

на правах рукописи



Живетьев Андрей Сергеевич

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОТЛИВОК ИЗ МЕДИ И
ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМОСКОРОСТНОЙ
ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» «КНАГТУ» г. Комсомольск-на-Амуре и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тихоокеанский государственный университет» «ТОГУ» на кафедре «Литейное производство и технология металлов» (ЛПиТМ), г.Хабаровск.

Научный руководитель: **Дмитриев Эдуард Анатольевич**
доктор технических наук, доцент, ректор КНАГТУ, ФГБОУ ВО «КНАГТУ», г. Комсомольск-на-Амуре

Официальные оппоненты: **Брусницын Сергей Викторович**
доктор технических наук, профессор кафедры «Литейное производство и упрочняющие технологии» ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург)

Дубровин Виталий Константинович
доктор технических наук, профессор кафедры "Металлургические технологии" ФГБОУ ВО "Южно-Уральский государственный университет" (национальный исследовательский университет) (г. Челябинск)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ МИСиС), г. Москва

Защита состоится «16» октября 2017 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.092.07 при ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» (КНАГТУ) по адресу: 681013, г. Комсомольск-на-Амуре, пр Ленина, 27, ауд. 201, корпус 3. Факс: +7(4217)53-61-50; телефон: +7(4217)53-23-04; E-mail: mdsov@knastu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет» и на сайте организации по адресу: http://soviet.khastu.ru/diss_defence/show/66

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.Л. Григорьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из путей повышения качества и свойств отливок является использование теплофизических методов воздействия на расплавы, позволяющих повысить их механические и эксплуатационные свойства из различных металлических сплавов.

Широко применяемые в практике теплофизические методы воздействия на расплавы в зависимости от вида энергоносителя можно разделить на тепловые, гравитационные, вибрационные, ультразвуковые, электромагнитные и др. В литейном производстве наиболее широко применяют тепловые и электромагнитные методы воздействия на расплавы железа и алюминия с целью повышения их функциональных свойств (Б.А. Баум, В.А. Ефимов, В.Б. Деев, Г.Н. Еланский, В.А. Никитин, В.А. Кудрин, И.А. Новохатский, В.З. Кисунько, П.С. Попель, Хосен Ри, И.Ф. Селянина и др. Ими доказано, что максимальный эффект термовременной и термоскоростной обработки расплавов проявляется при достижении устойчивого равновесного состояния жидких металлов и сплавов.

В настоящее время значительное распространение получили способы повышения качества и свойств отливок из железных и алюминиевых сплавов, основанные на взаимосвязи строения и свойств металлов в твердом и жидком состояниях. Модифицированную структуру и хорошие механические свойства сталей, чугунов и силуминов можно достигнуть путем термовременной и термоскоростной обработки расплавов без введения модифицирующих добавок. Таких исследований не проводилось на меди и ее сплавах, в частности на бронзах.

Для дальнейшего повышения качества отливок и свойств медных сплавов необходимо совершенствование процесса модифицирования.

В связи с этим, представляется большой научный и практический интерес проведение целенаправленного исследования влияния тепловой обработки расплава с последующим модифицированием оловянной бронзы с целью повышения качества и свойств отливок.

Актуальность темы диссертации подтверждается выполнением научно-исследовательских работ в рамках:

- программы стратегического развития ТОГУ на 2012-2016 г.; 5.16-НГ ТОГУ «Управление структурой и свойствами меди и оловянной бронзы путем внешних воздействий на их расплавы;
- краевого гранта в области фундаментальных и технических наук на 2016-2017 годы. «Управление структурой и свойствами отливок из меди и оловянной бронзы путем термической, термоскоростной и электроимпульсной обработки расплава и модифицирования»

Степень разработанности темы исследования. Многочисленные работы профессоров Б.А. Баума, В.Б. Деева, И.А. Новохатского, В.З. Кисунько, Хосена Ри, Э.Х. Ри, И.Ф. Селянина показали, что подготовка расплава к заливке за счет уточнения режимов его термовременной и термоскоростной обработки влияет на процессы кристаллизации и структурообразования и способствует улучшению структуры и свойств сталей, чугунов и алюминиевых сплавов (силуминов). Таких исследований практически не проводилось на меди и ее сплавах.

При общей тенденции повышения плотности, вязкости и уменьшения электросопротивления по мере охлаждения перегретого расплава наблюдается температурный диапазон, в котором указанные свойства скачкообразно меняются. В этом температурном интервале происходит упорядочивание или разупорядочивание строения расплава при охлаждении или нагреве. Для получения статистически гомогенного строения расплава жидкая фаза должна быть перегрета выше температуры исчезновения гистерезиса физических свойств (электросопротивления и вязкости) при нагреве и охлаждении.

Цель работы заключалась в комплексном исследовании строения расплава, процессов кристаллизации и структурообразования, характера распределения компонентов (ликвационных процессов) от внешних воздействий на жидкую фазу (термовременной и термоскоростной обработки, модифицирования) и разработка рациональной технологии подготовки расплава и заливки для повышения качества и свойств отливок из меди и оловянной бронзы.

Задачи исследования для достижения поставленной цели следующие:

1. Исследование влияния температуры перегрева на характер изменения политерм электросопротивления меди и установление температурного порога его аномального изменения.
2. Разработка рационального температурного режима плавки меди и ее легирования для достижения максимальных механических свойств.
3. Влияние термоскоростной обработки расплавов (ТСО) на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства меди и оловянной бронзы.
4. Исследование влияния различных модификаторов на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразования, свойства меди и оловянной бронзы.
5. Исследование влияния различных модификаторов на характер распределения компонентов в структурных составляющих комплексно-легированной оловянной бронзы.

Объектом исследования являются электролитическая медь марки М1, оловянная бронза (Cu+6 мас.% Sn) и комплексно-легированная оловянная бронза марки БрОАСМ 6-1,4-1-1, а параметрами исследования – процессы тепловой (термической и термоскоростной) обработки жидкой фазы и модифицирования.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Впервые установлен и научно обоснован аномальный характер изменения электросопротивления жидкой меди в процессе нагрева и охлаждения в интервале температур 1260...1320 °С, заключающийся в его резком повышении при нагреве. Явление аномального изменения электросопротивления жидкой меди при нагреве обусловлено переходом упорядоченной структуры к разупорядоченной, гомогенной и целесообразно использовать для разработки рациональных температурных режимов плавки меди и ее легирования. Установлено, что максимумы механических свойств (σ_v и δ) меди достигаются при перегреве и легировании ее при температуре 1350 °С, превышающей на 30 °С температурный порог аномального изменения электросопротивления меди (1320 °С).

2. Установлены и научно обоснованы закономерности изменения параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$) и кристаллизации ($t_{кр}$, $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$) от термической (ТО) и термоскоростной (ТСО) обработки жидкой меди. Независимо от температуры начала ТСО жидкой фазы (1200...1400 °С), повышение скорости охлаждения от 6 до 140 °С/мин приводит к увеличению степени уплотнения $-\Delta J_{ж}$ и коэффициента термического сжатия $\alpha_{ж}$ при охлаждении, снижению температуры кристаллизации $t_{кр}$, увеличению времени кристаллизации $\tau_{кр}$ в связи с тем, что при ТСО фиксируется состояние жидкой фазы, склонной к переохлаждению. При этом физико-механические свойства – твердость, микротвердость, теплопроводность и плотность меди повышаются по мере увеличения скорости охлаждения жидкой фазы от 6 до 140 °С/мин.

3. Выявлены новые закономерности изменения параметров жидкого состояния, процессов кристаллизации и структурообразования, свойств комплексно-легированной оловянной бронзы (БрОАСМ 6-1,4-1-1) в зависимости от ТО и ТСО расплава. Параметры жидкого состояния и кристаллизации оловянной бронзы изменяются от тепловой обработки расплава аналогично, как в чистой меди. С увеличением скорости охлаждения от 6 до 140 °С/мин микроструктура α -твердого раствора и эвтектоида резко измельчается, независимо от температуры начала ТСО расплава. Дано научное обоснование установленным зависимостям.

4. Установлены закономерности растворения компонентов (Sn, Mg, Al) в α -твердом растворе в зависимости от ТО, ТСО расплава и местонахождения кристалла α -твердого раствора относительно электронного соединения $Cu_xSn_yMg_z$. Независимо от ТО и ТСО расплава, наблюдаются закономерности увеличения содержания олова и уменьшения концентрации алюминия в α -твердом растворе по мере приближения к электронному соединению. При этом микротвердость α -твердого раствора существенно возрастает. Повышение скорости охлаждения расплава при ТСО увеличивает микротвердость α -твердого раствора вблизи электронного соединения и в самом эвтектоиде, а микротвердость такового вдали от электронного соединения снижается незначительно. ТО и ТСО расплава влияет на стехиометрию электронных соединений:

($Cu_{31}Sn_{6,9}Mg_{6,6}$), но электронная концентрация $\left(\frac{21}{13}\right)$ остается без изменения как у электронного соединения $Cu_{31}Sn_8$.

5. Впервые установлены и научно обоснованы закономерности изменения параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$) и кристаллизации ($t_{л}$, τ_c , $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$, t_3 и τ_3), растворимости кислорода и характера распределения компонентов в структурных составляющих оловянной бронзы и ее свойств от величины модифицирующих добавок (Cd, Zr, Ti, Cu-Ca, Al-Ti-B). Установлено, что при модифицировании оловянной бронзы наблюдается измельчение структурных составляющих. Причем, с увеличением количества модифицирующих элементов (Ca, Cd, Zr, и Ti) чаще всего в центре эвтектоидных зерен располагаются электронные соединения с участием атомов модифицирующих элементов (X_v) и кислорода (O_z): $Cu_xSn_yO_zX_v$. Модифицирование способствует повышению твердости оловянной бронзы вследствие увеличения микротвердости α -твердого раствора и эвтектоида. При этом также повышается износостойкость. Наиболее эффективно повышают износостойкость оловянной бронзы цирконий и лигатура Al-Ti-B, увеличивающие ее соответственно в 1,7 и 2,4 раза.

Практическая значимость работы:

1. Разработка рациональных температурных режимов плавки меди и ее сплавов на основе установления температурного порога аномального изменения электросопротивления для повышения их механических свойств.
2. Разработка технологии тепловой обработки (термической и термоскоростной) жидкой меди и расплава оловянной бронзы для повышения их функциональных свойств.
3. Результаты научных разработок используются в учебном процессе бакалаврами специальности 22.03.03 Metallurgy и магистрами по направлению 24.04.02 Metallurgy при чтении лекций и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Производство отливок из цветных металлов» (для бакалавров) и «Металлургические процессы производства цветных сплавов» (для магистров).

Методология и методы исследований. Методологической основой является системный подход к изучению процессов тепловой обработки расплава и модифицирования, применив современные методы и средства исследования структур и свойств – элементно-фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, термография. и др.

На защиту выносятся:

1. Закономерности влияния тепловой обработки расплава (ТО и ТСО) и модифицирования на строение расплава, процессы кристаллизации и структурообразование, ликвационные процессы и свойства меди и оловянной бронзы.
2. Особенности перераспределения компонентов оловянной бронзы между α -твердым раствором и эвтектоидом при тепловой обработке расплава и модифицировании.
3. Результаты термического и микрорентгеноспектрального анализов и исследований свойств оловянной бронзы.

Достоверность и обоснованность результатов научных исследований и научных выводов. обеспечены использованием оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM HitachiSU-70 (Япония) с приставками энергодисперсионного (Thermo Fisher ScientificUltraDry), волнового (Thermo Fisher Scientific MagnaRay), а также атомно-силового микроскопа Integra Prima (Россия). Выводы не противоречат основным положениям теорий литейного производства, материаловедения и физики конденсированного состояния.

Апробация работы. Основные теоретические положения и научные результаты диссертационной работы докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на следующих научных конференциях: Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения (Комсомольск-на-Амуре, 2011 г.), Литейное производство и металлургия 2012. Беларусь (Минск, 2012г.), Международный российско-китайский симпозиум "Современные материалы и технологии - 2012" (г. Хабаровск, 2012 г.), VII всероссийский научно-технический семинар «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (Самара, 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 10 статьи в рецензируемых изданиях из перечня ВАК.

Личный вклад автора состоит в выполнении основного объема исследований, обосновании закономерностей изменения кристаллизационных параметров, структурообразования и свойств при ТО и ТСО, а также при модифицировании.

Структура и объем работ соответствует диссертационному паспорту специальности. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, библиографического списка включающего 140 отечественных и зарубежных источников и 2 приложения. Работа изложена на 242 листах машинописного текста, содержит 96 рисунков и 54 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В главе 1 проведен обзор литературных данных, подробно рассмотрены современные методы управления литой структурой и свойствами, результаты исследований влияния внешних тепловых факторов (ТО и ТСО расплава) на исследуемые вопросы в чугунах, сталях и силуминах. Таких исследований на сплавах меди (в частности на бронзах) не проводилось. На основании литературных данных сделаны выводы и поставлены цель и задачи исследования, а также разработана структурно-логическая схема достижения поставленных цели и задач.

В главе 2 представлен порядок проведения эксперимента и следующие методы исследования:

- определение кристаллизационных параметров расплава методом гамма-проникающих излучений (изменение плотности, объема, термического сжатия расплава в жидком, жидко-твердом и твердом состояниях) и термического анализа (температуры начала и конца кристаллизации α -твердого раствора, эвтектики и эвтектоида) на уникальной установке «Параболоид – 4М» производства «ЦНИИТМАШ»;

- определение жаростойкости исследуемых материалов (окалиностойкости) термогравиметрическим методом с использованием дериватографа «Q-1000» производства «МОМ». Измерения производились при атмосферном давлении в воздушной среде с линейной скоростью нагрева в $10^0\text{C}/\text{мин.}$ до 1000^0C с последующей выдержкой в 1 час. Фиксируемые параметры: ДТА, ДТГ и ТГ.

- определение износостойкости исследуемых материалов производилось на установке согласно ГОСТ 23.208-79 «Метод испытания материалов на износостойкости о нежестко закрепленные абразивные частицы» В качестве эталона использовались исходные медные сплавы и оловянные бронзы, в качестве абразивного – электрокорунд №16-П по ГОСТ 3647-80;

- определение элементного и фазового состава исследуемых материалов производились методом микрорентгеноспектрального анализа на аналитическом исследовательском комплексе на базе FE-SEM «SU-70» производства «Hitachi» с приставками для элементного (энергодисперсионного «UltraDry» и волнового «MagnaRay» производства «Thermo Fisher Scientific») микрорентгеноспектрального анализа;

- определение твердости и микротвердости структурных составляющих исследуемых материалов производились согласно ГОСТ 9012-59 (Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю) и ГОСТ 2999-75 (Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу) на приборах ТК-2 и ПМТ-3.

В главе 3 представлены результаты исследования влияния температурных режимов плавки меди и ее легирования на механические свойства сплава, термической и термоскоростной обработки жидкой фазы меди на ее строение, процессы кристаллизации и структурообразования, физико-механические свойства меди.

1. Разработка рациональных температурных режимов выплавки меди и ее легирования на основе анализа политерм электросопротивления жидкой фазы. Исследовалось влияние температуры перегрева жидкой меди на ее структуру и механические свойства (σ_b , δ) с учетом особенностей изменения электросопротивления жидкой фазы в процессе нагрева

(охлаждения). Изучали температурную зависимость электросопротивления (политерму) чистой электролитической меди марки М1 (рис.1) с применением флюса и без него. При температуре 1230...1320 °С на политерме наблюдается аномальный характер изменения электросопротивления жидкой меди. Предполагается по аналогии с алюминиевыми и железными сплавами (сталями и чугунами), что в точке 2 начинается образование статистически разупорядоченной структуры жидкой меди, а в точке 3 заканчивается этот процесс и формируется гомогенная (разупорядоченная) структура жидкой меди. В точке 1 начинается кристаллизация меди. Данное явление можно использовать для повышения эффективности процесса легирования меди. Перегревали до температур (1150, 1200, 1250, 1300, 1350, и 1400 °С), существенно превышающих температуру начала кристаллизации меди, и легировали алюминием в количестве 5,0 мас.%. Температура заливки жидкой меди оставалась постоянной, равной 1120 °С. Скорость охлаждения жидкой меди до температуры заливки оставалась постоянной, равной 20 °С/мин. Жидкую медь заливали в песчаную форму. На кривых механических свойств наблюдаются два максимума предела прочности на разрыв σ_B и относительного удлинения (δ , %) при 1150 и 1350 °С, т.е. при определенном перегреве над порогом аномального изменения электросопротивления (точка 3 на политерме) на 30 °С (~1350 °С). Причем вторые максимумы свойств выше, чем их первые. Неблагоприятным интервалом для

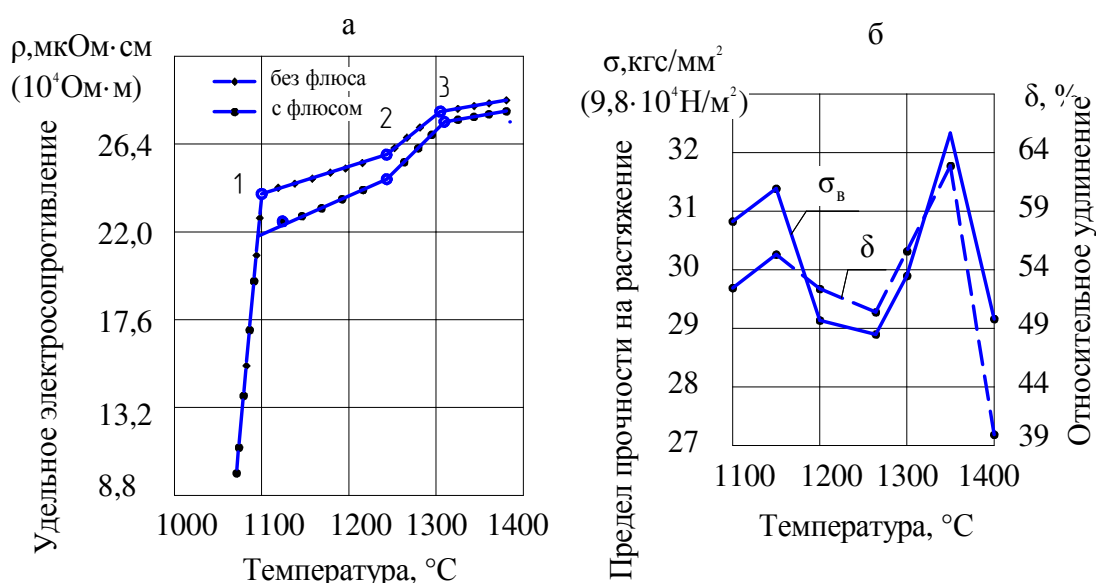


Рис. 1. Политермы электросопротивления меди и механические свойства сплава Cu+5% Al в зависимости от температуры легирования

легирования является 1200...1300 °С. Одной из возможных причин появления вторых максимумов прочности и пластичности является формирование статистически разупорядоченной (гомогенной) структуры ближнего порядка, где достигается наибольшая гомогенность легированного расплава. Таким образом, можно сделать вывод, что для достижения высоких механических свойств жидкая медь должна быть перегрета выше температуры порога аномального изменения электросопротивления на 30 °С и производить легирование. При этом обеспечивается мелкозернистая структура сплава. Дальнейшее снижение механических свойств медных сплавов при более высоких температурах перегрева возможно обусловлено газонасыщением жидкой меди и загрязнением расплава неметаллическими включениями.

2. Термическая (ТО) и термоскоростная (ТСО) обработка жидкой меди. Жидкую медь перегревали до различных температур (1200, 1250, 1300, 1350 и 1400 °С) и осуществляли ТСО жидкой фазы со скоростью охлаждения 6, 20, 140 °С/мин и исследовалось их влияние на строение жидкой фазы, кристаллизационные параметры и физико-механические свойства электролитной меди. Жидкая медь охлаждалась от различных температур перегрева с различной скоростью охлаждения до 1120 °С с последующей постоянной скоростью охлаждения 140 °С/мин. В процессе охлаждения измерялись кристаллизационные параметры ($-\Delta J_{\text{ж}}$, $\alpha_{\text{ж}}$, $t_{\text{кр}}$, $\tau_{\text{кр}}$) методами гамма-проникающих излучений и термического анализа.

Для оценки строения жидкой фазы использованы два параметра: $\Delta J_{ж}$ – степень уплотнения жидкой фазы от 1200 °С до температуры начала кристаллизации меди и $\alpha_{ж}$ – коэффициент термического сжатия, как тангенс наклона политермы интенсивности гамма-проникающих излучений от температуры ($tg\alpha = \frac{\Delta J}{\Delta t}$)

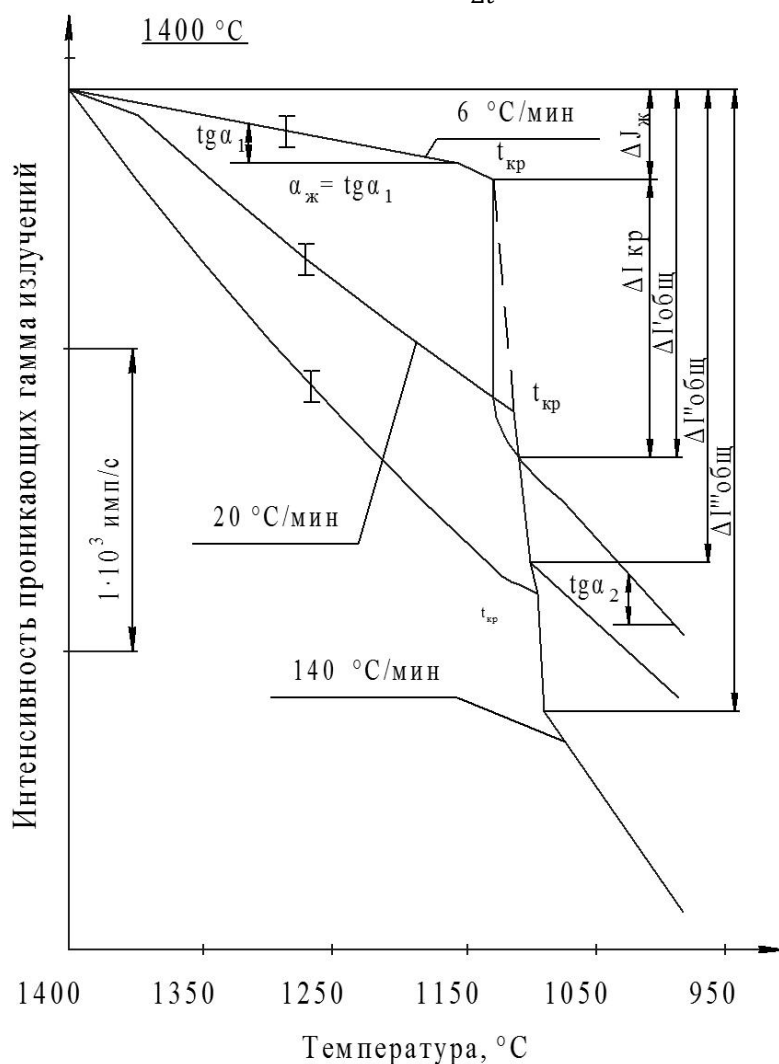


Рис.2. Политермы интенсивности гамма-проникающих излучений в зависимости от скорости охлаждения жидкой фазы с температуры 1400 °С

В качестве примера на рис. 2 приведены политермы J с различной скоростью ТСО (6, 20, 140 °С/мин) при постоянном перегреве жидкой меди 1400 °С. Установлено, что с повышением скорости охлаждения при ТСО возрастает общая степень уплотнения меди $-\Delta J_{общ}$ от температуры перегрева до температуры кристаллизации меди $t_{кр}$. При этом также возрастает $-\Delta J_{ж}$ – степень уплотнения жидкой меди и $\alpha_{ж}$ – коэффициент ее термического сжатия.

При повышении скорости ТСО наблюдается тенденция увеличения значений $-\Delta J_{ж}$, причем чем выше температура начала ТСО, тем сильнее возрастают значения $-\Delta J_{ж}$ (рис. 3, а). Характер изменения $-\Delta J_{ж}$ от температуры начала ТСО имеет при различных скоростях ТСО экстремальный вид (рис. 3, б). Минимум значения $-\Delta J_{ж}$ наблюдается при температуре начала ТСО, равной 1300 °С.

Согласно квазикристаллической модели (теория кластеров, сиботаксисов и др.) расплав можно рассматривать как совокупность двух структурных составляющих: кластеров (микрообъемов с упорядоченным расположением как в твердом состоянии) и «бесструктурной» и «разупорядоченной» зоны с хаотичным расположением частиц, как правило, более рыхлой в перегретой жидкой

фазе. Для разупорядоченной структуры жидкой фазы (1350 и 1400 °С) повышение температуры перегрева способствует увеличению степени уплотнения жидкой фазы $-\Delta J_{ж}$ (рис. 3, б) Причем, чем выше скорость ТСО, тем больше значение $-\Delta J_{ж}$. Для упорядоченной жидкой меди (1200 и 1250 °С) увеличение температуры приводит также к возрастанию $-\Delta J_{ж}$. Можно сделать следующие выводы:

- повышение скорости охлаждения жидкой меди способствует увеличению значения $-\Delta J_{ж}$, т.е. жидкая фаза подвергается усадке в большей степени при температурах начала ТСО 1200-1400 °С;
- при высоких температурах (1350 и 1400 °С), превышающих температурный порог аномального изменения электросопротивления, повышение скорости охлаждения при ТСО увеличивает степень уплотнения жидкой фазы $-\Delta J_{ж}$ вследствие фиксации высокотемпературного типа разупорядоченной структуры жидкой меди; аналогичное увеличение наблюдается при повышении скорости охлаждения в бесструктурной зоне (1250 и 1250 °С), подвергающейся большей усадке, чем область с кластерами;

-повышение скорости ТСО способствует увеличению значения $\alpha_{ж}$ (рис. 3, в и г), т.е. происходит одновременный рост параметров жидкого состояния $-\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$, что свидетельствует о большей усадке бесструктурной ($t < 1320$ °С) и разупорядоченной ($t > 1320$ °С) структур жидкой меди. Температурная зависимость $\alpha_{ж}$ при ТСО изменяется так же, как $-\Delta J_{ж}$ (рис. 3, б и д).

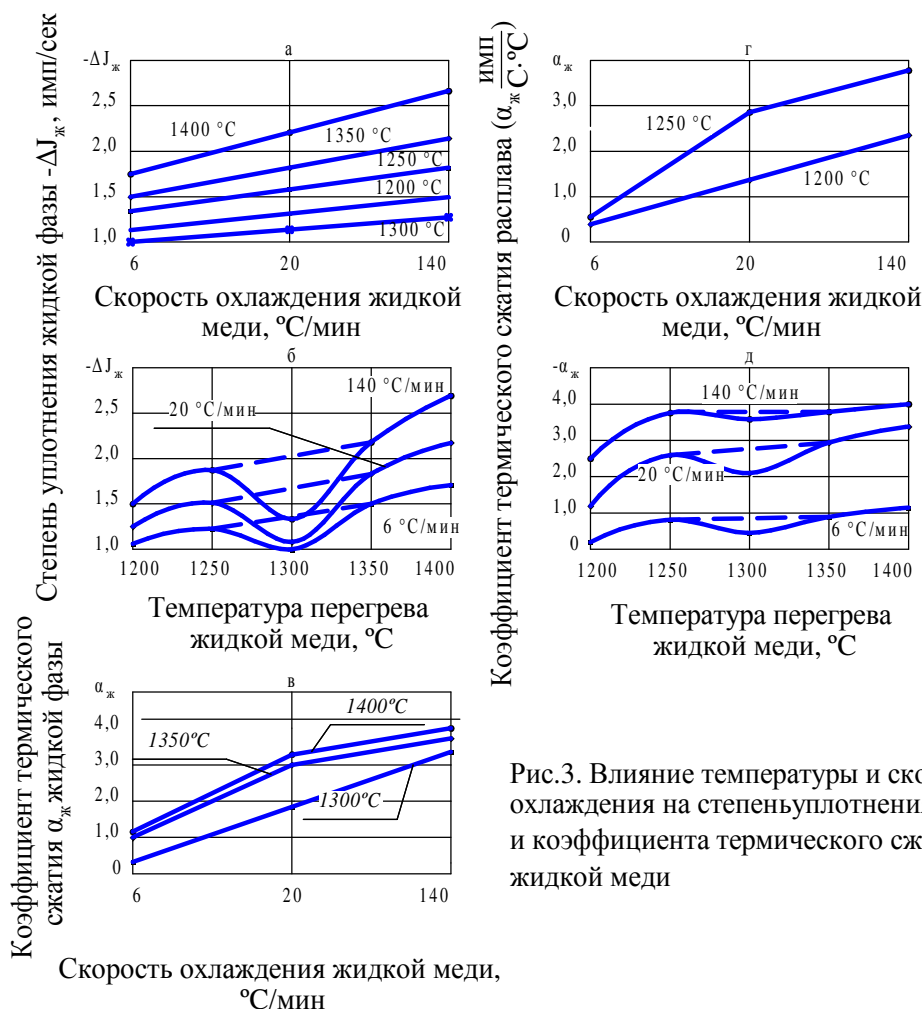


Рис.3. Влияние температуры и скорости охлаждения на степень уплотнения $-\Delta J_{ж}$ и коэффициент термического сжатия $\alpha_{ж}$ жидкой меди

3. Влияние температуры перегрева (ТО) и скорости охлаждения ТСО жидкой меди на кристаллизационные параметры. Повышение скорости охлаждения при ТСО жидкой фазы (рис. 4, а-и) способствует снижению температуры начала кристаллизации ($t_{кр}$), увеличению времени кристаллизации ($\tau_{кр}$) и способствует измельчению микроструктуры при всех исследованных температур (1200...1400 °С) в связи с фиксацией состояния жидкой фазы с бесструктурной ($t < 1320$ °С) и разупорядоченной ($t > 1320$ °С) структурой, склонной к переохлаждению.

Рассмотрим влияние температуры перегрева на кристаллизационные параметры (рис. 4, л-н). Минимальное значение $t_{кр}$ и минимальное время кристаллизации $\tau_{кр}$ меди наблюдается при перегреве до 1300 °С. Причем, с увеличением скорости охлаждения температура кристаллизации меди $t_{кр}$ снижается (рис. 4, л), а время кристаллизации $\tau_{кр}$, наоборот, возрастает (рис. 4, м).

На степень уплотнения жидкой фазы при кристаллизации меди $-\Delta J_{кр}$ влияют два фактора – температура начала ТСО и скорость ТСО:

- при ТСО жидкой фазы с высоких температур (1400...1350 °С) степень ее уплотнения при кристаллизации $-\Delta J_{кр}$ увеличивается по мере повышения скорости ТСО с 6 до 140 °С/мин (рис. 4, б и г);

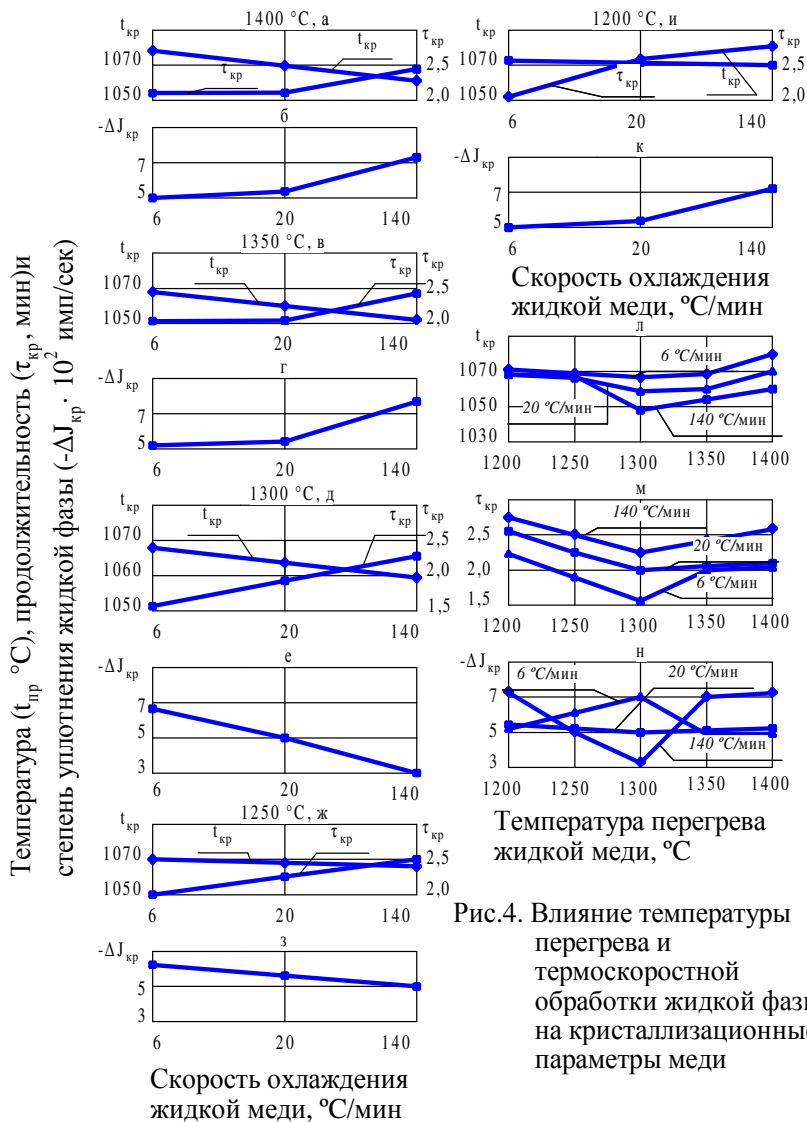


Рис.4. Влияние температуры перегрева и термоскоростной обработки жидкой фазы на кристаллизационные параметры меди

кристаллизации ($-\Delta J_{кр}$), снижаются температура ($t_{кр}$) и продолжительность ($\tau_{кр}$) кристаллизации меди.

В работе дано научное обоснование нетривиальному влиянию температуры начала ТСО на процесс кристаллизации при различных скоростях охлаждения жидкой фазы (рис. 4, л-м).

4. Влияние температуры перегрева и ТСО жидкой фазы на физико-механические свойства меди. На рис. 5, а-е приведены зависимости физико-механических свойств от скорости охлаждения при различных температурах перегрева. Как видно, с повышением скорости охлаждения при ТСО жидкой фазы значения твердости (НВ), микротвердости (H_{10}), теплопроводности (λ), плотности (d_{20}) возрастают независимо от температуры перегрева.

Зависимость вышеуказанных свойств меди от температуры начала ТСО жидкой фазы весьма сложная (рис. 5, м-р):

- при высокой скорости охлаждения 140 °C/мин повышение температуры приводит к монотонному увеличению твердости меди до 1300 °C с последующим резким ее ростом до 1400 °C, а микротвердость наоборот, резко возрастает до 1300 °C, затем стабилизируется на этом уровне (рис. 5, м), структурно-чувствительные свойства – теплопроводность λ и плотность меди d_{20} резко уменьшаются до температуры 1350 °C с последующим их ростом до 1400 °C (рис. 5, н);

- аналогичный характер изменения свойств меди наблюдается при изменении температуры начала ТСО фазы при меньших скоростях ТСО (рис. 5, п-р); следовательно, аномальный характер изменения твердости и микротвердости наблюдается при 1300 °C, а плотности и теплопроводности при температуре 1350 °C, независимо от скорости ТСО. Резкое уменьшение плотности и теплопроводности меди до 1350 °C связано с измельчением структуры, приводящей к увеличению протяженности границ раздела зерен, и повышением газонасыщенности жидкой фазы. При этом

- при термоскоростной обработке жидкой фазы с температур 1300...1250 °C повышение скорости охлаждения, наоборот, способствует уменьшению значения $-\Delta J_{кр}$ (рис. 4, е, з).

Весьма сложное и неоднозначное влияние оказывает на степень уплотнения жидкой фазы при кристаллизации меди $-\Delta J_{кр}$ температура начала ТСО жидкой фазы (рис. 4, н):

- при скоростях 140 и 20 °C/мин наблюдается минимум значения $-\Delta J_{кр}$ при температурах обработки 1300 °C;

- при медленной скорости охлаждения жидкой фазы (6 °C/мин) наблюдается, наоборот, максимум значения $-\Delta J_{кр}$ при 1300 °C.

Таким образом, зависимость кристаллизационных параметров ($t_{кр}$, $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$) от степени перегрева и скорости охлаждения носит экстремальный характер изменения с минимумами их значений при температуре 1300 °C (рис. 4, л, м, н). Причем, при ускоренном охлаждении жидкая фаза уплотняется в меньшей степени при

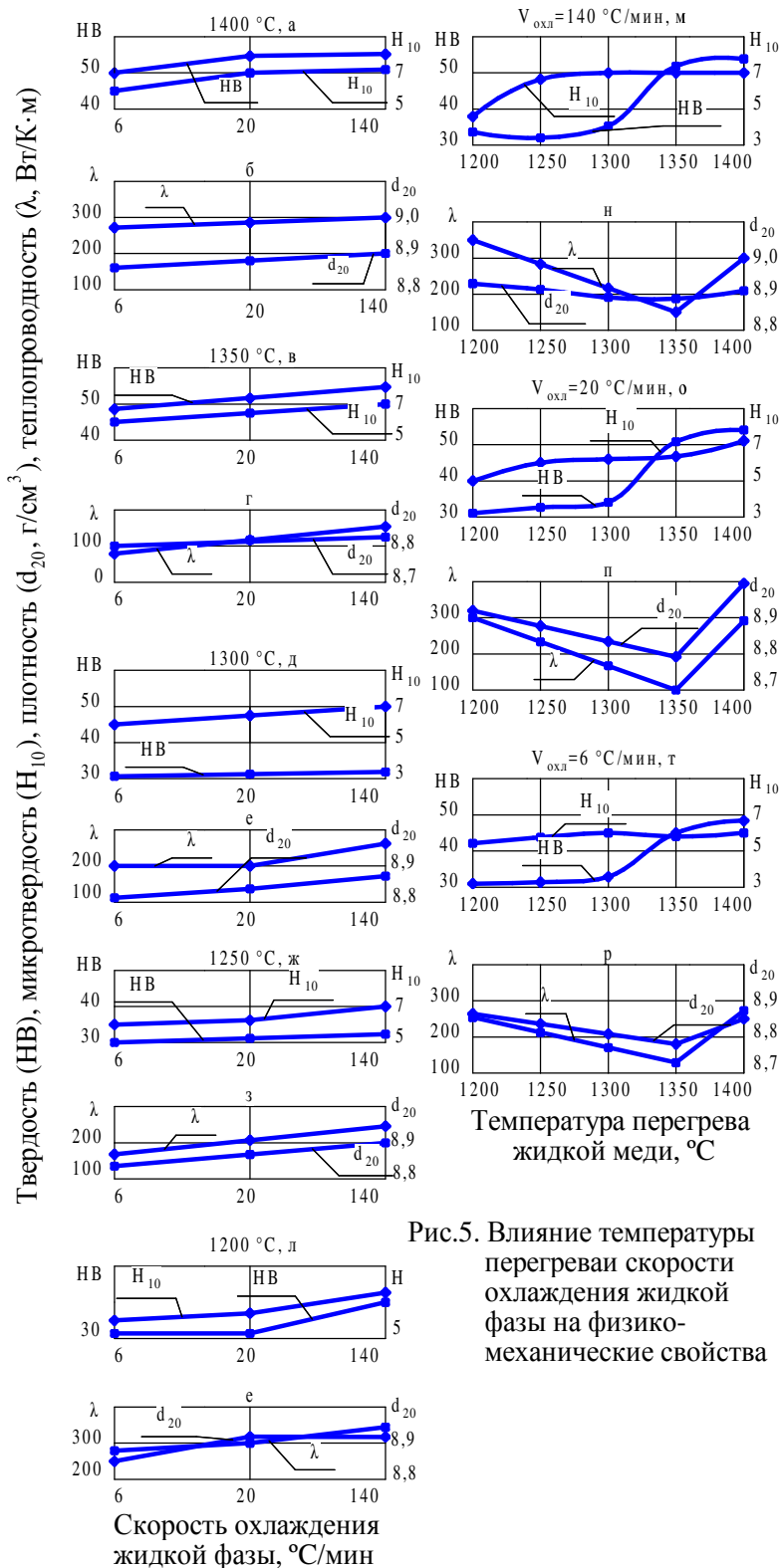


Рис.5. Влияние температуры перегрева и скорости охлаждения жидкой фазы на физико-механические свойства

скоростью (6, 20, 140 °C/мин) до температуры заливки металла 1050-1060 °C. Затем охлаждали с постоянной скоростью 20 °C/мин до комнатной температуры.

1. Строение расплава. Установлено, что увеличение скорости охлаждения расплава с различных температур перегрева (1200, 1300, 1400 °C) способствует резкому повышению параметров жидкого состояния – $\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$ (как в меди).

2. Кристаллизация и структурообразование.

При увеличении скорости охлаждения при ТСО расплава с различных температур перегрева снижаются температура начала кристаллизации α -твердого раствора и продолжительность того процесса (рис. 6, а, в, д).

твердость и микротвердость существенно повышается. Чем выше скорость ТСО, тем сильнее проявляется эффект повышения микротвердости меди. При температурах, превышающих температурный порог структурных изменений (более 1320 °C), интенсифицируется процесс газонасыщения жидкой фазы, образуется большое количество суб-микроскопических неметаллических включений и облегчаются процессы их коалесценции и удаление из жидкой фазы. Это обстоятельство приводит к резкому повышению плотности и теплопроводности меди. Кроме того, уменьшение количества потенциальных зародышевых центров кристаллизации способствует формированию более крупнозернистой структуры с меньшей протяженностью границ раздела зерен из разупорядоченной гомогенной жидкой фазы. Исследовались геометрические параметры кристаллов меди (а-длина кристаллов, в-ширина кристаллов; S-площадь кристаллов (а·в)) в зависимости от ТО и ТСО жидкой фазы. Установлено минимальное значение параметров а, в и S кристаллов меди наблюдается при температуре начала ТСО, равной 1350 °C.

В главе 4 исследовано влияние ТО и ТСО расплава на кристаллизационные параметры, структурообразование и свойства комплексно-легированной оловянной бронзы БрОАСМ 6-1,4-1-1.

Перегревали бронзу до температур 1200, 1300 и 1400 °C. После выдержки при соответствующих температурах в течение 5 минут расплав охлаждали с различной

На процесс кристаллизации оловянной бронзы существенное влияние оказывает температура начала термоскоростной обработки (рис. 6, ж-к):

- при скоростях охлаждения расплава 6 и 20 °С/мин увеличение температуры перегрева до 1400 °С не оказывает значительного влияния на температуру кристаллизации α -твердого раствора t_L ; только при высокой скорости ТСО расплава (140 °С/мин) повышение температуры перегрева заметно снижает температуру кристаллизации α -твердого раствора (рис. 6, ж и з) и увеличивает время кристаллизации τ ;

- при низких скоростях охлаждения расплава температура начала кристаллизации эвтектоида t_3 практически не изменяется до скорости охлаждения 20 °С/мин, а при высокой скорости охлаждения 140 °С/мин она существенно повышается до 750 °С; температурный интервал t_L-t_3 значительно сужается по мере повышения скорости охлаждения расплава (рис. 6, г и е);

С увеличением скорости охлаждения от 6 до 140 °С/мин микроструктура α -твердого раствора и эвтектоида резко измельчается и приобретает дендритное строение. При невысоких скоростях охлаждения (6 и 20 °С/мин) повышение температуры перегрева от 1200 до 1400 °С способствует некоторому укрупнению кристаллов α -твердого раствора и формированию их более компактной формы, исчезает дендритное строение кристаллов α -твердого раствора. При высокой скорости охлаждения (140 °С/мин) наблюдается также укрупнение кристаллов α -твердого раствора дендритного строения при повышении температуры перегрева от 1200 до 1400 °С.

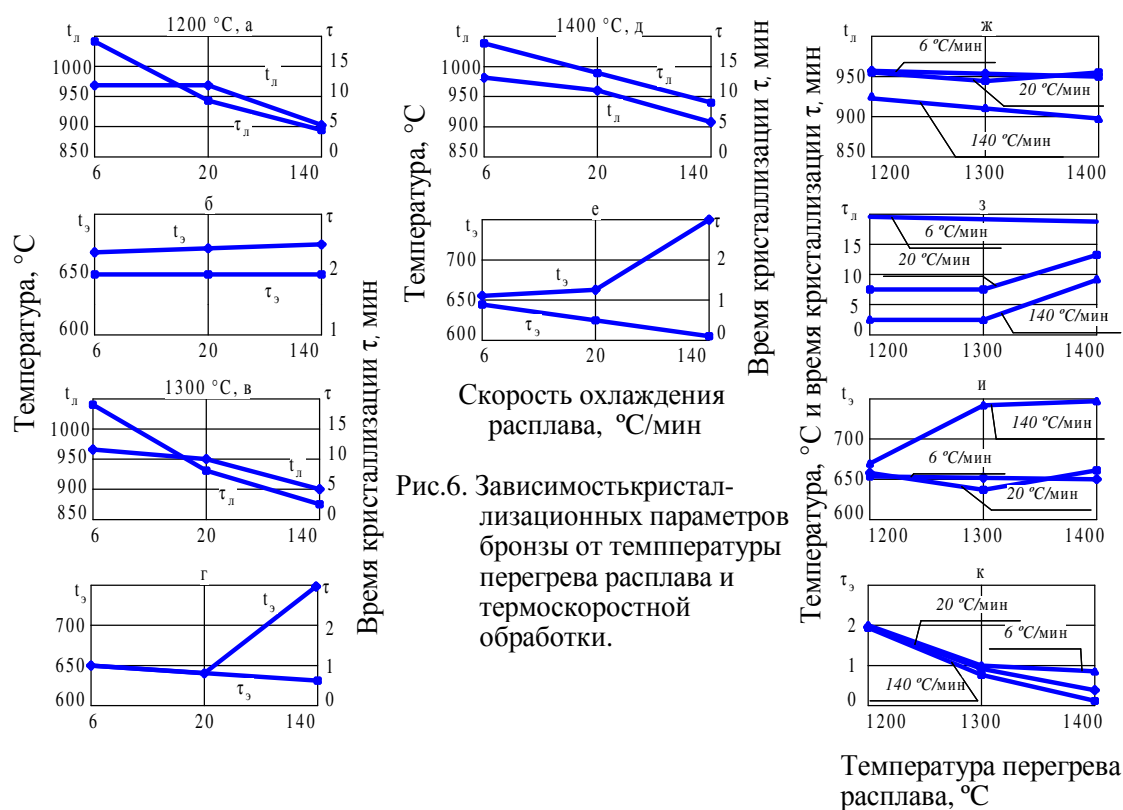


Рис.6. Зависимость кристаллизационных параметров бронзы от температуры перегрева расплава и термоскоростной обработки.

3. Влияние ТО и ТСО расплава на характер распределения компонентов в структурных составляющих оловянной бронзы. Из табл.1 следует, что независимо от температуры начала ТСО расплава, по мере приближения к электронным соединениям $Cu_xSn_yMg_z$ (эвтектоиду) содержание олова в α -твердом растворе возрастает, а концентрация алюминия, наоборот, уменьшается. Концентрация магния существенно не изменяется при небольших скоростях охлаждения расплава (6 и 20 °С/мин) и температуре 1200 °С. Только при высокой скорости ТСО расплава (140 °С/мин) наблюдается увеличение растворимости магния в α -твердом растворе по мере приближения к электронным соединениям (вдали→вблизи→в составе эвтектоида 1,78→2,17→2,75 ат.% Mg). Резкое повышение содержания олова в α -твердом растворе по мере приближения к электронному соединению напоминает восходящую диффузию атомов олова к зародышевым центрам электронных соединений. При этом уменьшение концентрации алюминия в α -твердом растворе происходит по принципу образования твердого раствора замещения. Следует отметить, что при

температуре начала ТСО 1200 °С увеличение скорости ТСО расплава приводит к уменьшению содержания олова и росту концентрации алюминия в α-твердом растворе во всех областях нахождения его кристаллов от электронных соединений (табл.1). Следовательно, при высокой скорости охлаждения расплава (140 °С/мин) возможно увеличение доли электронных соединений в составе эвтектоида.

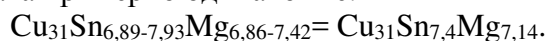
Таблица 1

Зависимость содержания элементов от температуры и скорости охлаждения расплава, местоположения, кристаллов α-твердого раствора относительно эвтектоидного включения

Температура начала ТСО расплава, °С Скорость охлаждения расплава до температуры заливки, °С/мин.		Содержание элементов в α-твердом растворе в зависимости от местонахождения его от эвтектоида, ат. %		
		Вдали от электронного соединения	Вблизи электронного соединения	В составе эвтектоида
1200 °С	6 °С/мин	1,41 Sn	4,83 Sn	5,83 Sn
		4,55 Al	2,17 Al	1,39 Al
		0,88 Mg	1,16 Mg	1,06 Mg
	20 °С/мин	1,35 Sn	4,51 Sn	5,74 Sn
		5,16 Al	1,85 Al	1,86 Al
		1,12 Mg	1,41 Mg	1,17 Mg
	140 °С/мин	1,11 Sn	1,79 Sn	1,70 Sn
		5,67 Al	4,25 Al	3,4 Al
		1,78 Mg	2,17 Mg	2,75 Mg
1300 °С	6 °С/мин	2,17 Sn	4,26 Sn	5,41 Sn
		4,44 Al	2,87 Al	1,56 Al
		2,23 Mg	1,31 Mg	1,06 Mg
	20 °С/мин	2,32 Sn	4,47 Sn	5,99 Sn
		5,45 Al	2,12 Al	1,53 Al
		1,09 Mg	1,32 Mg	1,43 Mg
	140 °С/мин	2,42 Sn	4,84 Sn	5,58 Sn
		5,27 Al	2,63 Al	1,95 Al
		1,14 Mg	1,16 Mg	1,20 Mg

С повышением температуры начала ТСО расплава до 1300 °С наблюдается также тенденция увеличения растворимости олова в α-твердых растворах по мере приближения к электронным соединениям. В отличие от низкой температуры начала ТСО расплава, при увеличении скорости охлаждения расплава наблюдается тенденция роста содержания олова в α-твердом растворе вдали, вблизи, и в самом эвтектоиде, что свидетельствует об уменьшении доли электронных соединений в сплаве.

В работе исследовалось влияние ТО и ТСО расплава на характер распределения компонентов в электронных соединениях оловянной бронзы. Установлено, стехиометрическое соотношение компонентов в электронных соединениях при различных температурах и скоростях охлаждения расплава примерно одинаковые:



Электронная концентрация для соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ определяется как отношение всех валентных электронов к числу атомов в данном соединении:

$$\varepsilon = \frac{31 \cdot 1 + 8 \cdot 4}{31 + 8} = \frac{63}{39} = \frac{21}{13}$$

Электронная концентрация в электронных соединениях $Cu_xSn_yMg_z$ при различных температурах и скоростях охлаждения расплавов примерно одинаковая и равна $\frac{21}{13}$, как у $Cu_{31}Sn_8$ (табл. 2).

Таблица 2

Содержание компонентов в электронном соединении в зависимости от температуры начала ТСО и скорости охлаждения расплава

Температура начала ТСО расплава, °С Скорость охлаждения расплава, °С/мин		Содержание элементов в электронном соединении $Cu_xSn_yMg_z$, ат.%				
		Cu	Sn	Mg	Pb	$\Sigma Sn+Mg$
1200	6	69,18	14,99	14,53	1,29	29,52
	$Cu_{69,18}Sn_{14,53}Mg_{14,53} = Cu_{31}Sn_{6,77}Mg_{6,51} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{13,08} \approx \frac{21}{13}$					
	20	69,79	15,28	15,53	1,27	30,81
	$Cu_{69,79}Sn_{15,28}Mg_{15,53} = Cu_{31}Sn_{6,79}Mg_{6,9} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{13,03} \approx \frac{21}{13}$					
	140	67,67	13,69	16,67	1,5	30,36
	$Cu_{67,67}Sn_{13,69}Mg_{16,67} = Cu_{31}Sn_{7,15}Mg_{7,71} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{12,85} \approx \frac{21}{13}$					
1300	6	67,84	14,99	15,75	1,48	30,74
	$Cu_{67,87}Sn_{14,99}Mg_{15,75} = Cu_{31}Sn_{6,85}Mg_{7,2} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{12,98} \approx \frac{21}{13}$					
	20	68,3	14,52	15,7	1,45	30,22
	$Cu_{68,3}Sn_{14,52}Mg_{15,7} = Cu_{31}Sn_{6,6}Mg_{7,14} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{13,12} \approx \frac{21}{13}$					
	140	67,35	15,51	15,43	1,35	30,94
	$Cu_{67,35}Sn_{15,51}Mg_{15,43} = Cu_{31}Sn_{7,15}Mg_{7,11} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{12,9} \approx \frac{21}{13}$					
1400	6	68,7	14,92	15,23	1,23	30,15
	$Cu_{68,7}Sn_{14,92}Mg_{15,23} = Cu_{31}Sn_{6,72}Mg_{6,72} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{13,07} \approx \frac{21}{13}$					
	20	68,33	15,31	15,29	1,07	30,40
	$Cu_{68,33}Sn_{15,31}Mg_{15,29} = Cu_{31}Sn_{7,16}Mg_{7,06} \quad \mathcal{E} = \frac{21}{12,9} \approx \frac{21}{13}$					

4. Влияние ТО и ТСО расплава на микротвердость структурных составляющих оловянной бронзы. Микротвердость α -твердого раствора зависит от скорости охлаждения при различных температурах начала ТСО расплава и местоположения кристаллов относительно эвтектоида (электронного соединения типа $Cu_{31}Sn_8$). Установлено, что повышение скорости охлаждения при ТСО расплава способствует повышению микротвердости α -твердого раствора вблизи электронного соединения (кривая 2) и эвтектоида (кривая 3), а микротвердость α -твердого раствора вдали от электронного соединения (кривая 1) незначительно снижается или остается без изменения.

Увеличение температуры перегрева при ТСО расплава (рис. 7, Б, а-в) способствует уменьшению микротвердости α -твердых растворов (вдали, вблизи и в эвтектоиде). Чем больше скорость охлаждения расплава при ТСО, тем в меньшей степени уменьшается микротвердость эвтектоида, а микротвердость α -твердого раствора вблизи эвтектоида, наоборот, снижается более интенсивно от температуры начала ТСО расплава. Микротвердость α -твердого раствора вдали эвтектоида (кривая 1) практически не изменяется от температуры начала ТСО расплава. Повышение микротвердости и относительной износостойкости K_n оловянной бронзы (рис 7, А, а-в) можно объяснить увеличением доли эвтектоида, повышением растворимости Al и Mg в α -твердых растворах и измельчением структурных составляющих по мере увеличения скорости охлаждения расплава при ТСО.

В пятой главе исследовано влияние различных модификаторов (Ca, Cd, Zr, Ti, Al, В) на строение жидкой фазы, кристаллизацию и структурообразование, а также детально изучены ликвационные процессы компонентов в структурных составляющих оловянной бронзы (Cu+ 6 мас.% Sn). Плавка металла производилась в вакууме до расплавления, а затем в атмосфере чистого аргона. Температура перегрева – 1350 °С. При этой же температуре вводились модифицирующие добавки от 0,05 до 0,25 мас.% через интервал варьирования 0,05 мас.%. Затем расплав охлаждали со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С с последующим охлаждением на воздухе.

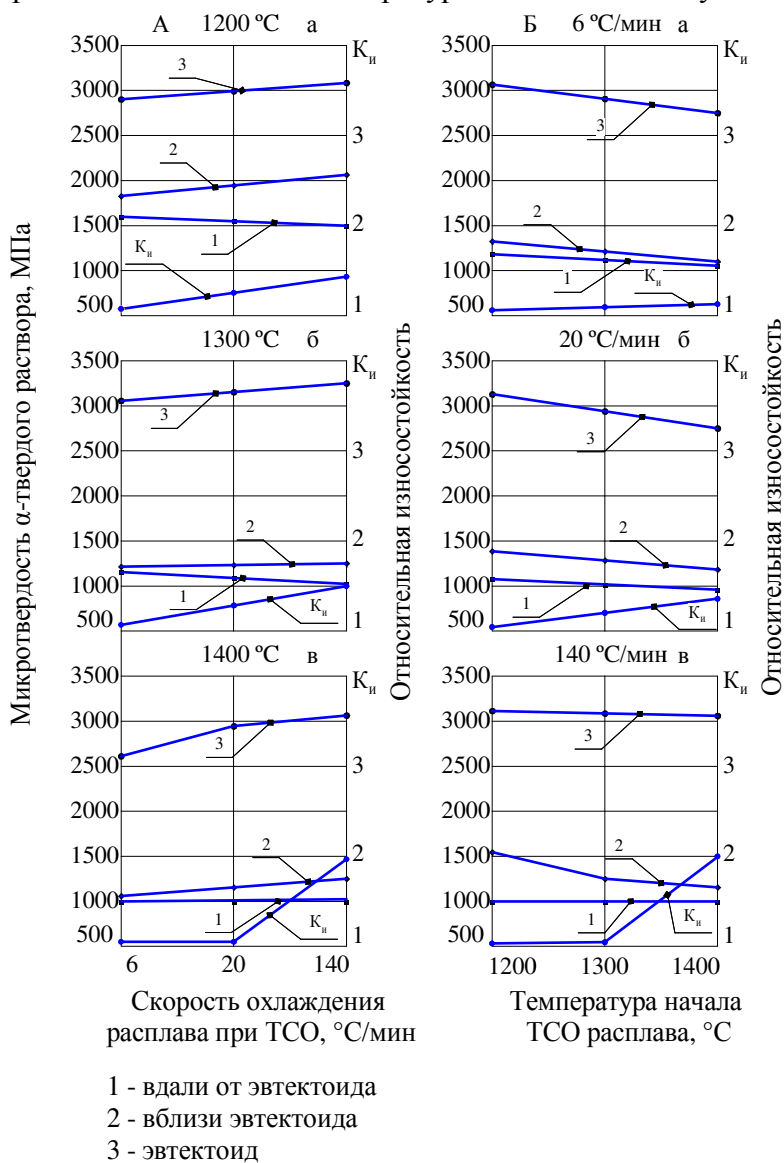


Рис. 7. Влияние скорости охлаждения (А) и температуры начала ТСО (Б) расплава на микротвердость α -твердого раствора

жидкой фазы вследствие образования кластеров (Cu-Zr, Cu-Ca, Cu-Al; Cu-V; Cu-Ti и их компонентов); это обстоятельство способствует разрыхлению структуры расплава и большей усадке в процессе охлаждения ($-\Delta J_{ж}$) с более высоким темпом ее роста ($\alpha_{ж}$), чем более плотная.

2. Кристаллизация и структурообразование. Установлена закономерность изменения кристаллизационных параметров ($t_{л}$, $t_{с}$, $\tau_{кр}$) от величины добавки модификаторов и лигатур (рис. 8, А и Б, б-в):

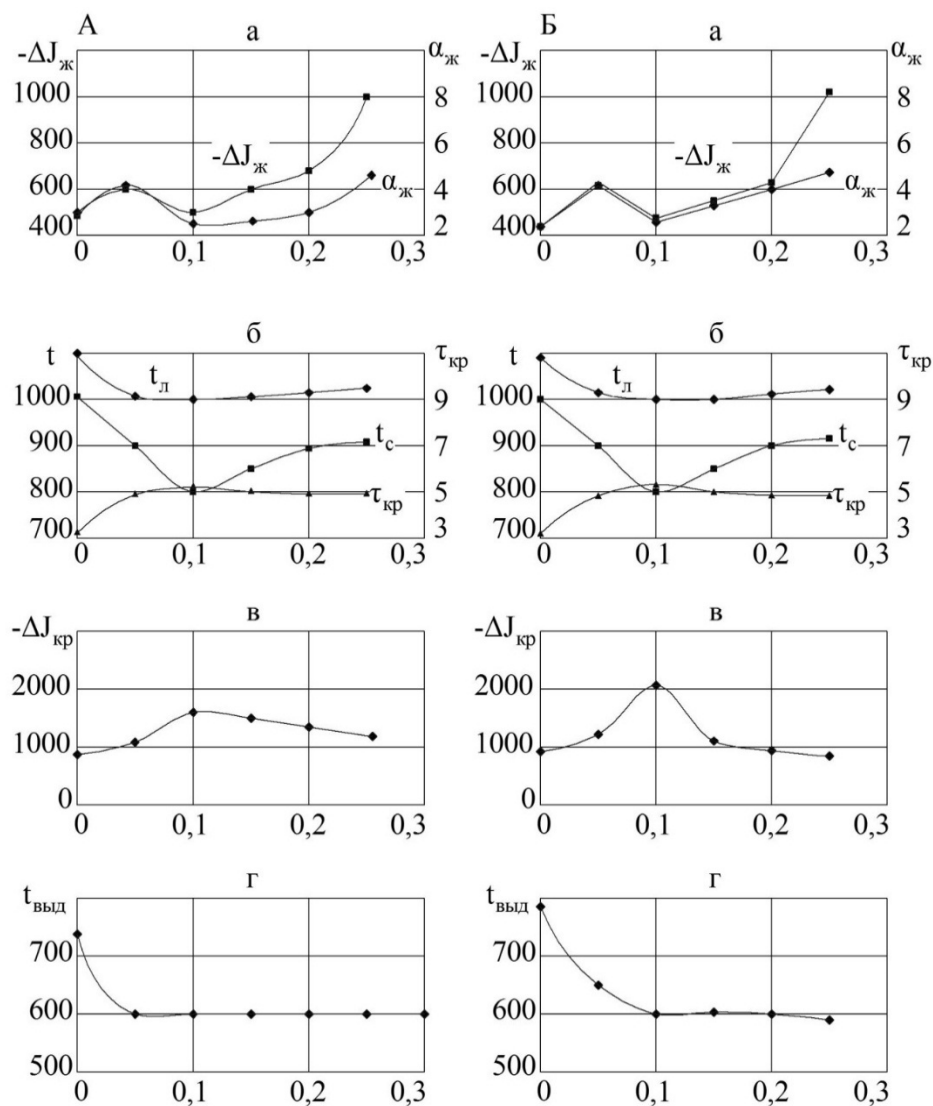
1. Строение расплава. В качестве примера на рис.8, А и Б, приведены результаты влияния модификаторов циркония и кальция на строение жидкой фазы и кристаллизационные параметры сплава Cu-Sn.

- увеличение параметров жидкого состояния – $\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$ при малой добавке исследованных модификаторов и лигатур (0,05 мас.%) обусловлено образованием субмикроскопических неметаллических включений эндогенного происхождения (оксидов, нитридов, оксинитридов и др.), загрязняющих расплав и находящихся во взвешенном состоянии, что приводит к большей усадке жидкой фазы из-за ослабления сил связей между компонентами оловянной бронзы рис. 8, А и Б, а);

- дальнейшее увеличение модифицирующей добавки приводит к уменьшению параметров жидкого состояния до 0,1 мас.%; данное явление связано, по-видимому, с коалесценцией микроскопических неметаллических включений и их частичным удалением из расплава, т.е. усилением сил межчастичных взаимодействий компонентов;

- при добавках модификаторов более 0,1 мас.% происходит рост значений - $\Delta J_{ж}$ и $\alpha_{ж}$ в связи с формированием микронеоднородного строения

Температуры ($t_{л}$, $t_{с}$, $t_{выд}$), °С; степень уплотнения расплава ($-\Delta J_{вых}$), имп/с; коэффициент термического сжатия жидкой фазы ($\alpha_{ж}$) и твердой бронзы ($\alpha_{т}$; $\alpha_{ж}$), имп/с·°С



Величина добавки модификатора циркония (А) и кальция (Б)

Рис. 8. Влияние модификатора на параметры жидкого состояния ($-\Delta J_{ж}$, $\alpha_{ж}$) и кристаллизационные параметры ($t_{л}$, $t_{с}$, $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$) оловянной

- увеличение количества модифицирующих добавок до 0,1 мас.% Cu-Ca, Zr, Cd, Ti и до 0,15 мас.% лигатуры Al-Ti-B способствует снижению температуры начала $t_{л}$ и конца кристаллизации $t_{с}$ и возрастанию времени кристаллизации $\tau_{кр}$; данное явление обусловлено коалесценцией образовавшихся при малой добавке модификаторов (0,05 мас.%) субмикроскопических неметаллических включений эндогенного происхождения и их удалением из расплава; расплав переохлаждается;

- значения $-\Delta J_{кр}$ зависят от температурного интервала кристаллизации α -твердого раствора ($\Delta t = t_{л} - t_{с}$); максимальным значениям температурного интервала Δt кристаллизации соответствует максимумам значений $-\Delta J_{кр}$ и $\tau_{кр}$;

- при модифицировании оловянной бронзы наблюдается общая тенденция измельчения структурных составляющих α -твердого раствора и эвтектоида; с увеличением количества модифицирующих добавок Ca, Cd, Zr, Ti внутри эвтектоидных зерен кристаллизуются электронные соединения переменного состава, начиная уже с 0,05 мас.% модифицирующих добавок.

3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа модифицированной оловянной бронзы. Анализировались участки α -твердого раствора, эвтектоида ($\alpha+\delta$ -фаза) и электронного соединения $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{X}_z\text{O}_v$ (X – модифицирующий элемент, O – кислород).

Установлено, что модифицирующие добавки Cd и Ca обладают наибольшей раскислительной способностью, уменьшая содержание кислорода в α -твердом растворе ($\text{O}_2\alpha$) и эвтектоиде ($\text{O}_2\text{Э}$), рис. 9, А и Б, а. При модифицировании сплава цирконием содержание кислорода в структурных составляющих практически не изменяется (рис. 9, В, а), а при модифицировании лигатурой Al-Ti-B концентрация кислорода в α -твердом растворе и эвтектоиде даже возрастает до 0,25 мас.% лигатуры (рис. 9, Г, а). По-видимому, это обстоятельство обусловлено тем, что лигатура, содержащая активные по отношению кислорода элементы (Al, Ti, B), обогащена кислородом. Часть кислорода активно участвует в формировании электронных соединений переменного состава (см. ниже).

Содержание меди и олова в α -твердом растворе изменяется от количества модифицирующих добавок по экстремальной зависимости с минимумами концентраций олова при добавках 0,15 мас.% лигатуры Cu-Ca и 0,2 мас.% Cd и максимумом концентрации олова при 0,2 мас.% Zr (рис. 9, А-В, б). Содержание меди в α -твердом растворе изменяется по обратной зависимости концентрации олова. При модифицировании лигатурой Al-Ti-B растворимость олова в α -твердом растворе возрастает до 0,25 мас.%, а содержание меди в нем практически не изменяется.

По-видимому, Cd и Ca, растворяясь в α -твердом растворе, повышают термодинамическую активность олова и вытесняют из него атомы олова. Это в свою очередь приводит к кристаллизации большего количества δ -фазы – твердого раствора на базе электронного соединения $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, что подтверждается увеличением содержания олова в эвтектоиде (SnЭ , рис. 9, А и Б, в) вследствие кристаллизации большего количества δ -фазы, легированной кальцием и кислородом ($\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{Ca}_z\text{O}_v$). При модифицировании кадмием кристаллизуются электронные соединения, не содержащие кислород ($\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{Cd}_z$).

В отличие от Ca и Cd, цирконий, растворяясь в α -твердом растворе снижает термодинамическую активность олова и способствует большему его растворению в кристаллической решетке α -твердого раствора и в эвтектоиде (рис. 9, Аи Б, г и в).

При модифицировании оловянной бронзы лигатурой Al-Ti-B в α -твердом растворе содержание олова постоянно возрастает до 0,25 мас.% лигатуры, а в эвтектоиде концентрация олова и меди снижается (рис.9, г, в).

Рассмотрим влияние модификаторов на их растворимость в структурных составляющих оловянной бронзы. Как видно из рис. 9, А-Б, г, с увеличением количества модифицирующих добавок Cu-Ca и Cd до 0,25 мас.% возрастает их растворимость в α -твердом растворе ($\text{Ca}\alpha$, $\text{Cd}\alpha$) и эвтектоиде (CaЭ и CdЭ). Растворимость циркония в α -твердом растворе ($\text{Zr}\alpha$) и эвтектоиде (ZrЭ) изменяется по экстремальной закономерности с максимумами при добавке 0,15 мас.% Zr. При дальнейшем увеличении добавки циркония его содержание в структурных составляющих резко уменьшается и при добавке 0,25 мас.% Zr в α -твердом растворе цирконий практически не растворяется (рис. 9, В, г). С увеличением добавки лигатуры Al-Ti-B содержание бора и алюминия в α -твердом растворе постоянно возрастает, а концентрация алюминия и бора в эвтектоиде изменяется по экстремальной зависимости с максимумами их содержания при 0,1 мас.% лигатуры (рис. 9, Г, г и д). Таким образом, модифицирование оловянной бронзы усиливает ликвационные процессы основных компонентов (Cu, Sn) и модифицирующих элементов и способствует формированию изолированных электронных соединений переменного состава:

- в сплаве системы Cu-Sn-Ca идентифицированы электронные соединения δ -фазы $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{Ca}_z\text{O}_v$, где содержание меди колеблется от 30,1 до 31,25 ат.%; олова от 6,0 до 6,9 ат.%; кальция от 0 до 1,6 ат.%; кислорода от 0,85 до 1,85 а.%;

- в сплаве системы Cu-Sn-Cd идентифицированы электронные соединения $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{Cd}_z$, содержащие в ат.:%: от 30,65 до 31,6 Cu; от 6,0 до 6,68 Sn; от 0,16 до 0,5 Cd. В этих соединениях отсутствует кислород;

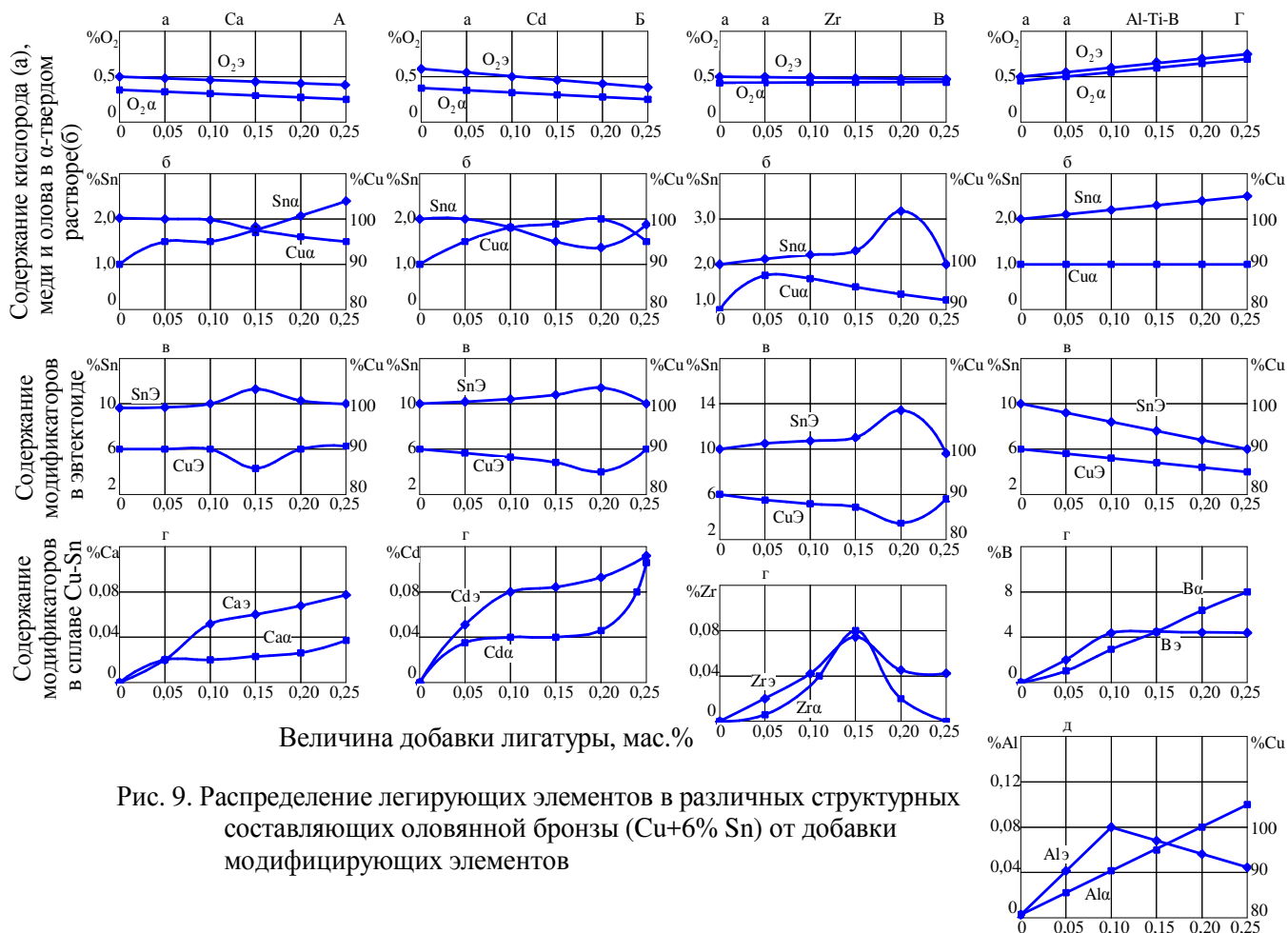


Рис. 9. Распределение легирующих элементов в различных структурных составляющих оловянной бронзы (Cu+6% Sn) от добавки модифицирующих элементов

- в сплаве системы Cu-Sn-Zr идентифицированы электронные соединения типа $Cu_xSn_yO_z$ при малых добавках (0,05...0,15 мас.%) циркония, содержащие в ат. %: от 30,8 до 31,4 Cu; от 7,1 до 7,5 Sn; 0,10 до 1,1 O; начиная с добавки 0,2 мас. % Zr кристаллизуются электронные соединения типа $Cu_xSn_yZr_zO_v$, содержащие в ат. %: от 30,2 до 31,2 Cu; от 6,14 до 4,84 Sn; от 0,03 до 0,06 Zr; от 1,84 до 2,64 O;

-при модифицировании лигатурой Al-Ti-B кристаллизуется сложные интерметаллидные соединения, содержащие дополнительно Al, B, O: $Cu_{31}(Sn, Al, B, O)_{28-30}$; иногда в этих соединениях не растворяется алюминий.

4. Свойства модифицированной оловянной бронзы. На рис. 10, А-Г приведены зависимости твердости оловянной бронзы и микротвердости ее структурных составляющих: α -твердого раствора (а) и эвтектоида (б). Измерение микротвердости осуществлено в центре (ЦД α) и краях (КД α) дендритов α -твердого раствора (в) и в центре (ЦЭ) и краях (КЭ) эвтектоидных зерен (б).

Установлено, что с увеличением количества модифицирующих добавок Ca, Cd, Zr, Al-Ti-B возрастает твердость оловянной бронзы вследствие увеличения микротвердости α -твердого раствора и эвтектоида. При этом также возрастает износостойкость оловянной бронзы. Наиболее сильно повышают микротвердость дендритов α -твердого раствора и эвтектоида, износостойкость оловянной бронзы цирконий и лигатура Al-Ti-B, которые повышают износостойкость соответственно в 1,75 и 2,4 раза (рис. 10, А-Г, г).

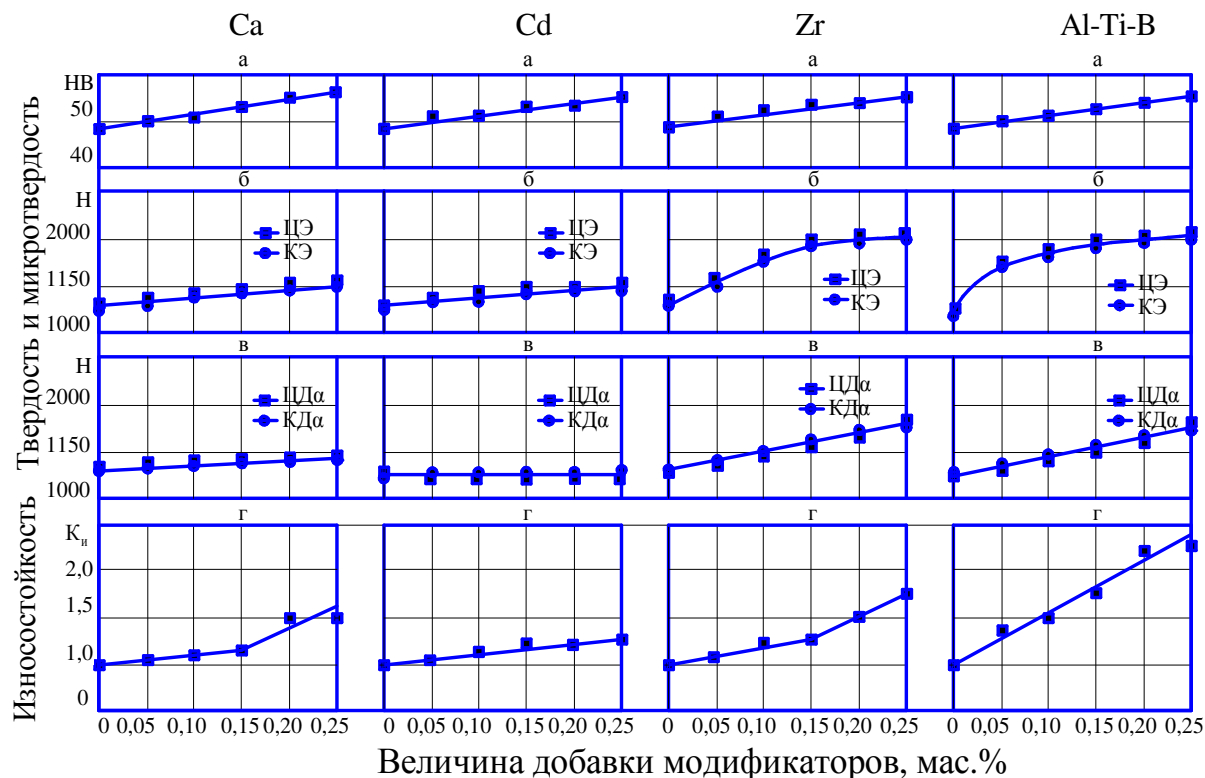


Рис. 10 Зависимость твердости, микротвердости и относительной износостойкости оловянной бронзы (Cu+6мас.% Sn) от величины добавки модификаторов, мас.%

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основании анализа политерм электросопротивления меди установлен аномальный характер его изменения в диапазоне температур 1250...1320 °С и научно обоснован выбор рациональных температурных режимов плавки меди и ее легирования, заключающийся в перегреве выше температуры 1320 °С на 30 °С. При этом достигаются максимумы механических свойств сплава Al-Cu.

2. Впервые установлена и научно обоснована закономерность изменения параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{ж}$ и $J_{ж}$) и кристаллизации ($t_{кр}$, $\tau_{кр}$, $-\Delta J_{кр}$), ликвационных процессов, структурообразования и свойства меди от термической и термоскоростной обработки жидкой меди:

- независимо от температуры начала ТСО (1200, 1300 и 1400 °С) повышение скорости охлаждения от 6 до 140 °С/мин приводит к увеличению степени уплотнения $-\Delta J_{ж}$ и коэффициента термического сжатия $\alpha_{ж}$ при охлаждении жидкой фазы, т.е. жидкая медь подвергается к усадке в большей степени;

- увеличение скорости охлаждения жидкой фазы способствует снижению температуры кристаллизации $t_{кр}$, увеличению времени кристаллизации $\tau_{кр}$ меди в связи с тем, что при ТСО фиксируется состояние жидкой фазы, склонной к переохлаждению;

- зависимость кристаллизационных параметров меди от ТО при различных скоростях ТСО носит экстремальный характер изменения с минимумами их значения при температуре 1300 °С, причем чем больше скорость ТСО жидкой фазы, тем в меньшей степени уплотняется при кристаллизации ($-\Delta J_{кр}$), тем ниже температура кристаллизации ($t_{кр}$) и больше времени кристаллизации меди ($\tau_{кр}$);

- установлено, что повышение температуры перегрева и скорости ТСО жидкой фазы приводит к монотонному увеличению твердости HB меди до 1300 °С с последующим аномальным ростом ее до 1350 °С, а микротвердость H_{10} , наоборот резко возрастает до 1300 °С, а дальше стабилизируется на этом уровне; При этом теплопроводность и плотность меди резко уменьшаются

до температуры 1350 °С с последующим их ростом до 1400 °С; таким образом, аномальный характер изменения физико-механических свойств меди наблюдается при температурах 1300...1350 °С.

3. Аналогичные результаты получены при исследовании влияние ТО и ТСО расплава на процессы кристаллизации и структурообразования, свойства комплексно-легированной оловянной бронзы марки БрОАСМ 6-1,4-1-1:

-повышение скорости охлаждения с различных температур перегрева расплава (1200...1400 °С) приводит также, как чистая медь, к увеличению параметров жидкого состояния и большей усадке;

- повышение скорости охлаждения при ТСО расплава способствует измельчению структурных составляющих α -твердого раствора и эвтектоида при охлаждении с различных температур ТСО перегрева;

4. Установлены новые закономерности изменения растворимости компонентов (Sn, Al, Mg) в α -твердом растворе комплексно-легированной оловянной бронзы (БрОАСМ 6-1,4-1-1) в зависимости от температуры и скорости охлаждения расплава, а также от местонахождения кристаллов α -твердого раствора относительно электронных соединений $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ переменного состава:

- независимо от температуры начала ТСО расплава и скорости его охлаждения, наблюдается определенная закономерность увеличения содержания олова и уменьшения концентрации алюминия в α -твердом растворе по мере приближения к электронным соединениям; при этом содержание магния в нем изменяется незначительно;

- содержание элементов в α -твердом растворе в вышеуказанных областях (вдали, вблизи и в составе эвтектоида) изменяется от ТО и ТСО расплава:

- при температуре начала ТСО расплава, равной 1200 °С, увеличение скорости охлаждения расплава от 6 до 140 °С/мин способствует уменьшению содержания олова в α -твердых растворах вдали \rightarrow вблизи \rightarrow в составе эвтектоида; при этом увеличивается концентрация Al и Mg в α -твердых растворах по мере приближения к электронным соединениям;

- при повышении температуры начала ТСО расплава до 1300 °С существенно изменяется характер распределения элементов в α -твердых растворах: вдали, вблизи и в самом эвтектоиде концентрация олова в α -твердых растворах практически не изменяется;

5. ТО и ТСО расплава не влияют на стехиометрию электронных соединений $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_{6,9}\text{Mg}_{6,6}$ с постоянной электронной концентрацией $\frac{21}{13}$.

6. Повышение скорости охлаждения способствует повышению микротвердости α -твердых растворов вблизи электронных соединений и в самом эвтектоиде, а микротвердость α -твердого раствора вдали от электронных соединений незначительно снижается. Повышение температуры начала ТСО расплава от 1200 до 1400 °С способствует уменьшению микротвердости α -твердого раствора, независимо от скорости охлаждения расплава (6, 20 и 140 °С/мин). Чем больше скорость охлаждения расплава, тем в меньшей степени снижается микротвердость эвтектоида, а микротвердость α -твердого раствора, наоборот, уменьшается.

7. Впервые установлены и научно обоснованы закономерности изменения параметров жидкого состояния ($-\Delta J_{\text{ж}}$ и $J_{\text{ж}}$) и кристаллизации ($t_{\text{л}}$, $t_{\text{с}}$, $\tau_{\text{кр}}$, $-\Delta J_{\text{кр}}$, $t_{\text{э}}$, $\tau_{\text{э}}$), растворимости кислорода и характер распределения элементов в структурных составляющих оловянной бронзы от величины добавок различных модификаторов и лигатур (Cd, Zr, Ti, Cu-Ca, Al-Ti-B):

- увеличение величины добавки модификаторов до 0,25 мас.% Cd и Ca способствует снижению содержания кислорода в структурных составляющих (α -твердом растворе и эвтектоиде) сплава Cu-Sn (6 мас.%). Цирконий, в особенности Ti, B и Al, входящие в состав лигатуры Al-Ti-B, вероятно вносят кислород в растворенном состоянии или в виде оксидов; по этой причине содержание кислорода в структурных составляющих оловянной бронзы повышаются по мере увеличения их величины добавки до 0,25 мас.%;

- содержание олова (также меди) в α -твердом растворе и эвтектоиде изменяется от величины добавки модификаторов Cd, Ca, и Zr по экстремальной зависимости с минимумами его при 0,15 мас.% Ca и 0,2 мас.% Cd и минимумами при 0,2 мас.% Zr; при модифицировании сплава лигатурой

Al-Ti-B растворимость олова в α -твердом растворе возрастает, а в эвтектиде, наоборот, уменьшается по мере увеличения добавки лигатуры;

- содержание модификаторов Ca и Cd в α -твердом растворе и эвтектиде увеличивается до 0,25 мас.%; при этом в эвтектиде их содержание значительно больше, чем в α -твердом растворе (в 2,0-2,5 раза больше содержания Ca и на порядок выше при модифицировании Cd); содержание циркония в α -твердом растворе и эвтектиде увеличивается до 0,15 мас.% Zr; при дальнейшем увеличении добавки циркония его содержание резко снижается причем в α -твердом растворе практически не растворяется цирконий; содержание алюминия в эвтектиде меняется по экстремальной зависимости с максимумом его при 0,1 мас.% лигатуры;

- установлено, что при модифицировании оловянной бронзы наблюдается изменение количества структурных составляющих, причем с увеличением добавки модификаторов (Ca, Cd, Zr и Ti) чаще всего в центре эвтектидных зерен находится электронное соединение переменного состава;

- модифицирование способствует повышению твердости оловянной бронзы вследствие увеличения микротвердости α -твердого раствора и эвтектида; при этом также повышается относительная износостойкость. Наиболее сильно повышают износостойкость оловянной бронзы цирконий и лигатура Al-Ti-B, соответственно в 1,75 и 2,5 раза.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Ри Хосен. Термическая и термоскоростная обработка меди и оловянной бронзы в жидком состоянии/ Хосен Ри, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев, С.Н. Химухин, А.И. Булачок// *Металлургия машиностроения*. 2011. № 4. С. 6-12.

2. Комков В.Г. Строение жидкой фазы и процесс кристаллизации оловянной бронзы с добавлением модификаторов/ В.Г. Комков, А.С. Живетьев// *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1334-1340.

3. Комков В.Г. Влияние легирования и температурных режимов плавки меди на структуру и механические свойства/ В.Г. Комков, А.С. Живетьев// *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1341-1345.

4. Комков В.Г. Прогнозирование структуры и свойств меди путем термической и термоскоростной обработки жидкой фазы/ В.Г. Комков, А.С. Живетьев// *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1352-1357.

5. Комков В.Г. Термическая и термоскоростная обработка расплава комплексно-легированной оловянной бронзы/ В.Г. Комков, А.С. Живетьев// *Ученые заметки ТОГУ*. 2013. Т. 4. № 4. С. 1571-1578.

6. Комков В.Г. Исследование строения жидкой фазы, процессов кристаллизации и структурообразования медных сплавов/ В.Г. Комков, Э.Х. Ри, А.С. Живетьев// *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2014. № 2. С. 47-51.

7. Ри Э.Х. Влияние введения малых добавок компонентов на характер их распределения в структурных составляющих сплавов системы Cu-Sn/ Э.Х. Ри, Хосен Ри, А.С. Живетьев, А.В. Сулицин// *Литейщик России*. 2014. № 1. С. 28-31.

8. Дмитриев Э.А. Влияние температурных режимов плавки и легирования меди на ее структуру и механические свойства/ Э.А. Дмитриев, А.С. Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри// *Металлургия машиностроения*. 2016. № 3. С. 6-8.

9. Дмитриев Э.А. Влияние модифицирования на строение жидкой фазы, кристаллизационные параметры и на характер распределения компонентов в различных структурных составляющих оловянной бронзы/ Э.А. Дмитриев, А.С. Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри// *Ученые записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета*. 2016. Т. 1. № 3 (27). С. 57-64.

10. Дмитриев Э.А. Влияние внешних воздействий на строение жидкой фазы, процессы кристаллизации, структурообразование меди/ Э.А. Дмитриев, А.С. Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри//

В трудах и сборниках конференций:

1. Sulitcin A.V. Thermal and thermo-speed processing of complex-doped tin bronze/ A.V.Sulitcin, A.S. Zhivetiev, Ri Hosen, E.H. Ri/ Advanced Materials and Processing Technology – 2012: Materials by International XIIIth Russian-Chinese Symposium Proceeding. – Khabarovsk: Published Pacific National University. 2012.

2. Sulitcin A.V. Modifying influence of the structure of liquid phase and process for crystallization tin bronze / A.V.Sulitcin, A.S. Zhivetiev, Ri Hosen, E.H. Ri/ Advanced Materials and Processing Technology – 2012: Materials by International XIIIth Russian-Chinese Symposium Proceeding. – Khabarovsk: Published Pacific National University. 2012.

3. Sulitcin A.V. Effect of temperature regime melting copper and alloying on the structure and mechanical properties/ A.V.Sulitcin, A.S. Zhivetiev, Ri Hosen, E.H. Ri/ Advanced Materials and Processing Technology – 2012: Materials by International XIIIth Russian-Chinese Symposium Proceeding. – Khabarovsk: Published Pacific National University. 2012.

4. Sulitcin A.V. Prediction of the structure and properties of copper by thermal and thermo-speed processing of the liquid phase/ A.V.Sulitcin, A.S. Zhivetiev, Ri Hosen, E.H. Ri/ Advanced Materials and Processing Technology – 2012: Materials by International XIIIth Russian-Chinese Symposium Proceeding. – Khabarovsk: Published Pacific National University. 2012.

5. Живетьев А.С. Термическая и термоскоростная обработка расплава комплексно-легированной оловянной бронзы/ А.С, Живетьев, Э.Х.Ри, Хосен Ри// Материалы конференции «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения». – Комсомольск-на-Амуре; -2011 г.

6. Живетьев А.С. Влияние температурных режимов плавки меди и ее легирования на структуру и механические свойства / А.С, Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри// Материалы конференции «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения». – Комсомольск-на-Амуре; -2011 г.

7. Живетьев А.С. Прогнозирование структуры и свойств меди путём термической и термоскоростной обработки жидкой фазы / А.С, Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри// Материалы конференции «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения». – Комсомольск-на-Амуре; -2011 г.

8. Живетьев А.С. Влияние модифицирования на строение жидкой фазы и процесс кристаллизации оловянной бронзы / А.С, Живетьев, Э.Х. Ри, Хосен Ри// Материалы конференции «Фундаментальные исследования в области технологий двойного назначения». – Комсомольск-на-Амуре; -2011 г.

9. Дмитриев Э.А. Управление структурой и свойствами меди путем термической и термоскоростной обработки жидкой фазы. Э.А. Дмитриев, А.С. Живетьев, Э.Х. Ри, Ри Хосен/ Материалы VII всероссийского научно-технического семинара «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» - Самара; -2016 г.

10. Дмитриев Э.А. Влияние температурных режимов плавки меди и ее легирования на структуру и механические свойства. Э.А. Дмитриев, А.С. Живетьев, Э.Х. Ри, Ри Хосен/ Материалы VII всероссийского научно-технического семинара «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» - Самара; -2016 г.

11. Ри Э.Х. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на процессы кристаллизации и структурообразования, свойства меди и оловянистой бронзы/ Э.Х. Ри, Хосен Ри, С.В. Дорофеев, А.С. Живетьев, Т.С. Зернова, Г.А. Князев// «Литейное производство и металлургия 2012. Беларусь». Литье и металлургия. 2012. № 3. С. 136-139.

Живетьев Андрей Сергеевич

**УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОТЛИВОК
ИЗ МЕДИ И ОЛОВЯННОЙ БРОНЗЫ ПУТЕМ
ТЕРМИЧЕСКОЙ, ТЕРМОСКОРОСТНОЙ ОБРАБОТКИ
РАСПЛАВА И МОДИФИЦИРОВАНИЯ**

Специальность 05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Комсомольск-на-Амуре - 2017