

КОРЧМИТ АНТОН ВИКТОРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВ БРОНЗЫ $\text{BrO}_{10}\text{C}_{13}\text{Zn}_2$ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Специальность
05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск 2006

Работа выполнена на кафедре материаловедения и технологии металлов Томского политехнического университета.

Научный руководитель:	кандидат технических наук, доцент Егоров Юрий Петрович
Официальные оппоненты:	Доктор технических наук, профессор Слосман Аркадий Иосифович Кандидат технических наук Коростелева Елена Николаевна
Ведущая организация:	Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ), г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится «29» декабря 2006 г. в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.038.01 в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН.

Автореферат разослан «22» ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук

О.В. Сизова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современная промышленность предъявляет жесткие требования к качеству деталей и узлов ответственного назначения. Существует целый ряд изделий, испытывающие при эксплуатации циклические нагрузки и работающие на разрушение, но к которым предъявляются также высокие требования к износостойкости. В нефтехимической промышленности такими изделиями являются поршневые кольца, плунжерные штоки, сальниковые уплотнения штоков и др. Низкая стойкость изделий, выполненных по заводской технологии, вынуждает предприятия закупать дорогостоящие импортные аналоги. Поэтому разработка материалов и технологий, направленных на повышение долговечности деталей, работающих в условиях циклических нагрузок и износа, является актуальной задачей.

В качестве материала для изготовления данных изделий можно рекомендовать литые нестандартные высокооловянистые бронзы со свинцом и никелем, применяющиеся в судостроении и автомобилестроении, хорошо известные своими высокими антифрикционными и механическими свойствами.

Известно, что свойства литых бронз определяются своим химическим составом и условиями кристаллизации. Тем не менее, в литературе нет единого мнения о выборе состава и оптимальных условий кристаллизации для многокомпонентных бронз, работающих одновременно на износ и разрушение. Некоторые свойства отливок, такие как ударная вязкость и циклическая долговечность, изучены слабо, либо не изучены. Исследования отливок из данных сплавов, полученных вертикальным центробежным литьем, являющимся одним из способов получения отливок с высокими механическими свойствами, ограничены. Количественные характеристики составляющих микроструктуры ввиду большой трудоемкости процесса не изучались. Имеющиеся в литературе данные исследований центробежных отливок содержат много противоречий, связанных с распределением в структуре легкоплавкой свинцовой составляющей.

Цель работы. Исследование взаимосвязи между условиями кристаллизации, структурой и свойствами бронзы БрО10С13Ц2Н2 и разработка технологии получения литых заготовок для сальниковых уплотнений с высокими механическими и эксплуатационными свойствами.

Задачи исследования:

- обосновать выбор химического состава бронзы, провести исследования состава фаз и структурных составляющих под действием вводимых добавок и условий кристаллизации;
- исследовать влияние условий кристаллизации на структуру и свойства бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученной вертикальным центробежным литьем;
- разработать технологию получения литых заготовок из бронзы БрО10С13Ц2Н2 с высокими эксплуатационными свойствами;

- внедрить в промышленное производство нефтехимических заводов сальниковые уплотнения, изготовленные из заготовок, выполненных по разработанной технологии.

Методы исследований. В работе использовались основные положения металловедения и литейного производства сплавов на медной основе. Применяли современные методы физико-химического анализа материалов: РЭМ, количественный компьютерный анализ микроструктуры с применением цифровой фотосъемки, рентгеноструктурный микроанализ, рентгенофлуоресцентный анализ и др. Механические и эксплуатационные свойства оценивали, используя 7 схем нагружения (растяжение, трение, усталостные испытания и др.). Обработка экспериментальных данных велась с применением методов математической статистики.

Научная новизна:

- впервые проведены исследования структуры, механических и служебных характеристик вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2 в зависимости от условий кристаллизации;
- установлено, что вертикальные центробежные отливки из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученные при температуре заливки 1150 °С, частоте вращения чугунной формы 6,7 с⁻¹ и отношении массы отливки к массе формы 1:2,5 обладают максимальной прочностью, пластичностью, ударной вязкостью, циклической долговечностью и умеренной износостойкостью;
- с помощью масштабного компьютерного анализа установлен ряд новых количественных закономерностей распределения включений свинца и эвтектоида в структуре вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2;
- исследована и научно обоснована характерная особенность распределения легкоплавкой свинцовой фазы в структуре вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2;
- уточнен фазовый состав оловянисто-свинцовой бронзы с добавками 2 % никеля, полученной при реальных условиях кристаллизации;
- разработаны методики выявления структуры оловянистых бронз для количественного компьютерного анализа распределения включений эвтектоида (патент РФ № 2273014, патент РФ № 2272271).

Практическая ценность работы:

- предложен способ получения литых заготовок сальниковых уплотнений из бронзы БрО10С13Ц2Н2 с высокими механическими и служебными свойствами;
- разработаны методики выявления структуры оловянистых бронз для проведения компьютерного количественного анализа включений эвтектоида, подтвержденные патентами РФ (патент РФ № 2273014, патент РФ № 2272271);

Реализация работы в промышленности. Сальниковые уплотнения, выполненные из бронзовых отливок, способ получения которых представлен в диссертационной работе, внедрены на нефтехимических предприятиях

ООО «Синтезмеханик» (г. Уфа) и ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» (г. Салават). Полученные результаты промышленного внедрения экспериментальных уплотнений подтверждены соответствующими актами и приведены в приложениях.

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- применением современных методов исследования структуры и свойств материалов;
- значительным объемом и воспроизводимостью экспериментальных данных;
- промышленным внедрением уплотнений, изготовленных из отливок, полученных по предлагаемой в работе технологии;
- апробацией полученных результатов на научных конференциях различного ранга.

Личный вклад автора. Автору принадлежит обоснование и разработка основных положений, определяющих научную новизну и практическую значимость. Результаты экспериментальных и теоретических исследований, обработка и их представление получены лично автором и при его участии под руководством научного руководителя.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Микроструктура отливок из бронзы BrO10C13Ц2H2 , полученных при скоростях охлаждения $1,1...110,8$ °C/с и температурах заливки $1050...1250$ °C, состоящая из зерен α -фазы, включений соединения Cu_9NiSn_3 и частиц свинца. Методики выявления структуры подтверждены патентами РФ.
2. Структура вертикальных центробежных отливок из бронзы BrO10C13Ц2H2 с мелким зерном, высокой дендритной неоднородностью, крупными включениями свинца и эвтектоида, получаемая при температурах заливки $1000...1050$ °C, обеспечивающая высокую износостойкость и достаточную циклическую долговечность.
3. Структура вертикальных центробежных отливок из бронзы BrO10C13Ц2H2 с крупным зерном, внутрезеренным распределением дисперсных включений эвтектоида и свинца округлой формы, получаемая при температурах заливки $1150...1250$ °C, частоте вращения чугунной формы $6,7 \text{ с}^{-1}$ и отношении массы отливки к массе формы 1:2,5, обеспечивающая максимальную циклическую долговечность, ударную вязкость и умеренную износостойкость.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах кафедры «Материаловедение и технология металлов» Томского политехнического университета в период с 2000 по 2006 гг., а также были доложены на следующих конференциях: VII, X, XII Международных научно-практических конференциях «Современная техника и технологии» (Томск, 2001, 2004, 2006), II Всероссийской научно-практической конференции «Прогрессивные технологии и экономика в машиностроении» (Юрга, 2003), II Международной научно-технической конференции

«Современные проблемы в машиностроении» (Томск, 2004), I Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, реинжиниринг, управление, автоматизация» (Новокузнецк, 2004), IV Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (Оренбург, 2005), XV Петербургских чтениях по проблемам прочности, посвященные 100-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова (Санкт-Петербург, 2005), 11 Anniversary International scientific - practical conference «Modern technique and technologies» (Томск, 2005), III Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 2005), III Международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, 2005), XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2006 г.).

Некоторые доклады отмечены дипломами и рекомендациями к опубликованию в реферируемых центральных журналах.

Диссертационная работа выполнялась при финансовой поддержке индивидуального гранта ТПУ и проекта «Кадровый резерв ТПУ».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, получено 2 патента на изобретения, 2 статьи приняты к опубликованию.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 178 страницах, включая 60 рисунков и 21 таблицу, и состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка цитируемой литературы из 171 наименования и 2 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи исследований и методы ее достижения; показана научная новизна и практическая ценность; изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию фазового состава, структуры и механических свойств отливок из оловянистых бронз, содержащих помимо олова такие добавки как никель и свинец. Общепринято, свинец считать нейтральной добавкой, не взаимодействующей с твердым раствором, однако встречаются данные, показывающие активное участие его в формировании структуры оловянисто-свинцовистых бронз. Также имеются работы, доказывающие, что добавка 2% Ni в оловянистые бронзы существенно изменяет вид диаграммы состояния медь-олово и вызывает появление новых фаз.

Большой вклад в развитие исследований отливок из оловянистых бронз внесли отечественные ученые: А.Г. Спасский, В.М. Чурсин, М.В. Пикунов, А.А. Пресняков, А.А. Рыжиков, М.В. Мальцев и др. Благодаря этим работам установлено, что значительно повысить прочностные свойства отливок из оловянистых бронз можно, варьируя, те или иные условия кристаллизации, при этом, не изменяя химического состава сплава. Показано, что для

обеспечения высокой гидропрочности ответственных отливок из высокооловянистых стандартных бронз типа БрО10Ц2, БрО8Ц4, БрО10С10, относящихся к элитной группе бронз с высокими механическими и антифрикционными свойствами, необходимы высокие температуры заливки и скорости охлаждения расплава в форме. Однако применение тех условий кристаллизации для отливок изделий, работающих в условиях циклических нагрузок и износа, при которых, например, твердость и износостойкость, повышается, но снижается вязкость, нельзя признать рациональными.

Как показывает литературный обзор, условия затвердевания центробежных отливок из медных сплавов во многом отличаются от условий затвердевания слитков, исследования которых более многочисленны. Большинство исследований оловянистых бронз, полученных центробежным литьем, посвящались горизонтальным отливкам типа втулок (работы Б.И. Лошарева, Дж. Кумберленда, С.Е. Розенфельда и др.). Вертикальные центробежные отливки, ввиду меньшего распространения, изучались гораздо реже. Частоту вращения формы принято считать величиной постоянной для каждого типа сплава и размера отливки, полагаясь на издавна установившиеся зависимости Л.С. Константинова, С. Кэммена.

При изучении влияния условий кристаллизации на свойства оловянистых бронз исследовались твердость, прочность при растяжении и гидропрочность, сравниваясь с изменениями в макроструктуре и распределением газоусадочной пористости. Редко в работах оценивалась такая важная характеристика надежности материала, как ударная вязкость, и совсем не упоминалась циклическая долговечность. Исследования распределения микроструктурных составляющих центробежных отливок из оловянистых бронз, дают лишь качественную картину. Наиболее широко применялись расчеты по разности в химических составах исследуемых зон, дающие лишь относительные значения распределения элементов по сечению центробежной отливки; количественным анализом распределения микроструктурных составляющих, в силу большой трудоемкости процесса практически не занимались.

На основании вышеизложенного сформулированы основные задачи исследования.

Во второй главе рассмотрены материалы и методы исследований. В качестве материала исследований выбрана бронза БрО10С13Ц2Н2, выплавленная на индукционной высокочастотной установке ВЧГ2-100/0,066 из технически чистых металлов в тигле из обычного и силицированного графита. Для изучения закономерностей формирования структуры и свойств вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, были изготовлены кольца литьем во вращающиеся чугуновые формы, с постоянной для всех экспериментов скоростью заливки расплава – 0,2 кг/с и температурой нагрева формы – 100 °С. Наружный диаметр кольцевых отливок – 108 мм; внутренний – 36 мм; высота – 13 мм, масса ~ 930 г. Эксперимент состоял из двух частей: в первой части температуру заливки меняли от 950 °С до 1250 °С с интервалом 50 °С и постоянной частотой вращения формы, $n = 16,67 \text{ с}^{-1}$ (1000 об/мин). Во второй части эксперимента

частоту вращения изменяли от 3,33 до 26,67 с⁻¹ через 3,33 с⁻¹ при одинаковой температуре заливки, которую предполагалось выбрать как оптимальную из первой части исследований. Температуру заливки контролировали при помощи быстродействующего инфракрасного оптического пирометра ТПТ-90 фирмы Agema (Швеция) с лазерным наведением. Всего было проведено около 50 опытных плавок.

Приведены методики определения реальной температуры плавления и скоростей охлаждения расплава бронзы в формы с разной теплопроводностью. Для определения скоростей охлаждения расплава, бронзу заливали в массивный чугунный кокиль (отношение массы отливки к массе формы 1:40), в оболочковую форму, и в сухую, подогретую до 100 °С, алюмохромофосфатную форму при 1000 и 1250 °С.

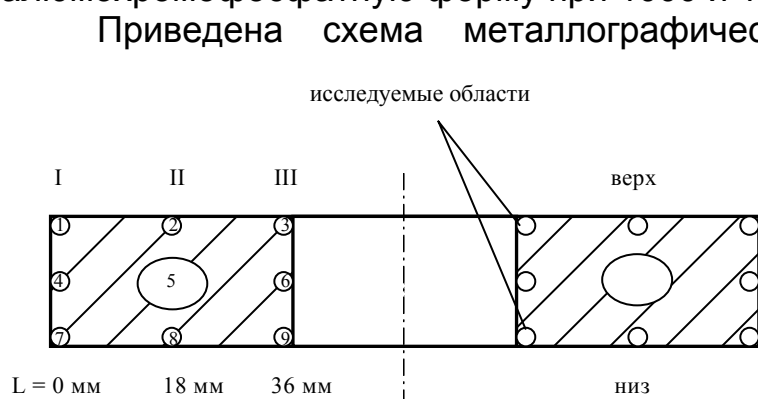


Рис. 1. Схема исследования центробежной отливки

отливок (рис. 1). Для металлографического анализа структуры применялись оптический микроскоп МИМ-8М, цифровой фотоаппарат MDC-1500 и, разработанная на кафедре МТМ ТПУ, компьютерная программа обработки изображений "Система КОИ". Подробно описаны разработанные

оригинальные методики металлографического травления шлифов с целью выявления границ зерен и количественного компьютерного анализа распределения эвтектоида. Общее количество фотографий микроструктур, использованных для компьютерного анализа количественных характеристик, превысило 1200.

Химический состав структурных составляющих бронзы БрО10С13Ц2Н2 определяли методом РСМА с применением растрового электронного микроскопа РЭМ-200 с энергодисперсионной приставкой Camebax microbeam фирмы Самеса (Франция). Фазовый рентгеновский анализ бронз различных составов осуществлялся с помощью дифрактометра ДРОН-3, оснащенного компьютером. Химический состав бронзы БрО10С13Ц2Н2 определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на установке «BRUKER» (Германия). Плотность бронзы определяли методом гидростатического взвешивания образцов в воде.

Твердость образцов в литом состоянии определяли на твердомере Бринелля по ГОСТ 9012-59 с нагрузкой 250 кг и диаметром стального шарика 5 мм. Микротвердость исследуемых фаз измеряли по ГОСТ 9450-76 на микротвердоме ПМТ-3 путем статического вдавливания в испытываемую поверхность алмазной четырехгранной пирамиды. Нагрузка на индентор составляла 50, 100 и 200 г. Прочностные характеристики определяли с использованием испытательной машины МИРИ-100К (Россия) с компьютерным управлением и расчетом механических характеристик.

Испытания на ударный изгиб проводили на стандартных образцах Шарпи с применением маятникового копра МК-30А по ГОСТ 9454-78. Усталостные испытания при чистом изгибе с вращением нестандартных цилиндрических образцов с кольцевой выточкой кругового профиля проходили при симметричных циклах нагружения по ГОСТ 25.502-79 на машине для испытаний на усталость типа НУ. Трибологические испытания проводили на машине трения 2070 СМТ-1 при неполном погружении контртела в смазочную ванну (граничное трение), при нормальной нагрузке равной 370 Н и скорости скольжения 0,93 м/с. Путь трения для каждого испытания составлял 6,7 км. Диск (контртелo) диаметром 59 мм изготавливали из закаленной стали 65Г с твердостью поверхностного слоя 60...62 HRC₃. В качестве смазки использовалось минеральное масло И-20 (ГОСТ 20799-88).

В третьей главе приведены закономерности фазового состава бронзы БрО10С13Ц2Н2 в зависимости от условий кристаллизации и легирующих добавок.

Методом РФА и определения плотности материала установлено, что повышенные температуры заливки (1200...1250 °С) бронзы БрО10С13Ц2Н2 приводят к увеличению газонасыщенности расплава, вследствие чего усиливается обратная ликвация Рb и повышается газоусадочная пористость в отливках. При этом угаром основных легирующих элементов (Sn, Pb, Zn и Ni) можно пренебречь. При плавке бронзы БрО10С13Ц2Н2 в тигле из силицированного графита, Si не взаимодействует с расплавом и не представляет опасности для отливок.

Путем медленного охлаждения расплава (при скорости 0,2 °С/с) экспериментально определена температура ликвидуса, находящаяся в пределах $1002 \pm 5^\circ\text{C}$. Получены и проанализированы скорости охлаждения расплава в формах с разной теплопроводностью в зависимости от температуры заливки. При повышении температуры заливки бронзы БрО10С13Ц2Н2 от 1050 до 1250 °С, скорость охлаждения в интервале кристаллизации в массивном кокиле возрастает в 1,5 раза, практически не изменяется в оболочковых формах, и снижается в 2 раза в алюмохромфосфатных формах, что связано различной способностью форм отводить тепло. Перегретый расплав охлаждается при кристаллизации в массивном кокиле быстрее из-за большей разности температур расплава и кокиля, имеющего практически одну и ту же температуру при заливке сплавов с различным перегревом. Алюмохромфосфатная форма, обладающая низкой теплопроводностью, при заливке перегретого расплава отводит тепло менее интенсивно, вследствие чего процесс кристаллизации замедляется.

На рис. 2. представлена микроструктура бронзы БрО10С13Ц2Н2 (РЭМ, режим отраженных электронов). В табл. 1. приведены результаты РСМА структурных составляющих данного образца.

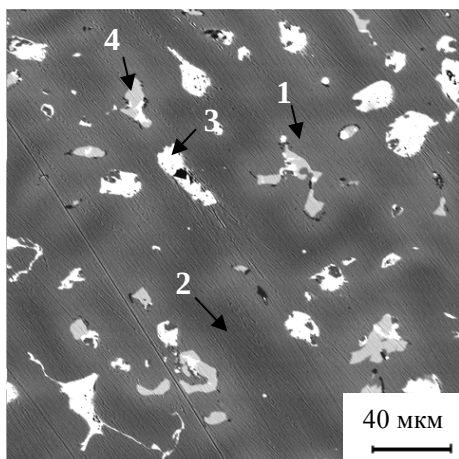


Рис. 2. Микроструктура бронзы БрО10С13Ц2Н2, отлитой в алюмохромфосфатную форму при 1250 °С.

Оценивая в совокупности результаты РСМА и РСФА, установлено следующее:

Бронза БрО10С13Ц2Н2 в значительной степени склонна к дендритной

Наименование	Концентрация элементов, % мас.				
	Cu	Pb	Sn	Ni	Zn
Светлые участки α -фазы (рис. 2, область 1)	83,81... 86,63	~0,33	11,54... 13,47	1,77... 1,88	1,45... 1,66
Темные участки α -фазы (рис. 2, область 2)	89,86... 90,04	~0,51	6,58... 7,10	2,14... 2,26	2,77... 2,83
Включения, обогащенные свинцом (самые яркие) (рис. 2, область 3)	~3,69	~95,63	~0,16	~0,06	~0,06
Включения серой фазы (рис.2, область 4)	~60,55	~0,48	~33,55	~5,45	~0,04

ликвации олова (степень ликвации составляет 10 %). Стволы и ветви дендритов, кристаллизующиеся первично и образующие твердый каркас, обогащены по Cu, Zn и Ni и обеднены по Sn. Степень ликвации Sn изменяется в зависимости от условий кристаллизации сплава. Структура бронзы, не содержащей Ni (БрО10С13Ц2), состоит из α -фазы с гранецентрированной

кубической
Таблица 1.

Химический состав составляющих микроструктуры бронзы БрО10С13Ц2Н2, отлитой в алюмохромфосфатную форму при 1250 °С

решеткой размером $a = 3,67...3,68 \text{ \AA}$ и δ -фазы (соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) со сложной кубической решеткой размером $a = 17,98 \text{ \AA}$. С добавлением 2 % Ni в сплав изменяется состав δ -фазы. Данная фаза относится к тройному соединению на базе Cu_9NiSn_3 с кубической решеткой пространственной группы F-43m, параметром $a = 18,004 \text{ \AA}$, идентичная по структурному типу с соединением $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ (δ -фазой) бронз, не содержащих Ni. По сути, это δ -фаза двойных оловянистых бронз, где атомы Cu частично замещены атомами Ni. Данная фаза, условно названная δ' -фазой, состоит из 31...33 % Sn, 5,5...7 % Ni, остальное – Cu, однако ее более точная идентификация требует углубленных исследований. Упоминаемая в некоторых работах θ -фаза, возникающая при добавке 2 % Ni в состав оловянистых бронз, не установлена. Расчетное значение параметра решетки свинцовой фазы совпадает с таковым для чистого Pb. Данный факт говорит о нерастворимости в свинце других компонентов сплава. Температуры заливки бронзы БрО10С13Ц2Н2 менее 1050 °С приводят к увеличению периода решетки α -фазы от 3,7 до 3,8...3,84 $\text{\AA}$, вне зависимости от скорости охлаждения расплава в форме.

В четвертой главе представлены результаты исследований структуры вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученных при различных температурах заливки и частотах вращения чугунной формы.

Установлено, что центробежные отливки из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученные при температурах заливки 1000...1050 °С имеют мелкокристаллическое строение с размерами кристаллов не более 0,1 мм, высокую дендритную неоднородность (9,5...10,5 %), содержат крупные включения свинца (до 50 мкм) и эвтектоида (до 10 мкм). Уменьшение объемной доли свинцовых включений в средней части отливки (рис. 3, а) можно объяснить явлением обратной ликвации, характерной для свинцовооловянистых бронз. В начальный момент заливки затвердевает внешний слой отливки (корочка). Этот слой затвердевает в короткий промежуток времени и ликвация свинца в нем практически не наблюдается. Далее, в процессе заливки и формирования отливки, объемная доля свинцовых включений уменьшается к середине отливки и доходит до максимума по мере приближения к ее внутреннему диаметру (рис. 3, а).

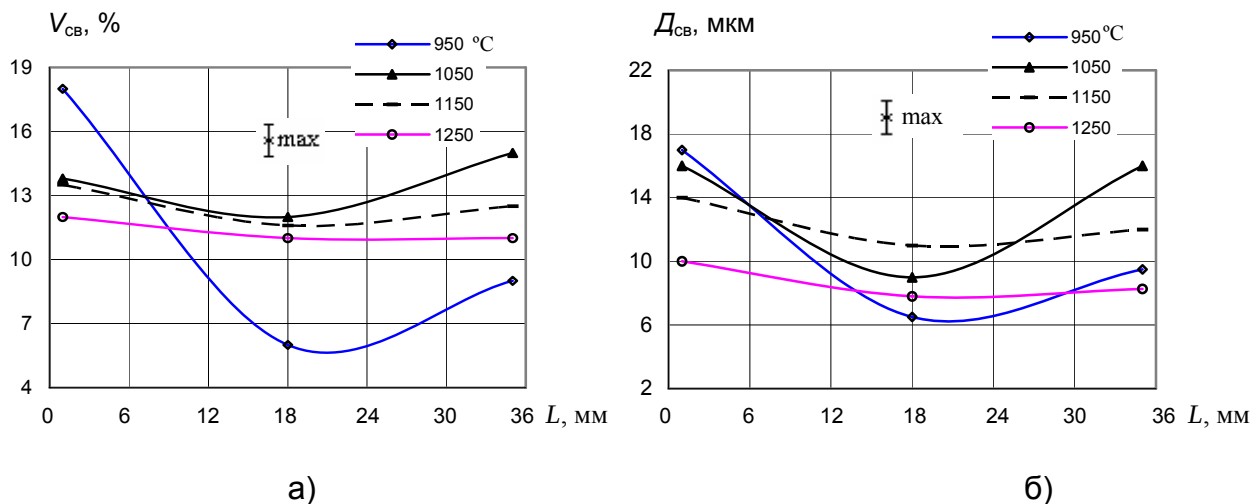


Рис. 3. Влияние температуры заливки на изменение объемной доли ($V_{св}$) (а) и средних размеров ($D_{св}$) (б) включений свинца в зависимости от L (поля № 4, 5 и 6, рис. 1)

Такое перемещение легкоплавкого свинца, имеющего более высокий удельный вес, в направлении, противоположном действию центробежных сил, можно объяснить действием кристаллизационных сил, возбуждаемых наступающим фронтом направленной кристаллизации, превышающих в данном случае по величине центробежные силы. Кристаллизационные силы развиваются растущими кристаллами α -твердого раствора, которые по мере роста оттесняют легкоплавкий свинец во внутреннюю поверхность отливки. При низкой температуре заливки (до 1050 °С) частицы свинца выталкиваются растущими дендритами, сталкиваются друг с другом и образуют многозвенные скопления. После затвердевания микроструктура отливок представляет собой мелкозернистую α -фазу и крупные, расположенные преимущественно по границам зерен, включения свинца (рис 4, а.).

В структуре отливок, полученных при температурах заливки > 1150 °С, дендриты первичной α -фазы крупнее и разветвленнее и имеют большую объемную долю по сравнению с отливками, полученными при температурах

заливки $< 1050^{\circ}\text{C}$. Поэтому при кристаллизации часть жидкости, обогащенной свинцом, не выталкивается, как при низких температурах заливки, а захватывается по мере роста дендритов, механически препятствующих ликвации, и оказывается «зажатой» в межосевых пространствах. Структура после кристаллизации перегретого расплава – крупные зерна α -фазы и равномерно распределенные внутри зерна матрицы мелкие свинцовые включения (рис. 4, а и 5 а). Этим также можно объяснить снижение ликвации свинца по сечению отливки при высоких температурах заливки (рис. 3, а).

При температурах заливки $1000...1050^{\circ}\text{C}$ прочность ($\sigma_B = 258 \pm 4$ МПа), пластичность ($\delta = 2,8 \pm 0,2 \%$), ударная вязкость ($KC = 23 \pm 1,4$ Дж/см²) и циклическая долговечность ($N_{cp} = 6 \cdot 10^4$ циклов) отливок наиболее низкие. Причина низких свойств отливок – распределение включений свинца

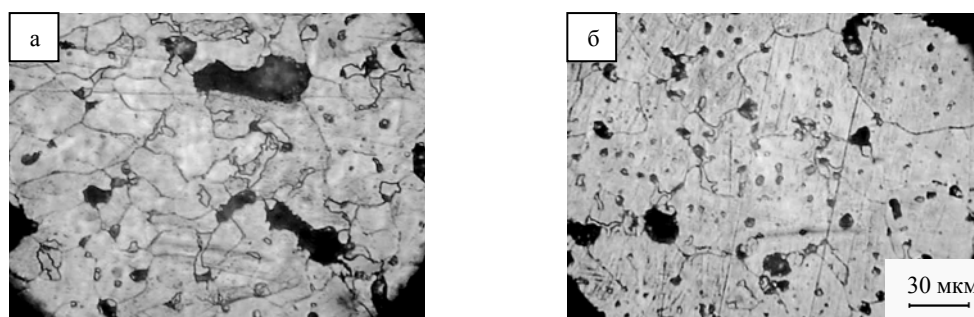


Рис. 4. Микроструктура центробежной отливки из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученной при температурах заливки 1050°C (а) и 1250°C (б) (поле №6, рис. 1).

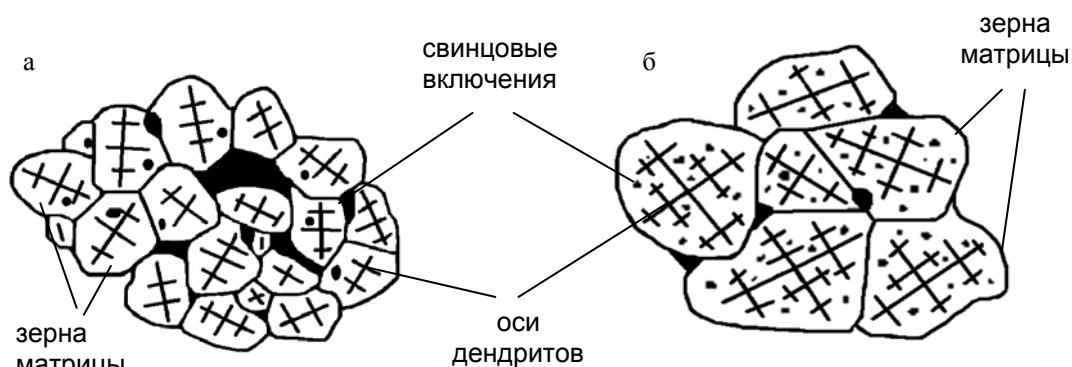


Рис. 5. Схема распределения свинцовой фазы при низкой (а) и высокой (б) температурах заливки

и δ' -фазы в структуре в виде многозвенных скоплений крупных частиц неправильной формы по границам зерен α -фазы, ослабляющих их прочность. Большая объемная доля включений упрочняющей δ' -фазы в структуре (до 13 %) охрупчивает сплав и не способствует повышению его прочностных свойств из-за угловатой формы включений, являющихся дополнительными концентраторами напряжений. Повышенная газоусадочная пористость отливок при низких температурах заливки

является дополнительным фактором, снижающим прочностные свойства. Тем не менее, высокая объемная доля крупных частиц эвтектоида, повышенное содержание олова в межосных пространствах (вблизи эвтектоида) с высокой микротвердостью ($\mu = 1290 \pm 43$ МПа), обеспечивают сплаву максимальную твердость ($HB = 102 \pm 3$) и стойкость к износу. Прочно закрепленные в более твердой матрице крупные включения эвтектоида, выполняющие функцию опорной поверхности при трении, повышают износостойкость сплава.

При повышенных температуры заливки ($1150 \dots 1250$ °С) в структуре сплава измельчаются включения свинца (до $7 \dots 10$ мкм) и эвтектоида (до $2,1$ мкм), которые в виде обособленных компактных частиц распределены внутри зерен α -фазы. Обнаружено, что при температурах заливки свыше 1150 °С в структуре отливок укрупняются макро- и микрзерна (в $2,5 \dots 4$ раза) и снижается ликвация свинцовых включений. Механические свойства отливок температурах заливки $1150 \dots 1250$ °С улучшаются: прочность возрастает на $15 \dots 20$ %, ударная вязкость – на ~ 18 %, относительное удлинение – на ~ 50 %, а циклическая долговечность в $1,85 \dots 2,1$ раза. Снижение микротвердости α -фазы, уменьшение объемной доли и размеров эвтектоидных включений и измельчение свинцовых включений снижает стойкость к износу отливок при 1150 °С – на ~ 40 %, а при 1250 °С – на ~ 60 %, по сравнению с отливкой при 1050 °С.

Из изложенных выше рассуждений, оптимальной температурой заливки вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, обеспечивающей высокие показатели прочности, ударной вязкости, циклической долговечности и достаточной стойкости к изнашиванию, является 1150 °С.

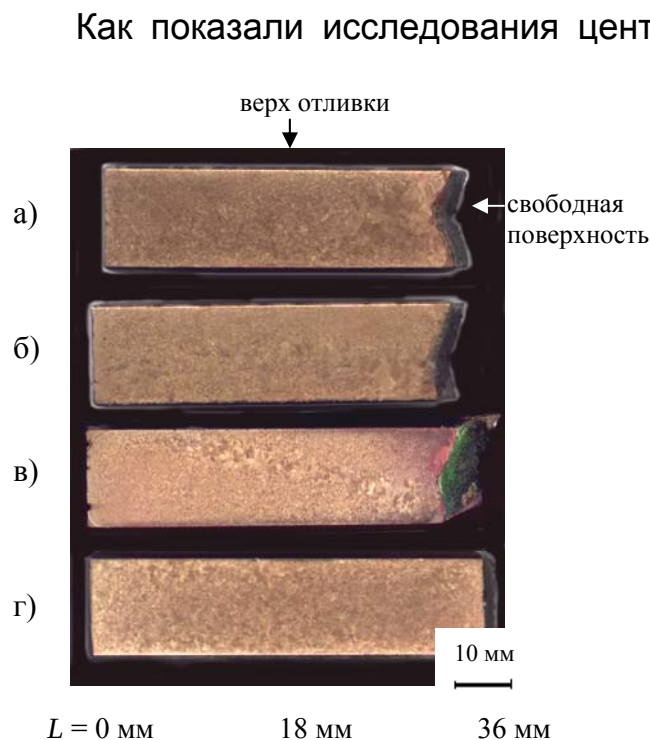


Рис. 6. Макроструктуры центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученных при частотах вращения формы: а) $26,7 \text{ с}^{-1}$; б) $13,3 \text{ с}^{-1}$; в) 20 с^{-1} ; г) $6,7 \text{ с}^{-1}$. Температура заливки 1150 °С.

Как показали исследования центробежных отливок, полученных при частотах вращения формы в интервале $3,33 \dots 26,67 \text{ с}^{-1}$, критической частотой вращения формы, т.е. минимальной частотой, при которой металл вовлекается в круговое движение и образуется свободная поверхность отливки, является $6,7 \text{ с}^{-1}$. При данной частоте вращения формы макроструктура отливки состоит из практически одинаковых по всему сечению кристаллов размером $0,4 \dots 0,7$ мм (рис. 6), эвтектоидные включения расположены в виде изолированных частиц внутри зерен α -фазы (рис. 7), а включения свинца имеют округлую форму и равномерно

распределены в объеме матрицы (рис. 8). Дендриты α -фазы имеют развитое строение и представляют собой плотный переплетенный каркас. Отливки при частоте вращения формы $6,7 \text{ с}^{-1}$ имеют максимальную прочность, пластичность, ударную вязкость, циклическую долговечность и умеренную стойкость к износу. Такая структура является наиболее предпочтительней для отливок деталей, испытывающих при эксплуатации циклические нагрузки и износ.

Установлено, что при температуре заливки $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и максимальной частоте вращения формы ($n = 26,7 \text{ с}^{-1}$) вертикальные центробежные отливки из бронзы БрО10С13Ц2Н2 имеют мелкозернистое макро и микростроение, дендритную структуру в виде конгломерата из обломков дендритов, между которыми распределены мелкодисперсные ($1...2 \text{ мкм}$) включения свинца и пластинчатые включения эвтектоида (рис. 7, 8). Износостойкость, циклическая долговечность и ударная вязкость данных отливок ниже на ~ 20 , ~ 35 , и $\sim 54 \%$ соответственно по сравнению с отливками, полученными при частоте вращения формы $6,7 \text{ с}^{-1}$.

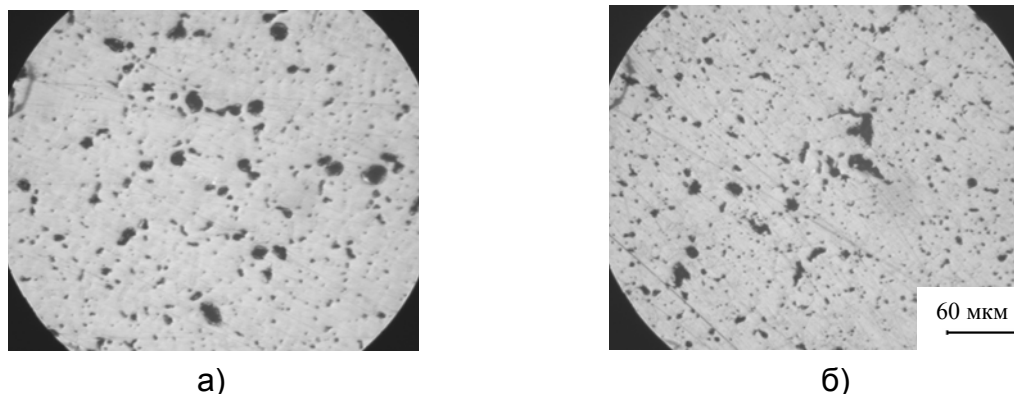


Рис. 7. Микроструктура средней части (поле № 5, рис. 1) центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н, полученных при $n = 6,7 \text{ с}^{-1}$ (а) и $26,7 \text{ с}^{-1}$ (б).

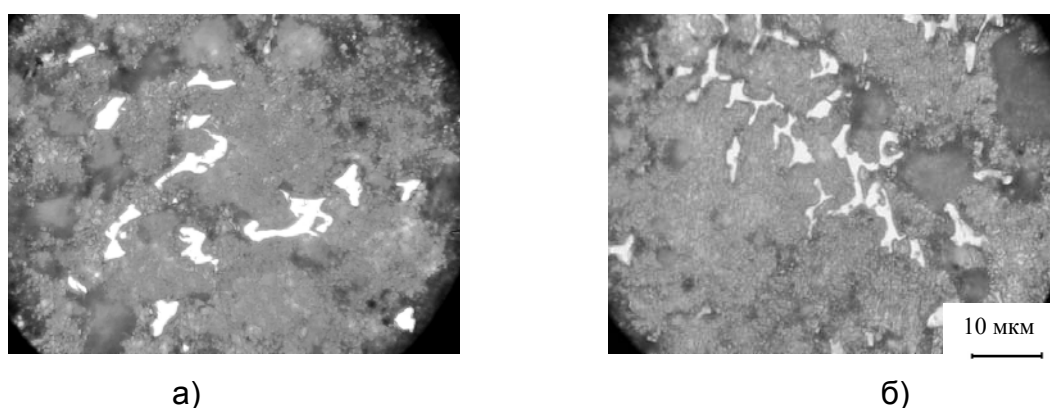


Рис. 8. Распределение включений эвтектоида в структуре средней части (поле № 5, рис. 1) вертикальных центробежных отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученных при $n = 6,7 \text{ с}^{-1}$ (а) и $26,7 \text{ с}^{-1}$ (б).

Были также проведены выборочные исследования отливок, полученных при температуре заливки $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и частоте вращения формы $6,7 \text{ с}^{-1}$ при различной скорости охлаждения расплава, которую регулировали теплопроводностью формы. Для этого соотношение массы

отливки к массе формы вместо 1:2,5 принимали 1:4,5 и 1:1,2. Как показали результаты экспериментов, в первом случае, наблюдалось измельчение макро- и микрозерен и изменения в морфологии свинцовых и эвтектоидных включений, что привело к снижению ударной вязкости и износостойкости отливок на ~ 34 и ~ 18 % соответственно. Во втором случае наблюдалось увеличение дефектов газового происхождения в отливках, значительно ухудшающих качество их поверхности и снижающих выход годных отливок.

В пятой главе на основании результатов исследований структуры и свойств отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2 предложен способ изготовления литых заготовок для сальниковых уплотнений плунжерного штока компрессора высокого давления, основанный на технологических особенностях плавки и заливки бронзы. Указаны количественные параметры составляющих макро- и микроструктуры бронзы, обеспечивающие высокие механические и служебные свойства отливок. Приведена установка и технологическая оснастка для изготовления вертикальных центробежных отливок. На основании анализа экспериментальных и литературных данных предложен механизм образования газовых дефектов в отливках из бронз типа БрО10С13Ц2Н2 и БрО7С12Ц2Н3, полученных вертикальным и горизонтальным центробежным литьем (рис. 9, 10). Вначале на границе металла с формой 1 действуют обычные очаги, периодически выделяющиеся в металл 2 отдельными пузырьками газа. С началом линейной усадки затвердевшей корки металла 3 между отливкой и формой образуется тонкий зазор 4, благодаря которому близлежащие поверхностные раковины соединяются в одну общую систему и давление в них нивелируется. Тогда в вершине наиболее крупной раковины 5 (достигшей к рассматриваемому моменту наибольшего развития) разница между внешним и внутренним давлением оказывается максимальным. В дальнейшем, по мере увеличения зазора между формирующейся отливкой и формой, к системе присоединяются новые поверхностные раковины, что сопровождается усилением деятельности отдельных из них за счет остальных. В конце концов, в отливке остается ограниченное количество или одна функционирующая раковина, исполняющая роль газоотводного канала.



Рис. 9. Ситовидные раковины в изломе вертикальной центробежной отливке из

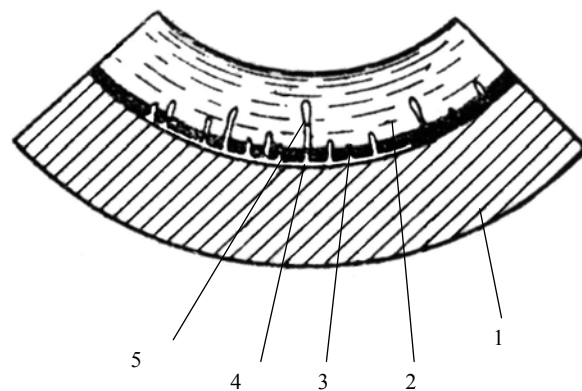


Рис. 10. Схема образования свища в центробежной отливке.

бронзы БрО10С13Ц2Н2.

Борьба с газовыми раковинами при центробежном литье оловянистых бронз должна сводиться главным образом к удалению скопившихся газов и воздуха с поверхности раздела металл – форма. Необходимо применять стальные формы вместо чугунных; тщательно соблюдать тепловой режим форм; применять хорошо прокаленные защитных покрытия, не содержащие свободную или химически связанную влагу.

Был проведен обзор литературы, касающейся технологическим особенностям плавки сложнолегированных бронз из чистых компонентов. В первую очередь в расплавленную медь необходимо вводить элементы, имеющие высокую упругость пара (фосфор, цинк), и понижающие растворимость газов в расплаве (олово, свинец). В последнюю очередь, уже перед разливкой, необходимо вводить добавки, которые заметно повышают растворимость газов в расплаве (никель). Такой порядок введения легирующих элементов позволяет снизить газосодержание расплава.

Результаты эксплуатации сальниковых уплотнений из бронзы БрО10С13Ц2Н2 в цехах синтеза этилена Уфимского и Салаватского нефтехимических заводов, свидетельствуют о том, что их стойкость не уступает стойкости уплотнений немецких фирм «DICHTRINGPAAR», «MAIWEG» и «KRANZ», а стоимость до 12 раз ниже. Ожидаемый годовой экономический эффект при условии полной замены импортных уплотнений на экспериментальные уплотнения только на ООО «Синтезмеханик» (Уфа) составляет 1,13 млн. р./год. Экономия средств не учитывает потери на выпуск продукции при простоях компрессора.

Выводы по работе

1. Установлено, что структура отливок из бронзы БрО10С13Ц2Н2 полученных при скоростях охлаждения 1,1...110,8 °С/с и температурах заливки 1050...1250°C состоит из α- фазы, включений чистого Pb и соединения Cu₉NiSn₃, идентичным по структурному типу и, являющейся по сути, δ-фазой двойных оловянистых бронз, где атомы Cu частично замещены атомами Ni. Данное соединение условно названо δ'-фазой, состоит из 31...33 % Sn, 5,5...7 % Ni, остальное – Cu, однако ее более точная идентификация требует углубленных исследований.

2. Показано, что вертикальные центробежные отливки из бронзы БрО10С13Ц2Н2, полученные при температурах заливки 1000...1050 °С имеют мелкокристаллическое строение, высокую дендритную неоднородность, содержат крупные включения свинца (до 50 мкм) и эвтектоида (до 10 мкм). Отливки обладают низкими механическими свойствами, что связано со особенностью распределения включений свинца и эвтектоида в структуре в виде скоплений частиц неправильной формы по границам зерен α-фазы, малой объемной доли матричных дендритов, а также с повышенной газоусадочной пористостью. Отливки имеют высокую микротвердость матрицы, максимальную твердость и стойкость к износу, поэтому такие температуры заливки можно рекомендовать для

изготовления литых деталей, к которым предъявляются повышенные требования к износостойкости.

3. Установлено, что при температурах заливки свыше 1150 °С в структуре отливок укрупняются макро- и микрзерна, повышается дисперсность свинцовых включений и снижается их ликвация. Механические свойства отливок температурах заливки 1150...1250 °С улучшаются: прочность возрастает на 15...20 %, ударная вязкость – на ~ 18 %, а относительное удлинение – на ~ 50 %. Снижение микротвердости α -фазы, уменьшение объемной доли и размеров эвтектоидных включений и измельчение свинцовых включений снижает стойкость к износу отливок при 1150 °С – на ~ 40 %, а при 1250 °С – на ~ 60 %, по сравнению с отливкой при 1050 °С.

4. Обнаружено, что при температуре заливки 1150 °С и критической частоте вращения формы ($n = 6,7 \text{ с}^{-1}$) формируется однородная макроструктура с умеренно крупным зерном. Эвтектоидные включения расположены в виде изолированных частиц внутри зерен α -фазы, а включения свинца имеют округлую форму и равномерно распределены в объеме матрицы. Отливки имеют максимальную прочность, пластичность, ударную вязкость, циклическую долговечность и умеренную износостойкость. Такая структура является наиболее предпочтительней для отливок деталей, испытывающих при эксплуатации циклические нагрузки и износ.

5. Установлено, что при температуре заливки 1150 °С и максимальной частоте вращения формы ($n = 26,7 \text{ с}^{-1}$) отливки имеют мелкозернистое макро и микростроение, дендритную структуру в виде конгломерата из обломков дендритов, между которыми распределены пластинчатые включения эвтектоида и мелкодисперсные включения свинца. Износостойкость, циклическая долговечность, ударная вязкость отливок ниже на ~ 20, ~ 35, и ~ 54 % соответственно по сравнению с отливками, полученными при частоте вращения формы $6,7 \text{ с}^{-1}$.

6. Предложен способ изготовления литых заготовок для колец сальниковых уплотнений плунжерного штока компрессора высокого давления, основанный на технологических особенностях плавки бронзы БрО10С13Ц2Н2 и результатах исследований структуры и свойств вертикальных центробежных отливок. Результаты эксплуатации экспериментальных уплотнений из бронзы БрО10С13Ц2Н2 на Уфимском и Салаватском нефтехимических заводах, свидетельствуют об их высокой конкурентоспособности в сравнении с импортными аналогами уплотнений. Показано, что стойкость данных уплотнений не уступает стойкости уплотнений немецких фирм «DICHTRINGPAAR», «MAIWEG» и «KRANZ», а стоимость до 12 раз ниже. Ожидаемый годовой экономический эффект при условии полной замены импортных уплотнений на экспериментальные только на ООО «Синтезмеханик» (Уфа) составляет 1,13 млн. р./год. Экономия средств не учитывает потери на выпуск продукции при простоях компрессора.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. **Корчмит А.В.**, Мартюшев Н.В. Распределение свинца в центробежно-литых заготовках из пятикомпонентной оловянистой бронзы в зависимости от скорости вращения формы // Сб. тр. X Международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии» (Томск, 29 марта-2 апреля, 2004 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – Т.2. – С. 43–45.
2. **Корчмит А.В.** Количественный анализ распределения свинца в пятикомпонентной оловянистой бронзе отлитой методом центробежного литья в зависимости от температуры заливки // Сб. тр. X Международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии» (Томск, 29 марта-2 апреля, 2004 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – Т.2. – С. 47–48.
3. **Корчмит А.В.**, Егоров Ю.П. Влияние температуры заливки на распределение свинцовых включений в многокомпонентной свинцовооловянистой бронзе // Известия ТПУ. – 2004. – №6. – С. 105–108.
4. **Корчмит А.В.** Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства центробежных отливок из Бр. ОСЦН 10-13-2-2 // Сб. тр. Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, реинжиниринг, управление, автоматизация» (Новокузнецк, 19-21 октября, 2004 г.). Новокузнецк: СибГИУ, 2004. – С. 48–53.
5. **Корчмит А.В.**, Егоров Ю.П. Методика определения скорости охлаждения бронзы Бр. ОСЦН 10-13-2-2 в формах с разной теплопроводностью // Обработка металлов, 2005. – № 1. – С. 23–25.
6. **Корчмит А.В.** Механические свойства центробежных отливок из Бр. ОСЦН 10-13-2-2 в зависимости от условий литья // Сб. тр. IV Международной научной конференции «Прочность и разрушение материалов и конструкций» (Оренбург, 15-17 февраля, 2005 г.). М.: РАЕ, 2005. – С. 29–32.
7. **Korchmit A.V.**, Ukolov I.V. Cooling rate determination for CuPb13Sn10Zn2Ni2 bronze type in moulds of different heat conduction // 11th Anniversary International scientific - practical conference «Modern technique and technologies» (Tomsk, on March, 28th - on April, 1st, 2005). Tomsk: TPU, 2005. – P. 129–131.
8. **Корчмит А.В.** Влияние некоторых параметров литья на структуру и прочностные свойства центробежных отливок из свинцовооловянистой бронзы // Сб. тез. докл. «XV Петербургские чтения по проблемам прочности, посвященные 100-летию со дня рождения академика С.Н. Журкова» (Санкт-Петербург, 12-14 апреля, 2005 г.). Санкт-Петербург: СПбГУ, 2005. – С. 110–111.
9. **Корчмит А.В.**, Егоров Ю.П. Дефекты отливок при центробежном литье оловянистых бронз // Изв. вузов. Цветная металлургия, 2005. – №3. – С. 42–44.
10. **Корчмит А.В.** Влияние температуры заливки на структуру и свойства сплавов медных металлов (обзор статей) // Изв. вузов. Цветная металлургия, 2005. – №5. – С. 34–39.
11. **Корчмит А.В.** Особенности кристаллизации оловянистых бронз при центробежном литье (обзор) // Технология металлов, 2005. – №8. – С. 27–31.
12. **Корчмит А.В.** Влияние условий кристаллизации на структуру и свойства отливок из бронзы ОСЦН 10-13-2-2 // Сб. докл. III Российской научно-технической

конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, 16-18 ноября, 2005 г.). Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2005. – С. 220–224.

13. **Корчмит А.В.** Методика травления оловянистых бронз // Заводская лаборатория, 2006. – №1. – С. 40–41.

14. **Корчмит А.В.** Влияние температуры литья на угар легирующих элементов бронзы Бр.ОСЦН 10-13-2-2 // Обработка металлов, 2006. – №1. – С. 11–12.

15. **Корчмит А.В.** Фазовый состав бронзы БрОСЦН в зависимости от введения Ni и Pb и условий ее кристаллизации // Сб. тр. XII Международной научно-практической конференции «Современная техника и технологии» (Томск, 27-31 марта, 2006 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – Т.1. – С. 420–422.

16. **Корчмит А.В.** Методы исследования структуры высокооловянистых бронз // Сб. тез. докл. XVI Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 26–29 июня, 2006 г.). Самара: СамГТУ, 2006. – С. 96–97.

17. **Корчмит А.В.** Способ выявления границ зерен в высокооловянистых бронзах // Заводская лаборатория, 2006. – №11 (в печати).

18. **Корчмит А.В.** Особенности плавки бронз типа БрОСЦН для отливок ответственного назначения // Литейное производство, 2007. – №1 (в печати).

19. **Корчмит А.В.**, Егоров Ю.П. Способ проведения металлографических исследований. Патент РФ № 2273014. Оpubл. 27.03.2006. Бюл. №9.

20. **Корчмит А.В.**, Егоров Ю.П. Способ травления оловянистых бронз. Патент РФ № 2272271. Оpubл. 27.03.2006. Бюл. №8.