В роботі [37] вивчені фазові рівновагі та хімічний склад фаз сплавів системи Cu-Al-Sn, які містять до 10 % (мас.) Al та 14 % (мас.) Sn, мідьоснова, при 800 °C.

Встановлено, що температура початку плавлення, при фіксованому вмісті алюмінію, знижується з підвищенням вмісту олова в сплаві, при чому це зниження температури знаходиться в хорошій відповідності до положення евтектичної лінії на діаграмі Cu-Al. Багатофакторний регресійний аналіз [37] показав, що як Al, так і Sn різко знижують температуру ліквідус. Особливо температура ліквідусу знижується з підвищенням вмісту олова від 5 до 6 % (мас.).

Автори [37] встановили зміну кількості вихідної структурної складової β-Cu₃Al при підвищенні в алюмінієвій бронзі кількості олова, яка у подальшому охолодженні стає продуктом твердофазного перетворення. З представленого аналізу, можна зробити висновок, що трикомпонентна діаграма системи Cu-Sn-Al, у науковому плані, досліджена недостатньо, а представлені в літературі дані є неоднозначними та, у окремих випадках, суперечливими, що очевидно вимагає подальшого ретельного вивчення цієї системи, особливо мідного її куті.

3.2 Дослідження закономірностей структуроутворення сплавів мідного кута потрійної системи Cu-Sn-Al

3.2.1 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом понад 7 % (мас.) Al

Аналіз трикомпонентних діаграм системи Cu-Sn-Al довів, що дослідження спрямовані на встановлення закономірностей структуроутворення цих трикомпонентних бронз [72, 96, 97] присвячені, переважно, сплавам на основі алюмінію. Дані, щодо мідного кута цієї діаграми фрагментарні та, навіть, суперечливі. Також було показано, що взаємодія компонентів алюмінію та олова не може додати до структурного стану цих сплавів ніяких проміжних фаз, через їх відсутність у цій двокомпонентній системі [45].

При кристалізації сплавів системи Cu-Sn-Al температура відносно тугоплавкого компонента Al не може бути домінуючою через те, що вона 660 °С. Тим більше відповідає значенню таке саме твердження € справедливим для олова. Відомо, що температура плавлення олова – 232 °С. Крім того, в системі Al-Sn має місце евтектична горизонталь при ще нижчій температурі – 228 °С. Точка евтектики, в даному випадку, відповідає концентрації 97,8 % (ат) Sn. При цьому, в цій потрійній системі Cu-Sn-Al температура плавлення міді 1083 °С. В системі Сu-Sn наступною за цією температурою по мірі зниження є перитектика – 798 °С. Але у системі Сu-Al точка конгруентного плавлення хімічної сполуки 1048 °С. Евтектика в цій системі відповідає температурі 1037 °С та концентрації 8,5 % (мас.) АІ. При цьому евтектична горизонталь на діаграмі фазових рівноваг знаходиться майже у концентраційних межах лінії евтектоїдної рівноваги. Крайнє

значення вмісту Al на верхній концентраційній межі евтектики 9,5 % (мас.). Найнижча концентрація Al на евтектоїдної горизонталі 9,4 % (мас.).

Тобто, при аналізі затвердіння виливків бронз трикомпонентної системи Cu-Sn-Al в ПРФ, що забеспечували швидкисть охолодження зразків в межах 60-70 °C/хв вище температури 500 °C, скоріш за все, слід очікувати першою реалізацію фазових перетворень, які притаманні системі Cu-Al.

Дослідження закономірностей структуроутворення сплавів потрійної системи Cu-Sn-Al проводили на зразках експериментальних бронз з вмістом до 6% Sn та 7,4…11,0 % (мас.) Al (див. табл 2.1).

На рис 3.7 представлена мікроструктура евтектичного сплаву (за діаграмою Cu- Al) з вмістом основних компонентів (мас. %): Cu – 87,92; Sn – 3,12; Al – 8,51.



a -×500, 6 - ×1000

Рисунок 3.7 – Оптичні зображення мікроструктури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 87,92; Sn – 3,12; Al – 8,51; Fe – 0,45

Аналіз мікроструктур сплаву системи Cu-Sn-Al з вмістом алюмінію у концентраційних межах евтектичної горизонталі діаграми Cu- Al свідчить про двофазний склад сплаву з конгломератним габітусом евтектичної конструкції α- Cu + β- Cu₃Al (див. рис. 3.7, а).

Результат металографічного аналізу (рис. 3.7, б) свідчать про наявність продуктів часткового твердофазного евтектоїдного перетворення β -Cu₃Al фази – α -Cu + γ_2 -Cu₉Al₄ та евтектичних α -Cu і залишкової β -Cu₃Al фаз.

На рис. 3.8 представлені оптичне (а) та растрове електронномікроскопічне (б) зображення мікроструктури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,12; Sn – 3,49; Al – 10,39.

Аналіз мікроструктури на рис. 3.8 свідчить про те, що кристалізація сплаву трикомпонентної системи Cu-Sn-Al доевтектоїдного складу (за діаграмою Cu-Al) із вмістом 10,39 % (мас.) Al відбувається із первинною кристалізацією β -Cu₃Al, та подальшим її частковим перетворенням з формуванням α -Cu твердого розчину. Перехід через евтектоїдну горизонталь супроводжується реакцією β -Cu₃Al $\rightarrow \alpha$ -Cu + γ_2 -Cu₉Al₄. Тобто, кінцевий структурний стан складається із α -Cu кристалів твердофазної перекристалізації вихідної β -фази, та продуктів евтектоїдного її (β -фази) розпаду.

Мікроструктури на рис. 3.9 сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73 свідчать про закономірне збільшення кількості α-фази при зменшенні концентрації Al в сплаві в області евтектоїдної горизонталі.

Аналіз мікроструктури на рис. 3.9 свідчить, також, про ідентичний структурний стан цього сплаву попередньому. Однак, слід зазначити, що в даному випадку проілюстрований типовий випадок неповного перетворення β-фази за евтектоїдною реакцією.

На рис. 3.10 представлені результати енергодисперсійного спектрального аналізу (ЕДС) дослідного сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73, на якому розміщені позиції точок опромінювання поверхні зразка.

Результати ЕДС аналізу надані в таблиці 3.1.





Рисунок 3.8 – Оптичне (а) та растрове електронно-мікроскопічне (б) зображення мікроструктури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,12; Sn – 3,49; Al – 10,39



 $a - \times 1000$

Рисунок 3.9 – Оптичне (а) та растрове електронно-мікроскопічне (б) зображення мікроструктури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73



Рисунок 3.10 – Електронно-мікроскопічне зображення у вторинних електронах поверхні зразка з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73 з позиціями катодного променя відповідно до спектрів за таблицею 3.1

Таблиця 3.1

Результати ЕДС аналізу вмісту (ат. %) Си, Аl та Sn зразку з вмістом

Спектр	Вміст елементів, ат. %								
enekip	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						

елементів (мас. %): Cu – 86,60; Al – 9,73; Sn – 3,67

Аналіз даних таблиці 3.1 свідчить про те, що припущення відносно структуроутворення сплавів аналізуємого інтервалу концентрацій за фазовими перетвореннями системи Cu-Al (структурний склад сплаву за даними ЕДС) є саме таким:

- Spectrum 3 – α-Си твердий розчин із розчиненим Al – 10,03 % (ат.) з додатковим легуванням Sn – 2,46 % (ат);

- Spectrum 2 – залишковий продукт евтектоїдної реакції вихідної β-фази
 зі співвідношенням компонентів Cu – 73,73/24,08 ≈ 3/1. Тобто, виходячи із
 визначеного кількісного відношення атомів, це є хімічна сполука зі
 стехіометричною формулою Cu₃Al (β-фаза);

- Spectrum 1 – евтектоїд α-Cu + γ₂-Cu₉Al₄ з інтегральним співвідношенням компонентів близьким до такого, якій характерний для вихідної β-Cu₃Al фази.

Крім того, за даними роботи [17], через схильність олов'яних бронз до зворотної ліквації, на поверхні виливків з'являється, так званий «олов'яний піт» у вигляді білих плям або виділень. Такі ефекти спостерігаються і в дослідженому випадку (рис 3.11, а) подібно до структурного стану монотектичного сплаву (рис 3.11, б) Al-Sn-Cu [72].



 $a - \times 400$

Рисунок 3.11 – Мікроструктура виділень «олов'яного поту» в досліджуваній бронзі (а) з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 84,03; Sn – 5,83; Al – 10,14 та мікроструктурні позиції олов'яної фази (б) в сплаві Al-Sn-Cu (за даними [72])

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

Додатковим підтвердженням цього факту є результати дифракційного рентгеноструктурного аналізу. Типова дифрактограма сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73 наведена на рис. 3.12.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз (рис 3.12) свідчить про наявність в сплаві саме тих фаз, які є α-Си твердим розчином та складовими евтектоїда α-Сu + γ₂-Сu₉Al₄ відповідно до системи Cu-Al.



Рисунок 3.12 – Дифрактограма сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 86,60; Sn – 3,67; Al – 9,73

3.2.2 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Al

Дослідження закономірностей структуроутворення сплавів потрійної системи Cu-Sn-Al проводили на зразках експериментальних бронз з вмістом 0...7,4 % (мас.) Al (див. таблицю 2.1).

Перехід у концентраційну область зниженої концентрації Al проти рівноважної за евтектичною лінією діаграми Cu-Al (до 7,4 % (мас.)) принципово змінює характер структуроутворення сплавів системи Cu-Sn-Al. У цьому випадку в інтервалі ліквідус-солідує формуються первинні дендрити α-Cu (рис. 3.13).

Температурний інтервал між t_{nn} Си та евтектичною горизонталлю складає 1083 °С – 1037 °С і дорівнює 46 °С. Наведений факт є запорукою дуже вузького інтервалу кристалізації, що забезпечує, за даними [104, 105], преференційну рідкоплинність бронзі. Це твердження заходиться у повній відповідності до положень загальновідомих теоретичних та практичних робіт з ливарного виробництва (див., наприклад [104, 105]), про те, що по мірі збільшення інтервалу кристалізації сплаву його рідкоплинність зменшується.



 $a - \times 100, \delta - \times 500$

Рисунок 3.13 – Мікроструктура відливки дослідженої бронзи з вмістом до 7% (мас.) Al

Тобто, сплави цього інтервалу за первинною кристалізацією є алюмінієвими бронзами, а за сукупністю подальших фазових перетворень – олов'яними бронзами. При формуванні первинних дендритів α-Cu^I (рис. 3.13, а) рідина, що відтісняється їх гілками, суттєво насичується легкоплавким оловом (рис. 3.13, б). Тоді, при температурі 798 °C залишкова

рідина насичена оловом кристалізується за перитектичною реакцією системи Cu-Sn: *Рідина* + α -Cu $\rightarrow \beta$ -Cu₅Sn – 798°C. Оптичне та растрове електронномікроскопічне зображення мікроструктури сплаву зі співвідношенням компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78 наведені на рис. 3.14, а, б.





 $a - \times 1000$

Рисунок 3.14 – Оптичне (а) та растрове електронно-мікроскопічне (б) зображення мікроструктури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78

Результати досліджень рентгеноспектрального мікроскопічного аналізу (РСМА) представлені на рис. 3.15. За даними проведеного РСМА стає очевидним той факт, що досліджувана хімічна сполука містить підвищену кількість олова. З цієї причини кількість міді та алюмінію в позиції розташування цього з'єднання закономірно знижується.

Цей факт, також, свідчить на користь зробленого вище припущення про формування у міждендритних позиціях Sn-вмісної проміжної фази.

З метою доведення цього припущення було реалізоване ЕДС сканування (рис. 3.16) хімічної сполуки у міждендритних позиціях закристалізованого сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78. Результати ЕДС сканування дослідного зразка відповідно до позицій спектрів за рис. 3.16 представлені в таблиці 3.2.



Рисунок 3.15 – Протокол РСМА дослідження сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78



Рисунок 3.16 – Позиції РСМА сканування з кроком 3 мкм міжфазної границі матриця ↔ хімічна сполука

Снатр	Вміст елементів, ат. %									
Спектр	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							

Результати ЕДС аналізу вмісту (ат. %) Сu, Al та Sn зразку з вмістом елементів (мас. %): Cu-92,46; Sn-3,75; Al-3,78

Результати РСМА сканування міжфазної границі (хімічна сполука) $\leftrightarrow \alpha$ -Си матриця (рис. 3.16, таблиця 3.2) додатково підтверджують той факт, що досліджена проміжна фаза є олов'яною. Кількісні розрахунки для результату вимірювання Spectrum C(1) відношення атомних відсотків вмісту міді до олова дають результат: 80,96/15,86 \approx 5. Тобто, стехіометрична формула цієї фази Cu₅Sn, яка є перитектичною β-фазою системи Cu-Sn. Кількісні дані таблиці 3.2 свідчать, також, по її легування Al в кількості приблизно 3 % (ат). На відміну від фазових складових попереднього концентраційного інтервалу сплавів, Al не формує будь-яких сполук у цьому випадку.

На рис. 3.17 представлені результати диференційного термогравіметричного аналізу (ДТГА) з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Al – 3,78; Sn – 3,75.

За даними ДТГА сплаву (мас. %) Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78 встановлено, що після проходження інтервалу температур ліквідус-солідус в сплаві відбувається значиме фазове перетворення про яке свідчить екстремум на кривих в інтервалах температур 821,0...784,4 °C (з max 807,0 °C) при експерименті в атмосфері аргону та 822,7...788,6 °C (з max 810,0 °C) в атмосфері повітря. Показово, що температура перитектичної рівноваги в системі Cu-Sn відповідає значенню 798 °C, тобто відноситься до вказаного температурного інтервалу.



Рисунок 3.17 – Результати диференційного термогравіметричного аналізу сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78

Додатковим підтвердженням двофазного складу структури сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78 є результати рентгеноструктурного фазового аналізу наведеного на рис. 3.18.

На дифрактограмі рис. 3.18 ідентифіковані дифракційні максимуми α-Си твердого розчину та фаза β-Си₅Sn перитектичного походження.

Але в цій концентраційній області (до 7 % (мас.) Al), в залежності від вмісту олова, структурний і фазовий склад сплавів, також, неоднаковий. Про це, зокрема, свідчать результати металографічного аналізу (рис. 3.19).



Рисунок 3.18 – Дифрактограма сплаву з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 92,47; Sn – 3,75; Al – 3,78



а-×400, б-×800, в-×400

Рисунок 3.19 – Мікроструктури бронз з вмістом елементів (мас. %): a) 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 98

ДТГА сплаву (мас. %) Cu – 88,01; Sn – 5,87; Al – 6,12 (рис. 3.20) реєструє наявність екстремумів диференційного сигналу невисокої інтенсивності при температурах 652,3...628,9 °C (з максимумом при 636,4 °C), 586,2 ...571,6 °C (з максимумом при 570,8 °C). Очевидно, що ці сигнали є індикаторами твердофазних перетворень фази β-Cu₅Sn.



Рисунок 3.20 – Результати диференційного термогравіметричного аналізу сплаву з евтектоїдною складовою

Відомо, що у системі Cu-Sn при охолодженні в твердому стані мають місце такі фазові перетворення [56]:

Евтектоїдне: γ -Cu₄Sn $\rightarrow \beta$ -Cu₅Sn + ϵ -Cu₃Sn - 630 °C;

Перитектоїдне: β -Cu₅Sn + γ -Cu₄Sn $\rightarrow \delta$ -Cu₃₁Sn₈ - 580 °C;

Евтектоїдне – β –Cu₅Sn $\rightarrow \alpha$ -Cu + δ -Cu₃₁Sn₈ – 520 °C.

Наведені дані щодо температур твердофазних перетворень дуже добре відповідають інтервалам термічних ефектів, які зафіксовані методом ДТГА (див. рис. 3.20).

При температурі 350 °C δ-Cu₃₁Sn₈ мала би розпадатися [13, 14] за евтектоїдною реакцією на фази α-Cu та ε. Але це перетворення, як було зазначено вище, може реалізовуватися тільки при дуже повільному

охолодженні. В реальних умовах затвердіння сплав після 520 °C зберігає зазвичай двофазну будову α-Cu + δ-Cu₃₁Sn₈.

Тобто, всі розглянуті твердофазні перетворення сплавів у випадку перевищення кількості 4 % (мас.) олова пов'язані з формуванням δ-Cu₃₁Sn₈ фази у складі евтектоїда. Закономірно, зі з'явленням фази δ-Cu₃₁Sn₈ у структурі бронз знижується їх пластичність та в'язкість [12, 14, 20].

Таким чином, за результатами наявного аналізу встановлено, що в подальших дослідженнях доцільним є здійснення оптимізації хімічного складу бронзи в межах вмісту Sn та Al 1...6 % (мас.) кожного за показниками механічних властивостей.

3.2.3 Бронзи системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Al та 4...8 % (мас.) Sn

Евтектоїд α -Cu+ δ -Cu₃₁Sn₈, як продукт евтектоїдного перетворення β -фази перитектичного походження, або сама β -Cu₅Sn в умовах реального промислового литва з'являються та зберігаються в кінцевій структурі бронзи вже при вмісті Sn 5...6 % (мас.) [12, 15, 106].

Як було зазначено у попередньому підрозділі, трикомпонентні бронзи системи Cu-Sn-Al в інтервалі концентрацій 4…6 % (мас.) Sn, які кристалізуються з формуванням β–Cu₅Sn за перитектичною реакцією, у ході твердофазних перетворень набувають структурного стану α-Cu + δ-Cu₃₁Sn₈.

Фаза δ -Сu₃₁Sn₈ має вузьку область гомогенності в інтервалі температур 590...350 °С. δ -фаза – це твердий розчин на основі сполуки Cu₃₁Sn₈ з електронною концентрацією 21/13, кубічної сингонії, структурного типу γ -латуні (Cu₅Sn₈). Просторова група F $\overline{4}$ 3m з четверною інверсійною віссю симетрії та параметром гратки а = 1,79505 нм. δ -фаза це тверда і крихка електронна сполука Cu₃₁Sn₈ [20-22].

Кристалографічні моделі граток α -Си, β –Си₅Sn та δ -Си₃₁Sn₈ представлені на рис. 3.21 [107, 108].

Зіставний аналіз кристалографічних характеристик фаз в сплавах, які вміщують в собі гексаедричну ГЦК гратку Fm3m міді з параметром a=3,615 Å, гексаедричну ОЦК гратку Im $\overline{3}$ m β –Cu₅Sn з параметром a=2,991 Å та гексатетраедричну гратку евтектоїдної δ -фази – хімічної сполуки Cu₃₁Sn₈ кубічної сингонії просторової групи симетрії F43m з параметрами a=b=c=17,951Å.



Рисунок 3.21 – Кристалографічні моделі граток: α-Си твердого розчину з гранецентрованою кубічною граткою Fm3m вищої категорії симетрії (а), β-фази Cu₅Sn з об'ємноцентрованою кубічною граткою Im3m вищої категорії симетрії (б) і евтектоїдної δ–фази – хімічної сполуки Cu₃₁Sn₈ кубічної сингонії з просторовою групою симетрії F43m з четверною інверсійною віссю симетрії (в) та відповідних простих форм: гексаедрів (г, д) та гексатетраедру (е) Результати зіставного аналізу рис. 3.21 дозволяють пояснити окрихчєння аналізуємого сплаву при з'явленні на місті компактної ОЦК β-Cu₅Sn фази продукту її евтектоїдного перетворення – δ -Cu₃₁Sn_{8.} Просторова група цієї фази за формулами кристалографії 3L₄4L₃P. За наявністю основної ознаки – 4L₃, гратка цієї фази відноситься до кубічної сингонії, планарного класу симетрії. При цьому, параметр решітки цієї фази а = 17,951 Å, тобто у шість разів більший за вихідну β-Cu₅Sn фазу з параметром а = 2,991 Å.

3.3 Висновки по розділу 3

1. За результатами аналізу сучасних діаграм фазових рівноваг трикомпонентної системи Cu-Sn-Al виявлені очевидні невідповідності даних різних дослідників: неоднозначно встановлене положення монотектичного купола розшарування рідин, концентраційна область існування однофазного α-Cu твердого розчину не відповідає рівноважному вмісту в ньому компонентів системи, наявність олов'яних фаз системи Cu-Sn не враховано на діаграмі, навіть, в олов'яному куті.

3. З аналізу впливу легуючих елементів на властивості бронз випливає, що сплави системи Cu-Sn-Al є перспективними з точки зору поєднання в межах однієї марки найкращих рівнів властивостей, притаманних як олов'яним, так і алюмінієвим бронзам без використання додаткового легування іншими елементами.

4. Встановлено, що сплави монотектичних систем є перспективним матеріалом для галузі механічної інженерії с точки зору виробництва широкого спектра деталей триботехнічного призначення (фрикційні вироби, елементи підшипників тощо).

5. Дослідженнями металографічного, растрового електронномікроскопічного, рентгеноспектрального мікроскопічного, енергодисперсійного спектрального, рентгеноструктурного аналізів встановлено евтектичний характер структуроутворення сплавів мідного кута системи Cu-Sn-Al з вмістом Sn до 7% (мас.) та Al до 11 % (мас.) в концентраційних межах евтектичної горизонталі системи Cu-Al з первинною кристалізацією α-Cu^I фази, далі фази β-Cu₃Al за евтектичною реакцією цієї системи та подальшими її твердофазними перетвореннями.

6. За результатами дослідження встановлено, що у випадку затвердіння сплавів з вмістом алюмінію до інтервалу евтектичної горизонталі системи Cu-Al фазові переходи відбуваються відповідно до закономірностей евтектико-перитектичних перетворень немонотектичних складів монотектичної системи Cu-Sn-Al. Здійснюється це за рахунок, в даному випадку, первинної кристалізації високотемпературної α -Cu^I фази нижче лінії ліквідус евтектичної діаграми Cu-Al. Склад рідини, при цьому, змінюється до збагаченої оловом рідкої фази L₂, притаманної для потрійної системи Cu-Sn-Al. Як наслідок, за діаграмою системи Cu-Sn відбувається перитектична реакція L₂+ α -Cu^I $\rightarrow\beta$ -Cu₅Sn із стабілізацією фази β -Cu₅Sn у твердому стані та/або подальшими твердофазними її перетвореннями при охолодженні.

7. Встановлено, що, на відміну від рівноважної розчинності основних компонентів в α-Си твердому розчині систем Cu-Al i Cu-Sn, та раніше описаного зсуву ліній фазових рівноваг зі з'явленням у мікроструктурі евтектоїдних складових при 5...6 % (мас.) Sn, кінетика структуроутворення у випадку трикомпонентної системи така, що двофазна структура спостерігається при вмісті Sn ~ 3 % (мас.).

8. За результатами досліджень доведено, що евтектико-перитектичний процес формування кінцевої двофазної структури в трикомпонентній системі Cu-Sn-Al (α -Cu + β -Cu₅Sn) відбувається за рахунок кристалізації хімічної сполуки Cu₅Sn без її подальшого твердофазного перетворення за перитектичною реакцією системи Cu-Sn при концентрації в бронзі алюмінію за нижньою межею вмісту цього компоненту відносно евтектоїдної горизонталі системи Cu-Al та у вузькому концентраційному інтервалі вмісту олова 3...4 % (мас.). 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.

9. Результати зіставного аналізу кристалографічних характеристик фаз в сплавах понад 4 % (мас.) Sn, які вміщують в собі гексаедричну ГЦК гратку Fm3m міді з параметром a=3,615 Å, гексаедричну ОЦК гратку Im3m β -Cu₅Sn з параметром a = 2,991 Å та гесатетраедричну гратку евтектоїдної δ -фази – хімічної сполуки Cu₃₁Sn₈ кубічної сингонії просторової групи симетрії F43m з параметром решітки a = 17,951 Å дозволили пояснити окрихчування аналізуємого сплаву системи Cu-Sn-Al з вмістом до 7 % (мас.) Al та 4...8 % (мас.) Sn при з'явленні на місті компактної ОЦК β -Cu₅Sn фази продукту її евтектоїдного перетворення – δ -Cu₃₁Sn₈.

10. За результатами наявного аналізу встановлено, що в подальших дослідженнях доцільним є здійснення оптимізації хімічного складу бронзи в межах вмісту Sn та Al 1...6 % (мас.) кожного за показниками механічних властивостей.

3.4 Список використаних джерел в розділі 3

У розділі 3 використані джерела [6, 12-15, 17, 20-23, 37, 45, 53, 72, 95-108]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ СПЛАВІВ МІДНОГО КУТА СИСТЕМИ Cu-Sn-Al

4.1 Оптимізація хімічного складу бронзи мідного кута системи Cu-Sn-Al за показниками механічних властивостей та дослідження її мікроструктури

До параметрів, які оптимізували в наявній роботі, входили: границя міцності (σ_B), умовна границя плинності (σ_{0,2}), відносне видовження (δ₅) та ударна в'язкість (KCU).

План-матриця активних експериментів представлена в таблицях 4.1 та 4.2 [109].

Таблиця 4.1

Параметр	Вміст Al i Sn у точках на симплексній решітці, мас. %														
Параметр	x ₁	x ₂	X ₃	x ₄	X ₅	x ₆	X7	X ₈	X9	x ₁₀	x ₁₁	x ₁₂	x ₁₃	x ₁₄	x ₁₅
Al, %	9	9	1	9	3,5	3,5	9	9	4,75	2,25	4,75	2,25	4,75	4,75	3,5
Sn, %	1	4	9	2,5	3,5	5	1,75	3,25	ю	5,5	3,75	4,75	3,75	Э	4,25

План-матриця активних експериментів для σ_{B} і $\sigma_{0,2}$ (див. рис. 2.10,а) [109]

Таблиця 4.2

План-матриця активних експериментів для б₅, КСU (див. рис.2.10, б) [109]

Параметр	Вміст Al і Sn у точках на симплексній решітці, мас. 9									
Tupunoip	x ₁	x ₂	X ₃	X 4	X 5	x ₆	X ₇	X8	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

Процес оптимізації полягав у визначенні поверхні концентрацій алюмінію та олова, при яких склад бронзи, що розробляється, відповідає всім заданим рівням механічних властивостей, числові межі значень яких приведено в таблиці 1.4.

Оптимальну поверхню концентрацій Al і Sn визначали візуально за результатом зафарбовування поверхонь симплексних решіток, які не відповідають заданим (див. таблицю 1.4) вимогам з їх подальшим масштабуванням та послідовним накладенням отриманих зображень одне на одне. Числові значення оптимального складу бронзи визначали для не зафарбованої області симплексних решіток яка залишилась після накладення їх масштабованих зображень одне на одне шляхом розрахунку відповідно до прийнятого ключа симплексних решіток.

Результати реалізації активного експерименту за план-матрицею планування та коефіцієнти регресії для σ_B і $\sigma_{0,2}$, що були розраховані відповідно до схеми на рис. 2.10,а наведені в таблицях 4.3...4.5 відповідно [109].

Таблиця 4.3

Параметр		Точки на симплексній решітці (див. рис. 4.1,а,б)													
параметр	x ₁	x ₂	X ₃	x ₄	X ₅	x ₆	X7	X ₈	X9	x ₁₀	x ₁₁	x ₁₂	x ₁₃	x ₁₄	x ₁₅
σ _В , МПа	315	217	222	247	226	257	271	228	275	239	227	225	252	230	233
σ _{0,2} , МПа	114	106	131	141	115	148	134	128	129	141	109	122	141	133	138

Реалізована план-матриця активного експерименту для σ_B та $\sigma_{0,2}$ [109]

Таблиця 4.4

Коефіцієнти регресії	β_{I}	β_2	β_3	β_{12}	β_{I3}	β_{23}	<i>Y</i> 12	Y 13
Значення для $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$	315	217	222	-76	-170) 150	-32	-56
Коефіцієнти регресії	Y 23	δ_{12}	δ_{I3}		δ_{23}	β_{1123}	β_{1223}	β ₁₂₃₃
Значення для $\sigma_{\scriptscriptstyle B}$	24	-48	434,	7 -4	61,3	1000	-424	-330,7

Коефіцієнти регресії для $\sigma_{\rm B}$ [109]

Результати реалізації активного експерименту за план-матрицею планування та розрахункові значення коефіцієнтів регресії для δ_5 і КСU, відповідно до схеми на рис. 2.10, б, наведені у таблиці 4.6 та таблиці 4.7, відповідно [109].

Таблиця 4.5

Коефіцієнти регресії	β_{l}	$oldsymbol{eta}_2$	β_3	ļ	3 ₁₂	β_1	3	β_{23}		Y 12	Y 13
Значення для $\sigma_{0,2}$	114	106	131	1	24	-3	0	118		10,67	-18,7
Коефіцієнти регресії	Y 23	δ_{12}	δ_{I}	3	δ	23	ß	1123	,	β_{1223}	β ₁₂₃₃
Значення для σ _{0,2}	-2,67	-48	386	,7	-5	36	48	82,7		2,67	-26,67

Коефіцієнти регресії для $\sigma_{0,2}$ [109]

Таблиця 4.6

Реалізована план-матриця активного експерименту для δ_5 та KCU [109]

The second second	Точки на симплексній решітці (див. рис. 4.1, в, г)											
Параметр	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X5	x ₆	X ₇	X ₈	X 9	x ₁₀		
δ ₅ , %	33	15	20	26	21	16	18	19	25	22		
КСU, Дж/см ²	127	35	57	94	62	40	47	49	79	69		

Таблиця 4.7

Коефіцієнти регресії для б₅ и КСИ [109]

Коефіцієнти регресії	β_{I}	$oldsymbol{eta}_2$	β_3	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Y12	Y 13	¥23	β 123
Значення для δ ₅	33	15	20	-2,25	-20,25	-2,25	-6,75	-69,75	-2,25	56,25
Значення для КСU	127	35	57	-13,5	-126	-11,25	6	-360	2,25	344,2

Симплексні трикутники, що були побудовані з використанням даних таблиці 4.5 та таблиці 4.7, представлені на рис. 4.1 [109].

Використовуючи дані таблиці 1.4 на симплексних трикутниках відповідно до їх ізоліній зафарбували ділянки, які не відповідають вимогам щодо рівня бажаних механічних властивостей бронзи, яка розробляється.



Рисунок 4.1 – Поверхня відгуку в симплексній решітці для $\sigma_B(a)$, $\sigma_{0,2}(6)$, $\delta_5(B)$ і КСU (г) [109]

Результати фарбування ділянок представлені на рис. 4.2 [109].

Для визначення оптимальної області вмісту в бронзі олова та алюмінію, зображення симплексних трикутників, представлених на рис. 4.2, наклали одне на одне. Результати накладання зображень симплексних трикутників (результуючий симплексний трикутник) та їх ключ представлені на рис. 4.3 [109].
Аналіз отриманих даних показує, що рівень механічних властивостей досліджуваних сплавів в залежності від вмісту в них Sn та Al носить складний і подекуди суперечливий характер. Проте, з результату накладання зображень симплексних трикутників, представленого на рис. 4.3, а (оптимальна область виділена жовтим кольором), виходить, що у досліджених межах вмісту олова та алюмінію найкраще поєднання механічних властивостей має бронза із вмістом Sn та Al 3...4 % (мас.) кожного.



Рисунок 4.2 – Результати затемнення ділянок на симплексних трикутниках для $\sigma_B(a)$, $\sigma_{0,2}(6)$, $\delta_5(B)$ і КСU (г) [109]

Очевидно, що отриманий в роботі оптимальний вміст основних легуючих компонентів сплаву не відповідає жодній бронзі за стандартом

ГОСТ 613-79. Тому в наявному дослідженні ця оптимальна композиція була умовно позначена як БрОЗАЗ – за образом та подібністю нормованих марок бронз [109].

Хімічний склад і властивості досліджуваної бронзи БрОЗАЗ наведено у таблиці 4.8 [109].



Рисунок 4.3 – Результуючий симплексний трикутник (a) та його ключ (б) [109]

Таблиця 4.8

Вміст е	лементів	, мас. %	Механічні властивості						
Sn	Al	Cu	σ _в , МПа	σ _{0,2} , МПа	δ ₅ , %	КСU, Дж/см ²	НВ, МПа		
3-4	3-4	Решта	220-300	115-130	20-30	57-62	680-750		

Хімічний склад і властивості бронзи БрОЗАЗ [109]

Мікроструктури бронз БрОЗАЗ та БрО5Ц5С5 за ГОСТ 613-79 зі зразків, відлитих в форми з ПРС, представлені на рис. 4.4 [109].



 $a - \times 200, \delta - \times 500$

Рисунок 4.4 – Мікроструктури бронзи БрОЗАЗ (а) та БрО5Ц5С5 (б) [109]

Результати мікроструктурного аналізу (див. рис. 4.4) свідчать про принципово подібний структурний стан промислового зразка ливарної бронзи БрО5Ц5С5 за ГОСТ 613-79 та дослідного сплаву БрО3А3, за винятком наявності в бронзі БрО5Ц5С5 евтектоїдної субструктури в позиціях вихідної β-фази та структурно вільного свинцю у міждендритних ділянках. При цьому, для бронзи БрО5Ц5С5 передумовлений нормативно наступний рівень механічних характеристик:

$$σ_B \ge 147 \dots 176 M\Pi a_5$$

 $δ_5 \ge 4 \dots 6 \%,$

HB > 588 MΠa

Дослідження природи такої невідповідності, а саме, преференційних показників механічних властивостей дослідної бронзи БрОЗАЗ (див. таблицю 4.8), свідчить про те, що, при подібному структуроутворенні сплавів, тобто при формуванні хімічної сполуки у міждендритних ділянках α -Cu первинних кристалів в обох випадках, кінцевий структурний стан цих зразків суттєво різний. Дійсно, аналіз мікроструктури представленої на рис. 4.4, а свідчить про те, що у випадку розробленої в роботі бронзи БрОЗАЗ оптимізованого складу, кінцева структура є двофазною – α -Cu^I + β -Cu₅Sn з порівняльно

рівновісними компактними кристалами хімічної сполуки без слідів її твердофазних перетворень. Водночас кінцева структура хімічної сполуки бронзи БрО5Ц5С5, яка за ГОСТ 613-79 має широкий спектр варіацій за хімічним складом компонентів, представлена продуктами подальших твердофазних перетворень β -фази та структурними складовими Pb-фази кристалізаційного походження рідини L₂ системи Cu-Pb зі зрозумілими наслідками щодо впливу цих фазових складових на рівень механічних властивостей сплаву. Детально аналіз фазових рівноваг та закономірностей структуроутворення Cu-Sn бронз з додатковим вмістом третього компонента (зокрема – алюмінію) представлений у попередніх розділах наявної роботи.

Тобто, порівняльний аналіз механічних властивостей бронзи БрОЗАЗ із властивостями олов'яних бронз, які найчастіше використовують в промисловості (наприклад – БрО5Ц5С5 за ГОСТ 613-79), показує, що БрОЗАЗ має більш високі (зокрема – пластичність) показники механічних властивостей [109, 110]. При цьому, отримані рівні твердості та міцності запропонованого сплаву задовольняють нормативно встановлені вимоги до цих характеристик (див. таблицю 4.8).

Це дає підставу рекомендувати бронзу БрОЗАЗ для виготовлення не тільки фасонних виливків, але і підшипників тертя. В останньому випадку це витікає з того, що, наприклад, бронза БрО5Ц5С5 – матеріал нормативно рекомендований ГОСТ 613-79 для промислового виготовлення антифрикційних деталей та елементів підшипників.

4.2 Вплив основних, в рамках оптимізованого складу, та домішкових компонентів на механічні властивості бронзи БрОЗАЗ

Виходячи з прийнятої методики, з метою оцінки впливу звичайних для промислових сплавів домішок, в дослідженнях були визначені механічні властивості бронз хімічний склад яких та отримані величини механічних властивостей приведені в таблиці 4.9 [111].

Таблиця 4.9

Масовий вміст хімічних елементів в досліджених бронзах та їх

		Вміс	т елеме	нтів в б	ронзі, м	ac. %		Механічні властивості				
п/п	Cu	Al	Sn	Si	Fe	Zn	Pb	σ _B , MIIa	σ _{0,2} , MΠa	$\delta_5, \%$	КСU, - Дж/см ²	
	x ₁	x ₂	X ₃	x ₄	X5	x ₆	X ₇	y ₁	y ₂	y ₃	y 4	
1	87,19	5,39	5,96	0,84	0,327	0,264	0,029	378	250	8	14	
2	87,92	5,64	5,73	0,22	0,2	0,098	0,192	403	265	8,2	13	
3	89,62	4,69	4,98	0,14	0,038	0,532	0	270	155	13,1	28	
4	89,32	4,69	5,07	0,16	0,052	0	0,708	238	177	13,3	26	
5	88,86	5,89	4,01	0,5	0,497	0,191	0,052	341	187	15	35	
6	95,3	3,11	1,42	0,04	0,13	0	0	233	93	37	172	
7	95,1	1,47	3,3	0,02	0,11	0	0	283	127	33,4	150	

механічні властивості [111]

Вплив домішок на механічні властивості оцінювали за експериментальними даними, припускаючи, що в межах масового вмісту кожної з домішок з 0 до 0,6 % за масою такі залежності мають лінійний характер і, отже, можуть бути описані рівнянням лінійного типу 2.3.

Обробку даних таблиці 4.9 проводили шляхом вирішення наступної системи лінійних рівнянь методом Крамера [87]:

Результати вирішення даної системи лінійних рівнянь надано в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10

114

	Коефіцієнти в лінійних рівняннях, А _і												
п/п	Cu	Al	Sn	Si	Fe	Zn	Pb	механічних властивостей					
	A ₁	A1 A2 A3 A4 A5 A6 A7											
1	0,9367	23,19	46,95	-51,59	53,87	-284,5	-264,1	$\sigma_{\rm B}$					
2	-0,2603	23,29	27,75	6,975	-65,56	-220,7	-138,6	$\sigma_{0,2}$					
3	0,5339	-2,552	-4,083	1,745	-1,665	-4,937	-2,698	δ					
4	2,568	-10,70	-21,29	31,46	-80,86	-88,91	-65,13	KCU					

Коефіцієнти в лінійних рівняннях [111]

По суті, коефіцієнти A_i в таблиці 4.10 є коефіцієнтами впливу 1% за масою того чи іншого хімічного елемента в складі олов'яно-алюмінієвої бронзи в зазначених вище межах масових змін Sn та Al. Відповідно до цього, для олов'яно-алюмінієвої бронзи на рис. 4.5 надані залежності індивідуального впливу кремнію, заліза, цинку та свинцю на її механічні властивості [111].



Рисунок 4.5 – Залежності механічних властивостей дослідженої олов'яноалюмінієвої бронзи від вмісту в ній домішок (Si, Fe, Zn, Pb) [111]

Негативний вплив більшості досліджуваних домішок у бронзі БрОЗАЗ, особливо на характеристики ударної в'язкості, можна пояснити збільшенням частки хімічного з'єднання у якості другої структурної складової в бронзі БрОЗАЗ з різним вмістом домішок, що витікає з аналізу мікроструктур, представлених на рис. 4.6.

Аналіз мікроструктури бронзи БрОЗАЗ свідчить про його двофазний структурний стан в обох випадках (див. рис. 4.6). Структурними складовими в обох випадках є α -Си твердий розчин, який формує матрицю структури бронзи, та β -твердий розчин на основі електронної сполуки Cu₅Sn перитектичного генезису [22] з ОЦК граткою просторової групи Im $\overline{3}$ m [23].

Незважаючи на присутність в бронзі БрОЗАЗ домішок у кількості відповідно до таблиці 4.10, інтерметалідних сполучень ендогенного походження в структурі не виявлено (див. рис. 4,6, б). Натомість мікроструктурними дослідженнями зафіксований факт збільшення кількості другої фази – β -Cu₅Sn з 17...20 % (див. рис. 4.6, а) до 34...38 % (див. рис. 4.6, б).

Встановлено [111], що з появою домішок у вказаній вище кількості мікротвердість матриці (Hµ) бронзи БрОЗАЗ підвищилась з 1142...1364 МПа до 1617...1887 МПа, що, можливо, пов'язано з твердорозчинним зміцненням домішками α-фази. При цьому, мікротвердість перитектичної β-Cu₅Sn фази не змінилась і становила в обох випадках 4985...5275 МПа.

Слід зазначити, що підвищення ступеня легованості α -Си твердого розчину та збільшення частки хімічного з'єднання β -Сu₅Sn у якості другої структурної складової в бронзі БрОЗАЗ з різним вмістом домішок не тільки знижують рівень механічних властивостей бронзи, але і призводять до виникнення гарячих тріщин у виливках. Про це, зокрема, свідчать зображення зразка на рис. 4.7, який затвердів та охолоджувався в сталевому профільованому кокілі, тобто в умовах абсолютно утрудненої усадки.



Рисунок 4.6 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ з 3,75 % Sn, 3,78 % Al, 0,017 % Fe, Cu - решта (а) та бронзи БрОЗАЗ з 3,70 % Sn; 3,71 % Al, 0,45 % Fe, 0,51 % Si, 0,48 % Zn, Cu - решта (б)



Рисунок 4.7 – Зовнішній вигляд гарячої тріщини (а) та макроскопічна презентація поверхні руйнування по гарячій тріщині (б) зразку

Тобто, за результами досліджень впливу вмісту домішок (кремнію, заліза, цинку та свинцю) на механічні властивості бронзи БрОЗАЗ [111, 112] встановлено, що вміст кремнію та заліза слід обмежити 0,2 % (мас.) кожного. Водночас свинець та цинк є небажаними.

З метою встановлення впливу вмісту Sn та Al в межах від 3 до 4 % (мас.) кожного на механічні властивості бронзи за даними таблиці 4.10 побудували залежності, що надані на рис. 4.8.

Аналіз хода кривих на рис. 4.8 показує, що зі збільшенням вмісту алюмінію та олова в межах оптимізованого складу від 3 до 4 % (мас.) пластичні та в'язки характеристики (величини δ_5 та KCU) знижуються, а міцність (величини σ_B та $\sigma_{0,2}$) зростає [111].



Рисунок 4.8 – Залежність границі міцності, границі плинності, відносного подовження та ударної в'язкості бронзи БрОЗАЗ від вмісту в ній Sn та Al [111]

Таким чином, отримані результати досліджень для бронзи БрОЗАЗ представлені в вигляді таблиці 4.11 [111].

Таблиця 4.11

Вплив хімічних елементів-домішок на механічні, властивості бронзи БрОЗАЗ [111]

Властирості	Домішки					
Бластивост	Fe	Si	Zn	Pb		
Границя міцності	+	—	_			
Границя плинності	—	+	_	_		
Відносне подовження	—	+	_	_		
Межа міцності удару на вигин	_	+	_	_		

Примітки: "+" – підвищує, "–" –знижує,

4.3 Встановлення залежностей між показниками механічних властивостей бронз мідного кута системи Cu-Sn-Al

Результати експериментального визначення хімічного складу, механічних властивостей міді та бронз, що містять до 7,53 % (мас.) Al та до 6,73 % (мас.) Sn, наведено в таблиці 4.12 [113].

Крім того, для встановлення взаємозв'язку між показниками механічних властивостей, а також між механічними властивостями та кількістю основних компонентів олов'яно-алюмінієвих бронз був запропонований наступний комплексний показник (К_х) [113]:

$$K_{x} = \frac{Al}{(0,01+Al+Sn)^{0.25}} + \frac{Sn}{(0,01+Al+Sn)^{0.0001}},$$
(4.1)

де Al, Sn - масовий вміст алюмінію та олова в бронзі, відповідно, %.

За результатами визначення механічних властивостей досліджуваних бронз з використанням комп'ютерної програми EXEL побудували залежності між показниками механічних властивостей та механічними властивостями і показником їх хімічного складу К_х. Розрахункові значення параметра К_х наведені в таблиці 4.12 [113].

Таблиця 4.12

.	В	міст еј	іемент	ів, мас.	%	V		Механ	нічні вл	астивс	ості
11/11	A 1	Sa	C:	Ea	Cu	Кх	δ ₅ ,	Ψ,	$\sigma_{0,2}$	σ _B ,	KCU,
	AI	Sn	51	ге	Cu		%	%	МПа	МΠа	Дж/см ²
1	0,00	0,00	0,02	0,02	99,9	0,00	49	71	78	217	197
2	1,02	1,30	0,00	0,11	97,5	2,13	44	60	57	155	182
3	3,11	1,42	0,00	0,13	95,3	3,55	37	54	93	233	172
4	1,47	3,30	0,00	0,11	95,1	4,29	33,4	45	127	283	150
5	7,53	0,00	0,08	0,10	92,2	4,54	35	47	107	282	137
6	6,01	1,02	0,02	0,11	92,8	4,71	33	45	127	315	124
7	6,32	1,37	0,28	0,12	91,9	5,16	27,3	34,8	107	242	105
8	3,87	3,86	0,18	0,11	91,9	6,18	21	27	124	232	68
9	0,00	6,73	0,00	0,11	93,1	6,73	17,8	22	133	253	49
10	4,18	4,46	0,16	0,09	91,1	6,90	17	21,5	98	195	45
11	2,66	5,68	0,00	0,10	91,5	7,24	17,1	21	151	310	40
12	4,69	4,98	0,14	0,038	90,1	7,64	13,1	16,5	155	270	28
13	2,31	6,76	0,21	0,11	90,6	8,09	12,4	15	142	275	22

Хімічний склад, значення параметра К_х і механічні властивості міді технічної чистоти та бронз [113]

Результати обробки даних таблиці 4.12 у програмі Excel на персональному комп'ютері представлені у вигляді відповідних залежностей на рис. 4.9 [113].

Рівняння регресії залежностей, представлених на рис. 4.9, а також величини достовірності апроксимації (R²), розраховані за програмою Excel, наведені в таблиці 4.13 [113].



Рисунок 4.9 – Залежності між показниками механічних властивостей [113]: $a - \delta_5 = f(K_X); \ \delta - \psi = f(\delta_5); \ B - KCU = f(\delta_5);$ $\Gamma - \sigma_B^2/(\delta_5^2 \cdot \sigma_{0,2}) = f(K_X)$

Аналіз даних таблиці 4.13 показує, що між показниками механічних властивостей та комплексним показником хімічного складу бронз системи Cu-Sn-Al, існує достатньо щільний зв'язок, про що свідчать високі значення величин достовірності апроксимації (\mathbb{R}^2).

Таблиця 4.13

Рівняння регресії залежностей на рис. 4.9 [113]

Залежність	Рівняння регресії	\mathbb{R}^2
$\delta_{5^*} = f(K_X)$	$y = 48,7179 + 0,56628 \cdot x - 1,2898 \cdot x^2 + 0,0808 \cdot x^3$	0,989
$\psi = f(\delta_{5^*})$	$y = 2,6942 + 0,79518 \cdot x + 0,01976 \cdot x^2 - 0,00016 \cdot x^3$	0,996
$KCU = f(\delta_{5^*})$	$y = 10,8396-2,58818 \cdot x + 0,35254 \cdot x^{2} - 0,00532 \cdot x^{3} + 0,00002 \cdot x^{4}$	0,986
$\sigma_B^2/(\delta_5^2 \cdot \sigma_{0,2}) = f(K_X)$	$y = 0,84889-1,11644 \cdot x + 0,57222 \cdot x^{2} - 0,10845 \cdot x^{3} + 0,00741 \cdot x^{4}$	0,988

При цьому, величини δ₅, ψ та КСU можливо визначити безпосередньо за рівняннями регресії (див. таблицю 4.13) та за допомогою комплексного показника К_X, який розраховують за формулою 4.1.

Щодо величин σ_B та $\sigma_{0,2}$, то їх при масовому вмісті алюмінію та олова від 3 до 4 % (мас.) та кремнію і заліза до 0,2 % (мас.) рекомендується розраховувати за емпіричними формулами [113]:

$$\sigma_{\rm B} = 0.9367 \cdot {\rm Cu} + 23.19 \cdot {\rm Al} + 46.95 \cdot {\rm Sn} - 51.59 \cdot {\rm Si} + 53.87 \cdot {\rm Fe}, \tag{4.2}$$

$$\sigma_{0,2} = -0.2603 \cdot Cu + 23.29 \cdot Al + 27.75 \cdot Sn + 6.975 \cdot Si - 65.56 \cdot Fe,$$
(4.3)

де Cu, Al, Sn, Si, Fe - масовий вміст хімічних елементів у бронзі, %.

Результати перевірки адекватності отриманих математичних моделей для δ₅, ψ і KCU, що наведені в таблиці 4.14 та за формулою 4.1, оцінювали за величиною абсолютної похибки між експериментальними та розрахунковими даними, що представлені в таблиці 4.14 та таблиці 4.15 [113].

Таблиця 4.14

Вміст, пох. пох. пох. δ5, % KCU, % ψ, % п/п мас. % Кх $(\delta_5),$ (KCU), (ψ), Al Sn експ. розр. % експ. розр. експ. розр. % % 0 0 0 49 48,7 67,7 197 0,9 1 0,7 71 4.7 195 1,02 1,3 2,13 45,0 -2,2 62,0 -3,3 2 44 182 189 -3,6 60 3 3,11 1,42 3,55 37 38,1 -3,0 54 51,6 4,4 172 163 5,1 4 1,47 3,3 4,29 33,4 33,7 -1,0 45 45,1 -0,3 150 141 6,1 5 7,53 35 32,2 47 42,9 8,8 137 132 3,5 0 4,54 8,0 8,2 6 6,01 1,02 4,71 33 31,1 5,7 45 41,3 124 126 -1,6 7 6,32 27,3 28,3 34,8 37,2 -6,8 105 109 -3,8 1,37 5,16 -3,5 8 3,87 3,86 6,18 21 21.8 -3,7 27 28,0 -3,7 68 70 -3,3 9 17,8 18,4 22 23,4 49 52 0 6,73 6,73 -3,5 -6,3 -5,2 10 4,18 4,46 6.9 17 17,4 -2,6 21.5 22,0 -2.5 45 46 -2.9 11 2,66 5,68 7,24 17,1 15,5 21 19,4 40 37 8,0 9,2 7,5 12 4,69 4,98 7,64 13,1 13,4 -2,6 16,5 16,6 -0,6 28 27 2,6 13 2,31 6,76 12,4 11,3 13,7 22 19 14,3 8,09 8,8 15 8,4

даними для δ₅, ψ і КСU [113]

Похибка між розрахунковими та експериментальними

Примітка: «експ.» - експериментальні, «розр.» - розрахункові

Таблиця 4.15

	E	Зміст ел	тементі	ів, мас. 9	%	$\sigma_{\rm B}, 1$	МПа	пох.	σ _{0,2} ,	МПа	пох.
п/п	Al	Sn	Si	Fe	Cu	експ.	розр.	(σ _B), %	експ.	розр.	(σ _{0,2}), %
1	3,01	3,92	0,04	0,12	92,91	282	289	-2,5	126	131	-3,9
2	3,14	3,77	0,10	0,20	92,79	352	342	2,7	148	141	4,6
3	3,31	4,00	0,20	0,20	92,29	359	351	2,1	153	152	0,4
4	3,47	3,32	0,02	0,11	93,08	325	328	-1,1	140	142	-1,2
5	3,53	3,50	0,18	0,07	92,72	314	324	-3,1	155	156	-0,9
6	3,25	3,02	0,10	0,15	93,48	337	331	1,9	144	140	2,8
7	3,98	4,00	0,02	0,03	91,97	352	360	-2,3	185	179	3,3

Похибка між розрахунковими та експериментальними даними для σ_B та $\sigma_{0,2}$ [113]

Примітка: «експ.» – еспериментальні, «розр.» – розрахункові

Таким чином, встановлено, що похибка між експериментальними та розрахунковими даними не перевищує 10 % для δ_5 , ψ , KCU і 5 % для σ_B і $\sigma_{0,2}$. Це дає підставу рекомендувати отримані залежності для проведення інженерних розрахунків з метою прогнозування механічних властивостей сплавів системи Cu-Sn-Al при вмісті олова та алюмінію до 7...8 % (мас.), а також для прогнозування механічних властивостей бронзи БрОЗАЗ при масовому вмісті Al i Sn 3...4 % (мас.) та Si та Fe до 0,2 % (мас.) (кожного).

4.4 Висновки по розділу 4

1. За результатами досліджень впливу Sn та Al (від 1 до 6% за масою, кожного) на механічні властивості сплавів системи Cu-Sn-Al встановлено, що найкраще поєднання механічних властивостей ($\sigma B = 220...300$ МПа, $\sigma_{0,2} = 115...130$ МПа, $\delta = 20...30$ %, КСU = 57...62 Дж/см², HB = 680...750 МПа) має бронза із вмістом Sn = (3...4) % (мас.) та Al = (3...4) % (мас.).

122

2. В сплавах системи Cu-Sn-Al 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.

3. Результати досліджень впливу вмісту домішок (кремнію, заліза, цинку та свинцю) на механічні властивості бронзи БрОЗАЗ показали, що вміст кремнію та заліза слід обмежити 0,2 % (мас.) кожного. Водночає свинець та цинк у будьякій кількості неприпустимі. Такий вплив домішок пояснюється підвищенням ступеня легованості α-Си твердого розчину та збільшенням частки хімічного з'єднання β-Cu₅Sn у якості другої структурної складової в бронзі БрОЗАЗ.

4. За результатами експериментального визначення хімічного складу, механічних властивостей міді та бронз, що містять до 7,53 % (мас.) Аl та до 6,73 % (мас.) Sn встановлені залежності між показниками границі міцності, умовної границі плинності, відносного подовження, відносного звуження, ударної в'язкості та вмістом основних компонентів литої бронзи.

5. З метою практичного урахування взаємозв'язку між показниками механічних властивостей, а також між механічними властивостями та співвідношенням основних компонентів олов'яно-алюмінієвих бронз був запропонований комплексний показник (К_х).

6. Встановлено, що при використанні запропонованого в роботі комплексного показника (K_X) похибка між експериментальними та розрахунковими даними не перевищує 10 % для δ_5 , ψ , KCU і 5 % для σ_B і $\sigma_{0,2}$, це є підставою рекомендувати отримані залежності для інженерних розрахунків з метою прогнозування механічних властивостей бронзи БрОЗАЗ з вмістом Al i Sn 3...4 % (мас.) та Si та Fe до 0,2 % (мас.) кожного.

4.5 Список використаних джерел в розділі 4

У розділі 5 використані джерела [22, 23, 87, 110-113]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

РОЗДІЛ 5 ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ПРОМИСЛОВИХ ВИПРОБУВАНЬ ЛИТОЇ БРОНЗИ БрОЗАЗ

5.1 Вивчення ливарних властивостей бронзи БрОЗАЗ

Вміст основних компонентів досліджуваних бронз, розрахункові значення коефіцієнта K_X (див. формулу 5.1), величина ударної в'язкості при кімнатній температурі, вільна (α_B) та абсолютно утруднена (α_{Ay}) лінійна усадка міді та її сплавів з Sn (до 6,73 % (мас.)) і Al (до 7,53 % (мас.)), визначених відповідно до прийнятої у роботі методики, наведено у таблиці 5.1 [114].

Таблиця 5.1

Вміст основних компонентів (Al, Sn – мас. %), коефіцієнт K_X, величина ударного вигину при кімнатній температурі (КСU), вільна (α_B) та абсолютно утруднена (α_{AV}) лінійна усадка міді та її сплавів з Al та Sn [114]

Al, %	3,77	4,18	3,86	3,11	7,53	1,02
Sn,%	4	4,46	3,86	1,42	0	1,30
K _X	6,257	6,9	6,18	3,55	4,55	2,13
$\alpha_{\rm B}$, %	1,27	1,24	1,34	1,69	1,53	1,9
α _{ΑУ} , %	0,39	0,35	0,44	0,68	0,75	0,58
t _s , °C	968	957	971	1033	1042	1043
t _{∏∏} , °C	297	270	319	416	511	318
$KCU Лж/см^2$	55	45	68	172	137	182
псо, дж/ем		_				
Al, %	0	6,32	2,31	0	5,64	1,47
Al, % Sn,%	0 6,73	6,32 1,37	2,31 6,76	0	5,64 2,57	1,47 3,30
Al, % Sn,% K _X	0 6,73 6,73	6,32 1,37 5,16	2,31 6,76 8,09	0 0 0	5,64 2,57 5,90	1,47 3,30 4,49
Al, % Sn,% K _X α _B , %	0 6,73 6,73 1,27	6,32 1,37 5,16 1,46	2,31 6,76 8,09 1,16	0 0 0 2,3	5,64 2,57 5,90 1,45	1,47 3,30 4,49 1,55
Al, %Sn,% K_X α_B , % α_{Ay} , %	0 6,73 6,73 1,27 0,35	6,32 1,37 5,16 1,46 0,66	2,31 6,76 8,09 1,16 0,33	0 0 2,3 0,46	5,64 2,57 5,90 1,45 0,52	1,47 3,30 4,49 1,55 0,75
Al, %Sn,% K_X α_B , % α_{AY} , % t_S , °C	0 6,73 6,73 1,27 0,35 935	6,32 1,37 5,16 1,46 0,66 1013	2,31 6,76 8,09 1,16 0,33 931	0 0 2,3 0,46 1083	5,64 2,57 5,90 1,45 0,52 987	1,47 3,30 4,49 1,55 0,75 992
Al, % Sn,% K_X α_B , % α_{AY} , % t_S , °C $t_{\Pi\Pi}$, °C	0 6,73 6,73 1,27 0,35 935 258	6,32 1,37 5,16 1,46 0,66 1013 458	2,31 6,76 8,09 1,16 0,33 931 265	0 0 2,3 0,46 1083 217	5,64 2,57 5,90 1,45 0,52 987 354	1,47 3,30 4,49 1,55 0,75 992 480

Залежності вільної та абсолютно утрудненої лінійної усадки, температури переходу з пластичного в пружний стан та ударної в'язкості при кімнатній температурі міді та її сплавів від величини К_х, побудовані за даними таблиці 5.1, представлені на рис. 5.1 та рис. 5.2 [114].



Рисунок 5.1 – 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 К_х [114].



Рисунок 5.2 - Залежність ударного вигину від величини К_х [114].

Рівняння регресії залежності $\alpha_B = f(K_X)$, представленої на рис. 5.1,а та розрахованої за програмою Excel, при величині достовірності апроксимації $R^2 = 0,989$ має вигляд:

$$y = 2,3013 - 0,1976 \cdot x + 0,0068 \cdot x^2.$$
 (5.1)

126

Аналіз залежностей на рис. 5.1 і рис. 5.2 показує, що між досліджуваними параметрами та комплексним показником хімічного складу системи Cu-Sn-Al існує тісний зв'язок. При цьому, слід зазначити, що у залежностей α_{Ay} , $t_{\Pi\Pi}$, KCU = $f(K_X)$ спостерігаються три ділянки, на яких кардинально змінюється характер поведінки залежностей. Щодо показника K_X це (див. рис. 5.1 та рис. 5.2): ділянка (I) – $0 \le K_X \le 4,5$; ділянка (II) – $4,5 < K_X \le 7,0$; ділянка (III) – $K_X > 7,0$ [114].

Зміни характеру поведінки зазначених вище залежностей при переході від ділянки I до ділянки II та від ділянки II до ділянки III, які спостерігаються на рис. 5.1 та рис. 5.2, очевидно, зумовлені різним фазовим складом досліджених бронз відповідно до специфічної кінетики структуроутворення сплавів в кожному з розглянутих випадків. Про це свідчать результати мікроструктурних досліджень відповідних бронзових зразків, результати яких представлені на рис. 5.3.



a, ×1000

б, ×1000

в, ×1000

Рисунок 5.3 – Мікроструктури бронз з величиною К_X=2,4 (а), К_x=4,9 (б), К_X=7,6 (в)

Дані мікроструктурного аналізу свідчать про те, що всі три бронзи при незначному вмісті основних компонентів (алюмінію, олова або алюмінію з оловом сумісно), тобто сплави з показником $0 \le K_X \le 4,5$, мають однофазну структуру α-Си твердого розчину (див. рис. 6.3, а). У сплавах з величиною показника 4,5 < K_X ≤ 7,0 зафіксована двофазна структура α-Си твердого розчину та стабілізованою у метастабільній для неї області діаграми фазових рівноваг високотемпературною β-фазою (див. рис. 6.3, б). Фазові переходи при формуванні цієї високотемпературної проміжної хімічної сполуки у трикомпонентній системі Cu-Sn-Al більш складні і пов'язані із реалізацією евтектико-перитектичних послідовною перетворень **i**3 початковим домінуванням структуроутворення за системою фазових рівноваг компонентів Cu-Al, а далі – Cu-Sn. Така закономірність більш детально розглянута у Розділу 4 цієї роботи. Сплави з К_х > 7,0 демонструють наявність евтектоїдної складової у структурних ділянках вихідної β-фази. Тобто, у сплавах з'являється ще одна, третя фаза у складі евтектоїда як продукт трифазної реакції: β -Cu₅Sn $\rightarrow \alpha$ -Cu + δ -Cu₃₁Sn₈. Відомо [23], що цей додатковий продукт твердофазних перетворень має здебільшого складну, низького класу симетрії кришталеву гратку з в декілька разів більшим параметром ніж у α-Си матриці (див. рис. 3.20). Такий природний процес закономірно впливає на показники фізичних, механічних та експлуатаційних властивостей, які наразі вивчаються у наявній роботі.

З точки зору раціональності величин фізичних і ливарних властивостей, що визначаються (див. рис. 5.1 і рис. 5.2), то з-поміж можливого вмісту олова і алюмінію в системі Cu-Sn-Al найбільш перспективною є бронза з 3...4 % (мас.) кожного, що відповідає величині $K_x = 4,9...6,3$ [114]..

Вигляд поверхні вибитих із ПРФ зразків із бронзи БрОЗАЗ, БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ, а також зразків із бронзи БрОЗАЗ, відлитих у кокіль, представлений на рис. 5.4 [114].



Рисунок 5.4 – Вигляд поверхні зразків з бронзи БрОЗАЗ (а), БрО5Ц5С5 (б), БрА9ЖЗЛ (в) після вибивання з ПРФ форми та зразків з бронзи БрОЗАЗ, відлитих в гладкий (г) та профільований (д) кокіль [114].

Аналіз зображень на рис. 5.4 показує, що на поверхні зразків із бронзи БрОЗАЗ (див. рис. 5.4, а), як і на поверхні зразків із бронзи БрО5Ц5С5 (див. рис. 5.4, б) та БрА9ЖЗЛ (див. рис. 5.4, в) при їх заливанні у ПРФ спостерігається легко відокремлюваний від зразків термічний пригар. Водночас, при литті у сталевий кокіль з чистою робочою поверхнею зразки з бронзи БрОЗАЗ характеризуються гладкою поверхнею (див. рис. 5.4, г) і чітким рельєфом поверхні (див. рис. 5.4, д). При цьому, у зразка, що був отриманий у кокіль з профільованою робочою поверхнею, відсутні будь-які (холодні, гарячі) тріщини, що свідчить про відсутність схильності даної бронзи до утворення холодних і гарячих тріщин під час затвердіння та охолодження в ливарній формі в умовах утрудненої усадки [114]..

Рідкоплинність бронз БрОЗАЗ, БрО5Ц5С5 і БрА9ЖЗЛ представлена у вигляді діаграми на рис. 5.5 [114].

Аналіз діаграми на рис. 5.5 свідчить, про те, що рідкоплинність бронзи БрОЗАЗ менша за рідкоплинність бронзи БрА9ЖЗЛ, але більша за

рідкоплинність олов'яної бронзи БрО5Ц5С5. Ця закономірність пояснюється вирішальним впливом інтервалу кристалізації досліджуваних сплавів на їхню рідкоплинність. Тобто, отриманий результат підтверджує відомий в ливарному виробництві факт про те, що зі збільшенням інтервалу кристалізації, за інших рівних умов, рідкоплинність сплавів зменшується [14, 17, 19].





За результатами досліджень встановлено [114, 115], що в залежності від вмісту олова та алюмінію в межах 3...4% кожного для бронзи БрОЗАЗ:

- температура ліквідус (t_L) – 1037…1050 °С;

- температура солідус (t_s) 955…997 °С;
- абсолютно утруднена лінійна усадка (α_{Ay}) 0,39…0,43 %;
- вільна лінійна усадка (а_в) 1,31…1,49 %;
- температура переходу з пластичного в пружний стан (t_{ПУ}) 255...305 °C;
- уявна щільність при кімнатній температурі 7840...7870 кг/м³;

- ударна в'язкість (КСU) – 57…62 Дж/см².

Всі вищезазначені якісні оцінки литих зразків свідчать про досить високий рівень ливарних та технологічних властивостей бронзи БрОЗАЗ як ливарного матеріалу.

5.2. Корозійна стійкість бронзи БрОЗАЗ

5.2.1 Закономірності формування осередків корозійних уражень бронз БрА9ЖЗЛ, БрА5, БрО5Ц5С5, БрОЗАЗ

Корозійна стійкість – показник здатності матеріалу протистояти мимовільному процесу руйнування в тому чи іншому середовищі в результаті проходження хімічної або електрохімічної взаємодії з ним. Як правило, корозійну стійкість оцінюють як візуально (якісно), так і величиною швидкості протікання корозії в тому чи іншому середовищі (кількісно) [116-119].

Закономірності формування осередків корозійних уражень бронз БрА9ЖЗЛ, БрА5, БрО5Ц5С5, БрОЗАЗ досліджували макро- та мікроструктурно на зразках, що піддавали випробуванням за методикою, детально розглянутою у Розділі 2. Характер корозійного руйнування оцінювали за загальноприйнятими положеннями [116]. Загальний вигляд досліджуваних зразків буде наведений у наступному пункті наявного розділу.

Загальний вигляд зразків бронзи БрА9Ж3Л після корозійних випробувань представлений на рис. 5.6.



a (×1,5)

б (×15)

Рисунок 5.6 – Вигляд поверхні зразків з бронзи БрА9Ж3Л (а) з нерівномірним загальним характером (б) корозійного руйнування через 60 діб їх витримки в морській воді

Аналіз зображень представлених на рис. 5.6 свідчить про те, що загальний характер корозії y випадку алюміній-залізної бронзи є нерівномірним із формуванням на поверхні шаруватого утворення продуктів Продукти корозії, корозії. В даному, випадку, пухкі та легко відокремлюються від реакційної поверхні, навіть без зовнішнього втручання.

Загальний характер мікроструктури цієї бронзи продемонстровано на рис. 5.7 (а). Вона складається з α -Си твердого розчину (світлі ділянки), евтектоїдної складової α -Си + Cu₉Al₄ (темні ділянки) та розгалуженої морфології хімічної сполуки Fe₃Al первинного характеру кристалізації, розповсюдженої рівномірно за перерізом зразка без структурної відповідності щодо основних складових [120, 121]. Саме таке розташування залізовмісної фази, вочевидь, і обумовлює шаруватий характер корозійної втрати поверхні, як це представлено на рис. 5.6.



Рисунок 5.7 – Мікроструктура бронзи БрА9Ж3Л (а) та поверхні її зразків після корозійних випробувань у водопровідній воді (б), у кліматкамері (в) та у морській воді (г)

Корозійні ураження основних структурних складових зразку, які є приповерхневими з деякою вибірковістю в зонах виходу евтектоїдних ділянок на поверхню, свідчать рис. 5.7 (б, в, г) про те, що пухкість шарів продуктів корозії забезпечує задовільний дифузійний доступ кисню до

реакційної поверхні. Активність корозійних процесів зростає із посиленням агресивності умов випробувань: водопровідна вода, клімат-камера та морська вода (див. рис. 5.7, б-г)

Загальний характер мікроструктури бронзи БрА5 продемонстровано на рис. 5.8 (а).



а – ×400, б – ×1000, в – ×400, г – ×400

Рисунок 5.8 – Мікроструктура бронзи БрА5 (а) та поверхні її зразків після корозійних випробувань у водопровідній воді (б), у клімат-камері (в) та у морській воді (г)

Мікроструктура бронзи БрА5 (див. рис. рис. 5.8, а) є однофазною. Сплав складається з α-Си твердого розчину. Очевидно, що в даному випадку, реакційно-активних структурних складових, на кшталт залізовмісної хімічної сполуки, в сплаві немає. Тому масової втрати поверхневого матеріалу при будьякому корозійному впливі не спостерігалося. В цілому, корозійний вплив у водопровідній воді призводить ДО формування поодиноких осередків 5.8, б). Кількість поверхневих пошкоджень (рис. ділянок руйнувань збільшується в умовах реакційного середовища кліматичної камери (див рис. 5.8, в) і набуває масового характеру у морській воді (рис. 5.8, г). Але, як і в попередньому випадку, характер корозійного руйнування є приповерхневим, нерівномірним з вибірковою взаємодією, в даному випадку, по границях зерен.

Структурний стан типової підшипникової бронзи БрО5Ц5С5 складається (див. рис. 5.9, а) із α -Си первинної матричної фази (світла), кристалів свинцю (сірі) та продуктів евтектоїдного перетворення α -Си + Cu₃₁Sn₈ (темні тонко диференційовані структурні ділянки) в позиціях вихідної фази Cu₅Sn.



а – ×800, б – ×650, в – ×1000, г – ×400

Рисунок 5.9 – Мікроструктура бронзи БрО5Ц5С5 (а) та поверхні її зразків після корозійних випробувань у водопровідній воді (б), у кліматкамері (в) та у морській воді (г)

Такий структурний стан бронзи обумовлює змінення характеру корозії від поверхневої до щілинної [122] (рис. 5.9, б-г) за позиціями зруйнованих у ході реакції евтектоїдних ділянок мікроструктури. При цьому, закономірно відбувається проникнення осередків корозійних пошкоджень від точки виходу евтектоїдної складової на поверхні зразка в глибину за вказаною структурною складовою сплаву. Як свідчать мікроструктурні зображення на рис. 5.9, б \rightarrow в \rightarrow г, по аналогії з попередніми випадками, активність корозійних процесів зростає із посиленням агресивності умов випробувань: водопровідна вода, клімат-камера та морська вода.

На відміну від попереднього випадку, в бронзі БрОЗАЗ фаза β-Cu₅Sn зберігається без твердофазних перетворень (рис 5.10, а).



а – ×400, б – ×650, в – ×800, г – ×1000

Рисунок 5.10 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ (а) та поверхні її зразків після корозійних випробувань у водопровідній воді (б), у кліматкамері (в) та у морській воді (г)

Як свідчать результати структурних досліджень бронзи БрОЗАЗ (рис. 5.10, б-г), загальний характер корозійних пошкоджень, є міжкристалітним приповерхневим [116, 122] і в цьому випадку корозійні осередки локалізуються на двофазній границі α -Cu – β -Cu₅Sn у поверхневій зоні взаємодії зразка з агресивним середовищем (див. рис. 5.10, б). Надалі розвиток корозії зберігає міжкристалітний характер (див. рис. 5.10, в, г). При цьому, таке руйнування локалізується у приповерхневих ділянках без активного просування від поверхні в глибину (див. рис. 5.10, б).

5.2.2 Кінетика процесу корозії бронзи БрОЗАЗ

З-поміж відомих, у якості показників протікання корозії [116] в роботі прийняті величини та характер змін маси на 1 м² поверхні досліджуваних зразків бронзи впродовж 90 діб їх перебування в певному середовищі, які розраховували за формулою, г/м²:

$$\Delta m_K = 10^6 \cdot \frac{m_i - m_0}{s} , \qquad (5.2)$$

де m₀, m_i - середнє значення вихідної та кінцевої (через "*i*" діб знаходження зразків у відповідному середовищі) маси зразків, г;

S - площа поверхні зразків, мм².

Хімічний склад бронз, які досліджували у порівнянні, наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Марки		Вміст елементів, мас. % (залишок - Си)									
бронз	Al	Al Fe Sn		Si	Pb	Zn					
БрОЗАЗ	3,38	0,13	4,16	0,09	0,07	_					
БрА5	4,97	0,13	_	0,23	0,06	_					
БрА9Ж3Л	8,62	3,68	_	0,14	_	_					
БрО5Ц5С5	_	0,13	4,82	_	4,52	4,70					

Хімічний склад зразків досліджуваних бронз

Відповідно до методики (див. Розділ 2), у дослідженнях використовували зразки, загальний вигляд яких представлений на рис. 5.11.



Рисунок 5.11 – Вигляд зразків з бронз БрОЗАЗ (а), БрА5 (б), БрА9ЖЗЛ (в), БрО5Ц5С5 (г) до початку їх випробувань на корозійну стійкість

Випробування проводили протягом 90 днів у клімат-камері при відносній вологості повітря $B_{\pi} = (93 \pm 3)$ % і температурі (40 ± 2) °C, у 3 % розчині NaCl, що імітує склад морської води та прісній воді з температурою 20...22 °C. Результати вимірювань маси зразків, площі їх поверхні та величини Δm_{K} приведені в таблицях 5.3...5.8.

Таблиця 5.3

		Кіль	кість діб	бвитрим	ки на по	вітрі		Площа
марки бронз	0	15	30	45	60	75	90	поверхні, мм ²
БрОЗАЗ	13,1250	13,1253	13,1266	13,1401	13,1553	13,1670	13,1682	6788
БрА5	13,0142	13,0145	13,0185	13,0230	13,0310	13,0374	13,0374	6748
БрА9Ж3Л	14,6000	14,5946	14,5896	14,5866	14,5819	14,5780	14,5721	7300
БрО5Ц5С5	11,8370	11,8365	11,8362	11,8357	11,8348	11,8344	11,8340	6513

Маса (г) та площа поверхні зразків при їх витримці на у клімат-камері

Таблиця 5.4

Маса (г) та площа поверхні зразків при їх витримці у водопровідній воді

Марки	K	ількість	діб витр	имки в е	водопров	відній во	ді	Площа
бронз	0	15	30	45	60	75	90	поверхні, мм ²
БрОЗАЗ	14,358	14,3594	14,3622	14,3642	14,3676	14,3698	14,3703	7663
БрА5	12,9386	12,9395	12,9408	12,9422	12,9426	12,9431	12,9440	6838
БрА9Ж3Л	11,837	11,8363	11,8332	11,8313	11,8294	11,8275	11,8256	5962
БрО5Ц5С5	14,751	14,7507	14,7504	14,7501	14,7498	14,7495	14,7492	7324

136

Таблиця 5.5

Марки]	Кількіст	ть діб ви	тримки	в морси	ькій вод	i	Площа
бронз	0	15	30	45	60	75	90	поверхні, мм ²
БрОЗАЗ	14,395	14,3895	14,3800	14,3723	14,3628	14,3557	14,3501	8009
БрА5	12,9386	12,9342	12,9276	12,9215	12,9166	12,9099	12,9052	6765
БрА9Ж3Л	12,356	12,3465	12,3360	12,3282	12,3176	12,3088	12,3023	7562
БрО5Ц5С5	13,94	13,9329	13,9236	13,9160	13,9061	13,8985	13,8916	7207

Маса (г) та площа поверхні зразків при їх витримці у морській воді

Таблиця 5.6

Зміна маси зразків в часі при витримці у клімат-камері з розрахунку на 1 м² їх поверхні

Марки	Δm_{K} (г/м ²) при кількості діб витримки на повітрі						
бронз	0	15	30	45	60	75	90
БрОЗАЗ	0,00	0,04	0,24	2,22	4,46	6,19	6,36
БрА5	0,00	0,04	0,64	1,30	2,49	3,44	3,44
БрА9Ж3Л	0,00	-0,74	-1,42	-1,84	-2,48	-3,01	-3,82
БрО5Ц5С5	0,00	0,00	-0,05	-0,12	-0,26	-0,32	-0,38

Таблиця 5.7

138

Зміна маси зразків в часі при витримці у водопровідній воді

Марки	Δ	Δm _K (г/м ²) при кількості діб витримки в водопровідній воді					
бронз	0	15	30	45	60	75	90
БрОЗАЗ	0,00	0,19	0,54	0,81	1,26	1,54	1,61
БрА5	0,00	0,13	0,32	0,53	0,59	0,66	0,79
БрА9Ж3Л	0,00	-0,12	-0,64	-0,95	-1,27	-1,59	-1,91
БрО5Ц5С5	0,00	-0,04	-0,08	-0,12	-0,16	-0,20	-0,24

з розрахунку на 1 м² їх поверхні

Таблиця 5.8

Зміна маси зразків в часі при витримці у морській воді

Марки	Δm _K (г/м ²) при кількості діб витримки в морській воді						
бронз	0	15	30	45	60	75	90
БрОЗАЗ	0,00	-0,68	-1,87	-2,84	-4,03	-4,91	-5,61
БрА5	0,00	-0,65	-1,63	-2,52	-3,25	-4,25	-4,93
БрА9Ж3Л	0,00	-1,26	-2,65	-3,68	-5,08	-6,24	-7,11
БрО5Ц5С5	0,00	-0,99	-2,28	-3,33	-4,70	-5,76	-6,71

з розрахунку на 1 м² їх поверхні

Залежності Δm_{K} зразків від часу їх витримки в різних середовищах представлено на рис.5.12.

З аналізу ходу залежностей на рис. 5.12 випливає, що з-поміж випробуваних бронз найбільшою корозійною стійкістю на повітрі в кліматкамері з відносною вологістю (93 ± 3) % і температурою (40 ± 2) °C має бронза марки БрА5. При цьому, за зміною маси зразків від корозії, випробувані бронзи можна розмістити в наступний ряд:

БрА5
$$\rightarrow \frac{БрОЗАЗ}{БрО5Ц5С5} \rightarrow БрА9Ж3Л.$$



1 – БрОЗАЗ, 2 – БрА5, 3 – БрА9ЖЗЛ, 4 – БрО5Ц5С5

Рисунок 5.12 – Залежності ∆т_к зразків від часу їх витримки у клімат-гідрокамері (а), у водопровідній воді (б), у морській воді (в) Слід зазначити, що відповідно до ходу залежностей на рис. 5.12, а на поверхнях зразків з бронзи БрА5 та БрОЗАЗ утворюється щільний захисний шар оксиду, вірогідно з Al_2O_3 , який вже з 75 доби призводить до уповільнення корозії на поверхні зразків.

Найбільшу корозійну стійкість у водопровідній воді має бронза марки БрА5, а за зміною маси зразків від корозії, випробувані бронзи можна розмістити в наступний ряд:

БрА5→<mark>БрО3А3</mark> БрО5Ц5С5 → БрА9Ж3Л.

Як і у попередньому випадку (див. рис. 5.12, б) на поверхнях зразків з бронзи БрА5 та БрОЗАЗ вірогідно утворюється щільний захисний шар оксиду алюмінію, який вже з 75 доби призводить до уповільнення корозії на поверхні зразків. Водночас, не високий рівень зміни маси зразків з бронзи БрО5Ц5С5 за час їх випробування дозволяє віднести цю бронзу до відносно стійкої у водопровідній воді.

Найбільшу корозійну стійкість у морській воді (див. рис. 5.12, в) має бронза марки БрА5, найменшу – бронза марки БрА9Ж3Л. Тобто, за зміною маси зразків від корозії, випробувані бронзи можна розмістити в наступний ряд:

БрА5
$$\rightarrow$$
 БрО3А3 \rightarrow БрО5Ц5С5 \rightarrow БрА9Ж3Л.

Слід зазначити, що від'ємний характер зміни мас всіх зразків бронз в морській воді пояснюється здатністю продуктів корозії розчинятися у цьому хімічно активному середовищі. Тобто, виходячи з того, що всі продукти корозії в морській воді є хлоридами компонентів, що входять до складу бронз [116], вони розчиняються у воді. Це призводить до того, що процес корозії зразків усіх бронз в такому середовищі проходить виключно зі зниженням їх маси.

Тобто, за результатами випробувань встановлено, що найнижчу корозійну стійкість у будь-якому реакційному середовищі демонструє ливарна бронза БрА9ЖЗЛ (див. рис. 5.12). Пов'язано це з шаруватим механізмом руйнування поверхні взаємодії за залізовмісною сполукою, який був розглянутий у п. 5.2.1 наявної роботи.

З викладеного витікає, що бронза БрОЗАЗ з числа досліджених ливарних бронз (бронза БрА5 не є ливарною) характеризується найкращім рівнем антикорозійних властивостей і може бути рекомендована для виготовлення литих деталей, що експлуатують на повітрі в водопровідній або морській воді.

5.2.3. Структура поверхневого шару бронзи БрОЗАЗ, враженого корозією

Умови зберігання та експлуатації деталей з литої бронзи, природним чином визначають рівень вимог до якості їх поверхні. Зокрема, до бронзи, яку використовують для виробництва міської та садово-паркової скульптури, пам'ятників, монументів, художніх виробів малої пластики, меблевої фурнітури, ключів, сувенірів тощо, висувають вимоги до кольору її поверхні та зміни її у часі. При цьому, наприклад, для бронзи, що застосовується в малій пластиці та виробництві меблевої та дверної фурнітури, ключів тощо, пріоритетним є її корозійна стійкість на повітрі. Для бронзи, що використовують у виробництві садово-паркової скульптури, найбільш важливими показниками є корозійна стійкість на повітрі та прісній воді, для бронзи, що використовують у виробництві гребних гвинтів морських плаваючих засобів – корозійна стійкість у морській воді, для річкових плаваючих засобів – корозійна стійкість у прісній воді тощо.

Зовнішній вигляд поверхонь очищених поверхонь відповідно до прийнятої методики випробування зразків після 90 діб витримки у відповідних середовищах наведено на рис. 5.13.

Марка	Середовище						
бронзи	повітря	водопровідна вода	морська вода				
БрОЗАЗ			0				
БрА5							
БрА9ЖЗЛ			6000				
БрО5Ц5С5			0				

Рисунок 5.13 – Вид поверхні бронзових зразків після механічного видалення з них шару пухких продуктів корозійного впливу

З результатів візуального аналізу якості поверхні зразків, які представлені на рис. 5.13 випливає, що бронзи марок БрА5 і БрА9Ж3Л не придатні для виробів художнього призначення, що використовують у вологому повітрі. Це обумовлено інтенсивним почорнінням їх поверхні, яке, мабуть, пов'язане з виникненням на поверхні оксидів CuO. Бронзу БрА9Ж3Л не рекомендується використовувати для виробництва литих деталей, що працюють у морській воді. Це обмеження, додатково до наведеного вище у п. 5.2.2, пояснюється значними корозійними ушкодженнями точкового типу її поверхні, які видимі неозброєним оком.

З точки зору якості поверхні та її здатності протистояти корозії у всіх використаних у дослідженнях середовищах (див. рис. 5.13 та п. 5.2.2) є бронзи БрОЗАЗ та БрО5Ц5С5. З цих двох, з погляду здібності до спротиву корозії, кращою серед литих деталей є бронза БрОЗАЗ (див. п. 5.2.1, рис. 5.12, п. 5.2.2).

5.3 Триботехнічні властивості в умовах сухого тертя

5.3.1 Дослідження зносостійкості сплаву БрОЗАЗ у порівнянні зі стандартними триботехнічними бронзами

Характеристики зносостійкості дослідженої бронзи оптимізованого складу БрОЗАЗ вивчали за показниками загальної втрати маси циліндричного зразка діаметром 40 мм на машині тертя СМЦ-2 у порівнянні з відповідними об'єктами дослідження традиційних зносостійких бронзових сплавів БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ. Детально методика випробувань розглянута у Розділі 2.

Зовнішній вигляд зразків сплавів БрОЗАЗ, БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ після випробувань на зносостійкість представлений на рис. 5.14.

За результатами візуального аналізу зовнішнього вигляду випробуваних зразків (див. рис. 5.14) встановлено, що зразок №1, тобто БрОЗАЗ, має найменшу втрату матеріалу з робочої поверхні тертя. Найбільша втрата матеріалу поверхні спостерігається на зразку №2, тобто БрО5Ц5С5. На зразку №3, тобто БрА9ЖЗЛ, втрата матеріалу (див. рис. 5.14) була меншою за зразок №2, але більшою за дослідний зразок №1.



Рисунок 5.14 – Зовнішній вигляд зразків сплавів БрОЗАЗ (1), БрО5Ц5С5 (2) та БрА9ЖЗЛ (3) після випробувань на зносостійкість

Кількісні результати, за даними зважування до та після випробувань, представлені на рис. 5.15.



Рисунок 5.15 – Залежність зниження маси зразків бронзи БрОЗАЗ (1), БрО5Ц5С5 (2), БрА9ЖЗЛ (3) від числа циклів їх контактного обертання при навантаженні N=45 кг (контр-тіло – сталевий диск з твердістю 405 НВ)

Аналіз залежностей на рис 5.15 кількісно підтверджує висновок, що був зроблений за результатами візуального спостереження, тобто
підшипниковий сплав БрО5Ц5С5 вже на етапі пристосування (на першій стадії обертання 10 000 обертів) має найвищу втрату маси серед трьох досліджених зразків. По мірі подолання шляху тертя різниця показників втрати маси розвивається закономірно. За результатами випробувань найбільшу втрату маси має бронза БрО5Ц5С5, найменшу – БрОЗА3.

Типові структурні стани, що притаманні зразкам випробувань на зносостійкість представлені на рис 5.16. На рис. 5.16, а наведена мікроструктура однофазної α -Си ливарної бронзи БрА7 (подібна до неї бронза БрО8) у якості зразка структурного порівняння і матеріалу подальшого визначення коефіцієнта тертя. Матеріал БрО3А3, як детально було проаналізовано у попередніх розділах роботи, є двофазним α -Cu¹ та β -Cu₅Sn (рис. 5.16, б). Підшипниковий сплав БрО5Ц5С5 складається з α -Cu твердого розчину, залишкової від евтектоїдної реакції фази β -Cu₅Sn та продуктів її евтектоїдного перетворення α -Cu+ δ -Cu₃₁Sn₈, а також кристалами Pb (рис. 5.16, в). Мікроструктура алюміній-залізної бронзи БрА9ЖЗЛ представлена α -Cu первинними кристалами та продуктами евтектоїдного перетворення β -Cu₃Al $\rightarrow \alpha$ -Cu+ γ_2 -Cu₉Al₄ (рис. 5.16, г).

Результати представлених досліджень, свідчать то те, що бронзи БрО5Ц5С5 та БрА9Ж3Л поступаються запропонованому ливарному матеріалу БрО3А3 за показниками зносостійкості через те, що у їх складі присутні дрібно-диференційовані кристали твердих і крихких фаз δ -Cu₃₁Sn₈ (в евтектоїдних структурних складових) у бронзі БрО5Ц5С5 (детальніше див. рис. 3.21) та γ_2 -Cu₉Al₄ у бронзі БрА9Ж3Л (детально розглянута у [48]). В той самий час, стабілізована фаза β -Cu₅Sn в бронзі БрО3А3 у якості твердої, зносостійкої, армуючої складової зберігається в структурі без твердофазного перетворення і має близьку за параметром до α - Си твердого розчину ОЦК гратку (детальніше див. Розділ 3).



a - БрА7, б - БрО3А3, в - БрО5Ц5С5, г - БрА9Ж3Л

Рисунок 5.16 – Мікроструктури зразків, що були досліджені на зносостійкість, ×1000



Рисунок 5.17 – Гістограма зменшення вихідного діаметру (а) та маси (б) бронзових зразків за результатами досліджень в умовах сухого тертя в систем бронза - сталеве контр-тіло після 105000 циклів

5.3.2 Дослідження та розрахунок коефіцієнтів тертя мідних сплавів

Результати визначення коефіцієнтів тертя «по-сухому» міді та бронз проти контртіла «кулька ШХ15» за прийнятою методикою (див. Розділ 2) наведені в таблиці 5.9.

Таблиця 5.9

Марка бронзи, мідь	k	Марка бронзи	k
Мідь М2	0,400-0,408	БрА9Ж3Л	0,293-0,303
БрО8	0,336-0,356	БрО5Ц5С5	0,247-0,275
БрА7	0,282-0,301	БрОЗАЗ	0,247-0,277

Коефіцієнт тертя «по-сухому» міді та бронз

Для визначення впливу вмісту алюмінію та олова в бронзі в їх оптимізованих інтервалах концентрацій на коефіцієнт тертя сплаву БрОЗАЗ проти контртіла «кулька ШХ15» експериментально встановили величину k для зразків міді М2 та бронз БрОЗАЗ, БрА7, БрО8. Результати випробувань були оброблені за допомогою розв'язання системи лінійних алгебраїчних рівнянь за методом Крамера. Використання метода Крамера пояснюється тим, що матриця коефіцієнтів при перемінних у математичній моделі 5.3 після цілеспрямованих перетворень приймає діагональний вигляд. Це дозволяє визначати відповідні невідомі. Вихідні дані для складання системи лінійних алгебраїчних рівнянь та її розв'язання методом Крамера наведено в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10

Cu	Al	Sn	$(A1.Sn)^{\alpha}$	k	
	мас. %		(APSII)	K	
93,32	6,65	0,00	0,000	0,301	
91,80	0,00	7,91	0,000	0,356	
100,00	0,00	0,00	0,000	0,404	
92,96	3,63	3,24	1,852	0,263	

Вихідні дані для складання системи лінійних рівнянь

Обробку даних таблиці проводили розв'язанням вирішення наступної системи лінійних рівнянь:

$$\begin{cases} y_1 = A_1 \cdot 93,32 + A_2 \cdot 6,65 + A_3 \cdot 0,00 + A_4 \cdot 0,000, \\ y_2 = A_1 \cdot 91,80 + A_2 \cdot 0,00 + A_3 \cdot 7,91 + A_4 \cdot 0,000, \\ y_3 = A_1 \cdot 100,00 + A_2 \cdot 0,00 + A_3 \cdot 0,00 + A_4 \cdot 0,000, \\ y_4 = A_1 \cdot 92,96 + A_2 \cdot 3,63 + A_3 \cdot 3,24 + A_4 \cdot 1,852, \end{cases}$$
(5.3)

де: - *y*₁, *y*₂, *y*₃, *y*₄ – коефіцієнт тертя (k) для сплавів БрА7, БрО8, М2, БрО3А3, відповідно;

- (Al·Sn)^α – амбівалентна складова рівнянь, яка відображає взаємодію алюмінію та олова у сплаві на коефіцієнт k;

- α – коефіцієнт амбівалентного впливу, якій визначають емпірично за результатами аналізу експериментальних даних з точки зору адекватності моделі (5.3). В даному випадку α = 0,25.

Результат розв'язанням системи лінійних алгебраїчних рівнянь (визначення коефіцієнтів) методом Крамера має вигляд:

$$k=0,00404 \cdot Cu - 0,01143 \cdot A1 - 0,00188 \cdot Sn - 0,03508 \cdot (A1 \cdot Sn)^{0,25}.$$
 (5.4)

Межі змін вмісту основних компонентів у досліджених бронзах, що визначають границі застосування формули (6.4) наведено в таблиці 5.11.

Таблиця 5.11

Граничні масові % вмісту міді та металів у міді для використання формули (5.4)

Метал	Cu	Al	Sn
Мінімальний вміст (мас. %)	91,8	0	0
Максимальний вміст (мас. %)	100	6,65	7,91

Враховуючи, що оптимізований в наявній роботі сплав БрОЗАЗ містить олова та алюмінію 3...4 % (мас.) кожного, то вказані концентрації відповідають граничним масовим % основних компонентів у досліджених бронзах. Тобто залежність 5.4 можна використовувати для визначення та оптимізації показника коефіцієнта тертя за рахунок підбору співвідношення відповідних масових значень основних компонентів бронзи БрОЗАЗ.

З метою перевірки адекватності формули 5.4 був здійснений порівняльний аналіз величин k, отриманих за результатами експериментальних досліджень та розрахунково за формулою 5.4. Хімічний склад бронзи БрОЗАЗ та коефіцієнта її тертя проти контртіла зі сталі ШХ15 та відхилення між розрахунковими та експериментальними даними k надані в таблиці 5.12.

Таблиця 5.12

Хімічний склад бронзи БрОЗАЗ та коефіцієнта її тертя проти контртіла зі сталі ШХ15 та відхилення між розрахунковими та

	Вміст	елемен	тів,		Коефі	цієнт	
11/11	М	ac. %		$(Al \cdot Sn)^{0,25}$	тертя, k		Відхілення,%
1	Cu	Al	Sn		розр.	експ.	
2	92,89	3,11	4,00	1,8780	0,266	0,271	1,72
3	92,74	3,59	3,67	1,9052	0,260	0,269	3,38
4	92,82	4,00	3,18	1,8885	0,257	0,247	- 4,07
5	92,00	4,00	4,00	2,0000	0,248	0,240	- 3,45
6	93,00	3,95	3,05	1,8630	0,259	0,260	0,20
7	92,85	3,37	3,78	1,8892	0,263	0,260	- 1,24
8	92,22	3,88	3,90	1,9723	0,252	0,257	2,06
9	92,98	3,02	4,00	1,8643	0,268	0,275	2,47
10	93,13	3,63	3,24	1,8519	0,264	0,260	- 1,42

експериментальними даними k

Примітка: "розр." – розрахункові, "експ." – експериментальні

З аналізу даних таблиці 5.12 випливає, що відхилення експериментальних та розрахункових за (5.4) показників k не перевищує 5 %, що дозволяє рекомендувати математичну модель 5.4 для використання в інженерних розрахунках коефіцієнта k.

Залежності коефіцієнта тертя ковзання потрійних сплавів БрОЗАЗ від вмісту в них алюмінію та олова представлені на рис. 5.18.



Рисунок 5.18 – Залежності коефіцієнта тертя-ковзання потрійних сплавів БрОЗАЗ від вмісту в них алюмінію та олова

Аналіз ходу залежностей на рис 5.18 свідчить про те, що коефіцієнт тертя бронзи БрОЗАЗ знижується з підвищенням в ній вмісту як олова, так і алюмінію. Така закономірність пояснюється тим, що зі збільшенням Al та Sn в бронзі кількість β -Cu₅Sn фази підвищується в її структурі і твердофазний її розпад не відбувається (детальніше див. Розділ 3).

Таким чином, в роботі запропоновані аналітичні залежності важливої для фрикційних матеріалів характеристики величини коефіцієнта тертя бронзи БрОЗАЗ від вмісту Al та Sn. Це дозволяє прогнозовано, при використанні у промисловому виробництві, визначати раціональний хімічний склад цього сплаву з урахуванням інших приймально-здавальних характеристик, можливість прогнозування яких, розглянута та доведена в Розділі 4 наявної роботи.

5.4 Обробка тиском литої бронзи БрОЗАЗ

За формальними ознаками щодо вмісту основних легуючих компонентів [20], досліджувана в роботі бронза БрОЗАЗ мала б належати до категорії деформованих.

Виходячи з цього, в роботі дослідили здібність до прокатки цієї бронзи за методикою, яка детально обговорена у Розділі 2.

Режим обтискань будь-якої заготовки, що прокатується, призначають виходячи як з енергосилових параметрів процесу, так і забезпечення умови її прокатки без руйнування. Остання умова особливо важлива для заготовок з металів і сплавів зі зниженою пластичністю і вимагає врахування напруженого стану матеріалу при прокатці, що залежить від температури, швидкості деформації, макроструктури та інших факторів [123, 124].

Розшарування - явище небажане, а в ряді випадків і неприпустиме, оскільки воно призводить до браку заготовок або втрати металу, різкого зниження продуктивності прокатки, а нерідко і до оковування валків [123].

Гіпотеза про розщеплення кінців розкату внаслідок виникнення значної нерівномірності деформації за висотою смуги запропонована авторами роботи [125]. На їхню думку, при неприпустимо високому осередку деформації в розкаті формується значна різниця в швидкостях течії осьових шарів його матеріалу та шарів, що контактують із зоною утрудненої деформації. Як результат – в осьовий (центральній) зоні розкату виникають додаткові напруги, що розтягують. Це призводить до розриву матеріалу розкату.

Параметри обробки та розміри дослідних зразків бронзи БрОЗАЗ, які були оброблені тиском представлені в таблиці 5.13 (h_0 , b_0 – початкова висота та ширина зразків, мм; h_1 , b_1 – кінцева висота та ширина зразків, мм; λ – коефіцієнт витяжки (безрозмірна величина); ε – відносне обтискання, %).

Слід відзначити (див. таблицю 5.13), що, за результатами візуального оцінювання, в експерименті мали місце системні розшарування та/або розтріскування (див. рис. 5.19) дослідних зразків при всіх режимах деформаційного впливу.

Таблиня	5 1	3
таолиця	J.1	5

N⁰	N⁰	\mathbf{h}_{0}	b ₀	lo	h ₁	b ₁	l ₁	c 9/-	2	t °C	Переважна
зразку	проходу			Μ	M			τ, 70	r.	ι _{пр} , C	невідповідність
1-1	1	15,50	44,40	150,00	14,20	46,40	156,70	8,39	1,044	600	
	2	14,20	46,40	156,67	12,00	47,40	181,50	15,49	1,158	000	розшарування
1 2	1	15,50	44,46	150,00	14,40	45,00	156,70	7,10	1,063	600	
1-2	2	14,40	45,00	159,52	12,00	45,70	181,50	16,67	1,182	000	розшарування
1-3	1	15,50	44,50	150,00	14,40	46,20	155,50	7,10	1,037	800	розшарування
2 1	1	14,30	44,60	150,00	13,10	46,00	158,80	8,39	1,058	600	
2-1	2	13,10	46,00	158,76	11,20	46,20	184,90	14,50	1,165	000	розшарування
	1	14,50	46,00	150,00	13,50	46,20	160,40	6,90	1,069		
	2	13,50	46,20	160,41	11,30	46,60	190,00	16,30	1,184		тріщини
2.2	3	11,30	46,60	190,00	9,00	47,50	234,00	20,35	1,232	800	
2-2	4	9,00	47,50	234,04	7,00	50,00	285,90	22,22	1,221		
	5	7,00	50,00	285,86	5,00	51,00	392,40	28,57	1,373		
	6	5,00	51,00	392,35	4,30	51,10	455,30	14,00	1,161		
	1	14,50	46,00	150,00	13,50	46,50	159,40	6,90	1,063		
	2	13,50	46,50	159,38	11,40	47,40	185,20	15,56	1,162		тріщини
2.2	3	11,40	47,40	185,15	9,00	48,50	229,20	21,05	1,238	800	
2-3	4	9,00	48,50	229,21	7,00	50,00	285,90	22,22	1,247	800	
	5	7,00	50,00	285,86	5,00	51,00	392,40	28,57	1,373		
	6	5,00	51,00	392,35	4,30	51,50	451,80	14,00	1,152	1	
	1	14,70	99,00	230,00	14,00	99,40	240,50	4,76	1,046		
	2	14,00	99,40	240,53	13,50	99,60	248,90	3,57	1,035		тріщини
	3	13,50	99,60	248,94	13,10	99,60	256,50	2,96	1,031		
2.1	4	13,10	99,60	256,54	13,00	100,00	257,50	0,76	1,004	20	
3-1	5	13,00	100,00	257,48	12,40	100,00	269,90	4,62	1,048	20	
	6	12,40	100,00	269,93	12,00	100,00	278,90	3,23	1,033		
	7	12,00	100,00	278,93	11,50	100,50	289,60	4,17	1,038		
	8	11.50	100.50	289.61	11.20	100.80	296.50	2.61	1.024	1	

Результати прокатки



Рисунок 5.19 – Зовнішній вигляд руйнування деформованого зразка 3-1 за режимом по таблиці 5.13

У випадку розшарування матеріал заготовки при виході переднього торця з-під валків розходиться в різні боки вздовж осьової площини за місцем залягання магістральної тріщини.

Приклад зовнішнього вигляду розвинутої тріщини з осередку руйнування зразка 3.1 наведено на рис. 5.20.

Аналіз мікроструктури на рис. 5.21 свідчить про те, що розвиток будь-яких тріщин руйнування, в тому числі і магістральних, у випадку деформаційного впливу на БрОЗАЗ відбувається за міждендритними ділянками, що вміщують хімічну сполуку. Панорамне зображення добре розвинутої магістральної тріщини із зоною гальмування (див. рис. 5.21) представлене на рис. 5.22.

Результати мікроструктурного аналізу (див. рис. 5.21) однозначно свідчать про наявність у кінцевій частині тріщини, що розвивається у міждендритній структурній ділянці, другої у цій системі фази β -Cu₅Sn. Очевидним є факт, що при неприпиненні впливу на зразок деформаційного навантаження, подальший розвиток руйнування бронзи відбувався б безпосередньо за цією зоною розташування хімічної сполуки Cu₅Sn, тобто за міждендритними ділянками.



Рисунок 5.20 – Макроструктура (×5) зразку бронзи БрОЗАЗ з магістральною та приповерхневими тріщинами в зоні осередку розшарування



Рисунок 5.21 – Мікроструктура (×200) кінцевої ділянки гальмування магістральної тріщини відповідно до панорами на рис. 6.22 (помічено колом)



Рисунок 5.22 – Панорамне зображення (×35) розвинутої тріщини відповідно до рисунка 6.21

В таблиці 5.14 наведені дані порівняльних характеристик механічних властивостей бронзи БрОЗАЗ у вихідному (литому) та деформованому станах. Зразки для механічних випробувань досліджуваної бронзи в деформованому стані були виготовлені з смуг 2-2 та 2-3, оброблених тиском за режимами наданими в таблиці 5.13.

Таблиця 5.14

Стан	σ _в , МПа	δ ₅ , %	КСU, Дж/см ²
Литий	220-300	20-30	57-62
Після прокатки	245-330	18-31	53-70

Механічні властивості бронзи БрОЗАЗ

Аналіз даних таблиці 5.14 свідчить про те, що після пластичної деформації бронза БрОЗАЗ має практично аналогічні рівні показників механічних властивостей щодо відповідних значень у литому стані. Тобто, пластична деформація бронзи БрОЗАЗ не призводить до підвищення рівня показників міцності.

Таким чином, незважаючи на те, що за формальними ознаками щодо вмісту основних легуючих компонентів [20] та за рівнем відносного видовження та ударного вигину з U-подібним концентратором при випробуваннях (див. таблицю 5.14) бронза БрОЗАЗ мала б належати до категорії таких, які деформуються, вона, за базовим принципом «прокатки без руйнування» [123, 124], такою не є (див. рис. 5.19). Тому рекомендувати цей матеріал у якості деформаційного недоцільно.

Розшарування та розтріскування бронзи БрОЗАЗ, відповідно до даних наявних досліджень, пов'язане з двофазним характером її структурного стану – металевого твердого розчину α-Си і твердої та крихкої хімічної сполуки Cu₅Sn (див. рис. 5.21), яка формується за встановленим в роботі механізмом. При цьому, деформована бронза БрОЗАЗ має ідентичні показники механічних властивостей щодо відповідних значень у литому стані (див.

таблицю 5.14). Це означає, що, в даному випадку, деформаційні процедури не додають зміцнювання матеріалу за рахунок наклепу зразків.

Тобто, досліджувану бронзу БрОЗАЗ доцільно рекомендувати виключно у якості ливарного матеріалу.

5.5 Термічна стабільність бронзи БрОЗАЗ

Важливим будь-якого матеріалу, показником особливо триботехнічного призначення, є термічна стабільність його структури та, як наслідок, властивостей [126]. Тобто, термічно стабільні сплави після нагрівання мають зберігати вихідний рівень механічних та експлуатаційних характеристик. Температурний рівень знеміцнення структури сплаву залежить від типу міжатомного зв'язку як у твердому розчині, так в у інших фазах, які формуються в структурі у ході кристалізації та/або при твердофазних перетвореннях. Це пов'язано з тим, що від процесу розвитку коагуляції другої фази або її перетворення, залежить рівень знеміцнення сплаву при закономірному підвищенні температури у ході фрикційної взаємодії триботехнічного матеріалу з контртілом. Це означає, що важливим фактором, який визначає загальну термічну стабільність матеріалу, є висока термічна стабільність первинного твердого розчину і вторинних фаз та їх похідних у структурі сплаву [126, 127].

Термічна стабільність структури сплаву, по суті, визначає надійність, довговічність і працездатність будь-якої деталі, виготовленої з нього та залежить як від самої структури та хімічного складу сплаву, так і методики визначення цього показника..

Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ у вихідному (литому) стані, представлена на рис. 5.23.

Мікроструктура дослідної бронзи після термічного впливу за різними режимами, представлені на рис. 5.24 – 5.28.



Рисунок 5.23 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ з вмістом компонентів (мас. %): Cu – 93,66; Al – 3,10; Sn – 3,24

у вихідному (литому) стані



Рисунок 5.24 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ після нагріву до різних температур (а – 200 °C; б – 500 °C; в – 700 °C), витримки протягом 2 годин та охолодженні на повітрі, ×100



Рисунок 5.25 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ після нагріву до різних температур (а –200 °C; б –500 °C; в – 700 °C), витримки протягом 6 годин та охолодженні на повітрі, ×100



Рисунок 5.26 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ після нагріву до різних температур (а –200 °C; б –500 °C; в – 700 °C), витримки протягом 2 годин та охолодженні у воді, ×100



Рисунок 5.27 – Мікроструктура бронзи БрОЗАЗ після нагріву до різних температур (а –200 °C; б –500 °C; в – 700 °C), витримки протягом 6 годин та охолодженні у воді, ×100

За результатами металографічних досліджень бронзи БрОЗАЗ оптимізованого складу у вихідному (литому) стані (див рис. 5.23) та після різних режимів термічного впливу (див рис. 5.24 - 5.27), встановлена принципова незмінність її структурного стану з точки зору стійкості β-фази у всьому дослідженому інтервалі температур ізотермічної витримки.

Твердість за Брінеллем бронзи БрОЗАЗ з масовим вмістом компонентів Cu – 93,66 %; Al – 3,10 %; Sn – 3,24 % в вихідному (литому) стані становить 690...720 МПа. В таблиці 5.15 представлені значення твердості дослідної бронзи після термічного впливу за різними режимами.





Таблиця 5.15

Твердість за Брінеллем (НВ) бронзи БрОЗАЗ після термічного впливу за

pa C	Час витримки, годин.								
By, °(6	2	6					
мпеј агріі		Охолоджуюче середовище							
Те	Пов	ітря	Вода						
200	683-701	681-705	691-705	687-708					
500	699-708	701-709	697-711	703-711					
700	701-707	708-712	698-712	702-710					

різними режимами, МПа

З аналізу результатів вимірювання твердості дослідного сплаву (таблиця 5.15.) встановлено, що її значення, після різних режимів термічного впливу, практично не змінились та перебувають у зазначених, в процесі оптимізації (див. Розділ 4), межах – HB = 680...750 МПа.

Таким чином, результати мікроструктурних досліджень та вимірювань твердості свідчать про термічну стабільність бронзи БрОЗАЗ до температури, принаймні, 700 °С протягом її впливу до 6 годин за рахунок сталої незмінності фазового складу та структурного стану матеріалу у межах, як найменше, дослідженого температурно-часового інтервалу.

5.6 Промислове випробування бронзи БрОЗАЗ в умовах ливарного цеху ТОВ "ПК"Перспектива" (м. Дніпро)

З метою оцінки можливості використання бронзи БрОЗАЗ як ливарного матеріалу було виготовлено 770 кг дослідно-промислової партії виливків "Вкладиш" масою 55 кг кожна та оцінили їх якість до та після їх механічної обробки.

У ливарному цеху підприємстві ТОВ "ПК "Перспектива" цей виливок виготовляють з бронзи БрА9ЖЗЛ.

Відповідно до вимог технологічної документації, дані виливки контролюють на відповідність хімічного складу, відсутність на механічно обробленій литої деталі тріщин, раковин, засорів, на відповідність литої деталі розмірам креслення.

На час проведення випробувань, виливки "Вкладиш" поточного виробництва характеризувались такими показниками браку: виправний брак - 15...22 %; кінцевий брак - 42...77 %.

Основним видом браку виливків "Вкладиш" із бронзи БрА9ЖЗЛ зазвичай є усадкові та газові раковини.

5.6.1 Виготовлення ливарних форм

Для виробництва дослідно-промислової партії виливків "Вкладиш" з бронзи БрОЗАЗ використовували одномісні ливарні піщано-рідкоскляні форми виготовлені за СО₂-процесом – за технологією, з використанням оснастки та матеріалів, прийнятих для виробництва цих виливків з бронзи БрА9ЖЗЛ у ливарному цеху підприємства ТОВ "ПК "Перспектива".

Ливникова система виливків "Вкладиш" являла собою ливникову чашу, розташовану по центру горизонтально розташованого виливка з боку її найбільшої пласкої стінки.

По закінченні заливки дана конструкція ливникової системи забезпечувала живлення розплавом виливки. Тобто, по суті, ливникова чаша

після заливання форми розплавом виконувала функції верхнього надливу відкритого типу. При цьому розміри ливникової чаші були такими, що в процесі затвердіння виливки розплав з ливникової чаші безпосередньо надходив до термічного центру виливка. Дана особливість використовуваної ливникової системи забезпечувала не тільки вільний вихід повітря їхньої робочої порожнини ливарної форми при заливці, але й попереджала появу усадкової раковини в самому виливку.

Виготовлення ливарних форм проводили шляхом ручного набивання піщано-рідкоскляної суміші, що містить 5 % рідкого натрієвого скла щільністю 1,43 г/см³ і силікатним модулем 2,93 [75, 76].

Приготування суміші проводили в змішувачі лопаткового типу шляхом завалки в нього, при працюючому змішувачі, необхідного навішування сухого кварцового піску і заливки відповідного навішування рідкого натрієвого скла.

Перемішування кварцового піску з рідким натрієвим склом проводили протягом 10...12 хв. Після цього приготовлену суміш вивантажували зі змішувача і проводили набивання напівформ по дерев'яній моделі виливки і ливникової чаші.

Після закінчення набивання у напівформах виконували наколи та проводили продування наколів газоподібним вуглекислим газом протягом 40...50 с. Після закінчення продування з напівформ витягували моделі, переміщували напівформи на заливний плац, спарювали та закріплювали скобами між собою. Заливку розплавом бронзи виготовлених форм проводили через 50...70 хв. після закінчення парування їх напівформ.

5.6.2 Плавка та заливання в ливарні форми бронзи БрОЗАЗ, підготовка виливків до контролю якості

Плавку бронзи БрОЗАЗ вели в індукційній печі ІСТ-0,16 у графітовому тиглі. В якості шихти використовували катодну мідь марки М1, олово марки О2 і алюміній марки А7, а також 20...25 % повернення (ливники).

Плавку проводили під шаром попередньо просушеного при 210 ± 10 °C деревного вугілля. Товщина шару деревного вугілля на дзеркалі розплаву в тиглі у процесі плавки становила ~ 1...4 см.

Плавку починали з розплавлення навішування міді, яке спочатку завантажували в піч і присипали невеликою кількістю вугілля. Після повного розплавлення міді у піч давали «повернення».

Після повного розплавлення «повернення» розплав нагрівали до 1150...1200 °C розкислювали фосфористою міддю (МФ1) з розрахунку 0,01 % від маси розплаву в печі з наступним перемішуванням розплаву протягом 10...20 с березовою жердиною. Перед введенням у розплав міді, шматочки фосфористої міді розміром 3...5 мм попередньо нагрівали до 500...550 °C.

Після закінчення перемішування в розплав вводили алюміній, перемішували розплав протягом 5...15 с, а потім вводили олово і після 1...2 хв. знову перемішували березовою жердиною.

Після закінчення перемішування проводили замір температури розплаву. Температуру розплаву заміряли W-Mo термопарою, гарячий спай якої був захищений кварцовим ковпачком, в комплекті з електронним потенціометром КСП-3. При досягненні розплавом 1150...1170 °C з його дзеркала скачували шлак і випускали у попередньо нагрітий до 300...400 °C ківш з якого проводили заливання ливарних форм.

Через 2...3 год. з моменту закінчення заливки виливки вибивали з їх ливарних форм і охолоджували на повітрі не менше 12 год. Від охолоджених виливків абразивним колом відокремлювали ливникову чашу, металевою щіткою очищали поверхню виливків та візуально оцінювали їхню якість.

5.6.3 Якість виливків «Вкладиш» із бронзи БрОЗАЗ

Під час випробування було відлито 14 виливків "Вкладиш" (7 плавок), якість яких оцінювали візуально до та після їх механічної обробки на наявність на поверхні виливів та литих деталей неприпустимих дефектів металургійного походження, а також на відповідність хімічного складу розробленій в роботі бронзі БрОЗАЗ.

Встановлено, що у всіх плавках вміст алюмінію та олова знаходився у межах 3...4 % (мас.) кожного, а вміст заліза та кремнію не перевищував 0,2 % (мас.) кожного. На поверхні виливків та литих деталей з бронзи БрОЗАЗ були відсутні будь-які неприпустимі дефекти металургійного походження, а сама лита бронза добре механічно обробляється лезовим інструментом. При цьому кінцевий брак за ознакою перевищення кількості шпаристості та усадкових раковин в осьовій частині виливків, який у виливках з бронзи БрА9ЖЗЛ різних партій складає 42...77 %, відсутній у виливках з бронзи БрОЗАЗ.

Про це, зокрема свідчить зовнішній вигляд механічно обробленої литої деталі "Вкладиш", представленої на рис. 5.29.



Рисунок 5.29 – Зовнішній вигляд литої деталі "Вкладиш" із бронзи БрОЗАЗ після механічної обробки

Всі виливки "Вкладиш" промислової партії з бронзи БрОЗАЗ після відповідної механічної обробки буди передані "Замовнику" для їх подальшого використання у відповідних агрегатах про що свідчить акт випробувань наведений в Додатку Б.

5.7 Впровадження нових наукових даних у навчальний процес ННІ ІПБТ УДУНТ

Одержані нові наукові дані щодо закономірностей евтектикоперитектичного структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз впроваджені у навчальний процес дисципліни «Матеріалознавство кольорових та рідкоземельних металів та сплавів» студентів спеціальності 132 Матеріалознавство ННІ ІПБТ УДУНТ (Додаток В).

5.8 Висновки по розділу 5

За результатами досліджень встановлено, що бронза з вмістом Al i Sn
 ...4% (мас.) кожного має:

- температура ліквідус (t_L) – 1037…1050 °С;

- температура солідус (t_s) – 955…997 °С;

- абсолютно утруднена лінійна усадка (α_{Ay}) – 0,39...0,43 %;

- вільна лінійна усадка (α_B) – 1,31…1,49 %;

- температура переходу з пластичного в пружний стан (t_{ПУ}) – 255...305 °C;

- уявна щільність при кімнатній температурі – 7840...7870 кг/м³;

- ударна в'язкість (КСU) – 57…62 Дж/см².

Це дає підставі вважати цю бронзу ливарною та рекомендувати її для виготовлення фасонних виливків

2. За результатами корозійних випробувань встановлено, що бронза БрОЗАЗ, з-поміж досліджених ливарних бронз, характеризується найкращим рівнем антикорозійних властивостей і може бути рекомендована для виготовлення литих деталей, що експлуатують на повітрі в водопровідній або морській воді

3. Дослідженнями на зносостійкість встановлено, що найкращу, у порівнянні зі стандартизованими бронзами БрО5Ц5С5 та БрА9Ж3Л,

зносостійкість має розроблена в роботі бронза БрОЗАЗ. Вона характеризується найменшою втратою матеріалу з робочої поверхні тертя та найдовшим шляхом тертя до досягнення значимих показників деформації.

4. Результати представлених досліджень, свідчать то те, що бронзи БрО5Ц5С5 та БрА9Ж3Л поступаються запропонованому ливарному матеріалу БрО3А3 за показниками зносостійкості через те, що у їх складі присутніми є евтектоїдні структурні складові з кристалами твердих фаз δ -Cu₃₁Sn₈ у першому випадку та γ_2 -Cu₉Al₄ у другому.

5. За результатами випробувань встановлено, що оптимальне сполучення Al та Sn 3...4 % кожного задовольняє прийнятим у промисловій практиці, щодо показника коефіцієнта тертя.

6. В роботі запропонована математична модель, яка визначає зміну коефіцієнта тертя бронзи БрОЗАЗ від вмісту Cu, Al та Sn та амбівалентної складової Al та Sn. Для цього була розв'язана система лінійних алгебраїчних рівнянь, яка показала адекватність отриманих результатів експериментальним значенням.

7. Отримана математична модель дозволяє визначати для виробництва потрібний вміст Al та Sn в бронзі БрОЗАЗ з метою забезпечення заданого їй рівня коефіцієнта тертя.

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

9. Результати мікроструктурних досліджень та вимірювань твердості свідчать про термічну стабільність бронзи БрОЗАЗ до температури, принаймні, 700 °C упродовж її впливу до 6 годин за рахунок сталої незмінності фазового складу та структурного стану матеріалу у межах, якнайменше, дослідженого температурно-часового інтервалу.

10. Нова бронза БрОЗАЗ була випробувана ТОВ "ПК"Перспектива" для виготовлення 3a виливки «Вкладиш». результатами промислових випробувань виливків бронзи БрОЗАЗ відсутність встановлена неприпустимих дефектів металургійного походження на їх поверхні та добра оброблюваність бронзи механічна литої лезовим інструментом. Підприємством підтверджена відсутність кінцевого браку за ознакою перевищення кількості шпаристості та усадкових раковин у виливках з бронзи БрОЗАЗ, який є звичайним для бронзи широкого вжитку БрА9ЖЗЛ (Додаток Б).

11. Одержані нові наукові дані щодо закономірностей евтектикоперитектичного структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз впроваджені у навчальний процес «Матеріалознавство кольорових та рідкоземельних металів та сплавів» студентів спеціальності 132 Матеріалознавство ННІ ІПБТ УДУНТ (Додаток В).

5.9 Список використаних джерел в розділі 5

У розділі 5 використані джерела [14, 17, 19, 20, 23, 48, 114-127]. Їх найменування представлені у загальному списку використаних джерел.

ЗАГАЛЬНІ 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-Cu¹ 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 АІ до 7,4 % (мас.) також за евтектичною діаграмою Си-АІ 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-Си твердого розчину, із вмістом Sn 3...4 % (мас.) набувають двофазної α-Cu + Cu₅Sn структури, а при вмісті Sn понад 4 % (мас.) фазові супроводжуються виникненням в структурі продуктів перетворення евтектоїдного розпаду β -Cu₅Sn $\rightarrow \alpha$ -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, $\delta = 20...30$ %, КСU = 57...62 Дж/см², НВ = 680...750 МПа) має бронза із вмістом алюмінію – 3...4 % (мас.) та олова – 3...4 % (мас.) (бронза БрОЗАЗ).

4. Обгрунтований 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 БрОЗАЗ температура ліквідус (t_L) складає 1037...1050 °C, температура солідус (t_S) – 955...997 °C, температура переходу з пластичного в пружний стан ($t_{\Pi y}$) – 255...305 °C, 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 БрОЗАЗ є двофазною з загальною твердістю НВ 680...750 МПа, мікротвердістю (Нµ) α-фази 1142...1364 МПа, β-фази 4985...5275 МПа. З появою небажаних домішок у складі бронзи БрОЗАЗ мікротвердість її матриці (Нµ) 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 БрОЗАЗ, БрО5Ц5О5 та БрА9ЖЗЛ бронза БрОЗАЗ 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 БрОЗАЗ корозійні осередки виникають через міжкристалітну взаємодію на двофазній границі α -Cu $\leftrightarrow \beta$ -Cu₅Sn у поверхневій зоні, де і локалізуються без активного просування від поверхні в глибину. На відміну від бронзи БрОЗАЗ у бронзі БрО5Ц5С5 корозійні пошкодження проникають з поверхні в глибину зразків по ділянках міжкристалітної взаємодії евтектоїдних фазових складових Cu + Cu₃₁Sn₈. Характер ураження бронзи БрА9ЖЗЛ 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 → клімат-камера → морська вода.

8. За результатами триботехнічних випробувань доведено, що бронза БрОЗАЗ є преференційною за показниками зносостійкості проти бронз БрО5Ц5С5 та БрА9ЖЗЛ. 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 БрА9ЖЗЛ. У той самий час стабілізована фаза β -Cu₅Sn, що має близьку за параметром до α -Cu твердого розчину ОЦК гратку, в бронзі БрОЗАЗ зберігається в структурі без твердофазного перетворення. При цьому коефіцієнт тертя бронзи БрОЗАЗ 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 БрОЗАЗ 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 БрОЗАЗ 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 евтектикоперитектичного структуроутворення олов'яно-алюмінієвих бронз впроваджені у навчальний процес дисципліни «Матеріалознавство кольорових металів та сплавів» студентів спеціальності 132 – Матеріалознавство ННІ ШБТ УДУНТ.

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

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Branco W. Schipper, Hsiu-Chuan Lin, Marco A. Meloni, Kjell Wansleeben. Estimating global copper demand until 2100 with regression and stock dynamics. *Resources, Conservation & Recycling*. 2018. № 132. P. 28–36. URL : <u>https://www.researchgate.net/publication/324867279_Estimating_global_copper_demand_until_2100_with_regression_and_stock_dynamics</u> (Last_accessed: 24.08.2022).

2. Гнатуш В. Мировой рынок литья 2012-2014: итоги и прогнозы. Агентство Литье++. URL: <u>https://on-v.com.ua/novosti/biznes/mirovoj-rynok-</u>litya-2012-2014-itogi-i-prognozy/ (дата звернення : 25.08.2022).

3. 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.

4. Кондратьев В.Б., Попов В.В., Кедрова Г.В. Глобальный рынок меди (продолжение). *Горная Промышленность*. 2019. № 4 (146). С. 100–101. URL: <u>https://mining-media.ru/ru/article/anonsy/15030-globalnyj-rynok-medi-prodolzhenie</u> (дата звернення: 24.09.2022).

5. GLOBE NEWSWIRE – Reportlinker.com объявляет о выпуске отчета «Глобальная индустрия высокоэффективных сплавов», Нью-Йорк. 17 июля 2020 г. URL: <u>https://www.reportlinker.com/p092569/?utm_source=3</u> (дата звернення: 23.07.2022).

 Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes / Edited by Luca Collini. Croatia: InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka.
 2012. 178 c. URL: <u>http://www.issp.ac.ru/ebooks/books/open/Copper_Alloys_-</u> <u>Early_Applications_and_Current_Performance_-_Enhancing_Processes.pdf</u>. (Last accessed: 23.08.2022).

7. Лужнов Ю.М., Александров В.Д. Основы триботехники /под ред. Ю.М. Лужнова. Москва : МАДИ, 2013. 136 с.

 8. Основные требования, предъявляемые к антифрикционным сплавам

 <u>https://chiefengineer.ru/tehnicheskie-discipliny/materialovedenie/osnovnye-</u>

 <u>trebovaniya-predyavlyaemye-k-antifrikcionnym-splavam/</u> (дата звернення :

 25.09.2022).

9. Антифрикционные материалы на основе цветных металлов. https://extxe.com/28547/antifrikcionnye-materialy-na-osnove-cvetnyh-metallov/.

10.Свойстваиклассификациябронзовыхсплавов.URL : https://www.drive2.ru/b/2748209/ (дата звернення : 11.07.2022).

11. Бронза сплавы и марки. URL: <u>https://metallicheckiy-</u> portal.ru/marki_metallov/bro (дата звернення : 10.08.2022).

12. Грешта В.Л., Лисиця О.В., Степанова Л.П. Кольорові метали та сплави на їх основі : навчальний посібник. Запоріжжя: ЗНТУ, 2014. 286 с.

13. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов. Москва : МИСИС, 2005. 432 с.

14. Меркулова Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов : учеб. пособ. Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2008. 312 с.

15. Мальцев М. В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов., 2-е изд. Москва : Металлургия, 1970. 364 с.

16. Мысик Р.К., Сулицин А.В., Брусницын С.В. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов: учебное пособие. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. 140 с.

17. Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Москва : Металлургия, 1974. 488 с.

18. Арзамасов Б. Н., Брострем В. А., Буше Н. А. и др. Конструкционные материалы : справоч. под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. Москва : Машиностроение, 1990. 688 с.

19. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учебник для вузов. / А.В. Курдюмов, М.В. Пикунов, В.М. Чурсин, Е.Л. Бибиков. 2-еизд., доп. и перераб. Москва : МИСИС, 1996. 504 с.

20. Материаловедение : учебник для вузов / Арзамасов Б.Н., Макарова В.И., Мухин Г.Г. и др. / под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина. 8-еизд, стереотип. Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. 648 с.

21. ASM Metals Handbook. Volume 03: Alloy Phase Diagrams / ASM International. URL : <u>http://www.asminternational.org/search/-</u>/journal_content/56/10192/25871543/PUBLICATION

22. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / Под ред. М. Е. Дрица. Москва : Наука. 1979. 246 с.

23. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справоч. в 3 т. / под. общей редакцией Н. П. Лякишева. Москва : Машиностроение, 1997. Т 2. 1024 с.

24. Алюминиевые бронзы. URL : <u>https://vuzlit.com/2086363/alyuminievye</u> <u>bronzy</u> (дата звернення : 14.03.2022).

25. Осинцев О. Е., Федоров В. Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник. Москва : Машиностроение, 2004. 336 с.

26. Литейные бронзы / К. П. Лебедев, Л. С. Райнес, Г. С. Шемтов и др. Ленинград : Машиностроение, 1973. 312 с.

27. 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.

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

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

30. 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.

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

32. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов. Москва : Металлургия, 1980. 256 с.

33. Комков В. Г., Стариенко В. А. Физико-механические свойства легированных меди и оловянной бронзы. Электронное научное издание «Ученые заметки ТОГУ». 2013, Том 4, № 4, С. 1322–1329. URL : <u>https://ejournal.pnu.edu.ru/media/ejournal/articles-2014/TGU_4_254.pdf</u> (дата звернення : 18.04.2022).

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

35. 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: <u>https://nmetau.edu.ua/file/--molvch-2021-full.pdf</u>.

36. Влияние легирующих компонентов и примесей на свойства сплавов меди. URL : <u>https://www.sinref.ru/000_uchebniki/03400metalurg/010_uvelirnoe_hudojestv_litio_po_modelam_splavov_medi_1991/015.htm</u> (дата звернення: 26.04.2022).

37. Soares D.F., Abreu M., Barros D., Castro F. Experimental study of the Cu-Al-Sn phase equilibria, close to the copper zone. *Journal of Mining and Metallurgy Section B: Metallurgy*. 2017. $N_{\rm D}$ 53(00). P. 209–213. URL : <u>https://www.researchgate.net/publication/320071059</u> (Last accessed: 06.06.2022).

38. 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

39.Бронзыоловянныелитейные.URL : https://on-v.com.ua/novosti/texnologii-i-nauka/bronzy-olovyannye-litejnye/

40. Влияние химических элементов на свойства медных сплавов. URL: <u>http://markmet.ru/tehnologiya_metallov/vliyanie-khimicheskikh-</u> elementov-na-svoistva-mednykh-splavov (дата звернення: 26.04.2022).

41. Влияние примесей на алюминиевые бронзы. URL: <u>https://cmtorg.ru/news/2011_02_15/</u> (дата звернення: 23.03.2022).

42. Свойства алюминиевых бронз. URL: <u>https://cvet-</u> metall.com/articles/svoystva-alyuminievyih-bronz/ (дата звернення: 17.04.2022).

43. Живетьев А. С., Головко Е. А., Лапоногова П. А. Влияние малых добавок лигатуры Al-Ti-B на механические и эксплуатационные свойства оловянной бронзы. *Инновационные технологии в литейном производстве :* материалы междунар. науч.-техн. конф., посвящённой 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана 22–23 апреля 2019 г. Москва : ИИУ МГОУ, 2019. С. 202–205.

44. Древинг В.П. Правило фаз. Издательство Московского Университета, 1954. 173с.

45. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справоч. в 3 т. / под. общей редакцией Н. П. Лякишева. Москва : Машиностроение, 1997. Т 1. 992 с.

46. Структура двойных сплавов : в 2-х томах/ М. Хансен, К. Андерко. Москва : Металлургиздат, 1962. Т. 1 608 с.

47. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А. Е. Вол, И. К. Каган. Москва : Наука. 1979. Т. 4. 576 с.

48. 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: <u>https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.07</u>.

49. Hajek J., Kriz A., Chocolaty O., Pakula D. Effect of Heat Treatment on Microstructural Changes in Aluminum Bronze. *Arch. Metall. Mate.* 2016. Vol. 61 № 3. P. 1271–1276.

50. Богачев И.Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы. Москва : Металлургия, 1972. 192 с.

51. Варлимонт Х. Дилей Л. Мартенситные превращения в сплавах на основе меди, серебра и золота. Москва : Наука, 1980. 207 с.

 52. Энциклопедия по машиностроению XXL. URL: https://mash-xxl.info/page/099094033088184071200186155168151121094050109164/ (дата звернення: 05.04.2022).

53. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем Москва : Металлургия, 1990. 240 с.

54. Fürtauer S., Li D., Cupid D., Flandorfer H. The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results. *Intermetallics*. 2013. № 34. P. 142-147. URL : <u>https://www.researchgate.net/publication/257426435_The_Cu-</u>

<u>Sn_phase_diagram_Part_I_New_experimental_results</u> (Last accessed: 11.03.2022).

55. Li D., Franke P., Fürtauer S., Cupid D., Flandorfer H. The Cu-Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics*. 2013. № 34. 148-158. URL : <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2012.10.010</u> (Last accessed: 12.02.2022).

56. ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys (2001) . URL : <u>https://books.google.com.ua/books?hl=uk&lr=&id=sxkPJzmkhnUC&oi=f</u> <u>nd&pg=PA3&dq=copper+alloys+properties&ots=ALru4fmwiT&sig=LpJwaHeZgl</u> <u>wGgWtJ4m38xyCK45E&redir_esc=y#v=onepage&q=copper%20alloys%20prope</u> <u>rties&f=false.</u> 57. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов : справочник в 2-х т./ пер. с англ. П.К. Новика [и др.]; под ред. И.И. Новикова и И.Л. Рогельберга. Москва : Металлургиздат, 1962. 609 с.

58. Аносов В. Я, Озерова М. И., Фиалков Ю.Я. Основы физикохимического анализа. Москва.: «Наука», 1976. 504 с.

59. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов : справочник. Москва : Металлургия, 1987 208 с.

60. Пикунов М.В. Десипри А.И. Металловедение Москва : Металлургия, 1980. 256 с.

61. Исайчев И., Салли И. Превращения в эвтектоидных сплавах Cu-Sn. Журнал технической физики. 1940. Т. 10, №9. С. 751-756.

62. Розенберг В.М. Дзуцев В.Т. Диаграммы изотермического распада в сплавах на основе меди. Москва : Металлургия, 1989. 326 с.

63. Курдюмов Г.В. Бездиффузионное (мартенситное) превращение *Журнал технической физики*. 1948, Т. 8, Вып. 8. С. 999-1025.

64. Курдюмов Г.В. К теории мартенситных превращений. Проблемы металловедения и физики металлов. 1952, Вып 3. С. 9-44.

65. Коваль Ю.Н. Немошкаленко В.В. О природе мартенситных превращений. Киев:, 1998, №1. 22 с. (Препринт ИМФ им. Г.В. Курдюмова НАНУ).

66. Ошкадеров С.П. К вопросу о природе мартенситообразования в углеродистых сталях *Успехи физики металлов*. 2011, Т.12. Вып. 2. С. 269-293.

67. Лободюк В.А., Эстрин Э.И. Мартенситные превращения Москва .: Физматлит, 2009. 352 с.

68. Коваль Ю.Н. Лободюк В.А. Деформационные явления при мартенситных превращениях. Успехи физики металлов. 2006, Т.7. С. 53-116.

69. Исайчев И. Превращения в эвтектоидных сплавах Cu-Sn. Журнал технической физики. 1939, Т.9, №14 С. 1286–1292.

70. Jabłońska M. Thermal and structural analysis of high-tin bronze of chemical composition corresponding to the composition of the singing bowl / M.

Jabłońska, T. Maciąg, M. Nowak, T. Rzychoń, M. Czerny, K. Kowalczyk // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. № 137. P. 735–741. URL : <u>https://doi.org/10.1007/s10973-019-08015-z</u>

71. Gorecki T., Crol S., Tokarski M. Effect of the Rate of Continuous Cooling from the β -Phase Region on the Phase Composition Structure and Properties of Cu-10Al-3Fe-2Mn Aluminum Bronze. *Trans. JIM.* 1979.Vol. 20. P. 24–32.

72. Mirkovic D., Gröbner J., Schmid-Fetzer R Liquid demixing and microstructure formation in ternary Al-Sn-Cu alloys. *Materials Science and Engineering*. 2008. A 487. P. 456–467. URL : <u>https://www.researchgate.net/publication/257335091_Liquid_demixing_and_micr_ostructure_formation_in_ternary_Al-Sn-Cu_alloys</u>. (Last accessed: 20.08.2022).

73. Фазовая диаграмма системы Al-Sn. *Химический портал*. URL: <u>https://himikatus.ru/art/phase-diagr1/Al-Sn.php</u>. (дата звернення: 25.08.2022).

74. Репях С.И. Технологические основы литья по выплавляемым моделям. Днепропетровск: Лира, 2006. 1056 с.

75. 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. C. 68–77. DOI: <u>https://doi.org/10.33271/nvngu/20211/068</u> (*Scopus*).

76. 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 Universytet*u. 2021. №4 (184). P. 41– 46. DOI: https://doi.org/10.33271/nvngu/20214/041 (*Scopus*).

77. 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). P. 5–13. URL: https://pratsi.op.edu.ua/articles/show/20951.

78. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Москва: Металлургия, 1970. 366 с.

79. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин – Москва : Физматлит, 1961. 863 с.

80. ASTM E3 - 11(2017) Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens.

81. Попилов Л. Я., Зайцева Л. П. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов. Москва : Металлургиздат, 1963. 410 с.

82. Коваленко В.С. Металлографические реактивы Москва : Металлургия, 1981. 120 с.

83. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления : справочное издание. Перевод с нем. Москва : Металлургия, 1988. 400 с.

84. Гоулдстейн Дж., Яковица Х. Практическая растровая электронная микроскопия. Москва : Мир, 1978. 656 с.;

85. Кальнер В.Д., Зильберман А.Г. Практика микрозондовых методов исследования металлов и сплавов. Москва : Металлургия. 1981. 216 с.;

86. Приборы и методы физического металловедения / Пер. с анг. Под ред. Ф. Вейнберга. Москва : Мир, 1974. Выпуск 2. 364 с.

87. Шипачёв В.С. Высшая математика: ученик для вузов. Москва : Высшая школа. 1998. 479 с.

88. Новик Ф.С., Арсов Я. Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования . Москва: Машиностроение, 1980. 304 с.

89. Кривошеев А.Е., Белай Г.Е., Соценко О.В. Основы научных исследований в литейном производстве. Киев-Донецк : Высшая школа, 1979. 168 с.

90. Белай Г.Е., Дембовский В.В., Соценко О.В. Организация металлургического эксперимента: учеб. пособие. Санкт-Петербург : СЗТУ, 2010. 225 с.

91. Грачёв Ю.П., Плаксин Ю.М. Математические методы планирования эксперимента. Москва: ДеЛи принт, 2005. 296 с.

92. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке / пер. с англ. под ред. Э. К. Лецкого. Москва: Мир, 1980. 610 с.

93. Репях С.И., Соценко О.В., Жегур А.А. О типичных ошибках при обработке экспериментальных данных (памятка для начинающих исследователей). Литьё Украины. 2011. № 11. С. 18–30.

94. The Liquidus Curves of the Ternary System: Aluminium-Copper-Tin. Andrew, J.; Edwards, C. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* (1905-1934). 1909-09-18. 82 (558). P. 568–579.

95. Kotadia H.R., Patel J.B., Fan Z., Doernberg E., Schmid-Fetzer R. Processing of Al-45Sn-10Cu Based Immiscible Alloy by a Rheomixing Process. *Solid State Phenomena*. 2008. Vols. 141-143. P.529-534. URL : <u>https://www.researchgate.net/publication/239059111</u> (Last accessed: 12.03.2022).

96. Kotadia H.R., Panneerselvam A., Mokhtari O., Green M.A., Mannan S. H. Massive spalling of Cu-Zn and Cu-Al intermetallic compounds at the interface between solders and Cu substrate during liquid state reaction. *Journal of Applied Physics*. 2012. 111,074902. URL : <u>https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3699359</u> (Last accessed: 13.08.2022).

97. Chang Y. A., Neumann J. P., Mikula A., Goldberg D. The Al–Cu–Sn (Aluminum-Copper-Tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1980. Vol. 1.
P. 82–84. URL : <u>https://link.springer.com/article/10.1007/BF02883303</u>.

98. Yan N., Hong Z.Y., Geng D.L., Wang W.L., Wei B. Phase separation and structure evolution of ternary Al–Cu–Sn immiscible alloy under ultrasonic levitation condition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 544. P. 6–12. URL : <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.147Get rights and content</u>,

99. Watanabe H., Kono N., Sengoku T., Ishizaka M. Phase Diagram in the Copper-Rich Region of the Ternary Copper-Aluminum-Tin System. *Shindo Gijutsu Kenkyukai-Shi*, 1975. № 14, P. 170–176.

100. Kotadia H.R., Doernberg E., Patel J.B., Fan Z., Schmid-Fetzer R. Solidification of Al-Sn-Cu Based Immiscible Alloys under Intense Shearing.

Metallurgical and Materials Transactions A. 2009. V. 40. P. 2202–2211. DOI: 10.11007/s11661-009-9918-x (Last accessed: 15.08.2022).

101. Amira Nassar, Alia S. Taha, Ahmad Labee and El Said Abdullatif Gouda. Structure and Properties of the Al-Sn-Cu Bearing Alloy under Different Cold Rolling Conditions. Journal of Materials Science and Engineering. 2015. B 5 (7-8) P. 298-304. DOI: 10.17265/2161-6221/215.7-8.007 (Last accessed: 09.07.2022).

102. Lucchetta M.C., Saporiti F., Audebert F. Improvement of surface properties of an Al-Sn-Cu plain bearing alloy produced by rapid solidification. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019., Vol. 805, P. 709–717. DOI: <u>https://doi.Org/10.1016/j.jallcom.2019.07.082</u> (Last accessed: 11.02.2022).

103. Belov N. A., Mikhailina A. O., Alabin A. N., Stolyaroval O. O. Theoretical and Experimental Study of the Al–Cu–Si–Sn Phase Diagram in the Range of Aluminum Alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. Vol. 58, $N_{\rm D}N_{\rm D}$. 3–4. P. 195-201. DOI : <u>10.1007/s11041-016-9988-5</u> (Last accessed: 17.03.2022).

104. Рабинович Б.В. Введение в литейную гидравлику. Москва: Машиностроение, 1966. 423 с.

105. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. Ленинград : Машиностроение, 1976. 216 с.

106. Гуляев А.П. Металловедение. Москва: Металлургия, 1986. 544 с.

107. Пчелінцев В.О. Кристалографія, кристалохімія та мінералогія: нНавчальний посібник. Суми: Вид-во СумДУ, 2007. 226 с.

108. Новоселов К.Л. Основы геометрической кристаллографии : учебное пособие. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. 73 с.

109. Кімстач Т. В., Узлов К. І., Реп'ях С. І., Солоненко Л. І. 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.PMHTM.2413.050722.41.858.
110. 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.

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

112. Кімстач Т.В., Реп'ях С.І., Узлов К.І., Усенко Р.В. Оптимізація припустимої кількості домішок в антифрикційній бронзі БрОЗАЗ. *«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

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

114. 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.

115. 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: <u>https://hrcak.srce.hr/en/file/386178/</u>.

116. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов : учебное пособие для вузов. Москва : ОООТИД «Альянс», 2006. 472 с

117. Коррозия и защита металлов. В 2 ч. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов : учебно-методическое пособие/ Н. Г. Россина, Н.

А. Попов, М. А. Жилякова, А. В. Корелин. Екатеринбург : Изд-во Урал. унта, 2019. 108 с.

118. 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.PMHTM.2413.010721.36.780.

119 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: <u>https://nmetau.edu.ua/file/--sbornik-varna-2021-full.pdf</u>.

120. Hajek J. Effect of Heat Treatment on Microstructural Changes in Aluminum Bronze / J. Hajek, A. Kriz, O. Chocolaty, D. Pakula// Arch. Metall. Mater, Vol. 61 (2016), №3. P. 1271–1276.

121. K., Repiakh S., Mazorchuk V., Dziubina A. Phase composition, structure and mechanical properties of industrial bronze BrA9Zh3L additionally doped with zinc. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 5, P. 349–364.

122. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. Пер. с нем. Москва : Металлургия, 1984.400 с.

123. Данченко В.Н. Миленин А.А., Ярошенко О.А., Андреев В.В., Самсоненко А.А. Теоретическое исследование напряженнодеформированного состояния металла при прокатке сортовых профилей из специальных марок сталей. *Обработка материалов давлением*. 2009. № 2 (21). С. 72–75.

124. Шломчак Г.Г. Реометалліка: монографія / Г.Г. Шломчак. Дніпро: Ліра, 2021. 312 с.

125. Дзугутов М.Я. Пластическая деформация высоколегированных сталей и сплавов. Москва : Металлургия, 1977. 480 с.

126. Рахманкулов М.М., Паращенко В.М. Технология литья жаропрочных сплавов. Москва.: «Интермет Инжиниринг», 2000. 464 с.

127. Jacko M.G., Spurgeon W.M., Rusnak R.M., Catalano S.B., Thermal Stability and Fade Characteristics of Friction Materials. *SAE Transactions*, 1968. Vol. 77, Chapter 2. P. 1474–1491. URL: <u>http://www.jstor.org/stable/44565231/</u>.

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ 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. C. 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 Universytet*u. 2021. № 4 (184). P. 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. *Колективна монографія «Moderní aspekty vědy»: XXII. Díl mezinárodní kolektivní monografie* : Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o.. Česká republika: Mezinárodní Ekonomický Institut s.r.o. 2022. P. 445–464. URL: <u>http://perspectives.pp.ua/public/site/mono/mono-22.pdf</u> (*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: <u>https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.07</u>.

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: <u>https://doi.org/10.34185/0543-5749.2020-3-28-38</u>.

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

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: <u>https://doi.org/10.34185/tpm.6.2021.05</u>.

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.PMHTM.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 хімічнім складом олов'яно-алюмінієвої бронзи. *Системні технології*. 2022. № 4 (141). С. 27–41. URL: <u>https://journals.nmetau.edu.ua/index.php/st/issue/view/124/98</u> *(Index Copernicus International)*.

Патент України на корисну модель:

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. № и202200023; 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: <u>https://nmetau.edu.ua/file/--sbornik-varna-2021-full.pdf</u>.

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: <u>https://nmetau.edu.ua/file/--molvch-2021-full.pdf</u>.

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: <u>https://hrcak.srce.hr/en/file/386178/</u>.

17. **Кімстач Т. В.,** Реп'ях С. І., Узлов К. І., Усенко Р. В. Оптимізація припустимої кількості домішок в антифрикційній бронзі БрОЗАЗ. *«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.

Додаток Б АКТ ПРОМИСЛОВОГО ВИПРОБУВАННЯ



промислового випробувания броизи БрОЗАЗ

Ми, що підписалися нижче, склали цей акт в тому, що в 2021 році в умовах ТОВ "Промислова компанія "Перспектива" проведено випробування бронзи БрОЗАЗ (олово – 3...4%, алюміній – 3...4%, домішки – до 0,4%, мідь – залишок) для виготовлення виливків "Вкладиш" чистовою масою 55 кг, що у наявний час виготовляють з бронзи марки БрА9ЖЗЛ шляхом її заливання в піщано-рідхоскляні ливарні форми.

Під час випробування було відлито 14 виливків "Вкладиш" (загальна маса литих деталей 770 кг). Якість виливків оцінювали візуально до та після їх механічної обробки на наявність на поверхні виливів та литих деталей неприпустимих дефектів металургійного походження.

За результатами досліджень якості встановлено, що на поверхні виливків та литих деталей з бронзи БрОЗАЗ були відсутні будь які неприпустимі дефекти металургійного походження, а сама лита бронза добре механічно обробляється лезовим інструментом. При цьому кінцевий брак за ознакою перевищення кількості шпаристості та усадкових раковин в осьовій частині виливків, який у виливках з бронзи БрА9ЖЗЛ різних партій складас 42...77 %, відсутній у виливках з бронзи БрОЗАЗ.

Всі виливки "Вкладиш" промислової партії з бронзи БрОЗАЗ після відповідної механічної обробки були передані "Замовнику" для їх подальшого використання у відповідних агрегатах.

Від НМетАУ: Професор, д.т.н. К.І. Узлов no/ Ст. виклада́ч Т.В. Кімстач

Від ТОВ "ПК"Перспектива": Зам. директора В.В. Ценовой

Додаток В

АКТ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ В НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС



про впровадження в навчальний процес матеріалів дисертаційної роботи Кімстач Т.В на тему: «Дослідження та розробка олов'яно-алюмінісвої бронзи з підвищеними ливарними, триботехнічними та корозійними властивостями»

Комісія в складі: керівника навчального відділу Володимира Пульпінського, декану факультету якості та інженерії матеріалів к.т.н., доц. Ольги Носко, в/о завідувача кафедри матеріалознавства та термічної обробки металів, д.т.н, проф. Леоніда Дейнеко, склали даний акт про наступне.

Результати дисертаційної роботи на тему «Дослідження та розробка олов'яно-алюмінієвої бронзи з підвищеними ливарними, триботехнічними та корозійними властивостями», що виконана старшим викладачем кафедри матеріалознавства та термічної обробки металів Тетяною Володимирівною Кімстач впроваджено в навчальний процес дисципліни «Матеріалознавство кольорових та рідкоземельних металів та сплавів» щодо сучасних теоретичних уявлень стосовно закономірностей структуроутворення сплавів на основі міді та їх властивостей для студентів спеціальності 132 Матеріалознавство ННІ ШБТ УДУНТ.

Керівник навчального відділу

fEn_ –Володимир ПУЛЬПІНСЬКИЙ

Декан факультету якості та інженерії матеріалів к.т.н., доц.

Cheers OTETA HOCKO

В/о завідувача кафедри матеріалознавства та термічної, обробки металів, Гарант ОПП «Матеріалознавство» Підготовки бакалаврів за спеціальністю 132 «Матеріалознавство», д.т.н, проф.

Леонід ДЕЙНЕКО