

Узлов К.І., Реп'ях С.І., Дзюбіна А.В., Кімстач Т.В., Мовчан О.В.

Аналіз відповідності нормативних вимог до алюмінієвих бронз закономірностям структуроутворення в системі Cu-Al

Uzlov K., Repyakh S., Dziubina A., Kimstach T., Movchan O.

Analysis of aluminum bronzes normative requirements compliance with structure formation in Cu-Al system regularity

В роботі досліджено структурний стан і механічні властивості безкисневої та промислової міді марок М1, М2, М3 за ГОСТ 859, деформуємих алюмінієвих бронз марок BrA5, BrA7 за ГОСТ 18175 та ливарної алюміній-залізної бронзи BrA9Zh3L за ГОСТ 493. На підставі аналізу діаграм фазових рівноваг двокомпонентної системи Cu-Al визначено концентраційну межу однофазної області гомогенності α -Cu твердого розчину деформуємих бронз BrA5, BrA7. З урахуванням встановлених закономірностей фазових перетворень в системі Cu-Al вивчені загальні закономірності стабільного та метастабільного структуроутворення алюмінієвих бронз та проведено аналіз залежності їх механічних властивостей від вмісту алюмінію. Надано дані детального кристалографічного аналізу фазових складових мікроструктури бронз із вмістом Al понад 9 мас.%. Обґрунтовано доведений той факт, що багатозфазні бронзи не можуть розелядатися у якості таких, що деформуються і закономірно підпорядковуються вимогам специфічного нормативного документу – ГОСТ 493 «Бронзи безолов'яні ливарні. Марки».

Ключові слова: мідь, бронза, вимоги нормативної документації, діаграми фазових рівноваг, мікроструктура, механічні властивості.

Structural state and mechanical properties of oxygen-free and industrial copper M1, M2, M3 grades according to GOST 859, deformable aluminum bronzes BrA5, BrA7 grades according to GOST 18175 and cast aluminum-iron bronze BrA9Zh3L according to GOST 493 have been investigated. On the basis of two-component Cu-Al system phase equilibrium diagrams analysis, concentration limit of α -Cu solid solution single-phase homogeneity region of deformable bronzes BrA5, BrA7 has been determined. Taking into account established phase transformations regularities in Cu-Al system, general regularities of aluminum bronzes stable and metastable structural formation have been studied and dependence of their mechanical properties on aluminum content has been analyzed. Bronze with Al content over 9 wt. % microstructural detailed crystallographic analysis data of phase components have presented. It has been substantiated the fact that multiphase bronzes cannot be considered as deformable and have to be subject of specific normative document requirements – GOST 493 «Tin less foundry bronzes. Grades».

Keywords: copper, bronze, normative documentation requirements, diagrams of phase equilibriums, microstructure, mechanical properties.

Вступ. Мідь є одним з основних металів на яких багато в чому тримається сучасна цивілізація. По об'єму виробництва та споживання у світі мідь поступається тільки алюмінію, займаючи друге місце у виробництві кольорових металів (алюміній, мідь, свинець, цинк, нікель) [1].

За проведеними дослідженнями [2] основними споживачами ливарних бронз та латуней є: автомобільна промисловість, хімічне та нафтове машинобудування, будівельно-дорожнє і комунальне машинобудування.

Трійку лідерів світового ливарного ринку формують Китай, США та Індія. Беззаперечним лідером світового ливарного ринку є Китай. Україна в світовому ливарному рейтингу займає достатньо почесне 13 місце [2].

Мідь і сплави на її основі мають особливі властивості, до яких відносяться: висока пластичність, електропровідність та теплопровідність, добрий опір корозії в різних середовищах, високі пружні властивості, здатність до глибокої витяжки. Мідні сплави вигідно відрізняються від інших коль-

орових і чорних металів можливістю повного вторинного використання (рециклінгу) їх ломів і технологічних відходів виробництва. У зв'язку з цим, з кожним роком продукція з міді і сплавів на її основі знаходить все більш широке застосування в різних галузях промисловості, особливо в умовах стрімкого зростання попиту на електротехнічні матеріали для електромобільної техніки.

У зв'язку з вищевикладеним, безперечною цікавленістю представляють дослідження закономірностей структуроутворення сплавів на мідній основі, а також вибір і впровадження ефективних їх складів та режимів обробки з метою забезпечення найпривабливіших показників механічних та експлуатаційних властивостей.

Мета і завдання досліджень. Мета досліджень – встановлення відповідності нормативних вимог до алюмінієвих бронз закономірностям структуроутворення в системі Cu-Al.

Завдання досліджень – вивчити закономірності структуроутворення та формування комплексу механічних властивостей міді промислової чисто-

Узлов Костянтин Іванович – д.т.н., проф. НМетАУ
Реп'ях Сергій Іванович – д.т.н., проф. НМетАУ
Дзюбіна Аліна Валентинівна – аспірант НМетАУ,
Кімстач Тетяна Володимирівна – старший викладач НМетАУ
Мовчан Олександр Володимирович – к.т.н., с.н.с. НМетАУ

Uzlov K. - Ph.D., Assoc. Prof. NMetAU
Repyakh S. - Ph.D., Assoc. Prof. NMetAU
Dziubina A. - graduate student NMetAU
Kimstach T. senior teacher NMetAU
Movchan O. - Ph. D., Senior Sc., NMetAU

ти, однофазних бінарних та багатофазних ливарних бронз з наступним визначенням нормативної відповідності цих матеріалів.

Матеріали та методи дослідження. У роботі досліджували мідь промислової чистоти марок М1, М2, М3 за ГОСТ 859, деформуємі алюмінієві бронзи марок БрА5, БрА7 за ГОСТ 18175 та ливарну алюміній-залізну бронзу БрА9ЖЗЛ за ГОСТ 493. Властивості технічно чистої міді, подвійних та багатокомпонентних алюмінієвих бронз вивчали відповідно до вимог актуальних нормативних документів. Мікроструктурні дослідження проводили за стандартними методами металографічного аналізу.

Мідь промислової чистоти. В силу особливостей виробництва [1, 3] мідь завжди містить ряд домішок, з яких найбільш небажаними є вісмут, сурма, свинець, сірка, кисень. При цьому, прийняті у виробництві марки міді технічного призначення відрізняються одна від одної вмістом домішок в сотих частках відсотка, що свідчить про помітний вплив цих домішок як на основні фізико-механічні властивості міді, так і її сплавів [4,5].

За характером взаємодії з міддю всі домішки можна розділити на три групи [1, 3, 5, 6].

До першої групи відносять домішки, розчинні у твердій міді (Al, Fe, Ns, Zn, Ag та ін.). При вмісті, притаманному для Cu технічної чистоти, ці елементи не суттєво впливають на властивості міді, хоча певною мірою вони знижують її електропровідність і теплопровідність.

До другої групи входять елементи, які практично нерозчинні у міді і при кристалізації міді утворюють з нею легкоплавкі евтектики. Такими домішками є Bi, Pb, Sb. Домішки цієї групи негативно впливають на фізико-механічні, експлуатаційні і технологічні властивості міді, причому це проявляється вже при вкрай малому вмісті зазначених елементів.

Третю групу складають переважно неметалеві хімічні елементи (O, S, P, As, Se тощо), які утворюють з міддю хімічні сполуки.

Незалежно від способу виготовлення міді та її виплавляння невід'ємною частиною міді є кисень. Розчинність кисню в міді вкрай мала. Тому, за межею розчинності весь кисень в міді знаходиться в хімічній сполуці Cu_2O , яка в структурі литої міді має вигляд та властивості твердих і крихких частинок компактної форми, або при кристалізації міді при наявності в ній розчиненого водню виділяється з її

розплаву в вигляді бульбашок водяної пари. Утворений під час кристалізації оксид міді в її структурі формує евтектику ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$), зереннограничні виділення якої знижують пластичність і деформувемість литого металу. При цьому, частинки Cu_2O схильні до утворення скупчень, які призводять до руйнування міді при її обробці тиском як у гарячому, так і в холодному стані.

На відміну від кисню, сірка схильна до утворення у міді евтектики ($\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}$) за будь якої концентрації. За наявності такої евтектики погіршуються пластичність при гарячій обробці тиском і корозійна стійкість міді.

Водень також є елементом вкрай шкідливим для властивостей міді. Його підвищений вміст викликає у міді так звану "водневу хворобу", а під час її кристалізації призводить до виникнення у виливків великої кількості газових (водневих) пухирів. Крім того, розчинений у міді водень реагує з оксидами, що містяться в міді, з утворенням водяної пари за реакцією: $\text{Cu}_2\text{O}+\text{H}_2=\text{H}_2\text{O}+2\text{Cu}$.

Під тиском виникаючої водяної пари всередині металу виникають мікротріщини, а на поверхні виливка здуття металу. На властивості міді, яка розкислена фосфором, водень впливає слабо. Кращий сорт електропровідникової міді з вмістом кисню до 0,0005% за масою називають «безкисневою» міддю.

Таким чином, всі домішки в тій чи іншій мірі знижують різні властивості міді.

На відміну від розплаву міді, тверда мідь проявляє до кисню повітря незначну хімічну активність. У вологому повітрі мідь поступово окислюється і на її поверхні виникає плівка гідроксиду міді (II) синє-зеленуватого кольору. В сухому повітрі окислення відбувається повільно з утворенням шару оксиду міді чорного кольору [7, 8].

Алюміній та залізо у певних межах практично не зменшують здібності міді до пластичної деформації, в більшості випадків вони підвищують її твердість та міцність, але при цьому знижують електро- та теплопровідність.

Аналіз хімічного складу, структури, властивостей та нормативних вимог до технічно чистої міді. В залежності від чистоти мідь поділяють на види з технічним позначенням М1, М2, М3. У виробництві мідь надходить у вигляді дроту, листів, труб, прутків тощо.

Хімічний склад технічно чистої міді за ГОСТ 859-2014 наведено в табл. 1 [9].

Таблиця 1 – Хімічний склад технічно чистої міді за ГОСТ 859-2014 [9]

Позначення марок	Масова доля елемента, %							
	Cu + Ag, не менше	Домішки, не більше						
		Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As
М1	99,90	0,001	0,005	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002
М2	99,70	0,002	0,05	0, 2	-	0,05	0,005	0,01
М3	99,50	0,003	0,05	0, 2	-	0,05	0,005	0,01

Таблиця 2 – Механічні властивості технічної міді за ГОСТ 859-2014 [9]

Стан міді	σ_B , кгс/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кгс/мм ²	δ , %	НВ
Лита	16	3,5	25	40
Деформована (МТ — мідь тверда)	45	40	3	125
Відпалена (ММ — мідь м'яка)	22	7,5	50	55

Механічні властивості міді за ГОСТ 859-2014 залежать від її стану і в меншому ступені від вмісту в ній домішок про що свідчать дані табл. 2.

Аналіз діаграми стану мідь-кисень. За складом мідь підрозділяють на безкисневу і розкислену. Вміст O_2 в безкисневих марках становить не більше 0,001%, а в розкислених – 0,01% (за масою).

На діаграмі мідь – кисень [3, 10] при 1065°C і 0,39% кисню є евтектична точка між міддю і закисом міді. Розчинність кисню у твердій міді близько 0,01% при 600°C. Тому в міді, яка містить більш як 0,005...0,01% кисню, в структурі на границях між кристалами з'являються прошарки закису міді.

При виробництві промислових виливків з міді [1, 3, 5, 6] слід очікувати формування евтектичних структур у глибинних ділянках виробу, які твердіють в останню чергу [3, 7, 8, 10]. Цей факт ілюструється характером мікроструктури міді М1 на рис. 1,а, де мідь представлена α -твердим розчином у зовнішній стінки ливарної форми. На рис. 1,б показано мікроструктуру міді з першими ділянками евтектичних колоній у середній частині стінки виливка. На рис. 1,б,в – евтектичні колонії ледебуритного типу та доевтектична структура мідного виливка на границі стінки виливка з внутрішнім отвором - стрижнем (див. рис. 1,г).

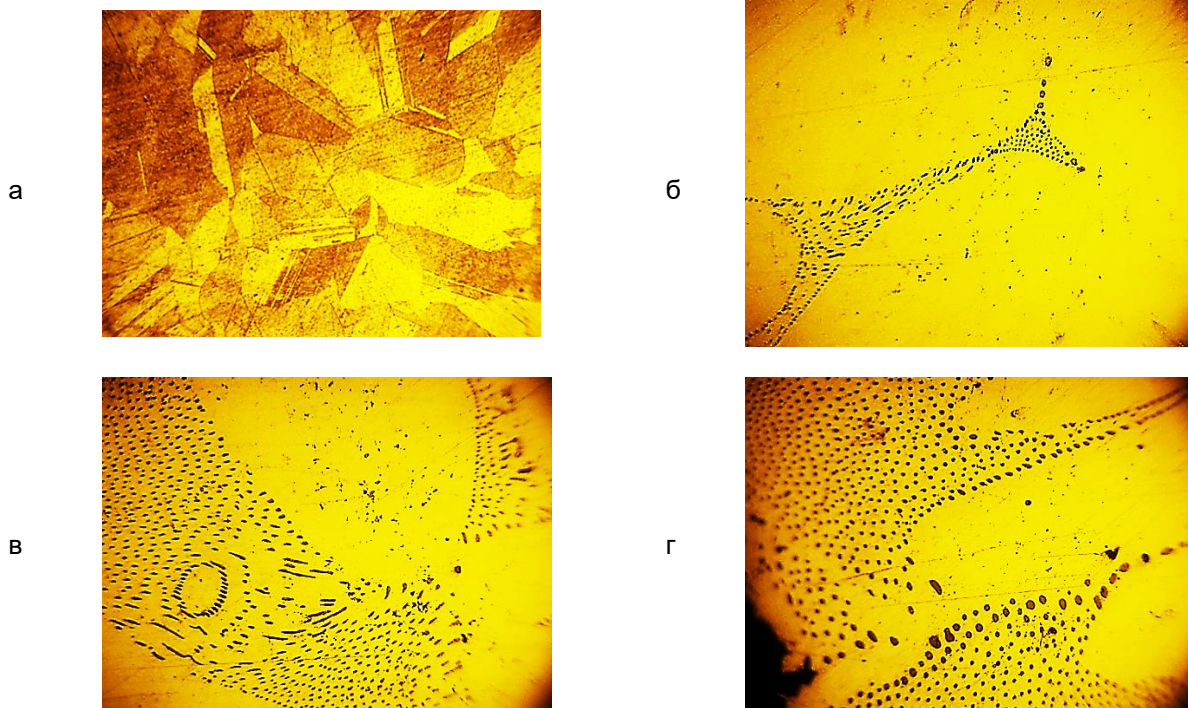
а – $\times 100$, б, в, г - $\times 500$

Рисунок 1 – Мікроструктура стінки промислового виливка з міді М1 товщиною 7 мм за радіальним перерізом

Аналіз фазових рівноваг двокомпонентної системи Cu-Al. На сьогодні фазова діаграма стану Cu-Al побудована у всьому інтервалі концентрацій обох елементів на якій область твердих розчинів на основі міді (α -фаза) простягається від 0 до 9,4 мас.%Al. Відповідно до фазової діаграми загально прийнятого виду з пониженням температури розчинність алюмінію в міді підвищується і при температурах 1037; 900; 800; 700; 500°C становить, відповідно, 7,4; 7,8; 8,2; 8,8; 9,4 мас.% Al. Ця α -фаза має ГЦК решітку, аналогічну чистої міді,

її період збільшується з підвищенням вмісту алюмінію і при 10,5 мас.% Al становить 0,3657 нм.

Фаза β в структурі сплаву являє собою твердий розчин на основі з'єднання Cu_3Al (12,44мас.%Al). При чому, у таких сплавах в β -області в залежності від умов термообробки та охолодження можуть спостерігатися дві метастабільні проміжні фази - β' і β .

Фаза γ_1 являє собою твердий розчин на основі з'єднання Cu_3Al_4 , існує в інтервалі концентрацій 16,0...18,8 мас.%Al і має моноклінну решітку зі 102

атомами в елементарній комірці. Фаза γ_2 має решітку, подібну решітці α -фази.

В області до 20 мас.%Al температура ліквідус сплавів складається з чотирьох гілок первинної кристалізації фаз α , β , χ , і χ_1 . При 1037°C кристалізується евтектика $\alpha + \beta$ з евтектичною точкою при 8,5 мас.%Al. При температурах 1036 та 1022°C протікають перитектичні реакції $\rho + \beta \leftrightarrow \chi$ та $\rho + \chi \leftrightarrow \gamma_1$, відповідно. Фаза χ існує в температурному інтервалі 1036...936°C. Фаза β кристалізується з розплаву по кривій з максимумом при температурі 1048°C і відповідній концентрації 12,4 мас.%Al. В твердому стані у цій області є ряд евтектоїдних і перитектоїдних перетворень. При 963°C фаза χ розпадається на β - і γ_1 - фази. Евтектоїдна точка відповідає вмісту 15,4 мас.%Al. При 780°C γ_1 - фаза розпадається за евтектоїдною реакцією на β і γ_2 -фази. При 873°C за перитектоїдною реакцією утворюється γ -фаза. Передбачається, що в γ_2 -фазі відбувається фазове пере-

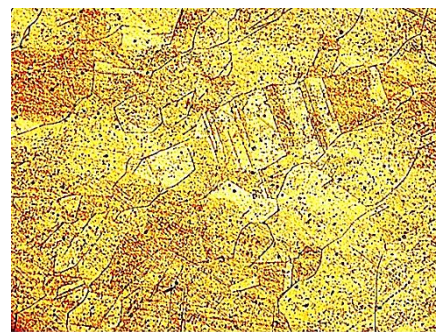
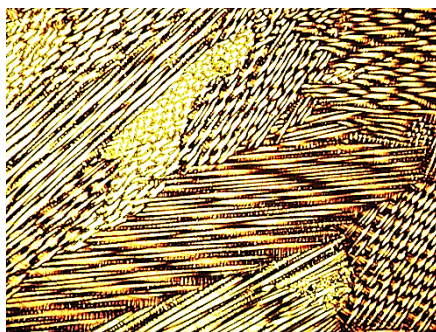
творення в інтервалі температур 400...700°C при вмісті алюмінію в евтектоїдній точці 11,8...11,9 мас%. В області концентрації 9...16 мас.%Al припускається існування ще однієї стабільної фази – χ або α_2 , що утворюється за евтектоїдною реакцією при 363°C і вмісті алюмінію в евтектоїдній точці $\approx 11,2$ мас%. Концентраційні межі області гомогенності цієї фази на сьогодні не встановлено.

Аналіз структури та властивостей однофазних алюмінієвих бронз за ГОСТ 18175-78. В лівому (мідному) куті діаграми Cu-Al існує область гомогенності α -твердого розчину на основі міді з максимумом 9,4 мас. %Al при температурі 565°C. Тобто, алюмінієві бронзи з вмістом алюмінію до вказаного значення є однофазними [3, 10] і, відповідно до ГОСТ 18175, відносяться до бронз безолов'яних що піддаються обробці тиском. Типовими представниками таких бронз є бронзи марок БрА5, БрА7, хімічний склад яких за ГОСТ18175 наведений в табл. 3.

Таблиця 3 – Хімічний склад безолов'яних бронз БрА5 та БрА7, що піддаються обробці тиском за ГОСТ 18175 [11]

№ з/п	Марка бронзи	Вміст елементів в мас. % (Cu - залишок)	
		Al	Домішкові елементи (не більше)
1	БрА5	4,0-6,0	1,1
2	БрА7	6,0-8,0	1,1

Типові мікроструктури бронзи БрА5 представлені на рис. 2.



а – α - зерна з дендритною ліквацією ($\times 300$), б – однорідний твердий розчин ($\times 100$)
Рисунок 2 – Мікроструктури алюмінієвої бронзи БрА5

Відомо, що сплави з α -структурою (див. рис. 2,б), оброблювані тиском при низьких та високих температурах [6]. Міцність таких сплавів не висока. Підвищення вмісту Al сприяє зростанню міцностних властивостей в сплаві. При цьому, в алюмінієвих бронзах (див. рис. 2,а) виникають лікваційні явища [6-8]. На периферійних ділянках α -дендритів спостерігається підвищений вміст легкоплавкого компоненту - Al. Внаслідок цього в указаних локальних об'ємах формується фаза γ_2 , міцність сплаву стрімко зростає, а пластичність знижується [6].

Вплив вмісту алюмінію на структуру алюмінієвої бронзи. Промислові алюмінієві бронзи містять до 11...12 мас.%Al. Згідно діаграми стану Cu-Al, сплави, що містять до 9,4 % Al, є однофазними α -розчинами. Високотемпературна β -фаза є твердим розчином на основі з'єднання

Cu_3Al електронного типу з електронною концентрацією 3/2. Ця фаза є аналогом β -фази в латунях і має об'ємно центровану кубічну решітку. Фаза β пластична, тому алюмінієві бронзи при гарячій деформації нагрівають в температурну область існування β -фази. При температурі 565°C β -фаза зазнає евтектоїдний розпад $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, де γ_2 - твердий розчин на основі поєднання Cu_9Al_4 з електронною концентрацією 21/13. Згідно діаграми стану Cu-Al, евтектоїдне перетворення в алюмінієвих бронзах відбувається при вмісті алюмінію від 9,4 до 15,6% (див. рис. 3).

Діаграма стану Cu-Al [12] є базовою при розробці алюмінієвих бронз та при аналізі фазових перетворень, що відбуваються в цих сплавах при різних технологічних операціях. Фазові перетворення в твердому стані мають тільки ті алюмінієві

бронзи, в яких існує високотемпературна β -фаза. Характер цих перетворень залежить не тільки від хімічного складу, але і від ряду технологічних факторів, зокрема, від швидкості охолодження напівфабрикатів або виробів, що пояснює велику різноманітність їх властивостей. Ці перетворення важко передбачити, особливо при легуванні алюмінієвих бронз нікелем, залізом, марганцем та іншими елементами та при зміні інтенсивності загардіння і охолодження виливків та заготовок. Однак багато процесів фазових перетворень, що відбуваються в багатокомпонентних бронзах, по суті, мало відрізняються від процесів в двокомпонентних сплавах системи Cu-Al. Тому основні процеси розглядаються на прикладі подвійних алюмінієвих бронз, для яких вони вивчені найбільш повно.

У сплавах системи Cu-Al в інтервалі концентрацій 8,5...15 мас.%Al β -фаза кристалізується безпосередньо з рідини. Зі зниженням температури концентраційна область існування β -фази зменшується. При температурі 565°C високотемпературна β -фаза розпадається за евтектоїдною реакцією $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$. Це перетворення відноситься до стабільної рівноважної системи, коли швидкості охолодження невеликі та дифузійний перерозподіл алюмінію і міді в кристалічній решітці β -фази дозволяє здійснювати її розпад з утворенням двох нових фаз (див. рис. 3,а та рис. 4,а), які відрізняються хімічним складом, зокрема вмістом алюмінію: α - 9,4%Al і γ_2 - 15,6 % Al. Таке перетворення може відбуватися при отриманні масивних злитків, великих деталей, що виливають в піщані форми, тобто при швидкостях охолодження, близьких до рівноважних.

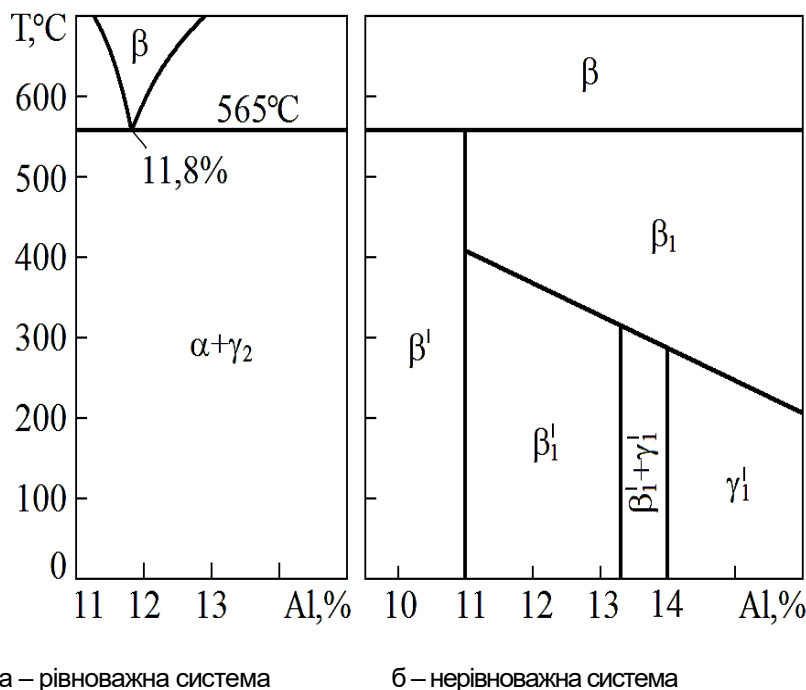
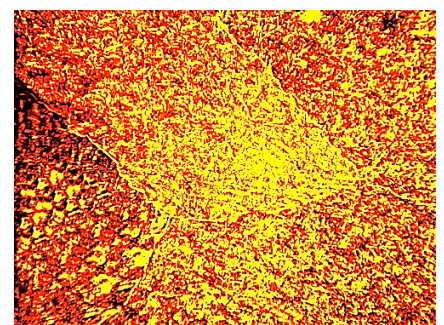


Рисунок 3 – Схематичне зображення перетворень в алюмінієвій бронзі [13]



а, б – x400
Рисунок 4 – Мікроструктури алюмінієвої бронзи із вмістом алюмінію 12мас.% в рівноважному (а) та загартованому стані (б)

γ_2 - теж твердий розчин на базі хімічної сполуки Cu_9Al_4 . Поява цієї фази в структурі сплаву призводить до підвищення міцності властивостей і до різкого зниження пластичності [8]. Пов'язано це зі структурною невідповідністю фазових складових, схематичне зображення яких представлено на рис. 5, тобто з кристалографічною принциповою

відмінністю кристалічних ґраток фаз [13]. Тобто, повільне охолодження (< 2°C/хв.) обумовлює розпад β -фази на евтектоїд $\alpha + \gamma_2$ з утворенням крупнозернистої γ_2 фази (див. рис. 5,б,г), що виділяється (див. рис. 4,а) у вигляді безперервних ланцюгів, в тому числі і по границям вихідних зерен, що призводить до крихкості сплаву [4].

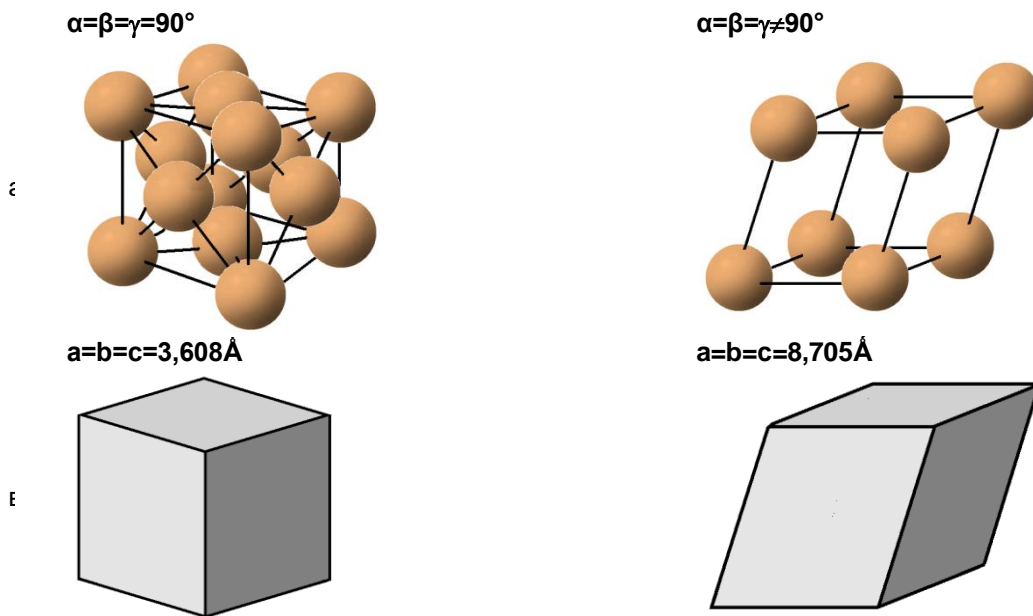


Рисунок 5 – Кристалографічні моделі ґраток α -Cu твердого розчину з гранецентрованою кубичною ґраткою вищої категорії симетрії (а) і хімічної сполуки Cu_9Al_4 тригональної сингонії середньої категорії симетрії (б) та відповідних простих форм гексаедра $Fm\bar{3}m$ (в) і ромбоедра $R\bar{3}m$ (г)

Якщо швидкості охолодження високі і дифузійний перерозподіл компонентів в кристалічній решітці β -фази здійснитися не встигає, то евтектоїдний розпад не відбувається. Однак β -фаза не є стабільною і перетворюється в інші фази (див. рис. 3, б).

Основне перетворення β -фази в цих умовах - це мартенситне перетворення [13]. Якщо сплав загартувати з однофазної області існування β -фази, то нижче температури початку мартенситного перетворення (M_n) відбувається мартенситна реакція. Зі збільшенням вмісту алюмінію в бронзах M_n знижується. Залежно від концентрації алюмінію в сплавах утворюються різні мартенситні фази: β' , β'' , і γ' (див. рис. 3, б). Тобто, при швидкому охолодженні сплаву (зі швидкістю $> 2^\circ\text{C/хв.}$) β -фаза зазнає мартенситних перетворень, утворюючи проміжні фази (див. рис. 3, б та 4, б).

Мартенситне перетворення в алюмінієвих бронзах відбувається без участі дифузії атомів в кристалічній решітці. Тому концентрація атомів легуючих елементів у вихідній (β) та мартенситній фазі (β' , β'' або γ') однакова. Мартенситна фаза від вихідної відрізняється тільки типом кристалічної решітки. Мартенситна фаза β' , яка утворюється із невпорядкованої β -фази ($\beta \rightarrow \beta'$), також має невпорядковане розташування атомів в кристалічній решітці. Мартенситні фази β'' і γ' , ($\beta \rightarrow \beta''$ і $\beta \rightarrow \gamma'$), наслідуючи впорядкованість вихідної фази, також мають впорядковану структуру. Цифровий індекс «1» ставиться до фаз з упорядкованим розташуванням атомів в кристалічній решітці.

Для промислових алюмінієвих бронз, зміст алюмінію в яких зазвичай не перевищує 12%,

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

Аналіз зміни механічних властивостей алюмінієвої бронзи при підвищенні кількості в ній алюмінію. Вплив змісту алюмінію на механічні властивості бронз показано на рис. 6 [14]. Максимум σ_B , спостерігається при 10...11% Al. Подальше підвищення вмісту алюмінію призводить до крихкості сплаву, при цьому твердість сплаву збільшується. Пластичність сплаву зберігається на високому рівні до вмісту алюмінію в ньому в кількості 8...9 мас. %, потім, в концентраційній області евтектоїдної горизонталі, різко падає [14] через збільшення в структурі значної частки γ_2 -фази з причин детально розглянутих вище.

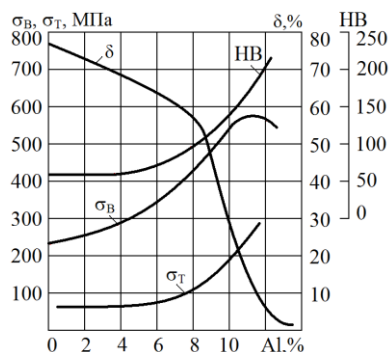


Рисунок 6 – Вплив вмісту алюмінію на механічні властивості алюмінієвих бронз [14]

Управління структуроутворенням алюмінієвої бронзи легуванням. Для поліпшення механічних, технологічних і експлуатаційних властивостей алюмінієві бронзи легують додатко-

во залізом, марганцем, нікелем, оловом [4, 5]. Оскільки алюмінієві бронзи кристалізуються у вузькому інтервалі температур, кристалізація сплаву проходить направлено і послідовно з утворенням стовбчастої структури, в результаті чого падає пластичність. Для подрібнення зерна в ливарні алюмінієві бронзи додають до 2...4 мас. % Fe. При такому вмісті заліза в структурі алюмінієвої бронзи утворюється самостійна β_1 -фаза – Fe_3Al [15]. При нерівноважній кристалізації залізовмісна фаза β_1 виділяється перша і кристали цієї фази подрібнюють зерно литої структури. Це сприяє підвищенню пластичності сплавів. Крім того, залізо частково розчиняється в α -твердому розчині алюмінію в міді і сприяє зміцненню сплаву. Мікроструктура сплаву системи Cu-Al, додатково легованого залізом (БрА9ЖЗл за ГОСТ 493 [16]), представлена на рис.7.

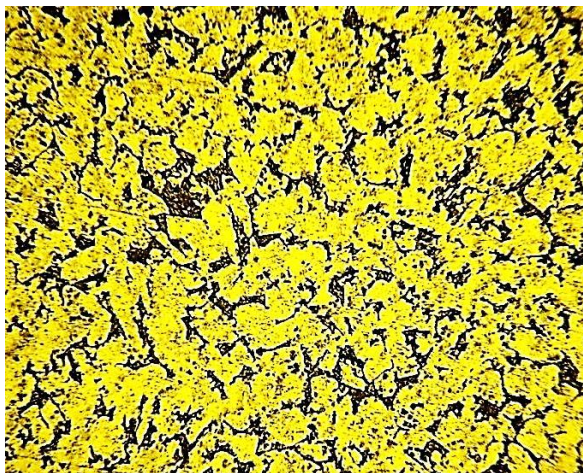


Рисунок 7 – Типова мікроструктура ($\times 100$) алюміній-залізної бронзи БрА9ЖЗЛ за ГОСТ 493 [15]

Дуже важлива роль заліза полягає в уповільненні евтектоїдного розпаду. Ця обставина грає важливу роль при отриманні великогабаритних виливків при литті в піщані форми. У цих сплавах при уповільненому охолодженні великих виливків відбувається, про що детально було сказано вище, евтектоїдний розпад β -фази ($\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$) з виділенням грубо пластинчастої γ_2 -фази, яка викликає окрихчування сплаву. Залізо усуває цей недолік подвійних алюмінієвих бронз та виконує роль модифікатора.

У сплавах Cu-Al принципове значення має легуюча добавка нікелю, який при нерівноважній кристалізації утворює сполуки Ni, Al і NiAl зі змінною розчинністю у твердому стані. В результаті алюмінієва бронза з добавкою нікелю стає здатною до дисперсійного твердіння. Зазвичай в алюмінієві бронзи нікель вводять спільно з залізом в співвідношенні 1:1. Так, в сплаві БрА10Ж4Н4Л після загартовування від $980^\circ C$ і старіння при $400^\circ C$ протягом 2 годин твердість сплаву підвищується з 170 НВ до 400 НВ, а міцність досягає

700 МПа. При цьому така бронза зберігає ці властивості при $400...500^\circ C$.

Для підвищення корозійної стійкості, а також поліпшення міцності і пластичності в алюмінієві бронзи вводять марганець. Марганець необмежено розчинний в міді в твердому стані, тому, на відміну від заліза, не подрібнює зерно в виливках, а його зміцнювальна роль зводиться до легування твердого розчину. Структура сплаву БрА9Мц2Л складається з α -твердого розчину алюмінію і марганцю в міді та евтектоїда ($\alpha + \gamma_2$). Марганець звужує область α -твердого розчину і тим самим збільшує кількість евтектоїда. Крім корозійної стійкості, марганець підвищує жароміцність – виливки можуть працювати при температурі до $250^\circ C$.

Але жодна з розглянутих багатофазних бронз, незважаючи на їх технологічну привабливість, не може розглядатися у якості такої, що деформується. Вони широко використовуються у промисловості як ливарні матеріали і, навіть, підпорядковуються іншим вимогам специфічних нормативних документів – ГОСТ 493 [16] та ГОСТ 613 [17].

Висновки. 1. Дослідженнями безкисневої міді встановлений однофазний характер формування її структурного стану α -Cu з ГЦК граткою, що забезпечує відповідним виливкам високі показники в'язкості та пластичності. При цьому, кристалізація міді в окислювальному середовищі призводить до структуроутворення виливків з евтектичним перетворенням і з'явленням у структурі ледебуритного типу структурної складової α -Cu + Cu₂O, що негативно впливає на рівень технологічної пластичності матеріалу.

2. Встановлено, що в сплавах системи Cu – Al при вмісті другого компоненту до 9,4 мас.% структура зберігається однофазною – α -Cu твердий розчин, що дозволяє розглядати ці бронзи у якості таких, що легко піддаються пластичній деформації. Завдяки такої закономірності структуроутворення ця група бронз нормується вимогами специфічного стандарту ГОСТ 18175 «Бронзи безолов'яні, що обробляють тиском. Марки».

3. Аналіз залежності механічних властивостей алюмінієвих бронз від вмісту алюмінію дозволив

дійти до висновку про те, що, відповідно до закономірностей фазових перетворень у системі Cu – Al, ці сплави демонструють задовільну пластичність до $\approx 9\text{мас.}\% \text{Al}$. Перевищення алюмінієм цієї концентрації обумовлює формування у структурі бронзи, додатково до α -Cu твердого розчину, евтектоїдної структурної складової $\alpha + \gamma_2$.

4. Вивчені закономірності формування мартенситних структур, що є продуктами метастабільного твердофазного перетворення β -фази, тобто хімічної сполуки Cu₃Al електронного типу з електронною концентрацією 3/2.

5. В роботі доведений той факт, що багатофазні бронзи є безумовно технологічно привабливими, але вони не можуть розглядатися у якості таких, що деформуються, через особливий фазовий склад обумовлений специфічними закономірностями структуроутворення. Ці сплави широко використовуються у промисловості як ливарні матеріали і підпорядковуються іншим вимогам специфічного нормативного документу – ГОСТ 493 «Бронзи безолов'яні ливарні. Марки».

Бібліографічний опис

1. Савенков Ю.Д. Рафинированная медь Украины / Ю.Д. Савенков, В.И. Дубоделов, В.А. Шпаковский, В.А. Кожанов, Е.В. Штепан. - Донецк: Издательство ДонНТУ, 2008. - 176 с.
2. Гнатуш В. Мировой рынок литья 2012-2014: Итоги и прогнозы / В. Гнатуш. – Агентство Литье++. – Режим доступа: <http://on-v.com.ua/novosti/biznes/mirovoj-rynok-litya-2012-2014-itogi-i-prognozy/>
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3-х томах / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996-2000.
4. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. - М.: Машиностроение, 2004. - 336 с.
5. Смирягин А.П., Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова. - М.: Металлургия, 1974. - 488 с.
6. Колачев Б.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, В.И. Елагин. М.:Металлургия,1981. – 416 с.
7. Лейбензон В.О. Тверднення металів і металевих композицій / В.О. Лейбензон, В.Л. Пілюшенко, В.М. Кондратенко та ін.. – Київ: Наукова думка, 2009. – 446с.
8. Boguslaev V.O., S.I. Repyakh, V.G. Mogilatenko (2016). Casting properties of metals and alloys for precision casting. Zaporizhzhia: Promotional Society "MOTOR SICH", 474 p.
9. ГОСТ 859-2014. «Медь. Марки» С поправками и изменениями: Изменение №1 от 19.09.2017 N 1139-ст с 01.05.2018 –МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ, 2018. – 6 с.
10. ASM Metals Handbook. Volume 03: Alloy Phase Diagrams / ASM International. – Режим доступа: http://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/25871543/PUBLICATION
11. ГОСТ 18175 – 78. Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки. С С поправками и изменениями: Изменение N 1, 2, утвержденными в марте 1980 года., апреле 1988 года. (ИУС 5-80, 7-88) – МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ, 1988. – 10 с.
12. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / Под ред. М. Е. Дрица. - М.: Наука. - 1979. - 246 с.
13. Алюминиевые бронзы, обрабатываемые давлением – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.metmk.com.ua/23spr_aluminium_bronz.php
14. Энциклопедия по машиностроению XXL – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mash-xxl.info/page/099094033088184071200186155168151121094050109164/>
15. Uzlov K., Repiakh S., Mazorchuk V., Dziubina A. (2018). PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF INDUSTRIAL BRONZE BrA9Zh3L ADDITIONALLY DOPED WITH ZINC. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 5, P. 349-364.
16. ГОСТ 493-79 Бронзы безоловянные литейные. Марки – М.: Госкомстандарт, 1979. – 3 с
17. ГОСТ 613 – 79 Бронзы оловянные литейные. Марки. – М.: Госкомстандарт, 1979. – 5 с.

References

1. Savenkov Yu.D. Rafinirovannaya med Ukrainy / Yu.D. Savenkov, V.I. Dubodelov, V.A. Shpakovsky, V.A. Kozhanov, Ye.V. Shtepan. - Donetsk: Izdatelstvo DonNТУ, 2008. - 176 s.

2. Gnatush V. Mirovoj rynek litya 2012-2014: Itogi i prognozy / V. Gnatush. – Agentstvo Litey++. – Rezhim dostupu: <http://on-v.com.ua/novosti/biznes/mirovoj-rynok-litya-2012-2014-itogi-i-prognozy/>
3. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik v 3-kh tomakh / N.P. Lyakishev. – M.: Mashinostroyeniye, 1996-2000.
4. Osintsev O.E. Med i mednye splavy. Otechestvennye i zarubezhnye marki: Spravochnik / O.E. Osintsev, V.N. Fedorov. - M.: Mashinostroyeniye, 2004. - 336 s.
5. Smiryagin A.P., Promyshlennyye tsvetnye metally i splavy / A.P. Smiryagin, N.A. Smiryagina, A.V. Belova. - M.: Metallurgiya, 1974. - 488 s.
6. Kolachev B.A. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov / B.A. Kolachev, V.A. Livanov, V.I. Yelagin. M.:Metallurgiya,1981. – 416 s.
7. Leybenzon V.O. Tverdnennyya metaliv i metalevikh kompozitsiy / V.O. Leybenzon, V.L. Pilyushenko, V.M. Kondratenko ta in.. – Kiiv: Naukova dumka, 2009. – 446s.
8. Boguslaev V.O., S.I. Repyakh, V.G. Mogilatenko (2016). Casting properties of metals and alloys for precision casting. Zaporizhzhia: Promotional Society "MOTOR SICH", 474 p.
9. GOST 859-2014. «Med. Marki» S popravkami i izmeneniyami: Izmeneniye №1 ot 19.09.2017 N 1139-st s 01.05.2018 –MEZHGOSUDARSTVENNYY STANDART, 2018. – 6 s.
10. ASM Metals Handbook. Volume 03: Alloy Phase Diagrams / ASM International. – Режим доступу: http://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/25871543/PUBLICATION
11. GOST 18175 – 78. Bronzy bezolovnyanye, obrabatyvayemye davlenim. Marki. S S popravkami i izmeneniyami: Izmeneniye N 1, 2, utverzhdennymi v marte 1980 goda., aprele 1988 goda. (IUS 5-80, 7-88) – MEZHGOSUDARSTVENNYY STANDART, 1988. – 10 s.
12. Dvoynye i mnogokomponentnye sistemy na osnove medi: Spravochnik / Pod red. M. Ye. Dritsa. - M.: Nauka. - 1979. - 246 s.
13. Alyuminiyevye bronzy, obrabatyvayemye davleniyem – [Elektronnyy resurs]. – Режим доступу: https://www.metmk.com.ua/23spr_aluminium_bronz.php
14. Entsiklopediya po mashinostroyeniyu XXL – [Elektronnyy resurs]. – Режим доступу: <https://mash-xml.info/page/099094033088184071200186155168151121094050109164/>
15. Uzlov K., Repiakh S., Mazorchuk V., Dziubina A. (2018). PHASE COMPOSITION, STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF INDUSTRIAL BRONZE BrA9Zh3L ADDITIONALLY DOPED WITH ZINC. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 5, P. 349-364.
16. GOST 493-79 Bronzy bezolovnyanye litynyye. Marki – M.: Goskomstandart, 1979. – 3 s
17. GOST 613 – 79 Bronzy olovnyanye litynyye. Marki. – M.: Goskomstandart, 1979. – 5 s.

Стаття постуила:04.09.2019