

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный технический университет  
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



СЕМЕНОВ Константин Геннадьевич

**РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРОИЗВОДСТВА  
ФАСОННЫХ ОТЛИВОК ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ  
СПЛАВОВ МЕДИ С ЖЕЛЕЗОМ**

2.6.3 – Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант:  
доктор технических наук,  
доцент,  
Батышев Константин Александрович

Москва - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА	17
1.1 Общие сведения о легировании меди	17
1.2 Критерии применения низколегированных медных сплавов	25
1.3 Особенности технологии подготовки расплава из низколегированных сплавов меди	30
1.4 Особенности технологии литья из низколегированных медных сплавов	33
1.5 Влияние легирующих элементов на структуру и свойства меди	36
1.6 Низколегированные медные сплавы и их зарубежные аналоги в международной классификации	40
1.7 Основы теории легирования низколегированных сплавов меди	39
1.7.1. Фундаментальные критерии прочностного легирования меди	43
1.7.2. Основы окалиностойкости низколегированных сплавов на основе меди	52
1.7.2.1. Общие закономерности окисления сплавов меди	52
1.8. Низколегированные сплавы меди для современных технологий машиностроения	56
1.8.1. Анализ легирующих элементов для синтеза низколегированных сплавов на основе меди	68
Выводы по главе 1	73
2. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛИТЕЙНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ	76
2.1. Методология и методы исследований	77
2.2. Разработка литейных низколегированных сплавов на основе меди	83
2.2.1. Разработка состава сплава системы медь-олово-цинк-свинец	84
2.2.2. Разработка состава низколегированного литейного сплава медь-хром-бор	85
2.3. Технологичность низколегированных сплавов системы медь-железо	87
2.3.1. Критериальная оценка неравновесной диаграммы состояние системы медь – железо	88
2.3.2. Разработка состава низколегированного литейного сплава медь-железо-фосфор	95
2.4. Особенности кристаллизации низколегированных сплавов системы медь - железо	96
Выводы к главе 2	103
3.0. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ РАСПЛАВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ	105
3.1. Металлургические процессы плавки низколегированных медных сплавов	107
3.2. Термодинамика взаимодействия системы медь – кислород	111

3.3. Особенности металлургических процессов плавки низколегированных сплавов на основе меди и железа	116
3.3.1. Диффузионное раскисления меди углеродом	122
Выводы к главе 3	126
4. ИСЛЕДОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ	128
4.1. Исследование влияние малых добавок легирующих элементов на литейные свойства меди	128
4.1.1. Исследование гидропрочность отливок из низколегированных медных сплавов	135
4.1.2. Исследование влияние легирующих элементов на горячеломкость меди	143
4.1.3. Исследование влияние легирующих элементов на пленообразование.	148
4.1.4. Исследование влияние легирующих элементов на электропроводность меди	150
Выводы к главе 4	152
5. РАЗРАБОТКА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ С ЖЕЛЕЗОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК	155
5.1. Оценка литейных и технологических свойств низколегированных сплавов меди и железа для фасонного литья	155
5.2. Разработка низколегированных сплавов меди с железом для современных технологий машиностроения	158
5.2.1. Разработка технологии плавки двухкомпонентного сплава меди с железом	163
5.3. Исследование режимов термообработки двухкомпонентного сплава меди с железом	167
5.4. Исследование процессов переплава низколегированных сплавов меди с железом	177
5.4.1. Исследования свойств двухкомпонентного сплава медь-железо первого переплава	179
5.4.2. Исследования свойств двухкомпонентного сплава медь-железо второго переплава	190
5.5. Исследование антифрикционных характеристик сплавов меди с железом	199
Выводы к главе 5	209
6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВОВ МЕДЬ-2,65%ЖЕЛЕЗО	211
6.1. Перспективы применения новых низколегированных сплавов на основе системы медь-железо	212
6.2. Моделирование процессов литья низколегированных сплавов меди с железом	216
6.2.1. Моделирование процесса кокильного литья	217
6.2.2. Моделирование процесса литья по выплавляемым моделям	225

6.2.3. Моделирование процесса литья с кристаллизацией под давлением	233
6.3. Разработка технологии получения фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65%железа	239
6.3.1. Разработка технологии литья по выплавляемым моделям отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65%железа	239
6.3.2. Разработка технологии литья в кокиль отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65%железа	241
6.4. Разработка технологии литья с кристаллизацией под давлением низколегированных сплавов меди с 2,65%железа	243
6.4.1. Разработка технологии литья компенсаторов высоконагруженных шестеренчатых насосов по технологии ЛКД	256
6.5. Техничко-экономическое обоснование внедрения производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом	259
Выводы по главе 6	260
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	264
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	268
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Микроструктуры литых низколегированных сплавов медь-железо	293
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Карта Микроструктуры сплава Медь – 2,65% Железо после старения	295
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Микроструктуры сплава Медь – 2,65% Железо после закалки и старения	299
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Рентгеноспектральный анализ и карта распределения легирующих компонентов сплава Медь - 2,65 % железа после термообработки закалка со старением	301
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Карта распределения легирующих компонентов и рентгеноспектральный анализ сплава Cu-2.65%Fe-0.2%P первого переplava и повторного переplava	308
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Фотографии износа образцов и контртела после проведения триботехнических испытаний сплава медь-2,65%железо	314
ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Детали из низколегированных медных сплавов в технологиях современного машиностроения	318
ПРИЛОЖЕНИЕ 8. Акты промышленных испытаний, регламентов, экономической эффективности и экологической безопасности	322

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Медь часто называют «новым золотом», «новой нефтью» или даже «металлом будущего» из-за ее незаменимой роли в низкоуглеродной экономике и высокотехнологичных отраслях. По данным Международного энергетического агентства к 2040 г. среди металлов, используемых в экологически чистых энергетических технологиях, будет доминировать медь. К 2040 г. спрос на медь вырастет в 2,7 раза по сравнению с 2020 г. Этот металл будет иметь решающее значение для возобновляемой энергетики и современных технологий машиностроения.

Технически чистая медь остается основным токопроводящим материалом в электротехнике и новых технологиях. При этом до 70% чистой меди потребляется для изготовления токопроводящих элементов. Основные недостатки конструкций из технической чистой меди (провода, кабели, токопроводящие детали и др.) – низкие механические и эксплуатационные свойства, а также интенсивное окисление (образование оксидов меди), что приводит к заметным потерям металла.

Низколегированные сплавы меди – это сплавы с содержанием легирующих компонентов в сумме от 2,5 до 5% (по разным источникам) [1-3]. Микролегирование позволяет сохранить главные технологические свойства основы сплава меди: тепло- и электропроводность при значительном увеличении механических и эксплуатационных характеристик сплава, что открывает возможности его использования для разработки новых решений в технологиях машиностроения.

Разработка низколегированных сплавов, которая ведется достаточно давно [4], расширяет технические возможности использования меди для изготовления высокотехнологичных отливок и заготовок. В настоящее время известно более 1000 низколегированных медных сплавов. Однако в отечественной

промышленности используются лишь десятки низколегированных сплавов на основе меди, как правило, деформируемых.

Для современного машиностроения требуется разработка литейных сплавов на основе меди, с высокой электрической проводимостью в сочетании с повышенными механическими свойствами. Традиционные литейные сплавы на основе меди остаются востребованными до настоящего времени там, где требуются специальные эксплуатационные параметры (антимагнитность, коррозионная стойкость и др.). Эти сплавы для ряда современных технологий не всегда могут обеспечить высокие электро- и теплопроводность. В этой связи у нас в стране и за рубежом постоянно проводятся работы по созданию низколегированных сплавов меди с определенным сочетанием легирующих компонентов, удовлетворяющих требованиям конструкторов и технологов.

В связи с этим, для совершенствования технологии производства фасонных отливок из низколегированных медных сплавов, в качестве замены отливок из технической чистой меди, необходимо проведение комплексного исследования, направленного на синтез литейных низколегированных сплавов, разработку технологии плавки, получения отливок различными способами литейных технологий. Такие исследования, в отличие от работ, направленных на литье слитков и реализацию технологий пластической деформации, в нашей стране проводились впервые.

Работа выполнена в рамках исследований, включенных в следующие отраслевые, научно-исследовательские программы и по Грантам Минобрнауки РФ:

- НИР Минобрнауки РФ по теме АЛ-Г1-92 «Разработка, исследование и создание технологии получения легированных медных сплавов на базе лома, отходов и комплексных лигатур»;
- НИР Минобрнауки РФ по теме АЛ-Г1-97 «Теоретическое обоснование технологии использования загрязненных отходов меди, образующихся в черной металлургии»;

- НИР по Гранту АП-Гр3-98 Минобрнауки РФ по теме «Теоретические основы синтеза низколегированных медных сплавов стойких против окисления»;

- НИР по Гранту ТОО-6.2-603 Минобрнауки РФ «Теория и технология синтеза низколегированных сплавов на основе меди для машиностроения и новых технологий».

**Объект исследования.** Процессы производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом.

**Предметы исследования.** Теоретическое обоснование технологических процессов подготовки расплава, исследования литейных свойств, разработка алгоритмов и моделирования процессов изготовления фасонных отливок различными способами литейных технологий; разработка режимов термообработки из низколегированных сплавов меди с железом.

**Степень разработанности темы исследования.**

За последние годы основными объектами создания новых сплавов на основе меди являются низколегированные сплавы. Наиболее известны сплавы систем Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Ni-Si и ряд других, которые входят в число сплавов, где требуются одновременно высокие электро-, теплопроводность и повышенная жаропрочность. Эти сплавы, как правило, используют для изготовления заготовок под пластическую деформацию, и в меньшей степени – отливок. Такие сплавы имеют ряд недостатков, в частности, невысокие литейные свойства, склонны к пленообразованию, а наиболее высокие свойства у них реализуются при термопластической деформации.

Изучением особенностей низколегированных сплавов на основе меди и технологий их производства в нашей стране с 1970-х гг. занимались многие отечественные ученые: А.К. Николаев, В.М. Розенберг, А.И. Новиков, В.Я. Берент, В.М. Чурсин, С.А. Гнездилов, Г.И. Тимофеев, В.В. Марков, О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров, Л.А. Ватрушин, В.Г. Осинцев и др. За рубежом разработано несколько стандартов (DIN, ASTM) по производству

полуфабрикатов из низколегированных медных сплавов. Однако в России практически отсутствуют разработки литейных низколегированных сплавов меди, а также не освоено промышленное производство этих сплавов, которые обладают более высокими прочностными и эксплуатационными свойствами по сравнению с деталями из технической чистой меди марки М0/1. Между тем дисперсионно-твердеющие сплавы меди с железом имеют также ряд технологических и экономических преимуществ по сравнению с хромовыми и хромциркониевыми бронзами. Для их изготовления возможно использование меди промышленной чистоты, т.е. допускается более высокое исходное содержание кислорода, что открывает возможность получения фасонных отливок.

Сплавы медь–железо характеризуются как материалы с высокими показателями электропроводности, а низколегированные сплавы с железом (дисперсионно-твердеющие сплавы), могут быть рекомендованы для производства фасонных отливок, в том числе как конкуренты хромциркониевых бронз, так как стоимость железа значительно ниже стоимости других известных легирующих компонентов. При этом, можно отметить недостаточную сформированность научных положений для реализации промышленного производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом, что ограничивает их применение на практике в литейных цехах.

**Цель работы.** Создание условий для реализации процессов промышленного производства отливок из низколегированных сплавов меди с железом.

**Задачи исследования:**

1. Выполнить системный анализ влияния легирующих элементов на свойства меди, в целях разработки литейных низколегированных медных сплавов.



2. Провести физико-химические и термодинамические исследования металлургических процессов плавки низколегированных сплавов меди, легированной железом.
3. Провести комплексные исследования литейных свойств меди, легированной перспективными легирующими элементами, в целях получения фасонных отливок для технологий современного машиностроения.
4. Разработать составы литейных низколегированных сплавов меди с железом и технологию плавки и литья.
5. Разработать режимы термообработки низколегированных сплавов меди с железом для повышения механических, электротехнических и эксплуатационных свойств фасонных отливок.
6. Разработать технологию повторного технологического переплава низколегированных сплавов меди с железом на основе образующегося технологического возврата.
7. Исследовать антифрикционные свойства низколегированных сплавов меди с железом для расширения технологических возможностей применения.
8. Выполнить математическое моделирование процессов изготовления фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом для реализации технологии литья различными способами: по выплавляемым моделям (ЛВМ), литья в кокиль, литья с кристаллизацией под давлением (ЛКД).
9. На основании результатов выполненных исследований разработать технологические режимы изготовления отливок способом ЛКД из низколегированных сплавов меди с железом.
10. Оценить экономическую эффективность и экологическую безопасность применения предлагаемых разработок в действующем производстве.

**Научная новизна:**

1. Разработана теоретическая модель структурной матрицы литейных низколегированных медных сплавов. Уточнен механизм влияния физико-химических воздействий легирующих элементов, определяемый критериями растворимости, распределения, термообработки, пористости и жидкотекучести, характерными для неравновесной кристаллизации в низколегированных сплавах на основе меди.

2. Разработана теоретическая модель неравновесной кристаллизации системы медь–железо в интервале перитектического превращения, на основе которой установлены параметры кристаллизации сплава (температурный интервал, концентрационный интервал кристаллизации, коэффициент распределения). Критериальная оценка указывает на релевантность синтеза литейных сплавов меди с железом.

3. Впервые установлены предельно допустимые значения содержания кислорода в меди перед введением в расплав легирующих элементов, так как система Cu–O при температуре плавления относится к системам с отрицательным отклонением от закона Генри, а кислород более активен к соединению с любым легирующим элементом в расплаве.

4. Показано, что при совместном присутствии железа (до 0,1 %) и фосфора в расплаве меди, содержание кислорода может быть ограничена значениями 0,001...0,01% (по массе). При более высоких содержаниях железа (выше 0,01 %) необходимо проводить раскисление расплава элементами с более высоким сродством к кислороду.

5. Установлено, что в двухкомпонентных сплавах меди с железом кислород находится в виде инертного химического соединения  $Fe_3O_4$ . При раскислении расплава фосфором образуется фосфид железа  $Fe_3P$ , включения которого инертны и не оказывают существенного влияния на электросопротивление меди.

6. Предложены критерии диффузионного раскисления меди графитосодержащими материалами перед введением в расплав железа,

использование которых показало, что степень раскисления расплава может быть достигнута за 12...15 мин и ограничена содержанием кислорода 0,008...0,01 % (по массе).

7. Установлены аналитические зависимости процесса ЛКД из низколегированных сплавов меди с железом. Поршневое ЛКД прессование в сравнении с гравитационным кокильным литьем изменяет характер процесса затвердевания отливки и направление теплоотвода в пуансон, что приводит к смещению зоны образования усадочной пористости в нижнюю часть отливки, которое с увеличением прилагаемого давления до 250 МПа приводит к устранению пористости.

**Теоретическая значимость.** Уточнен механизм влияния физико-химических воздействий легирующих элементов, определяемый критериями растворимости, распределения, термообработки, пористости и жидкотекучести, характерными для неравновесной кристаллизации низколегированных медных сплавов. Впервые установлены критерии неравновесной кристаллизации, системы медь–железо в интервале перитектического превращения, которые позволили разработать составы низколегированных сплавов меди с железом для реализации технологий производства фасонных отливок. Установлены предельно допустимые значения содержания кислорода в меди перед введением в расплав легирующих элементов в системе Cu–O, которая относится к системам с отрицательным отклонением от закона Генри, при температуре плавления. Установлено, что в сплавах меди с железом кислород находится в виде инертного химического соединения  $Fe_3O_4$ , а при раскислении расплава фосфором, образуется фосфид железа  $Fe_3P$ , включения которого также инертны. Определены значения совместного присутствия железа и фосфора в расплаве меди, при которых содержание кислорода может быть ограничена 0,01 % (по массе). При содержаниях железа более 0,1 % необходимо проведение операции раскисления расплава. Предложены критерии диффузионного раскисления

расплава меди графитосодержащими материалами перед введением в расплав железа.

**Практическая значимость.** Решена научно-техническая задача по производству фасонных отливок из низколегированных сплавов на основе меди с железом. Предложены технологические решения, которые приняты к внедрению: способ подготовки расплава из низколегированных сплавов меди с железом, технологии производства отливок в песчаные формы, кокиль, по выплавляемым моделям и литьем с кристаллизацией под давлением. Разработаны и внедрены: технологический регламент изготовления компенсаторов из низколегированного сплава медь–железо способом литья с кристаллизацией под давлением в «НПО Гидравлика» (п. Новый Быт), производство корпусных отливок из низколегированного сплава медь–железо в песчаные формы на лигносульфонатном связующем в ООО «Лугасталь» (ЛНР).

Предложены составы низколегированных сплавов меди с железом путем реализации различными способами литейных технологий, в том числе двухкомпонентного с содержанием железа 2,6...2,85%, которые предложены для замены фасонных отливок из технической чистой меди. Получены патент РФ на изобретение «Низколегированный сплав на основе меди и способ его плавки» и полезную модель «Шестеренный насос», разработаны три программы для ЭВМ.

#### **Методология и методы исследования.**

В основу методологии положены труды отечественных и зарубежных авторов в области металлургических процессов плавки, машиностроительных технологий, литейных процессов, металловедения, термической обработки меди и медных сплавов, триботехнического износа. При проведении работы использовали экспериментальные, аналитические, металлографические методы исследований, анализ и планирование экспериментов. Объектами экспериментальных исследований были технологические режимы плавки, опытные отливки и заготовки низколегированных сплавов на основе меди.

Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках проведения диссертационной работы использовали следующие методы исследования: физико-механических свойств, металлографические, электронную микроскопию, рентгеноспектральный анализ химического состава, испытания по определению электропроводности, триботехнические испытания, испытания по определению механических свойств, моделирование процессов литья на основе системы компьютерного моделирования (СКМ) ProCAST.

**На защиту выносятся:**

1. Теоретическая модель структурной матрицы литейных низколегированных медных сплавов с уточнением механизма влияния физических воздействий легирующих элементов в низколегированных сплавах на основе меди.

2. Критериальная оценка сплавов системы меди с железом в интервале перитектического превращения с определением параметров кристаллизации сплава (температурного интервала, концентрационного интервал кристаллизации, коэффициента распределения), определяющее их технологичность для синтеза литейных сплавов.

3. Результаты физико-химического анализа предельных значений растворимости кислорода в интервале температур плавления в системе медь–кислород при открытой плавке меди перед введением в расплав легирующих элементов.

4. Термодинамический анализ совместного влияния железа и фосфора на показатели растворимости кислорода в расплаве меди в целях определения необходимости проведения операции раскисления расплава.

5. Результаты исследования остаточного содержания кислорода и времени диффузионного раскисления расплава меди графитосодержащими материалами перед введением железа.

6. Анализ влияния микролегирования меди добавками железа, никеля, кремния и олова на литейно-технологические свойства меди для определения

перспективных легирующих элементов при разработке литейных низколегированных сплавов.

7. Результаты исследований режимов термообработки сплавов меди с железом с учетом теории растворного упрочнения и реализации оптимального режима термообработки на основе термического отжига или закалки со старением.

8. Результаты исследований триботехнических свойств сплавов меди с железом для изготовления деталей трения, которые позволяют снизить показатели износа и приводят к увеличению работоспособности деталей пары трения сплава со сталью.

9. Результаты отработки термовременных режимов ЛКД под поршневым и пуансонном прессовании отливок из низколегированных сплавов меди с железом, по сравнению с гравитационным кокильным литьем, в целях устранения усадочной пористости отливок.

10. Технологические решения изготовления фасонных отливок на основе моделирования процессов литья СКМ ProCAST из низколегированных сплавов меди с железом различными способами литейных технологий.

**Работа соответствует Паспорту научной специальности 2.6.3 – Литейное производство** по следующим направлениям исследований по пунктам: 1, 2, 3, 5, 7, 17.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность экспериментальных данных, выводов и рекомендаций подтверждается использованием современных методик и методов исследования металлургических и литейных процессов. Для обработки и получения опытных данных использовались математические модели планирования экспериментов. Получены три свидетельства программ для ЭВМ, патенты на полезную модель, патент на изобретение. Предложенные технологические решения прошли апробацию «НПО Гидравлика» (п. Новый Быт) и ООО «ТД ВИПОМ» (г. Орел), ООО «Лугасталь» (ЛНР), ГУП ЛНР «Лутугинский научно-производственный

валковый комбинат», НПЦ «Трансмаш» (ЛНР). Разработаны и внедрены технологический регламент изготовления компенсаторов из низколегированного сплава медь–железо способом литья с кристаллизацией под давлением в «НПО Гидравлика» (п. Новый Быт), производство корпусных отливок из низколегированного сплава медь–железо в песчаные формы на лигносульфонатном связующем в ООО «Лугасталь» (ЛНР).

Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 30 конференциях, основные из которых: Международная научно-техническая конференция «Теория и практика литых композиционных материалов», посвященная 55-летию кафедры «Технологии функциональных и конструкционных материалов», г. Владимир: ВлГТУ, 2018 г.; Международная научно-техническая конференция, посвященная 150-летию со дня рождения академика А.А. Байкова «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов», г. Курск, 2020 г.; Международная научно-техническая конференция МГТУ им. Н. Э. Баумана, г. Москва, 2022 г. «Инновационные технологии, оборудование и материалы заготовительных производств в машиностроении».

**Личный вклад соискателя** заключается в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, обработке и трактовке полученных результатов, апробировании и внедрении их в промышленных условиях, участии и руководстве при проведении всего комплекса исследований, формулировании выводов, подготовке научных публикаций.

### **Публикации.**

Основные результаты диссертационной работы представлены в 68 публикациях, в т.ч. трех монографиях; 42 публикаций в научных изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ; восьми публикаций, индексируемых в Международных базах, перечень которых определен в соответствии с рекомендациями ВАК

Минобрнауки РФ (Web of Science, Scopus); пяти патентах на изобретения, полезные модели; свидетельствах на базы данных и программы для ЭВМ.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа изложена на 337 страницах машинописного текста, включает 127 рисунков, 31 таблицу и состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 221 источника отечественных и зарубежных авторов и восьми приложений.



# 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

## 1.1. Общие сведения о легировании меди

Медь находится в первой группе Периодической системы Д.И. Менделеева. Температура плавления меди 1083 °С, температура кипения 2595 °С, плотность 8960 кг/м<sup>3</sup>; она имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом,  $a = 0,36074$  нм. Медь диамагнитна, при нагреве и охлаждении не имеет полиморфных превращений. Медь является уникальным электро- и теплопроводящим металлом и уступает по этим характеристикам только серебру. Высокая электропроводность элементов подгруппы меди (Си, Ag, Au) по сравнению с другими элементами объясняется большим числом свободных электронов, способных переносить электрический заряд [5-7].

Чистую медь используют в основном для изготовления листов, труб, профилей, прутков и проволоки методами пластической деформации. Чистая медь имеет 11 марок (М00б, М0б, М1б, М1у, М1, М1р, М1ф, М2р, МЗр, М2 и МЗ) [9]. Отечественная промышленность выпускает двенадцать марок меди [10], различающихся содержанием примесей. Все примеси снижают электропроводность меди, но в большей мере это относится к растворимым примесям (Al, Zn, Sn, Ni, Sb). Суммарное количество примесей в лучшей марке М00б - 0,01%, а в марке МЗ - 0,5%.

Электропроводность меди является основополагающим свойством меди, которая определяет критерии ее применения в промышленности. Электропроводность меди имеет прямую зависимость от теплопроводности, которое определяет вторичное применение меди, как теплообменного материала. Видеман и Франц установили эмпирический закон, согласно которому отношение коэффициента теплопроводности к коэффициенту электропроводности для всех металлов приблизительно одинаково и изменяется пропорционально абсолютной температуре.

Установлено, что между электропроводностью и теплопроводностью чистых металлов, а также их вторым потенциалом ионизации, имеется статистически значимая линейная связь при одной и той же температуре, переносчиками как электричества, так и тепла в металлах являются так называемые свободные электроны. Иначе говоря, чем больше теплопроводность вещества, тем больше его электропроводность и наоборот.

Видеман и Франц, предложили физический закон (закон Видемана – Франца), согласно которому отношение коэффициента теплопроводности к удельной электропроводности металлов является функцией температуры [6]:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = cT, \quad (1.1)$$

где:  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К);

$\sigma$  – электропроводность, См·м<sup>-1</sup>;

T – температура, К;

c – константа, постоянная для всех металлов;  $c = 2,45 \cdot 10^{-8}$ , Вт·Ом·К<sup>-2</sup>.

Закон Видемана - Франца, выполняющийся для металлов при высоких температурах, устанавливает однозначную связь удельной электрической проводимости  $\sigma$  с коэффициентом теплопроводности  $K$ :

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T, \quad (1.2)$$

где;  $k$  - постоянная Больцмана,

$e$  - элементарный заряд.

Эта связь (рис. 1.1) основана на том факте, что как электропроводность, так и теплопроводность в металлах обусловлены движением свободных электронов проводимости.

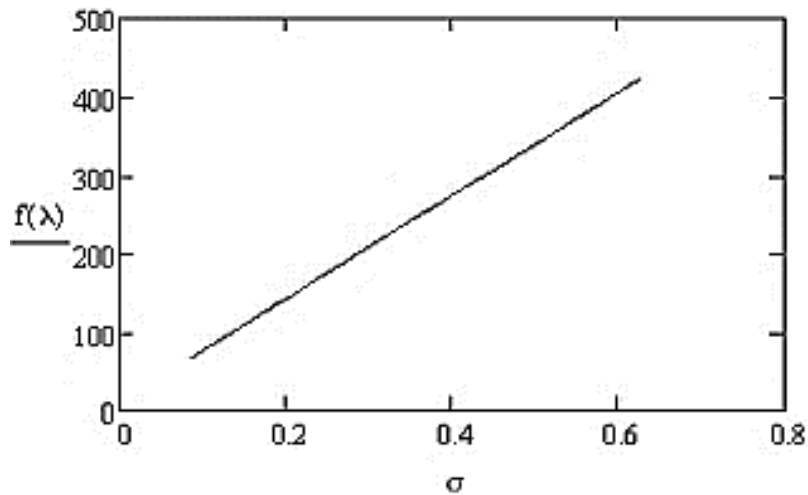


Рисунок 1.1. График зависимости теплопроводности металлов от электропроводности на основе уравнения (1.2).

Удельная проводимость приведена при температуре +20 °С[34]: (См – Сименс 1 См обратен 1 Ом.)

Таблица 1.1. Удельная проводимость наиболее электропроводимых металлов

Металл	Уд. проводимость, См/м
серебро	62 500 000
медь	58 100 000
золото	45 500 000
алюминий	37 000 000

Согласно требованиям государственных стандартов, медь различных марок должна удовлетворять основным требованиям к меди – соответствующим значениям электропроводности, которые в свою очередь должны удовлетворять требованиям и нормам Международной электротехнической комиссии (МЭК), принятым Международной организацией по стандартам (ISO). В международной практике (в технике) пользуются различными зависимостями для выражения удельного сопротивления (или электропроводности). В частности, эталон меди принятый этой организацией имеет электросопротивление не более 0,017241 мкОм·м и электропроводность равную 58,0 МСм/м, которая принимается за 100%.

Таблица 1.2. Электрические свойства меди различных марок при температуре 20 °С [9]

Марка	Наименование	$\rho$ , мкОм·м	$\omega$ , МСм/м
М00б	Бескислородная	0,0170	59,0
М0б	Бескислородная	0,01706	58,6
М0	Катодная, переплавленная	0,01708	58,5
М1	Катодная, переплавленная	0,01724	58,0
М1р	Раскисленная фосфором	0,01754	57,0
М2р	Раскисленная фосфором	0,0208	48,0

В отечественных стандартах удельное электрическое сопротивление катодной меди марки М1, при температуре 20 °С, не должно превышать 0,01724 мкОм·м, т.е. электропроводность должна быть не менее 58,0 МСм/м, а для полуфабрикатов с повышенными требованиями (медь М0б) удельное электрическое сопротивление не должно превышать 0,01706 мкОм·м или электропроводность должна быть не менее 58,6 МСм/м [9].

В современной практике выпускается медь и с более высокими значениями электропроводности (до 105% и более). Легирование меди некоторыми элементами, позволяет повышать электропроводность до еще больших показателей, в частности сплавы Cu–Ag имеют до 110% электропроводности от стандартных значений [9].

Все примеси, особенно входящие в твердый раствор, снижают электропроводность меди (рис. 1.2.) [11]. Наиболее сильно уменьшают электропроводность примеси Р, As, Sn. Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства меди и ее сплавов, являются Bi, Pb, S и O. Свинец и висмут ничтожно растворимы в меди и образуют по границам зерен легкоплавкие эвтектики, что приводит к красноломкости. Сера и кислород также нерастворимы в меди и образуют эвтектики Cu–Cu<sub>2</sub>S и Cu–Cu<sub>2</sub>O, но красноломкость они не вызывают, так как их температура плавления

(1067 °С и 1065 °С соответственно) выше температур горячей обработки давлением. Однако эти эвтектики весьма хрупкие, и их наличие даже в небольших количествах приводит к снижению пластичности

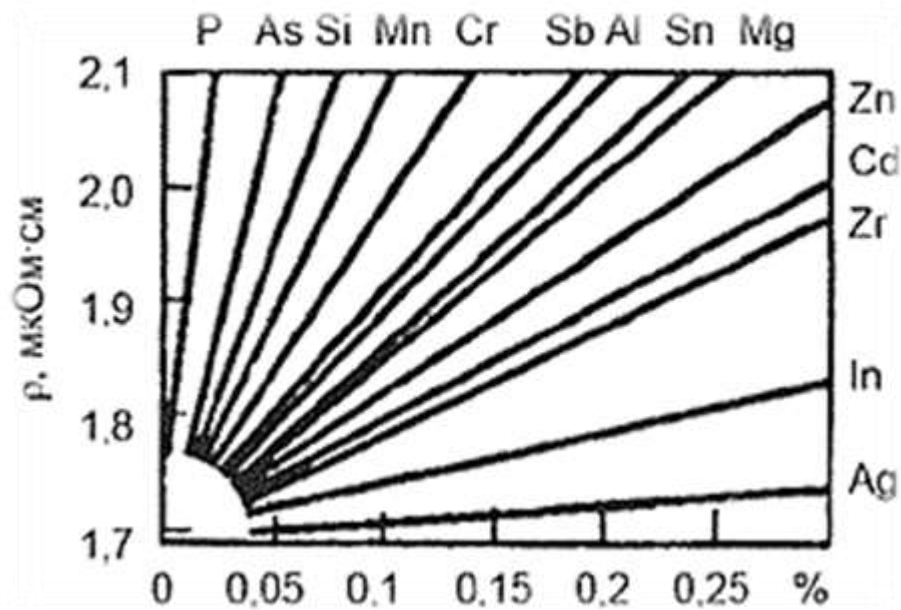


Рисунок 1.2. Влияние элементов на удельное электросопротивление меди [11].

Висмут практически не растворяется в твердой меди (растворимость при 600 °С менее 0,001 %), а выделяется по эвтектической реакции при 270 °С (рис. 1.3) и располагается по границам зерен в виде прослоек. Влияние его на электропроводность невелико, однако сотые доли процента висмута вызывают разрушение слитков при горячей прокатке (красноломкость) из-за расплавления прослоек при нагреве выше 270 °С. Хрупкость прослоек висмута существенно затрудняет и холодную деформацию. Поэтому содержание его в меди должно быть не более 0,001 % [8].

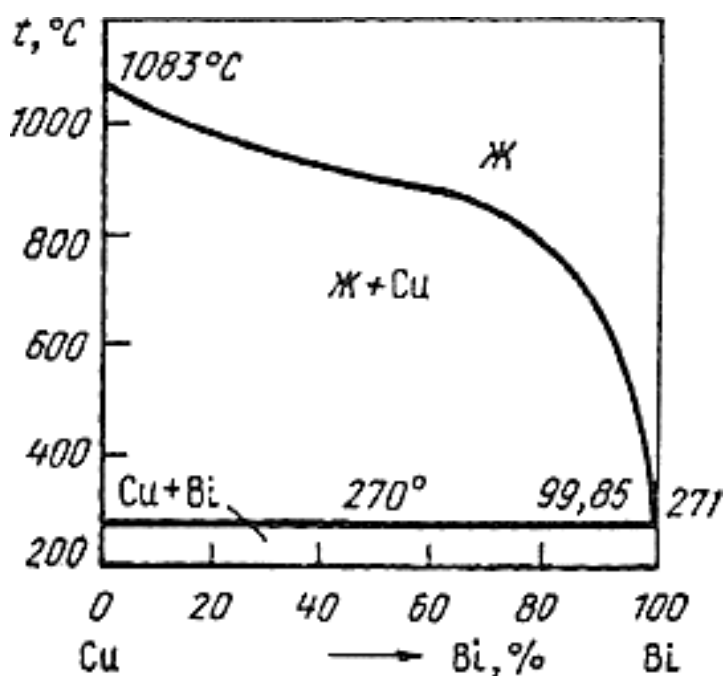


Рисунок 1.3. Диаграмма состояния системы Cu-Bi [2].

Свинец растворяется в твердой меди в количестве 0,3 % при  $400^\circ\text{C}$  и поэтому в большей мере, чем висмут, снижает ее электропроводность. Так же как и висмут, свинец вызывает красноломкость меди при нагреве выше  $327^\circ\text{C}$ , однако он менее опасен, чем висмут, так как из-за наличия в системе Cu-Pb монотектического превращения (рис.1.4) он выделяется в виде отдельных включений [7,8].

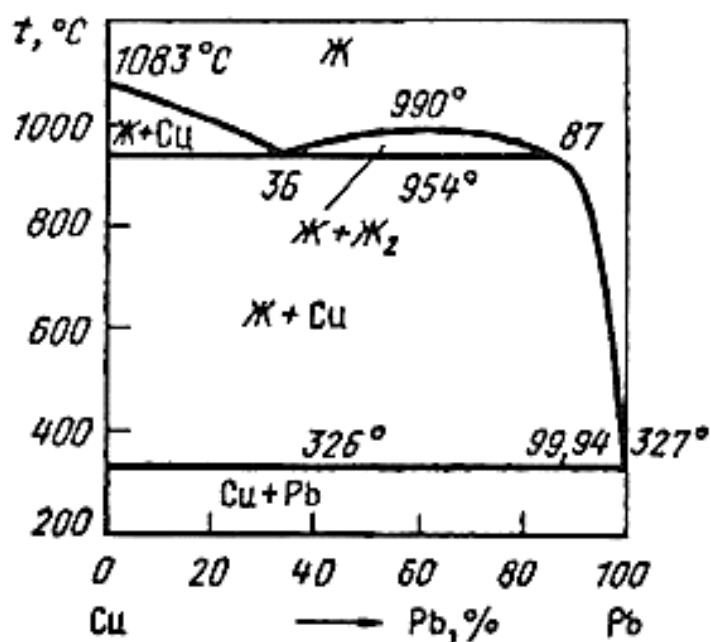


Рисунок 1.4. Диаграмма состояния системы Cu-Pb [2].

Сера образует с медью сульфид, выделяющийся по границам зерен. Не отражаясь существенно на электропроводности, сера снижает пластичность меди при низких и высоких температурах. Содержание серы ограничивают 0,01 % [12].

Особо вредной примесью является кислород, если медь нагревают (при термообработке или эксплуатации) в атмосфере, содержащей водород. Атомы водорода быстро диффундируют вглубь металла и восстанавливают оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Пары воды создают высокое давление, что приводит к вздутиям, разрывам и трещинам. Это явление называется «водородной болезнью» меди.

Взаимодействие кислорода с медью описывается эвтектической диаграммой. Растворимость кислорода в твердой меди при 100 °С составляет 0,005 %. При большем содержании кислорода по границам зерен меди выделяется эвтектика (рис. 1.5). Кислород оказывает незначительное влияние на электропроводность меди и не вызывает красноломкости при горячей деформации [11]. Однако хрупкие включения закиси меди существенно понижают ее пластические свойства и делают медь склонной к водородной болезни - образованию трещин в изделиях при работе в восстановительной атмосфере.

Точка образования эвтектики обозначена при концентрации кислорода равной 0,39% (мас.). Интересно, что данных о растворимости кислорода в меди при температуре 20 °С не имеется и она подразумевается равной нулю или очень малой величиной.

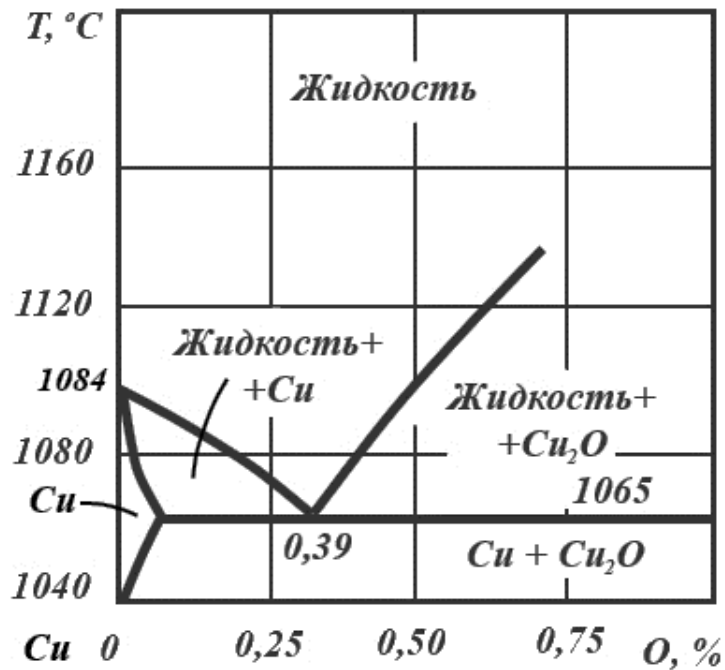


Рисунок 1.5. Медный угол диаграммы Cu-O (вес. %) [2].

Фасонные отливки из меди применяют для электротехнических целей, а также для изготовления сварочных машин, котлов и химических аппаратов. В зависимости от требований к свойствам изделий из чистой меди, для изготовления литых заготовок используют катодную медь марок М0, М1. Медь имеет низкие литейные свойства: большую линейную (2,1 %) и объемную ( 6,5 %) усадку, высокую склонность к газопоглощению и образованию трещин при затрудненной усадке, низкую жидкотекучесть [13].

Более 50 % производимой меди используется в электротехнике и электронике; 30...40 % идет на изготовление сплавов. Из-за высокой теплопроводности (3,86 Вт/(м·К)) медь используют при изготовлении кристаллизаторов при непрерывном и полунепрерывном литье металлов, водоохлаждаемых изложниц и «холодных» тиглей при плавке тугоплавких металлов и сплавов (печи электрошлакового переплава, электронно-лучевые и плазменные плавильные установки и др.). Медь применяют для изготовления фасонных отливок - фурм для доменных печей и кислородно-конвертерных агрегатов, а также токопроводящих фасонных изделий в электроаппаратах.



Медь обладает высокими коррозионными свойствами. Она устойчива на воздухе, в пресной и морской воде и ряде других химических агрессивных средах. Медь сохраняет высокие свойства при пониженных температурах, поэтому ее применяют в криогенной технике. Медь обладает хорошей технологичностью на всех операциях пластической обработки полуфабрикатов, прекрасно полируется, паяется, сваривается. К недостаткам меди относятся дефицитность, высокая стоимость, большая плотность и относительно невысокая удельная прочность (особенно при повышенных температурах), невысокие литейные свойства (большая линейная и объемная усадка), горячеломкость. Медь трудно обрабатывается резанием. В виду низкой механической прочности чистую медь практически не используют как конструкционный материал, а применяют ее сплавы с цинком, оловом, алюминием, кремнием, марганцем, свинцом. Легирование меди обеспечивает повышение ее механических, технологических и эксплуатационных свойств.

## **1.2. Критерии применения низколегированных медных сплавов**

Отечественные низколегированные сплавы меди по В.Г. Осинцеву [9], как правило, сплавы, деформируемые специального назначения, и могут быть классифицированы на следующие группы;

- сплавы с высокой тепло- и электропроводностью, это наиболее важная группа проводниковых сплавов на основе меди. Суммарное содержание легирующих элементов в сплавах такого типа находится в пределах от 0,1 до 3...5 % [4]. К этим сплавам относят [9] сплавы на основе систем: Cu-Ag; либо на основе Cu-Ni, Cu-Co, которые с добавками Si, Be приобретают жаропрочные свойства;

- термически не упрочняемые сплавы на основе систем Cu-Ag, Cu-Cd, Cu-Sn, Cu-Mg, с твердорастворным упрочнением [14,15];

- сплавы на основе системы Cu-Zr, которые характеризуются наибольшим приростом механических и эксплуатационных свойств, при

незначительном снижении проводимости, самые известные и изученные сплавы, за рубежом применяются в качестве жаропрочных проводниковых сплавов [16];

- сплавы на основе Cu-Cr, хромосодержащие сплавы - хромовые бронзы, жаропрочные медные сплавы высокой электро- и теплопроводности нашли наиболее широкое применение в промышленности, термически упрочняемые хромовые бронзы широко применяются в США, странах западной Европы и Японии [17];

- жаропрочные медные сплавы средней электропроводности, нашли широкое применение в различных областях машиностроения, электротехники и электроники. На основе диаграмм состояния тройных систем Cu-Ni-Be, Cu-Co-Be, Cu-Ni-Si и Cu-Co-Si. Их используют в качестве проводников тока электросети железнодорожного транспорта, коллекторных пластин электрических машин, обмоток мощных турбогенераторов и трансформаторов, токоведущих контактов электродуговых печей, электродов [18,19];

- дисперсионно-упрочняемые сплавы, это материалы, упрочнителями в которых являются высокодисперсные, равномерно распределенные на заданном расстоянии друг от друга частицы, не взаимодействующие с матрицей (медью) и не растворяющиеся в ней вплоть до температуры ее плавления [20-22], данная структура формируется в процессе получения сплавов при пластической деформации и термической обработке [23,24].

Низколегированные медные сплавы, имеют особенности формирования химического состава, технологии производства, начиная от плавки сплава, литья слитков или фасонных отливок, горячей и холодной деформации, термической обработки и кончая сочетанием свойств и особенностями изготовления изделий из них (сварки, пайки, формообразования, гальваники и т. д.) [20]. Главная задача должна сводиться к максимальной рациональности и эффективности, минимальной трудоемкости производства. Абсолютное большинство примесей в меди повышают ее электросопротивление и температуру рекристаллизации (разупрочнения). При синтезе новых современных медных сплавов, находят

широкое применение, такие системы как Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Ag, Cu-Cd, Cu-Ti, Cu-Te в ряду низколегированных медных сплавов, но они трудоемки в процессе технического применения.

Усложнение составов сплавов вместе с совершенствованием их структуры путем оптимизации термомеханической обработки (для дисперсионно-твердеющих сплавов) наиболее современный и перспективный путь синтеза новых эффективных сплавов [25]. Современное машиностроение, электротехника и другие области техники, перед которыми стоит задача снизить металлоемкость конструкций, повысить их надежность, долговечность, а также нагрузки и рабочие температуры изделий, выдвигают требования перед металлургами об организации производства отливок и заготовок с более высоким сочетанием свойств. В современных условиях промышленное производство новых сплавов сопряжено с выполнением следующих условий: существенное преимущество в свойствах перед аналогами по применению, обоснованность усложнения состава или технологии обработки, хорошая воспроизводимость состава от плавки к плавке и свойств, широкие интервалы легирования и пределы параметров технологии, высокая эффективность металлургического производства. При разработке новых сплавов необходима всесторонняя оценка возможности повышения свойств уже освоенных промышленностью сплавов, когда невозможно применением традиционной схемы термической и механической обработки дисперсионно твердеющих сплавов существенно повысить их прочностные свойства [26].

Низколегированные медные сплавы нельзя отнести к числу основных, выпускаемых предприятиями цветной металлургии. Вместе с тем, возрастает потребление различными отраслями промышленности изделий и заготовок из меди, поэтому значимость низколегированных медных сплавов резко возрастает. Связано это с тем большим эффектом, который оказывают сравнительно небольшие добавки легирующих элементов на такие важные свойства меди как температура рекристаллизации, прочностные свойства,

жаропрочность и жаростойкость. Это приводит к значительному увеличению долговечности изделий, изготовленных из сплавов, по сравнению с медными.

В некоторых случаях низколегированные медные сплавы являются единственными материалами, обеспечивающими необходимую работоспособность изделий, что в принципе является необходимым условием создания изделий новой техники. Дело в том, что важнейшим свойством этих сплавов является высокие тепло- и электропроводность. Поэтому заменить их другими медными сплавами или сплавами иных основ практически невозможно.

Развитие современных машиностроительных технологий требует создания новых и оптимизацию известных сплавов на основе меди с высокими электро- и теплопроводностью в сочетании с повышенными механическими и литейными свойствами. Традиционные деформируемые и литейные сплавы на основе меди продолжают быть востребованными до настоящего времени там, где требуются высокие коррозионные свойства, антимагнитность, криогенные характеристики и другие важные свойства, но в ряде современных технических конструкциях они не всегда могут обеспечить высокие служебные свойства. Поэтому в нашей стране и за рубежом постоянно работают над созданием сплавов с сочетанием легирующих компонентов в меди для удовлетворения требований конструкторов и технологов, создающих новые технические решения в авиакосмической технике электронике, информатике, криогенной технике и других отраслях производства.

За последние годы основными объектами синтеза новых сплавов на основе меди являются низколегированные сплавы. Наиболее известны сплавы систем Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Ni-Si и ряд других, которые входят в число сплавов, где требуются одновременно высокие электро- и теплопроводность и повышенная жаропрочность. Однако, стандартные сплавы имеют ряд недостатков, в частности, невысокие литейные свойства, относятся к числу пленообразующих сплавов и наиболее высокие свойства у них реализуются при вакуумной плавке и заливке [5].

Низколегированные литейные сплавы, которые используются в современной технике, подразделяются на две группы [27,28]. К первой группе относятся дисперсионно-твердеющие сплавы, т.е. у которых повышение жаропрочных свойств приобретает в результате термомеханической обработки [4]. Другая группа сплавов базируется на сплавах, у которых эксплуатационные свойства определяются прочностью межатомных связей между основой сплава и легирующими компонентами [27]. У этих сплавов более высокие технологические и литейные свойства, но пониженные характеристики электро- и теплопроводности. Сплавы этой группы, которые в последние годы мало изучали, представляются в настоящее время достаточно перспективными, для создания специальных бронз (например, на основе медь-алюминий) в качестве материалов, обладающих памятью. В ряде конструкций новой современной техники они могут заменять классические сплавы типа Ni-Ti (нитинол), золото-висмут (кадмий) для создания совершенно новых технических решений в космической технике и других новых технологиях. При этом можно полагать, что сплавы на основе известных составов алюминиевых бронз могут быть улучшены за счет дополнительного легирования, а также средствами управляющими получением микро- и макроструктурного строения сплавов в литом и термообработанном состояниях. Представляется интересным также дальнейшие поиски новых сплавов на основе медь-железо и медь-никель.

При этом медные сплавы второй группы более доступные и дешевле, чем классические низколегированные специальные сплавы на основе меди. Этот фактор важен для отечественной промышленности, разрабатывающей новые технологии и потребляющей дорогостоящие сплавы в условиях современной экономики [27].

Не менее важным направлением представляется дальнейший поиск новых низколегированных прецизионных сплавов на основе меди [29] для электроники, информатики, биотехнологии, микрохирургии и др. Современные критерии надежности требуют создания свойств металлических материалов, не

меняющих свои функции в экстремальных условиях эксплуатации — при низких (криогенных) или высокотемпературных средах. Во всех случаях при создании новых медных сплавов должны учитываться ресурсоэкономические и экологические факторы.

Необходимо отметить, что низколегированные сплавы на основе меди в отличие от других цветных сплавов не исчерпали возможности синтеза новых композиций для удовлетворения требований к так называемым «интеллектуальным» сплавам в современных технологиях. Трудности синтеза низколегированных сплавов на основе меди связаны с недостаточной информативностью их составов и свойств, т.к. сведения о новых патентах «не подлежат опубликованию».

Важными проблемами в современном машиностроении являются вопросы обеспечения серийного производства отливок в условиях их производства различными литейными технологиями, в том числе по ВМ, кокильного литья и литья с кристаллизацией под давлением ЛКД, что обеспечивает более высокую продолжительность эксплуатации деталей, в том числе при использовании технически чистой меди [30].

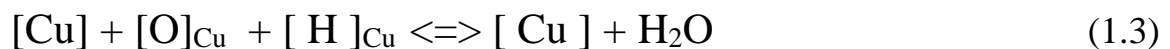
### **1.3. Особенности технологии подготовки расплава низколегированных сплавов меди**

Плавку меди и ее сплавов ведут на воздухе, в среде защитных газов и в вакууме. Наиболее важным для качества металла при плавке является контроль за протеканием физико-химических процессов взаимодействия металла с кислородом, водородом, серой, футеровкой печей, шлаками и флюсами [31].

Кислород наиболее иррационален, образуя закись меди при высокой температуре, растворяется в значительных количествах при 1473 К до 1,5 %. Кроме того, закись меди может вступать в химическое взаимодействие с легирующими элементами и примесями [32,33].

Наиболее энергично с закисью меди реагируют такие компоненты, как алюминий, кремний, марганец, железо, титан, ванадий, углерод, фосфор и др. Они будут окисляться и находиться в расплаве в виде твердых, жидких или газообразных неметаллических включений (оксидов). Так, оксиды олова в зависимости от температуры расплава могут находиться в твердом или расплавленном виде. Оксиды фосфора и углерода образуются в металле в парообразном или газообразном состояниях [34]. Некоторые оксиды могут растворяться в металле, например, NiO. В зависимости от свойств образующихся продуктов окисления подбирают способы рафинирования меди и медных сплавов.

Расплавленная медь интенсивно растворяет водород [35]. С повышением температуры растворимость водорода в меди возрастает и описывается следующим соотношением (для температурного интервала 1276...1773 К при  $P_{H_2}=0,1$  МПа): в интервале температур, практически значимых при плавке меди (1373...1573 К), растворимость водорода составляет 6...8 см<sup>3</sup>/100 г. Водород является вредной примесью в меди, и в процессе плавки и литья стараются не допустить чрезмерного насыщения им меди и ее сплавов. Между водородом и кислородом в меди устанавливается подвижное равновесие [36].



Основным источником насыщения меди водородом и кислородом являются пары воды в атмосфере печи, а также влага, попадающая в расплав из футеровки, шихты, флюсов и других источников.

Если в меди много кислорода, то насыщение ее водородом будет меньше, и наоборот. Возможность совместного присутствия водорода и кислорода в меди с различным направлением протекания реакции (1.1) является причиной водородной болезни меди, когда в результате выделения паров воды в массе металла образуется несплошность. Так, если твердую медь, содержащую кислород, нагревают (выше 400 °С) в восстановительной атмосфере (при неполном отжиге, сварке, пайке и др.), содержащей водород, то водород легко

диффундирует в медь и реакция (1.1) может протекать справа налево с образованием паров воды.

Легирующие компоненты, входящие в состав сплавов, по-разному качественно и количественно оказывают влияние на растворимость водорода в меди. На рис. 1.6 приведены опытные [11] данные об изменении растворимости водорода в меди под действием легирующих добавок.

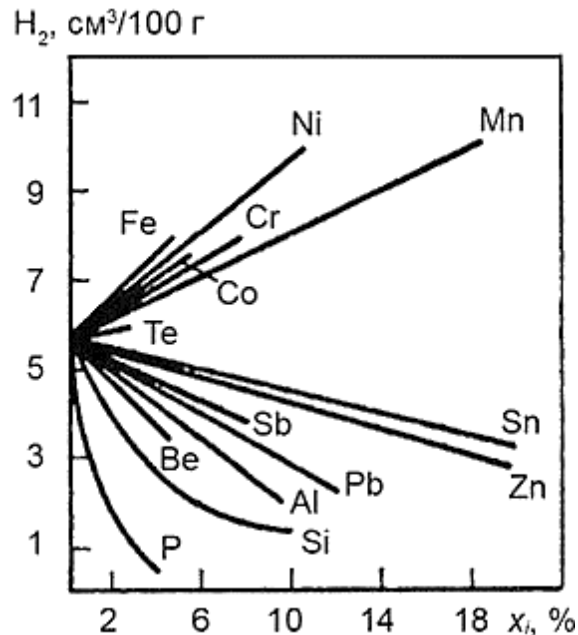


Рисунок 1.6. Влияние элементов на равновесную растворимость водорода в меди при 1423 К и  $P_{H_2} = 0,101$  МПа [11].

Растворенный в меди кислород удаляют с помощью раскислителей. Их можно разделить на те, которые раскисляют медь, соприкасаясь с поверхностью расплава, и те, которые растворяются в ней (тогда раскисление идет по всему объему расплава) [11,40].

Восстановление меди фосфором может сопровождаться образованием пара  $P_2O_5$  (возгонка при 347 °С) и одновременно фосфорнокислой соли закиси меди ( $CuPO_3$ ), находящейся при температурах рафинирования в жидком состоянии, т.е. образующиеся оксиды и соли легко удаляются из расплава. Фосфор вводят в виде лигатуры медь-фосфор (7...10 % Р) [37,38,40].







Продувка расплава меди водородом приводит к удалению кислорода, но после полного раскисления начинается насыщение расплава водородом. Продувка оксидом углерода и углеводородами хорошо раскисляет расплав меди, но она довольно трудоемка. Магний, цирконий, кальций ряд других элементов, хотя и обладают более высокой раскислительной способностью в окисленной меди, образуют твердые пленообразные продукты раскисления и с трудом удаляются из жидкого металла [11,38].

При разработке технологии плавки некоторых марок низколегированных сплавов на основе меди, содержащих в сумме не более 2,5...3 % (мас.) легирующих компонентов, с высокими эксплуатационными свойствами, особое внимание следует уделить изучению поведения кислорода при плавке, а также выбору оптимального раскислителя, как правило, диффузионного, не ухудшающего свойства сплава и метода, при котором кислород будет наиболее полно удаляться из объема жидкой ванны.

#### **1.4. Особенности технологии литья из низколегированных медных сплавов**

Отливки из традиционных медных сплавов изготавливают всеми известными в настоящее время технологическими способами [2, 12]. Основным способом является литье в разовые формы (примерно 80 %). Литьем в кокиль, под давлением и другими специальными методами производится примерно 20 % отливок.

Качество отливок и особенности технологии литья во многом определяются характером кристаллизации медных сплавов. По величине интервала кристаллизации медные сплавы делят на три группы [2, 29]. Первую группу составляют сплавы с узким (5...30 °С) интервалом кристаллизации - латуни ЛЦ40, высокопрочные латуни, алюминиевые бронзы. Во вторую группу входят оловянные и кремнистые бронзы с интервалом кристаллизации от 70 до 200 °С.

В третью группу входят сплавы с промежуточным интервалом кристаллизации (30...70 °С) - латуни ЛЦ30, мельхиоры, нейзильберы, никелевые бронзы.

Низколегированные медные сплавы отличаются узким интервалом кристаллизации [39], они менее склонны к образованию трещин при затрудненной усадке, чем сплавы с широким интервалом кристаллизации.

Вместе с тем, для них характерно образованию газовой пористости, а также к дендритной ликвации. Таким образом, получение качественных отливок из низколегированных медных сплавов, существует необходимость предупреждения образования газовой пористости, создания условий для направленной кристаллизации и подавления усадочной пористости [39].

*Литье в песчаные формы.* Для изготовления форм при литье низколегированных медных сплавов необходимо применения смеси с более высокой прочностью в сыром и сухом состоянии, чем при изготовлении отливок из алюминиевых сплавов. Необходимость этого вызывается опасностью размывания формы струей падающего металла и более высоким металлостатическим давлением на стенки формы, обусловленными большей плотностью медных расплавов. Необходимая прочность формовочных смесей обеспечивается повышенным содержанием глинистой составляющей и воды. Однако следует иметь в виду, что излишне большая прочность формовочных смесей является причиной возникновения поверхностных дефектов: ужимин на отливках, полученных в сухих формах, и отдушин на отливках, полученных в сырых формах.

*Литье по выплавляемым моделям* используют для изготовления мелких, сложных, тонкостенных отливок. По составу модельных масс и огнеупорных покрытий, литниковым системам и технологии изготовления моделей и форм низколегированные медные сплавы имеют много общего с алюминиевыми сплавами. Диаметр стояка рекомендуется принимать равным 25...40 мм, а расстояние между моделями — не менее 4...6 мм. Питание отливок осуществляют обычно через литниковые каналы больших сечений или от

прибылей. Применяют литниковые системы с верхним, нижним, боковым и комбинированным подводом металла для предотвращения недоливов заливку ведут в нагретые (600...800 °С) формы. Керамические стержни удаляют на вибрационных установках или выдержкой отливок в растворе щелочи при 80...90 °С

*Литье в кокиль.* Литьем в кокиль изготавливают отливки не сложной конфигурации (слитки, втулки с песчаным стержнем, заготовки под шестерни и др.) [41,45] преимущественно из сплавов с узким интервалом кристаллизации (низколегированные сплавы). Они менее склонны к образованию трещин при затрудненной усадке, чем сплавы с широким интервалом кристаллизации. Кокили изготавливают из чугуна, а металлические стержни из стали. Для увеличения срока службы форм и стержней их охлаждают водой. Сложные полости в отливках выполняют песчаными стержнями. По конструкции механизмов разъема, выталкивания отливок и устройству вентиляционных каналов кокили для медных сплавов аналогичны кокилям для легких сплавов. Заливку металла ведут в нагретые до 350...400 °С формы. Чтобы облегчать извлечение отливок и для охлаждения рабочей поверхности, полость формы перед заливкой смазывают суспензией машинного масла с 6 % графита [47,48]. Так же, как и при литье в разовые формы, для изготовления отливок из алюминиевых и кремнистых бронз и латуней применяют расширяющиеся литниковые системы с нижним или боковым подводом металла, обеспечивающие спокойное заполнение кокилей; для сплавов, не образующих окисных пленок, используют литниковые системы с верхним подводом металла или осуществляют заливку через прибыль. При разработке технологии основное внимание уделяют созданию направленной кристаллизации отливок. В целях снижения величины усадочных напряжений в отливках их извлекают из металлических форм сразу же после приобретения ими достаточной механической прочности (при 500...600 °С).

*Литье с кристаллизацией под давлением.* Способ литья с кристаллизацией под давлением (ЛКД) в разные периоды развития называли по-разному: штамповка из жидкого металла, штамповка жидкого металла, жидкая штамповка, прессование при кристаллизации, прессование из расплава, пресс-литье и т.п. ГОСТ 19169-86 устанавливает следующее название способа – *литье с кристаллизацией под давлением*. Является перспективным направлением получения отливок из низколегированных медных сплавов. В качестве исходного материала используется расплав, получаемые заготовки, как правило, имеют литую структуру и являются отливками, а не поковками [42].

### **1.5. Влияние легирующих элементов на структуру и эксплуатационные свойства меди**

В стандартных марках меди присутствуют примеси различных элементов, по-разному влияющих на ее механические, физические и технологические свойства.

По содержанию примесей к меди предъявляют жесткие требования, как по отдельным элементам, так и по суммарному их количеству. Особенно высокие требования предъявляют к меди, которую используют в электронной технике. Высокие требования по примесям предъявляют также к низколегированным медным сплавам с высокой электропроводностью, которые образуют особую группу так называемых проводниковых материалов [43].

Висмут оказывает отрицательное влияние на механические и технологические свойства меди. В системе Cu-Vi образуется легкоплавкая эвтектика, температура плавления которой (270°C) всего на один градус ниже температуры плавления висмута. Растворимость висмута в твердой меди ничтожно мала и не превышает 0,001%, а состав эвтектики почти совпадает с чистым висмутом. Поэтому эвтектические прослойки практически из чистого висмута выделяются по границам зерен при ничтожно малых количествах висмута и вызывают охрупчивание меди. Содержание висмута даже в меди марки МЗ ограничено 0,003% [9].

Кислород является наиболее вредной примесью в меди. Он присутствует в виде оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который с медью образует эвтектику  $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$ . Растворимость кислорода в твердой меди мала; ее предельная концентрация при эвтектической температуре  $1066^\circ\text{C}$  составляет всего 0,008% и резко уменьшается с понижением температуры. Поэтому при весьма малых концентрациях кислорода в структуре меди присутствует хрупкая закись меди. Соединение  $\text{Cu}_2\text{O}$  оказывает отрицательное влияние на пластичность и коррозионную стойкость меди. Кроме того, наличие кислорода в металле затрудняет процессы лужения, пайки и сварки [11].

Марганец при комнатной температуре имеет высокую растворимость в меди, а высокотемпературная модификация марганца  $\gamma$  образует с медью непрерывный ряд твердых растворов. Марганец является вредной примесью в проводниковой меди, так как резко снижает электро- и теплопроводность [44].

Мышьяк как примесь образует с медью твердые растворы и мало влияет на механические и технологические свойства. Мышьяк в значительной мере нейтрализует вредное воздействие висмута, сурьмы и кислорода, однако, уменьшает электро- и теплопроводность меди.

Никель, образуя с медью непрерывный ряд твердых растворов, снижает, как и марганец, электро- и теплопроводность меди. Однако в отличие от марганца влияние никеля на эти характеристики значительно слабее [39].

Олово обладает высокой растворимостью в твердой меди. Предельная растворимость олова при эвтектоидной температуре  $586^\circ\text{C}$  составляет 15,8%. Примесь олова в меди также находится в твердом растворе при комнатной температуре, что вызывает электро- и теплопроводности.

Свинец, как и висмут, практически нерастворим в твердой меди и образует с ней легкоплавкую эвтектику при  $326^\circ\text{C}$ . Эвтектика в системе  $\text{Cu}—\text{Pb}$  по составу почти совпадает с чистым свинцом (99,96% Pb). Поэтому при небольших содержаниях свинца по границам зерен появляются эвтектические выделения. Свинец не приводит к хладноломкости меди, так как он пластичен,

но из-за низкой температуры плавления эвтектики вызывает горячеломкость. Вследствие ничтожно малой растворимости в меди свинец не оказывает заметного влияния на ее электро- и теплопроводность и заметно улучшает обрабатываемость резанием.

Селен, как и сера, образует с медью хрупкое соединение  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Растворимость селена в твердой меди ничтожно мала (ок. 0,001% при  $500^\circ\text{C}$ ), поэтому при самых малых добавках селена образуется хрупкая эвтектика  $\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{Se}$  с температурой плавления  $1063^\circ\text{C}$ . Селен при концентрациях более 0.001% резко ухудшает пластичность меди при горячей и холодной деформации и ухудшает свариваемость.

Сера образует с медью хрупкое соединение  $\text{Cu}_2\text{S}$ , которое практически не растворяется в твердой меди. Наличие хрупкого соединения, которое выделяется по границам зерен в составе эвтектики  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{S}$  практически при любой концентрации серы, снижает пластичность меди и затрудняет горячую и холодную обработку давлением [39].

Сурьма из-за значительно большей ее растворимости в меди оказывает значительно меньшее влияние на ее свойства. Предельная растворимость сурьмы в меди составляет 9,5% при температуре  $645^\circ\text{C}$ . С понижением температуры растворимость сурьмы в меди резко уменьшается, что вызывает хрупкость при прокатке и волочении из-за выделения на границах зерен избыточной фазы  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ . Поэтому содержание сурьмы ограничивают 0,05%. Однако даже такое количество сурьмы влияет и на электропроводность меди, снижая ее на 9...11%.

Теллур, как и селен, образует с медью соединение  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , которое в твердой меди практически не растворяется. В системе  $\text{Cu}-\text{Te}$  при температуре  $1051^\circ\text{C}$  образуется эвтектика  $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{Te}$ . Хрупкая эвтектика появляется в структуре меди уже при самых малых концентрациях теллура. Теллур является вредной

примесью, т.к. как он снижает пластичность меди при горячей и холодной обработке давлением. Теллур незначительно снижает электропроводность меди и улучшает ее обрабатываемость резанием [11].

Фосфор один из основных раскислителей меди. Предельная растворимость фосфора в твердой меди при эвтектической температуре 714°C составляет 1,7%; с понижением температуры она уменьшается до величины ок. 0,5% при 280°C. Резкое снижение электро- и теплопроводности меди при содержании малых добавок фосфора указывает на существование твердого раствора на основе меди при комнатной температуре [9].

Фосфор повышает жидкотекучесть меди, улучшает механические свойства, способствует улучшению свариваемости. Однако остаточное содержание фосфора в меди после ее раскисления в количестве не более 0,05% резко снижает ее электро- и теплопроводность. Например, содержание фосфора в пределах 0,013...0,05% снижает электропроводность на 20...30%. Поэтому в бескислородной меди (М00б, М0б, М1б) содержание фосфора ограничивается тысячными долями процента, что делает невозможным использование его в качестве раскислителя [3].

Цинк, содержащийся как примесь в стандартных марках меди, оказывает незначительное влияние на электро- и теплопроводность, а также на механические свойства меди. Однако в изделиях из высокоэлектропроводной меди, работающих в условиях высокого вакуума, цинк вследствие высокой упругости пара является вредной примесью.

### **1.6. Низколегированные медные сплавы и их зарубежные аналоги в международной классификации**

В соответствии с международным стандартом ISO 1190/1–1982 (Е) обозначения для меди состоят из химического символа элемента (Cu), за которым следует ряд прописных букв, характеризующих тип меди:

OF — бескислородная;

OFE — бескислородная электротехническая;

ETP — электротехническая технически чистая;

DLP — фосфористая, с низким остаточным фосфором;  
DHP — фосфористая, с высоким остаточным фосфором.

Прописные буквы отделены от химического символа дефисом, например, Cu-ETP, Cu-DHP.

Обозначения для медных сплавов состоят из химических символов базового элемента меди (Cu) и легирующих элементов, за которыми следуют предпочтительно целые числа, указывающие их количество (если элементы присутствуют в номинальных количествах около 1% или больше). Легирующие элементы перечисляют в убывающем порядке по процентному содержанию массовых долей или при равном процентном содержании в алфавитном порядке химических символов.

Из-за похожих предельных значений химического состава деформируемые и литые сплавы могут иметь одинаковые обозначения. Поэтому, в любом случае, литые сплавы должны иметь обозначение G - для идентификации.

Согласно способу литья, применяют следующие обозначения: GS — литье в песчаные формы;

GM — литье в кокиль;  
GZ — центробежное литье;  
GC — непрерывное литье;  
GP — литье под давлением.

В случае если присутствуют более двух легирующих элементов, все второстепенные составляющие в обозначении не перечисляют, за исключением случаев, когда они являются важными для правильной идентификации сплава.

Во всех случаях, если два или несколько сплавов имеют одинаковый химический состав и отличаются только предельным количеством примесей, символ элемента примеси, допустимого по верхним предельным значениям, следует добавить к обозначению в скобках.

Если дан верхний и нижний пределы для легирующего элемента обозначения используют среднее округленное значение. Если дано только минимальное процентное содержание для легирующего элемента, в обозначении следует применять округленное минимальное процентное



значение. Если среднее значение верхнего и нижнего пределов находится на середине между двумя целыми числами, оно должно округляться до ближайшего четного числа.

В европейских стандартах для обозначения меди и медных сплавов введена в соответствии с EN1412-1995 система нумерации, которая является альтернативой ISO 1190/1.

Номер, характеризующий продукцию, составляют из алфавитных (латинских) прописных букв и нумерационных (арабских цифр) знаков.

В нумерационной системе для каждого вида продукции дается только один номер. Полный номер состоит из шести знаков, каждый из них имеет свое место.

На первом месте знаком для обозначения меди и медных сплавов является буква «С».

На втором месте знак обозначается буквой, имеющей значение:

В — металл в чушках и слитках для переплавки при производстве литой продукции;

С — металл в литом состоянии

F — сварочный присадочный металл и твердые припои;

M — лигатура;

R — медь черновая;

S — лома и отходы;

W — деформируемый металл;

X — нестандартный металл.

Нестандартный металл — это металл, который не определен в Европейском стандарте, однако изготавливается и/или применяется в Европе. Стандартный (нормативный) металл определен Европейским стандартом.

Знаки на третьем, четвертом и пятом местах составляются из чисел между 000 и 999. Эти знаки не имеют какого-либо определенного значения. Стандартному металлу присваиваются знаки в диапазоне от 000 до 799, нестандартному - в диапазоне от 800 до 999.

Знак на шестом месте обозначается буквой, которая относится к соответствующей группе медных сплавов:

Группа сплавов	Место номер б
Медь.....	А или В
Низколегированные медные сплавы (легирующих элементов менее 5%) ...С или D	
Медные специальные сплавы (легирующих элементов не менее 5%).....Е или F	
OFE — С10100 — бескислородная электротехническая;	
OF — С10200 – бескислородная;	
ETP — С11000 — электролитическая технически чистая;	
DLP — С12000 — фосфористая, с низким остаточным фосфором;	
DHP - С12200 — фосфористая с высоким остаточным фосфором.	

В европейских (EN) и в американских (ASTM) стандартах химический состав марок меди и медных сплавов приводят в стандартах на каждый конкретный вид металлопродукции.

Марки меди, близкие по химическому составу, выпускаемые в соответствии с российскими, европейскими и американскими стандартами, приведены в табл. 1.3. Химический состав марок меди и медных сплавов в России регламентирован специальными стандартами, в том числе: ОСТ 859-2001 «Медь. Марки», ГОСТ 15527-2007 - «Сплавы медно-цинковые (латуни). Марки». Из шести марок меди, предусмотренных ГОСТом, только две марки М1 и М1р аналогичны маркам ASTM и EN.

Таблица 1.3. Соответствия марок медных сплавов по ASTM, EN, DIN, BS(BSi), JIS, SN [11].

Чистая медь/Низколегированные медные сплавы							
ASTM	EN(номер)	EN (символ)	DIN (номер)	DIN(символ)	BS	JIS	SN(Swiss)
C10100	CW009A	Cu-OFE	-	-	C110	-	Cu-OFE
C10200	CW008A	Cu-OF	2.0040	OF-Cu	C103	C1020	Cu-OF
-	CW021A	Cu-HCP	2.0070	SE-Cu	-	-	-
C10300	CW020A	Cu-PHC	2.0070	SE-Cu -	-	-	Cu-HCP
-	CW022A	Cu-PHCE	-	-	-	-	-
C10700	CW013A	CuAg0.10	2.1203	CuAg0.1	-	-	-
C11000	CW004A	Cu-ETP	2.0065	E-Cu58	C101	C1100	Cu-ETP
C11904	CW014A	CuAg0.04P	-	-	-	-	-
C11907	CW016A	CuAg0.10P	2.1197	CuAg0.1P	-	-	CuAg0.1P
-	CW128C	CuMg0.5	-	-	-	-	-
-	CW127C	CuMg0.2	-	-	-	-	-
C12200	CW024A	Cu-DHP	2.0090	SF-Cu	C106	C1220	-
-	-	-	-	-	-	C1221	-
C14415	-	-	-	-	CW117C	-	-
C14500	CW118C	CuTeP	2.1546	CuTeP	-	-	CuTeP
C15000	CW120C	CuZr	2.1580	CuZr	-	-	-
C18150	CW106C	CuCr1Zr	2.1293	CuCrZr	CC102	-	-
-	CW106C	CuCr1Zr	2.1293	CuCrZr	-	-	-
C18700	CW113C	CuPb1P	2.1160	CuPb1P	-	-	CuPb1P
C19000	CW108C	CuNr1P	-	-	C113	-	-
C19400	CW107C	CuFe2P	2.1310	CuFe2P	CW107C	-	-

## 1.7. Основы теории легирования низколегированных сплавов меди

### 1.7.1. Фундаментальные критерии прочностного легирования меди

За основу были использованы основные положения теории, изложенные Б.Б. Гуляевым [65], дополненные положениями, которые учитывают специфику низколегированных сплавов на медной основе, касающиеся, в частности,

критериев выбора некоторых легирующих компонентов и определения категории примесей для сплавов на основе меди, изложенные в работе [66]. Например, ряд легирующих, отнесенных у Б.Б. Гуляева к категории вредных примесей (Bi, S, O) в низколегированных медных сплавах используют как основные или вспомогательные легирующие компоненты. Например, сера, используется в качестве легирующей добавки в меди, обеспечивает хорошую механическую обрабатываемость резанием на автоматах при высокой тепло- и электропроводности. Висмут является одним из легирующих элементов для изготовления контактов электрических машин, при этом обеспечивает низкую привариваемость контактов при работе в вакууме при сильноточных режимах. Таким образом, разработка составов низколегированных медных сплавов базируется на положениях несколько отличных от стандартных теоретических, применяемых при выборе бронз и латуней. За основу физико-химического анализа выбора эффективных легирующих компонентов приняты критерии диаграмм состояния, их начальных областей диаграмм состояния основы сплава с легирующими компонентами.

Оценка прочностных и пластических свойств производилась по следующим критериям [66]:

- критерий распределения  $\omega = cd/bd$ ;

$bc$  - представляет собой концентрацию эвтектики (перитектики) – образующейся с основой сплава.

$bd$  – представляет собой концентрацию предельной растворимости легирующего элемента.

В общем, представляет собой отношение растворимости легирующего элемента в твердой и жидкой фазах основы сплава.

- критерий термообработки  $\gamma = cf/hg$ ;

$cf$  - растворимость легирующего элемента при температуре эвтектики (перитектики);

$\omega$  - растворимость легирующего элемента при температуре структурного превращения.

Этот критерий показывает возможность термического упрочнения сплава в результате закалки и старения.

Большинство начальных слаборастворимых областей двойных диаграмм состояния меди с различными компонентами имеют значения  $\omega > 0,1$  (на пределе растворимости). Графики зависимости механических свойств от концентрации предельной растворимости описывают прямой, иногда огибающей кривой.

В таблице 1.4. представлены данные предельных растворимостей ряда компонентов в меди интересных для низколегированных сплавов в соответствии с равновесными диаграммами состояния [62-65].

Таблица 1.4. Предельные значения растворимости (п.р.) легирующих компонентов в меди [62-65] в равновесном состоянии

Предельная растворимость, % мас.							
< 1,0 %	$\omega$	1-4 %	$\omega$	4-6 %	$\omega$	> 6 %	$\omega$
B(0,09) Cr(0,65) Zr(0,2) La Ce Ca (0,2;0,4;0,46) Bi(0,015) Pb(0,007) S(0,0004)	$\omega > 0,1$	P(1,75) Y Hf Ta (1,44-2,24) Li(2,65) Be(2,7) Mg(2,8) Cd(3,7) Fe(4,0)	$\omega > 0,1$	Ti(4,3) Co(5,1) Si(5,3)	$\omega > 0,1$	V(7,3) Al(7,4) Ag(8,0) As(8,0) Sb(8,8) Sn(13,5) Zn(32,5) Mn(35) Ni(38,3)	$\omega > 0,1$

Изучение влияния различных компонентов на механические свойства литой меди, выполнено по единой методике [58]. Из данных следует, что повышение временного сопротивления разрыву  $\sigma_b$  с допустимой погрешностью для сплавов, содержащих в низколегированной меди (не более 5% ат.) может быть выражено линейным уравнением:

$$\sigma_b = \sigma_{b0} + K \cdot C, \quad (2.1)$$

где,  $\sigma_b$  и  $\sigma_{b0}$  - временное сопротивление разрыву соответственно сплава и чистой меди в литом состоянии);

C - концентрация легирующей добавки;

K - коэффициент упрочнения.

Коэффициенты упрочнения различных элементов в меди, приведенные в [58] на литых образцах оцениваются следующими значениями для 25 компонентов (табл. 1.5.) в низколегированных сплавах меди. Наибольшие величины коэффициентов упрочнения имеют элементы, обладающие небольшой растворимостью.

Таблица 1.5. Значения коэффициентов упрочнения

Элемент	V	Cr	Be	La	Zr	Ce	Li	Sc	P	Y	Ti	Hf	Ca
K	60	23,7	12	12	11,5	11	9,58	9,4	9,36	8,64	7,77	7,2	7,23
Элемент	Mg	Si	Al	Fe	Co	Cd	Sb	Sn	In	Mn	Ni	Zn	
K	5,5	5,36	4,1	3,35	2,82	2,81	2,66	1,82	1,82	0,72	0,57	0,57	

Закономерности влияния легирования на свойства литого металла, с достаточной достоверностью, сохраняются для деформированного металла (сплава). Вместе с тем, деформирование повышает однородность литого металла и, в меньшей степени, показатели механических свойств. Влияние режимов термообработки для дисперсионно-твердеющих сплавов отдельно оценивается в соответствии с составом сплава и параметрами термообработки.

Прочностные характеристики меди повышаются как легированием твердорастворных составов сплавов, так и гетерогенизацией составов.

Выбор избыточной упрочняющей фазы в зависимости от требований к свойствам сплава, особенно для работы при высоких температурах, основан на особенностях двойных диаграмм состояния с учетом предельных растворимости компонентов и их способности к термическому упрочнению, а также за счет многокомпонентных систем путем использования квазибинарных систем типа

$\text{Cu-A}_x\text{B}_y$ ;  $\text{Cu-A}_x\text{B}_y\text{C}_z$  и др. в которых  $\text{A}_x\text{B}_y$  и др. являются ограниченно растворимыми избыточными фазами.

При разработке жаропрочных низколегированных сплавов, рекомендуются системы [7]  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{NiBe}$ ;  $\text{Ni}_2\text{Si}$ ;  $\text{FeP}$  и др.

Кроме того, существуют комбинации комплексного легирования, в которых, в дополнение с созданием дисперсной фазы вводятся компоненты, легирующие матричный раствор. Например, в системах  $\text{Cu-Cr}$ , в бронзы вводят  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$  и др. Упрочнение основы также, возможно, за счет тугоплавких компонентов растворимых в твердом растворе, например,  $\text{Co}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{V}$ .

По данным М.В. Захарова [7] по степени влияния различных легирующих элементов на длительную прочность и твердость меди, с убывающей эффективностью, при температурах  $500\dots 800^\circ\text{C}$  можно расположить их в следующей последовательности, при содержании в сплаве до 1% (мас.):

$\text{Be}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Cd}$ .

Объяснения механизма легирующего влияния основных элементов на прочностные свойства меди, представляется перспективным оценить их на основе положений теории прочности, изложенных в современных исследованиях [20], рассматривающих эти вопросы на молекулярном или атомном уровнях при образовании твердых растворов и гетерогенных сплавов.

В большинстве случаев, предел текучести гомогенных однофазных кристаллов сплавов характеризуются природой и распределением растворенных компонентов. Характерно, что чем больше разница в атомных размерах растворителя и растворенного компонента, тем больше прирост прочностных свойств сплава.

Для сравнения был составлен ряд значений атомных радиусов (табл.1.6) легирующих компонентов используемых, или перспективных в низколегированных составах медных сплавов в порядке уменьшения значений атомных радиусов.

Таблица 1.6. Атомный радиус легирующих элементов

Элемент	Cu	Be	Mg	Sb	Zr	Sn	Cd	Pb	Ti
Атомный радиус, нм	0,128	0,222	0,162	0,161	0,159	0,158	0,156	0,154	0,145
Элемент	Ag	Al	Nb	Zn	Mn	Cr	Fe	Co	Ni
Атомный радиус, нм	0,144	0,143	0,14	0,139	0,13	0,128	0,126	0,125	0,124

Сопоставление атомных параметров различных компонентов с медью и приведенными выше практическими значениями влияния этих элементов на прочностные свойства меди не выявили четкой картины. Вероятно, простое сопоставление этих величин не учитывает других значимых факторов, как, значения валентностей, равномерность распределения их в меди и ряд других показателей. В частности, составлен ряд известных значений величин модулей упругости и сдвига, легирующих элементов в меди (табл.1.7), которые, по мнению ряда исследований [21], влияют на прочностные характеристики сплавов вследствие торможений винтовых дислокаций в меди.

Таблица 1.7. Значения величин модулей упругости и сдвига, легирующих элементов в меди

Элемент	Cu	W	Mo	Cr	Fe	Co	Ni	V	Ti	Si	Zr
Модуль упругости E, ГПа	132	394	322	240	220	200	196	126	107	98	97
Модуль сдвига, G ГПа	42	160	119	90	85	70	73	47	43	-	-
Элемент	Ag	Al	Sb	Sn	Cd	Mg					
Модуль упругости E, ГПа	74	71	56	55	50	44					
Модуль сдвига, G ГПа	27	26,5	20	17	-	15					

Эти цифры сравнительно хорошо коррелируются с практическими значениями и можно сказать, что модули упругости и сдвига легирующих компонентов определяют их влияние на прочностные характеристики.



По существу, эти сравнения свидетельствуют, что помимо физической атомной природы сплавов меди, легированной различными компонентами, на свойства сплава оказывают влияние, помимо этого, разные нарушения правильности кристаллической решетки и, в особенности, на границе блоков кристаллитов, которые по-разному влияют на прочностные свойства, но еще всего упрочняют сплав.

При этом при высоких температурах границы кристаллитов и блоков часто являются источниками слабости и разупрочнения сплавов. Сравнения, имеющиеся в технической и справочной с практическими данными механических свойств низколегированных медных сплавов, легированных различными компонентами, показывает то, что в этих данных фигурирует широкий интервал значений прочностных свойств, даже у сплавов идентичных по химическому составу. Поэтому иногда бывает затруднительно объективно оценить эффективность одних и тех же легирующих компонентов на свойства меди.

Необходимо учитывать исходные свойства основы сплава - меди, на основе которых определялась эффективность влияния компонентов, в частности, исходные значения  $\sigma_b$  меди принимались равными значениям от 160 до 220 МПа при относительном удлинении от 5 до 60%. Окончательные результаты относились также к образцам: литым, отожженным, деформированным, термически обработанным и др. разновидностям обработки перед испытанием свойств сплавов.

Таким образом, сделан и обобщен сравнительный анализ [60,63] свойств низколегированных сплавов меди, как стандартных, так и запатентованных, из наиболее крупных и достоверных справочных данных, публикаций в монографиях отечественных и зарубежных авторов, таких как, справочник А.П. Смирягина [6], работах многих авторов, выполненных в институте «Цветметобработка» в течении многих лет и представленных в [4,18,19], а также в работах и публикациях, выполненных с 80-х годов в МГВМИ [60,63,64,76].

Обобщая представленные данные [60, 63], можно определить следующий ряд эффективности влияния различных компонентов на механические свойства медных низколегированных сплавов при их содержаниях в пределах 0,1..1,0% мас. (в порядке снижения легирующего влияния на прочность): Zr, Cr, Be, Fe, P, Cd, Mg, O<sub>2</sub>, Mn, As, Al, S, Te, Se, Sn, Sb, Zn, Ag, Si, Pb.

Из данных [7] можно построить следующий ряд:

сплавы литейные: Cr, Zr, В, Al, Si;

сплавы деформируемые: В, P, Zr, Nb, Al.

По данным авторов и сотрудников МГВМИ: Cr, Zr, В, Fe, P, Si, Sn, Zn.

Обобщение данных по свойствам низколегированных медных сплавов, разнообразного состава, которые приведены в стандартах, справочниках, публикациях (начиная с 1950 г.) и систематизированные по определенным критериям позволяют констатировать, что низколегированные сплавы на основе меди с высокой электропроводностью, одновременно могут обеспечить следующий уровень механических свойств (в литом, деформированном и термообработанном виде):

а) Сплавы образующие твердые растворы:

временное сопротивление

разрыву  $\sigma_b = 200...350$  МПа

удлинение  $\delta = 6...55\%$

электропроводность 70...110% чистой меди

б) Сплавы гетерогенные (дисперсионно твердеющие):

временное сопротивление

разрыву  $\sigma_b = 350...900$  МПа

удлинение  $\delta = 6...20\%$

электропроводность 50-95% чистой меди.

Независимо от достоверности некоторых значений свойств можно сделать следующее заключение. Наиболее эффективными упрочнителями в низколегированных сплавах меди (низколегированных бронзах) являются: Cr, Zr, В, Be, Fe, P.

Легирующие компоненты, обладающие невысоким эффектом упрочнения меди, являются: Sn, Sb, Zn, Ag, Ni, Mn.

Однако при выборе легирующего компонента, или комбинации легирующих следует учитывать ряд различных факторов важных для организации промышленного производства этих сплавов с учетом современных достижений в технологиях плавки и литья металла, ориентированных на создание надежных технологических процессов, агрегатов, других новинок производства продукции различного назначения деформированных полуфабрикатов, фасонного литья. Так, при производстве медной катанки для электротехнической промышленности в настоящее время применяются совмещенные технологии литья и прокатки, взамен проката литых слитковых заготовок. Поэтому, от сплавов требуются не только высокие сочетания электрических и прочностных характеристик, но также одновременно высокие технологические свойства. Этим свойствам, при разработке новых сплавов, уделяется часто недостаточное внимание.

К технологическим свойствам литейных низколегированных следует отнести: горячеломкость, свариваемость, жидкотекучесть, склонность к пленообразованию, величины линейной и объемной усадок с учетом характера распределения усадочной рассредоточенной пористости или образования раковины.

В недостаточности учета технологических факторов можно отметить на неудачные попытки получения литой катанки из меди легированной хромом, цирконием на агрегатах непрерывного действия литья и прокатки, из-за высокой склонности сплавов к трещинообразованию. Поэтому, единственным пока упрочнителем, который обеспечивает повышенную прочность и высокую технологичность в деформируемых сплавах остается олово. Перспективным следует признать возможность получения фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с повышенными значениями

электропроводности, для получения изделий с высокими эксплуатационными свойствами вместо технически чистой меди.

### **1.7.2. Основы окалиностойкости низколегированных сплавов на основе меди**

В виду предполагаемой термообработки дисперсионно-твердеющих низколегированных сплавов меди, на поверхности отливок и заготовок возможно образование окалины. В соответствии с международным толковым словарем «Металлы» (строение, свойства, обработка) свойство «окалиностойкость» - определяется как «способность металла (сплава) сопротивляться образованию на его поверхности окалины».

В этом же словаре даются и другие толкования свойств металла при повышенных температурах.

«Жаростойкость» определяются как «способность материалов при высоких температурах сопротивляться химическому взаимодействию с газами (коррозионному воздействию) в течение длительного времени». И наконец, «жаропрочность» – это способность материалов при высокой температуре выдерживать без разрушения повышенные механические нагрузки в течение длительного времени».

Существует так же отечественный ГОСТ 5272-68 «Коррозия металлов». «Окалиностойкость» и «жаростойкость» считают терминами равнозначными [64], однако, как это следует из вышеприведенных толкований, это не совсем одинаковые понятия.

#### **1.7.2.1. Общие закономерности окисления сплавов**

Основные теоретические закономерности образования окалины описаны в работах Кубашевского [78] и ряда отечественных авторов [27, 28].

Газовая коррозия сплавов, в том числе на основе меди, представляет сложный и многостадийный кристаллохимический процесс, который до настоящего времени изучен недостаточно. Окисление металлов и сплавов делится на ряд составных процессов:

- адсорбция (физическая и химическая);
- зародышеобразование;
- образование тонких окисных пленок;
- рост толстых окисных пленок (окалина);
- адгезия и когезия;
- диффузионная проницаемость окислов;
- пластичность окалина;
- трещины и др.

Медь, быстро образует на своей поверхности пленку толщиной до 5Нм, при этом поверхность сохраняет металлический блеск еще длительное время. Однако с повышением температуры скорость образования медной окалина резко возрастает.

Рост окисных пленок описывается физической идеей современной теории Катрелла и Мотта: при образовании на поверхности окисной пленки химсорбированной кислородом возникает электрическое поле, появление которого значительно облегчает миграцию катионов к границе оксид-кислород (газ). При малой толщине окисной пленки напряженность поля значительна, но с ростом утолщения она ослабевает и при толщине порядка нескольких нанометров становится ничтожно малой. В таких условиях в качестве основной движущей силы процесса становится диффузия, где значительную роль играет градиент концентраций, обусловленный изменением соотношений металла и окислителя в окисной пленке. На границе Me-MeO количество катионов возрастает, а на границе MeO-O становится больше анионов, что вызывает диффузию, зависящую от количества дефектов в окисной пленке.

Эта модель, в совокупности с представлениями об окисной пленке, как о полупроводнике, является основой теории Вагнера-Хауффе, которая описывает рост толстой пленки оксидов по закону квадратной параболы.

Однако, практически все эти теории непригодны к многокомпонентным системам (сплавам), т.к. описать механизм очень трудно вследствие большого числа факторов, возникающих в многокомпонентных системах оксидов, образующихся на поверхности.

Защитные свойства оксидных пленок предложено так же оценивать параметром Пеллинга-Ботсвортса [2] в зависимости от соотношений масс оксида к массе металла, но и эти показатели в основном справедливы для невысоких температур.

Можно отметить три принципа окалиностойкого (жаростойкого) легирования:

1. Ионы легирующего элемента внедряются в кристаллическую решетку оксида основного металла, уменьшая дефектность металла и соответственно скорость диффузии, при этом образуют легированный оксид. Такой механизм обуславливает повышенную окалиностойкость низколегированных сплавов.

2. Легирующий элемент, образует либо собственный оксид, обладающий лучшими защитными свойствами, либо образует двойной оксид с кристаллической решеткой типа шпинели (смеси оксидов).

Если учитывать, что окисление протекает по различным кинетическим законам, то экспериментальные результаты имеют определяющий приоритет.

Установлено [78], что легирование меди менее благородными элементами, такими, как оловом, мышьяком, цинком, кремнием, никелем, марганцем и др. повышает окалиностойкость меди. Повышение окалиностойкости меди объясняется образованием так называемой «подокалины», т.е. слоя меди, содержащего кислород в растворе, в котором распределяются частицы оксидов легирующих элементов. Это явление называют «внутренним окислением». Оно усиливает сцепление наружной окалины меди со сплавом («ускорение окалины»), улучшая ее защитную способность из-за большого противодействия отслаиванию во время циклов нагрева и охлаждения.

При этом, необходимо учитывать множество других факторов: сродство сплавов, легирующих элементов друг к другу, особенно к кислороду; скорости диффузии атомов в сплаве и ионов в соединениях; взаимную растворимость в

оксидных слоях; образование тройных соединений; относительный объем, занимаемый различными фазами и ряд других факторов.

Соединения кислорода с другими металлами, входящими в состав низколегированных медных сплавов, например, Sn ( $\text{SnO}_2$ ); Zn ( $\text{ZnO}$ ); Pb ( $\text{PbO}_2$ ); S ( $\text{SiO}_2$ ); Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) относятся к полупроводникам n-типа, т.е. с избытком металла в решетке, и они обладают другим механизмом окисления, чем у чистой меди. Они стремятся к приобретению элементов с низкой валентностью, которые снижают склонность к окислению; имеются, кроме того, металлы и с только катионной проводимостью. Вообще устойчивость оксида может зависеть не только от катионов или анионов, но и иметь и другие более сложные механизмы окисления, например, образование смеси оксидов-шпинелей и других сложных соединений, которые оказывают влияние на подвижность атомов на границе медь-оксид-кислород (воздух). Более сложный механизм у меди, легированной несколькими компонентами, при этом считается, что влиянию легирующих не обязательно присуща аддитивность.

Таким образом, на основе современной теории окисления сплавов можно отметить, что добавки в медь элементов с более высокой валентностью должны повышать окалиностойкость. К ним относятся: Sn, Zn, Pb, As, Si, Al, Be, Cr, Zr и др. А такие же легирующие элементы, с соответствующей меди валентностью, как Mg, Li и др. понижают окалиностойкость меди.

Известно [79], что жаростойкость латуней и оловянных бронз выше жаростойкости чистой меди, т.к. они содержат элементы четвертой группы. Необходимо при этом учесть, что предъявляемые к сплавам технические требования бывают часто трудно совместимыми. Что особенно характерно для сплавов меди, для которых приоритетом часто стоят высокие показатели электро- и теплопроводности, в сочетании с высокой жаропрочностью, износостойкостью, окалиностойкостью при повышенных температурах.

Как правило, такие сплавы низколегированной меди легируются более тугоплавкими элементами (Cr, Zr, Вe и др.), либо подвергаются деформационному упрочнению (Cu-Ag; Cu-Cd; Cu-Mg и др.)

### **1.8. Низколегированные сплавы меди для современных технологий машиностроения**

В настоящее время медь остается основным токопроводящим электротехнического назначения и технологиях современного машиностроения (силовой электроники, криогенной технике и др.) Более 70% технической чистой меди, производимой в мире, используется для изготовления различного вида токопроводящих изделий. Основным недостатком продукции из чистой меди (проволока, кабели, токопроводящие элементы и др.) являются не высокие механические свойства и интенсивное образование окалина (оксида меди) в процессе производства и эксплуатации, что приводит к значительным потерям дорогостоящего металла. По мнению специалистов, в мире медных руд осталось не более чем на 30-50 лет. Разработка низколегированных сплавов меди, позволяет расширить технические возможности чистой меди. В настоящее время, в РФ и зарубежном разработано более 1000 сплавов, вместе с тем, в промышленности внедрены и используются лишь десятки низколегированных сплавов на основе меди [58].

Основная причина – недостаточно высокие технологические и эксплуатационные свойства некоторых сплавов, затрудняющие различные виды пластической деформации при прокатке, волочении и др. способов ОМД, или получение качественных полуфабрикатов (слитков) в процессе литья из-за не высоких литейных свойств (низкой жидкотекучести, склонности к пленообразованию, горячеломкости сплавов и др.).

Низколегированные медные сплавы (с общим содержанием легирующих элементов не более 2-3 %) составляют особую группу сплавов, входящую в отечественные и зарубежные стандарты [59]. Эти сплавы предназначены для различных целей, где необходимы сочетания максимально высокой



электропроводности (теплопроводности), с прочностью при обычных и повышенных температурах (жаропрочность), деформируемостью и рядом других эксплуатационных характеристик, которые находят применение в электротехнической промышленности, энергетике, металлургическом машиностроении, силовой электронике, криогенной технике и других видах современных технологий.

Эти сплавы являются уникальным материалом, обеспечивающим создание изделий в ряде отраслей развивающихся технологий. Поэтому синтез составов новых низколегированных сплавов опережает разработки в направлении традиционных медных сплавов (бронз и латуней).

Основные технические данные по промышленным низколегированным сплавам в отечественной литературе изложены в фундаментальных [18, 19, 21] и периодических источниках [59-63].

Одним из первых низколегированных сплавов на основе меди можно считать «телеграфную бронзу» — медь, легированную оловом (0,3-0,55%), которая применялась для проводов с целью повышения их прочности. Ныне предложено много составов для упрочнения медной катанки (Cr, Zr, Mg и др.), однако олово, остается наиболее технологичной добавкой для массового производства контактных проводов современными совмещенными методами литья и прокатки. Другие сплавы, в основном, производят из слитковых заготовок с последующей пластической обработкой.

Стандартные низколегированные сплавы меди, как правило, относятся к классу деформируемых сплавов (для производства листов, лент, полос, прутков, трубок, проволоки и др.).

Значительно меньше составляет объем производства изделий из литейных сплавов для производства фасонных отливок для электротехнических отраслей (контакты, переходники, токосъемные элементы, щеткодержатели, теплообменники, фурмы и др.).

Для современных деформируемых сплавов характерна многостадийная термомеханическая обработка. Одним из направлений синтеза деформируемых сплавов является облегчение процессов формоизменения и термической обработки (закалка, старение, отпуск и др.), о чем указывают работы Николаева А.К. и др. авторов [4,18].

Сравнительный анализ отечественных стандартов [61-64] (не считая сплавов, выпускаемых по ТУ) со стандартами ведущих зарубежных стран (США, Германия, Япония) позволяет установить, что в них включена относительно небольшая группа сплавов (около 30). Сопоставление марок сплавов отечественных стандартов (ГОСТ 2584-86; 18175-78) с составами сплавов в стандартах США (ASTM-B465), Германии (DIN 17666), Японии (JIS H3100) показывает, что по отдельным сплавам, например, легированным Cr, Zr, Ag и рядом других элементов имеется сходство количественных показателей, а также комбинаций легирующих элементов.

Вместе с тем, ряд сплавов, включенных в указанные зарубежные стандарты, не производится отечественными заводами ОЦМ. К ним, в первую очередь, относятся сплавы на базе системы медь-железо («железистые бронзы»).

В стандарты США ASTM-B465 включены 4 сплава (C19600-C19200) с содержанием железа от 0,8 до 2,6% и выпускается различная продукция в виде проката: листов, полос, лент, прутков для различных отраслей энергомашиностроения. «Железистые бронзы» в зависимости от вида термообработки обеспечивают значения прочности  $\sigma_b$  от 275 до 550 МПа и пластичности  $\delta_5 = 18\%$  (М).

Работы по разработке сплавов на основе медь-железо проводились и в нашей стране, вместе с тем, до настоящего времени выпуск изделий из них не производится.

Группа сплавов медь-железо характеризуется как материалы с высокими показателями по электропроводности, а железистые бронзы (дисперсионно-твердеющие сплавы), как конкуренты хромовых бронз с высокорентабельными

показателями выпускаемой продукции, так как стоимость железа значительно ниже стоимости других традиционных легирующих в низколегированных сплавах меди.

Другим заметным отличием отечественных стандартов является отсутствие изделий на базе сплавов «медь-сера» (серы 0,2...0,5%), которые рекомендуются для массового изготовления токоведущих изделий с использованием автоматов.

В иностранных стандартах, в свою очередь, отсутствуют сплавы, легированные Cd и Mg, т.е. элементами с низкими значениями температур испарения, а кадмий, одновременно подходит по экологическим соображениям и удовлетворяет современным требованиям экологов. Уровень механических свойств, который определен в стандартах для низколегированных сплавов меди, можно отметить, что по сравнению со свойствами чистой меди ( $\sigma_b = 165...220$  МПа;  $\delta_5 = 30...60\%$ ; HBR = 45...110 МПа) низколегированная медь после термомеханической обработки может обеспечивать значительно более высокие показатели ( $\sigma_b = 250...650$  МПа;  $\delta_5 = 5...50\%$ ; HBR = 500...900 МПа) при одновременно достаточно высоких показателях проводимости (60..98/99% по IASC).

Деформируемые жаропрочные низколегированные сплавы, легированные Cr, Zr, Ni, и Si в различных сочетаниях и с другими элементами способны обеспечивать достаточно высокие свойства в интервале температур 400-800°C ( $\sigma_b 250...100$  МПа;  $\sigma_5 = 15...30\%$ ; HV = 70...290 МПа).

При оценке свойств в указанных стандартах механических свойств, следует учитывать, что многие значения свойств были получены для ряда сплавов, содержащих элементы с повышенным сродством к кислороду (Cr, Zr, Ti и др.) на металле, полученным вакуумной плавкой, или при приготовлении в атмосфере инертных газов, тогда как промышленное производство использует технологию открытой плавки в современных плавильных печах.

Анализ большого количества современных публикаций по влиянию различных элементов на механические свойства низколегированной меди показывает значительный разброс данных по прочности и пластичности для одних и тех же элементов, как в качественных оценках, так и в количественных показателях. Необходимо отдельно различать влияние одних и тех же элементов на литую, деформированную, термообработанную медь.

При этом даже в наиболее изученных в отечественной практике сплавах (Cu-Cr; Cu-Cr-Zr; Cu-Ni-Si и др.) уровень прочностных свойств может, изменяться в достаточно широких интервалах значений свойств при разных параметрах термомеханической обработки.

Отдельно необходимо рассматривать также влияние одних и тех же компонентов для сплавов, работающих при обычных температурах, и сплавов, эксплуатируемых при повышенных температурах, так как считается, что при обычных температурах наблюдается сдвиговый механизм пластичности, а при повышенных преобладает диффузионный механизм.

Как отмечалось выше, физико-химические аспекты прочностного легирования низколегированных сплавов на основе меди базируются на основных критериях, обобщенных и сформулированных Б.Б. Гуляевым [66]. Выбор эффективных легирующих элементов основан на диаграммах состояния меди с различными элементами, в частности, критериях диаграмм состояния начальных областей основы сплава меди с легирующими компонентами, а именно – критерии распределения  $\omega$  и критерии термообработки  $\gamma$ .

В основном, для начальных (слаборастворимых) областей двойные диаграммы меди с различными элементами имеют значения  $\omega > 0,1$  (на пределе их растворимости). Всего известно около 70 двойных диаграмм состояния меди с различными элементами [66].

В таблице 1.8. представлена структурная матрица составов низколегированных медных сплавов [58], представленная по итогам патентного поиска составов, разработанных последние 20 лет.

В группу с невысокими значениями предельной растворимости кроме компонентов, которые считаются основными легирующими в современных низколегированных сплавах (Cr, Zr, В) входят также Вi, S, которые считаются (особенно Вi) к вредным элементам (примесям) в меди [66], однако в низколегированных медных сплавах и Вi и S можно отнести к вспомогательным легирующим элементам.

Таблица 1.8. Структурная матрица составов низколегированных медных сплавов [58].

Основа сплава	Раскислитель P, В, Li	Sn	Zn (Cd)	Sb	Mg (Be, Ca)	Y (PЗМ)	Ti	Ag	Mo, W
Cu-Cr	13	14	4	2	5	2	7		1
Cu-Zr	10	7	5	2	8	3	8	1	
Cu-Cr-Zr	9	3	1	-	2	3	1	1	
Cu-Ni(Co)	14	7	3	2	5	1	2	2	
Cu-Ni(Co)-Si	2	-	-	-	-	1		1	2
Cu-Al	6	7	5	1	4	2			1
Cu-Fe	15	7	4	2	4	2	4		1

Действительно, был отмечен сплав медь-сера ( $S = 0,2-0,5\%$ ;  $Cu + S \geq 99,9\%$ ), который выпускается в США как стандартный сплав под маркой С14200 в виде стержней, профилей и поковок, а в Германии аналогичный сплав по DIN 2.1498 содержащий  $S = 0,3-0,5$ ;  $P = 0,003-0,012$ , рекомендуется для изготовления деталей с высокой электропроводностью и обрабатываемых на автоматах. Учитывая такие характеристики, можно сплавы медь-сера считать перспективными и для отечественной промышленности (новые технологии), но, вместе с тем, необходимы опытно-промышленные испытания и выявление областей применения, с учетом состояния промышленного производства. Висмут также находит применение в сплавах для изготовления электрических

контактов (сплавы системы Cu-B-Vi и др.) и обеспечивает, такое свойство, как неприкипаемость контактов в ряде конструкций электротехнических аппаратов.

Известны низколегированные сплавы, легированные свинцом. По стандартам Германии (DIN) выпускается сплав 2.1160 CuPb1P, содержащий  $Pb = 0,7-1,5\%$ ;  $P = 0,003-0,012\%$  для деталей с высокой электропроводностью обрабатываемых на автоматах.

Кислород, традиционно рассматривается как вредная примесь в меди, так как снижает пластичность, затрудняет процессы пайки, сварки. Однако, в ряде исследований было установлено, что при одновременном присутствии в меди кислорода и некоторых других нежелательных примесей (висмут, сурьма, мышьяк) его действие нейтрализует их отрицательное влияние за счет образования пассивных оксидов. По данным [67] кислород характеризуется как элемент, повышающий значения временного сопротивления разрыву  $\sigma_b$  при снижении пластичности. Но в принципе, кислород не может рассматриваться как вспомогательный легирующий элемент в низколегированных сплавах, а в сплавах, содержащих химически активные элементы (Cr, Zr, Mg и др.) образование продуктов окисления загрязняет металл нерастворимыми оксидами и резко снижает механические свойства материала.

Из второй группы (см. таблицу 1.8), где указаны элементы, у которых предельная растворимость примерно на порядок выше, чем у элементов из первой группы, сплавы с Mg, Cd, Be выпускаются давно отечественной промышленностью в виде продукции ОМД.

Перспективным, как уже отмечалось выше, является железо, как отдельно, так и вместе с фосфором и др. легирующими элементами. Работы с этими сплавами проводились в нашей стране [59-61], однако промышленное производство не освоено и, кроме того, нет постоянных, а также потенциальных потребителей. Вместе с тем, дисперсионно-твердеющие сплавы системы меди с железом имеют также ряд технологических преимуществ по сравнению с хромовыми и хромциркониевыми бронзами, так для их производства возможно

использование меди промышленной чистоты, т.е. допускается более высокое начальное содержание кислорода, а также использование шихтовых материалов меди, содержащих железо в виде медных отходов [68].

Фосфор используется практически во всех низколегированных сплавах меди, в основном, как элемент - раскислитель, а также в качестве легирующей добавки [69].

Как известно, медь с высоким остаточным содержанием фосфора ( $>0,02\%$ ) отличается повышенной способностью к свариванию и высокой стойкостью против окисления на воздухе и в восстановительной атмосфере, но значительно снижает электропроводность. Медь с низким остаточным содержанием фосфора ( $<0,02\%$ ) имеет высокую электропроводность (сопоставимую с проводимостью меди электролитической), но более склонна к поглощению кислорода при окислительном отжиге и водородной хрупкости. Раскисление меди фосфором не рекомендуется в некоторых случаях, когда изделия, подлежат покрытию из серебра и золота, ввиду того, что при температуре горячего плакирования образуется легкоплавкая эвтектика.

В качестве легирующего компонента фосфор входит в состав ряда дисперсионно - твердеющих сплавов, в таких, как железистые бронзы при различных соотношениях Fe к P (Fe/P). В частности, в дисперсионно-твердеющих сплавах системы Cu-Fe рекомендуют [70] соотношение Fe/P= 3,6. Считается, что такое соотношение обеспечивает наиболее высокое сочетание прочностных свойств, теплопроводности и жаропрочности в низколегированных медных сплавах.

Хотя это соотношение в других сплавах системы медь-железо [14] изменяется в более широких пределах от 3,6-5,7 до 10-15 и более, что по-видимому связано с необходимостью обеспечения более переменных свойств, которые требуются от различных сплавов, применяемых в современной технике.

При этом для сплавов системы Cu-Fe у ряда отечественных специалистов сложилось устойчивое мнение, что смешивать, медь с железом не рационально,

так как медь загрязняется железом и такой металл трудно использовать в дальнейшем из-за того, что основные свойства меди — электро- и теплопроводность значительно снижаются.

Однако в более поздних работах было доказано, что эти опасения не совсем обоснованы. В работе [58] установлено, что примеси железа в промышленных сортах рафинированной меди находится только в виде инертного оксида  $Fe_3O_4$ . При этом влияние незначительных количеств железа (до 0,5%) на температуру отжига холодно проката меди невелико и не зависит от того, существует ли железо в твердом растворе с медью, или в виде  $Fe_3O_4$ . То есть, на свойства меди промышленной чистоты, всегда содержащей кислород, железо влияет незначительно, так как в такой меди оно находится в виде взвешенных частиц  $Fe_3O_4$ . Только в бескислородной меди электропроводность значительно снижается даже при очень малых количествах железа.

Поэтому предубеждения, что невозможно сосуществования Fe и Cu в одном сплаве не совсем уместны [71]. Особенно если это касается группы низколегированных сплавов на основе меди.

Практика переработки медного лома (катанка, проволока и др.) на большинстве отечественных предприятий показывает, что открытая плавка загрязненной шихты в современных плавильных печах, в частности в индукционных, примеси железа удаляются в шлак до тысячных долей процента даже без дополнительной продувки расплава воздухом, особенно в печах с кислой футеровкой [37,38]. Труднее удаляются другие примеси: Sn, Pb, Bi и др.

К этой же группе легирующих относятся Be, Mg, Cd — все эти элементы являются основными в отечественных стандартных сплавах [65]. Магниево- и кадмиевые бронзы, обеспечивают достаточно высокие эксплуатационные свойства в производстве электротехнических изделий, контактах электрических машин, работающих при повышенных тепловых, электрических и механических нагрузках, а также для токопроводящих проводов.



Бериллиевые бронзы являются весьма уникальным сплавом по одновременному сочетанию некоторых свойств, необходимых в современной технике.

Однако следует отметить, что металлургическое производство [71, 72] этих сплавов затруднено необходимостью применения технологии одновременно обеспечивающей повышенные меры, устраняющие вредное воздействие паров бериллия и кадмия. С учетом экологических соображений использование этих элементов в разработке новых сплавов вряд ли следует признать перспективным, а если такие сплавы и могут быть предложены, то их плавка и литье, а так же технологический передел должен быть обеспечен специальным оборудованием, обеспечивающим экологическую чистоту процесса.

В патентах встречаются сплавы, которые одновременно содержат не только Be, но и Cd. К этой группе относятся и редкие металлы (I, Hf, Ta), которые неоднократно изучались [61] в качестве легирующих компонентов и отмечены как элементы, позволяющие улучшить ряд эксплуатационных характеристик токоведущих материалов, однако следует отметить, что эти элементы на один, а то и два порядка выше по стоимости, чем известные элементы, а их применение в новых сплавах должно быть достаточно убедительно обусловлено наличием у этих сплавов таких свойств, которые не могут получены, путем использования традиционных легирующих элементов, поэтому поиск сочетаний этих элементов с традиционными следует продолжать.

Из группы сплавов меди с Ti, Co, Si наибольшее применение находит Si, который в сочетании с Ni образует группу жаропрочных сплавов, конкурирующую с хромциркониевыми бронзами. Эти сплавы по сравнению с хромовыми бронзами, лучше паяются, что особенно важно для ряда ответственных изделий в электротехнике и электронике. Применение тугоплавкого кобальта в некоторых сплавах, используется, например, для сплавов от которых требуются повышенные свойства при нагреве с одновременными хорошими специальными характеристиками (в частности,

смачиваемостью), которые, могут быть использованы для изготовления жил паяльников на автоматах для пайки изделий в электронике.

Применение Ti осложняется тем, что это металл вакуумной плавки и использование его в составе сплавов даже в незначительных количествах должно быть технически обосновано, т.к. в ином случае при плавке в открытой атмосфере затруднено получение чистого расплава из-за активного образования оксида титана.

Элементы 4 группы (таблица 1.8) образующие при концентрациях до 1% (по мас.) твердорастворные сплавы, способны упрочнять медь, но относительно в незначительных пределах. По степени упрочнения чистой меди в литом состоянии эти элементы можно ранжировать в такой последовательности: Al, V, As, Sb, Sn, Mn, Ni, Zn, т.е. наибольшее упрочнение отмечается у меди легированной Al, а наименьшее Zn. Свойства деформируемых твердорастворных сплавов в зависимости от этих же легирующих компонентов изменяется в иной последовательности: Mn, As, Al, Sn, Sb, Ni, Zn, Ag на основании данных работ [6,74].

Деформация повышает однородность литого металла, но в меньшей степени количественные показатели механических свойств.

В создании перспективных низколегированных сплавов меди часто используют комбинации компонентов твердорастворных и дисперсионно-твердеющих систем. К низколегированным сплавам предъявляются различные требования, которые трудно совместить в одном материале, такие как, высокая жаростойкость /жаропрочность, электро- и теплопроводность, или износостойкость при повышенных температурах и др.

За последние годы по низколегированным сплавам меди опубликованы многочисленные работы, а сотни составов сплавов защищены патентами и авторскими свидетельствами, опубликованными за последние 40 лет.

Для определения достигнутого технического уровня в области синтеза низколегированных сплавов на основе меди был выполнен патентный поиск и

проведен системный анализ комбинаций составов, который оформлен путем построения структурной матрицы [62, 63, 75]. Матрица (табл.1.8) была заполнена известными техническими решениями (по МКИ С22С 9/00-9/10) опубликованными в 6 странах мира (Россия-СССР; США; Япония; Германия; Великобритания; Франция).

В каждую графу занесено количество патентов, в которых фигурирует указанный элемент. Всего проанализировано более 250 патентов (за последние 50 лет). Системный анализ содержания патентов позволил выделить основные важнейшие свойства, повышение которых гарантируется (по утверждению авторов изобретений) приведенных в описаниях патентов, представленных в порядке их назначения (в убывающей степени), в современном машиностроении, электромеханике, приборостроении, электронных устройствах, полупроводниковой технике и других отраслях современной техники:

- механические свойства при повышенных и обычных температурах с одновременным сочетанием достаточно высоких значений электро- или теплопроводности;

- литейные свойства;
- механическая обрабатываемость на современных автоматах;
- термо- и окалинотойкость;
- антифрикционные характеристики;
- хладостойкость;
- антикоррозионные;
- изотропность.

Наиболее часто авторами упоминаются жаропрочные свойства.

Анализ комбинаций химических составов, указанных в патентах позволяет на основе статистической обработки данных, современной теории физико-химических, технологических свойств и современных основ практики плавки и литья медных сплавов выделить наиболее достоверные функции легирующих элементов и детерминированные количественные значения их в низколегированных сплавах на основе меди [27,28].

Оценка количественных пределов различных легирующих элементов, рекомендуемых в патентных материалах по низколегированным бронзам, как правило, не указывает их оптимальных значений в силу специфики патентных заявок, когда авторы стремятся «застолбить» патентоспособные составы в неоправданно широких интервалах [76].

Однако, этот анализ полезен для уточнения и понимания теории синтеза низколегированных сплавов, основываясь и сопоставляя известные данные о влиянии этих элементов в других, более изученных группах медных сплавов (промышленных бронзах и латунях).

### **1.8.1. Анализ легирующих элементов для синтеза низколегированных сплавов на основе меди**

В результате систематизации данных, имеющихся в патентах (всего более 250), определены интервалы содержания рекомендуемых концентраций легирующих элементов, наиболее часто встречаемых в патентах (табл.1.8). Выделены группы оптимальных интервалов концентраций, которые относятся к группе низколегированных сплавов с суммарным содержанием элементов не более 2...3 %.

Анализ патентов полезен для уточнения и понимания теории синтеза низколегированных сплавов, на основании и сопоставлении известных данных о влиянии этих элементов в других, более известных группах медных сплавов (промышленных бронзах и латунях).

Анализ химических составов патентных сплавов [77] целесообразно оценивать в зависимости от их принадлежности к определенным группам низколегированных сплавов: образующих твердые растворы, дисперсионно-твердеющим, либо сочетающим механизм упрочения обеих указанных групп:

а) В большинстве случаев составы охватывают группу сплавов дисперсионно-твердеющих. Количественные содержания основных легирующих компонентов можно охарактеризовать следующим образом (на основе оценки информации, имеющейся в патентах).

Хром, цирконий – продолжают относиться к тем сплавам, которые вызывают постоянный интерес к разработке составов для придания дополнительных эксплуатационных свойств (помимо жаропрочности и др.). Содержание хрома, как правило, варьируется в пределах 0,01...0,5% (реже 0,5...1,0%), а цирконий в интервале 0,005...0,15% (в основном, в сочетании с хромом).

Железо, как альтернативная Cr, Zr и др. элементов, легирующая добавка в сплавах электротехники в сочетании с другими легирующими (P, Sn, Mg и др.) в количестве 0,01...0,5% (иногда больше). Для изготовления сплавов применяется железо высокой чистоты. За последние 15-20 лет, по данным зарубежных источников, железо является основным легирующим элементом в низколегированных деформируемых медных сплавах.

Для разработки новых сплавов на базе этих легирующих элементов характерен поиск или синтез составов образующие новые упрочняющие фазы на подобии Cu-Cr-X<sub>i</sub>; Cu-Cr-X<sub>i</sub>-Y<sub>i</sub>; Cu-Fe-X<sub>i</sub>·Y<sub>i</sub> [132,133] и др. К таким сплавам, например, относятся: Cu-Cr-Zr; Cu-Ni-Si (Cu-Ni-Si-Cr); [125-129, 135] Cu-Fe-P [138, 139] и др. Эти легирующие элементы обеспечивают комплекс специальных свойств в литейных низколегированных сплавах, применяемых в технике.

Титан входит в состав токопроводящих элементов на основе систем Cu-Cr, Cu-Zr [136,137] в количествах 0,01... 0,15% (встречаются сплавы с содержанием титана до 0,8...1,0%), а также в комбинации с Sn, Zn и другими растворными в меди элементами для разработки коррозионностойких и теплопроводных изделий (радиаторные трубки и др.) [140].

Никель, кобальт и кремний в количестве 0,01...0,5% (макс. до 2...5%) дополняют или изменяют составы известных сплавов систем Cu-Ni-Si в сочетании с рядом иных добавок.

б) Группа сплавов, образующих твердые растворы (твердорастворных) составов низколегированных сплавов.

Олово, цинк, сурьма. Олово и цинк, как основные легирующие элементы (вместе, но иногда отдельно) в сплавах, образующие твердые растворы продолжают применяться в современной технике как наиболее технологичные и электропроводные материалы, где не требуются высокие прочностные свойства, а в сочетании с Mg и другими упрочняющими добавками для повышения свойств проводниковых сплавов. Вместе с тем, часто рекомендуются, настойчиво Sn, в качестве вспомогательных добавок в составы дисперсионно-твердеющих сплавов (Cu-Cr; Cu-Fe; Cu-Cr-Zr и др.) в количествах 0,01...0,5% (макс. до 1%). Сурьма вводится в ряд сплавов на основе систем Cu-Ti, Cu-V. Все эти элементы дополнительно входят в твердый раствор и рекомендуются, обычно, для повышения ряда специальных свойств, например, для снижения эффекта налипания в контактах электротехнических изделий (для этих же целей используют Bi), а также для повышения коррозионных свойств.

Эти элементы в различных сочетаниях (так же в композиции со свинцом) образуют самостоятельную группу низколегированных сплавов, которые являются аналогами широко известных литейных классических оловянных бронх  $BrO5Ц5C5$ , и включены в стандарты многих стран, но с комплексом свойств, которые не может обеспечить эта классическая бронза, а именно, повышенную электро- и теплопроводность, способностью к паянию, плакирование другими элементами и др.

Алюминий рекомендуют в ряде составов для дополнительного легирования твердого раствора сплавов дисперсионно-твердеющих в количествах от 0,005 до 0,08%.

Отдельно следует выделить элементы, которые выполняют ряд важных свойств, которыми не обладают другие легирующие элементы, а именно, служат, в первую очередь как раскислители, при этом одновременно в комбинации с другими элементами они способны повышать свойства сплавов. К этим элементам относят технологические добавки, которые при открытой плавке образуют жидкие продукты раскисления, и сравнительно легко

удаляются в шлак, являясь альтернативой таким элементам, как Cr, Zr, Ti образующих твердые оксиды, загрязняющие расплав.

Фосфор в широких интервальных пределах входит в большинство новых сплавов. Прежде всего, в качестве раскислителя меди при подготовке всех низколегированных сплавов меди (деформируемых и литейных). Его содержание изменяется в значительных количественных интервалах от 0,001% до 0,3% (и более). В большинстве новых запатентованных составах содержание фосфора ограничено пределами 0,001...0,005% (особенно в сплавах для электротехники), в других сплавах могут быть рекомендованы значения в пределах 0,01...0,05%.

В некоторых сплавах, в частности, на основе системы Cu-Fe, фосфор выполняет при этом роль легирующей добавки для образования квазибинарных составов двойных, тройных или даже четверных сплавов, где дисперсионное твердение обеспечивается химическим соединением  $Fe_mP_n$  и содержание фосфора варьируется содержанием Fe к P в соотношении 3: 20.

Бор. В последнее время часто применяется и как легирующий элемент (повышает прочность меди), и как раскислитель в количествах от 0,005...0,05% до 0,07... 0,2%. Низколегированные сплавы с бором наименее изучены.

Литий, бериллий, магний и др. Бериллий (кроме составов бериллиевой бронзы) в низколегированных сплавах очень редко (из экологических соображений в том числе) и в количествах на один-два порядка меньше, чем в марочной бронзе. Магний рекомендуется в количествах 0,005...0,1 %; литий (как раскислитель) в сотых долях процента.

РЗМ и лантаноиды рекомендуются в ряде патентов и публикаций в качестве легирующих элементов (итрий, индий, церий, гафний и др.), они образуют с медью сплавы с повышенными электропроводимостью и эксплуатационными свойствами (повышение температуры разупрочнения, жаростойкость). Эти элементы рекомендуется применять в сочетании с другими легирующими (Sn, Ni, Si, Fe, P и др.). Рекомендуемые содержания варьируются

в пределах от 0,05% до 0,5%, однако они продолжают оставаться более дорогостоящими элементами.

Экономическая целесообразность выбора легирующих элементов в процессе создания низколегированных сплавов определяется ценой основы – меди. Исходя из рыночного ценообразования на цветные металлы все компоненты можно разделить на добавки, стоимость которых ниже стоимости меди (их применение предпочтительно в первую очередь) и более дорогие элементы, чем медь.

В настоящий момент дешевле меди: железо, кадмий, свинец, цинк, кремний, мышьяк, алюминий. Сопоставимы по цене меди: марганец, магний и дорогостоящие – хром, олово, никель, титан, селен, теллур, молибден, цирконий, бериллий.

Экономическая целесообразность синтеза инновационных низколегированных сплавов на основе меди определяется критерием, когда повышение эксплуатационных свойств позволяет уменьшить объем или массу изделий, получить повышенные выходные характеристики изделия, разработать новый прибор или машину, повысить производительность и снизить затраты производства, а также другие выгоды.

Синтез низколегированных сплавов на основе меди, применяемых в современном машиностроении основан на двуедином теоретическом и практическом подходе к выбору комплекса легирующих компонентов и технологий, которые обеспечивают рентабельность их производства с применением открытой выплавки в атмосфере.

Системный подход к выбору легирующих элементов базируется, в первую очередь, на обеспечении приоритетных высоких показателей электро- и теплопроводности в сочетании с необходимым уровнем прочностных и эксплуатационных свойств, для работы сплава в условиях как обычных, так и повышенных температур (жаропрочность, окалиностойкость, износостойкость, антифрикционность), а также в различных рабочих средах. Техническая и



экономическая целесообразность новых сплавов должна превышать возможности стандартных сплавов, хорошо зарекомендовавших себя в современной промышленности.

### **Выводы по главе 1.**

1. Определены критерии применения легирующих элементов при разработке и использовании низколегированных медных сплавов. Установлено, что эти сплавы, являются, как правило, деформированными, используемые промышленностью в виде полуфабрикатов под пластическую деформацию.

2. Низколегированные литейные сплавы подразделяются на две группы. К первой группе относятся дисперсионно-твердеющие сплавы, т.е. у которых повышение жаропрочных свойств приобретает в результате термомеханической обработки. Другая группа сплавов базируется на сплавах, у которых эксплуатационные свойства определяются прочностью межатомных связей между основой сплава и легирующими компонентами.

3. Сплавы второй группы, которые в последние годы мало изучали, представляются в настоящее время достаточно перспективными, для создания специальных бронз (например, на основе системы медь-алюминий) в качестве материалов, обладающих памятью. У этих сплавов более высокие технологические и литейные свойства, но пониженные показатели электро- и теплопроводности.

4. Наиболее важным для качества металла при плавке является контроль за протеканием физико-химических процессов взаимодействия металла с кислородом, водородом. Растворенный в меди кислород удаляют перед введением легирующих элементов с помощью раскислителей. Их можно разделить на те раскислители, которые раскисляют медь, соприкасаясь с поверхностью расплава, и те раскислители, которые растворяются в ней (тогда раскисление идет по всему объему расплава).

5. Низколегированные медные сплавы отличаются узким интервалом кристаллизации, они менее склонны к образованию трещин при затрудненной

усадке, чем сплавы с широким интервалом кристаллизации. Для них характерно образованию газовой пористости, а также к дендритной ликвации. Получение качественных отливок из низколегированных медных сплавов весьма затруднительно, существует необходимость предупреждения образования газовой пористости, создания условий для направленной кристаллизации и подавления усадочной пористости.

6. Сформирован ряд эффективности влияния легирующих компонентов на механические свойства медных низколегированных сплавов при содержании от 0,1..1,0% мас. (в порядке снижения эффективности влияния на прочностные свойства): Zr, Cr, Be, Fe, P, Cd, Mg, O<sub>2</sub>, Mn, As, Al, S, Te, Se, Sn, Sb, Zn, Ag, Si, Pb. В низколегированных сплавах никеля, содержащих до 1 % легирующих элементов, основными легирующими по степени убывания эффективности легирования являются растворные упрочнители: W, Mn, Si, Fe, Ca, Mg,

7. На основе статистической обработки данных, указанных в патентах на низколегированные сплавы меди и современной теории физико-химических основ прочностного легирования проведен анализ комбинаций химических составов сплавов на основе меди. Определены наиболее достоверные функции легирующих элементов в низколегированных сплавах на основе меди. Сплавы низколегированной меди легируются более тугоплавкими металлами (Cr, Zr, Be и др.), либо упрочняются деформацией (Cu-Ag; Cu-Cd; Cu-Mg и др.)

8. Установлено, что существующие и запатентованные низколегированные сплавы меди фактически являются деформированной группой сплавов и применяются для изготовления полуфабрикатов. Практически отсутствуют разработки литейных низколегированных сплавов для производства фасонных отливок.

На основе поведенного анализа сформулированы основные направления и программа проводимых работ, которые направлены на решения комплексных исследований на основе: широкого анализа материаловедения, исследование особенностей плавки и легирования, исследования литейно-технологических

свойств, эксплуатационных свойств, моделирования процессов и разработка технических решений для изготовления фасонных отливок различными способами литейных технологий из низколегированных сплавов меди с железом.

#### Программа экспериментальных исследований.

1. Выполнить исследования по разработке составов низколегированных литейных сплавов для изготовления отливок различными способами литейных технологий.

2. Провести исследования технологичности низколегированных медных сплавов меди с железом на основе анализа медного угла критериев неравновесной диаграммы состояния медь-железо.

3. Выполнить разработку составов литейных низколегированных сплавов меди с железом и другими легирующими компонентами.

4. Провести исследования металлургических процессов плавки низколегированных сплавов меди на основе анализа термодинамики процессов окисления, раскисления и легирования меди железом и другими легирующими элементами.

5. Выполнить исследования литейных свойств и электропроводности, при легировании меди наиболее перспективными легирующими элементами: Si, Sn, Zn, Ni, которые отвечают всем критериям для синтеза низколегированных литейных сплавов.

6. Провести исследования металлургических процессов плавки, термообработки, антифрикционных свойств (износа) низколегированных сплавов меди с железом.

7. Осуществить разработку технологических процессов изготовления отливок из низколегированных сплавов меди с железом различными способами литья: кокильного, ЛВМ и ЛКД с учетом специфики процессов заполнения форм с использованием инструментария СКМ ProCAST.

## 2. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛИТЕЙНЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ

Анализ большинства современных публикаций [49-52] по влиянию элементов на механические свойства низколегированной меди показывает значительный разброс данных, как для качественных оценок, так и для количественных результатов. В этой связи, существуют определенные трудности по систематизации имеющихся данных.

Прежде всего, следует отдельно различать влияние одних и тех же легирующих на литейную, деформированную и термообработанную медь.

При этом даже в наиболее изученных, на данный момент, сплавах (система Cu-Cr) уровень прочностных свойств может изменяться в широких пределах при разнообразных параметрах термообработки, как самостоятельно, так и совместно с деформационными технологическими операциями [53-57].

Кроме того, представляется необходимым отдельно рассматривать влияние элементов для сплавов, эксплуатируемых при обычных температурах, так и сплавов, работающих при повышенных температурах, так как при комнатных температурах наблюдается сдвиговый механизм пластичности, а для повышенных температур - диффузионный механизм.

Рассматривая вопросы, связанные с теорией прочностного легирования, следует учитывать, что большинство новых низколегированных сплавов меди, в отличие от традиционных бронз и латуней, относятся, в большинстве случаев, к термически обрабатываемым сплавам и вопросы теории, полученные на традиционных сплавах трудно переносить на низколегированные.

Диссертационная работа направлена на реализацию технологии производства фасонных отливок из низколегированных медных сплавов, которые, при достаточно высокой тепло- и электропроводности, обладают более высокими прочностными и эксплуатационными свойствами, по сравнению с деталями из технической чистой меди марки М 0/1.

В электромашиностроении в качестве литейных сплавов нашел [6] применение сплав системы Cu-Cr-V для получения фасонных отливок типа корпусов, скоб и других токопроводящих деталей электрических аппаратов с электропроводностью не ниже 87% от проводимости чистой меди.

Этот сплав фактически является единственным литейным сплавом, когда-либо применяемым отечественной промышленностью.

### **2.1. Методология и методы исследований**

В основу методологии положены труды отечественных и зарубежных авторов в области металлургических процессов плавки, машиностроительных технологий, литейных процессов, металловедения и термической обработки меди, и медных сплавов, триботехнического износа: А.В. Курдюмова, М.В. Пикунова, В.М. Чурсина, А.К. Николаева, В.М. Розенберга, А.И. Новикова, В.Я. Берента, Г.И. Тимофеева, В.В. Маркова, О.Е., Федорова В.Н., Ватрушина Л.А. Осинцева, В.Г. Осинцева, В.Г. Шibaкова, Д.Н. Гаркунова, W. Oelsen и др. При проведении работы использовали экспериментальные, аналитические, металлографические методы исследований, анализ и планирование экспериментов. Объектами экспериментальных исследований были технологические режимы плавки, опытные отливки и заготовки низколегированных сплавов на основе меди.

Для достижения поставленной цели и решения задач в рамках проведения диссертационной работы, в частности, использовали следующие методы: аналитические, исследования физико-механических свойств, металлографические, электронная микроскопия, рентгеноспектральный анализ химического состава, испытания по определению электропроводности, триботехнические испытания, испытания по определению механических свойств, моделирование процессов литья на основе СКМ ProCAST.

За фундаментальные положения прочностного легирования были использованы теории, изложенные Б.Б. Гуляевым [65], дополненные положениями, которые учитывают специфику низколегированных сплавов на

медной основе, касающиеся, в частности, критериев выбора некоторых легирующих компонентов и определения категории примесей для сплавов на основе меди, изложены в работе [66].

Разработка составов низколегированных медных сплавов базировалась на положениях несколько отличных от стандартных теоретических, применяемых при выборе бронз и латуней. За основу физико-химического анализа выбора эффективных легирующих компонентов приняты критерии диаграмм состояния, их начальные области основы сплава меди с легирующими компонентами. При этом решалась задача прогнозирования свойств сплавов и их компонентов на основе диаграмм состояния по Б.Б. Гуляеву [90].

Плавки металла проводились в индукционной высокочастотной печи ИСТ-006 в графитошамотном тигле под покровом прокаленного древесного угля. В качестве исходных шихтовых материалов использовали чистые металлы (медь катодная марки М1, возврат собственного производства, технически чистое олово марки О1) и лигатуры (Cu - 10% Si, Cu-10% Fe, Cu-30% Ni). Медный расплав перед введением легирующих элементов раскислялся фосфористой медью МФ2 по [142] в количестве 0,05% от массы шихты, либо поверхностным раскислителем в виде графитовой крошки, коксика. Сплавы заливались в технологические пробы при температуре 1150...1240°C.

При выплавке низколегированных сплавов меди с железом использовалась катодную медь марки М1 (ГОСТ 859-2002), АРМКО железо, лигатуру Cu - 10 % P и лигатуру Cu - 37 % Zn (в виде латуни марки Л63). Расчет вводимого количества железа проводился с учетом возможного угара железа до 0,3 %. Расчет количества фосфора, вводимого в виде лигатуры, проводился с учетом угара фосфора до 50 %, а также с учетом расхода на раскисления расплава меди фосфором на 25 %. Расчет количества цинка, вводимого в расплав в виде лигатуры Cu - 37 % Zn, проводился с учетом возможного угара цинка до 1 % [164].

Отработка технологических режимов плавки сплавов меди с железом реализовывалась с учетом специфики физико-химических процессов взаимодействия легирующих компонентов, различия физико-химических свойств образующихся продуктов окисления, которые затрудняют рафинирование расплава меди. Для раскисления расплава применялись элементы, оксид которого обладает более низкой упругостью диссоциации – поверхностные (углерод).

Заливка осуществлялась в металлические изложницы для получения литых заготовок и в песчаные формы для исследования технологических и литейных свойств. В результате отливались несколько образцов каждого из исследуемых. Образцы отбирались для изготовления шлифов на микро- и макроструктуру, анализ химического состава, для определения механических свойств. Все образцы имели чистую и ровную поверхность красно-желтого цвета (золотистого), что указывает на глубокое раскисление металла.

Жидкотекучесть сплавов определялась по длине стандартной спиральной технологической пробы, залитой в песчаную форму. Свободная линейная усадка определялась по методике [143] на образцах длиной 200 мм и сечением 20x30мм, залитых в песчаные формы. Температура образца в процессе усадки измерялась в центре хромель-алюмелевой термопарой с открытым спаем. Кинетика изменения усадки в зависимости от температуры регистрировалась при помощи электронного записывающего потенциометра. Склонность сплавов к образованию концентрированной усадочной раковины определялась по конусной видоизмененной технологической пробе. Традиционная конструкция не позволяла получать открытую усадочную раковину для меди и низколегированных медных сплавов, вследствие их высокой теплопроводности. У верхнего холодильника сразу после заливки, образовывалась прочная корка твердого металла, которая препятствовала образованию открытой усадочной раковины. Для обеспечения направленности кристаллизации и получения

открытой усадочной раковины верхний холодильник выполнялся в виде кольца, в центре которого устанавливался песчаный стержень [144].

Кроме традиционных литейно-технологических свойств сплавов определялись другие свойства. Гидропрочность низколегированных сплавов, определялась на специально подготовленных отливках, идентичным по конфигурации наконечникам продувочных фурм кислородно-конвертерного и доменного производства [149]. Использование отливок, вместо вырезанных образцов из литых заготовок, которые механически обработаны, позволяет репрезентативно оценить гидропрочность стенки отливки с ненарушенной литейной корочкой [151]. Мелкозернистая литейная корочка, как правило, не содержит газовых и других дефектов, что во многом увеличивает герметичность отливок. Наконечники фурм работают при газовом давлении до 1,5 МПа и давлении охлаждающей воды до 1,2 МПа. Отливки испытывались при максимальном жидкостном давлении до 3,0 МПа до появления течи или выпотов [150]. В качестве рабочей жидкости использовалось масло гидравлическое с низкой вязкостью марки МГЕ-46В.

Горячеломкость низколегированных медных сплавов определялась по кокильной кольцевой пробе, диаметром 54 мм и высотой 60 мм. Размер стального стержня подбирался по предварительным опытам таким образом, чтобы использовать один стержень для всех исследуемых сплавов. Пробы заливались при температуре 1150°С в подогретый до 150°С кокиль. Для исследования влияния температуры нагрева кокиля на горячеломкость, начальная температура кокиля изменялась в пределах 20-200°С.

Трещиностойкость литых образцов при затрудненной усадке определяется величиной "критического сечения" для сплавов различного состава и фактором "критического состава" для образцов одинакового размера [161].

Температурные параметры пленообразования определялись экспериментально в соответствии с методикой [93] по изменению



лучеиспускающей способности поверхности расплава, используя в качестве приемника энергии термобатареи радиационного пирометра ТЕРА-50. Склонность сплавов к пленообразованию тем выше, чем больше разность в температурах плавления оксидной пленки и расплава.

Определение электрической проводимости проводилось на защищенной шлифованной поверхности литых образцов с помощью измерителя удельной электрической проводимости марки ВЭ-27НЦ/4-5.

Для металлографических исследований изготавливались микрошлифы по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 2789-73. Для определения структуры материала образцов проводилось травление в 4% спиртовом растворе азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в течение 5...7 с. После этого их промывали проточной водой и просушивали. Микроструктура исследовалась на инвертированном оптическом микроскопе OLYMPUS GX51. Механические свойства сплавов (временное сопротивление разрыву  $\sigma_b$ , относительного удлинения  $\delta$ , %) проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84 на разрывной машине РЭМ-50-А, испытания на твердость по Бринеллю проводили в соответствии с ГОСТ 9013-99 с помощью твердомера ИТБ-62,5-А. Электронная микроскопия проводилась на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном энергодисперсионной приставкой микроанализатором X-Act Oxford Instruments (MPCА). При выполнении анализа MPCА были задействованы возможности программного обеспечения AzTEC для получения характеристических карт распределения элементов, а также определение элементного состава в выделенной области. Микротвердость измерялась на компьютеризированном микротвердомере «КМТ-1» по шкале Виккерса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Измерения микротвердости производилось по глубине сечения образцов.

Исследование режимов термообработки на свойства сплавов медь-железо (2,6...2,85 %) проводились на квадратных образцах размером 15x15x15 мм [168].

Триботехнические исследования проводились в условиях сравнительных лабораторных стендовых испытаний на трибометре TRB-S-DE-0000 фирмы CSM Instruments с использованием методики по ГОСТ 23.224-86 [193], которая предусматривает комплексные антифрикционные испытания сопряжений скольжения на прирабатываемость и на износостойкость.

Испытания на трибометре проводились по схеме «круговое движение» с исследуемым образцом в виде диска, по которому перемещается (скользит) контр-тело в виде шарика. К индентеру с шариком прикладывалась нормируемая нагрузка, а в зону контакта капельным методом подавалась смазка. Испытания проводились при постоянной влажности 45...50% и температуре окружающего воздуха 23...25 °С.

Моделирование процессов изготовления отливок из низколегированных медных сплавов проводилось с помощью программы ProCAST. ProCAST — профессиональная система компьютерного 3D-моделирования литейных процессов методом конечных элементов. Система работает под ОС Unix, ms Windows и позволяет моделировать практически все варианты литейных технологий, включая свободное литье в формы, литье под низким и высоким давлением, литье по выплавляемым моделям и т.д.

Основа ProCAST – три решателя (solvers): гидродинамический (Flow solver), тепловой (Thermal solver) и решатель напряжений (Stress solver). В качестве дополнительных опций предлагается внушительный список модулей, расширяющих базовые возможности программы [204].

Почти все модули ProCAST используют для решения соответствующих дифференциальных уравнений метод конечных элементов (МКЭ). Исключение составляет модуль расчета газовой и усадочной микропористости (Advanced Porosity Module), использующий метод конечных разностей (МКР), и модуль расчета процесса зарождения и роста зеренной структуры (SAFE), сочетающий в себе МКЭ и клеточные автоматы [205].

Методика проведения экспериментов по отработке термо-временных режимов ЛКД представлена в [207]. При это одновременно фиксировалась температура в тепловом центре затвердевающей заготовки (термопары вводились через толкатель), усилие прессования (тензометрическую месдозу устанавливали между пуансоном и ползуном пресса) и перемещение прессующего пуансона (по показаниям реохордного и фотодиодного датчиков). Температура пресс- формы измерялась термопарой, оголенный спай которой устанавливали в 2 мм от рабочей полости матрицы. В работе для исследования процесса затвердевания отливки использовали только одну термопару типа КТХАС (ГОСТ 23847-79), фиксирующую изменение температуры в средней части дна «стакана». Одновременно на мониторе отображались показания указанной выше термопары, а также изменение воздействующего давления (тензометрический датчик, смонтированный между пуансоном и верхней траверсой пресса) и перемещение прессующего пуансона (реохордный датчик).

## **2.2. Разработка литейных низколегированных сплавов на основе меди**

Разработку литейных низколегированных медных сплавов проводили [27,28, 61-64] путем оптимизации определенных составов ряда наиболее перспективных сплавов, которые применяются для получения из них фасонных отливок, обладающих повышенными литейно-технологическими, механическими свойствами, окалинотойкостью, износостойкостью в сочетании с достаточно высокими значениями тепло- и электропроводности.

Для получения фасонных отливок рекомендуются сплавы системы Cu-Al, но эта система вряд ли может быть отнесена к низколегированным сплавам меди, ввиду того, что содержит до 6% алюминия и скорее может быть классифицирована как алюминиевая бронза, но с нетрадиционными для стандартов на эти бронзы сочетаниями легирующих элементов. При наличии достаточно высоких литейных свойств, сплавы этой группы имеют низкую (менее 30% от чистой меди) электропроводность.

Таким образом, повышение литейных свойств, наиболее применяемых окалиностойких, жаропрочных, износостойких низколегированных медных сплавов на основе систем Cu-Cr, Cu-Cr-Zr и некоторых других пленообразующих сплавов, возможно путем их совокупности с традиционными легирующими компонентами для литейных медных сплавов – олово, цинк и др. в сочетании с эффективными раскислителями: фосфора бора и лития. Для фасонных отливок принято считать очень перспективными, сплавы на основе систем Cu-Fe-P; Cu-Fe: Cu-Si-Ni; Cu-Cr-B.

### 2.2.1. Разработка состава сплава системы медь-олово-цинк-свинец

Сплав системы Cu-Sn-Zn-Pb отработывался с целью уточнения оптимальных литейно-технологических и физико-механических свойств для освоения технологического процесса изготовления металлургической оснастки (водоохлаждаемые наконечники фурм кислородных сталеплавильных конверторов, рыльца доменных фурм и др.), а состав сплава Cu-Cr-B исследовался для получения фасонных отливок корпусного и вспомогательного назначения токопроводящих деталей электрических аппаратов с электропроводностью не ниже 80% проводимости от чистой меди. Оптимальные составы этих систем производилось методом планируемого эксперимента. Для систем Cu-Sn-Zn-Pb была реализована матрица полного многофакторного эксперимента  $2^3$ . Верхний уровень каждого легирующего элемента – 1,25%; нижний 0% с интервалом варьирования 0,62%. В итоге были получены следующие корреляционные зависимости:

$$\lambda = 0,38 - 0,063X_2 - 0,58X_1X_3 + 0,085X_1X_2X_3;$$

$$\epsilon_v = 5,82 - 0,91X_1 - 0,34X_2 + 0,38X_3;$$

$$\omega = 58 - 15,01X_1 - 3,56X_2;$$

$$HB = 69,125 + 2,875X_1 - 1,125X_3$$

Где:  $\lambda$  – жидкотекучесть, м;  $\epsilon_v$  – объемная усадка, %;  $\omega$  – электропроводность, МСм/м; HB – твердость;

$X_1, X_2, X_3$  – кодированное содержание в Cu соответственно Sn, Pb, Zn.

Расчеты корреляционных зависимостей проводились с помощью программы для ЭВМ [82] «Программа расчета оптимального состава низколегированного четырехкомпонентного сплава на основе меди».

Результаты проведенных экспериментов позволяют сделать следующие выводы. С помощью изменения содержания легирующих элементов можно в широком диапазоне (примерно в  $\approx 1,5$  раза) изменять жидкотекучесть. Наибольшей жидкотекучестью обладают низколегированные сплавы меди, в которых нет свинца. Линейная усадка сплава может уменьшаться на 40% при содержаниях олова до 1,25%, что положительно сказывается на точности отливок. Добавки Zn и Pb в таких же концентрациях не оказывают влияния на линейную усадку. Электро- и теплопроводность снижаются при введении олова и свинца (примерно до 50-60% от показателей для чистой меди). Цинк меньше влияет на теплофизические свойства сплава. Прочность и твердость повышаются при легировании оловом и цинком, и снижается при добавлении свинца. В исследованных концентрациях все легирующие элементы измельчали структуру меди. Из сплава, содержащего оптимальные добавки Sn (1%) и Zn (0,5%) была отлита опытная партия из 5-ти сопловых наконечников водоохлаждаемых фурм сталеплавильных конверторов<sup>x</sup> (емк. 150 т. и 300 т.), имеющих следующие параметры  $\varnothing 219$  мм и  $\varnothing 426$  мм и опробованы на Новолипецком металлургическом комбинате (НЛМК). Стойкость литых фурм в 2 раза превышала стойкость сварных вариантов.

### **2.2.2. Разработка состава низколегированного литейного сплава медь-хром-бор**

Сплав системы Cu-Cr-B исследовался для возможности получения фасонных отливок типа корпусного и вспомогательного назначения токопроводящих деталей электрических аппаратов с электропроводностью не ниже 87 % от чистой меди.

Для исследования литейных и теплофизических свойств низколегированных сплавов системы Cu-Cr-B была реализована матрица типа

$2^{5-2}$ ; факторами, влияющими на параметры оптимизации сплава, были выбраны:  $X_1$  – содержание бора, %;  $X_2$  – содержание хрома;  $X_3$  – температура заливки сплава, °С. По рассчитанным коэффициентам регрессии получены следующие адекватные математические модели для параметров оптимизации следующих свойств:  $\lambda$  – жидкотекучесть, м;  $\varepsilon$  – линейная усадка, %;  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление;  $\sigma_B$  – временное сопротивление разрыву, МПа;  $\delta$  – относительное удлинение, %.

$$\lambda = 0,577 + 0,034X_1 - 0,022X_2 + 0,03X_3 - 0,037X_1^2;$$

$$\varepsilon = 1,85 - 0,08X_1 - 0,03X_2;$$

$$\rho = 0,023 + 0,003X_1 + 0,001X_2;$$

$$\sigma_B = 323 + 17,4X_1 + 30,2X_2;$$

$$\delta = 28,14 - 6,16X_2 - 2,25X_1^2 + 2,31X_1 \cdot X_2.$$

Расчеты корреляционных зависимостей проводились с помощью программы для ЭВМ [81] «Программа расчета оптимального состава низколегированного трехкомпонентного сплава на основе меди»

Из приведенных уравнений следует, что жидкотекучесть повышается с увеличением содержания бора и температуры заливки сплава и понижается с увеличением содержания хрома, относительное удлинение снижается с увеличением содержания бора бора и хрома, а совместное увеличение содержание бора и хрома в меди увеличивает прочность. При этом плотность меди незначительно изменяется с добавками бора и хрома.

По результатам исследований сплавы системы Cu-Cr-B рекомендуются для получения фасонных отливок с содержанием хрома в интервале 0,07...0,12% и бора 0,02...0,06%, при совместно легировании содержание хрома и бора может варьироваться в пределах 0,3...0,9% и 0,03...0,09% соответственно [83]. При получении фасонных отливок из этих сплавов электротехнического назначения рекомендуются применение оболочковых форм.

### **2.3. Технологичность низколегированных сплавов системы медь-железо**

Как отмечалось выше, для современных машиностроительных технологий перспективным следует признать сплавы на основе системы медь – железо с

легирующими добавками, которые обеспечивают возможность получения достаточно высокой электропроводности [27,28], хотя и самостоятельно железо, вводимое в сплав, повышает электросопротивление меди, при этом достигаются более высоких показателей прочностных характеристик. В стандарты США ASTM включены 4 сплава (C19600...C19200) с массовой долей железа 0,8...2,6 %, из которых выпускается различная продукция в виде полуфабрикатов для различных отраслей энергомашиностроения. Эти сплавы принято называть железистыми бронзами, в зависимости от термообработки они способны обеспечить значения  $\sigma_B$  275...550 МПа и  $\delta_5$  до 18%. Сплавы системы медь–железо характеризуются как материалы с высокими показателями тепло- и электропроводности, а железистые бронзы, дисперсионно-твердеющие сплавы, могут являться конкурентами хромовых бронз с высокорентабельными экономическими показателями выпускаемой продукции, в виду того, что стоимость железа значительно ниже стоимости других традиционных легирующих элементов в низколегированных сплавах меди.

Железо отдельно, или в сочетании с фосфором и другими легирующими, может быть использовано в качестве основы для выплавки сплавов системы медь – железо. Кроме того, для изготовления сплавов этой группы возможно использование меди промышленной чистоты по ГОСТ 859-2001, т.е. допускается более высокие исходные значения содержания кислорода, что предполагает в том числе возможность использованием отходов, образующихся в цветной металлургии [68, 84].

В этой связи, автором проводились разработки низколегированных сплавов на основе системы медь – железо для перспективных технологий современного машиностроения, а также расширения областей применения низколегированных сплавов меди с железом, в том числе, в качестве литейных сплавов для изготовления фасонных отливок методами ЛПВМ, кокильного литья и методом ЛКД, который позволяет получать свойства сплавов, сопоставимые с металлом, полученным ковано-штампованными технологиями. Таким образом, автором

предлагаются низколегированные сплавы меди с минимальным содержанием железа (до 0,1 %), с промежуточным содержанием железа до 1 %, которые могут применяться в электротехнике вместо меди марки М1, и сплавы специального назначения, с высоким содержанием железа (более 2%), которые предполагают их применение для заготовок с хорошими антифрикционными свойствами, при сохранении высокой электропроводности.

### 2.3.1. Критериальная оценка диаграммы состояния системы медь - железо для синтеза низколегированных сплавов

Разработку сплавов на основе системы медь – железо проводили в нашей стране [22, 29] очень давно, однако, до настоящего времени, выпуск изделий, даже в виде полуфабрикатов, из них не производится. На рис. 2.1 представлена диаграмма состояния системы медь – железо.

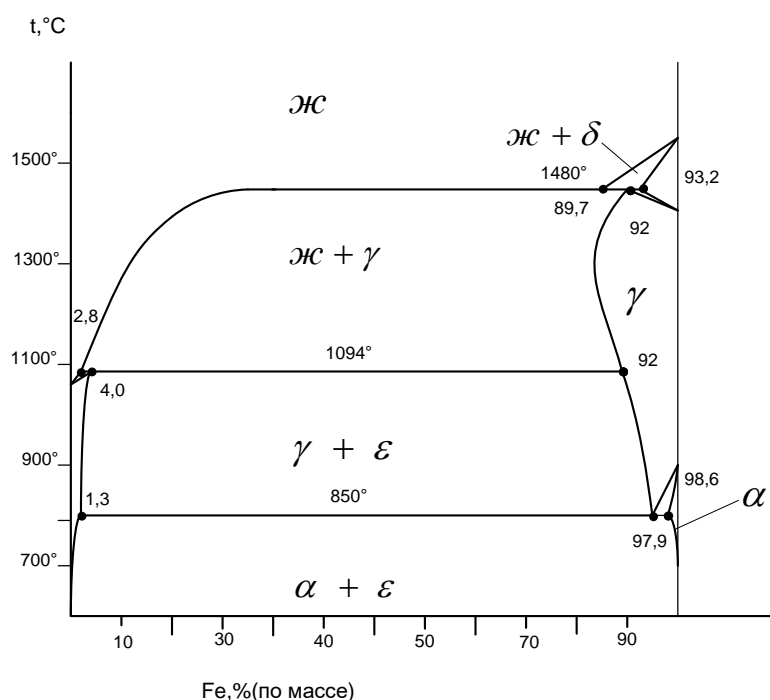


Рисунок 2.1. Диаграмма состояния медь – железо

С 80-х годов проводились исследования [85-87] по разработке и оптимизации составов низколегированных сплавов меди для фасонных отливок, с изучением прочностных свойств сплавов в литом состоянии, массовой доли железа в интервале 0,5...2,0 %. Одновременно проводились исследования металлургических особенностей подготовки расплавов указанной группы.



Длительное время считалось, что отсутствует полная или частичная смешиваемость меди с железом в жидком состоянии, однако в последнее время были получены данные свидетельствующие об отсутствии расслоения в системе медь – железо в жидком состоянии при температурах 1150...1400 °С. Одновременно, до сих пор в черной металлургии медь считается вредной примесью в железе [89].

В настоящее время, от прямой задачи построения диаграмм состояния по результатам физико-химического анализа и исследования физических свойств сплавов, исследователи постепенно переходят к обратной задаче – прогнозированию свойств сплавов и их компонентов на основе диаграмм состояния (которые постоянно дополняются и уточняются) по Б.Б. Гуляеву [90].

По диаграмме состояния можно провести комплексную оценку их связи со свойствами. Гуляев предложил несколько безразмерных критериев, уточняющих особенности сплавов по виду их диаграмм состояния.

На рис.2.2 представлен медный угол неравновесной диаграммы состояния Cu-Fe. На диаграмме обозначены точки a, b, c, d на диаграмме Cu-Fe, по которым представлены следующие критерии. Были рассчитаны следующие критерии неравновесной диаграммы медь –железо.

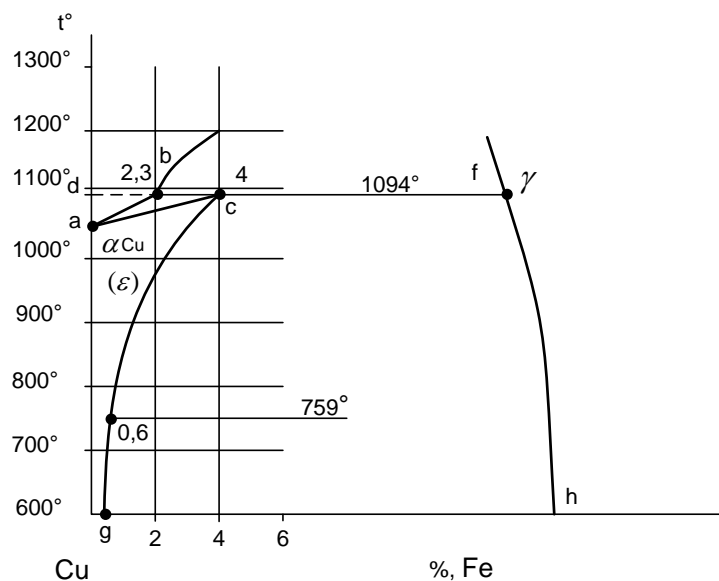


Рисунок 2.2. Медный угол неравновесной диаграммы состояния медь – железо

**Критерий растворимости**  $\alpha = bd$ . Он представляет собой предельную растворимость Fe в твердой фазе основы сплава Cu-Fe при температуре перетектического превращения, т.е. лиотектическую точку. Лиотектика (lyo – греч.) означает растворимость. Для системы Cu-Fe критерий  $\alpha = 4$  ат.%.

Предельная растворимость Fe указывает, какое количество атомов железа может содержать в своей массе медь без образования новой фазы.

**Критерий сочетания**  $\beta = bc$  (безразмерен). Представляет собой концентрацию новой перитектики – сочетания образующего основой сплава Cu с Fe, выраженное в атомных процентах. Для системы Cu-Fe при концентрации Fe до 10% вес атомные проценты совпадают с весовыми (см. диаграмму Cu-Fe). Фактически он соответствует предельной растворимости Fe в жидкой фазе основы сплава.

**Критерий распределения**  $\omega = bc/bd$ . Представляет собой отношение растворимости Fe в твердой и жидкой фазах основы сплава меди.

Для медного угла системы диаграммы состояния Cu-Fe,  $\omega = 4/2.3 = 1.7$ , т.е. критерий имеет положительное значение по сравнению с эвтектикой точкой, которая имеет критерий  $\omega$  отрицательный (как у системы Cu-Cr).

Величина критерия распределения  $\omega$  не связана с предельной растворимостью  $\alpha$  раствора.

Это очень важный критерий литого состояния, так как показывает в какой части зерна, и с какой интенсивностью изменяется концентрация железа при первичной кристаллизации. При перетектическом превращении концентрация железа (и восходящем растворе) в центре зерна концентрация железа возрастает, а по границам литого зерна снижается в отличие от эвтектики, которая образуется по границам зерна.

**Критерий термообработки**  $\gamma = cf/hg = 840/995 = 0.8$ . Этот критерий показывает возможность термического упрочнения сплава в результате закалки и старения. Для системы Cu-Fe это означает, что от  $T=1094^\circ \text{C}$  (см. диаграмму

состояния Cu-Fe) растворимость новой фазы, в частности  $\gamma$  - Fe уменьшается при снижении температуры, а эта новая фаза обладает достаточной твердостью. Чем меньше величина  $\gamma$ , тем термообработка эффективнее, т.е. упрочняющая термическая обработка положительная.

**Критерий температуры**  $od/oa = 1094 - 1083 = 11$ . Этот критерий представляет собой отношение температуры первого превращения (перетектического) к температуре плавления основы сплава, т.е. меди. Этот критерий очень важный показатель для жаропрочных сплавов. Он показывает насколько будет отличаться температура плавления межзеренной зоны от температуры плавления основного сплава.

**Критерий пористости**  $\delta = ad/cd = 1$ . Это отношение разности температуры плавления основы сплава Cu и точки перитектики к предельной растворимости в твердой фазе. Косвенно, критерий является показателем интервала кристаллизации сплава. Считают, что чем больше показатель  $\delta$  тем интенсивнее развивается усадочная пористость в сплаве. Анализ этой части диаграммы медного угла Cu-Fe показывает, что показатель  $\delta$  можно охарактеризовать как незначительное. Интервалы кристаллизации (равновесия) для сплавов содержащих 0,5 – 2,5 % Fe примерно находятся в пределах  $\Delta T \approx 1 - 11$  °C.

**Критерий жидкотекучести**  $\lambda = ad/bd = 11/2.3 = 4,8$ . Его величина соответствует котангенсу угла, между линией ликвидус с осью температур и котангенсу угла между линией ликвидус с перитектической платформой. По сравнению с эвтектическими сплавами, у сплавов Cu-Fe этот показатель значительно ниже.

**Критерий пленообразования**  $\Delta H$ . За основу критерия принято показатель для  $Al_2O_3 = 400$ , который образуется на меди так, что все основные элементы (за исключением меди) не оказывают влияния на образование плен. Для Fe  $\Delta H =$

196 (более высокие значения только у Si = 210, Cr = 270; наименьшие у Ni = 58, Zn = 83, Su = 138).

Система Cu-Fe относится к сплавам с восходящей перитектикой в медном угле диаграммы состояния. Характерно, что восходящие перитектики аналогичные системе Cu-Fe присущи тугоплавким металлам V, Co, Mo, W и отдельным РЗМ, иридию и прочим металлам, которые труднорастворимы в меди. Другие, более простые диаграммы состояния, как Cu-W не построены из-за трудности растворения W в Cu. Таким образом, можно отметить систему Cu-Fe, как сплав для получения которого на практике не требуется особый подход (введение тугоплавких элементов) к металлургической подготовке расплава. Кроме того, для всех систем с восходящей перитектикой характерно наличие областей не смешиваемости.

**Оценка критерия растворимости  $\alpha$ .** Сравнение критериев растворимости  $\alpha$ , приведенных Б.Б. Гуляевым показывает, что наиболее высокие их значения у Zn (31,9), Be (16,4), Al (16,0), Si (11,5), а наименьшие показатели у Zr (0,8), Cr (0,8), Ni (1), Mn (1). Показатель  $\alpha$  у Fe, равный 4, близок к показателям  $\alpha$  у Sn (7,6), Cd (2,4), Sb (6,0). Но все равно показатель  $\alpha$  у Fe почти в два раза меньше чем значение растворимости у олова. При этом необходимо учитывать, что показатели  $\alpha$  даны для твердого состояния сплавов и не учитывают температуру плавления легирующего элемента. Действительно, температура плавления Sn, Sb, Cd значительно ниже, чем у Fe. Но поскольку при приготовлении сплавов учитывается процессы «плавление и растворение», то и по показателям растворимости, железо можно отнести к труднорастворимым компонентам, что необходимо учитывать при разработке технологии плавки этих сплавов в плавильных агрегатах различной конструкции.

**Оценка критерия распределения  $\omega$ .** Сравнение значений  $\omega$  у Cu-Fe с другими системами Cu-X, входящими в состав низколегированных сплавов, показывает, что по показателям  $\omega$ , который у Fe (1,7) значительно меньше, чем у других легирующих: Ni (0,75); Zn (0,86); Al (0,89); Si (0,66); Su (0,7); Cr (0,5);

Zr (0,11), т.е. для системы Cu-Fe концентрация железа в центре литого зерна выше, чем по периферии, что подтверждается практикой. Значения  $\omega < 0.05$  относятся к вредным примесям, это Bi; Pb; Te; Se; S, однако эти элементы иногда применяют как легирующие в низколегированных сплавах.

**Оценка критерия термообработки  $\gamma$ .** Критерий термообработки у Fe в системе Cu-Fe равен 0,81 близок к значениям  $\gamma$  у Cr (0,98), Zr (0,99), Be (0,76). Однако оценку этого критерия необходимо производить осторожно, т.к. у Б.Б. Гуляева примерно сопоставимые показатели  $\gamma$  даны для легирующих элементов, которые являются твердосплавными, т.е. не склонными к термообработке, у Sn (0,84), Sb (0,62) и т.д.

**Оценка критерия пористости  $\delta$ .** Для Fe этот критерий составляет значение «1» и аналогичен системам с узким интервалом кристаллизации, где  $\Delta T = T_{\text{л}} - T_{\text{с}}$  для систем с легирующими элементами сравнимыми с концентрациями (0,1...3%) характерными для применения в низколегированных сплавах, т.е. в сравнении с Cu-Sn, Cu-Zn должно производиться именно при таких условиях, т.к. эти системы по критериям пористости  $\delta$  Б.Б. Гуляевым отнесены к системам с интенсивным развитием рассредоточенной пористости.

**Оценка критерия жидкотекучести  $\alpha$ .** Показатели жидкотекучести сплавов системы Cu-Fe до 1% Fe, полученные [85] по стандартным технологическим пробам (спиральным) свидетельствуют, что они примерно находятся на уровне или немного выше значений жидкотекучести чистой меди (такие же показатели характерны для сплавов содержащих Zn, Al). Интервалы кристаллизации  $\Delta T$  у сплавов меди с железом незначительные. Например, у сплавов с содержанием 0,6% Fe  $\Delta T = 1^\circ \text{C}$ ; для 1% Fe  $\Delta T = 2,5^\circ \text{C}$ , т.е. фактор интервала кристаллизации, который влияет на жидкотекучесть сплавов по современным теориям литейных процессов для низколегированных сплавов Cu-Fe малозначим [86]. В этом случае действуют другие физические величины. В частности, это могут быть показатели теплоемкости: у меди удельная

теплоемкость (при 20° С) составляет 0,092 кал/г\*град, а у железа 0,152 кал/г\*град, т.е. выше более чем в 1.5 раза (для сравнения для Al теплоемкость наибольшая 0.215 кал/г\*град). Известно [3], что сплавы, имеющие более высокие значения теплоемкости требуют больший расход энергии при нагреве на 1° (и более), но и теплоотдача при заливке у них медленнее, следовательно, это способствуют повышению времени жидкоподвижности сплавов [1]. Кроме того, играет так же фактор теплопроводности сплава, который у меди, как известно, наибольший. При этом, что все же любопытно, что показатели жидкотекучести у меди достаточно высокие.

Это очень важный критерий для литого состояния, который показывает в какой части зерна и с какой интенсивностью изменяется при первичной кристаллизации концентрация железа. При перитектическом превращении концентрация железа, в восходящем растворе, в центре зерна концентрация железа возрастает, а по границам литого зерна снижается, в отличие от эвтектических сплавов, которая образуется по границам зерна.

Таким образом, на основе прогнозирования основных свойств, проведен критериальный системный анализ неравновесной диаграммы состояния системы медь-железо, характерной для литого состояния, который позволяет приступить к синтезу низколегированных сплавов меди с железом, что предполагает получение высоких значений электро- и теплопроводности с хорошими механическими, и эксплуатационными свойствами, и позволяет использовать этот сплав для получения фасонных отливок в машиностроении, электронной, электротехнической промышленности, которые могут быть получены различными способами литейной технологии.

### **2.3.2. Разработка состава низколегированного литейного сплава медь-железо-фосфор**

Согласно диаграмме состояния, Cu-Fe (рис.2.1) железо практически не растворяется в меди и, можно предположить, что не оказывает существенного влияния на ее тепло- и электропроводность. При переплаве медного лома,

загрязненного железом, последнее окисляется в первую очередь с образованием оксидов железа (главным образом  $Fe_3O_4$ ), которые так же существенно не снижают физико-механические свойства сплава. В присутствии небольших добавок фосфора, в основном как раскислителя, сплавы этой системы имеют достаточно высокие литейные свойства, что может их рекомендовать для получения фасонных отливок, для которых не требуется повышенных коррозионной стойкости, в частности, для литых пресс-форм литье под давлением. Литье пресс-формы работает в условиях «нагрев-охлаждение». Для таких изделий необходима повышенные значения окалиностойкости и жаропрочности, характерные для основных свойств системы Cu-Fe-P.

Разработка состава сплава системы Cu-Fe-P проведена методом планируемого эксперимента [87-88] путем реализации матрицы полного многофакторного эксперимента вида  $2^{4-2}$ . Верхний и нижний уровни варьирования по железу  $X_1$  составлял  $-0,08$  и  $+0,16\%$  (основной уровень  $0,12\%$ ), а по фосфору  $X_2$  соответственно  $-0,03$  и  $+0,08\%$  (основной уровень  $0,04\%$ ). В качестве параметров оптимизации определены: электропроводность  $\omega$  (М/Ом·мм<sup>2</sup>); временное сопротивление разрыву  $\sigma_B$  (МПа); относительное удлинение  $\delta$  (%); твердость НВ; горячеломкость  $\Gamma$  (мм); жидкотекучесть  $\lambda$  (м). В результате обработки опытных данных получены следующие регрессионные уравнения регрессии:

$$\omega = 45,55 - 0,65X_1 - 0,65X_2 - 0,6X_1 \cdot X_2;$$

$$HB = 566 - 160X_1 + 25X_2 + 25X_1 \cdot X_2;$$

$$\sigma_B = 273,7 + 2,12X_1 - 1,12X_2 + 1,62X_1 \cdot X_2;$$

$$\delta = 33,5 - 1X_1 - 0,5X_2;$$

$$\lambda = 0,42 + 0,11X_1 + 0,3X_2 + 0,6X_1 \cdot X_2;$$

$$\Gamma = 31,5 - 9X_1 + 11X_2 + 11X_1 \cdot X_2.$$

Расчеты корреляционных зависимостей проводились с помощью программы для ЭВМ [81] «Программа расчета оптимального состава низколегированного трехкомпонентного сплава на основе меди». Наиболее высокие значения электропроводности имел сплав, содержащий Fe 0,08%; P 0,03%. Механические

свойства всех сплавов, т.е. содержащих железо от 0,08 до 0,15% и фосфора 0,03-0,05% характеризуются следующими показателями  $\sigma_{\text{в}} = 280-300$  МПа и  $\delta = 30-35\%$ , т.е. достаточно высокими значениями. Литейные свойства (жидкотекучесть и горячеломкость) удовлетворительные. Такой сплав может быть рекомендован для изготовления пресс-форм ЛПД и ЛКД для литья сплавов со средними температурами плавления (алюминиевые, магниевые и цинковые сплавы).

#### **2.4. Особенности кристаллизации низколегированных сплавов системы медь - железо**

Сплавы системы медь - железо (рис.2.1), которые часто называют железистыми бронзами (от 1 - 2,6 % Fe) кристаллизация которых происходит в области между линиями ликвидуса и солидуса, отличаются от составов с «классическими» характеристиками, происходящими при перитектических превращениях.

Повышения прочностных свойств для сплавов содержащих железо в интервале содержания 1...2,6% Fe, связано с тем, что повышение прочностных свойств происходит при образовании  $\epsilon$ -фазы, которая является продуктом реакции перитектического превращения неравновесного состояния для диаграммы Cu-Fe (с более высокими скоростями охлаждения), которая сдвигается в сторону меньших значений фазы, содержащей железо (менее 2,8%), и возникают при неравновесной кристаллизации, характерной для литого состояния. Это связано с разницей скоростей затвердевания при заливке форм с различными теплофизическими параметрами (скоростью теплоотвода).

Диаграмма состояния системы Cu-Fe изучалась многими авторами и в последних работах показано, что ранее существующие противоречивые утверждения о полной или частичной не смешиваемости Cu-Fe не совсем убедительны. Вместе с тем, имеется практика приготовления низколегированных сплавов системы Cu-Fe с содержанием Fe от 0,2 до 4,0 % (железистая бронза), которая отмечает трудности получения литых изделий,



структурами, обозначенными на равновесной диаграмме состояния Cu-Fe в районе медного угла.

Диаграмма состояния в районе медного угла (рис.2.2) характеризуется наличием перитектического превращения:



Превращение происходит при 1094 С°, при наличии восходящих линий ликвидуса и солидуса, которые характерны только для сплавов меди с тугоплавкими элементами (Fe, Ni, V, Co, и др.). Низколегированные сплавы Cu-Fe (до 4% Fe) характеризуются небольшими интервалами кристаллизации ( $\Delta T = T_{\text{л}} - T_{\text{с}}$ ) в пределах значений  $\Delta T = 1 \dots 10$  С°, что отличает эти сплавы от других промышленных сплавов на основе меди.

Микростроение литых сплавов Cu-Fe характеризуется наличием двух фаз и такая система способна к термообработке. Учитывая, ограниченное число сведений [85] по плавке и литью сплавов меди с железом, был приведен физико-химический анализ особенностей кристаллизации сплавов Cu-Fe в процессе затвердевания литых заготовок [91,92].

Отмечено, что несмотря на отсутствие в диаграмме состояния Cu-Fe области не смешиваемости получения однородных жидких расплавов связана с определенными трудностями получения жидкого металла с однородным распределением Fe в жидкой меди, во-первых, необходимо повышение перегрева меди выше линии ликвидуса до 1250...1350 °С, перед введением Fe в жидкую медь, а во-вторых, интенсивное перемешивания расплава. Наиболее удобны для выплавки сплава высокочастотные индукционные печи марок ИСТ различной емкости, с применением графитошамотных тиглей.

Установлено, что для получения качественных низколегированных медных отливок, с последующей термомеханической обработкой, зависят от чистоты железистой составляющей. В этой связи, рекомендуется применения электротехнического железа АРМКО, в виде катанки Ø25мм с содержанием

углерода в интервале 0,02...0,05 % и с наименьшим количеством вредных примесей Mn, Si, Al, Ni и др.

Не менее важным является значение имеют параметры характеризующие процессы кристаллизации расплавов меди с железом, сведения по которым весьма ограничены.

Процессы равновесной и неравновесной кристаллизации можно оценить двумя параметрами (без учета других физико-химических факторов): температурным и концентрационным интервалами кристаллизации, коэффициентами распределения и темпом кристаллизации меди [66].

$$\delta t = t_L - t_C \quad (2.3)$$

$$\delta C = C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}} \quad (2.4)$$

$$K = C_{\text{ТВ}} / C_{\text{ж}} \quad (2.5)$$

Температурные и концентрационные интервалы затвердевания сплавов систем Cu-Fe и расчетный коэффициент распределения, выполнены с использованием малых шагов температуры  $\delta t$  на основании вида равновесной диаграммы состояния системы Cu-Fe, и для сплавов, имеющих практические значения, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Параметры интервалов кристаллизации сплава Cu-Fe

Содержания Fe % вес	Температурный интервал кристаллизации $\delta t = (t_L - t_C)$	Концентрационный интервал кристаллизации $\delta C = C_T - C_{\text{ж}}$	Коэффициент распределения $K = C_T / C_{\text{ж}}$
0,25	0,4	0,245	1,5
0,5	0,8	0,375	1,5
0,75	1,0	0,6	1,5
1,0	1,4	0,87	1,5
1,5	2,0	1,25	1,5
2,0	2,25	1,43	1,5
2,5	2,5	1,48	1,5

Согласно данным таблицы в низколегированных сплавах системы Cu-Fe коэффициент распределения железа в меди величина постоянная, а его значение

больше единицы. В сплаве, образующем медные растворы с нулевым интервалом кристаллизации распределения всех компонентов равно единице.

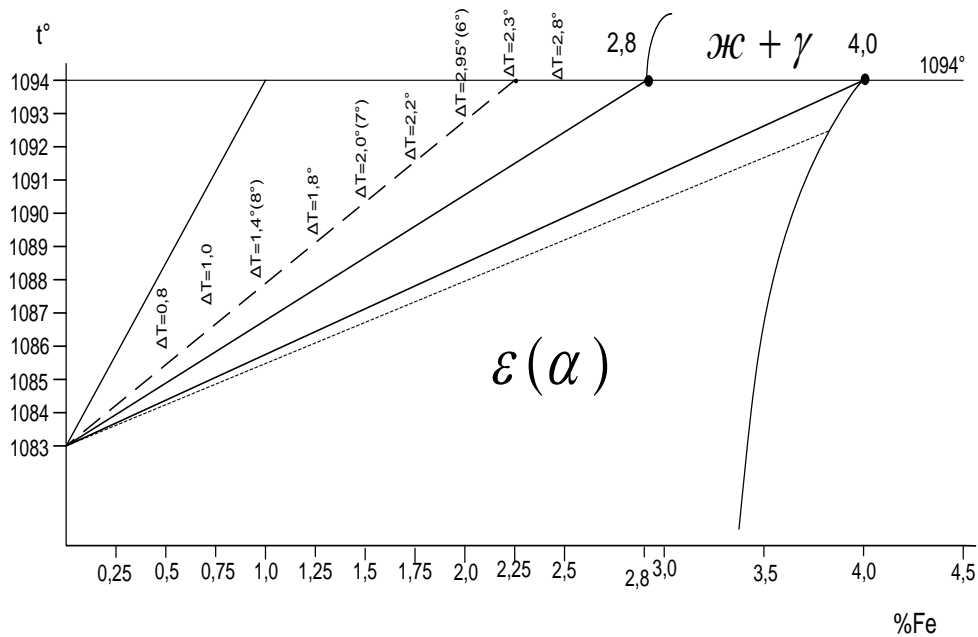
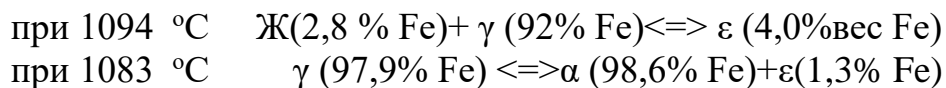


Рисунок 2.3. Диаграмма состояния медного угла сплавов медь-железо при неравновесной кристаллизации металла в форме



Таким образом, можно отметить, что структура твердого сплава системы Cu-Fe характеризуется неоднородностью состава в зависимости от условий кристаллизации, особенно в условии неравновесной, реальной кристаллизации, т.е. при затвердевании расплава с большей скоростью в литейной форме (рис.2.3).

Для более полной характеристики кристаллизации сплавов на основе рассмотренных особенностей диаграммы состояния, необходима оценка значений показываемого темпа кристаллизации [92]. Темпом кристаллизации (i) называют приращение количества твёрдой фазы  $d_{\text{тв}}$  при понижении температуры на  $dt$  (используя диаграммы состояния)\*.

$$i = dm_{\text{ТВ}} / dt \quad (2.6)$$

При помощи оценки значений темпа кристаллизации, рассчитанных на основании анализа диаграммы состояния бинарных сплавов, можно оценить характер кристаллизации сплавов в исследовании между температурами ликвидус и солидус.

У одних сплавов, как показано в [92] основная масса твёрдой фазы выпадает в верхней части интервала кристаллизации ( $\Delta T = T_{\text{Л}} - T_{\text{С}}$ ), вблизи линии ликвидуса сплава, это характерно для сплавов расположенные по составу около более тугоплавких компонентов. В сплавах, расположенных по составу около легкоплавкого компонента, наоборот, основная масса твердой фазы выпадает около линии солидуса. К таким сплавам можно отнести сплавы системы Cu-Fe. Нетрудно утверждать, что это особенность различий в темпах кристаллизации имеет существенное значения при формировании литого состояния, что в конечном итоге существенно определяет структуру и качество литого металла в отливках.

Наличие двух линейных зависимостей ликвидуса и солидуса на участке диаграммы состояния Cu-Fe при содержании железа 0,1...3,0% (вес) позволяет математически вычислить темп кристаллизации этих сплавов (практически любого состава), определив уравнение прямых зависимостей с учётом постоянства угловых коэффициентов линий ликвидуса и солидуса (рис.2.2).

$$\text{В общем случае } m_{\text{ТВ}} = (C_{\text{ж}} - C_0) / C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}, \quad (2.7)$$

где,  $C_0$  – равновесная концентрация;

$C_{\text{ж}}$  – концентрация жидкой фазы при  $t_{\text{п}}$ ;

$C_{\text{ТВ}}$  – концентрация твердой фазы;

$m_{\text{ТВ}}$  – масса твёрдого сплава.

Заменив  $C_{\text{ж}}$  и  $C_{\text{ТВ}}$  их выражениями через температуру (рисунок 1) получим  $m_{\text{ТВ}} = f(t)$  и продифференцировав уравнение находим темп кристаллизации:

\*- к скоростям кристаллизации (затвердевания) т.е. зависимости кол-во твёрдой фазы от влияния ( $\tau$ ) этот коэффициент не имеет никакого отношения.

$$i = dm_{ТВ} / dt \quad (2.8)$$

Для системы Cu-Fe линии ликвидуса и солидуса в интервале концентраций 0,1-3,0% Fe на диаграмме состояний прямые линии и отсюда уравнения линий ликвидуса и солидуса можно выразить в виде:

$$t(Л) = t_0 - \alpha C_{ж} \quad (2.9)$$

$$t(Л) = t_0 - \alpha C_{ТВ} / k, \quad (2.10)$$

где,  $\alpha$  – угловой коэффициент;

$k$  – коэффициент распределения.

При температуре ликвидуса  $t_{Л}$  состав жидкости равен среднему составу сплава  $C_0$ , следовательно:

$$t_{Л} = t_0 - \alpha C_0 \quad (2.11)$$

$$C_0 = (t_0 - t_{Л}) / \alpha \quad (2.12)$$

Количество твердой фазы по правилу рычага определяется:

$$M_{ТВ} = (C_{ж} - C_0) / C_{ж} - C_{ТВ} \quad (2.13)$$

Выразив составы через температуру получим:

$$M_{ТВ} = t_{Л} - t_c / (1 - k)(t_0 - t) \quad (2.14)$$

Отсюда темп кристаллизации можно оценить:

$$i = dm_{ТВ} / dt = t_{Л} - t_c / (1 - k)(t_0 - t) \quad (2.15)$$

Темп кристаллизации оказывает существенное влияние на литейные свойства сплавов, в частности, определяет свойства сплавов с интервалом затвердевания:

- вид объемной усадки (раковины, поры);
- опасность появления трещин;
- характер макроструктуры;
- жидкотекучесть.

На рис. 2.4. представлены значения темпа кристаллизации сплава Cu-1% Fe в интервале кристаллизации 1087 -1085 °С, из которого следует, что при приближении к температуре солидуса темп кристаллизации непрерывно увеличивается.

$$i = 1087 - 1085 / (1-1,5) (1083-1085) = 2 / +1 = 2 \quad (2.16)$$

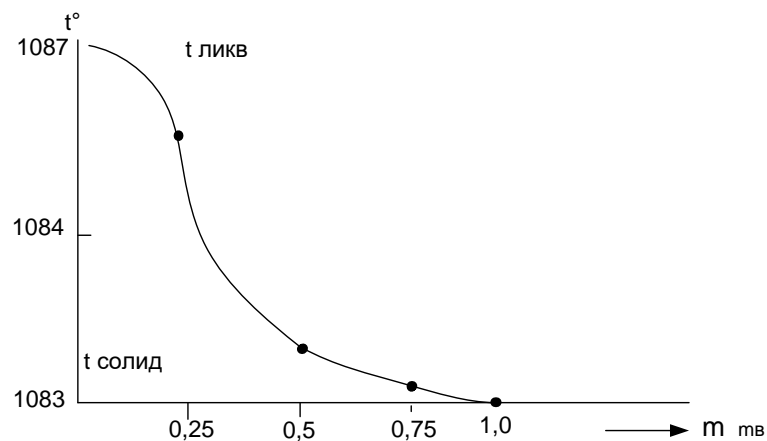


Рисунок 2.4 - Темп кристаллизации сплавов Cu –Fe (1 %)

Таким образом установлено, что темп кристаллизации сплава Cu-1%Fe в интервале кристаллизации 1087 -1085 °С при приближении к температуре солидуса темп кристаллизации непрерывно увеличивается, что определяет динамику неравновесной кристаллизации сплавов и образованию пересыщенного твердого раствора железа в меди.

В результате проведенных расчетов, были получены результаты, которые позволяют говорить о высокой технологичности сплавов системы медь – железо, что позволяет перейти к синтезу низколегированных литейных сплавов, сочетающих высокие электротехнические, механические и эксплуатационные характеристики, которые могут быть использованы в качестве замены отливок из меди промышленной чистоты.

### Выводы к главе 2

1. По результатам исследований, установлено, что сплавы системы Cu-Cr-B могут рекомендованы для получения фасонных отливок с содержанием хрома в интервале 0,07...0,12% и бора 0,02...0,06%, а при совместном легировании содержание хрома и бора может варьироваться в интервале 0,3...0,9% и 0,03...0,09% соответственно. Сплав рекомендуется для получения фасонных отливок электротехнического назначения, при этом рекомендуется применение форм на лигносульфонатном связующем.

2. Проведен критериальный системный анализ неравновесной диаграммы состояния системы медь-железо, характерной для литого состояния, который позволил перейти к синтезу литейных низколегированных сплавов системы меди с железом. Применение сплава меди с железом, предполагает получение высоких значений электро- и теплопроводности с хорошими механическими и эксплуатационными свойствами отливок и заготовок. Что позволяет использовать этот сплав для получения отливок для машиностроения, электронной, электротехнической промышленности, которые могут быть получены различными способами литейных технологий.

3. Определены критерии повышения литейных свойств, наиболее перспективных низколегированных медных сплавов, в том числе и некоторых пленообразующих сплавов, путем сочетания компонентов с традиционными легирующими элементами, характерными для традиционных литейных медных сплавов – олово, цинк и др. в сочетании с применением эффективных раскислителей: фосфора бора и лития. Для получения фасонных отливок наиболее перспективными являются сплавы на основе систем: Cu-Fe-P; Cu-Fe; Cu-Si-Ni; Cu-Cr-B.

4. Разработаны составы литейных трех- и четырехкомпонентных низколегированных сплавов на основе меди, в том числе легированных железом от 0,08 до 0,2 % и фосфором 0,03...0,05 %, которые характеризуются высокими механическими свойствами ( $\sigma_{\text{в}} = 280-300$  МПа и  $\delta = 30-35\%$ ), при достаточно высоких значениях литейных свойствах (жидкотекучесть и горячеломкость) сплавов. Такие сплавы могут быть рекомендованы для изготовления фасонных отливок.

5. Установлено, что для получения отливок их низколегированных медных сплавов, с последующей термообработкой, зависят от чистоты железистой составляющей. В этой связи, для выплавки сплавов меди с железом, рекомендуется применения железа АРМКО с содержанием углерода 0,02...0,05

%, которое содержит наименьшее количество вредных примесей Mn, Si, Al, Ni и др.

б. В результате анализа темпа кристаллизации сплавов системы медь – железо, установлено, что темп кристаллизации сплава Cu-1%Fe в интервале кристаллизации 1087 -1085 °С при приближении к температуре солидуса непрерывно увеличивается, и это определяет динамику неравновесной кристаллизации сплавов и образованию пересыщенного твердого раствора железа в меди, что предполагает дисперсионно-упрочняющую термообработку сплавов меди с железом.



### 3. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОДГОТОВКИ РАСПЛАВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В процессе металлургической переработки медь проходит несколько стадий передела. В начальной стадии вырабатывают «черновую» медь, которая содержит около 1...1,5 % примесей. Пирометаллургическое рафинирование меди предусматривает выделение из «черновой» менее благородных, т. е. более электроотрицательных чем медь примесей, для этого используют большую по сравнению с медью их способность к окислению с промежуточной отливкой меди в аноды для электролитического рафинирования.

В настоящее время, катодную медь частично подвергают дополнительному переплаву в отражательных печах для удаления примесей до еще меньших значений, с целью получения литых заготовок в виде слитков, из которых производят полуфабрикаты из меди (плит, листов, полос, лент, катаных прутков, труб и т. д.). Отражательная плавка меди включает в себе два основных периода: окисление и восстановление. Жидкую катодную медь при этом вначале окисляют, насыщая ее оксидом  $\text{Cu}_2\text{O}$  с помощью которого, удаляются примеси до наименьших показателей, а затем проводят восстановление меди различными способами до получения металла повышенного качества с регламентированным содержанием кислорода и примесей.

Отечественная промышленность выпускают медь 16-ти марок по ГОСТ 859–2001 [10]. Марку меди определяет количество содержащихся в ней примесей таких как: Bi, Sb, As, Fe, Ni, Pb, Sn, Zn, P, Ag, S и O. Так, в меди M00 содержится суммарно 0,01% примесей, в меди марок M1, M2, M3 – соответственно содержание 0,1, 0,3 и 0,5% примесей.

Примеси, как правило входящие в твердый раствор, снижают тепло- и электропроводность меди. Наиболее сильно уменьшают электропроводность примеси P, As, Sn [11]. Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства меди, являются Bi, Pb, S и O. Свинец и висмут незначительно растворимы в меди и образуют по границам зерен легкоплавкие

эвтектики, что приводит к красноломкости меди. Сера и кислород также нерастворимы в меди и образуют эвтектики  $\text{Cu-Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ , но красноломкость они не вызывают, так как их температура плавления ( $1067^\circ\text{C}$  и  $1065^\circ\text{C}$  соответственно) выше температур горячей обработки давлением. Однако эти эвтектики весьма хрупкие, и их наличие даже в небольших количествах приводит к снижению пластичности.

Особенно вредной примесью в меди является кислород. Диаграмма состояния  $\text{Cu-O}$ . За основу можно принять в виде количественных характеристик диаграмму состояния, представленную на рис. 1.4. Максимальная растворимость кислорода в меди при температуре эвтектического превращения ( $1065^\circ\text{C}$ ) оценивается значением равным  $0,025\%$  (по массе) ( $\alpha$ -фаза).

Известны [11] следующие количественные характеристики кислорода в твердом растворе меди ( $\alpha$ -фаза):  $0,009\%$  (мас.) и  $0,004\dots 0,016\%$  (мас.) при  $900^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$  соответственно.

Точка образования эвтектики обозначена при концентрации кислорода равной  $0,39\%$  (мас.). Данных о растворимости кислорода в меди при температуре  $20^\circ\text{C}$  не существует, и она подразумевается равной нулю или очень малой величиной.

Согласно данным таблицы 1.1 самой высокой электрической проводимостью обладает медь бескислородная (МБ). Основными металлургическими приемами [35,36] плавки (МБ) является обеспечение в расплаве наиболее низкого содержания кислорода и водорода. Плавка производится с применением углеродосодержащих (кокс, графитовая крошка) раскислителей только [32] поверхностного действия в герметически закрытых печах с применением инертной или восстановительной атмосферой. Отличительная особенность, что для выплавки низколегированных сплавов меди, как правило, такого глубокого раскисления расплава не требуется [68].

### 3.1. Metallургические процессы плавки низколегированных медных сплавов

Рассматривая процессы металлургического процессов низколегированных сплавов на основе меди, следует отметить, в первую очередь, что используются компоненты в различных сочетаниях и количествах (как правило, превышающих примесные значения), которые применяются в качестве легирующих добавок для повышения технологических свойств меди, прочностных характеристик при обычных и повышенных температурах (жаропрочность, жаростойкость и окалиностойкость), а также ряда других технологических и литейных свойств. Эти сплавы используются для получения разнообразной номенклатуры изделий во многих отраслях современной техники. Даже такие вредные примеси в меди как сера, фосфор и висмут, самостоятельно или с другими элементами используются в современных сплавах. Так, в стандарты США включен сплав системы Cu-S (ASTMB124, C14700) с содержанием серы 0,2...0,5% ( $Cu + S \geq 99,9\%$ ), а в стандартах Германии есть сплав (DIN 17666) с 0,3...0,5% серы и 0,003...0,012% фосфора, из которых производится широкая номенклатура изделий и полуфабрикатов с высокой электропроводностью, получаемые автоматической обработкой (массовое производство), а кроме того, разнообразные профили, стержни и т. п.

Для изготовления специальных электротехнических контактов высоковольтной арматуры используют специальный сплав с содержанием висмута 0,2...0,3% и добавками бора. Висмут предотвращает привариваемость в контактной паре. Обе эти добавки обеспечивают высокорентабельные показатели продукции, так как себестоимость серы и висмута, значительно ниже себестоимости практически всех легирующих компонентов, используемых в низколегированных сплавах меди.

Одной из первых примесей, которая извлекается из меди на стадиях пирометаллургической переработки, является олово, которое, одновременно, было первым легирующим компонентом, нашедшим применение для

повышения прочностных характеристик, так называемых, «телеграфных» бронзах (0,3...1,0% Sn) еще в начале XIX века. При этом, удаление олова при окислительном рафинировании вызывает серьезные трудности. Примеси олова обычно окисляются до  $\text{SnO}_2$ , которая находится в жидкой меди в виде продолговатых, длинных, игольчатых, пустотелых, звездообразных кристаллов, которые трудно удалится из расплава. Кроме того, оксид  $\text{SnO}_2$  не образует силикатов, что еще более затрудняет процесс удаление  $\text{SnO}_2$  из расплава.

Этот фактор показывает, что один и тот же компонент ведет себя по-разному на различных стадиях металлургической технологии производства меди. Однако при разработке металлургических процессов производства высококачественных сплавов низколегированной меди необходимо постоянно учитывать особенности поведения одних и тех же элементов, когда они являются примесями или как легирующими элементами.

Еще одной группой легирующих элементов в низколегированной меди и не встречающихся в меди в виде примесей, являются Cr, Zr, Mg, Cd, Al, Mn, Si, Co, Ti и другие. Каждый из этих легирующих компонентов, обладает особыми металлургическими критериями расплавления при их введении в медный расплав, связанные с их термодинамикой и физико-химической природой.

При решении задачи по легированию меди, в первую очередь, стоит вопрос взаимодействия медного расплава с кислородом. При этом задачи стоят прямо противоположные. Если при пирометаллургическом процессе главным считается задача как можно более глубокого и быстрого удаления примесей окислительной обработкой, то в металлургическом производстве медных низколегированных сплавов главным следует признать мероприятия, обеспечивающие минимальное окисление легирующих элементов при их введении в медный расплав. Как правило, практически все современные низколегированные сплавы на медной основе ориентированы и производятся в условиях открытой металлургической плавки. Даже бескислородная медь на некоторых предприятиях изготавливается открытой плавкой. Этот фактор

весьма существенным, так как ряд новых сплавов, содержащих в качестве основных легирующих добавок элементы с высокой химической активностью, разрабатывались в условиях опытных плавов в защитной атмосфере или в вакууме (сплавы, содержащие Cr, Zr, Ti, Mg и др.). Поэтому металлургические и технико-экономические показатели сплавов, приготовленных в условиях вакуума и в открытой атмосферной плавки существенно отличаются и недостаточно изучены и исследованы.

Известно, что в исследованиях и практической работе металлурги используют [68] имеющиеся сведения о физико-химических и металлургических процессах, которые протекают в расплавах, отличающихся по составу многочисленных марок деформируемых и литейных бронз и латуней, где содержание основных легирующих элементов превышает их содержание на один-два порядка чем в низколегированных сплавах.

Например, если сравнить два сплава бронзы, деформируемый БрОЦС4-4-4 (ГОСТ 5017–2006) и литейной БрО5Ц5С5 (ГОСТ 613–79), видно, что содержание одного из легирующих элементов в их основе регламентируется в интервале значений 3...5%, а в низколегированной меди содержащей Sn, Zn, Pb ограничивается более узким интервалом содержания Sn (0,3...0,5%) и др. элементы, так как основным свойством этих сплавов являются максимальные показатели электропроводности, которые достигаются при строго оптимальных содержаниях с допусками в десятые и сотые доли процента.

В этой связи, появились проблемы, связанные с обобщением теоретических основ и опытных данных с разработкой металлургических особенностей плавки и литья низколегированных сплавов меди, затрагивающие целый ряд самостоятельных разделов.

На первом месте, безусловно, стоит поведение кислорода в расплавах меди с различными легирующими элементами. Для дисперсионно-твердеющих сплавов, например, таких как сплавы меди с железом, наиболее высокие прочностные свойства достигаются термообработкой. Как правило, закалка со

старением, поэтому проведение операции модифицирования представляется нецелесообразным.

Вопросы теории и практики взаимодействия кислорода с жидкой медью изучались и публиковались с конца XIX века и по настоящее время.

В этих работах появлялись различные точки зрения на механизмы взаимодействия кислорода с жидкой медью, которые не всегда могли согласоваться друг с другом, но на настоящий момент, можно сделать анализ публикаций и установить наиболее вероятные и объективные данные по следующим проблемам:

- Термодинамические расчеты по системе медь-кислород;
- Кинетические процессы, характеризуемые значениями диффузии кислорода в меди;
- Структурно-чувствительные свойства системы Cu–O (плотность, вязкость, поверхностное натяжение);
- Исследования по изучению структуры и свойств жидких систем с использованием дифракции рентгеновских лучей, методами рассеивания нейтронов и др.

Отдельно следует отметить вопросы обсуждения многочисленных авторских публикаций опытных работ, проведенных в разное время, при плавке в различных агрегатах с учетом разнообразных технологических факторов, выбора разных марок меди и др., которые могут значительно дополнить и сопоставить достоверность работ авторов теоретических и экспериментальных исследований в системе медь - кислород (рис.1.4).

Диаграмма состояния системы Cu–O рассматривалась в работах ряда исследователей различных стран. За основу можно принять в виде количественных характеристик диаграмму состояния, приведенную в работе [67]. Из других источников можно указать на данные [6, 71].

Согласно источнику [67] максимальная растворимость кислорода в меди при температуре эвтектического превращения (1065 °С) оценивается значением

равным 0,025% (по массе) ( $\alpha$ -фаза), в [6] то же значение соответствует 0,015%, а в [72] 0,010% (по массе). Учитывая, что по данным в работе [67] представлены более поздние по времени работы, следует принять эти данные, как наиболее достоверные при рассмотрении вопросов металлургических процессов приготовления низколегированных сплавов. Кстати, значения в [67] примерно в 2 раза больше, чем в работах [6] и [71].

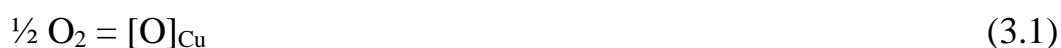
В работе [67] даются следующие значения количества кислорода в твердом растворе ( $\alpha$ -фаза) с медью: 0,009% (по массе) и 0,004...0,016% (по массе) при 900 °С и 600 °С соответственно.

Те же данные по материалам [6, 70] составляют: 0,01% (по массе) при 900 °С и 0,006% (по массе) при 600 °С. Согласно [8] эвтектическая точка (Cu + Cu<sub>2</sub>O) равна 0,46% O<sub>2</sub> (по массе) при 1065 °С, а по другим данным приведенным в справочнике [6], эта величина равна 0,44–0,47% (по массе). В работе [70] точка образования эвтектики обозначена при концентрации кислорода равной 0,39% (по массе). Интересно, что данных о растворимости кислорода в меди при температуре 20 °С не существует и подразумеваются значения равное нулю или очень малой величины.

### 3.2. Термодинамика взаимодействия системы медь – кислород

Термодинамический анализ системы проводили на основе различных моделей строения жидких расплавов.

Растворение кислорода в меди в первом приближении можно описать следующими выражениями:



Константа равновесия реакции окисления равна:

$$K = \frac{a_{[\text{O}]}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{f_{\text{O}} \cdot c_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (3.2),$$

где  $a[\text{O}]$  и  $f[\text{O}]$  – соответственно активность и коэффициент активности кислорода,

$C_{[\text{O}]}$  – концентрация кислорода (%),

$P_{O_2}^{1/2}$  – парциальное давление кислорода.

Процесс растворения кислорода в меди сопровождается изменением свободной энергии и энтальпии по реакции (2.17), которая может быть определена по выражению:

$$\Delta G_o^0 = -RT \lg \left( f_o \frac{c_o}{P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (3.3)$$

Величина  $\Delta G^0$  неоднократно определялась по экспериментальным и теоретическим данным для разбавленных растворов кислорода в меди 0,2% (мас.) в зависимости от температуры. Ниже приводятся следующие выражения значений  $\Delta G_o^0$  в кДж/моль для различных работ:

$$[72] \quad \Delta G_o^0 = -158,26 + 0,027 T \quad (1356 - 1506 \text{ K})$$

$$[94] \quad \Delta G_o^0 = -146,6 + 0,018 T \quad (1383 - 1693 \text{ K})$$

$$[95] \quad \Delta G_o^0 = -166,0 + 0,0198 T \quad (1356 - 1506 \text{ K})$$

$$[96] \quad \Delta G_o^0 = -182,0 + 0,046 T \quad (1336 - 1506 \text{ K})$$

В работе [97] величина  $\Delta G_o^0$ , полученная современными методами с использованием Э.Д.С. описана выражением:

$$\Delta G_o^0 = -159,0 + 0,02T \quad (3.4)$$

В специальной литературе [93] публикуются другие значения  $\Delta G_o^0$ , эта функция иногда выражается знаком  $\Delta Z$  ккал/г·ат.:

$$\Delta Z = -18,10 + 0,03 T \quad (1473 \text{ K}) \quad (3.5)$$

В одной из последних работ, рассматривающих термодинамику кислорода в жидкой меди [98] получены следующие значения  $\Delta G_o^0$  для разбавленных растворов кислорода в меди ( $N_O=0,01$ ).

$$\Delta G_o^0 = -82,4 + 0,04 T \quad (1373-1573 \text{ K}) \quad (3.6)$$

При этом приведены значения  $RT \ln a_{Cu_2O} = 7130 - 5,64 T$  Дж·моль<sup>-1</sup> при 1508–1583К, и полученный коэффициент активности  $f_o^0 = 0,287 \pm 0,005$  для 1573 К (1300 °С).



Зная  $\Delta G_o^0$  и парциальное давление кислорода над расплавом  $P_{O_2}$  меди по формуле (3.3) можно определить расчетным путем содержание растворенного кислорода в меди, используя коэффициент активности  $f_o^{Cu}$ , который характеризует силу взаимодействия кислорода и меди в жидком состоянии при различных температурах.

Величины  $\Delta G_o^0$  в меди сравнительно небольшие [99]. Все они имеют отрицательный значение, что указывает на существование определенных сил межатомного взаимодействия между медью и кислородом в расплаве.

Авторы работы [100] считают, что растворы кислорода в меди подчиняются закону Генри во всем диапазоне содержания кислорода в меди, вплоть до насыщения. В работе [101] этот диапазон ограничен концентрацией кислорода до 0,4% (по массе).

В целом ряде работ [102-104] делается вывод, что в системе медь–кислород наблюдаются отрицательные отклонения от закона Генри (для разбавленных растворов).

В работе [97] показано, что систему Cu–O при температуре 1473 К можно отнести к системам с отрицательным отклонением от закона Генри, однако при массовой доли кислорода до 0,2% их можно отнести к системам, подчиняющимся или близко стоящим к закону Генри, а наиболее заметные отклонения наблюдаются при массовой доли кислорода в меди, превышающих значения 0,4% (по массе). Этот фактор необходим при рассмотрении металлургических особенностей плавки низколегированных сплавов на основе меди, когда обычно в условиях плавки меди на воздухе содержание кислорода не превышает 0,2% (по массе), а это значит, что кислород будет более активен к соединению с легирующим компонентом. Поэтому в реальных условиях, прежде всего, необходимо установить стабильное или часто наблюдаемое содержание кислорода в меди после ее расплавления, в зависимости от применяемой марки меди, печного оборудования, технологии плавки и др. факторов,

непосредственно перед раскислением, чтобы в меди оставалось минимальное содержание кислорода.

Таким образом, коэффициент активности кислорода в меди  $f_o^0$  уменьшается с увеличением содержания кислорода и понижением температуры расплава.

По экспериментальным данным работы [97] значения  $f_o^0$  можно определить из следующего выражения:

$$\lg f_o^0 = (-630/T + 0,327) \cdot [\% \text{ O}] \quad (3.7)$$

При содержании кислорода 0,1...0,2% (по массе) которые характерны для не раскисленной меди, при плавке металла в промышленных печах, можно принять коэффициент активности равным единице ( $f_o^0 = 1$ ).

Заметные отрицательные отклонения от закона Генри наблюдали при содержании кислорода 0,5 % и более, а при приближении к насыщению меди кислородом значения  $f_o^0$  становятся значительно меньше единицы. При этом, такие содержания редко наблюдаются при плавке низколегированной меди, даже если в качестве шихты используется низкосортная медь марки М4 в которой массовая доля кислорода допускается до 0,15%.

Приведенные сведения в работе [11] значения коэффициентов активности кислорода в меди  $\lg f_o^{Cu} = e_o^{Cu}$  равные от -0,19 до -0,24 относятся к содержаниям до 1,0%(по массе). По ГОСТ 13938.13-93 [105] металлографический метод определения кислорода в меди применяется для образцов с массовой долей кислорода от 0,0035% до 0,15%, с учетом того, что при окислительной плавке она может достигать до 0,25%.

Поэтому данные исследователей, которые изучали природу взаимодействия меди и кислорода с массовой долей до 1,0% и устанавливали определенные физико-химические и термодинамические зависимости, могут касаться только процессов плавки и рафинирования «черновой» меди на стадиях металлургических процессов получения меди.

Таким образом, можно предположить, что силы связи меди и кислорода при реальных его содержаниях очень слабые.

Однако нельзя утверждать, что кислород в жидкой меди находится в состоянии полной ионизации, как считают авторы [105]. Наиболее вероятно, что кислород в меди присутствует в виде комплексов из связанных ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{O}^{2-}$ , которые, в свою очередь, связаны с окружающими их ионами меди. Интересную информацию поведения кислорода в расплаве меди можно отметить из данных работы [107], в которой определяли потенциалы меж частичного взаимодействия, т.е. взаимного расположения частиц атомов меди в пространстве, которые позволили сформулировать ряд кинетических характеристик жидкой меди в области температур в интервале 1090...1450 °С. Структуру расплавленной меди изучали различными методами: дифракционного эксперимента, рентгенографическим методом, нейтронного рассеивания и др.

Согласно этим сведениям, медь относится к металлам, у которых изменение структуры происходит при температуре плавления [106], причем дальнейшее структурное превращение в жидком состоянии происходит с уменьшением координационного числа на основе коллективного взаимодействия.

При этом в расплаве, где имеются жидкие оксиды меди, одновременно происходит существенное сокращение, на 0,1...0,2 Å, ближайшего межатомного расстояния Cu–O. При этом одновременно происходит и укорочение связей Cu–Cu до 2,5 Å, приближающихся к аналогичным значениям в металле.

Опытная величина  $R_{\text{Cu-O}} = 1,75 \text{ Å}$  близка к длине ковалентных радиусов кислорода с двойной связью к меди, что является следствием усиленного взаимодействия атомов, расположенных на размытой границе комплекса Cu–Cu<sub>2</sub>O [99].

Все это способствует непрерывному протеканию процесса коллективизированного образования кластеров Cu–O, усиливающегося теплового движения атомов с повышением температуры жидкого расплава.

Отметим, что эти экспериментальные данные были получены на плавленных оксидах меди, т. е. со значительным содержанием кислорода в расплавах.

Анализ приведенных данных [108], позволяет сделать вывод, что при разработке новых марок низколегированных сплавов на основе меди, содержащих в сумме 2,5% (мас.) и более легирующих элементов, с высоким уровнем эксплуатационных свойств, особое внимание необходимо уделить изучению поведения кислорода при плавке сплавов, а также подбору оптимального раскислителя, который не оказывает вредного воздействия на свойства сплава, а также метода, при котором кислород будет наиболее полно удаляться из объема жидкой ванны. Влияние легирующих элементов на свойства низколегированной меди, как по отдельности, так и в комплексе, также нуждается в дополнительном изучении.

### **3.3. Особенности металлургических процессов плавки низколегированных сплавов на основе меди и железа**

Как отмечалось выше, одними из наиболее перспективных низколегированными сплавами на основе меди для получения фасонных отливок и слитков, которые обладают достаточно высокими литейно-технологическими и механическими свойствами, окалиностойкостью в сочетании с хорошими значениями теплопроводности являются сплавы двух групп. Одна из них общеизвестные хромовые бронзы (0,1...1,0 % хрома) с добавками Zr, Ti, Ca, Cd и др. легирующими элементами. Эти сплавы относятся к группе дисперсионно твердеющих сплавов, которые они приобретают повышенные свойства в результате термомеханической обработки [4, 18,19]. Технология выплавки этих сплавов хорошо отработана в вакуумной металлургии.

К другой группе относятся растворно-упрочняющие сплавы систем Cu-Ni, Cu-Al, Cu-Fe, у которых высокий уровень эксплуатационных свойств: жаропрочность, жаропрочность, износостойкость, определяется прочностью межатомных связей твердого раствора.

При этом, как уже отмечено, сплавы системы Cu-Fe с различными добавками, такими как P, Sn, Zn, считаются [27,28] очень перспективными для получения фасонных отливок на основе низколегированных сплавов меди.

Исследования технологических режимов плавки сплавов системы Cu-Fe проводились в индукционных высокочастотных печах марки ИСТ 006, которые обеспечивают однородность расплава, в графитошамотных тиглях. Основным достоинством индукционных плавки является электромагнитное перемешивание расплава, что обеспечивает равномерность распределения температуры и состава сплава. Плавка в индукционных высокочастотных печах позволяет интенсифицировать процессы диффузионного раскисления расплава [109,110] и обеспечивает увеличение скорости растворения железа в расплаве меди. Для плавки этой группы сплавов могут применяться дуговые качающиеся печи с независимой дугой, однако такая технология затрудняет процесс растворения железа в расплаве, и вызывает окисление железа, а также угар легирующих элементов (Fe, Zn, Sn и др.).

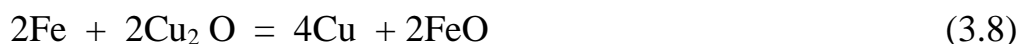
Отработка технологических режимов плавки низколегированных сплавов меди с железом проводилась на основе теории физико-химических процессов плавки. Различные физико-химические свойства продуктов окисления затрудняют процессы последующего рафинирования меди и медных сплавов.

Перед введением в расплав легирующих элементов необходимо проведение операции раскисления медного расплава. Для раскисления расплава традиционно применяются элементы, оксиды которых обладают более низкой упругостью диссоциации. К ним относятся поверхностно активные (углерод) и растворимые (фосфор) раскислители.

Рассмотрев перитектическую диаграмму состояния системы Cu-Fe с повышающимся ликвидусом, которая представлена на (рис.2.1). Можно отметить, что железо практически не растворяется в меди и не оказывает существенного влияния на ее теплопроводность.

В соответствии с диаграммой состояния Cu–Fe [92], железо образует с медью твердый раствор с переменной растворимостью в при температурах 1025, 900, 800 и 700 °С, соответственно при концентрациях 2,5; 1,5; 0,9 и 0,5 % (по массе) Fe. Растворение железа в медном расплаве происходит с повышением температуры ликвидус с 1083 до 1098 °С. В работе [42] установлено, что в присутствии кислорода железо растворяется в меди в виде твердых включений инертного оксида Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Этот процесс происходит в присутствии очень небольшого содержания кислорода.

Термодинамика взаимодействия железа и кислорода в медных расплавах неоднократно изучалась как расчетными [98], так и опытными методами. Реакция окисления железа оксидом меди (Cu<sub>2</sub>O) в расплавах меди описывается реакцией:



или  $[\text{Fe}] + [\text{O}] = \text{FeO}$ .

Термодинамический потенциал реакции (3.8) по различным данным составляет  $\Delta G^\circ_{\text{FeO}} = -217,3 \dots 255,5$  кДж/ моль при 1200°С. Более предпочтительны для расчета меньшие значения  $\Delta G^\circ_{\text{FeO}}$ . Термодинамический потенциал реакции зависит, кроме того, от температуры и может быть записан уравнением:

$$\Delta G^\circ_{\text{FeO}} = -50875 + 19,99 T \text{ (кДж/моль)} \quad (3.9)$$

Сравнивая значений  $\Delta G^\circ_{\text{FeO}}$  с потенциалами других компонентов в меди, необходимо отметить, что его значение выше, чем у Sn, Ni, Pb и примерно равно показателю для фосфора, который часто применяемым раскислителем при плавке меди промышленной чистоты ( $\Delta G^\circ_{\text{FeO}} = -288,15$  кДж/ моль при 1200°С). Численное значение константы равновесия между растворимыми в меди кислород с активностью  $a_o$  и железом оценивается соотношением [68]:

$$K = [\% \text{ Fe}] [a_o] = 6,5 \cdot 10 \quad (3.10)$$

При этом отмечено увеличение раскислительной способности железа в меди с понижением температуры:

$$\lg K_{\text{Fe}} = -11121/T + 4,37 \quad (3.11)$$

Значение коэффициента активности кислорода в расплавах меди с железом (от 0,01 до 1,0 %) при температуре 1400 °С установлено равенством

$$\lg f = -0,9[\% \text{ Fe}]. \quad (3.12)$$

На рис.3.1 представлены практические данные по влиянию железа на концентрацию кислорода в меди при 1423 К (1150 °С). Для сравнения, там же приведены данные о влиянии фосфора на содержание кислорода в системе медь–фосфор–кислород. При содержании железа в меди в количествах 0,001...0,01 % содержание кислорода в меди находится на уровне допустимом для получения отливок из меди. При более высоких содержаниях железа, которое необходимо растворить в медном расплаве (выше 0,01 %) необходимо проведение операции раскисления расплава элементами с более высоким сродством к кислороду, либо проводить операцию диффузионного раскисления. Например, фосфором, который может входить в состав низколегированных сплавов меди (до 0,3%).

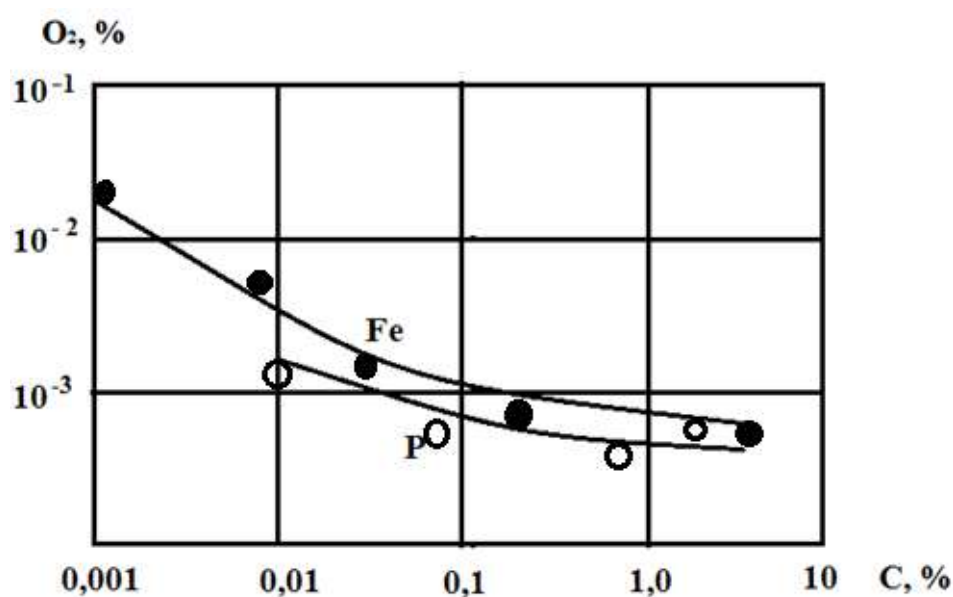


Рисунок 3.1. Совместное влияние железа (●) и фосфора (○) на содержание кислорода в меди при  $T = 1150$  °С (C – концентрация железа и фосфора)

В случае выплавки сплавов, не содержащих в составе фосфор, рекомендуется перед введением железа в расплав проводить процесс диффузионного раскисления [111,112].

Применение диффузионного (поверхностного) раскисления углеродосодержащими материалами в технологическом процессе плавки меди исключает использование растворимого раскисления (например фосфором), которое насыщает расплав нерастворимыми оксидами. Особенностью диффузионного раскисления меди древесным углем является большая длительность технологического процесса. Кроме того, уголь должен быть предварительно прокален для удаления насыщенной влаги, так как очень гигроскопичен. Время глубокого раскисления меди до регламентируемых значений содержаний кислорода (менее 30 ppm) может составлять до 0,7...0,9 ч. В этой связи, целесообразно применение более эффективных углеродосодержащих диффузионных раскислителей, таких как графитовая крошка или графитовый коксик. Например, графитовый коксик крупностью 5...10 мм, сокращает время диффузионного раскисления на 20–30 % по сравнению с древесным углем [35,36].

При повторном переплаве железосодержащего лома меди, железо окисляется в первую очередь с образованием оксидов железа (главным образом  $Fe_3O_4$ ), которые, впрочем, не снижают существенно физико-механические свойства меди. В присутствии незначительного количества фосфора сплавы этой системы имеют относительно высокие литейные свойства, и их можно рекомендовать для получения фасонных отливок.

Плавки некоторых сплавов системы медь–железо, проведенные в электрической индукционной высокочастотной печи на основе металлов промышленной чистоты, показали, что растворение железа в меди происходит медленно. Основная часть железа окисляется кислородом, растворенным в меди с образованием тугоплавкого шлака  $nFeO \cdot mCuO$ , который при плавке в графитошамотных тиглях взаимодействует частично с  $SiO_2$  с образованием



шпинели. Они образуются трудноудаляемые наросты на стенках тигля. Поэтому при плавке меди, загрязненной железом, рекомендуется обязательно использовать перед разливкой добавки фосфора (0,01...0,05 %) для окончательного раскисления расплава и разжижения шлака. Кроме того, возможно применение добавок в образующиеся на поверхности шлаки, снижающих температуру их плавления [113, 114].

Существенное влияние на качество расплава при плавке сплавов системы меди с железом оказывает характер пленообразования, который в основном зависит от содержания железа. При содержании железа до 0,6 % пленообразование на поверхности медных расплавов происходит следующим образом. При температуре расплава выше определенных значений плена не фиксируется и зеркало металла чистое. С понижением температуры появляется плена, устойчивая практически до температуры ликвидуса. При увеличении содержания железа в меди, свыше 0,5 %, пленообразование на поверхности практически не зависит от температуры, плена устойчива независимо от температуры перегрева в большом интервале. Температура перегрева при этом оказывает влияние только на массу оксидной плены и на ее состав. Чем выше температура, тем интенсивнее окисление и больше масса оксидных образований. Минимальные температуры пленообразования соответствуют количеству железа 0,1...0,55 %. Оксидные плены на расплавах меди с железом трудно отделяются от расплава, что связано с хорошей смачиваемостью расплава продуктами окисления, содержащими железо и медь. Температурные интервалы образования плен (рис. 3.2.) на этих расплавах можно приблизительно сравнить с теми же интервалами пленообразования, которые наблюдаются в расплавах меди с оловом, свинцом, т. е. с легкоокисляющимися компонентами традиционных литейных оловянных бронз, обладающих, как известно, высокими литейными свойствами. В этой связи, представляется целесообразным при плавке меди, загрязненной примесями железа до 0,6 %, раскисление расплава небольшим количеством фосфора (не более 0,01 %)

[112,113], на подобии, как это применяется для литья оловянных бронз [108]. При визуальной оценке открытого расплава, содержащего более 0,6 % железа, почти не было обнаружено пленки на поверхности до момента разливки металла в формы.

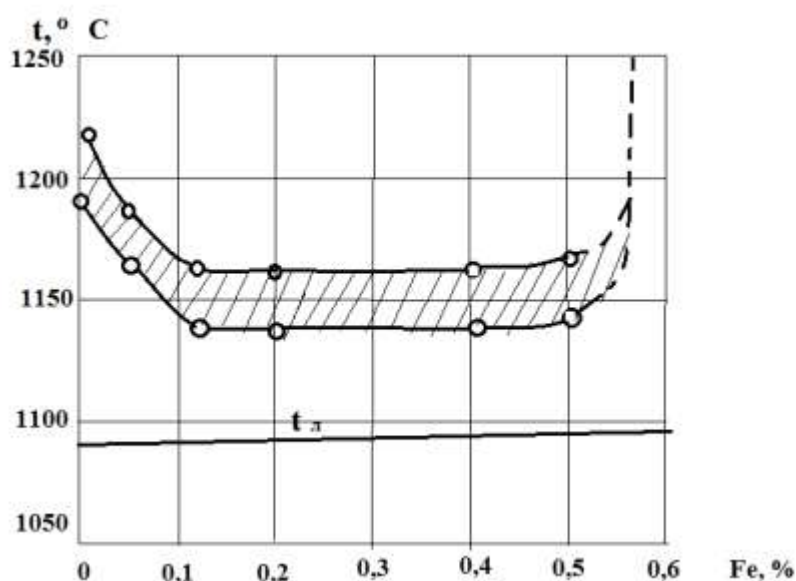


Рисунок 3.2. Температурный интервал пленкообразования на расплавах медь – железо

Пленкообразование на расплавах меди обычно происходит при съеме слоя защитно-восстановительного шлака перед разливкой металла в формы [112]. Однако время до разливки сплава не приводит к каким-либо существенным процессам окисления расплава и его насыщения кислородом.

### 3.3.1. Диффузионное раскисление меди углеродом

Операция восстановления расплава меди является одной из заключительных стадий процесса плавки меди. Процессы диффузионного раскисления изучались в нашей стране достаточно широко. В работах [116,117] были исследованы кинетические закономерности раскисления меди продуктами неполного сгорания природного газа и мазутом и показано, что скорость процесса лимитируется массоотдачей кислорода в объеме расплава. Твердые углеродсодержащие восстановители (графит, кокс, угольная пыль, древесный уголь) наиболее часто используются для глубокого раскисления жидкой меди

[118,119]. Особенностью применения таких реагентов является более низкая газонасыщенность металла, что положительно влияет на качество анодов.

Известны результаты исследований кинетики восстановления кислородсодержащей меди твердым углеродом [120], которые относятся к начальной концентрации кислорода в расплаве -  $(3...4) \times 10^{-3}$ , что значительно ниже, чем в практике огневого рафинирования меди, когда операцию раскисления осуществляют при исходном содержании кислорода 0,4% (по массе) и выше. В этом случае следует ожидать и несколько другие кинетические закономерности процесса.

Для получения меди с возможно более низким содержанием кислорода ее раскисляют углеродом. Углерод обладает сравнительно высоким сродством к кислороду, практически незначительно растворим в меди при температурах 1100...1300 °С и образует газообразные продукты раскисления СО, легко удаляющиеся из расплава. Исчерпывающих сведений о термодинамике и кинетике раскисляющего механизма углерода по отношению к меди не имеется. Это относится также к данным о растворении углерода в меди. В работе В.М. Чурсина [11], оценивается количество растворенного углерода в меди при различных температурах. Растворимость углерода в меди аппроксимируется уравнением:

$$[C]_{Cu} : \lg [C] = 4,53 - 12500/T, \text{ при } 1450...1800 \text{ } ^\circ\text{C}. \quad (3.13)$$

Для реакции растворения углерода в меди приводится [121] выражение

$$C_{\text{графит}} = [C]_{1\%}; \Delta G^\circ_T = 212,0 - 0,0622T \text{ кДж/моль}. \quad (3.14)$$

Если принять, что растворение кислорода в чистой меди можно оценить выражением

$$1/2 O_2 = [O]_{1\%}; \Delta G^\circ_T = -166 + 0,0198 T \text{ кДж/моль}, \quad (3.15)$$

то для реакций между растворенными в меди углеродом и кислородом, по данным И.С. Куликова [121]:



$$\Delta G^{\circ}_T = -504,6 - 0,074 T \text{ кДж/моль (1062...1229 }^{\circ}\text{C);} \quad (3.15)$$



$$\Delta G^{\circ}_T = -910 + 0,07127T \text{ кДж/моль (1356- 1502 }^{\circ}\text{C).} \quad (3.17)$$

Согласно выражениям (3.15) и (3.17) для удельных констант раскисления меди углеродом можно описать:

$$\lg K_{[\text{O}],\text{CO}} = -55182/T - 8,09; \quad (3.18)$$

$$\lg K_{[\text{O}],\text{CO}_2} = -49568/T - 3,892; \quad (3.19)$$

Расчеты параметров взаимодействия углерода и кислорода в меди ( $\epsilon_{\text{O}^{\circ}}$ ), проведенные в работе [121], привели к следующим их значениям:

$$\lg (\epsilon_{\text{O}^{\circ}}) = 2868/T + 3,300; \quad (3.20)$$

т.е. при 1200 °С  $K \epsilon_{\text{O}^{\circ}} = -1,85 \cdot 10^5$  и  $e_{\text{O}^{\circ}} = -4250$ .

Минимальное содержание кислорода в меди может быть получено при содержании углерода в меди, равном концентрации его насыщения, т.е. в соответствии с формулой  $[\text{C}] = 3,57 \times 10^{-5} \%$  при 1100 °С и  $[\text{O}] = 5,2 \times 10^{-7} \%$ . По опытным данным [11], активность кислорода в жидкой насыщенной углеродом меди  $a_{\text{O}} = 2,0 \times 10^{-8}$ , при 1083 °С и  $a_{\text{O}} = 2,9 \times 10^{-7}$  при 1280 °С.

Однако реакция раскисления меди углеродом кинетически заторможена из-за малой растворимости углерода в меди. Поэтому, по данным работы [121], интерес представляет также раскисление меди окисью углерода по реакции:



$$\Delta G^{\circ}_T = -409 + 0,148 T \text{ кДж/моль;} \quad (3.22)$$

$$\lg P_{\text{CO}} [\text{O}]_{\text{Cu}} / P_{\text{CO}_2} = -44749/T + 16,249. \quad (3.23)$$

Согласно этому уравнению, константы раскисления меди углеродом при 1083 и 1200 °С равны соответственно  $10^{-4}$  и  $4,25 \cdot 10^{-4}$  т.е. при продувке меди СО можно удалить из меди кислород до очень низких концентраций ( $10^{-4} \dots 10^{-5} \%$ ). В работе [119] показано, что продувкой меди окисью углерода содержание кислорода снижалось с 0,05 до 0,003...0,0008 %. При этом отмечено, что

скорость процесса раскисления лимитируется массопереносом кислорода в меди, который оценен в пределах 0,04...0,3 см/с.

Единого мнения о кинетике раскисляющего действия углерода в меди нет. Некоторые авторы [6] считают, что углерод практически нерастворим в меди и раскисляющее его действие проявляется в форме поверхностного раскисления, т.е. процессы раскисления идут на границе С - [Cu-O], причем лимитирующим звеном является скорость массопереноса кислорода к поверхности раздела [Cu]-С.

По представлениям [131], действие углерода как раскислителя проявляется во всем объеме расплава меди, т.е. процессы раскисления меди углеродом сходны с процессами, протекающими в никеле, железе и других металлах, хорошо растворяющих углерод.

Характер дегазации указывает, что образующиеся продукты раскисления газообразны и удаляются из расплава. Это подтверждается возрастанием значений поверхностного натяжения расплава. Влияние температуры в исследованных пределах 1200...1300 °С сказывается незначительно и более заметно при раскислении меди водородом. Характер кинетических кривых [136] показывает, что кислород удаляется из меди с относительно большими скоростями в начале процесса, которые снижаются в конце процесса, приближаясь к какому-то достижимому для данных условий опыта равновесному состоянию в системе газ - металл. Степень раскисления характеризуется остаточным содержанием кислорода 0,01...0,005 % (по массе). Эти величины достигаются при длительности диффузионного раскисления в течении 30...35 мин. Математическое моделирование кинетики раскисления черновой меди углеродом [121], показало, что длительность глубокого (0,01...0,005 % по массе) раскисления меди составляет 35...40 мин. Однако, как отмечалось выше, такая степень раскисления меди перед введением легирующих элементов не оправдана. Степень раскисления меди может быть ограничена содержаниями 0,008...0,01 % (по массе) для выплавки

низколегированных сплавов. Опытным путем [209] было установлено, что длительность диффузионного раскисления меди (коквик, графитовая крошка) до искомых значений может быть достигнута за 10...15 мин, в частности, для выплавки сплавов медь –железо.

### **Выводы к главе 3**

1. Установлено, что для металлургических процессов подготовки расплава из низколегированной меди необходимо учитывать особенности поведения одних и тех же легирующих элементов, которые могут являться примесями, раскислителями или легирующими компонентами сплава. Каждый легирующий элемент, обладает особыми металлургическими критериями растворения при их введении в медный расплав, связанный с их термодинамикой и физико-химической природой. При этом, решении задачи по легированию меди, в первую очередь, стоит вопрос взаимодействия медного расплава с кислородом.

2. Проведен термодинамический анализ поведения кислорода в расплаве меди. Установлено, что систему Cu–O при температуре 1473 К можно отнести к системам с отрицательным отклонением от закона Генри, при содержаниях кислорода до 0,2 % (по массе) их можно отнести к системам, подчиняющимся к закону Генри. Это значит, что кислород будет более активен к соединению с легирующим компонентом. В этой связи, необходимо установить стабильное содержание кислорода в медном расплаве после расплавления, с учетом применяемой марки меди, плавильного оборудования, технологии плавки и других факторов, непосредственно перед раскислением, для того чтобы в меди оставалось минимальное содержание кислорода.

3. Определены предельно допустимые значения содержания кислорода перед введением легирующих элементов в расплав меди в условиях открытой плавки низколегированных сплавов в негерметичных плавильных печах. Содержание кислорода в расплаве меди не должно превышать значения 0,001...0,01 % (по массе) перед введением в расплав легирующих элементов.

4. Проведен анализ термодинамики взаимодействия железа и кислорода в медных расплавах, который установил, что при содержании железа в меди в количествах 0,001...0,01 % содержание кислорода в меди находится на уровне допустимом для получения отливок из меди. При более высоких содержаниях железа, которое необходимо растворить в медном расплаве (выше 0,01 %) необходимо проведение операции раскисления расплава элементами с более высоким сродством к кислороду. Причем, наиболее предпочтительным является диффузионное раскисление углеродосодержащими материалами нового поколения (графитовая крошка или графитовый коксик).

5. Проведены расчеты кинетики диффузионного раскисления меди перед введением в расплав железа графитсодержащими материалами. Степень раскисления меди может быть ограничена содержаниями 0,008...0,01 % (по массе) для выплавки низколегированных сплавов меди с железом. Установлено, что длительность диффузионного раскисления меди (коксик, графитовая крошка) до искомых значений может быть достигнута за 10...15 мин для сплавов системы медь –железо.

## **4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТЕЙНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ**

В современных отраслях промышленности широко применяются фасонные изделия из чистой меди с высокими значениями электропроводности, способные длительное время выдерживать высокие температурные и тепловые нагрузки. Такие изделия получают, в основном, методамиковки, прессования или сварки. При этих технологиях коэффициент использования металла бывает меньше значения 0,5, при высокой трудоемкости изготовления изделия. Замена ковано-сварных изделий на литые значительно снижает затраты на производство и трудоемкость производства. В настоящее время фасонные отливки из меди находят широкое применение в электротехнике, силовой электронике, криогенная техника, металлургии и других отраслях промышленности. Медь с высокой тепло- и электропроводностью используют для изготовления кристаллизаторов при непрерывном и полунепрерывном литье металлов и сплавов, водоохлаждаемых изложниц. Из меди производят отливки фурм для кислородных конвертеров и доменных печей, токопроводящих фасонных изделий в электроаппаратах. При этом чистая медь обладает сравнительно невысокими прочностными, эксплуатационными и другими свойствами, что не позволяет длительно использовать изделия из чистой меди. Легирование меди небольшими добавками олова, никеля, кремния, железа и др. элементами (суммарно до 2,5...3 %) позволяет сохранить главное свойство меди - высокую электрическую проводимость, при значительном увеличении прочностных и эксплуатационных свойств.

### **4.1. Исследование влияние малых добавок легирующих элементов на литейные свойства меди**

Фасонные изделия из чистой меди, от которых требуется высокая электро- и теплопроводность, получают в основном методами пластической деформации и сварки. Эти методы изготовления фасонных изделий достаточно трудоемки. Фасонные отливки из меди находят все более широкое применение в



инновационных технологиях. Литейная технология подразумевает значительно меньшие технологические и производственные затраты, при возможности получения практически готовых изделий с высокими прочностными свойствами.

Изготовление качественных фасонных отливок из чистой меди связано со определенными трудностями вследствие низких литейных свойств чистой меди [141]. Для решения этой проблемы разрабатываются сплавы на основе меди с небольшими добавками различных компонентов, которые, существенно не снижая тепло- и электропроводность меди, повышают литейные, механические и эксплуатационные свойства. Вместе с тем, литейные свойства низколегированных медных сплавов недостаточно изучены. Как уже отмечалось выше, перспективными легирующими элементами для разработки литейных низколегированных сплавов меди является легирование оловом, кремнием, никелем и железом. В этой связи, проведены комплексные исследования влияния малых добавок Sn, Si, Ni и Fe (до 1%) на литейно-технологические свойства меди.

Плавки металла проводились в индукционной высокочастотной печи ИСТ-006 в графитошамотном тигле под покровом прокаленного древесного угля. В качестве исходных шихтовых материалов использовали только чистые металлы (медь катодная марки М1, олово марки О1) и лигатуры (Cu -10%Si, Cu-10%Fe, Cu-30%Ni). Медный расплав перед введением легирующих элементов раскислялся фосфористой медью МФ2 по [142] в количестве 0,05% от массы шихты. Сплавы заливались в технологические пробы при температуре 1150°C.

Жидкотекучесть сплавов определялась по длине стандартной спиральной технологической пробы, залитой в песчаную форму. Свободная линейная усадка определялась по методике [143] на образцах длиной 200 мм и сечением 20x30мм, залитых в песчаные формы. Температура образца в процессе усадки измерялась в центре хромель-алюмелевой термопарой с открытым спаем. Кинетика изменения усадки в зависимости от температуры регистрировалась при помощи

электронного записывающего потенциометра. Склонность сплавов к образованию концентрированной усадочной раковины определялась по конусной видоизмененной технологической пробе. Традиционная конструкция не позволяла получать открытую усадочную раковину для меди и низколегированных медных сплавов, вследствие их высокой теплопроводности. У верхнего холодильника сразу после заливки, образовывалась прочная корка твердого металла, которая препятствовала образованию открытой усадочной раковины. Для обеспечения направленности кристаллизации и получения открытой усадочной раковины верхний холодильник выполнялся в виде кольца, в центре которого устанавливался песчаный стержень [144].

Зависимость жидкотекучести меди от содержания легирующих компонентов представлена на рис. 4.1. При легировании меди оловом, кремнием и никелем до 0,1% жидкотекучесть незначительно увеличивается. Это по-видимому связано с изменением теплофизических свойств расплава, о чем может свидетельствовать небольшое снижение электро- и теплопроводности. Одновременно на увеличение жидкотекучести оказывает раскисление расплава [145].

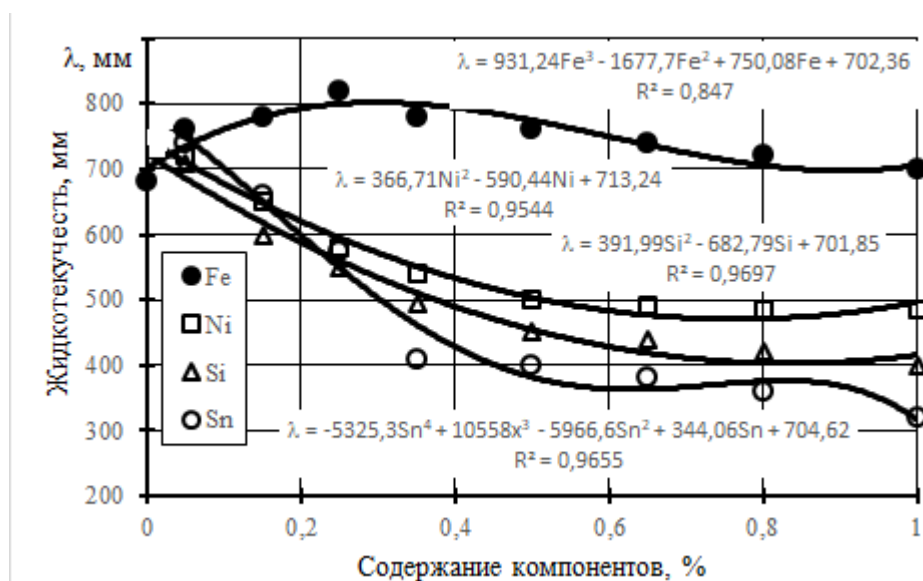


Рисунок 4.1. Жидкотекучесть низколегированных медных сплавов, при легировании железом (●), оловом (○), кремнием (△) и никелем (□)

При этом, возможно более полное раскисление расплава меди при легировании, поскольку даже незначительное количество кислорода в меди приводит к большому снижению жидкотекучести. При дальнейшем увеличении содержания этих элементов жидкотекучесть заметно снижается в 1,5-2 раза. Снижение жидкотекучести, прежде всего, связано с расширением интервала кристаллизации, а также изменением характера кристаллизации. В большей степени это сказывается при легировании оловом, так как заметно расширяется интервал кристаллизации, тем самым способствуя образованию разветвленных дендритов, снижающих жидкотекучесть.

Железо практически до 1% не снижает жидкотекучесть меди. Легирование меди железом до 0,3% увеличивает жидкотекучесть на 80мм. Повышение содержания железа до 1% приводит к некоторому снижению жидкотекучести до уровня значения для чистой меди [146].

Наибольшее влияние на свободную линейную усадку меди оказывают олово и кремний (рис.4.2), что связано с резким снижением температуры солидуса на 40...50°C и наличием заметного интервала кристаллизации.

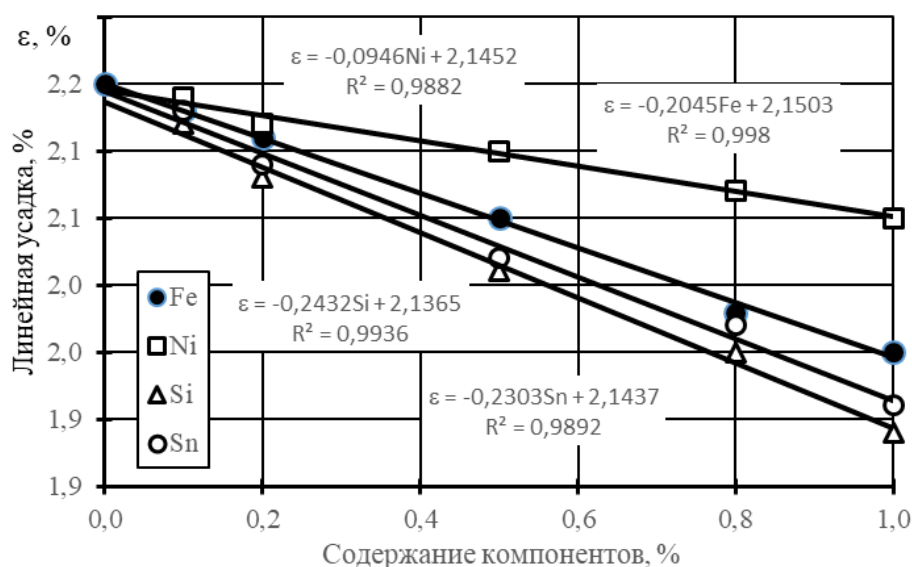


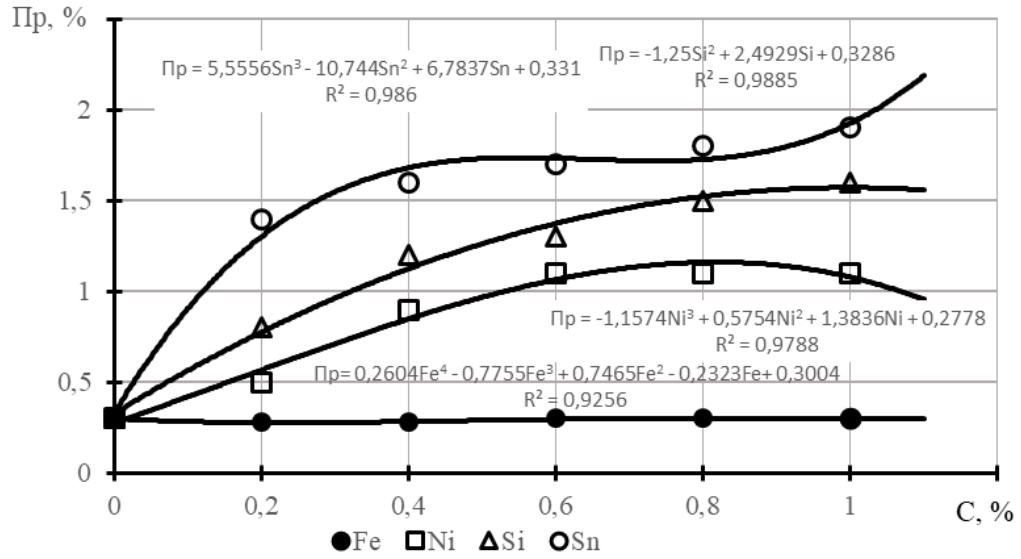
Рисунок 4.2. Линейная усадка низколегированных медных сплавов, при легировании железом (●), оловом (○), кремнием (Δ) и никелем (□)

Коэффициент термического сжатия для кремния значительно ниже, чем для меди, что также оказывает определенное влияние на снижение свободной

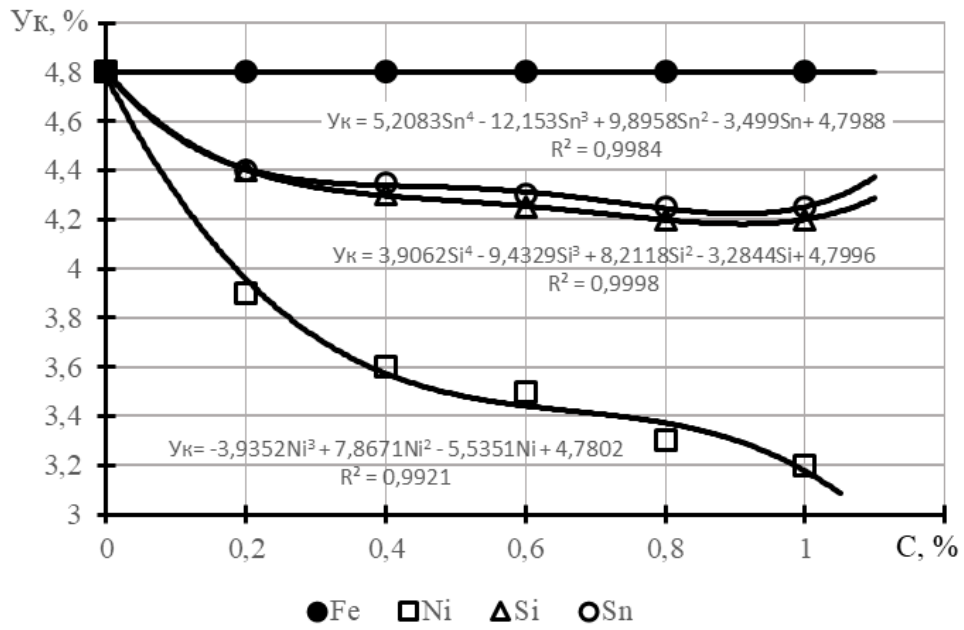
линейной усадки. В меньшей степени, снижают линейную усадку меди никель и железо. Сопоставляя результаты с диаграммами состояния, указывают, что небольшое снижение свободной линейной усадки меди легированной никелем и железом связано с наличием небольшого интервала кристаллизации этих сплавов (2...3 °С) и незначительным изменением температуры солидуса [147]. Кроме того, небольшое влияние на величину линейной усадки меди легированной никелем или железом оказывает близкие значения коэффициентов термического сжатия к меди этих элементов.

Эти легирующие элементы оказывают неоднозначное влияние на величину и характер объемной усадки меди (рис.4.3). В большей степени на объемную усадку меди эти элементы оказывают в интервале содержания от 0,05 до 0,3%. Легирование железом практически не изменяет величину объемной усадки. При этом одновременно не изменяется и объем концентрированной усадки. Медь, легированная железом не склонна к образованию рассеянной пористости. При увеличении концентрации железа до 1% величина рассеянной пористости не изменяется и близка к значению нуля.

Кремний также практически не влияет на величину объемной усадки, но приводит к изменению характера проявления усадки. При увеличении содержания кремния до 0,3% значительно увеличивается объем рассеянных пор и уменьшается объем концентрированной раковины. Дальнейшее увеличение концентрации кремния не оказывает существенного влияния на величину объемной усадки меди. Легирование меди оловом увеличивает объемную усадку до 5,6 %, при этом числе увеличивает показатель рассеянной пористости до 1,4 % [147].



a



б

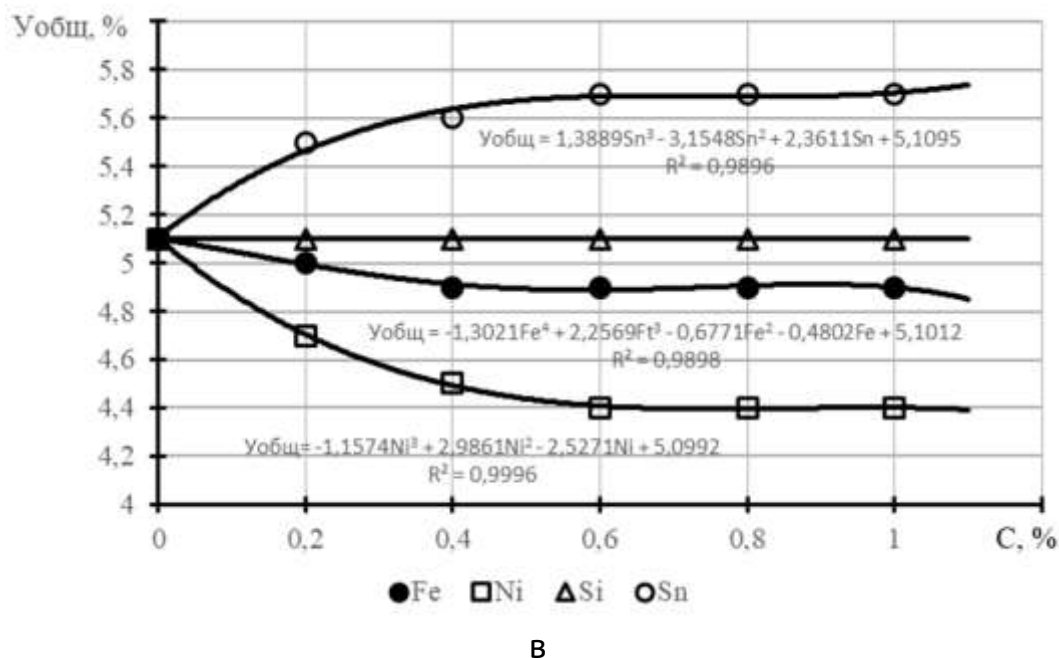


Рисунок 4. 3. Влияние содержания легирующих элементов С на объемную усадку меди (Пр – рассеянная пористость; Ук – концентрированная усадка; Уобщ – общая усадка), при легировании железом (●), оловом (○), кремнием (△) и никелем (□).

Увеличение рассеянной пористости, как правило, обусловлено появлением заметного интервала кристаллизации при увеличении концентрации олова и с изменением характера кристаллизации, связанной с образованием разветвленных дендритов, которые затрудняют питание отливки. Никель существенно снижает показатели, как общей объемной усадки, так и объем концентрированной усадочной раковины, при незначительном повышении объема рассеянных пор [148]. Никель уменьшает величину объемной усадки меди в меньшей степени, чем другие элементы, влияет на линейную усадку и жидкотекучесть меди.

В результате комплексного исследования традиционных литейных свойств установлен, что легирование меди небольшими добавками кремния, никеля, железа и олова оказывает существенное влияние на ее литейно-технологические свойства меди. Железо является весьма перспективным легирующим элементом для разработки литейных сплавов. Оно заметно повышает жидкотекучесть меди при легировании до 0,5%, а в пределах 1 % жидкотекучесть остается на

достаточно высоком уровне. Железо не приводит к образованию рассеянной пористости в отливках. Кремний и олово при содержании до 1% существенно снижают линейную усадку меди на 12-15%, при этом замедляется темп изменения усадки в начальный период охлаждения, что уменьшает склонность к образованию горячих трещин. Полученные результаты позволяют разработать ряд низколегированных медных сплавов для выпуска фасонных отливок, применяемых в машиностроении и других отраслях промышленности.

#### **4.1.1. Исследование гидропрочности отливок из низколегированных медных сплавов**

Кроме традиционных литейно-технологических свойств сплавов большое значение имеют и другие свойства, которые определяют качество готовых отливок, и в частности гидропрочность. Гидропрочность является одним из важнейших свойств отливок, работающих под высоким давлением жидкостей или газов. В ряде фундаментальных работ [12, 144] для определения гидропрочности отливок применяются образцы, вырезанные из определенных частей литых заготовок, однако полученные результаты могут отличаться от показателей герметичности реальных отливок, на которую влияют различные технологические факторы. Гидропрочность низколегированных сплавов, легированных оловом, кремнием, никелем и железом, определялась на специально подготовленных отливках, идентичным по конфигурации наконечникам продувочных фурм кислородно-конвертерного и доменного производства [149]. Использование отливок, вместо вырезанных образцов из литых заготовок, которые механически обработаны, позволяет репрезентативно оценить гидропрочность стенки отливки с ненарушенной литейной корочкой [151]. Мелкозернистая литейная корочка, как правило, не содержит газовых и других дефектов, что во многом увеличивает герметичность отливок. Наконечники фурм работают при газовом давлении до 1,5 МПа и давлении охлаждающей воды до 1,2 МПа. Отливки испытывались при максимальном жидкостном давлении до 3,0 МПа до появления течи или выпотов [150]. В

качестве рабочей жидкости использовалось масло гидравлическое с низкой вязкостью марки МГЕ-46В.

Анализируя конфигурацию опытных отливок из низколегированных сплавов, была выбрана форма, для определения гидропрочности, в виде стакана диаметром 140 мм и высотой 60 мм. Толщина стенки испытываемых отливок соответствовала реальным значениям и составляла 5 и 7 мм. Отливки подвергали гидравлическим испытаниям при давлении до 3 МПа с пошаговым интервалом в 0,5 МПа, с выдержкой на каждом уровне в течение 10 минут.

Гидропрочность отливок во многом определяется характером объемной усадки, а именно наличием рассредоточенной пористости. Пористость в отливках часто напрямую зависит от интервала кристаллизации сплава. В этой связи, для проведения объективной оценки герметичности сплавов необходимо сопоставления характера объемной усадки и пористости в отливках. Легирование меди оловом и железом оказывает неоднозначное влияние на характер объемной усадки (рис. 4.4). Легирование небольшими добавками, в большей степени, влияет на характер распределения между видами объемной усадки меди. Полученные данные по объемной усадке показали, что технически чистая медь обладает общей объемной усадкой, равной показателю в 5,1 %, при характере распределения в отливке: в виде концентрированной раковины 4,8 % и рассеянной пористости 0,3 % [152].

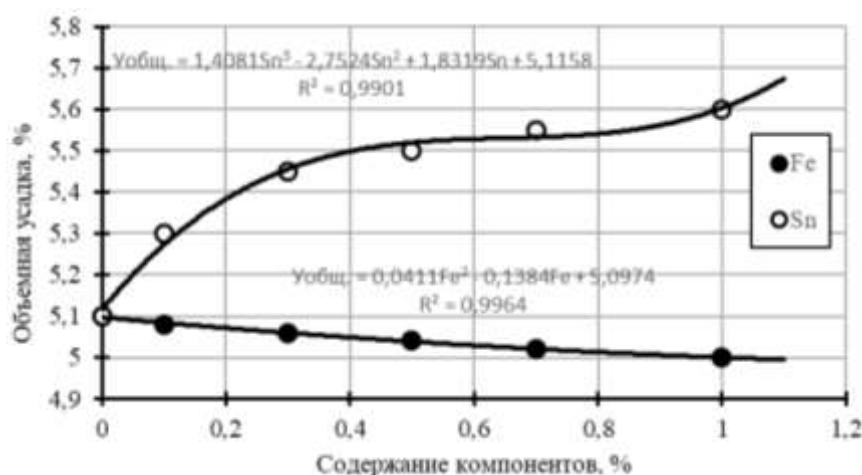


Рисунок 4. 4. Зависимость объемной усадки меди от количества легирующих компонентов.



Железо оказывает незначительное влияние на величину объемной усадки меди и характер ее проявления. При увеличении содержания железа до 1% общая объемная усадка незначительно уменьшается, при этом объем рассеянных пор несколько увеличивается с 0,3 до 0,58% (рис.4.5). Небольшая рассеянная пористость меди легированной железом в исследуемых содержаниях связана с небольшим интервалом кристаллизации.

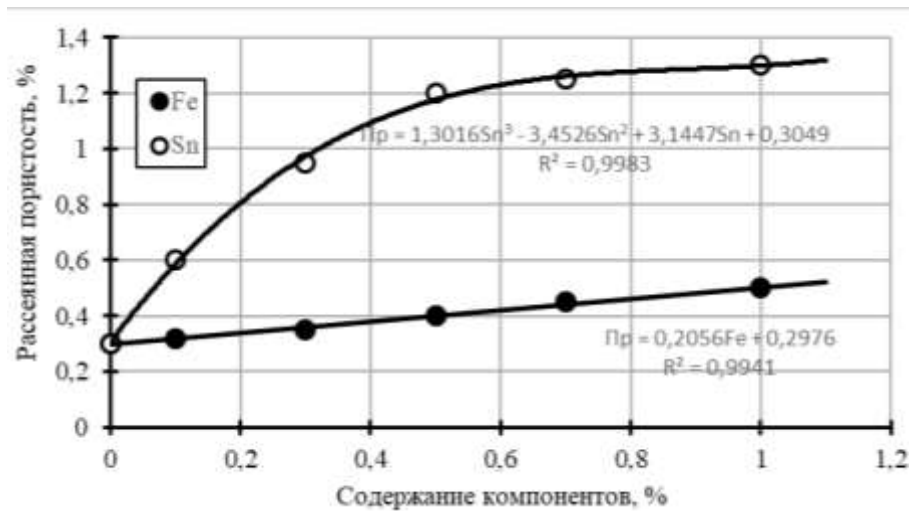
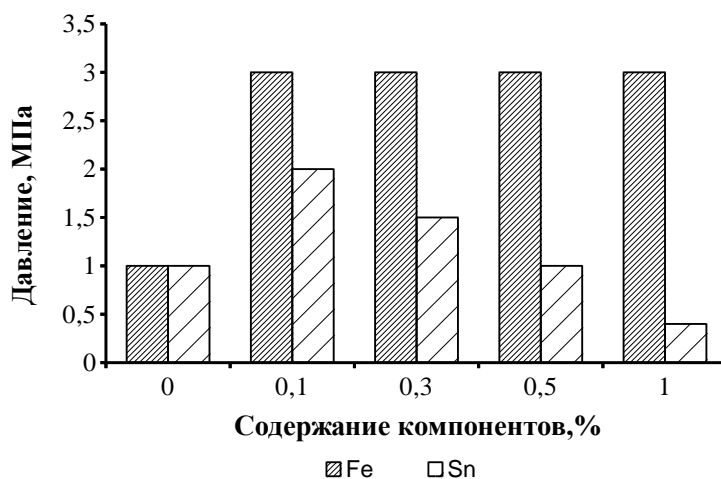


Рисунок 4.5. Зависимость пористости отливок от содержания легирующих компонентов олова и железа

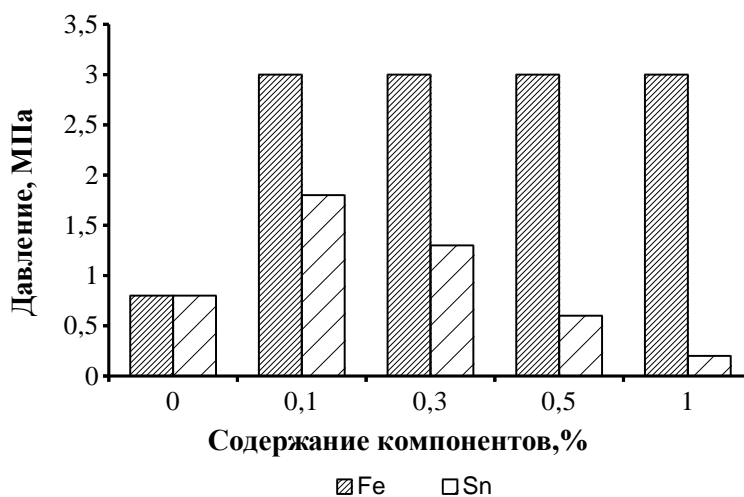
Олово оказывает более существенное влияние на объемную усадку меди и особенно на формирование рассредоточенной пористости. При этом, перераспределение характера усадки в основном проявляются при легировании меди оловом до 0,3%. Известно, что оловянные бронзы склонны к образованию рассеянной пористости. Что обусловлено увеличением интервала кристаллизации сплава, на основе образования разветвленных дендритов, затрудняющих питание отливок при кристаллизации, особенно с низкой скоростью теплоотвода формы. При легировании меди оловом до 1% объем рассредоточенных пор увеличивается с 0,3 до 1,4% [153].

Общий объем и распределение рассредоточенных пор в отливках во многом определяет их герметичность. Сопоставляя результаты исследования объемной усадки, ее характера и структуры с герметичностью низколегированной меди с Sn и Fe можно отметить прямую зависимость

гидропрочности от величины рассредоточенной пористости. С увеличением содержания железа в меди происходит заметное измельчение литой структуры. При достижении в сплаве 1% Fe макроструктура сплава становится мелкозернистой, исчезает зона столбчатых кристаллов, а в микроструктуре существенно уменьшаются размеры дендритов [154]. Этот фактор способствует получению гидропрочных отливок независимо от толщины их стенки (рис. 4.6).



а



б

Рисунок 4.6. Гидропрочность отливок с толщиной стенки а- 5 мм.; б -7 мм [155,156].

Олово существенно расширяет эффективный интервал кристаллизации низколегированного сплава, что оказывает заметное влияние на гидропрочности отливок [155,156]. При этом, с увеличением содержания олова значительно измельчается литая макроструктура с образованием равноосных кристаллов. Причем максимальная гидропрочность наблюдается при легировании меди оловом в количестве 0,1...0,3%. При дальнейшем увеличении концентрации олова в меди герметичность отливок снижается меньше значений, чем у технически чистой меди [157]. Что, по-видимому, связано со значительным увеличением рассредоточенной пористости и соединением отдельных пор в сквозные каналы.

Результаты позволили разработать низколегированные сплавы для изготовления фасонных отливок, используемых в металлургическом производстве. Из этих сплавов были отлиты кислородно-конвертерные фурмы. Промышленные испытания фурм показали высокую по сравнению ковано-сварными фурмами из чистой меди [96].

Отливки из чистой меди имеют невысокую гидропрочность при испытаниях в 0,3 и 0,5 МПа при соответствующей толщине стенки 5 и 7 мм (рис.4.7.). На рисунке представлена отливка из технической чистой меди и указано место, где наблюдается течь. Структура отливки характеризуется достаточно крупными, в основном равноосными кристаллами, которые в наибольшей степени подвержены пористости.

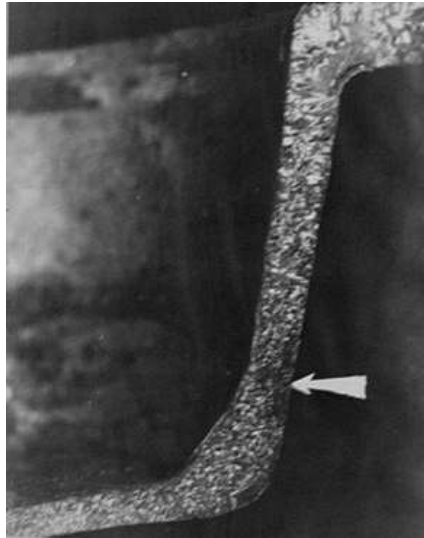


Рисунок 4.7. Отливка из чистой меди

На рис. 4.8 представлено влияние легирование меди кремнием и никелем на рассредоточенную пористость. Следует отметить, что легирование никелем до 1 % (по массе) увеличивает пористость в отливке в два раза, хотя значения пористости в 0,6% не является критичным на увеличение пористости. Кремний увеличивает пористость отливок до значений в 1 %, при легировании меди до 1,0 % (по массе), такие значение пористости уже более существенно влияют на гидропрочность, что подтверждают дальнейшие результаты исследований.

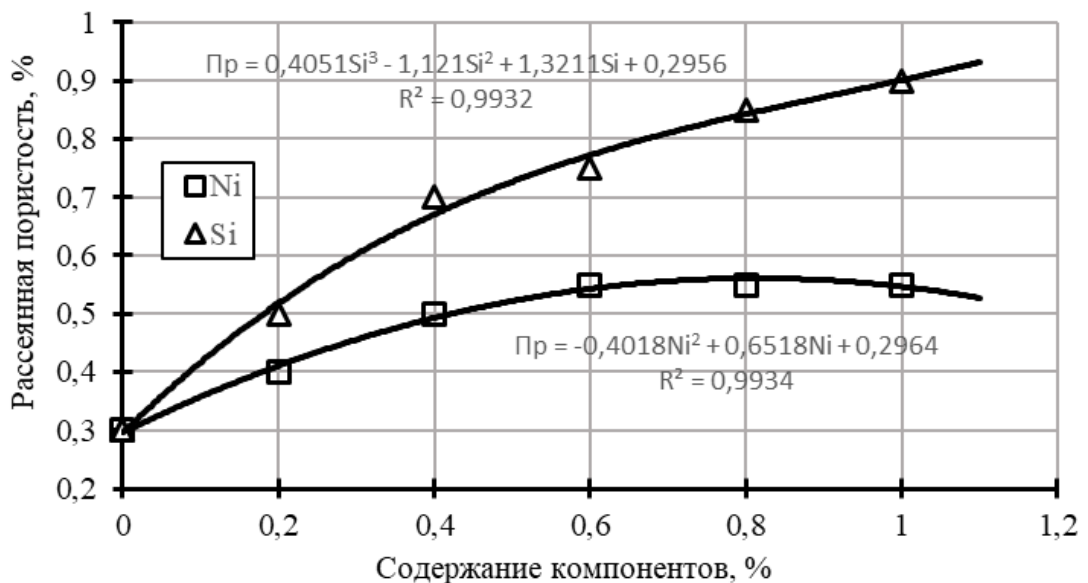
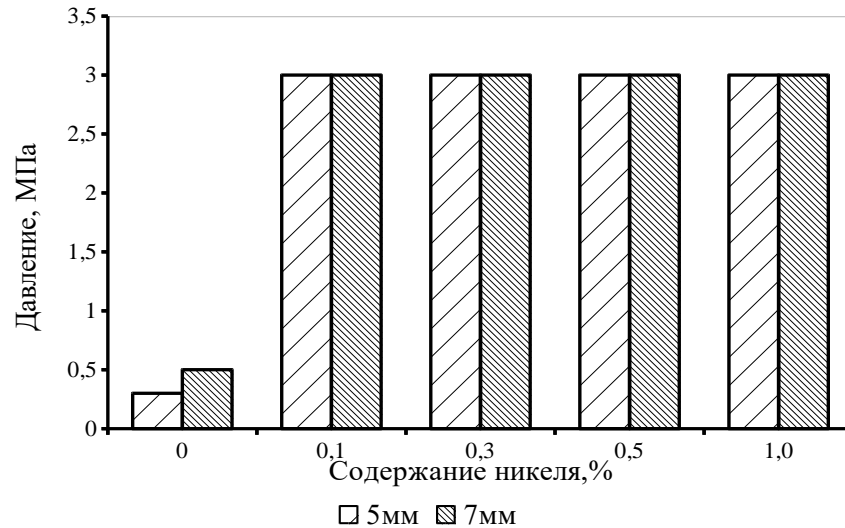
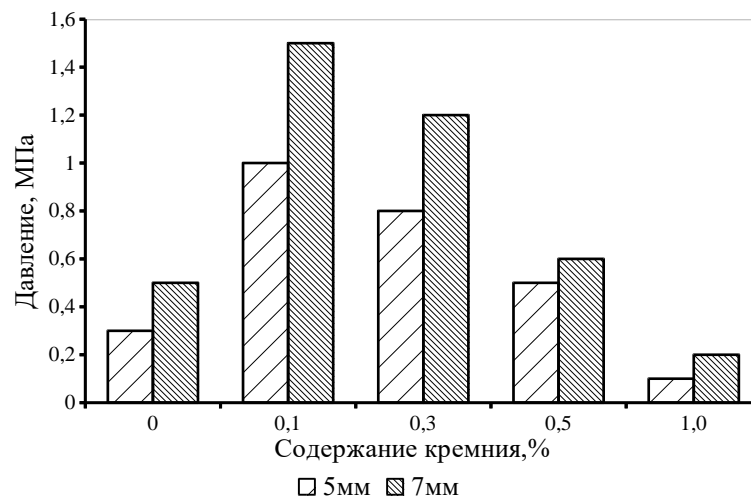


Рисунок 4.8. Зависимость пористости отливок от содержания легирующих компонентов кремния и никеля

Незначительное легирование меди никелем и кремнием до 0,1% существенно увеличивает гидропрочность отливок до 3,0 и 1,5 МПа соответственно (рис.4.9). Отливки, легированные никелем, показали высокую гидропрочность при вариативном изменении до 1 %. Это обусловлено небольшой рассеянной пористостью в отливках и плотной структурой литого металла.



а



б

Рисунок 4.9. Гидропрочность меди легированной никелем (а) и кремнием (б)

В макроструктуре меди легированной никелем до 0,5% преобладает плотная столбчатая структура для которой отсутствует пористость (рис. 4.10).

При введении 1% никеля образуется мелкозернистый достаточно широкий наружный слой и зона столбчатой структурой в центре отливки [158]. Такое кристаллическое строение литого металла, как правило, не подвержено поражению усадочной пористостью.

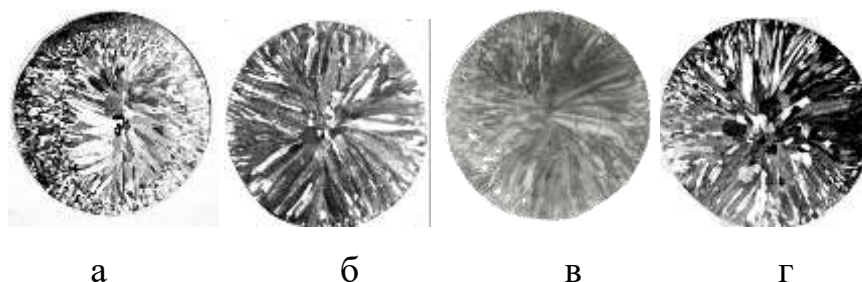


Рисунок 4.10. Макроструктура меди легированной никелем:  
а - 0,1%; б - 0,3%; в - 0,5%; г - 1,0%.

Кремний оказывает неоднозначное влияние на гидропрочность отливок из низколегированного медного сплава. При легировании до 0,1% гидропрочность заметно возрастает практически в три раза для отливок с толщиной стенки 5 и 7 мм. Затем происходит снижение гидропрочности, а при содержании 1% кремния она достигает минимальных значений, практически в два раза меньшего чем у технически чистой меди [158]. При этом значительно изменяется характер макроструктуры литого металла. Так, при легировании до 0,3% кремния в структуре преобладает столбчатая структура, а при содержании до 1% образуется равноосная структура с достаточно крупным зерном, склонная к образованию усадочной пористостью.

Таблица 4.6. Гидропрочность низколегированных медных сплавов, МПа

Элемент	Толщина стенки, мм	Содержание легирующих элементов, %				
		0	0,1	0,3	0,5	1,0
Кремний	7	1,0	1,5	1,2	0,6	0,2
	5	0,8	1,0	0,8	0,5	0,1
Железо	7	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	5	0,8	3,0	3,0	3,0	3,0
Никель	7	1,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	5	0,8	3,0	3,0	3,0	3,0
Олово	7	1,0	2,0	1,5	1,0	0,4
	5	0,8	1,8	1,3	0,6	0,2

Легирование меди небольшими добавками никелем и кремнием значительно изменяет ее литейные и эксплуатационные свойства. Сплавы меди, легированные кремнием до 0,3% имеют сравнительно высокие литейно-технологические свойства и герметичность. Никель в меньшей степени снижает литейно-технологические свойства меди, а также способствует измельчению структуры металла, а вместе с незначительной рассеянной пористостью оказывает положительное влияние на герметичность отливок.

В результате проведенных исследований установлено, что для изготовления герметичных отливок с высокой гидропрочностью возможно в низколегированных сплавах, содержащих до 1 % (по массе) железа и никеля. Микролегирование меди кремнием, и особенно, оловом не может обеспечить высокую гидропрочность в отливках, содержащих более 0,5 % этих компонентов. Поэтому, для изготовления фасонных гидропрочностных отливок, работающих в условиях высоких давлений могут быть рекомендованы сплавы меди, содержащие до 1 % никеля и железа.

#### **4.1.2. Исследование влияние легирующих элементов на горячеломкость меди**

В последнее время проблема трещинообразования в отливках приобретает особое значение, в связи расширенным применением неподатливых многоразовых форм (кокили, пресс-формы для литья под давлением и литьем с кристаллизацией под давлением), а также применением высоколегированных и специальных сплавов, содержащих большое количество хрупких интерметаллидных фаз и имеющих повышенную склонность к трещинообразованию.

Механизм образования горячих трещин при литье цветных сплавов исследован достаточно широко [89]. Для сплавов многих систем известны количественные зависимости показателя горячеломкости от состава сплава, однако конкретных данных по горячеломкости для сплавов меди в литературе

не найдено. В настоящее время остается открытым вопрос об универсальной методике исследования литейных сплавов на склонность к образованию трещин.

При изготовлении отливок происходят разнообразные усадочные процессы, которые влияют на качество литья. Трещины, усадочная пористость и рыхлота оказывают наиболее существенное влияние на дефекты в литейном производстве. Усадка литейных сплавов происходит в несколько этапов: усадка в жидком состоянии при охлаждении сплава, усадка при затвердевании отливки и усадка в твердом состоянии.

Говоря о линейной усадке, нужно подчеркнуть, что для металлов и эвтектических сплавов, которые кристаллизуются при одной температуре, линейная усадка проявляется только после затвердевания отливки. Для сплавов, которые кристаллизуются в интервале температур, линейная усадка может проходить при наличии остаточного количества жидкой фазы, которая распределяется среди сплошного кристаллического скелета затвердевшего сплава [93].

Взаимосвязь усадки и склонности к образованию трещин при кристаллизации от состава сплавов на диаграмме состояния составляет физико-химическую основу определенной закономерности.

Большое количество теоретических и экспериментальных данных позволяют установить закономерность между изменением усадки, типом затвердевания сплавов и образованием трещин, возникающих в отливках при кристаллизации в эффективном температурном интервале.

В настоящее время существует представление о причинах возникновения горячих трещин в отливках, которое связано не только с механическими свойствами сплавов, сколько с характером протекания процессов затвердевания, усадки сплавов в процессе кристаллизации. Установлено, что возникновение трещин в отливках происходит на стадии жидко-твердого состояния сплавов с началом образования усадки. А структура отливок и условия затвердевания некоторым образом влияют на их склонность к образованию трещин.



Горячеломкость низколегированных медных сплавов легированных оловом, железом, кремнием и никелем определялась по кокильной кольцевой пробе, диаметром 54 мм и высотой 60 мм. Размер стального стержня подбирался по предварительным опытам таким образом, чтобы использовать один стержень для всех исследуемых сплавов. Пробы заливались при температуре 1150°C в подогретый до 150°C кокиль. Для исследования влияния температуры нагрева кокиля на горячеломкость, начальная температура кокиля изменялась в пределах 20-200°C. Зависимость горячеломкости меди от содержания легирующих элементов представлена на рис. 4.11. Критерием оценки показателя горячеломкости служила суммарная площадь образовавшихся трещин [159].

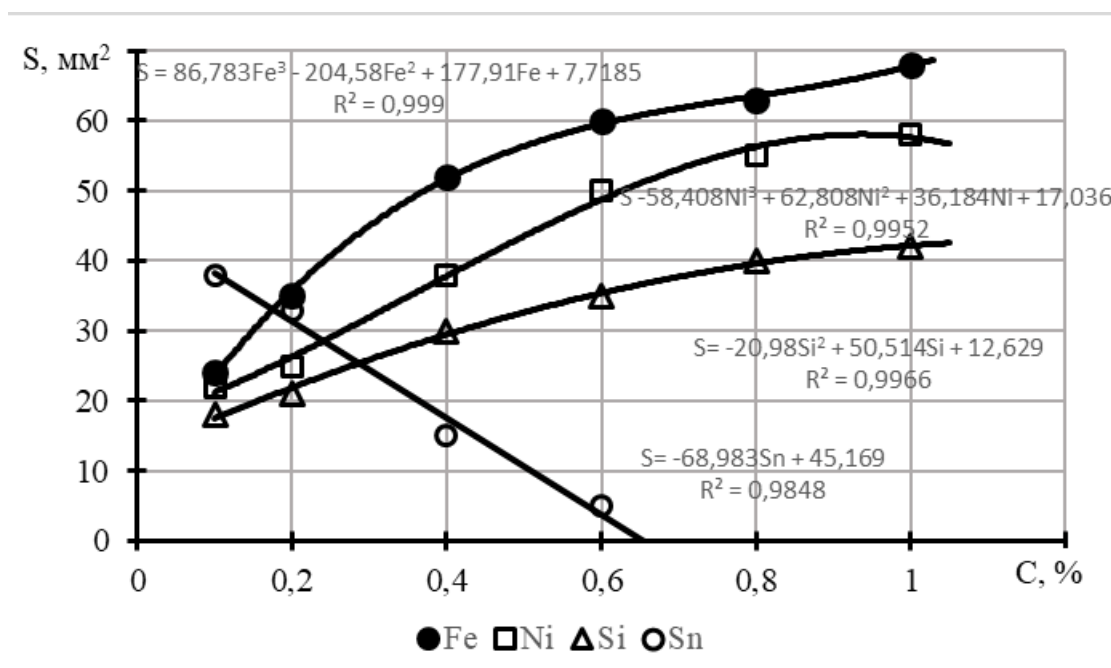


Рисунок 4.11 - Влияние содержания легирующих элементов C на трещиностойчивость меди (S – площадь трещин)

Термином "трещиностойчивость" определяется способность противостоять образованию трещин в литых образцах сплава. Изменение трещиностойчивости сплавов главным образом связано с характером кристаллизации, образованием линейной усадки, прочностью и пластичностью сплава в эффективном интервале кристаллизации [93] сплава. Разрушение затвердевающего образца происходит тогда, когда возникающая линейная

усадка вызывает пластическую деформацию, которая превышает пластичность сплава при определенных условиях. Возникающие при затрудненной усадки напряжения проявляются в виде пластических деформаций в полностью затвердевшем металле. Чистые металлы и сплавы со значительным количеством жидкости к концу затвердевания не склонны к горячеломкости при кристаллизации. Сплавы с широким интервалом кристаллизации, как отмечалось ранее, склонны к образованию горячих трещин, так как линейная усадка начинает проявляться в жидко-твердом состоянии, когда жидкая фаза между дендритами способствует их разрыву и появлению нарушению сплошности на поверхности и в объеме отливки. Анализ результатов испытаний на рис. 4.11 полностью подтверждает наши выводы по склонности низколегированных сплавов меди при легировании оловом, железом, кремнием и никелем. Так, горячеломкость сплавов, легированных оловом, значительно снижается, при содержании до 0,5 % (по массе), а при содержании более 0,5 % трещин не наблюдается. Это связано со значительным снижением линейной усадки сплава, изменением характера кристаллизации, при переходе от столбчатой к равноосной мелкозернистой структуре [93,150]. При легировании меди до 1 % кремнием, никелем и железом горячеломкость меди увеличивается за счет расширения интервала кристаллизации и изменением ее характера. Эти данные свидетельствуют, что незначительные интервалы кристаллизации меди этими элементами незначительны, что не приводит к превышению порога пластичности при усадке сплава в эффективном интервале кристаллизации. Таким образом, сплавы меди, легированные кремнием, никелем и железом могут быть рекомендованы для изготовления отливок в металлические формы многоразового использования. Сплавы меди, легированные оловом целесообразно применять при литье в формы, обладающие податливостью.

Заливка сплавов с широким интервалом кристаллизации в холодную форму способствует появлению большого градиента температур между наружной поверхностью отливки и ее центром. В таких условиях, при затрудненной

усадке, чаще всего возникают горячие трещины в отливках. При этом, чем больше разность температур по сечению отливки, тем больше вероятность возникновения трещин наружной поверхности, так как наличие большого числа жидких расслоений между дендритами в наружной части способствует нарушению сплошной корки кристаллизующегося сплава.

Трещиностойчивость (рис. 4.12) литых образцов при затрудненной усадке определяется величиной "критического сечения" для сплавов различного состава и фактором "критического состава" для образцов одинакового размера [161].

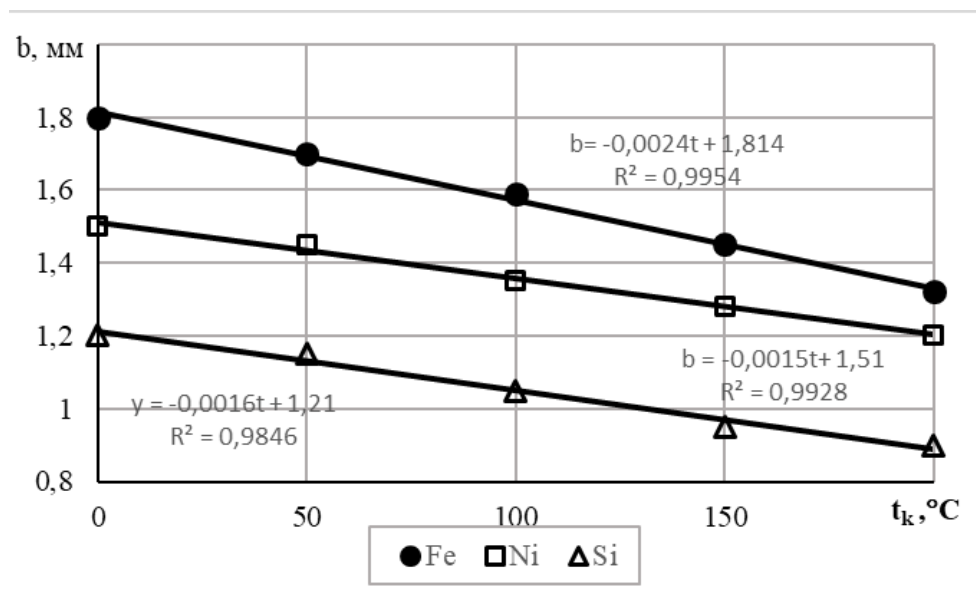


Рисунок 4.12. Влияние температуры кокиля  $t_k$ , на горячеломкость низколегированных медных сплавов ( $b$  - ширина трещины)

При легировании меди никелем, железом и кремнием кривая горячеломкости имеет минимальные значения при содержании 0,1-0,3%. Дальнейшее увеличение содержания элементов повышает горячеломкость меди за счет расширения интервала кристаллизации и изменения характера кристаллизации. При повышении исходной температуры кокиля (рис.4.12) наблюдается некоторое снижение горячеломкости, по-видимому, вследствие некоторого замедления темпа кристаллизации и снижения скорости образования линейной усадки [162].

Развитие горячих трещин зависит, во многом, от характера макро- и микроструктуры сплавов. Наилучшей трещиностойчивостью обладает равномерная мелкозернистая макро- и микроструктура, значительно худшей - крупнозернистая равноосная структура. Для столбчатой структуры характерно образование «поверхностных слабин» в местах стыка двух фронтов кристаллизации. Включения оксидных плен и неметаллических соединений также снижают трещиностойчивость [162].

Измельчение зерна один из традиционных способов устранения брака по горячим трещинам в слитках, фасонных отливках и сварных соединениях. Уменьшение размеров зерен и переход от столбчатой структуры к мелкозернистой равноосной в литом сплаве, сужает температурный интервал хрупкости и повышают относительное удлинение в нем, а, кроме того, снижается температура начала линейной усадки в эффективном интервале кристаллизации сплава. Повышение относительного удлинения и уменьшение линейной усадки сплава при измельчении зерна действуют одно направленно: оба фактора, усиливая друг друга, увеличивают запас пластичности сплава в жидко-твердом состоянии и тем самым понижают горячеломкость.

Легирование меди добавками железа, кремния и никеля в пределах 1 % (по массе) положительно влияет на горячеломкость сплавов. Эти сплавы не склонны к образованию горячих трещин в отливках и могут быть рекомендованы для производства отливок в формы многоразового использования, для которых характерно отсутствие податливости (кокили, пресс-формы ЛПД и ЛКД). Сплавы, легированные оловом, целесообразно заливать в формы с достаточной податливостью, которые не препятствуют усадке (песчаные, тонкостенные формы ЛПВМ и др.).

#### **4.1.3. Исследование влияние легирующих элементов на пленообразование.**

Одним из существенных факторов, определяющих литейную технологичность сплавов, является пленообразование. Считается, что плена, образующаяся на открытой поверхности расплава, уменьшает их

жидкотекучесть и служит причиной многих дефектов в отливках. Процесс образования оксидов пленки тесно связан с температурой жидкого расплава. Температурные параметры пленообразования определялись экспериментально в соответствии с методикой [93] по изменению лучеиспускательной способности поверхности расплава, используя в качестве приемника энергии термобатарей радиационного пирометра ТЕРА-50. Склонность сплавов к пленообразованию тем выше, чем больше разность в температурах плавления оксидной пленки и расплава. Результаты исследований показали, что при плавке сплавов в керамических (алундовых) тиглях пленообразование на поверхности чистой меди завершается при температуре 1190 °С. Пленка состоит в основном на основе оксида меди ( $t_{пл. Cu_2O} = 1225...1242$  °С).

При плавке технической чистой меди в графитовых и графитошамотных тиглях зеркало металла в момент охлаждения от температуры перегрева практически не имело поверхностных оксидных образований и оставалось свободным вплоть до температуры кристаллизации, что можно объяснить высокой раскислительной способностью графита (углерода) по отношению к меди. При легировании меди железом до 0,5% температура пленообразования снижается практически на 50 °С (рис.4.13). Наличием эвтектики в области малых содержаний  $Fe_2O_3$  (по диаграмме состояния  $Si_2O-Fe_2O_3$ ) можно объяснить незначительное снижение температуры пленообразования меди.

При содержании железа в меди свыше 0,5% температура пленообразования резко возрастает. По-видимому, причиной такого роста является образующийся шпинелевидный твердый раствор (согласно той же диаграммы состояния). Легирование сплава никелем до 1% несколько повышает температуру пленообразования на меди с 1190 до 1240 °С. Кремний снижает температуру пленообразования на меди на 30 °С, а олово практически не влияет на пленообразование (в пределах исследованных содержаний). Полученные данные хорошо согласуются с результатами влияния этих элементов на жидкотекучесть низколегированной меди.

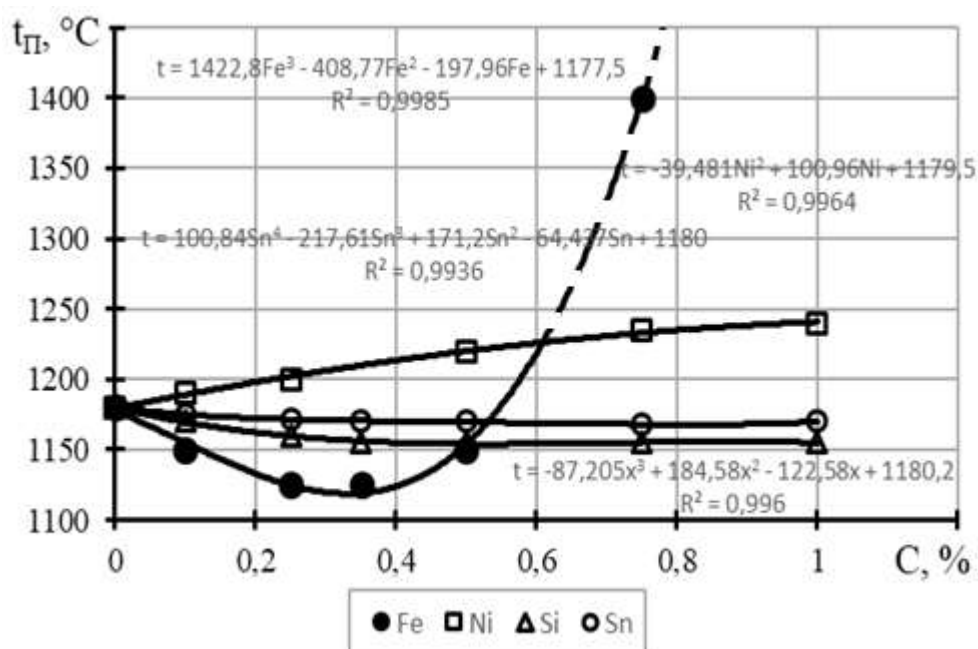


Рисунок 4.13. Влияние содержания легирующих элементов С на пленобразование ( $t_{п}$  – температура пленобразования)

Легирование меди железом и никелем в пределах 1 % (по массе) несколько повышает температуру пленобразования на расплаве меди. Кремний несколько снижает температуру пленобразования меди до 1160 °С, а легирование оловом практически не влияет на это свойство. Плотная пленка на поверхности расплава часто защищает его от окисления и насыщения газами. Освободить поверхность расплава от пленки можно с помощью флюсовой обработки или перегревом расплава выше температуры пленобразования.

#### 4.1.4. Исследование влияние легирующих элементов на электропроводность меди

В отечественных стандартах удельное электрическое сопротивление катодной меди марки М1, при температуре 20 °С, не должно превышать 0,01724 мкОм·м или электропроводность должна быть не менее 58,0 МСм/м, а для полуфабрикатов с повышенными требованиями (медь М0б) удельное электрическое сопротивление не должно превышать 0,01706 мкОм·м или электропроводность должна быть не менее 58,6 МСм/м. Как известно между электропроводностью и теплопроводностью существует прямая зависимость

[163], что изделия с высокой электропроводимостью обладают высокими теплопроводящей способностью.

В современной практике выпускается медь и с более высокими значениями электропроводности (до 105% и более).

Легирование меди некоторыми элементами, позволяет повышать электропроводность до еще больших показателей, в частности сплавы Cu–Ag имеют до 110% электропроводности от стандартных значений.

Одним из важных свойств фасонных отливок из меди и низколегированных медных сплавов является электропроводность. Определение электрической проводимости проводилось на защищенной шлифованной поверхности литых образцов с помощью измерителя удельной электрической проводимости марки ВЭ-27НЦ/4-5. Легирование меди никелем до 1% (рис. 4.14) несколько снижает электропроводность и соответствует значению 80% от электропроводности чистой меди.

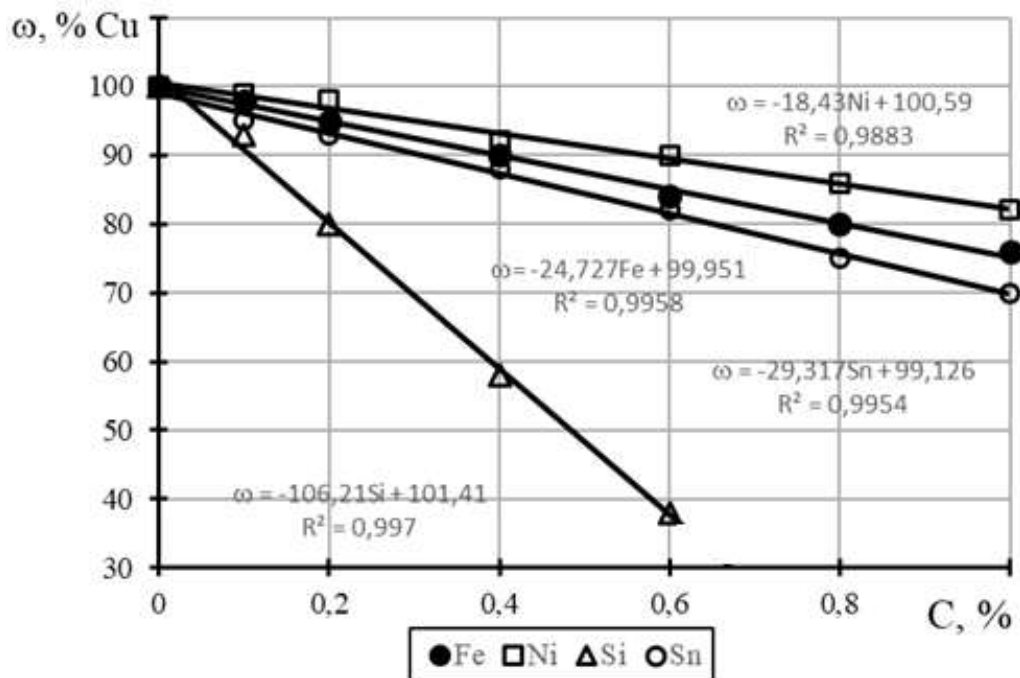


Рисунок 4.14. Зависимость электропроводности  $\omega$  низколегированных медных сплавов от содержания легирующих элементов  $C$ ;

Электропроводность меди при легировании железом и оловом до 0,5% соответствует показанию в 80% от электропроводности чистой меди. Дальнейшее увеличение содержания этих компонентов (до 1%) снижает электропроводность низколегированной меди до 60...70% от электропроводности чистой меди. Наиболее существенное влияние на электрическую проводимость меди оказывает кремний. При содержании 0,5% Si в меди ее электропроводность составляет всего 35% электропроводности чистой меди.

Таким образом, легирование меди небольшим количеством (до 1 %) никеля, железа, кремния и олова оказывает заметное влияние на ее литейно-технологические и эксплуатационные свойства. Железо повышает жидкотекучесть меди, способствует образованию концентрированной усадочной раковины и при этом несколько снижает линейную усадку, а при концентрации до 0,5% снижает температуру пленообразования. Сплавы меди с железом способны обеспечить высокий уровень литейно-технических свойств для получения фасонных отливок. Олово и кремний значительно снижают линейную усадку меди, при этом замедляя темпы изменения усадки в начальный период, что обеспечивает снижение горячеломкости, при этом кремний снижает температуру пленообразования на 30°C. Никель уменьшает показатель объемной усадки и не оказывает значительного влияния на электропроводность. При легировании меди никелем и железом наблюдается значительный рост герметичности отливок.

#### **Выводы к главе 4**

1. Установлено, что легирование меди небольшими добавками кремния, никеля, железа и олова оказывает существенное влияние на ее литейно-технологические свойства. Железо является весьма перспективным легирующим элементом для разработки литейных сплавов. Оно заметно повышает жидкотекучесть меди при легировании до 0,5%, а в пределах 1 %



жидкотекучесть остается на достаточно высоком уровне. Железо не приводит к образованию рассеянной пористости в отливках. Кремний и олово при содержании до 1% существенно снижают линейную усадку меди на 12-15%, при этом замедляется темп изменения усадки в начальный период охлаждения, что уменьшает склонность к образованию горячих трещин.

2. Установлено, что для изготовления герметичных отливок с высокой гидропрочностью возможно в низколегированных сплавах меди, содержащих до 1 % (по массе) железа и никеля. Микролегирование меди кремнием, и особенно, оловом не может обеспечить высокую гидропрочность в отливках, содержащих более 0,5 % этих компонентов. Поэтому, для изготовления фасонных гидропрочных отливок, работающих в условиях высоких давлений могут быть рекомендованы сплавы меди, содержащие до 1 % никеля и железа.

3. Легирование меди добавками железа, кремния и никеля в пределах 1 % (по массе) положительно влияет на горячеломкость сплавов. Эти сплавы не склонны к образованию горячих трещин в отливках и могут быть рекомендованы для производства отливок в формы многоразового использования, для которых характерно отсутствие податливости (кокили, пресс-формы ЛПД и ЛКД). Сплавы, легированные оловом, целесообразно заливать в формы с достаточной податливостью, которые не препятствуют усадке (песчаные, тонкостенные формы ЛПВМ и др.).

4. Легирование меди железом и никелем в пределах 1 % (по массе) несколько повышает температуру пленообразования на расплаве меди. Кремний несколько снижает температуру пленообразования меди до 1160 °С, а легирование оловом практически не влияет на это свойство. Плотная плена на поверхности расплава часто защищает его от окисления и насыщения газами. Освободить поверхность расплава от плены можно с помощью флюсовой обработки или перегревом расплава выше температуры пленообразования.

5. Электропроводность меди при легировании железом и оловом до 0,5% соответствует показанию в 80% от электропроводности технически чистой

меди. Дальнейшее увеличение содержания этих компонентов (до 1%) снижает электропроводность низколегированной меди до 60...70% от электропроводности чистой меди. Наиболее существенное влияние на электрическую проводимость меди оказывает кремний. При содержании 0,5% Si в меди ее электропроводность составляет всего 35% электропроводности чистой меди.

6. Легирование меди небольшим количеством (до 1 %) никеля, железа, кремния и олова оказывает заметное влияние на ее литейно-технологические и эксплуатационные свойства. Железо повышает жидкотекучесть меди, способствует образованию концентрированной усадочной раковины и при этом несколько снижает линейную усадку, а при концентрации до 0,5% снижает температуру пленообразования. Сплавы меди с железом способны обеспечить высокий уровень литейно-технических свойств для получения фасонных отливок. Олово и кремний значительно снижают линейную усадку меди, при этом замедляя темпы изменения усадки в начальный период, что обеспечивает снижение горячеломкости, при этом кремний снижает температуру пленообразования на 30°C. Никель уменьшает показатель объемной усадки и не оказывает значительного влияния на электропроводность.

## **5. РАЗРАБОТКА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ МЕДИ С ЖЕЛЕЗОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК**

Современные технологии производства деталей в машиностроение предполагают разработку группы литейных сплавов, сочетающих хорошую тепло- и электропроводность с высокими прочностными, технологическими и эксплуатационными свойствами. Как уже отмечалось выше, этим критериям отвечают сплавы системы медь – железо. Эти сплавы обладают достаточно высокой технологичностью в процессе подготовки расплава, хорошими литейными свойствами, что предполагает их применение в качестве замены деталей, изготовленных из технической чистой меди. Применение этих сплавов в виде деталей машиностроения, полученных методами литейной технологии, позволит повысить их работоспособность, что позволит увеличить эксплуатационный период машины или механизма в целом.

### **5.1. Оценка литейных и технологических свойств низколегированных сплавов меди и железа для фасонного литья**

Долгое время существовало убеждение, что загрязненная всевозможными примесями медь не может обеспечить стабильно высокие тепло- и электропроводность. Без достаточных на то оснований это мнение переносилось и к примесям железа в меди. Такие выводы были основаны на справочной и специальной литературе [6], где показано, что примесь железа снижает теплопроводность меди на 30 - 60 % (каждые 0,001 % железа снижают электропроводность на 0,8 %). Однако эти данные применимы к исследованиям, в которых в качестве основы использовалась бескислородная медь. При изучении влияния железа на теплопроводность меди промышленной чистоты [114] установлено, что примесные содержания железа не оказывают заметного влияния на теплопроводность меди. На рис. 5.1. представлены для сравнения значения теплопроводности меди легированной железом для бескислородной меди (2) и меди промышленной чистоты (1). Известно, что специальные слитки (вайербарсы) меди промышленной чистоты обеспечивают получение катанки с

высокими показателями тепло- и электропроводности. Специальными рентгеноструктурными исследованиями было установлено [71], что в присутствии кислорода железо находится в меди в виде твердых включений инертного оксида  $Fe_3O_4$ . При этом, выделение железа из раствора с медью в виде оксидов происходит в присутствии очень небольшого количества кислорода.

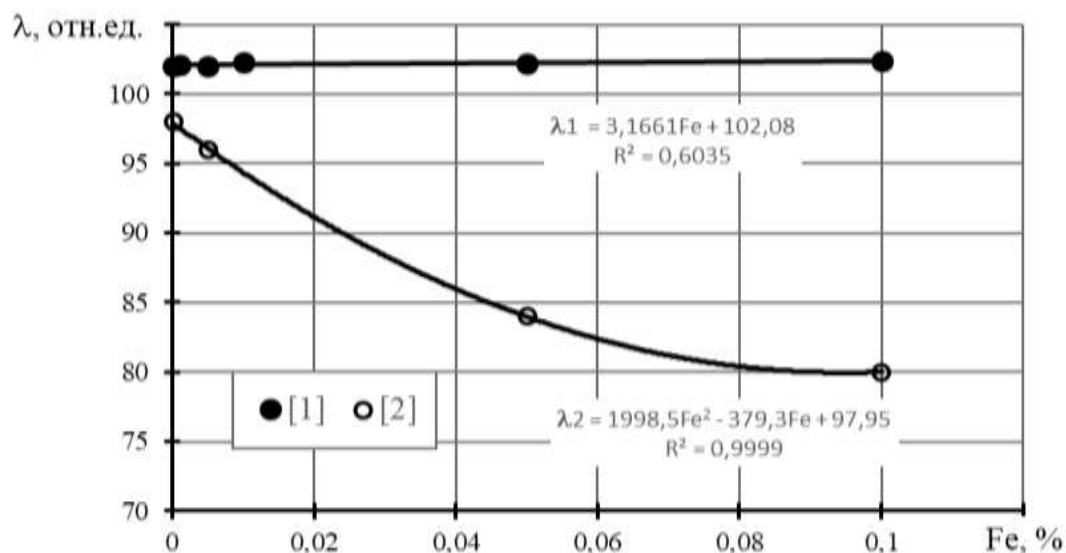


Рисунок 5.1. Влияние железа на теплопроводность меди

[1] – Copper: The Science and Technology of the metal. N.Y., Ins. Alloy and Compauds (1970) меди промышленной чистоты; [2] – Аглицкий В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди. М., Металлургия (1975) бескислородной меди.

Литейные свойства меди с присадками железа определяли, используя стандартные методики. На рис.5.2 представлены значения жидкотекучести и линейной усадки меди в зависимости от содержания железа. Следует отметить благоприятное влияние железа на значение жидкотекучести, то есть свойства которое в значительной мере определяет технологические возможности сплавов для получения фасонных отливок.

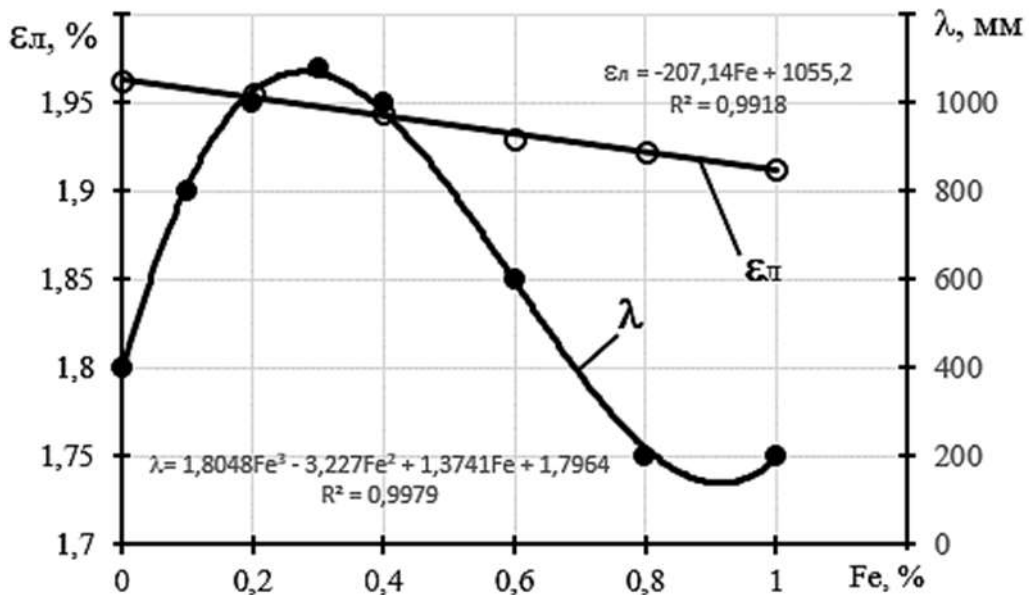


Рисунок 5.2. Зависимость жидкотекучести ( $\lambda$ , мм) и линейной усадки ( $\epsilon_{л}$ , %) медных расплавов от содержания железа;

Железо в интервале содержаний от 0,1 до 1,0 % (по массе) практически не изменяет объемную усадку меди, которая составляет 5,1 % (рис.5.2) и проявляется в виде концентрированной усадочной раковины. Горячеломкость меди (рис. 4.6), содержащей железо, резко возрастает при повышении его содержания до 1,0 %. Высокие показатели горячеломкости получены при содержании железа 1 %. Поэтому эти содержания железа следует считать допустимыми. Герметичность меди не изменяется от содержания в ее составе железа в интервале от 0,1 до 1,0 %.

Влияние железа на электропроводность меди в литом состоянии показала, что при концентрации железа до 0,2 % электропроводность литых образцов составляла около 90 % от показателей чистой меди. С повышением концентрации железа до 0,8...1,0% электропроводность уменьшалась до 70% от показателей чистой меди.

Таким образом, получены достаточно благоприятные показатели совокупных значений литейно-технологических свойств меди, легированной железом до 1,0 %. При этом, открывается возможность использования лома меди, образующегося на предприятиях черной металлургии для получения

фасонных отливок (литые сопла кислородных фурм, рыльца фурм доменных печей) подтвердила целесообразность использования отходов проката меди на металлургических заводах, что позволяет в значительной степени сохранить материальные ресурсы [68].

## **5.2. Разработка низколегированных сплавов меди с железом для современных технологий машиностроения.**

Согласно диаграмме состояния Cu-Fe (рис. 2.1) железо практически не растворяется в меди и не оказывает заметного влияния на ее теплопроводность. При переплаве железосодержащего лома меди, железо окисляется в первую очередь с образованием оксидов железа (главным образом типа  $Fe_3O_4$ ), которые существенно не снижают физико-механические свойства меди. В присутствии небольших содержаний фосфора сплавы тройной системы Cu-Fe-P имеют достаточно высокие литейные свойства и могут быть использованы для получения фасонных отливок.

Для начала необходимо определить оптимальное содержание и соотношение железа и фосфора в этих сплавах. С этой целью проводилось оценка состояния системы Cu-Fe-P, который позволил определить состав фаз, входящих в сплавы этой системы, при этом оценивалась эффективность улучшения литейных свойств сплавов [98]. Оптимизация составов трех и четырехкомпонентного сплава проводилась при помощи разработанных программ для ЭВМ [81, 82]., при этом интервалы легирования сплавов, выбирались на основе анализа патентов и стандартов ASTM и DIN, с учетом критериев получения трех сплавов: на нижних значениях содержания железа в интервале 0,2...0,3%, средних значениях в интервале 0,9...1,1%, и верхних пределах 1,9...2,1% содержаниях железа, с дополнительным легированием цинком.

В современных технологиях машиностроения стоит задача прогнозирования свойств сплавов на основе диаграммам состояния. По диаграмме можно комплексно оценить связь физических и технологических

свойств сплавов. Исследования, проведенные в разделе 2.1.4.1, позволили сделать комплексную оценку возможности применения литейных сплавов системы медь – железо для современных машиностроительных технологий.

В результате проведенных исследований было предложено три сплава меди со следующими содержанием легирующих компонентов [109] (таблица 5.1):

Таблица 5.1. Составы сплавов на основе системы медь - железо

№ п/п	Fe, %	P, %	Zn, %	Cu, %
1.	0,25	0,06	-	Остальное
2.	1,0	0,3	0,35	Остальное
3.	2,0	0,15	0,05 – 0,2	Остальное

Для выплавки сплавов использовалась катодную медь марки М1 (ГОСТ 859-2002), АРМКО железо (может быть применена низкоуглеродистая сталь до 0,3% углерода) лигатуру Cu - 10 % P и лигатуру Cu - 37 % Zn (в виде латуни марки Л63). Расчет вводимого количества железа проводился с учетом возможного угара железа до 0,3 %. Расчет количества фосфора, вводимого в виде лигатуры, проводился с учетом угара фосфора до 50 %, а также с учетом расхода на раскисления расплава меди фосфором на 25 %. Расчет количества цинка, вводимого в расплав в виде лигатуры Cu - 37 % Zn, проводился с учетом возможного угара цинка до 1 % [164].

Отработка технологических режимов плавки сплавов меди с железом реализовывалась с учетом специфики физико-химических процессов взаимодействия легирующих компонентов, различия физико-химических свойств образующихся продуктов окисления, которые затрудняют рафинирование расплава меди.

Для раскисления расплава применялись элементы, оксид которого обладает более низкой упругостью диссоциации – поверхностные (углерод). Углерод как раскислитель и образует газообразные продукты в виде СО не растворяясь в металле. Диффузионное раскисление довольно длительный процесс, что заметно удлиняет технологический процесс плавки. Эмпирическим

путем установлено [165] время диффузионного раскисления, которое составило 10-15 мин.

Все плавки сплавов проводились в индукционной высокочастотной печи ИСТ-006 в графитошамотных тиглях [96]. Температура заливки всех трех сплавов составляла 1220...1240 °С. Заливка осуществлялась в металлические изложницы для получения литых заготовок и в песчаные формы для исследования технологических и литейных свойств.

В результате проведенных исследований отлито несколько образцов каждого из исследуемых трех сплавов. Образцы отбирались для изготовления шлифов на микро- и макроструктуру, анализ химического состава, для определения механических свойств. Все образцы имели чистую и ровную поверхность красно-желтого цвета (золотистого), что указывает на глубокое раскисление металла. На слитках наблюдалась стандартная объемная усадка в виде концентрированной усадочной раковины, что объяснимо узким интервалом кристаллизации сплавов.

Для металлографических исследований были изготовлены микрошлифы по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 2789-73. Для определения структуры материала образцов проводилось травление в 4% спиртовом растворе азотной кислоты ( $\text{HNO}_3$ ) в течение 5...7 с. После этого их промывали проточной водой и просушивали. Микроструктура исследовалась на инвертированном оптическом микроскопе OLYMPUS GX51. Механические свойства сплавов (временное сопротивление разрыву  $\sigma_b$ , относительного удлинения  $\delta$ , %) проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84 на разрывной машине РЭМ-50-А, испытания на твердость по Бринеллю проводили в соответствии с ГОСТ 9013-99 с помощью твердомера ИТБ-62,5-А.

Микроструктура сплавов представлена на рис.5.3. Как правило, микроструктура состояла из двух фаз, при содержании железа в пределах 0,1...2,5% (по массе):  $\epsilon$ -фазы (основы) и  $\alpha$ -фазы, которую можно обозначить как упрочняющую фазу. Чем больше в составе сплавов железа, тем больше в



структуре появляется включений  $\alpha$ -фазы, при этом фосфор и цинк в структуре сплава образуют отдельные фазы в виде эвтектик железа с фосфором  $Fe_3P$  и цинком.

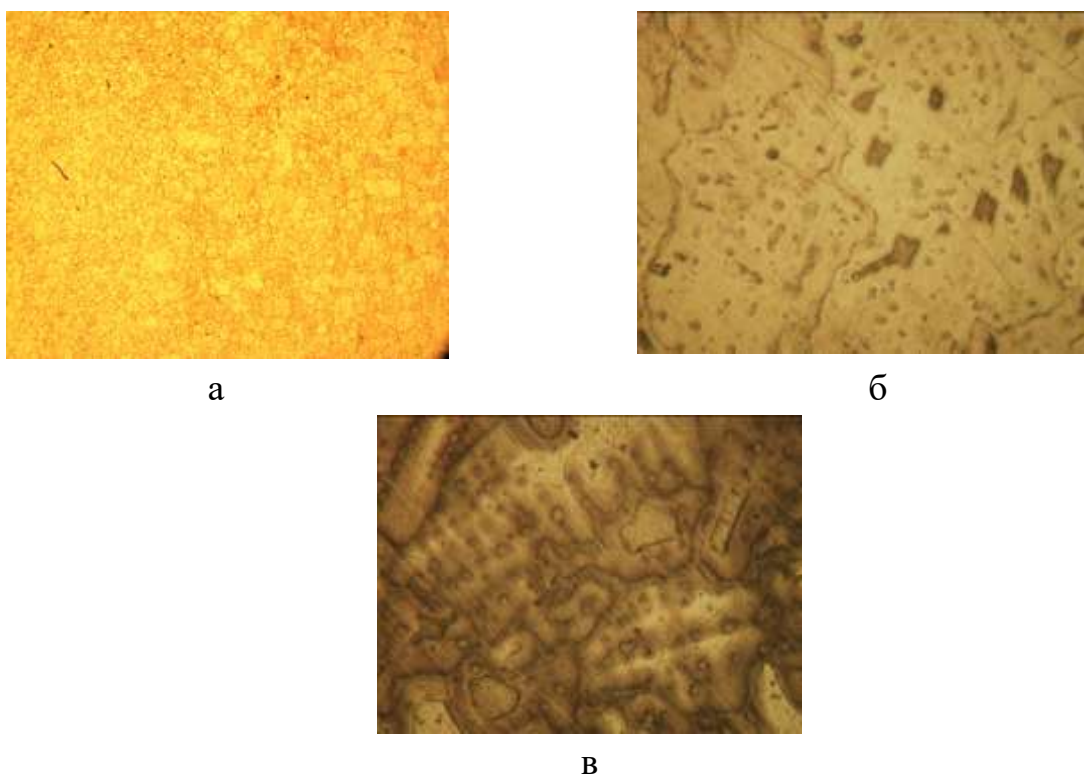


Рисунок 5.3. Микроструктура литых сплавов (x100):

- а – Железо (Fe) – 0,25 %; Фосфор (P) – 0,06 %,  
 б – Железо (Fe) – 1,0 %; Цинк (Zn) – 0,35 %; Фосфор (P) – 0,3 %,  
 в – Железо (Fe) – 2,0 %; Цинк (Zn) – 0,05÷0,2 %; Фосфор (P) – 0,15 %.

При этом  $\alpha$ -фаза по анализу микроструктур и в сравнении с изменением механических свойств  $\sigma_B$  и  $\delta$  заметно проявляется при содержании Fe в сплавах в интервале значений 0,4...2,5%. Наиболее заметны структурные изменения для сплавов в условиях неравновесной кристаллизации сплавов Cu–Fe, характерным смещением точки начала перитектического превращения (2,8 % Fe) при более низких концентрациях Fe в Cu (примерно до значений 2,1...2,5% Fe) со сдвигом температуры ликвидуса влево. На рисунке 5.3в можно отметить также появлением других фаз в виде эвтектик железа с фосфором  $Fe_3P$  и цинком. Это позволяет предположить о незначительном снижении электро- и

теплопроводности сплавов. Характерные микроструктуры литых инновационных сплавов медь –железо представлены в ПРИЛОЖЕНИИ 1.

Таблица 5.2. Свойства литейных сплавов системы медь –железо

№п/п	Сплав	$\sigma_b$ , МПа (ЛС)	$\delta$ , %	НВ	$\omega$ , % после ТО	$\Gamma$ , мм
1	Сплав 1	280...300	33...35	60...70	80	0...15
2	Сплав 2	300...320	30...32	70...80	70	0...10
3	Сплав 3	320...340	25...27	80...90	60	0...5

Где:  $\lambda$ , % проводимость в % от чистой меди,  $\Gamma$ , мм – горячеломкость.

Наиболее высокими прочностными характеристиками, как и следовало ожидать, имел сплав 3: предел прочности 320...340 МПа, относительное удлинение 25...27 %, твердость по Бринелю 80...90, электропроводность 60 % чистой меди. В таблице 5.3 представлены сравнительные технологические свойства сплава 1 по отношению к технически чистой меди марки М1. Для сплава 1, с микролегированием железом, наблюдаем значительный прирост свойств по сравнению с медью. Это указывает правильность концептуального направления на разработку литейных низколегированных сплавов на основе

Таблица 5.3. Сравнительные свойства меди и сплава Cu-Fe-P (сплав 1)

№	Свойства сплава	Медь М0	Сплав Cu-Fe-P
1	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	180	280
2	Относительное удлинение, %	25	33
3	Относительное сужение, %	40	80
4	Твердость, НВ	40	60 после ТО
5	Электропроводимость, %	100	80 после ТО
6	Горячеломкость, мм	0-20	0-15

системы медь-железо. Разработанные сплавы, по химическому составу похожих на деформированные сплава стандарта ASTM 19200, 19500, 19600. Эти сплавы приняты за основу для разработки литейных сплавов нового поколения,

сочетающих хорошую электрическую проводимость с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами [30,56]. Разработанные сплавы [166] могут быть рекомендованы для изготовления фасонных отливки способом кокильного литья (невысокая горячеломкость) и по выплавляемым моделям (возможность проведения термообработки) [167].

### **5.2.1. Разработка технологии плавки двухкомпонентного сплава меди с железом**

Разработанные составы низколегированных сплавов предопределили создание двухкомпонентного сплава медь – железо, с содержанием последнего в пределах 2,6...2,85 % (интервал перитектического превращения). Наиболее близкие аналоги этого сплава – сплав по стандарту ASTM B 465-20 марки C19400, который содержит легирующие элементы: железо 2,1...2,6 %, фосфор 0,015...0,15 %, цинк 0,05...0,2 %, свинец до 0,03 %, меди более 94 %. А также сплав по стандарту DEU DIN 17666:1983-12 марки CuFe2P, который имеет следующий химический состав: железо 2,1...2,6 %, фосфор 0,015...0,15 %, цинк 0,05...0,2 %, свинец до 0,03 %, медь остальное. Эти аналоги содержат в своем составе фосфор (до 0,15 %), который используется для раскисления меди. Фосфор, при содержании, до 0,15 % значительно снижает тепло- и электропроводность меди (до 30 %). Проведенный патентный анализ показал, что практически отсутствуют составы литейных сплавов меди с железом. Предлагаемые составы содержат до 30 % железа, но фактически сплавами не являются, так как получены не металлургическими способами плавки.

Проведенная выше критериальная оценка технологичности этого сплава, позволяет предположить уникальное сочетание прочностных свойств сплава, после термообработки (на уровне алюминиевых бронз), высокие эксплуатационные характеристики (окалиностойкость, антифрикционные свойства) с достаточно высокой электропроводностью, а также возможностью получения изделий методами литейной технологии. Плавка двухкомпонентного сплава медь–железо (2,6...2,85 %), в условиях открытой плавки [57],

проводилась на основе меди марки М0/1 по ГОСТ 859-2002 в индукционной высокочастотной печи, при которой колебания содержания кислорода в расплавах меди составляет от 0,008 до 0,01 % по массе, при относительно небольших перегревах расплава 1120...1150 °С. Для удаления кислорода из расплава (раскисления), применялся метод диффузионного раскисления расплава углеродом. Для выплавки двухкомпонентного сплава медь–железо (2,6...2,85 %) [167] с помощью мелкодисперсного кокса (коксовая мелочь — каменноугольный кокс крупностью 0...10 мм) или графита измельченного, крупностью 0,1...5 мм. Плавка в этих печах позволяет интенсифицировать процессы диффузионного раскисления расплава, которое составляет 12...15 мин и обеспечивает увеличение скорости растворения железа в медном расплаве.

На первом этапе расплавлялась медь марки М0 и М1 под покровом мелкодисперсного кокса или графита измельченного, под слоем толщиной 15...20 мм в форсированном режиме, затем температура расплава поднималась до 1200 °С и проводился период диффузионного раскисления [167]. Затем в расплав вводилось технически чистое электротехническое железо АРМКО железо (может быть применена низкоуглеродистая сталь до 0,3 % углерода) по ГОСТ 11036-75, в котором суммарное содержание примесей составляет до 0,08...0,1%, в том числе углерода до 0,02 %, что исключает попадание в сплав других примесных элементов, таких как фосфор, цинк, свинец. Количество вводимого железа проводится с учетом возможного угара железа до 0,3 %. Железо вводилось в расплав в виде заготовок сечением 6 на 6 мм и длиной до 100 мм, предварительно подогретым до 200 °С. Перед растворением железа температура расплава поднималась до температуры 1280...1300 °С. Перед разливкой расплава, зеркало очищалось от шлакового покрова графитовой ложкой.

Температура заливки сплава составляла 1220...1240 °С. Заливка проводилась в металлические формы (кокили). В результате плавки получены кокильные отливки из сплава медь–железо (содержанием 2,65 %). Из отливок

вырезались образцы для анализа структуры сплава. Исследование было выполнено на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном энергодисперсионной приставкой микроанализатором X-Act Oxford Instruments (MPCА). При выполнении анализа MPCА были задействованы возможности программного обеспечения AzTEC для получения характеристических карт распределения элементов, а также определение элементного состава в выделенной области.

На рис.5.4 представлено электронное изображение инновационного двухкомпонентного сплава медь – железо в литом состоянии. На рисунке четко видны включения темного цвета, которые предположительно являются нерастворенными включениями железа. Остальное железо находится в  $\alpha$ -твердом растворе меди.

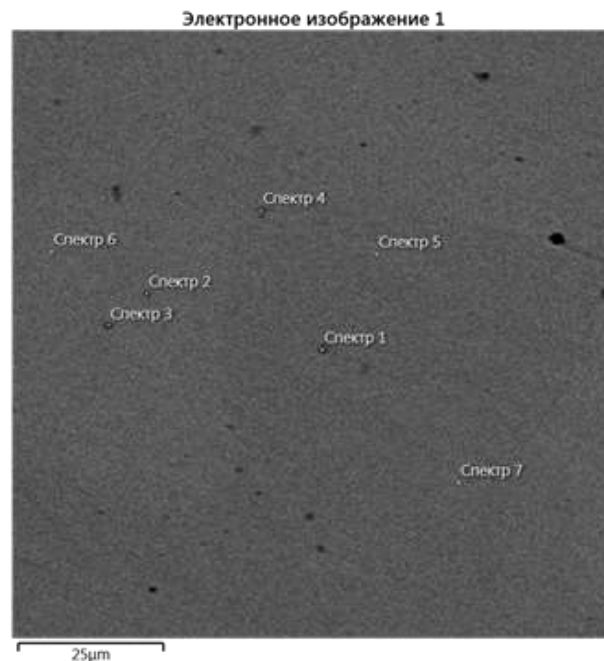


Рисунок 5.4. Электронное изображение литой структуры, двухкомпонентного сплава медь-железо.

Для подтверждения нашей гипотезы проведен рентгеноспектральный анализ химического состава в нескольких местах образца (точки черного цвета). На рис. 5.5 и 5.6 представлено спектральное изображения темных включений в сплаве в точках 3 и 5 (выбраны произвольно), а в таблицах 5.4 и 5.5 анализ

химического состава включений в этих в точках, который указывает, что включения являются нерастворенным железом в медной матрице. По этим данным можно сделать вывод о значительные неравномерные распределения железа в меди, которое присутствует в  $\alpha$ -твердом растворе. Для получения более стабильных данных по прочностным и эксплуатационным свойствам (например антифрикционным) необходима разработка режимов термической обработки сплава по двум направлениям: термическому отжигу и закалке (при фиксированной температуре) со старением при различных температурах, которые позволят измельчить распределение железа в растворе и стабилизировать уровень прочностных и эксплуатационных свойств сплава. Размер темных включений составляет около 2 мкм. Спектральный анализ захватывает область в 5...10 мкм. В этой связи на спектре мы наблюдаем не только спектр железа, но и меди. Анализ химического состава включений указывает, что это частицы чистого железа.

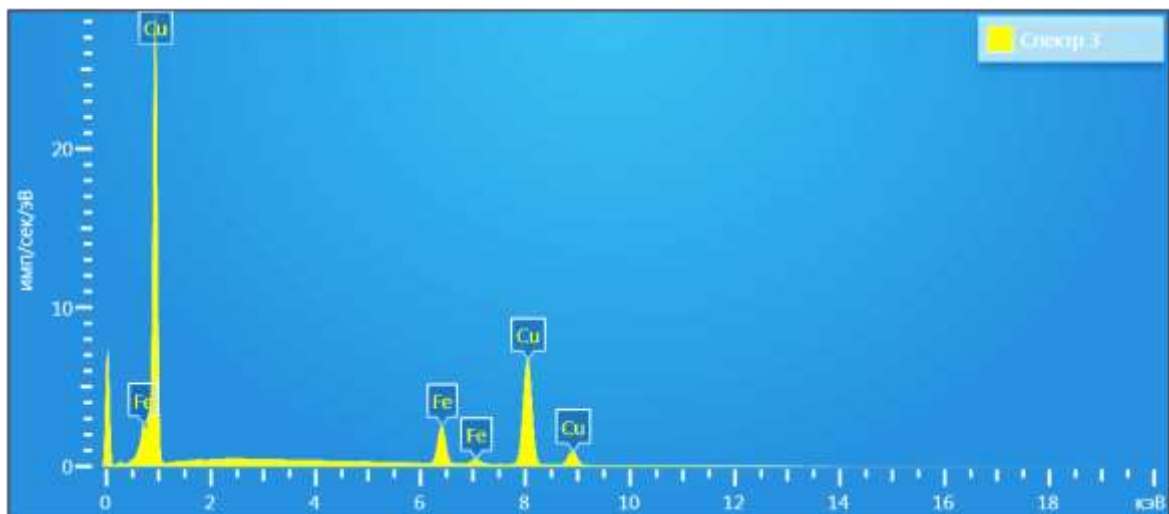


Рисунок 5.5. Спектральное изображение включений(спектр 3)

Таблица 5.4. Анализ химического состава включений (спектр 3)

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ вес, %	Ат., %
Fe	К серия	14.05	0.21	15.68
Cu	К серия	85.95	0.21	84.32
Сумма		100.00		100.00

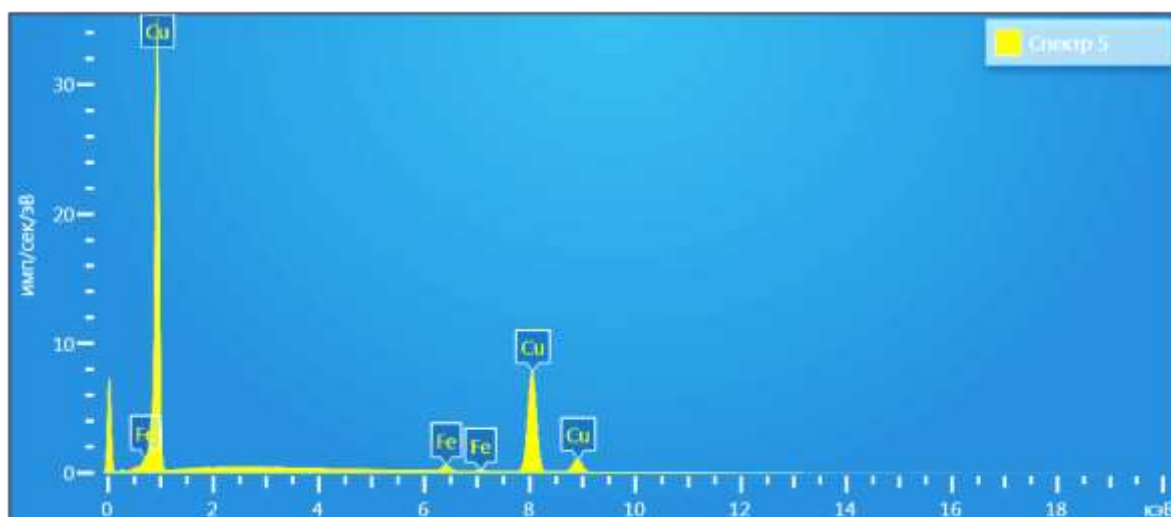


Рисунок 5.6. Спектральное изображение включений(спектр 5)

Таблица 5.5 -Анализ химического состава включений (спектр 5)

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас, %	Ат., %
Fe	К серия	2.39	0.12	2.71
Cu	К серия	97.61	0.12	97.29
Сумма		100.00		100.00

Таким образом, разработан состав двухкомпонентного сплава медь – железо и технология выплавки низколегированного сплава, которая предусматривает применение диффузионного раскисления меди углеродом перед введением в расплав железа [168]. Отработаны температурные режимы плавки и литья сплава. Разработанная технология позволяет получить двухкомпонентный сплав меди с железом, который по прочностным свойствам не уступает алюминиевым бронзам (после термообработки).

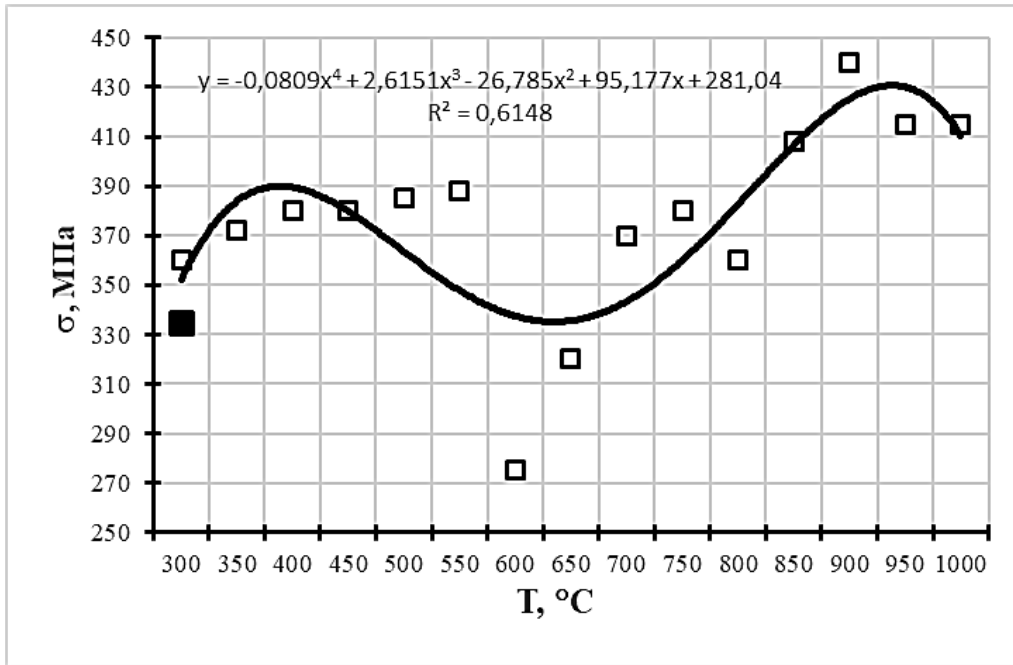
### 5.3. Исследование режимов термообработки двухкомпонентного сплава меди с железом

Неравновесная кристаллизация двухкомпонентного сплава меди с железом (литое состояние) приводит к неравномерному распределению железа в медной матрице. Для таких сплавов обычно рекомендуется проведение термообработки, которая повышает прочностные и эксплуатационные свойства сплава: прочностных и пластических свойств, а также электропроводности. Для

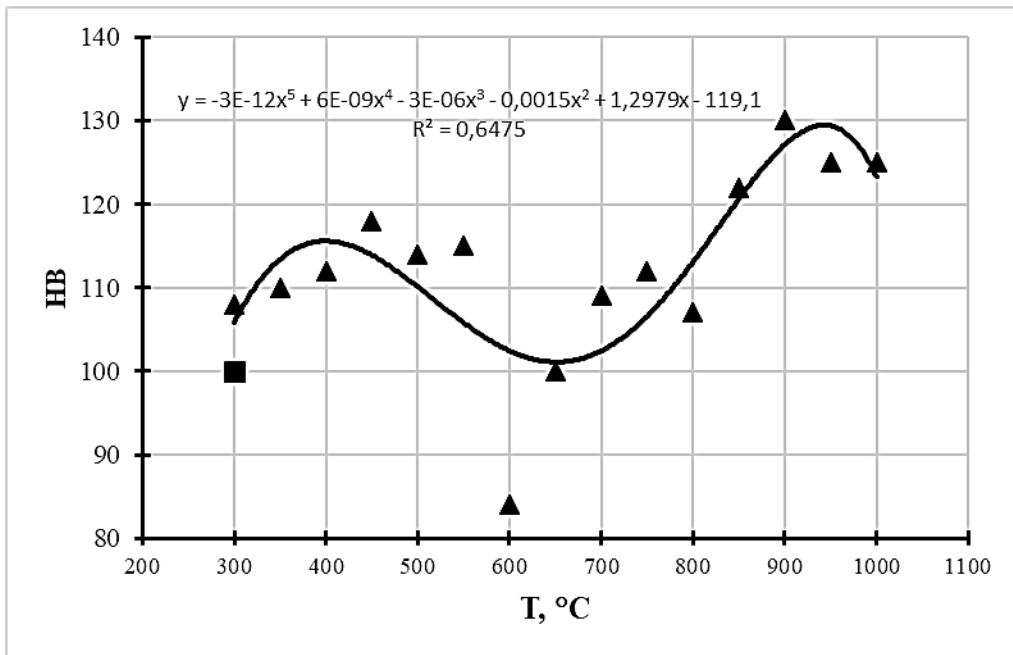
дисперсионно упрочняемых сплавов (меди с железом) традиционно [20] рекомендуется проведение закалки литого состояния со старением. Некоторые авторы [212, 213] рекомендуют для низколегированных медных сплавов проведение термического отжига, который также повышает прочностные и пластические свойства сплава. В любом случае, отработка режима термообработки является специфичной для каждого конкретного случая. В этой связи, были проведены исследования режимов термообработки на прочностные и пластические свойства двухкомпонентного сплава меди с железом 2,6...2,85 % по двум технологическим режимам: термическому отжигу и закалки со старением.

Исследование режимов термообработки на свойства сплава медь-железо (2,6...2,85 %) после термического отжига проводили в течении 1 часа на квадратных образцах размером 15x15x15 мм в варьируемом интервале температур от 300 до 1000 °С и с шагом испытаний в 50 °С [168]. На рис. 5.7 и 5.8 представлены зависимости изменения прочностных свойств ( $\sigma_v$ , МПа, НВ) и пластических ( $\delta$ , %) свойств сплава соответственно. Для оценки характера изменений свойств сплава в ПРИЛОЖЕНИИ 2 приведена карта микроструктур при различных температурах отжига. Прочностные свойства сплава после термического отжига медленно возрастают до 500...550 °С, при незначительном снижении пластичности, а потом идет резкое снижение, что по-видимому, связано распадом  $\alpha$ -твердом раствора при повышении температуры в пределах 500 °С, затем с увеличением содержания железа происходит резкое снижение прочностных свойств. Вторичное повышение прочностных свойств, по всей вероятности, связано со значительным измельчением нерастворенного железа в медной матрице, что приводит к повышению прочностных свойств при температурах отжига свыше 900°С. При этом пластичность сплава изменяется незначительно.





а



б

Рисунок 5.7. Влияние температуры отжига на прочностные свойства: а – временное сопротивление разрыву ( $\sigma$ , МПа), б - твердость по Бринеллю HB сплава медь - 2,65% железа (■- литое состояние);

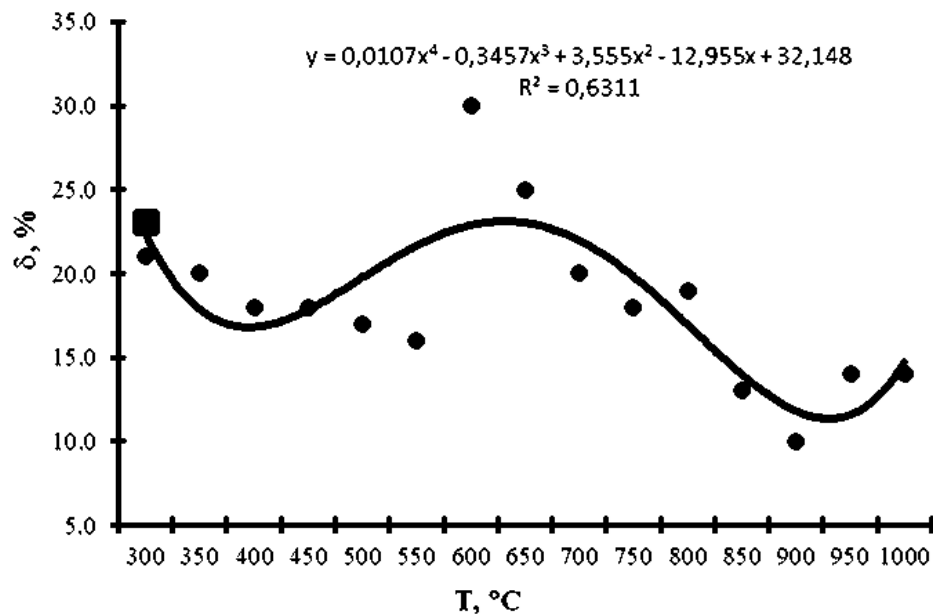


Рисунок 5.8. Влияние температуры отжига на пластические свойства сплава медь - 2,65 % железа (■- литое состояние) ;

Наиболее точно характер изменения свойств сплава отражает направление кривой электропроводности, представленный на рис 5.9, которому соответствуют определенные изменения в структуре сплава. На рисунке виден рост проводимости сплава с экстремумом при температуре 500 °С.

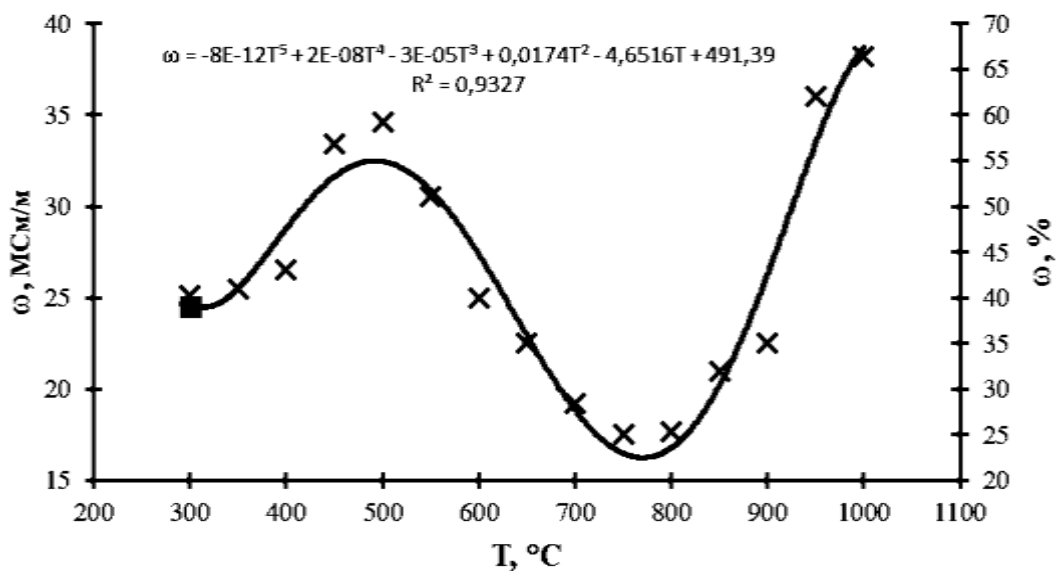


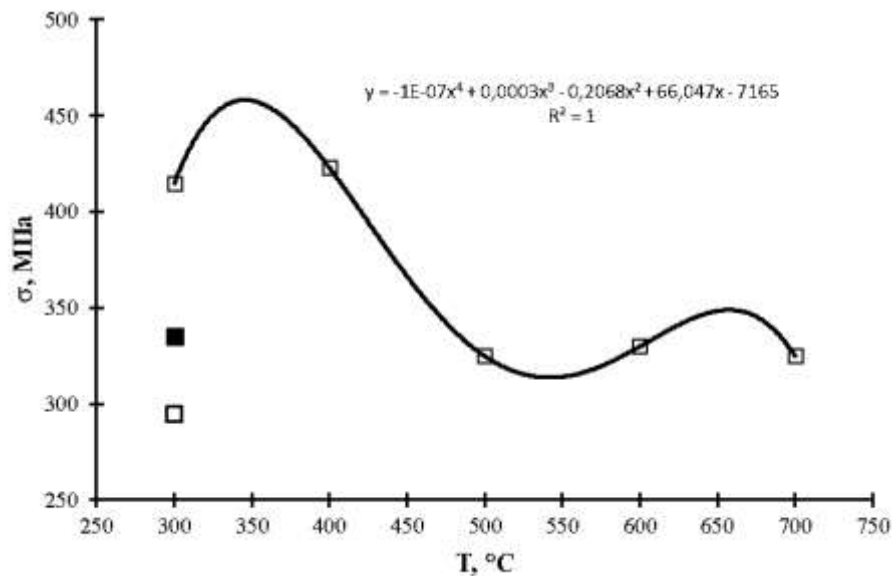
Рисунок 5.9. Влияние температуры термического отжига на электропроводность сплава медь- железо 2,65 %.  
(■ – проводимость в литом состоянии)

Это связано распадом α-твердого раствора при повышении температуры при температуре 500 °С, затем с увеличением содержания железа происходит

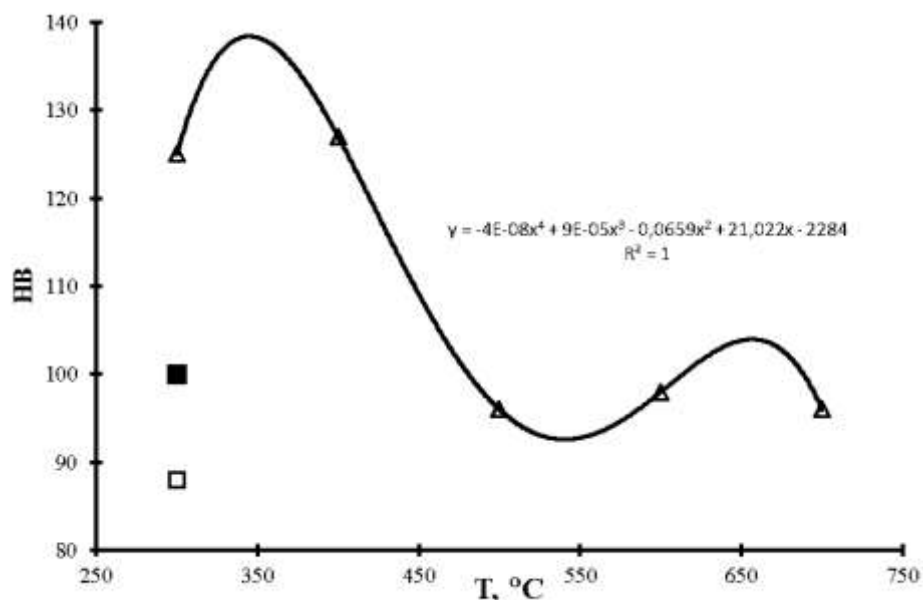
снижение проводимости. Вторичное повышение проводимости, по-видимому, также связано со значительным измельчением.

Однако термический отжиг не всегда применим для дисперсионно твердеющих сплавов. Такие сплавы, как правило, вначале подвергаются технологической операции закалки, чтобы зафиксировать  $\alpha$ -твердый раствор железа в меди. Согласно диаграмме, состояние медь – железо (рис.2.2) для концентрации железа 2,65 %, соответствует интервалу температур 1020...1080 °С. Чтобы избежать термического размягчения сплава проведем его закалку при фиксированной температуре 1030 °С. Интервал температур отжига принимаем, на основе выше проведенных исследований, от 300 до 700 °С с шагом в 100 °С.

На рис. 5.10 и 5.11 представлены зависимости изменения прочностных свойств ( $\sigma_b$ , МПа, НВ) и пластических ( $\delta$ , %) свойств сплава соответственно. Для оценки характера изменений свойств в ПРИЛОЖЕНИИ 4 приведена карта микроструктур сплава при различных температурах отжига после закалки при 1030 °С.



а



б

Рисунок 5.10. Влияние температуры старения после закалки 1030 °С на прочностные свойства сплава: а – временное сопротивление разрыву ( $\sigma$ , МПа), б - твердость по Бринелю НВ сплава медь - 2,65% железа (■- литое состояние, □–закалка 1030 °С);

Можно отметить что прочностные свойства сплав сначала несколько возрастают, с ростом температуры старения до 400 °С после закалки, а затем начинают заметно снижаться. При этом пластичность сплава значительно увеличивается. Объяснить значение экстремума 400 °С при помощи анализа микроструктур не представляется возможным. Наиболее точно отражает структурные изменения в сплаве характер кривой электропроводности, представленный на рис 5.11. На рисунке отметим рост проводимости сплава до 500 °С. Это связано распадом  $\alpha$ -твердого раствора при повышении температуры в пределах 500 °С, затем с увеличением температуры старения происходит резкое снижение проводимости за счет растворения железа в растворе меди [170].

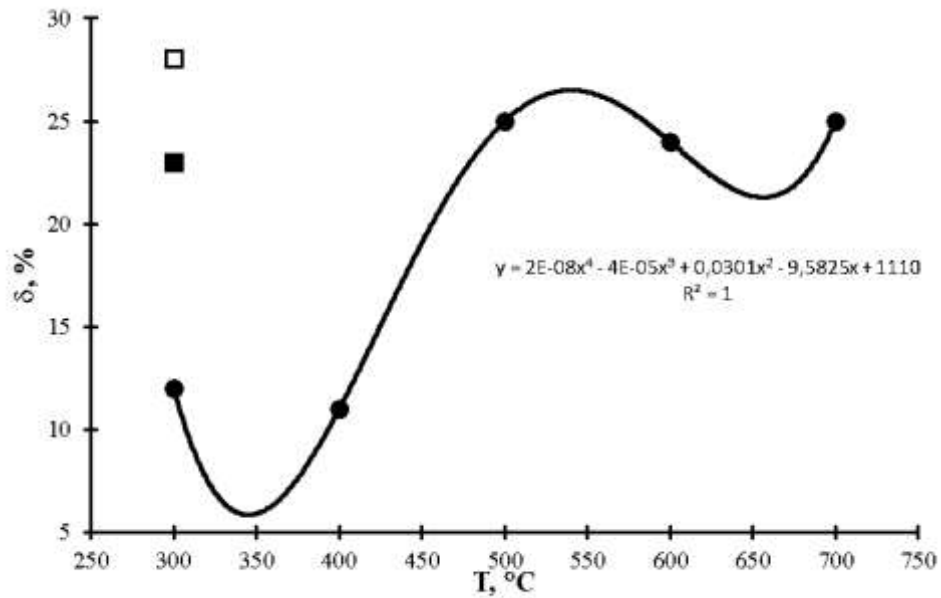


Рисунок 5.11. Влияние температуры старения после закалки 1030 °С на пластичность сплава Cu-2,65%Fe (■—литое состояние, □—закалка 1030 °С);

При этом максимальная электропроводность меди наблюдается для сплава с режимом термообработки: закалка 1030 °С плюс старение 1 час при температуре 500 °С. Показатель электропроводности достигает для этого режима значения в 60 % от проводимости технически чистой меди.

На рис. 5.12 представлено электронное изображение сплава меди с железом (2,65%) после с оптимальным режимом термообработки.

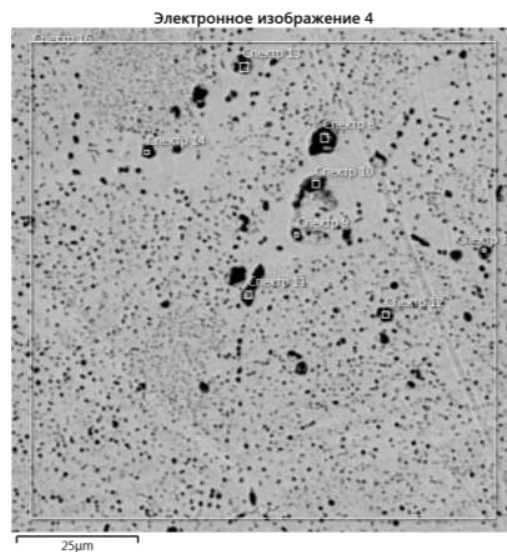


Рисунок 5.12. Электронное изображение структуры, сплава медь-железо после термообработки: закалка 1030 °С со старением 1 час при температуре 500 °С.

Рентгеноспектральный анализ образцов сплава [171] представлен на рис. 5,12, анализ химического состава включений, представленный в таблице 5.6,

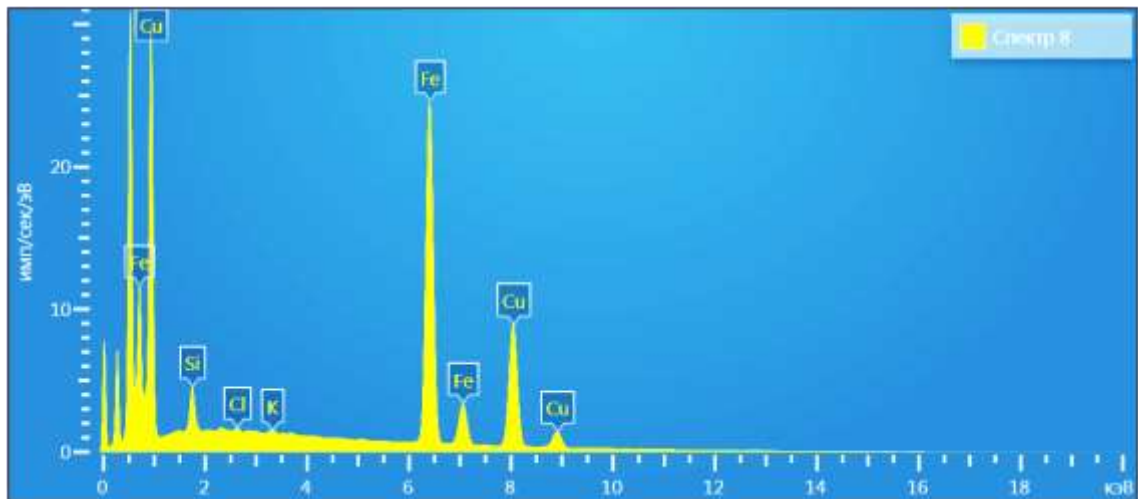


Рисунок 5.13. Спектральное изображение включений(спектр 8)

Таблица 5.6. Анализ химического состава включений (спектр 8)

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас., %	Ат., %
O	К серия	27.48	0.26	57.59
Si	К серия	1.61	0.07	1.93
Fe	К серия	40.46	0.26	24.29
Cu	К серия	30.12	0.29	15.89
Cl	К серия	0.18	0.05	0.17
K	К серия	0.14	0.05	0.12
Сумма		100.00		100.00

карты структуры легирующих компонентов (рис. 5.14-5.17) указывают на то, что после термообработки включения нерастворенного железа в  $\alpha$ -твердом растворе меди в значительной степени измельчаются до 0,1...1 мКм, при этом крупные включения нерастворенного железа 2...5 мКм присутствуют совместно с кислородом, что может указывать на их наличие в виде оксида  $Fe_3O_4$ .

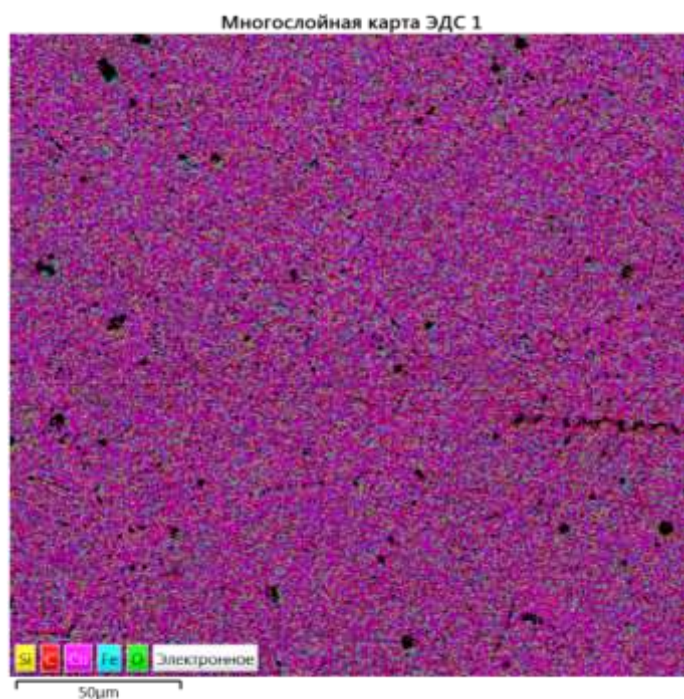


Рисунок 5.14. Многослойная карта распределения легирующих компонентов в сплаве медь- железо после термообработки

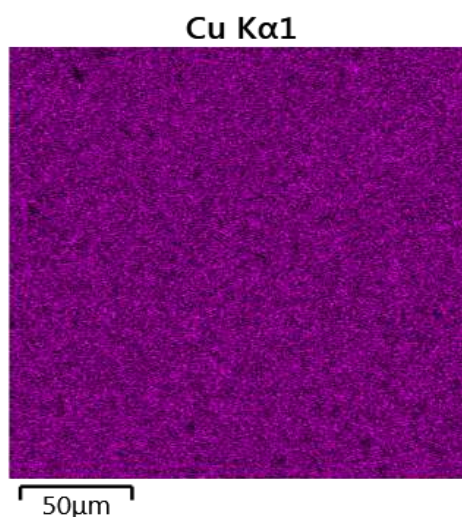


Рисунок 5.15. Карта распределения меди в сплаве медь- железо после термообработки

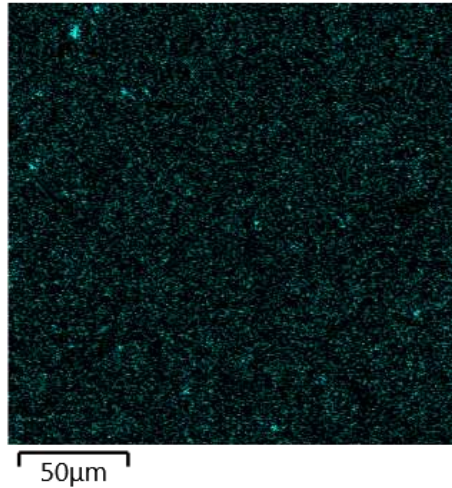
Fe K $\alpha$ 1

Рисунок 5.16. Карта распределения железа в сплаве медь- железо после термообработки

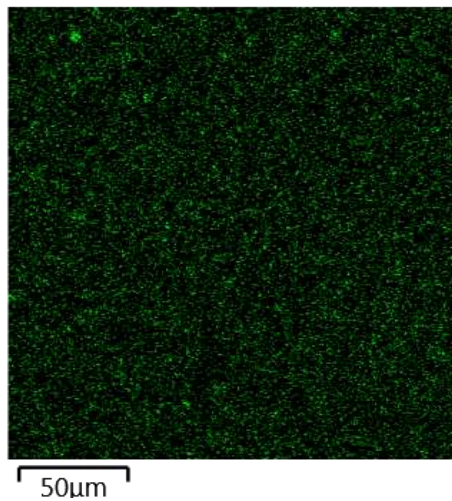
O K $\alpha$ 1

Рисунок 5.17. Карта распределения кислорода в сплаве медь- железо после термообработки

Такие включения не оказывают существенного влияния на потерю электропроводности низколегированного сплава, которая составляет 60 % от технической чистой меди. (рис. 5.18) При этом существенно возрастают прочностные свойства и, как следствие, возрастают эксплуатационные характеристики литого сплава после термообработки.



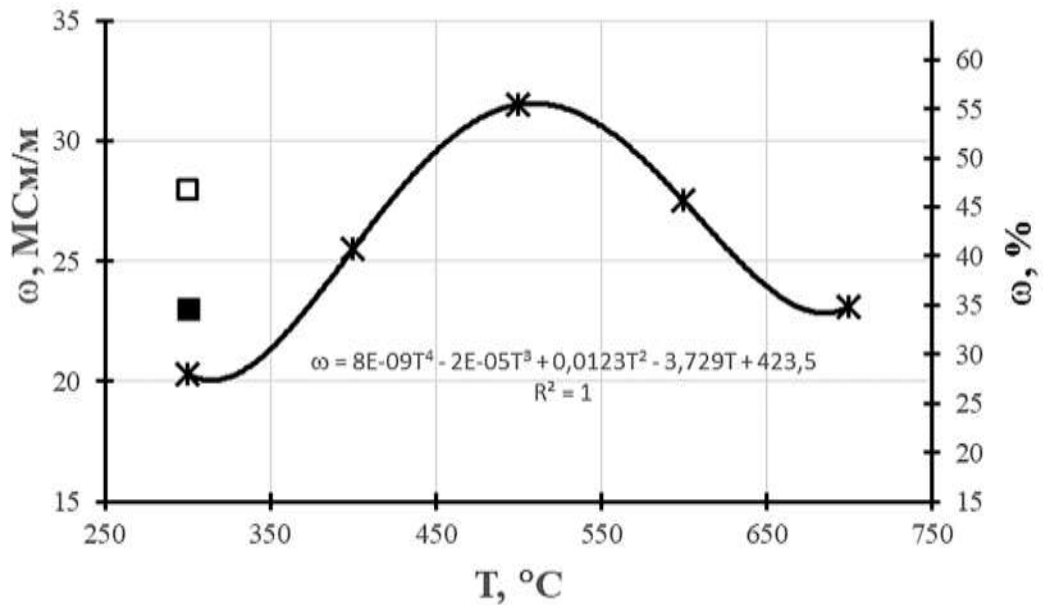


Рисунок 5.18. Влияние температуры старения после закалки 1030 °C на электропроводность сплава Медь - 2,65 % железа, МСм/м; (■-литое состояние, □-после закалки 1030 °C)

Таким образом, разработан режим термообработки низколегированного сплава медь –железо (2,6...2,85 %) на основе закалки при температуре 1030 °C со старением 1...2 часа (в зависимости от массы отливки) при температуре 500 °C, который позволил повысить прочностные ( $\sigma$ , МПа, НВ) в 1,5 раза, до 430...450 МПа ( $\sigma$ ) а твердость до 120 НВ, по сравнению с литым состоянием, при небольшом снижении пластичности. Электропроводность, при этом, составляет до 60 % проводимости технически чистой меди марки М1 [218].

#### 5.4. Исследование процессов переплава низколегированных сплавов меди с железом

Разработанная технология плавки низколегированного сплава медь –железо, с содержанием последнего в пределах 2,6...2,85 %, предполагает использования в качестве шихтовых материалов технически чистых меди и железа [172]. В этой связи, возникает технологическая необходимость использования образующихся отходов меди, содержащих до 2,6 % железа. Как уже отмечалось выше [68], при переплаве железосодержащих отходов меди возможно насыщение расплава железом от 0,1 до 5 % (по массе), а содержание кислорода обычно составляет от 0,001 до 0,01 % в зависимости от технологии

плавки [173]. При этом не требуется глубокого раскисления расплава до значений бескислородной меди до 0,0001 %, так как показано, что железо находится в расплаве в виде оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однако диффузионное раскисление углеродом невозможно в виду значительного отклонения от закона Генри, характерного для разбавленных растворов [11] расплава меди с железом. Поэтому при плавке меди, загрязненной железом, рекомендуется использовать перед разливкой добавки фосфора (0,01...0,1%) для окончательного раскисления меди и разжижение шлака. Такое раскисление расплава фосфором приведет фактически к появлению уже не двухкомпонентного сплава Cu – Fe, а трехкомпонентного Cu – Fe – P [174], для которого необходимы совершенно другие критерии в подготовки расплава. Необходимо отметить, что в этом случае, разработанный сплав будет близок аналогам стандарту ASTM B 465-20 марки C19400, который содержит: железо 2,1...2,6 % масс., фосфор 0,015...0,15 % масс., цинк 0,05...0,2 % масс.. А также сплав по стандарту DIN 17666 1983-12 марки CuFe2P: железо 2,1...2,6 % масс., фосфор 0,015...0,15 % масс., цинк 0,05...0,2 % масс., медь остальное [175]. Эти аналоги содержат в своем составе фосфор (до 0,15 %), который используется как раскислитель меди и, возможно, является элементом в создании фазы  $\text{Fe}_3\text{P}$ , которая незначительно влияет на электропроводность материала [176]. На эту мысль наталкивает изучение стандартов ASTM B 465-20 для сплавов марки C19200, C19500, C19600, в которых четко выдерживается соотношение содержания  $\text{Fe}/\text{P} = 2,5...4$  масс., при концентрациях Fe от 0,8 до 2 % масс. и содержаниях фосфора от 0,01 до 0,35% масс., а максимальные свойства сплава коррелируются с соотношением  $\text{Fe}/\text{P} = 3,0...3,6$  о чем указывается в работе [69].

Таким образом, в низколегированных сплавах системы медь – железо наблюдается зависимость свойств сплава от соотношения содержания  $\text{Fe}/\text{P}$ . Кроме того, эта зависимость в низколегированных сплавах меди с железом можно в процессе подготовки расплава и получения отливок связана с заданным уровнем механических и эксплуатационных свойств. Вопросы вторичного

применения литейных сплавов можно разделить, по двум факторам – это вопросы жидкого состояния металлических расплавов, с одной стороны, которые влияют на плотность, вязкость, поверхностное (межфазное) натяжение, электрическая проводимость, теплопроводность и магнитная восприимчивость. Это отражено в разработках Г.Н. Еланского систематизацией модельной теории жидкого состояния [177,178]. Причем наиболее приемлемая модель для низколегированных сплавов меди с железом, которая применяется для рассмотрения сложных растворов (расплавов), является кластерная теория. А также влияние различных технологических литейных факторов, которые отражают проблемы перехода «твердого – жидкого – твердого» при формировании литой структуры фасонных отливок. Эти моменты получили широкое отражение в разработках теории вторичного использования литых сплавов В.И. Никитина [179-180].

Учитывая накопленный разработчиками [181-184] опыт теории вторичного использования сплавов проводилась работа по повторному переплаву низколегированного инновационного литейного сплава медь - 2,65 % железа.

#### **5.4.1. Исследования свойств двухкомпонентного сплава медь-железо первого переплава**

Разработка литейного двухкомпонентного сплава меди с железом предполагает образование достаточно большого количество отходов собственного производства (литниковые системы, брак), которое требует повторного использования возврата при производстве фасонных отливок [69].

Долгое время считали [57], что примеси железа в меди нежелательна, так как снижает электротехнические и коррозионные свойства. Рафинирование меди от железа на заводах, производящих переработку загрязненного различными примесями медного лома, проводится путем окислительного рафинирования и весьма эффективна, которая позволяет очистить медь от железа до низких содержаний. При этом, сама переработка требует значительных энергетических затрат и сопровождается значительными

безвозвратными потерями меди. Поэтому главная проблема в тщательной технологии отделения меди от железа.

При этом переработка лома вторичных цветных металлов показывает, что чем выше затраты на сортировку и переработку медьсодержащего лома, тем эффективнее процесс металлургического рафинирования расплава от примесей железа. Отделение железных компонентов от медных деталей производится механически или газовой резкой. При удалении приваренных медных деталей (наконечников конвертерных фурм, рыльцев доменных фурм, гильз кристаллизаторов и пр.) от железных несущих конструкций в них остается [68] примерно до 0,1...1 % железа в виде не полностью отрезанных остатков, так как их отделение производится по железной конструкции.

Таким образом, возникает необходимость переработки большого количества лома [185], загрязненного железом, образующегося на предприятиях черной металлургии. В этой связи, представляется целесообразным использование медных отходов на таких предприятиях в качестве шихтовых материалов для изготовления медных элементов металлургического оборудования в литом или ковано-сварном варианте. В ряде европейских стран (Германия, Италия) существуют предприятия, производящие литые медные изделия разнообразной номенклатуры для нужд металлургии и машиностроения.

Поэтому переплав низколегированного сплава медь - 2,65 % железа имитирует процесс переработки медного лома, загрязненного примесями железа.

Процесс переплава сплава медь - 2,65 % железа проводился в индукционной высокочастотной печи ИСТ 006 в графитошамотном тигле в форсированном режиме под покровом мелкодисперсного кокса крупностью 1...5 мм. Технологические этапы плавки включали: расплавление сплава в чушках, наведение покровного флюса, раскисление расплава лигатурой МФ10 по ГОСТ 4515-93, нагрев до температуры 1220...1240 °С и разлив в изложницы. При

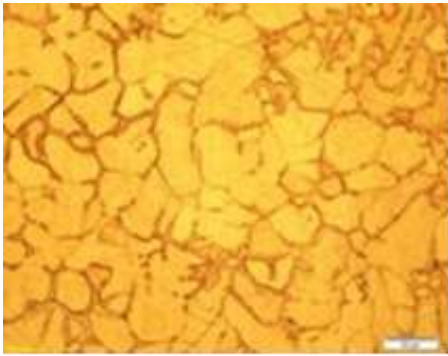
расплавлении сплава на поверхности расплава образуется достаточно плотная пленка, которая полностью удаляется при раскислении расплава лигатурой МФ10 с расчетным количеством введенного в расплав фосфора до 0,2 масс. %. Из отлитых слитков вырезались образцы для определения механических свойств и проведения металлографических исследований. Половина образцов подвергалась термической обработке закалка 1030 °С и старение 500 °С в течении 1 ч. Проводились комплексные исследования по оценке механических свойств и анализа микроструктуры сплава. Исследование было выполнено на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, Для определения химического состава использовался рентгенофлуорисцентный спектрометр Niton XL3t GOLDD+. Микротвердость измерялась на компьютеризированном микротвердомере «КМТ-1» по шкале Виккерса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Измерения микротвердости производилось по глубине сечения образцов. Химический состав сплава первого перепада представлен в таблице 5.7.

Таблица 5.7. Химический состав Cu-Fe сплава первого перепада

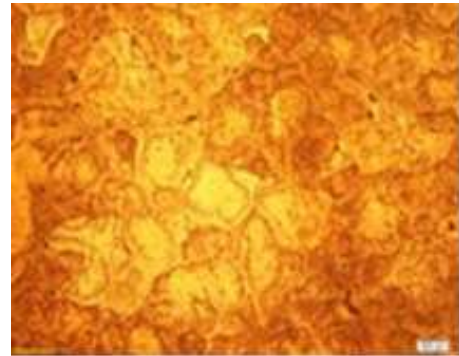
Литое состояние			После термообработки		
Элемент	Содержание, %	Погрешность, %	Элемент	Содержание, %	Погрешность, %
Cu	97,63	0,25	Cu	97,74	0,24
Fe	2,05	0,01	Fe	1,99	0,01
P	0,072	0,011	P	0,077	0,011
Ni	0,012	0,006	Zn	0,167	0,013
Zn	0,226	0,013	Pb	0,012	0,003
Pb	0,013	0,003			

Можно отметить снижение содержания железа при перепаде на 0,6...0,65 % по сравнению с начальным значением в исходном слитке. Таким образом, при перепаде и раскислении расплава фосфором происходит окислительное рафинирование расплава от легирующего железа, кроме того содержание фосфора снижается в три раза, который, по-видимому, идет на раскисление

расплава. На рис.5.19 представлена микроструктура сплава после первого передела в литом и термообработанном состоянии.



а



б

Рисунок 5.19. Микроструктура сплава первого передела в литом (а) и термообработанном (б) состоянии (x200).

Для литого состояния можно отметить образования по границам зерен образования  $\delta$ - фазы. После термообработки наблюдается распад  $\delta$ - фазы и образование твердого раствора железа в меди.

На рис. 5.20, представлено электронное изображение, а на 5.21 рентгеноспектральный анализ сплава меди с железом (2,65%) первого передела в литом состоянии, а в таблице 5.8 химический состав сплава.

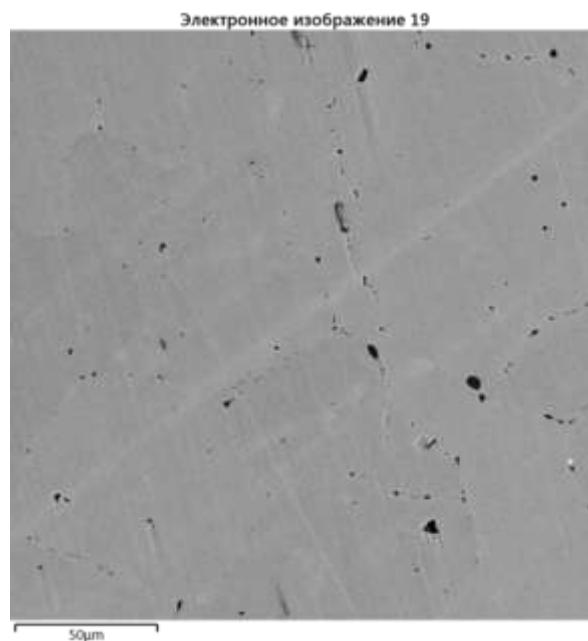


Рисунок 5.20. Электронное изображение структуры, сплава медь-железо первого передела в литом состоянии

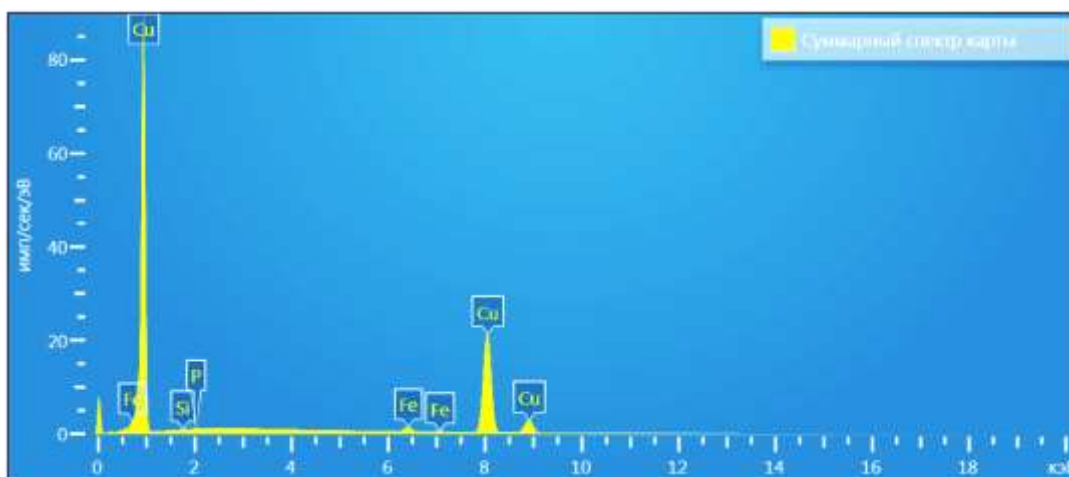


Рисунок 5.21. Спектральное изображение включений сплава первого перепада в литом состоянии

Таблица 5.8 - Анализ химического состава включений сплава первого перепада в литом состоянии

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас %	Ат. %
Fe	К серия	2.04	0.04	2.31
Cu	К серия	97.77	0.06	97.29
P	К серия	0.16	0.03	0.32
Si	К серия	0.04	0.03	0.08
Сумма		100.00		100.00

Анализ распределения элементов позволяет подтвердить наше предположение, что железо находится в растворе вместе с фосфором, что подтверждается картами распределения легирующих элементов на рис. 5.22-5.25. Анализ таблицы 5.8 показал, что выдерживается соотношение содержания Fe к P, которое составляет 12,7, что выше чем предложенные [69] значения в 3 раз, то есть содержание фосфора ниже, чем необходимо для создания химсоединения в 3 раза. Примеси кремния появляются, по-видимому, при раскислении расплава фосфористой медью, которая восстанавливает кремний из футеровки графито-шамотного тигля в присутствии фосфора, что приводит к растворению кремния в расплаве, но в незначительных количествах.

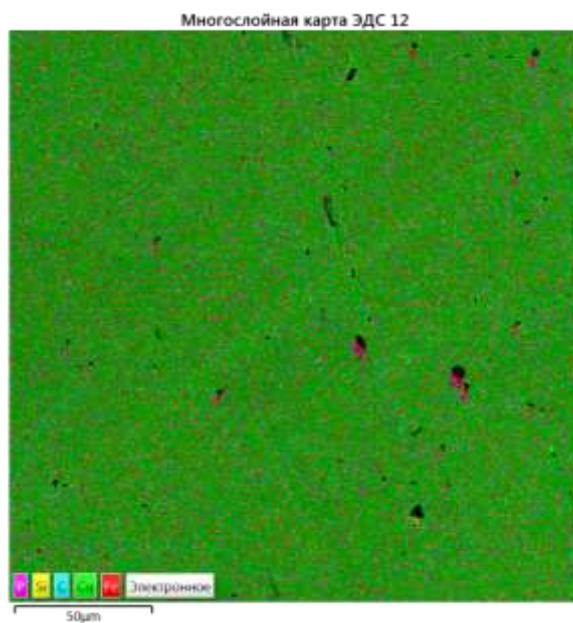


Рисунок 5. 22. Многослойная карта распределения легирующих элементов в сплаве первого переплава Cu-Fe в литом состоянии

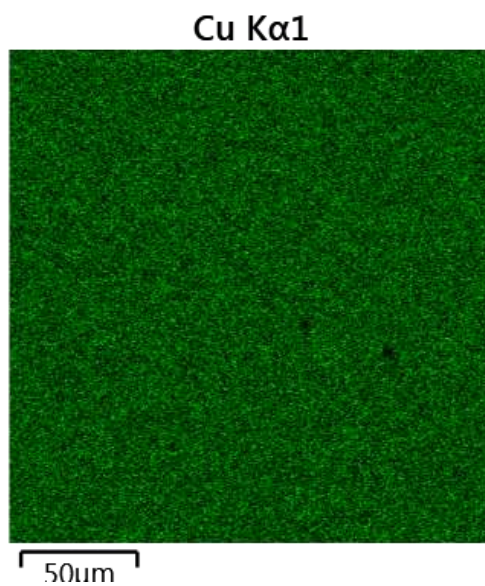


Рисунок 5. 23. Карта распределения меди в сплаве первого переплава Cu-Fe в ЛИТОМ СОСТОЯНИИ



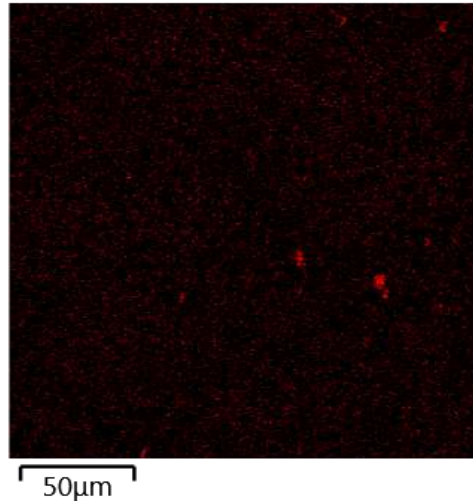
Fe K $\alpha$ 1

Рисунок 5. 24. Карта распределения железа в сплаве первого переплава Cu-Fe в литом состоянии

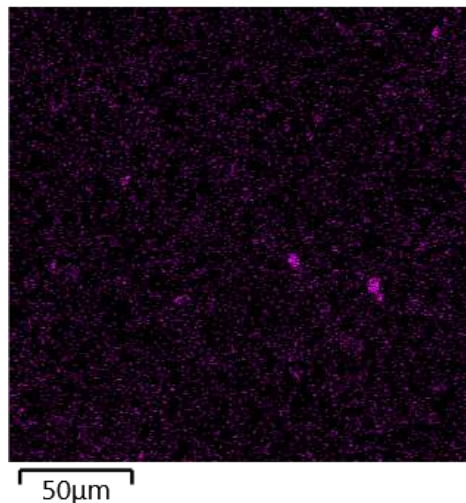
P K $\alpha$ 1

Рисунок 5. 25. Карта распределения фосфора в сплаве первого переплава Cu-Fe в литом состоянии

Можно отметить, что на картах распределения железа и меди они проявляются в одних и тех же местах, что подтверждает ранее сделанные выводы, что железо и фосфор образуют в литой структуре химическое соединение в виде фосфидной эвтектики  $\text{Cu}_3\text{P}$ .

На рис. 5.26, представлено электронное изображение, а на 5.27 рентгеноспектральный анализ сплава меди с железом (2,65 %) вторичного переплава в термообработанном состоянии, по режиму закалка при температуре  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  со старение 1 час при температуре  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а в таблице 5.9 химический состав сплава.

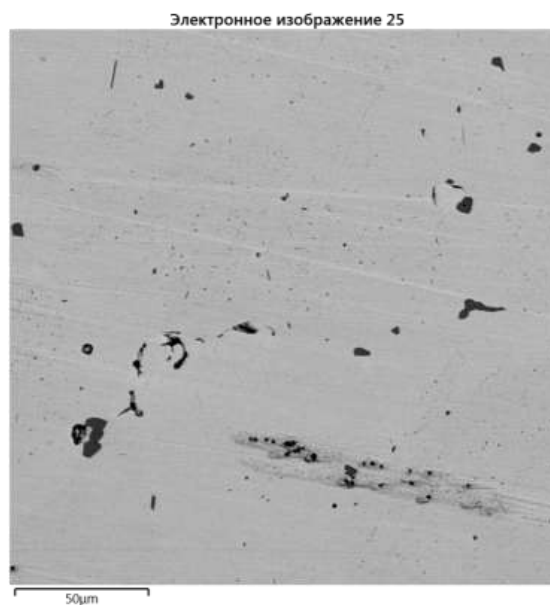


Рисунок 5.26. Электронное изображение структуры, сплава медь-железо вторичного перепада после термообработки

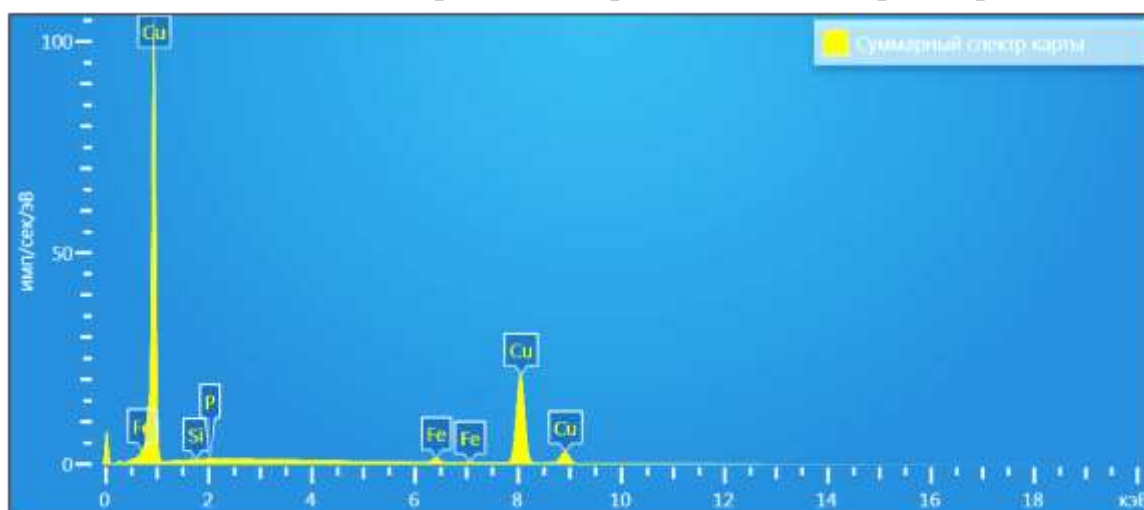


Рисунок 5.27. Спектральное изображение включений сплава вторичного перепада после ТО

Таблица 5.9. Анализ химического состава включений сплава вторичного перепада после ТО

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас. %	Ат. %
Fe	К серия	2.04	0.04	2.31
Cu	К серия	97.77	0.06	97.29
P	К серия	0.16	0.03	0.32
Si	К серия	0.04	0.03	0.08
Сумма		100.00		100.00

Карты распределения легирующих элементов сплава меди с железом после первого переплава в термообработанном состоянии представлены на рис. 5.28-5.31.

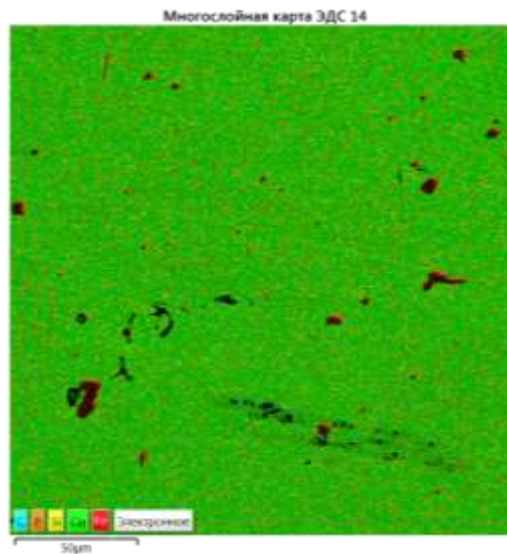


Рисунок 5. 28. Многослойная карта распределения элементов в сплаве первого переплава Cu-Fe в термообработанном состоянии

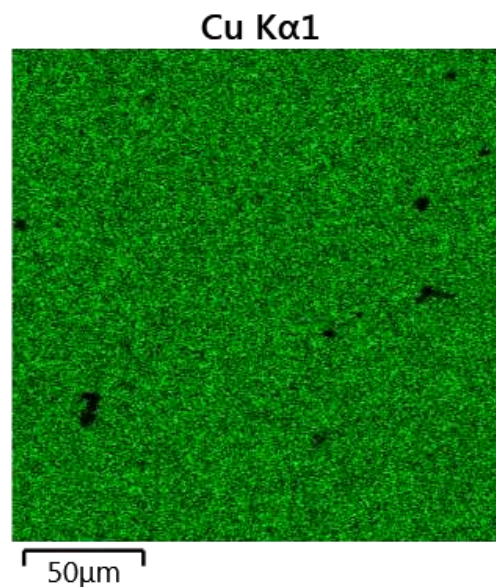


Рисунок 5. 29. Карта распределения меди в сплаве Cu-Fe первого переплава в термообработанном состоянии

Анализ распределения железа и фосфора указывает на измельчения включений железа после термообработки с образованием дисперсных включений. Это подтверждается ростом микротвердости в местах выделения твердых включений. Все это позволяет предположить об увеличении

механических свойств сплава Cu-Fe после первого переплава, а также электропроводности.

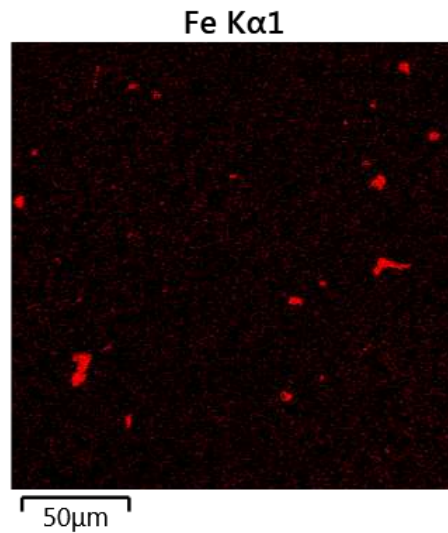


Рисунок 5. 30. Карта распределения железа в сплаве Cu-Fe вторичного переплава в термообработанном состоянии

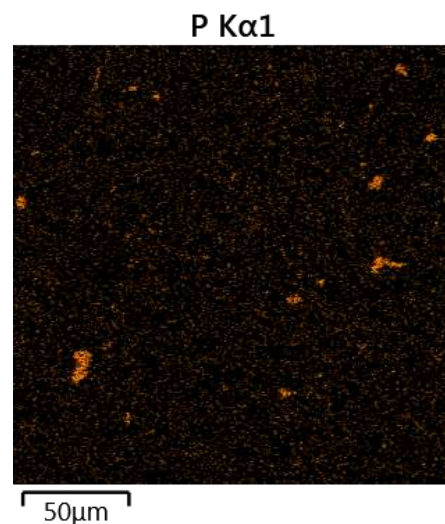


Рисунок 5. 31. Карта распределения фосфора в сплаве Cu-Fe вторичного переплава в термообработанном состоянии

Механические свойства сплава медь – железо вторичного переплава, представлены на рис. 5.32 в виде гистограмм. Наблюдается увеличение прочностных свойств сплава первого переплава: предел прочности возрастает на 40 МПа, а твердость по Бринелю на 10 единиц, что связано с образованием твердого раствора железа в меди с выделениями включений железа и фосфора. На рис. 5.33 представлены изменения относительного удлинения и электропроводности сплава первого. Пластичность возрастает на 40 %, но

наиболее характерно проявления структуроизменения [187,188] с образованием твердого раствор выражено в характере изменения электропроводности, которая увеличивается на 22 % по сравнению с технически чистой медью. Это подтверждается микрорентгеноспектральный анализ сплава в термообработанном состоянии.

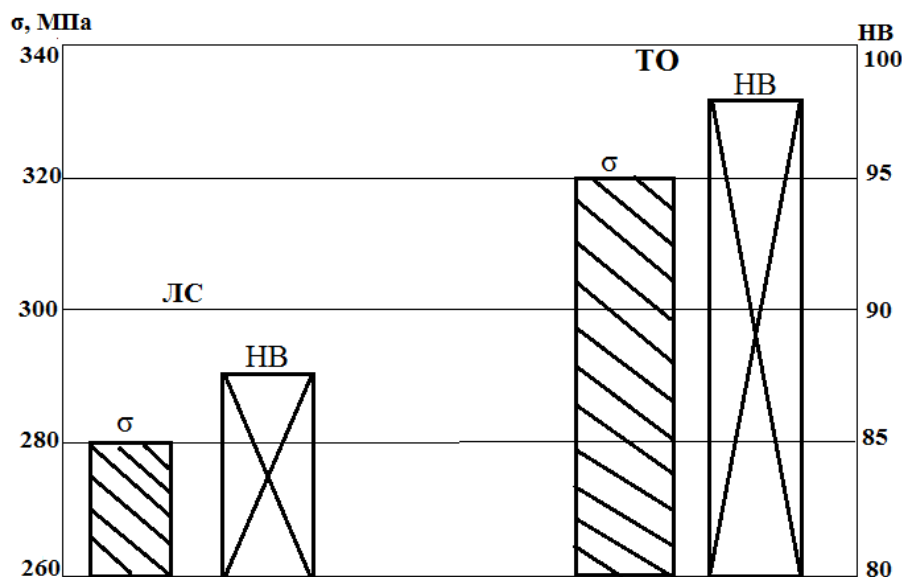


Рисунок 5.32. Механические свойства сплава медь – железо вторичного переплава в литом состоянии (ЛС) и после термообработки (ТО): - σ, МПа, - HB.

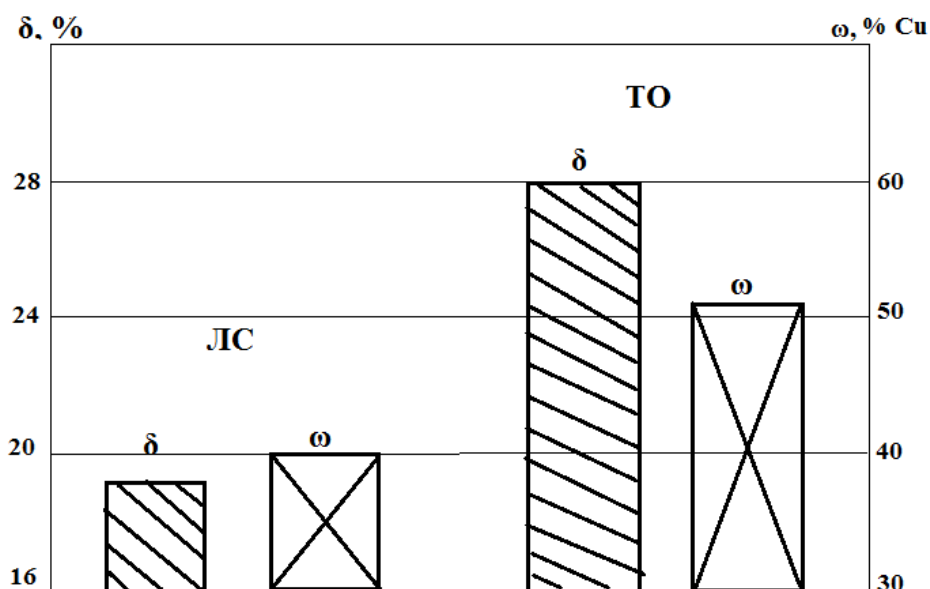


Рисунок 5.33. Относительное удлинение и электропроводность сплава медь –железо вторичного переплава в литом состоянии (ЛС) и после термообработки (ТО): - δ, %, - ω, % Cu.

В результате первичного переплава сплава медь - 2,65 % железа установлено, что для получения жидкоподвижного состояния расплава необходимо раскисление расплава перед разливкой [216]. При этом при переплаве сплава можно отметить кластерную модель [178] жидкого состояния, при которой под кластерами понимается предпочтительная ориентация однородных (медь) и разнотипных атомов (железо, фосфор). После переплава сплава медь - 2,65 % железа снижается содержание железа, которое окисляется при переплаве [189-191]. При этом механические свойства сплава первого переплава незначительно ниже, чем у первичного сплава. Что, по-видимому, объясняется образованием в литом состоянии фазы  $Fe_3P$ , которая после термообработки распадается с образованием твердого раствора железа в меди и дисперсных выделений железа.

#### 5.4.2. Исследования свойств двухкомпонентного сплава медь-железо второго переплава

При повторном переплаве вторичного двухкомпонентного сплава медь-железо, на поверхности расплава также образуется достаточно плотная пленка, которая полностью удаляется при раскислении расплава лигатурой МФ10 с расчетным количеством введенного в расплав фосфора до 0,2 масс. %.

Таблица 5. 10. Химический состав Cu-Fe сплава после второго переплава

Литое состояние			После термообработки		
Элемент	Содержание, %	Погрешность, %	Элемент	Содержание, %	Погрешность, %
Cu	98,18	0,27	Cu	98,23	0,36
Fe	1,43	0,01	Fe	1,42	0,01
Ni	0,019	0,006	Ni	0,014	0,06
Zn	0,334	0,014	Zn	0,297	0,014
Pb	0,026	0,004	Pb	0,028	0,004

Можно отметить снижение содержания железа при двойном переплаве на 0,5...0,55 % по сравнению с начальным значением в исходном слитке. Таким образом, при двойном переплаве и раскислении расплава фосфором происходит

окислительное рафинирование расплава от легирующего железа, кроме того содержание фосфора снижается в три раза, который, по-видимому, идет на раскисление расплава. На рис. 5.34 представлена микроструктура сплава после двойного переплава в литом и термообработанном состоянии.



Рисунок 5.34. Микроструктура сплава после второго переплава в литом (а) и термообработанном (б) состоянии (x200).

Для литого состояния также можно отметить образования по границам зерен образования  $\delta$  - фазы. После термообработки, по-видимому,  $\delta$ - фаза распадается и образуется твердый раствор железа в меди.

На рис. 5.35, представлено электронное изображение, а на 5.35 рентгеноспектральный анализ сплава меди с железом (2,65%) двойного переплава в литом состоянии, а в таблице 5.9 химический состав сплава.

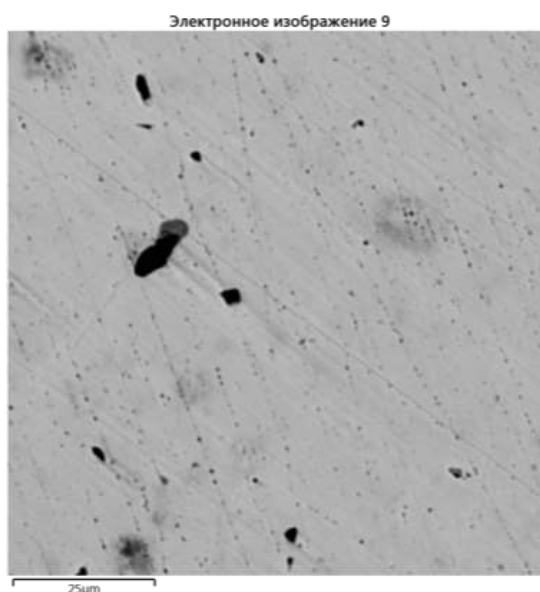


Рисунок 5.35. Электронное изображение структуры, сплава медь-железо второго переплава в литом состоянии

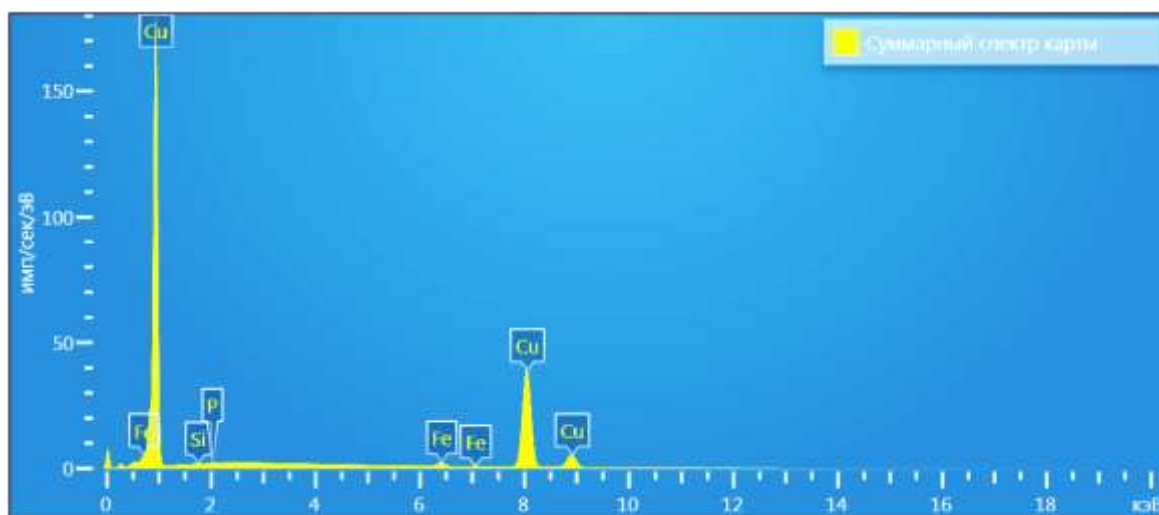


Рисунок 5.36. Спектральное изображение включений сплава Cu-Fe второго перепада в литом состоянии

Таблица 5.11 - Анализ химического состава включений сплава Cu-Fe повторного перепада в литом состоянии

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас., %	Ат. %
Cu	К серия	98.09	0.05	97.62
Fe	К серия	1.69	0.04	1.91
P	К серия	0.15	0.03	0.31
Si	К серия	0.07	0.03	0.16
Сумма		100.00		100.00

На рис. 5.37-5.40 представлены карта распределения легирующих элементов в сплаве Cu-Fe двойного перепада в литом состоянии.

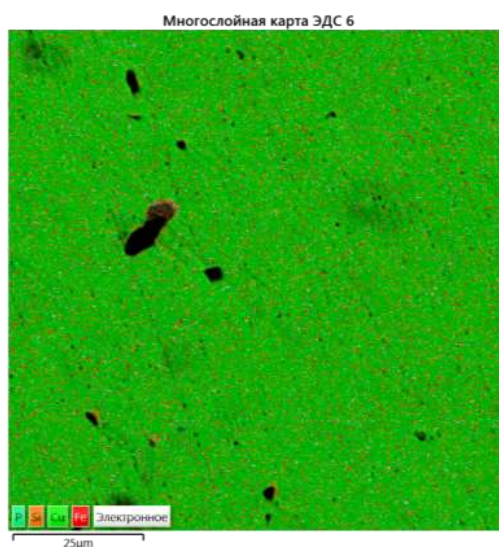


Рисунок 5.37. Многослойная карта распределения элементов в сплаве Cu-Fe второго перепада в литом состоянии



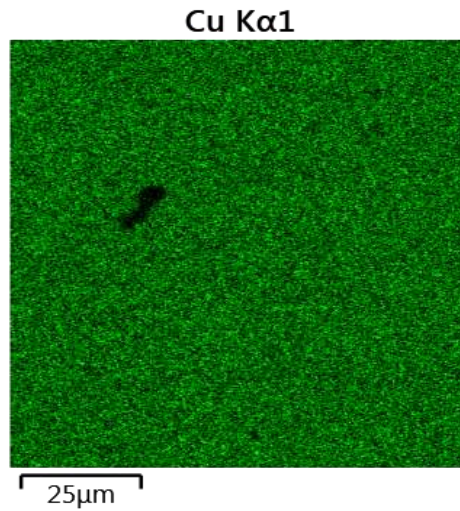


Рисунок 5.38. Карта распределения меди в сплаве Cu-Fe второго переplava в  
ЛИТОМ СОСТОЯНИИ

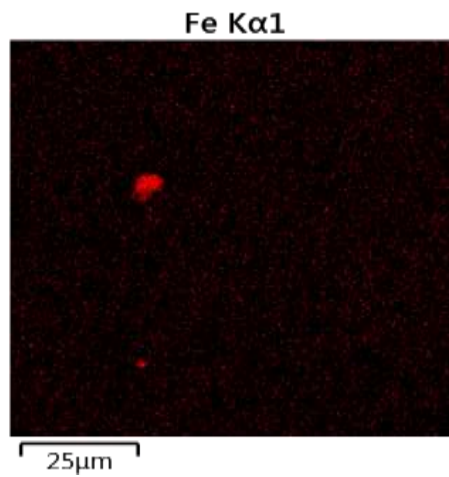


Рисунок 5.38 –карта распределения железа в сплаве Cu-Fe второго переplava в  
ЛИТОМ СОСТОЯНИИ

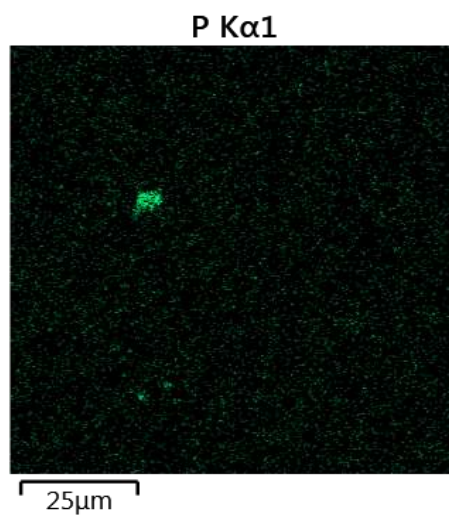


Рисунок 5.40. Карта распределения фосфора в сплаве Cu-Fe второго переplava  
В ЛИТОМ СОСТОЯНИИ

Анализ распределения элементов позволяет подтвердить наше предположение, что железо находится в растворе вместе с фосфором, что подтверждается картами распределения легирующих элементов на рис. 5.36-5.39. Анализ таблицы 5.11 показал, что выдерживается соотношение содержания Fe к P, которое составляет 11,3, что выше чем предложенные [69] значения в 2,5 раз, то есть содержание фосфора ниже, чем необходимо для создание химсоединения в 2,5 раза.

На рис. 5.41, представлено электронное изображение, а на 5.42 рентгеноспектральный анализ сплава меди с железом (2,65 %) второго передела в термообработанном состоянии, по режиму закалка при температуре 1030 °C со старение 1 час при температуре 500 °C, а в таблице 5.12 химический состав сплава.

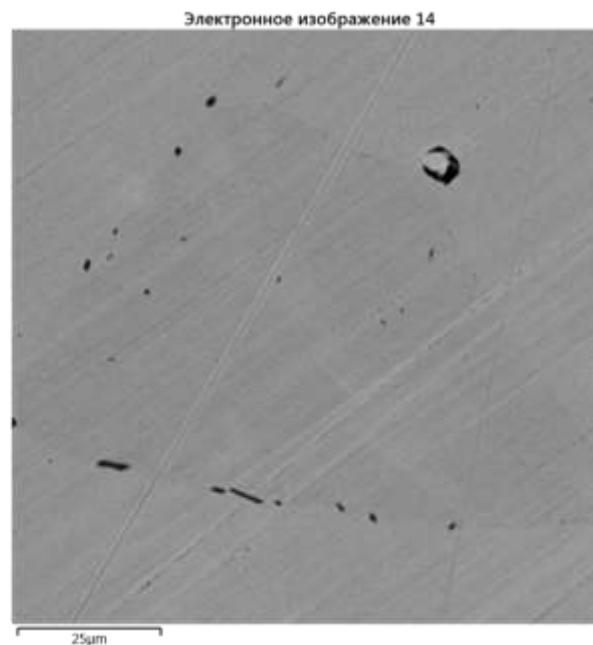


Рисунок 5.41. Электронное изображение структуры сплава медь-железо второго передела после термообработки

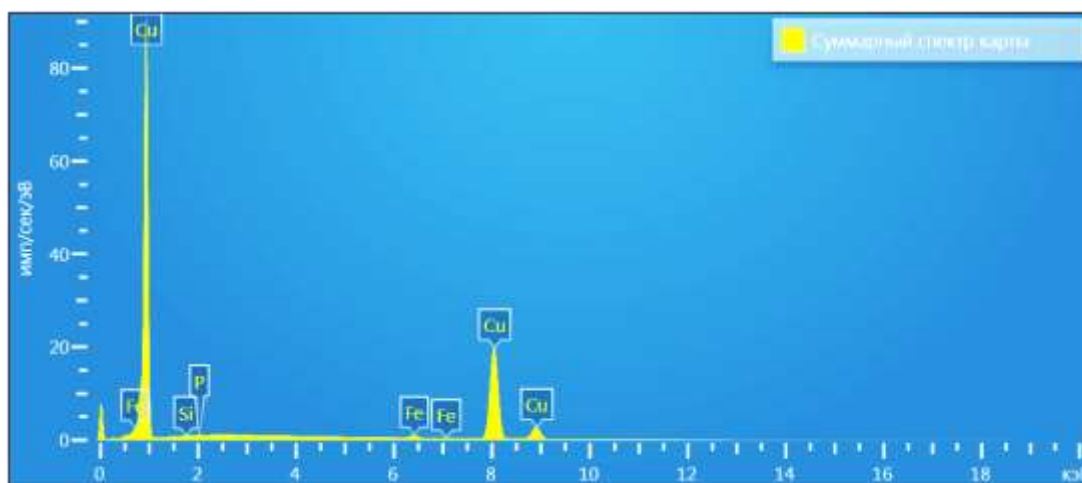


Рисунок 5.42. Спектральное изображение включений сплава второго передела после ТО

Таблица 5.12 - Анализ химического состава включений сплава второго передела после ТО

Элемент	Тип линии	Мас., %	$\sigma$ мас. %	Ат. %
Cu	К серия	98.51	0.06	98.13
Fe	К серия	1.30	0.04	1.47
P	К серия	0.16	0.03	0.32
Si	К серия	0.03	0.03	0.08
Сумма		100.00		100.00

Карты распределения легирующих элементов сплава меди с железом после двойного передела в термообработанном состоянии представлены на рис. 5.43-5.46.

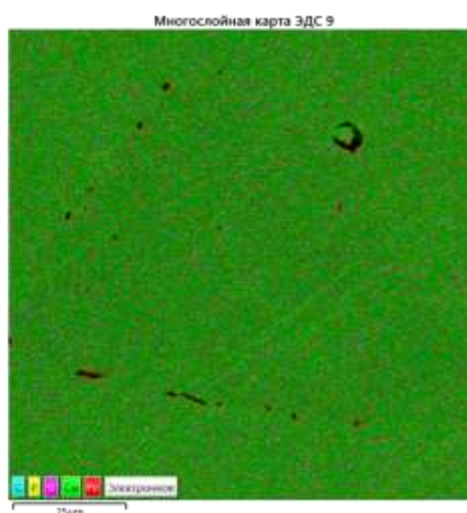


Рисунок 5. 43. Многослойная карта распределения элементов в сплаве Cu-Fe второго передела после термообработки

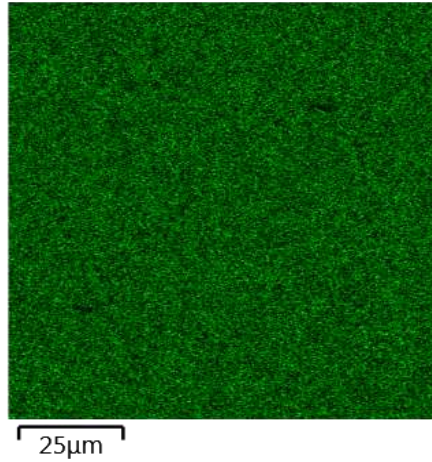
Cu K $\alpha$ 1

Рисунок 5. 44. Карта распределения меди в сплаве Cu-Fe второго переплава после термообработки

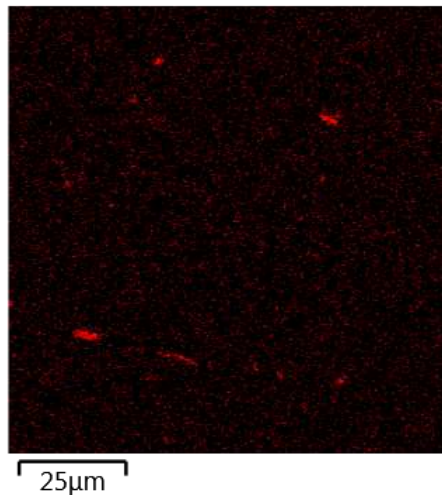
Fe K $\alpha$ 1

Рисунок 5. 45. Карта распределения железа в сплаве Cu-Fe второго переплава после термообработки

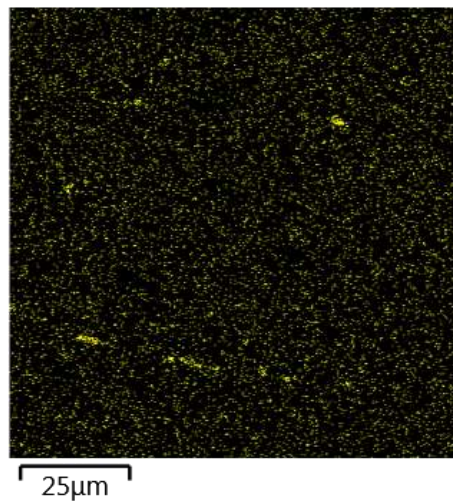
P K $\alpha$ 1

Рисунок 5. 46. Карта распределения фосфора в сплаве Cu-Fe второго переплава после термообработки

Анализ распределения железа и фосфора указывает на измельчение включений железа после термообработки с образованием дисперсных включений. Это подтверждается ростом микротвердости в местах выделения твердых включений. Все это позволяет предположить об увеличении механических свойств сплава Cu-Fe после двойного переплава, а также электропроводности.

Механические свойства сплава медь – железо двойного переплава, представлены на рис. 5.47 в виде гистограмм. Наблюдается увеличение прочностных свойств сплава двойного переплава: предел прочности возрастает на 30 МПа, а твердость по Бринелю на 8 единиц, что связано с образованием твердого раствора железа в меди с выделениями включений железа и фосфора. На рис. 5.48 представлены изменения относительного удлинения и электропроводности сплава двойного переплава.

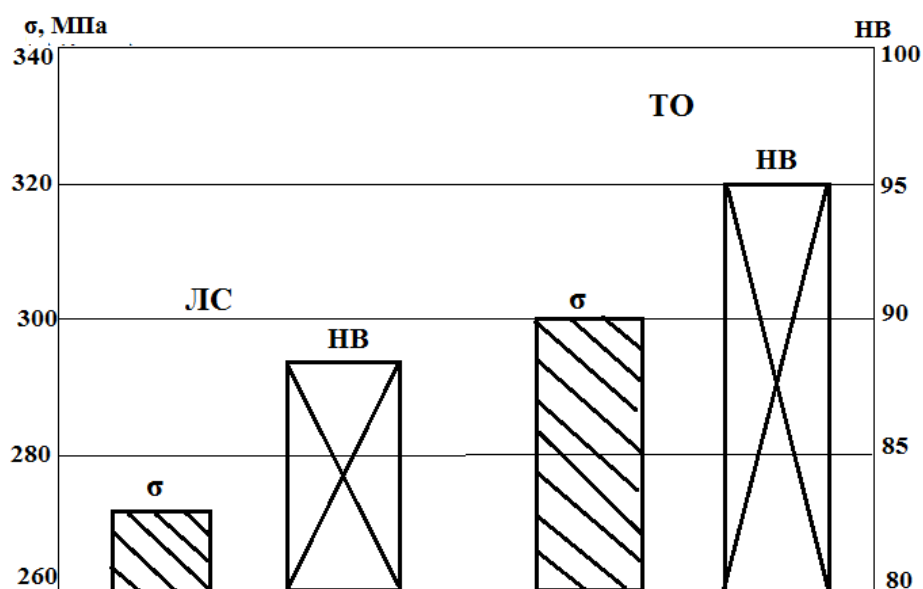


Рисунок 5.47. Механические свойства сплава медь –железо двойного переплава в литом состоянии (ЛС) и после термообработки (ТО):  $\square$  -  $\sigma$ , МПа,  $\boxtimes$  -НВ.

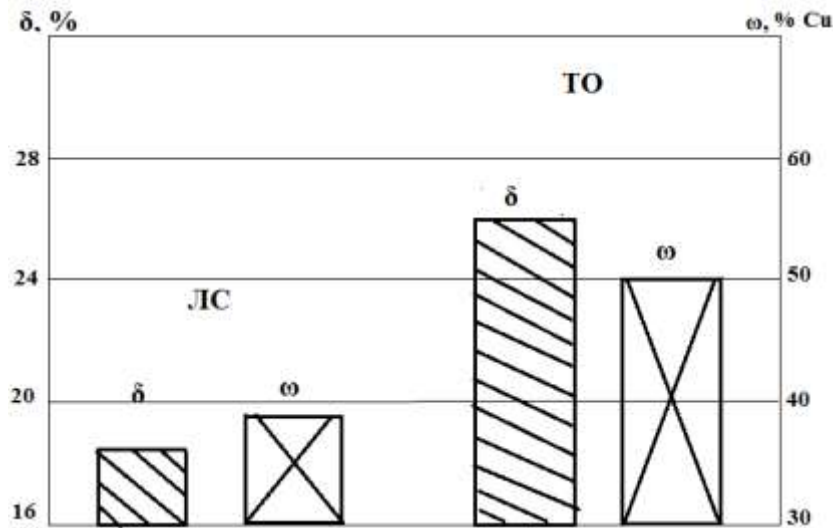


Рисунок 5.48. Относительное удлинение и электропроводность сплава медь – железо двойного переплава в литом состоянии (ЛС) и после термообработки (ТО): ▨ -  $\delta$ , %, ▩ -  $\omega$ , % Cu.

В результате второго переплава сплава медь – железо подтверждена необходимость повторного раскисления расплава перед разливкой металла. При двойном переплаве сплава можно подтвердить кластерную модель [178] жидкого состояния. После переплава сплава медь - железо снижается содержание железа, которое окисляется при переплаве. При этом механические свойства сплава двойного переплава незначительно ниже, чем у вторичного переплава [191]. Что, по-видимому, объясняется образованием в литом состоянии фазы  $Fe_3P$ , которая после термообработки распадается с образованием твердого раствора железа в меди и дисперсных выделений железа [218].

Таким образом, получены высокие характеристики совокупных значений механических и эксплуатационных (электропроводность) сплавов меди с железом после вторичного и двойного переплава. Этот фактор расширяет возможность использования лома меди, образующегося на предприятиях черной металлургии [192] для получения фасонных отливок. Подтверждена целесообразность использования отходов проката меди, образующегося на предприятиях металлургического комплекса, что позволяет расширить базу

шихтовых материалов для получения низколегированных сплавов на основе системы медь - железо.

### **5.5. Исследование антифрикционных характеристик сплава меди с железом**

Одним из перспективных направлений применения низколегированных сплавов меди с железом представляется актуализация их использования в деталях трения, в том числе высоконагруженных. Такие детали, применяются в узлах трения различных машин и механизмов, в электротехнике в качестве скользящих токосъемных контактов. В этой, были проведены исследования антифрикционных свойств двухкомпонентного сплава меди с железом.

Антифрикционные материалы в зависимости от условий работы должны обладать:

- хорошей начальной прирабатываемостью в работе, т.е. время, необходимое для снижения коэффициента трения между подшипником и валом до заданной величины, должно быть минимальным;
- высокими триботехническими свойствами;
- способностью выдерживать нагрузку, скорость и температуру без разрушения и изменения формы и качества;
- способностью образовывать самосмазывающиеся или легко притирающиеся продукты истирания коллоидного характера (пленку), которые могут сберечь шейку вала от износа даже при затрудненной смазке;
- меньшей твердостью, чем у шейки вала, причем твердость должна снижаться как можно меньше при нагреве;
- высокой теплопроводностью для хорошего отвода теплоты трения;
- достаточной выносливостью или сопротивлением усталости;
- достаточной вязкостью в случае ударной нагрузки;
- хорошими технологическими свойствами;
- микропористостью или микрокапиллярностью, способствующими удержанию смазки;

-хорошими антикоррозионными свойствами.

Материалы на основе меди получили широкое распространение в связи с их высокими антифрикционными свойствами, коррозионной стойкостью и высокой электропроводностью. Они применяются в узлах трения различных машин и механизмов и в электротехнике в качестве скользящих токосъемных контактов. Такие сплавы, предназначенные для заливки подшипников скольжения, которые обладают бесшумностью работы и устойчивостью к вибрациям, должны иметь низкий коэффициент трения, быть достаточно пластичными и обеспечивать малую скорость изнашивания сопряженной детали - стального или чугунного вала.

Для обеспечения антифрикционных свойств материал должен обладать высокой теплопроводностью, хорошей смачиваемостью смазочным материалом, способностью образовывать на поверхности защитные пленки мягкого металла и хорошей прирабатываемостью.

Медные антифрикционные сплавы часто применяют для тонкого (до 1 мм) покрытия рабочей поверхности опоры скольжения. Из-за содержания дорогостоящего олова оловянные бронзы используют для подшипников ответственного назначения - в дизелях, паровых турбинах и в подшипниках других особо нагруженных машин. Некоторые сплавы используют для подшипников средней нагруженности, а более дешевые используют для менее ответственных подшипников.

Насосы высокого давления, установленные в системах гидрообъемного привода для высоконагруженных насосов с рабочим давлением 20...25 МПа, а также для высокоскоростных насосов со скоростью вращения 5000 об/мин компенсаторы, обеспечивающие высокую гидроплотность в работе насоса изготавливают методом порошковой металлургии из медного порошка, кокильным литьём из бронзы БрО5Ц5С5, либо механической обработкой проката БрА9Ж4 или БрО10Ф1.



Боковая поверхность компенсатора подвержена фрикционному износу, которое может быть сухим, но чаще всего со смазкой, в течении всего периода эксплуатации гидромашины.

Триботехническая работоспособность сопряжений, проверялась в условиях сравнительных лабораторных стендовых испытаний на трибометре TRB-S-DE-0000 фирмы CSM Instruments с использованием методики по ГОСТ 23.224-86 [193], которая предусматривает комплексные антифрикционные испытания сопряжений скольжения на прирабатываемость и на износостойкость.

Испытания на трибометре проводились по схеме «круговое движение» с исследуемым образцом в виде диска, по которому перемещается (скользит) контртело в виде шарика. К индентеру с шариком прикладывалась нормируемая нагрузка, а в зону контакта капельным методом подавалась смазка. Испытания проводились при постоянной влажности 45...50% и температуре окружающего воздуха 23...25 °С.

Образцы-диски размером 20x20 мм из низколегированной меди с железом вырезались из литых образцов без термообработки и ТО толщиной 10мм.

- Скорость относительного скольжения – 20 см/с.

- Среда испытаний: жидкий смазочный материал - масло М-10Г2к (ГОСТ 8581-78).

- Метод смазывания: капельный.

Испытания проводились с целью оценки антифрикционной работоспособности [194] двухкомпонентного сплава медь - железо 2,65%. Исследовалось влияние длительности испытаний, условного расстояния и количество кругов испытаний, коэффициент трения и антифрикционные свойства сплава.

На рисунках 5.49. представлены график изменения коэффициента трения и глубины проникновения контртела в образец, а на рис. 5.50 профилограмма испытаний сплава медь-железо 2,65% без термообработки и применения смазки. Относительный износ составил  $1,5 \cdot 10^{-7}$ .

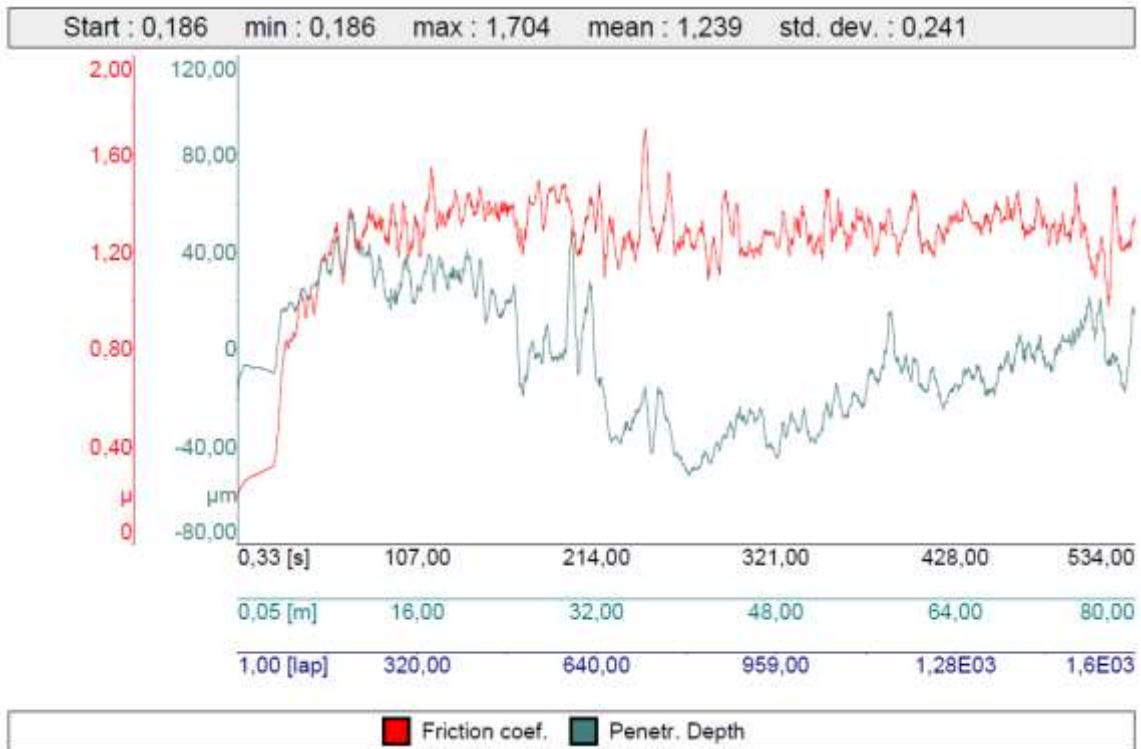


Рис 5.49. Изменение коэффициента трения и глубину проникновения контртела от длительности и расстояния испытаний для сплава медь-железо 2,65% без термообработки и применения смазки

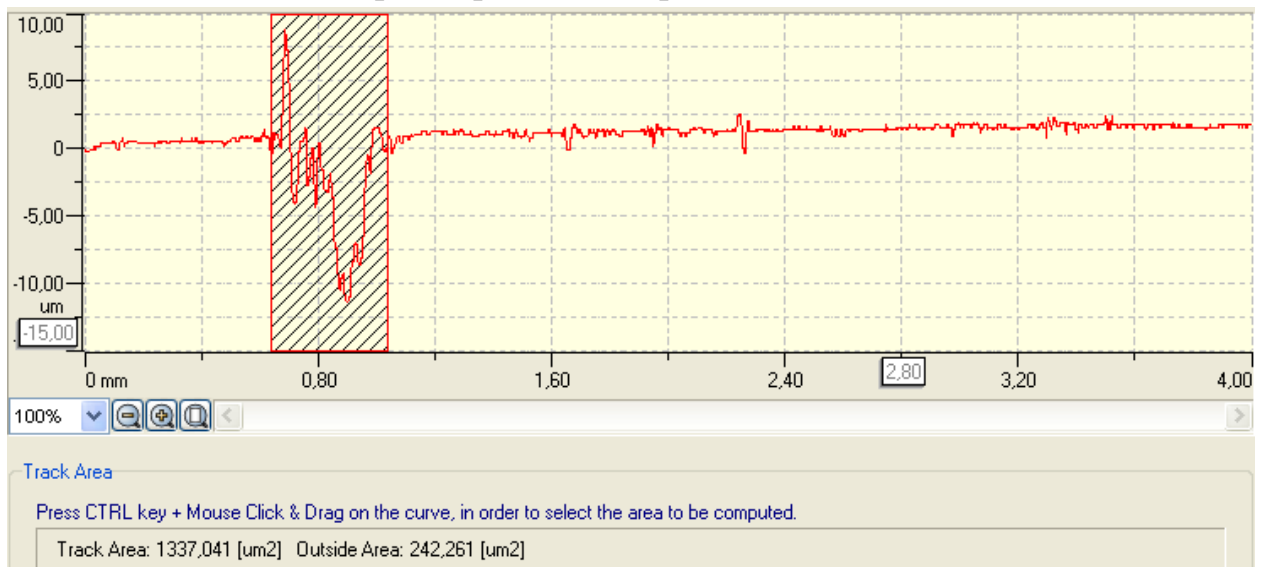


Рис. 5.50. Профилограмма образца сплава медь-железо 2,65% без термообработки и применения смазки.

На рисунках 5.51 представлены график изменения коэффициента трения и глубины проникновения контртела в образец, а на рис. 5.52 профилограмма испытаний сплава медь-железо 2,65% без термообработки с применением смазки. Относительный износ составил  $1,87 \text{ E-7}$ .

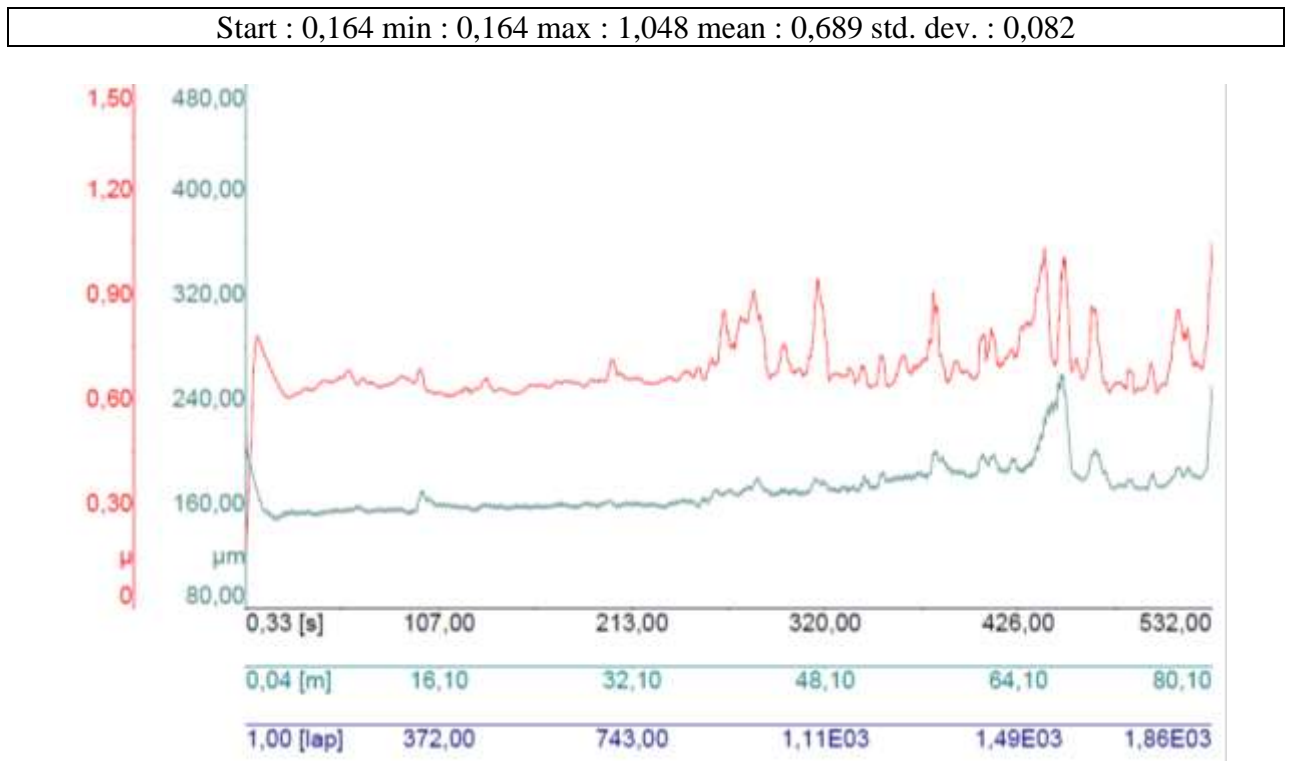


Рис. 5.51 Изменение коэффициента трения и глубину проникновения контртела от длительности и расстояния испытаний для сплава медь-железо 2,65% без термообработки и с применением смазки

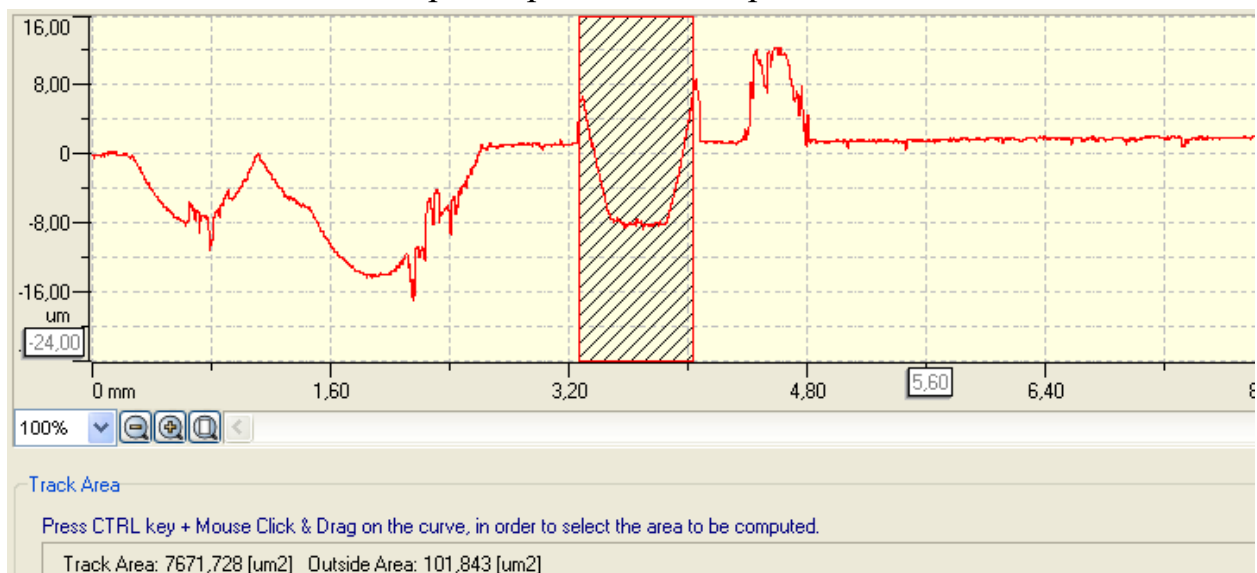


Рис. 5.52. Профилограмма образца сплава медь-железо 2,65% без термообработки и с применением смазки.

На рисунках 5.53 представлены график изменения коэффициента трения и глубины проникновения контртела в образец, а на рис. 5.54 профилограмма испытаний сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и без применения смазки. Относительный износ составил  $1,4 \text{ E-}8$ .

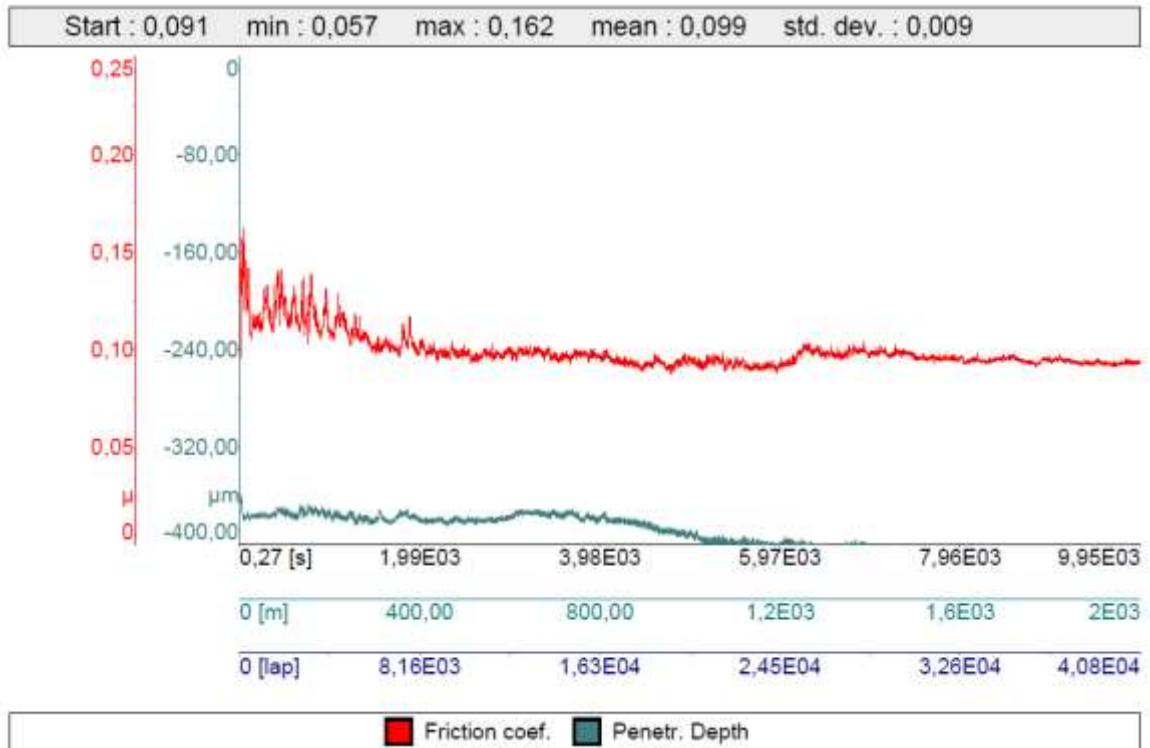


Рис. 5.53. Изменение коэффициента трения и глубину проникновения контртела от длительности и расстояния испытаний для сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и без применением смазки



Рис. 5.54. Профилограмма образца сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и без применения смазки.

На рисунках 5.55 представлены график изменения коэффициента трения и глубины проникновения контртела в образец, а на рис. 5.56 профилограмма испытаний сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и с применением смазки. Относительный износ составил  $9 \text{ E-}10$ .

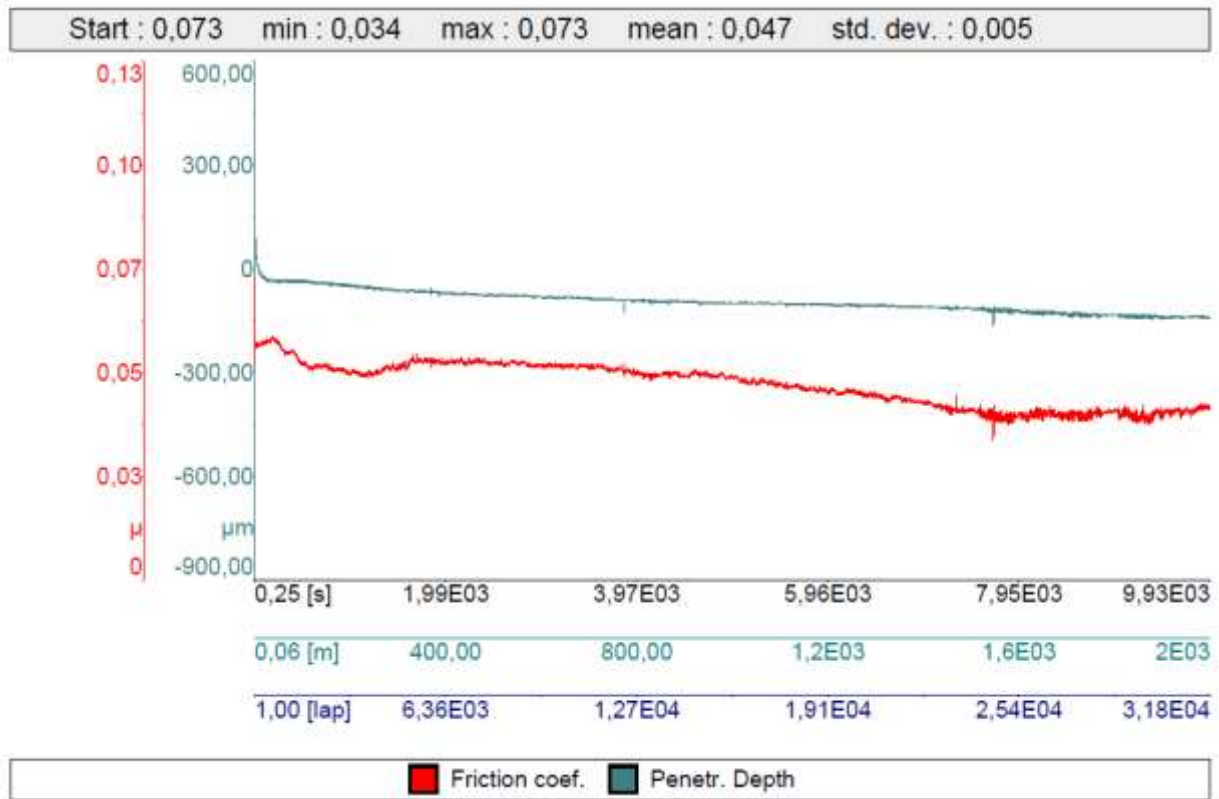


Рис. 5.55. Изменение коэффициента трения и глубину проникновения контртела от длительности испытаний, количество кругов испытаний сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и применением смазки



Рис. 5.56. Профилограмма образца сплава медь-железо 2,65% с термообработкой и с применением смазки.

На представленных рисунках можно отметить, что коэффициент трения и глубина вхождения контртела в сплав образца, претерпевшего термообработку, а также при учёте использования смазочного материала, значительно ниже, чем у других образцов. Из чего можно сделать о более низком трении между образцом и диском [195]. Из этого можно сделать вывод, что применение сплава с учётом термообработки, значительно снижает фрикционный износ, особенно в условиях трения со смазкой, что позволяет прогнозировать увеличение срока службы компенсаторов и продолжительности работы насосов.

Исследования изменения химического состава представлены в таблице 5.13, до и после испытаний, которые показали, что при термообработке происходит меньшее налипание меди на контробразец (шарик), что указывает о меньшем трении между образцом и диском, которые подтверждают нашу гипотезу об увеличении срока эксплуатации компенсаторов из алюминиевой бронзы, по сравнению с компенсаторами из сплава меди с железом.

Таблица 5.13. Химический состав образцов и контробразцов, перед и после проведения испытаний.

Перед испытанием		Химические элементы, %							
№	Наименован.	Mo	Cu	Ni	Fe	Mn	Cr	V	Si
2540	Без ТО	< LOD	97,113	< LOD	2,641	< LOD	< LOD	0,156	< LOD
2541	После ТО	< LOD	96,331	0,021	2,498	< LOD	< LOD	0,121	1,023
2539	Контробразец	0,126	0,2	2,678	90,446	0,727	4,54	0,015	0,601
Сухое трение									
2542	Без ТО	< LOD	97,167	< LOD	2,685	< LOD	< LOD	0,13	< LOD
2543	Контробразец	0,138	1,035	2,817	89,235	0,761	4,854	0,015	0,537
2545	После ТО	< LOD	96,54	0,03	2,398	< LOD	< LOD	0,1	0,901
2544	Контробразец	0,237	0,73	4,622	84,86	1,116	7,822	0,021	0,438
Индустриальное масло И20									
2548	Без ТО	< LOD	97,194	< LOD	2,637	< LOD	< LOD	0,149	< LOD
2546	Контробразец	0,192	1,083	3,777	87,108	0,982	6,326	0,016	0,235
2549	После ТО	< LOD	96,932	< LOD	2,602	< LOD	< LOD	0,093	0,355
2550	Контробразец	0,149	0,682	3,026	89,501	0,781	5,143	0,014	0,353

Обработка данных представленных в таблице показала, что налипание меди на контробразец (шарик), а также налипание железа на сплав, при испытании образца после термообработки и использования смазки, налипание практически отсутствует, что указывает на усталостный характер износа сплава медь –железо после термообработки и использования смазки Это указывает о более низкой адгезии между контактирующими телами, и следствием из этого более низком трении. Что указывает на более высокую износостойкость сплава медь-железо 2,65%. В ПРИЛОЖЕНИИ 6 представлены фотографии износа образцов по четырем типам проведенных испытаний триботехнических свойств сплава медь-железо 2,65%. В таблице 5.14 представлены сравнительные триботехнические свойства некоторых бронз и инновационного сплава Cu-2,65%Fe.

Таблица 5.14. Сравнительные антифрикционные свойства бронз и сплава медь-2,65%железо.

Сплав	Сухое трение		Трение со смазкой		После ТО, смазка	
	$K_{тр}$	Отн.изн.	$K_{тр}$	Отн.изн.	$K_{тр}$	Отн.изн.
БрО5Ц5С5	0,14		0,047	4,5 E-5		
БрО10Ф1	0,32		0,052	3 E-5		
БрА9Ж4	0,19		0,055	2,5 E-5		
Cu-Fe 2,65%	1,24	1,5 E-7	0,69	1,87 E-7	0,047	9 E-10

Для сплава медь-железо 2,65% при более высоком  $K_{тр}$  значения относительного износа на два порядка ниже, чем для традиционных бронз, которые применяются для изготовления деталей трения, работающих в парах трения со сталью таких, как компенсаторы и втулки высоконагруженных шестеренных насосов. Особенно высокая безизносность [195] отмечается у опытного сплава Cu-2,65% Fe после термообработки и применения смазки (на четыре порядка).

Образцы сплава в процессе испытаний испытывают значительно меньший адгезионный износ [197], что позволяет значительно (в 2...4 раза) повысить эксплуатационный период изделий, испытывающих фрикционный износ, особенно в условиях трения со смазкой. Все это указывает на увеличение

антифрикционного работоспособности сплава Cu-Fe 2,65%, по сравнению с БрА9Ж4 или БрО10Ф, для которых коэффициенты трения [199] со сталью и смазкой приблизительно одного уровня.

В результате анализа химического состава контрообразцов (рис.5.57) и сплава установлено (таблица 5.14), что сплав претерпевает наименьшие изменения состава в ходе испытаний сплава Cu-Fe 2,65% после ТО и применения смазки. Контрообразец сплава испытывает наименьшее налипание, что указывает об усталостном характере износа для сплава меди с железом.

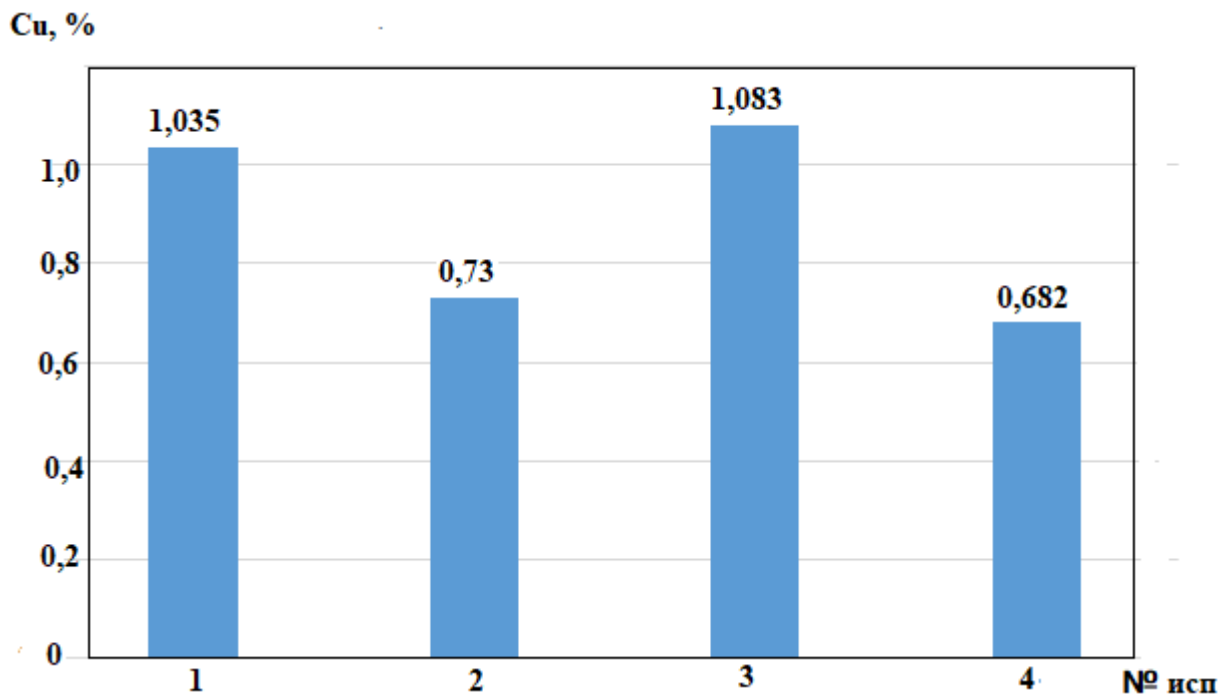


Рис.5.57. Содержание меди на конрт-образце по четырем видам испытаний:

- 1 - без ТО и смазки, 2 – без ТО со смазкой, 3 – после ТО без смазки, 4 - после ТО со смазкой.

### Выводы к главе 5

1. Получены высокие показатели совокупных значений литейно-технологических свойств меди, легированной железом до 1,0 %. При этом, открывается возможность использования лома меди, образующегося на предприятиях черной металлургии для получения фасонных отливок (литые сопла кислородных фурм, рыльца фурм доменных печей) подтвердила



целесообразность использования отходов проката меди на металлургических заводах, что позволяет в значительной степени сохранить материальные ресурсы

2. Разработаны низколегированные литейные сплавы, по химическому составу близким деформированным сплавам стандарта ASTM 19200, 19500, 19600. Эти сплавы приняты за основу для разработки литейных сплавов нового поколения, сочетающих высокую тепло- и электропроводность с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами. Разработанные сплавы могут рекомендованы для изготовления фасонных отливки способом кокильного литья (не высокая горячеломкость) и по выплавляемым моделям (возможность проведения термообработки).

3. Разработан состав двухкомпонентного сплава медь – железо и технология выплавки инновационного сплава, которая предусматривает применение диффузионного раскисления меди углеродом перед введением в расплав железа. Отработаны температурные режимы плавки и литья сплава. Разработанная технология позволяет получить двухкомпонентный сплав меди с железом, который по прочностным свойствам не уступает алюминиевым бронзам (после термообработки).

4. Установлено, что в двухкомпонентном сплаве меди с железом, в литом и термообработанном состоянии, кислород в сплаве находится в виде инертного химического соединения  $Fe_3O_4$ , которое не оказывает существенного влияние на снижения электропроводности, которое составляет (после ТО) до 60 % проводимости бескислородной меди марки М0.

4. Разработан эффективный режим термообработки, на основе теории растворного упрочнения, закалка 1030 °С плюс старение 1...2 часа (в зависимости от массы отливки) при температуре 500 °С инновационного сплава медь –железо (2,6...2,8%), который позволил повысить прочностные ( $\sigma$ , МПа, НВ) в 1,5 раза, до 430...450 МПа ( $\sigma$ ) а твердость до 120 НВ, по сравнению с литым состоянием, при небольшом снижении пластичности.

Электропроводность при этом составляет 60 % по сравнению с технически чистой медью марки М1.

6. Разработана технология повторного переплава двухкомпонентного сплава меди с железом, которая позволяет расширить номенклатуру применения шихтовых материалов, в виде отходов собственного производства образующихся при изготовлении отливок.

7. Установлено, что повторного переплава двухкомпонентного сплава меди и раскисления расплава фосфором, медь образует с фосфором фосфидную эвтектику  $Fe_3P$ , которая после термообработки распадается с образованием твердого раствора железа в меди и дисперсных выделений железа. Эти включения не оказывают существенного влияния на электропроводность меди, которая составляет до 60 % проводимости технически чистой меди марки М0.

8. Проведены исследования антифрикционных сплавов меди с железом, которые имеют износостойкость в 2...4 раза выше, чем у оловянных бронз БрО5Ц5С5, БрО10Ф1 и алюминиевой бронзы БрА9Ж4. Применение инновационного сплава меди с железом для изготовления деталей трения, позволяет повысить показатели относительного износа на четыре порядка (после термообработки и применения смазки), что приводит к увеличению работоспособности пары трения сплава (Cu-Fe 2,65%) со сталью в 1,5...2 раза.

## **6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФАСОННЫХ ОТЛИВОК ИЗ СПЛАВОВ МЕДЬ-2,65%ЖЕЛЕЗО**

В настоящее время существенные перспективы для технологий машиностроения и других развивающихся технологий представляет применения низколегированных сплавов системы медь – железо [173-175].

Низколегированные сплавы меди, в большинстве случаев, относятся к классу деформируемых сплавов. При этом, была разработана большая группа низколегированных медных сплавов с достаточно высокими литейными свойствами, в сочетании с хорошими эксплуатационными свойствами (антифрикционных), из которых могут быть получены изделия машиностроения методами литейной технологии. Разработанные сплавы [57] на основе системы медь – железо с легирующими добавками, обладают достаточно высокой тепло и электропроводностью, в сочетании с высокими прочностными свойствами.

Производство и потребление изделий из низколегированных медных сплавов в мире постоянно растет, появляются все новые области применения металлопродукции. Последние исследования Европейского института меди и Международной ассоциации меди выделяют следующие перспективные области применения медных изделий, как существующих, так и развивающихся (ПРИЛОЖЕНИЕ 7), таких как:

Развивающиеся технологии

- Передача электроэнергии
- Передача сигналов и данных
- Автомобильная электропроводка
- Системы на электрической тяге
- Соединение электронных приборов
- Устройства теплоотвода для электронных приборов
- Радиаторы и теплообменники бытовых приборов

Новые перспективные области применения:

- Электрические судовые силовые установки

- Электростанции на возобновляемых источниках энергии
- Рыбное хозяйство
- Антимикробные (гигиенические) поверхности

К основным, и вновь возникающим областям современного машиностроения продукции из низколегированных сплавов меди можно отнести их применение в двигательных системах на электрической тяге — железнодорожном транспорте, судостроении, тяжелом машиностроении и автомобильной промышленности, которые формируют самый большой рынок применения двигателей на электрическом приводе, неотъемлемой частью которых являются медные компоненты. Перспективные области применения включают использование медных деталей в силовой электронике, в цепях с большой силой тока и в системах терморегуляции, а также в системах зарядки аккумуляторных батарей электромобилей. Обещающие результаты можно ожидать и в двигательных системах на основе использования эффекта сверхпроводимости, включая изготовление сверхкрупных корабельных двигательных установок [57].

### **6.1. Перспективы применения новых низколегированных сплавов на основы системы медь-железо.**

Один из примеров перспективы применения сплавов меди с железом для изготовления фасонного литья транспортного машиностроения [21,198], такого, как арматура контактной сети для железных дорог (питающие, соединительные зажимы и т.п.) выпускается литьем по выплавляемым и газифицируемым моделям из меди М0 и М1 по ГОСТ 859-2001 (рис.6.1) и алюминиевой бронзы марки БрА9ЖЗЛ по ГОСТ 493-79 (рис.6.2). Прочностные свойства чистой меди значительно уступают сплавам меди с железом, при этом электропроводность алюминиевой бронзы не превышает 50 % от электропроводности чистой меди, что приводит к значительным энергетическим потерям при передаче тока к электрическим проводам. В этой связи, целесообразно использование медных сплавов, с более высокой проводимостью [198]. Причем для сплавов меди с

железом электропроводность достигает до 80 % от проводимости чистой меди, при сохранении уровня прочностных свойств, на уровне алюминиевой бронзы [199].



Рисунок 6.1. Отливка из чистой меди контактная



Рисунок 6.2. Зажим питающий кс-053-4 предназначен для соединения медных проводов

Новые перспективы применения меди, стимулирует разработку низколегированных сплавов системы медь – железо в электронной и электротехнической промышленности, криогенной технике и является приоритетным направлением для других развивающихся областей современного машиностроения (в возобновляемых источниках энергии и т.п.).

Разработанные сплавы предлагаются к применению:

- в двигательных системах на электрической тяге - железнодорожный транспорт (Железо (Fe) – 0,25 %; Фосфор (P) – 0,06 %, Медь (Cu)- остальное);
- судостроение (Железо (Fe) – 1,0 %; Цинк (Zn) – 0,35 %; Фосфор (P) - 0.3 % Медь (Cu)- остальное);
- тяжелое машиностроение и автомобильная промышленность (Железо (Fe) - 2.0 %; Цинк (Zn) - 0.05÷0.2 %; Фосфор (P) - 0.15 %, % Медь (Cu)- остальное.
- Антифрикционные сплавы в гидроприводах машин и механизмов (Железо (Fe) - 2.65 %; Медь (Cu)- остальное.

В качестве примера для изготовления фасонного отливок (рис. 6.3-6.7) на основе низколегированных сплавов медь – железо могут быть получены



Рисунок 6.3. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь – железо (элементы электроники)  
отливки массой 0,01 – 35 кг, с габаритными размерами 30 – 400 мм, с минимальной толщиной стенки до 3 мм.

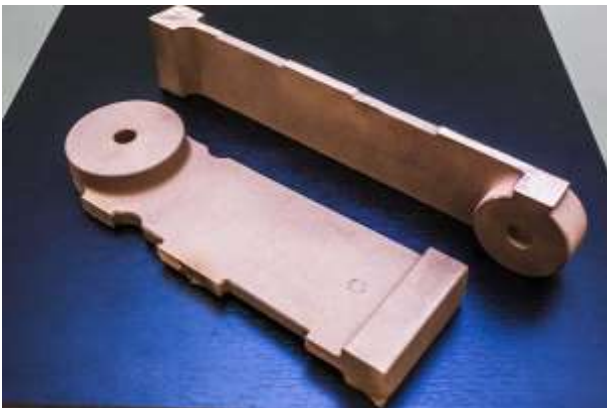


Рисунок 6.4. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь – железо (высоковольтная арматура)

Заготовки для различных изделий, низковольтной и высоковольтной аппаратуры – контакты, контактные зажимы. Отливки судовой арматуры, отливки общего машиностроения, запорная арматура.



Рисунок 6.5. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь – железо (токосъемные элементы)



Рисунок 6.6. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь – железо (электроприборы)



Рисунок 6.7. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь – железо (корпусное литье)

Разработаны низколегированные литейные сплавы на основе системы меди с железом [175], по химическому составу близки к деформированным сплавам стандарта ASTM 19200, 19500, 19600. Эти сплавы обладают высокими литейно-технологическими свойствами, позволяющими получать фасонные отливки способами литейных технологий: кокильного литья, литья по выплавляемым моделям, технологией литья с кристаллизацией под давлением. Фасонные отливки на основе низколегированных сплавов меди с железом, обладают значительно более высокими механическими и эксплуатационными свойствами, чем отливки из технической чистой меди, при достаточно высоких показателях тепло и электропроводности. Эти сплавы предлагаются к широкому применению в современных технологиях машиностроения, как заменители технической чистой меди М1/0.

## **6.2. Моделирование процесса литья низколегированных сплавов меди с 2,65%железа**

Моделирование процесса изготовления отливок из низколегированных медных сплавов проводилось с помощью программы ProCAST. ProCAST — профессиональная система компьютерного 3D-моделирования литейных процессов методом конечных элементов. Система работает под ОС Unix, ms Windows и позволяет моделировать практически все варианты литейных технологий, включая свободное литье в формы, литье под низким и высоким давлением, литье по выплавляемым моделям и т.д.

Основа ProCAST – три решателя (solvers): гидродинамический (Flow solver), тепловой (Thermal solver) и решатель напряжений (Stress solver). В качестве дополнительных опций предлагается внушительный список модулей, расширяющих базовые возможности программы [204].

Почти все модули ProCAST используют для решения соответствующих дифференциальных уравнений метод конечных элементов (МКЭ). Исключение составляет модуль расчета газовой и усадочной микропористости (Advanced Porosity Module), использующий метод конечных разностей (МКР), и модуль



расчета процесса зарождения и роста зеренной структуры (SAFE), сочетающий в себе МКЭ и клеточные автоматы [205].

ProCAST Flow solver — модуль, рассчитывающий заполнение формы жидким расплавом. Расчет течения описывается полным уравнением Навье-Стокса и может проводиться вместе с анализом температуры и напряжений. В решатель добавлена специальная модель для анализа турбулентных потоков. ProCAST Flow solver позволяет получить представление о характере заполнения формы расплавом, размывании песчаной формы, воздушных карманах, турбулентном течении, засорах, не проливах и холодных спаях.

ProCAST Thermal solver — решатель, моделирующий тепловые явления в процессе заливки формы и кристаллизации отливки и позволяющий рассчитывать температурные поля в отливке и форме с учетом теплопроводности, конвекции и излучения (в окружающую среду). С помощью энтальпии учитывается тепловыделение, связанное с изменением фазового состава при кристаллизации и в твердом состоянии. ProCAST Thermal solver решает следующие задачи: вычисление температурных полей в отливке и форме, выявление тепловых узлов в отливке и мест перегрева формы, расчет усадочной раковины и макропористости [206].

### **6.2.1. Моделирование процесса кокильного литья**

Моделирование процесса изготовления отливки способом кокильного литья проводили на примере отливки из сплава медь – железо (высоковольтная арматура), представленной на рис.6.4. Габаритные размеры отливки: длина 100 мм, ширина 20...30 мм толщина 3...5 мм. В кокиле, с габаритными размерами: ширина 240 мм, высота 220 мм, толщина 20 мм, предусмотрено изготовление четырех отливок.

Исходные параметры моделирования: температура заливки сплава  $t_3$  -1260 °С, Температура формы  $t_\phi$  - 200 °С, скорость заливки 0...1 м/с, охлаждение воздушное, материал кокиля – жаростойкий чугун EN-GJL-250, коэффициент теплоотдачи 3000 Вт/м<sup>2</sup> К, защитное покрытие - копоть (степень черноты 0,8) .

Коэффициент теплоотдачи (боковые и верх)  $250 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$ , основание кокиля  $20 \text{ Вт/м}^2 \text{ К}$ , температура окружающего воздуха  $20 \text{ }^\circ\text{С}$ .

Можно отметить, что при заполнении формы на 74%, количество твердой фракции составляет всего 4,2 %, литниковая система и литниковая воронка полностью не заполнена, что позволяет при дальнейшем заполнении обеспечить направленность затвердевания отливок.

При заполнении формы на 98 % (рис.6.8), время заполнения составляет 1,21 с, количество твердой фракции составляет 16,2 %. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом.

На рис. 6.9 представлено поле распределения температур после полного затвердевания формы. Время затвердевание составило 18,14 с. Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках не обнаружено.

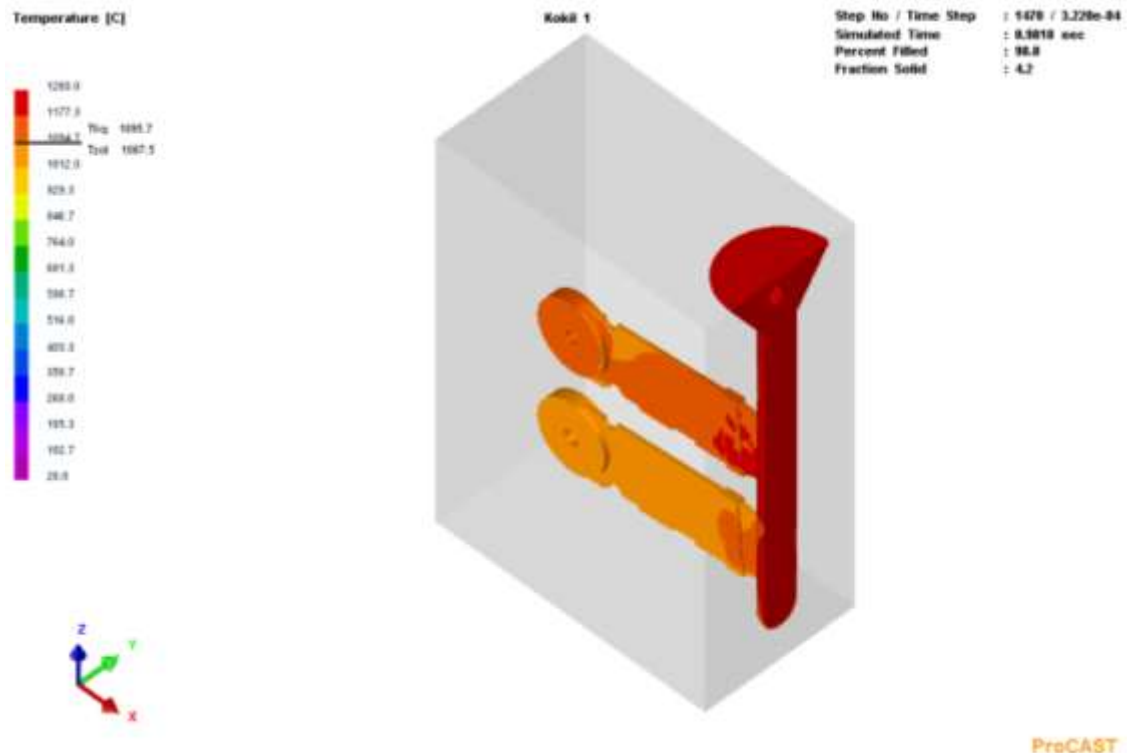


Рисунок 6.8. Поле распределения температуры при заполнении формы на 98 %.

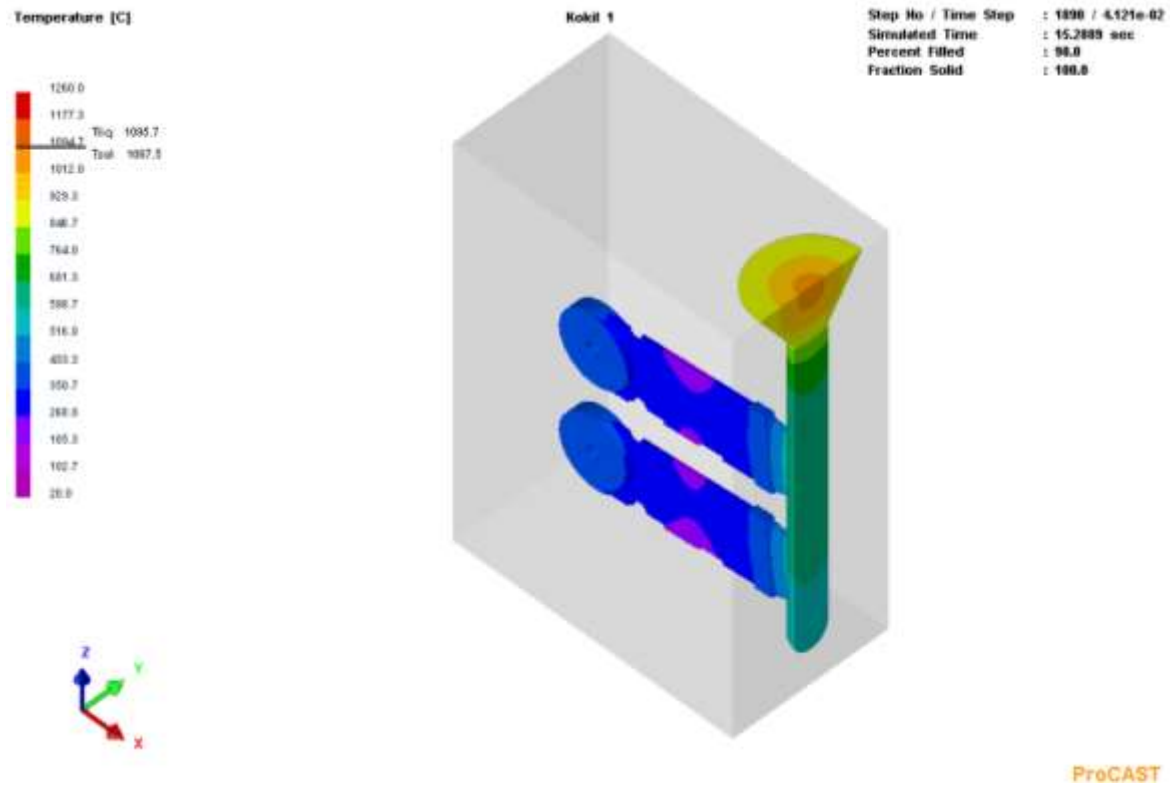


Рисунок 6.9. Поле распределения температуры после полного затвердевания.

Результаты расчета стадии заполнения, температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла представлено на рис. 6.10. При заполнении формы на 98 % количестве твердой фракции 13,2 %. Скорость заполнения формы составляет от 0,2 до 2 м/с, что обеспечивает ламинарный характер течения расплава.

На рис 6.11 представлены результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость). После полного затвердевания за 18,14 с усадочная пористость не превышает 1%, и в основном, сосредоточена в местах утолщения отливки в отдаленной части формы. Появление пористости связано с небольшим интервалом кристаллизации сплава около 11 °С.

На рис. 6.12 представлены реперные точки на верхней кокильной отливке, а на рис. 6.13 кривые охлаждения в этих узловых точках сетки модели, которые указывают на более высокие скорости охлаждения в тонких сечениях отливки и образования площадки на кривых охлаждения, характерной для перитектического превращения 1087,5 °С сплава медь - железо.

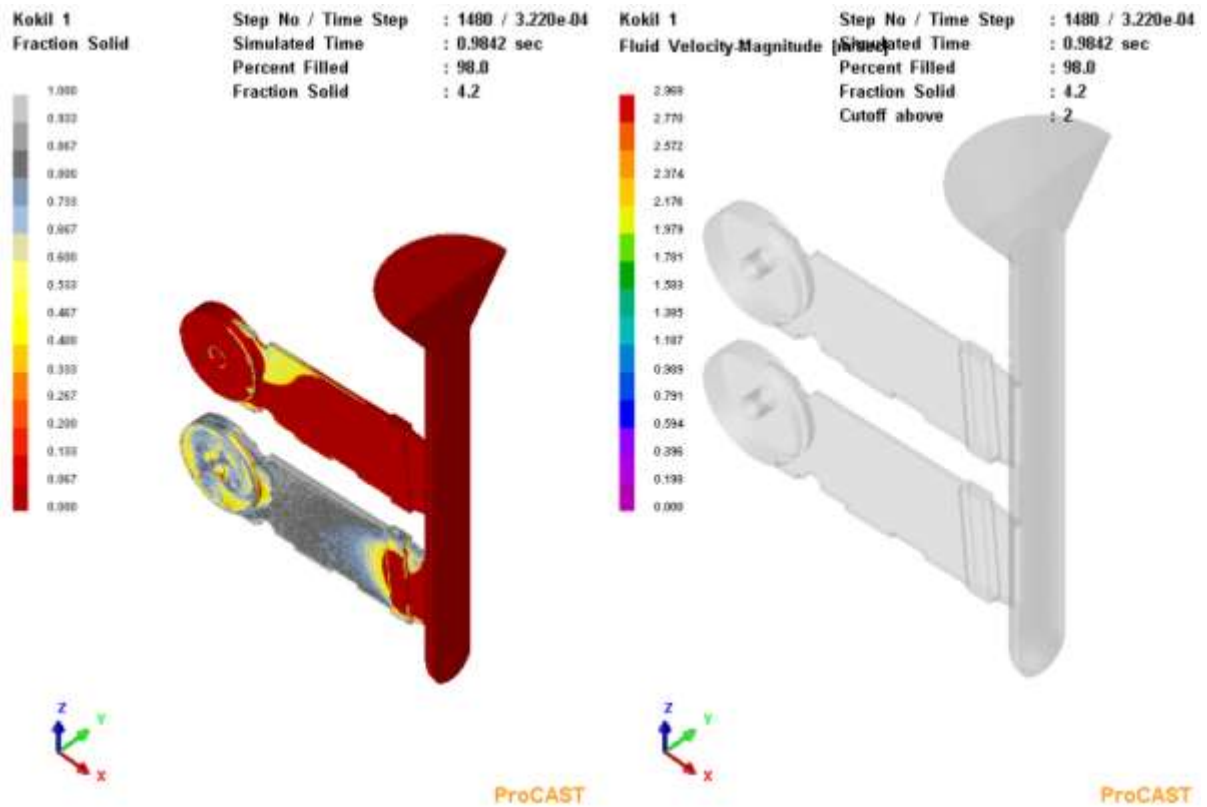


Рисунок 6.10. Результаты расчета стадии заполнения (распределения твердой фракции и поле распределение скорости потока жидкого металла) для сплава медь-железо.

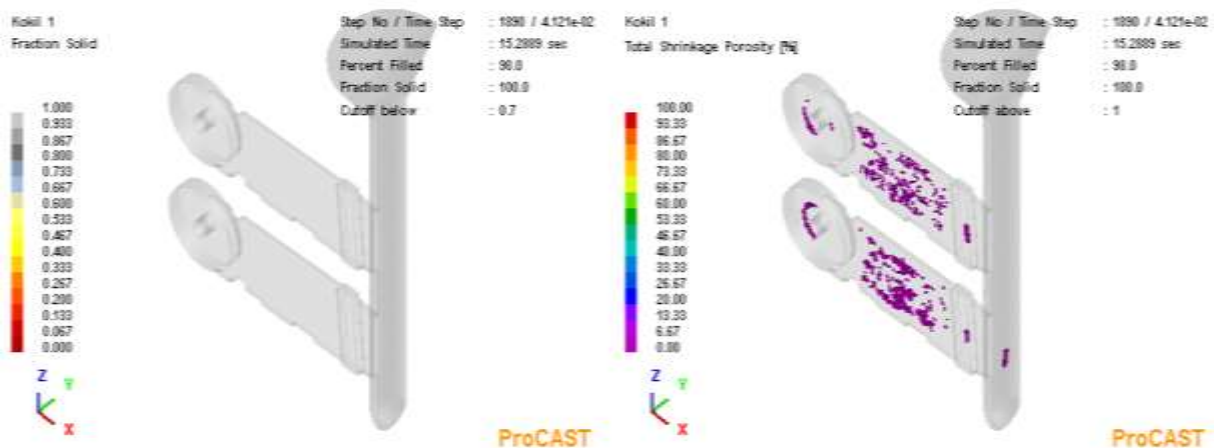


Рисунок 6.11. Результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость).

Таким образом, в результате моделирования процесса кокильного литья получены результаты, позволяющие подтвердить возможность получения кокильных отливок из сплава медь – железо.

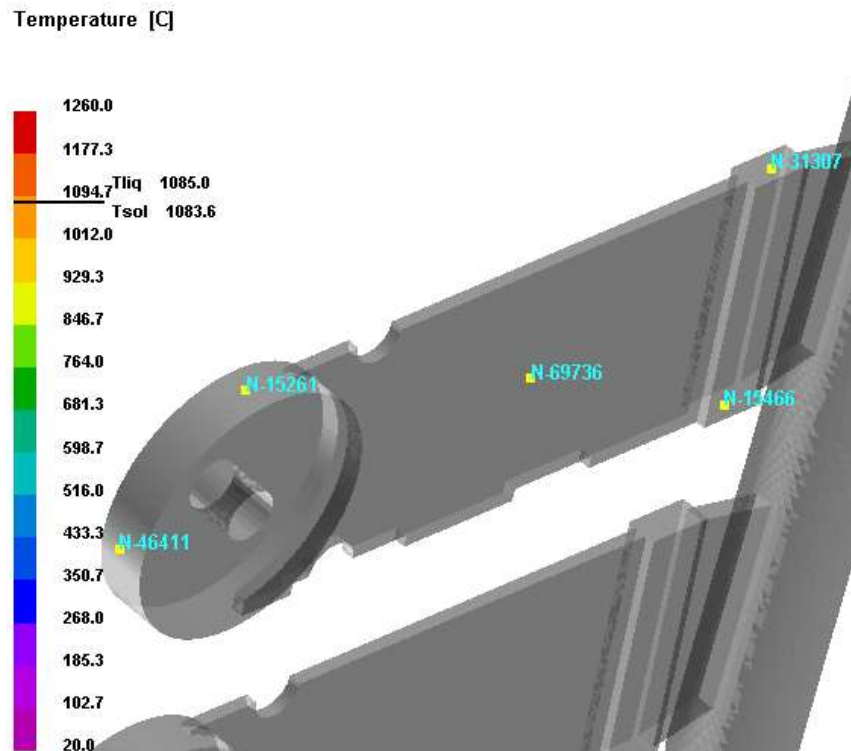


Рисунок 6.12. Реперные узловые точки сетки МКЭ кокильной отливки.

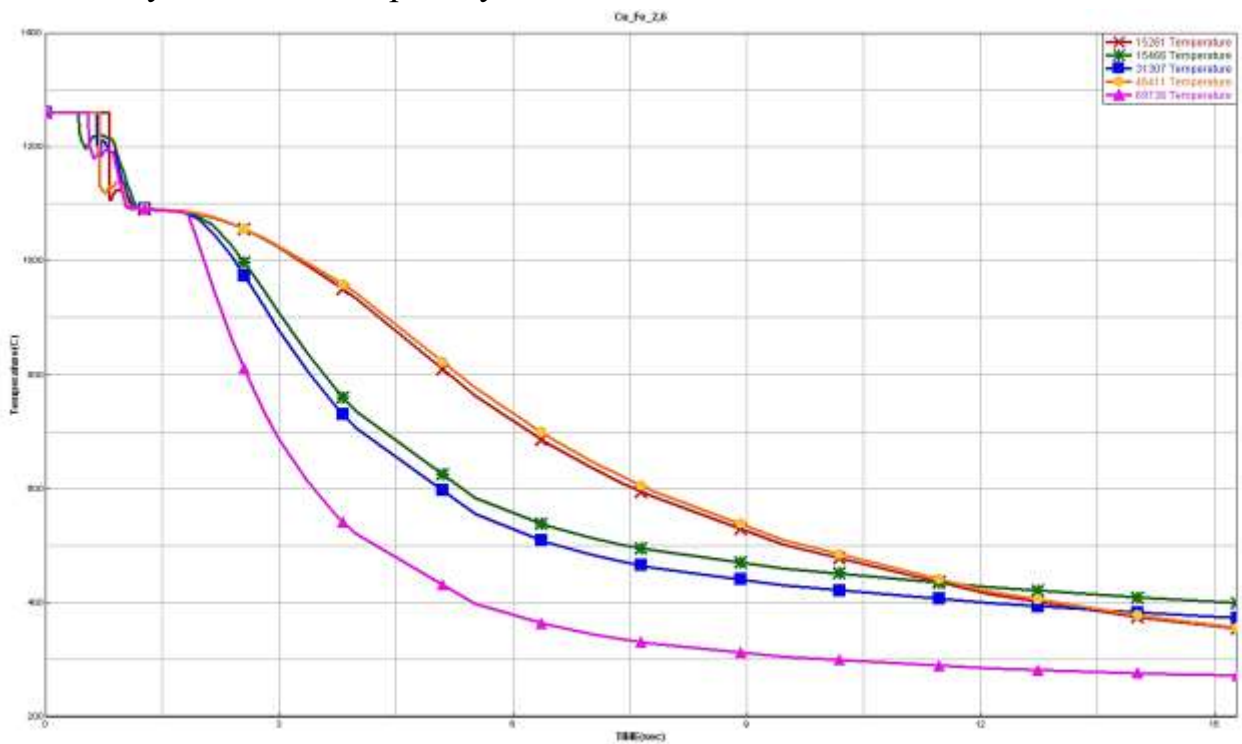


Рисунок 6.13. Кривые охлаждения в узловых точках сетки модели при охлаждении кокильной отливки из сплава медь – железо.

С целью сопоставления полученных результатов моделирования способа кокильного литья на основе сплава медь – железо, была проведена отработка

процесса литья для технически чистой меди марки М1 с аналогичными исходными параметрами.

Можно отметить, что при заполнении формы на 80 %, количество твердой фракции составляет всего 2,8 %, литниковая система и литниковая воронка полностью не заполнена, что позволяет при дальнейшем заполнении обеспечить направленность затвердевания отливок.

При заполнении формы на 98 % (рис.6.14), время заполнения составляет 0,99 с, количество твердой фракции составляет 12,8 %. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом. Таким образом, можно отметить общую тенденцию снижения временных параметров заполнения и количество твердой фракции при заполнении формы, что с учетом практически нулевого (1,5 °С) интервала кристаллизации приводит к отсутствию образования рассеянной пористости.

На рис. 6.15 представлено поле распределения температур после полного затвердевания формы. Время затвердевание составило 10,13 с. Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках из технически чистой меди марки М1 не обнаружено.

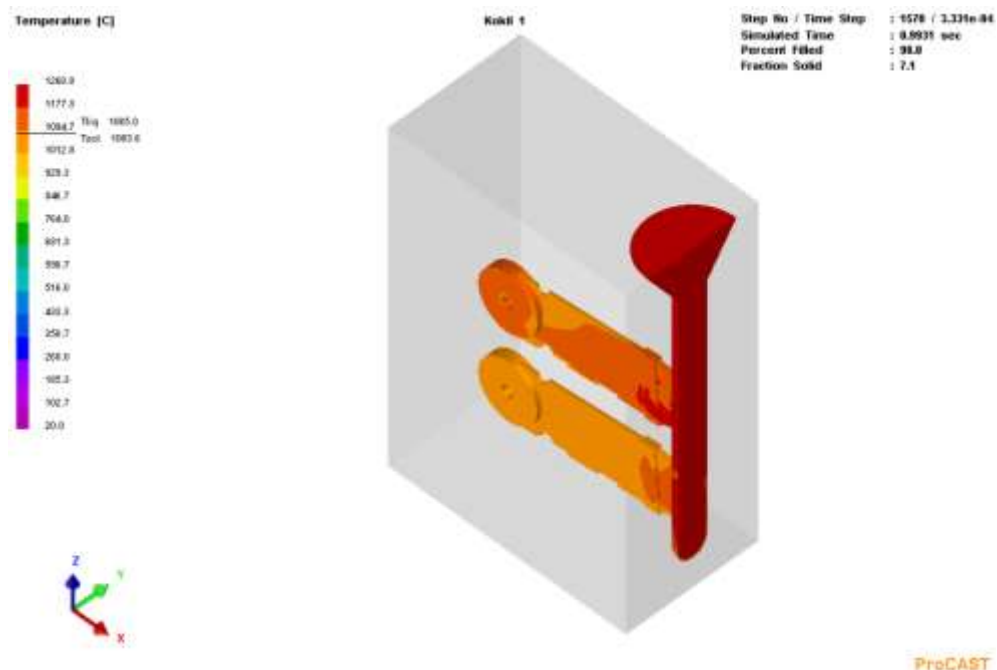


Рисунок 6.14. Поле распределения температуры при заполнении формы на 98 %.

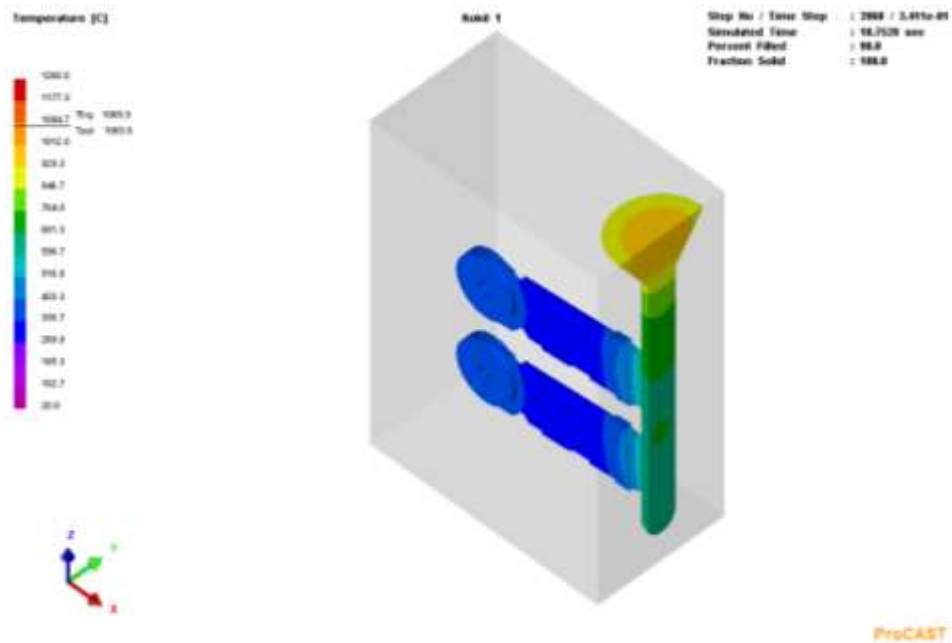


Рисунок 6.15. Поле распределения температуры после затвердевания.

Результаты расчета стадии заполнения, температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла представлено на рис. 6.16. При заполнении формы на 98 % количестве твердой фракции 7,1 %. Скорость заполнения формы составляет от 0,5 до 2 м/с, что обеспечивает ламинарный характер течения расплава.

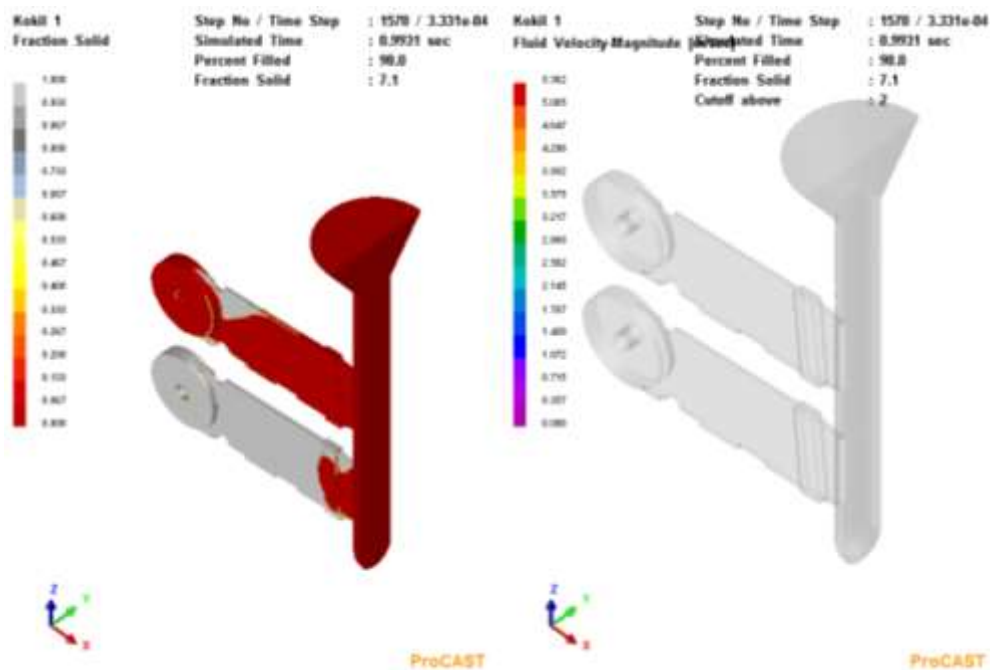


Рисунок 6.16. Результаты расчета стадии заполнения (распределение твердой фракции и поле распределение скорости потока жидкого металла) технически чистой меди М1.

На рис 6.17 представлены результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость и изменение температуры в узлах, выбранных с интервалом 0,65...0,98 мм). После полного затвердевания за 10,13 пористость технически чистой меди значительно превышает (более 3 %) ее значения, чем у низколегированного сплава медь-железо. При визуальной оценке пористости в меди М1 в отливке можно отметить ее значительные скопления в местах утолщения отливки.

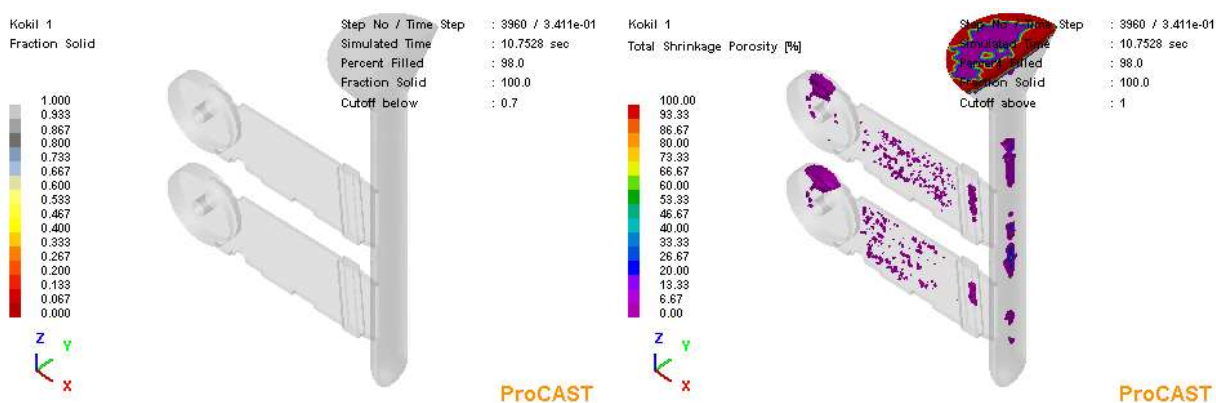


Рисунок 6.17. Результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость) для меди М1

На рис. 6.12 представлены реперные точки на верхней кокильной отливке, а на рис. 6.18 кривые охлаждения в этих узловых точках сетки модели при заливке технически чистой меди марки М1, которые указывают на более высокие скорости охлаждения в тонких сечениях отливки и образования площадки на кривых охлаждения, характерной для эвтектического превращения 1083,6 °С.



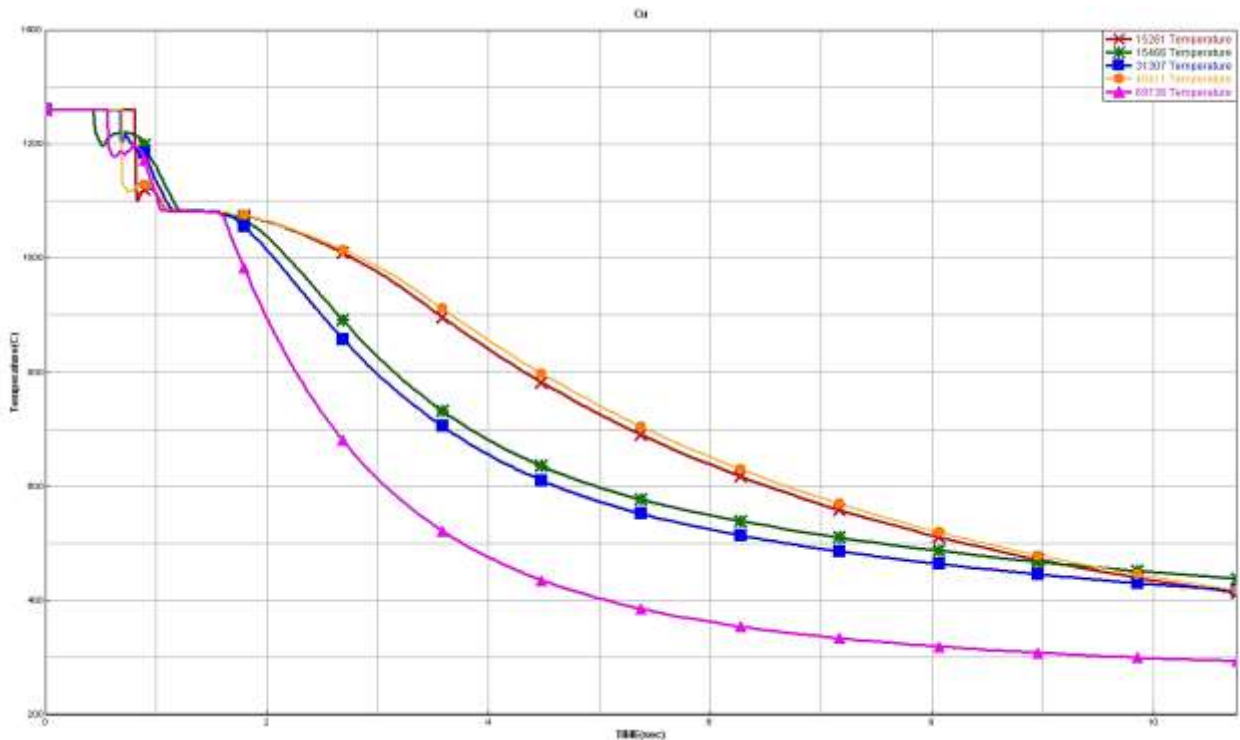


Рисунок 6.18. Кривые охлаждения в узловых точках сетки модели при охлаждении кокильной отливки из меди марки М1.

В результате сравнения результатов моделирования процесса кокильного литья сплава медь-железо и технически чистой меди марки М1 установлено, что наблюдается общее снижение температурно-временных параметров заполнения и количество твердой фракции при заполнении формы, что связано с более низкой температурой плавления технически чистой меди (на 10 °C) и соответственно более высоким перегревом над температурой ликвидус, а также минимальным интервалом кристаллизации (1,5 °C). Кроме того, можно отметить у чистой меди марки М1 более высокие показатели пористости при заливке по сравнению с инновационным сплавом медь - железо.

### 6.2.2. Моделирование процесса литья по выплавляемым моделям

Моделирование процесса изготовления отливки способом литья по выплавляемым моделям проводили на примере отливки из сплава медь – железо (токосяемные элементы), представленной на рис.6.5. Габаритные размеры отливки: высота 60 мм, ширина 40 мм толщина стенки отливки 5...10 мм. Габаритные размеры форм высота 200 мм диаметр 150 мм. Температура заливки

$t_z$ -1260 °С, температура формы  $t_f$  -500 °С, скорость заливки 0...1 м/с. Количество слоев оболочковой формы 6, связующие - гидролизированный раствор этилсиликата, огнеупорный наполнитель в суспензии - электрокорунд, обсыпка - электрокорунд крупностью от 0,16 до 0,32 мм. Наполнитель в опоке - плавленый кварц. Коэффициент теплоотдачи оболочковой формы 1000 Вт/м<sup>2</sup>. К, наружной поверхности наполнителя 300 Вт/м<sup>2</sup>. К. Коэффициент теплоотдачи открытой поверхности (верх) 200 Вт/м<sup>2</sup>.К, боковой стенки и основания 50 Вт/м<sup>2</sup>.К, температура воздуха 20 °С. На рис. 6.19 представлены температурные поля распределения температур при заливке сплава медь – железо.

Можно отметить, что при заполнении формы на 7%, количество твердой фракции отсутствует, литниковая система и литниковая воронка полностью не заполнена, что позволяет при дальнейшем заполнении обеспечить направленность затвердевания отливок.

При заполнении формы на 98 % (рис.6.19), время заполнения составляет 0,52 с, твердая фракция отсутствует. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом.

На рис. 6.20 представлено поле распределения температур после полного затвердевания формы. Время затвердевание составило 129 с.

Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках не обнаружено.

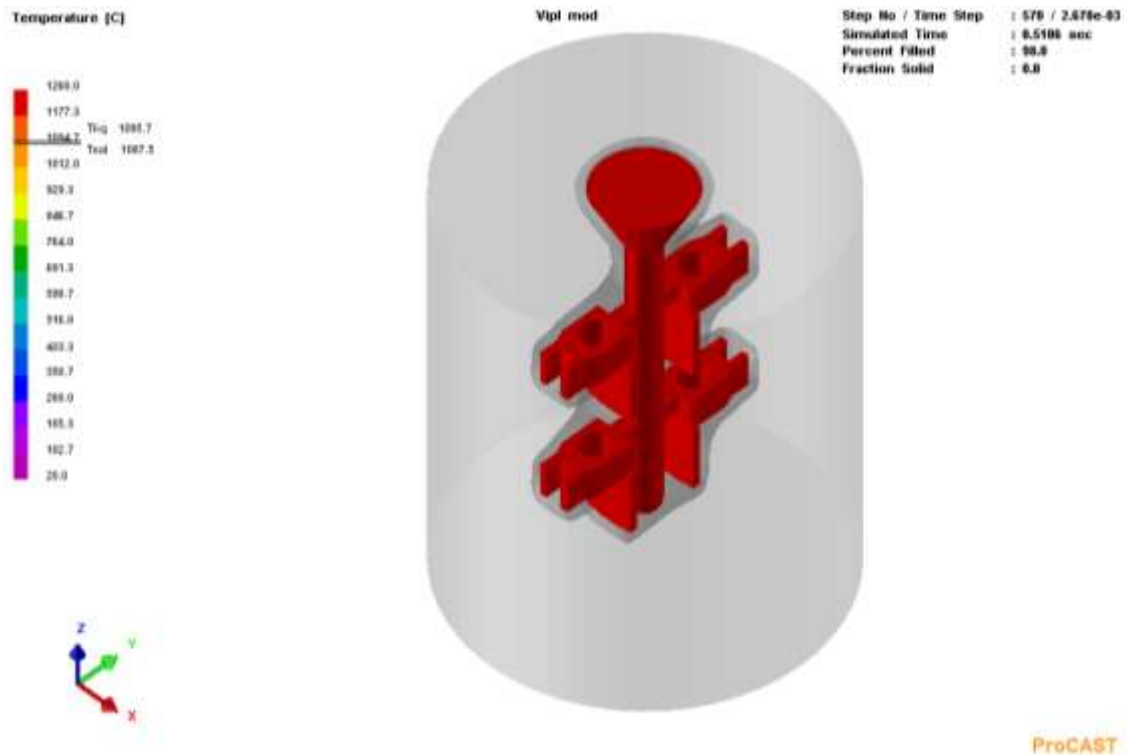


Рисунок 6.19. Поле распределения температуры при заполнении формы на 98 %.

Результаты расчета стадии заполнения, температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла представлено на рис. 6.20. При заполнении формы на 98 % количество твердой фракции отсутствует. Скорость заполнения формы составляет от 0,2 до 2 м/с, что обеспечивает ламинарный характер течения расплава.

На рис 6.21 представлены результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость). После полного затвердевания за 129 с усадочная пористость не превышает 2%, и, в основном, сосредоточена в местах утолщения отливки в отдельные части формы. Появление пористости связано с небольшим интервалом кристаллизации сплава около 9 °С.

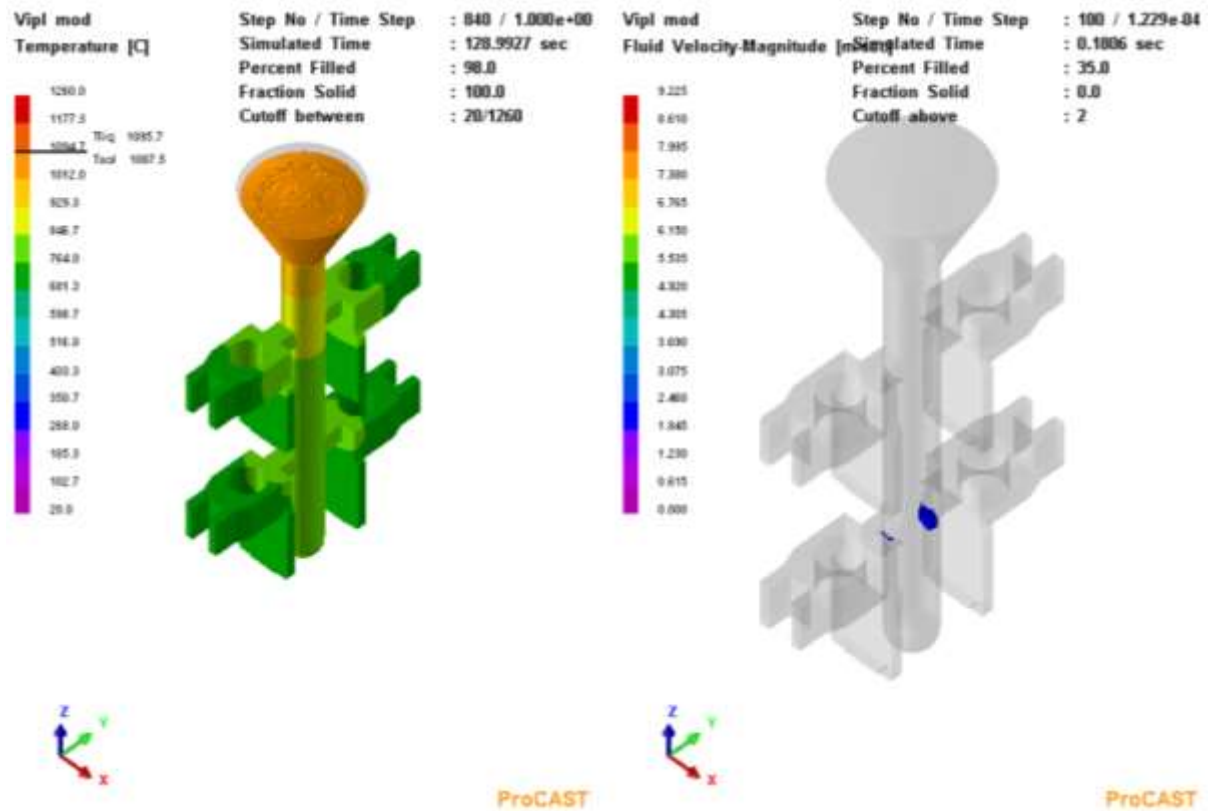


Рисунок 6.20. Результаты расчета стадии заполнения (температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла) сплава медь-железо.

Таким образом, в результате моделирования процесса литья по выплавляемым моделям получены результаты, позволяющие гарантировать изготовления отливок сложной конфигурации из сплава медь – железо.

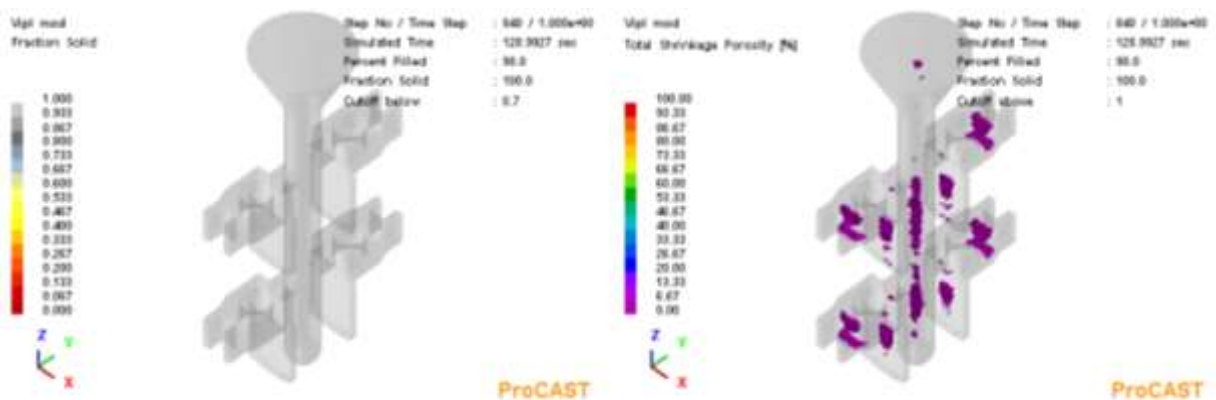


Рисунок 6.21. Результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость и изменение температуры) сплава медь-железо способом ЛВМ

На рис. 6.22 представлены реперные точки на верхней отливке формы ЛВМ, а на рис. 6.23 кривые охлаждения в этих узловых точках сетки модели, которые указывают на более высокие скорости охлаждения в тонких сечениях отливки и образования площадки на кривых охлаждения, характерной для перитектического превращения 1087,5 °С сплава медь - железо.

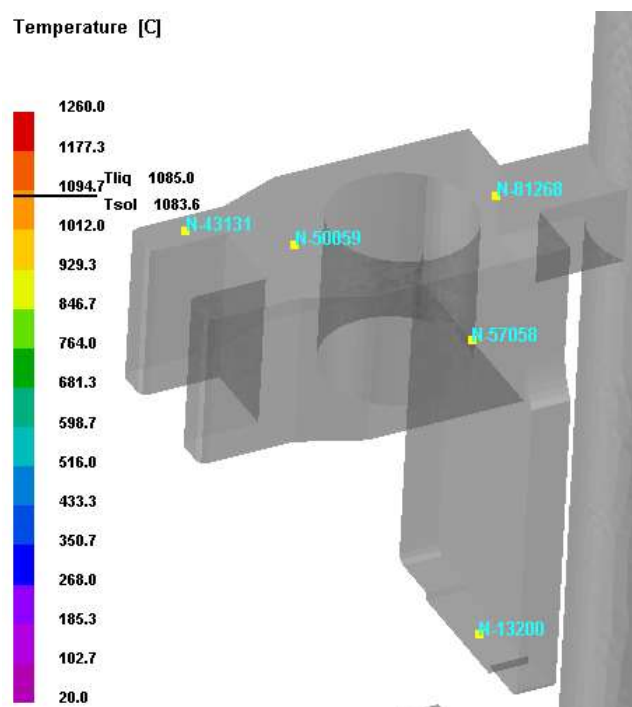


Рисунок 6.22. Реперные узловые точки сетки МКЭ на отливке ЛВМ

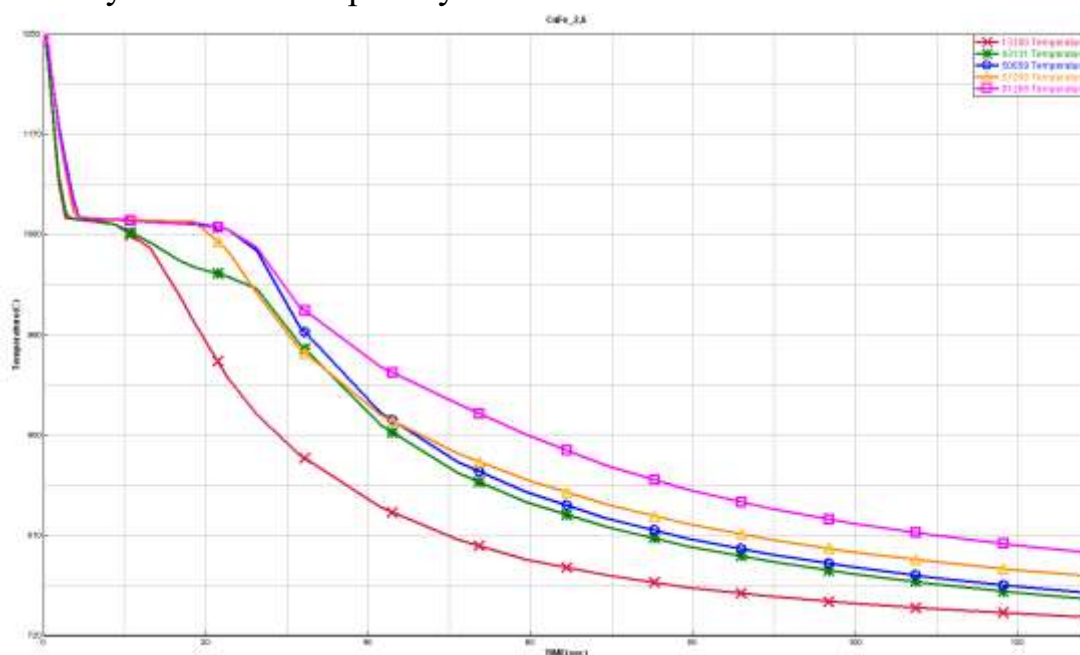


Рисунок 6.23. Кривые охлаждения в узловых точках сетки модели при охлаждении отливки ЛВМ из сплава медь – железо.

С целью сопоставления полученных результатов моделирования способа литья по выплавляемым моделям на основе сплава медь – железо, была проведена отработка процесса для технической чистой меди марки М1 с аналогичными исходными параметрами.

На рис. 6.24 представлены температурные поля распределения температур при заливке технической чистой меди М1.

Можно отметить, что при заполнении формы на 80 %, твердая фракция отсутствует, литниковая система и литниковая воронка полностью не заполнена, что позволяет при дальнейшем заполнении обеспечить направленность затвердевания отливок.

При заполнении формы на 98 % (рис.6.24), время заполнения составляет 0,99 с, твердая фракция отсутствует. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом. Таким образом, можно отметить общую тенденцию снижения временных параметров заполнения и количество твердой фракции при заполнении формы, что с учетом практически нулевого ( $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) интервала кристаллизации приводит к отсутствию образования рассеянной пористости.



Рисунок 6.24. Поле распределения температуры при заполнении формы на 98 %.

На рис. 6.25 представлено поле распределения температур после полного затвердевания формы. Время затвердевание составило 89 с. Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках из технически чистой меди марки М1 не обнаружено.

Результаты расчета стадии заполнения, температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла представлено на рис. 6.26. При заполнении формы на 98 % твердая фракция отсутствует. Скорость заполнения формы составляет от 0,5 до 2 м/с, что обеспечивает ламинарный характер течения расплава.

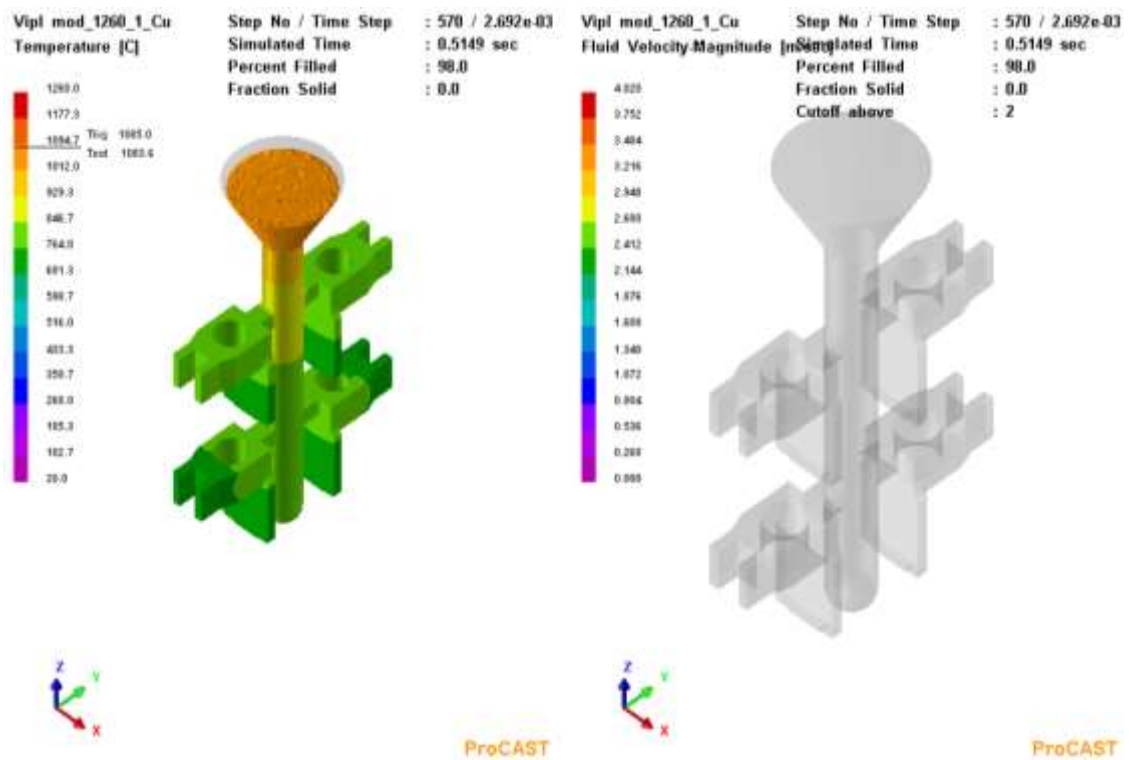


Рисунок 6.25. Результаты расчета стадии заполнения (температурное поле и распределение скорости потока жидкого металла) технически чистой меди М1.

На рис 6.26 представлены результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость). После полного затвердевания усадочная пористость не превышает 2%, и, в основном, сосредоточена в местах утолщения отливки в отдельных частях формы. Появление пористости связано с достаточно длительным временем охлаждения отливок.

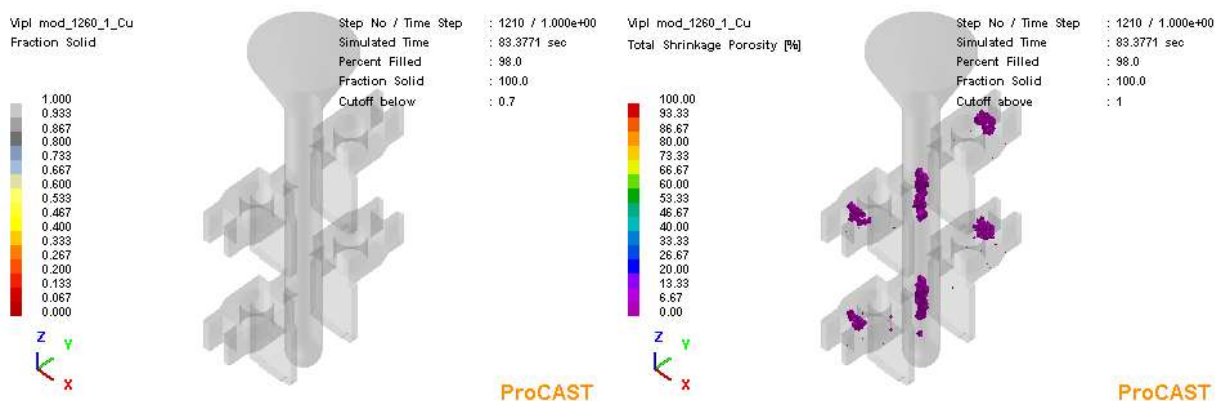


Рисунок 6.26. Результаты расчета кристаллизации (распределение твердой фазы, усадочная пористость) для меди М1

На рис. 6.22 представлены реперные точки на верхней отливке формы ЛВМ, а на рис. 6.27 кривые охлаждения в этих узловых точках сетки модели, которые указывают на более высокие скорости охлаждения в тонких сечениях отливки и образования площадки на кривых охлаждения, характерной для эвтектического превращения 1083,6 °С меди марки М1.

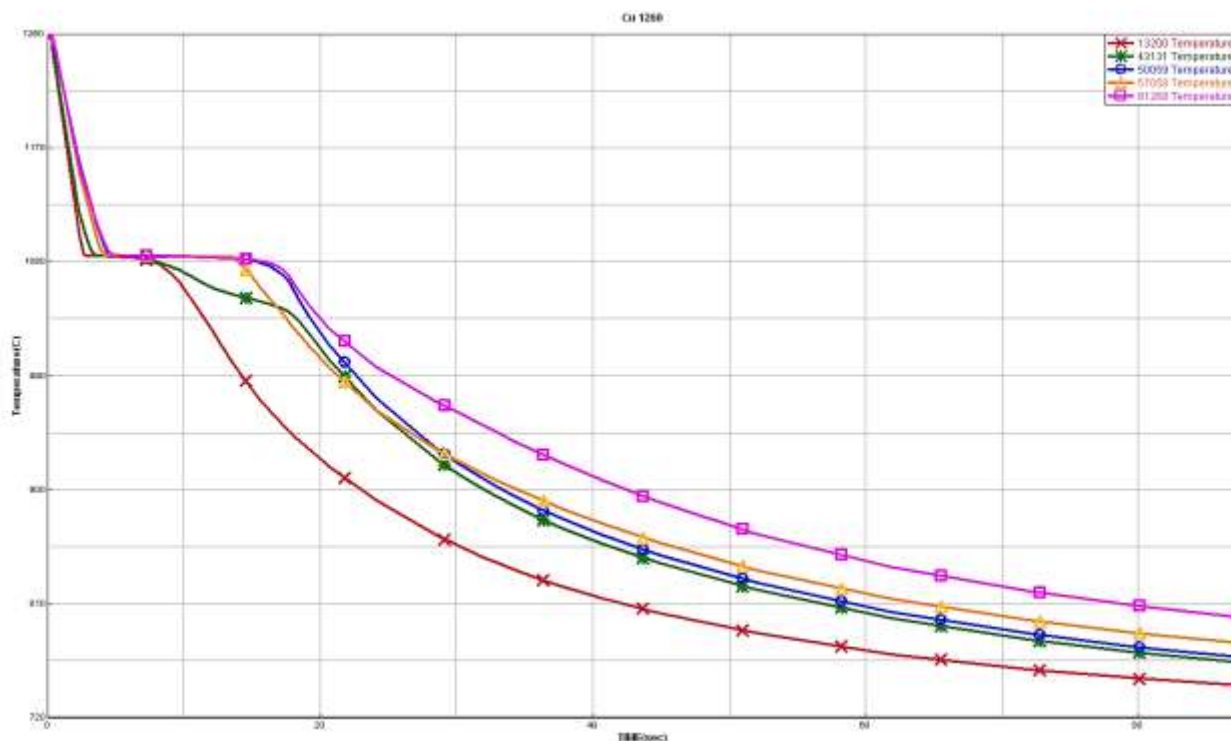


Рисунок 6.27. Кривые охлаждения в узловых точках сетки модели при охлаждении отливки ЛВМ медь марки М1

В результате сравнения результатов моделирования СКМ ProCAST технологического процесса литья по выплавляемым моделям сплава медь-



железо и технически чистой меди марки М1 установлено, что наблюдается общее снижения температурно-временных параметров заполнения и количество твердой фракции при заполнении формы, что связано с более низкой температурой плавления технически чистой меди (на 10 °С) и соответственно более высоким перегревом над температурой ликвидус, а также минимальным интервалом кристаллизации (1,5 °С).

### **6.2.3. Моделирование процесса литья ЛКД низколегированных сплавов меди с 2,65% железа.**

Моделирование процесса затвердевания цилиндрической отливки проводили из низколегированного сплава медь – железа с использованием программного комплекса ProCAST, который до настоящего времени не применялся для систем компьютерного моделирования (СКМ) способа литья с кристаллизацией под давлением ЛКД.

Задачей процесса являлось применение программы ProCAST для моделирования процесса затвердевания отливки и нагрева формы при ЛКД, а также сравнение результатов с ранее полученными экспериментальными данными [30, 207].

СКМ ProCAST позволяет учитывать прилагаемое давление в двух решателях - Flow (расчет течения расплава) и Stress (расчет напряжений и деформаций).

Для учета изменения движения расплава воспользовались методом моделирования «короткого поршня» с влиянием подпрессовки (active feeling) при литье под высоким давлением (в нашем случае ЛКД). Подпрессовка расплава компенсирует усадку отливки в области, граничащей с поршнем, что приближается к реальному процессу прессования.

При решении термической задачи расчет образования воздушных зазоров позволил автоматически изменять коэффициенты теплообмена на границе раздела «отливка-форма». Дополнительное тепловое сопротивление рассчитывалось как функция величины зазора с учетом теплопроводности и

теплоизлучения через воздух. Данная модель использовалась на начальном этапе расчета во время заливки и до начала приложения давления.

Во время прессования учет исчезновения зазора между затвердевающей отливкой и формой производился в соответствии с изменением коэффициента теплообмена, который корректировался заданными контактными условиями.

С учетом указанных особенностей были произведены расчеты для гравитационного литья и ЛКД, проведено сравнение полученных результатов с реальными экспериментами.

Исходными данными расчетов являлись:

- сплав Медь – железо 2, 65%;
- время заливки - 3 с;
- температура заливки - 1260 °С;
- начальная температура пресс-формы и поршня - 100 °С;
- давление прессования - 0,1; 100 и 200 МПа;
- время набора давления - 3 с;
- граничные условия - контактный коэффициент теплообмена  $\alpha$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К): при атмосферном давлении – 750, при 100 МПа – 750...2000 и при 200 МПа – 750...2500.

Рассмотрим последовательно настройки компьютерного моделирования кристаллизации под давлением.

1. По полученной 3D модели с помощью MeshCast строится объемная тетрагональная сетка, которая в пресс-форме и поршне равна 5мм, в отливке – 2мм.

2. В ProCAST задается материал отливки, формы и поршня.

3. Контактные условия.

Условия теплоотдачи между отливкой и формой определяются с помощью графиков зависимости коэффициента теплоотдачи от времени. Для процесса с применением давления (ЛКД) коэффициент теплоотдачи изменяется от 750 до 2500 в зависимости от прикладываемого давления.

#### 4. Граничные условия.

В граничных условиях задается величина теплоотдачи от формы в окружающий воздух. Для учета применяемого давления использовали операторы «Surface load» и «Displacement». С помощью оператора «Surface Load» задавали давление, оказываемое поршнем на поверхность расплава. Границы перемещения отливки под действием поршня задается с помощью оператора «Displacement». Параметры заливки задавалась через условие типа «Mass Source» (расход металла 0,5 кг/с, температура заливки 1260 °С). Данный способ используется при расчете заполнения слитков, характерной особенностью которого является отсутствие струи металла (металл сразу подается на зеркало расплава).

#### 5. Условия перемещения.

Движение задается с помощью оператора «Translation» в виде зависимости перемещения поршня во времени.

#### 6. Вектор гравитации:

Вектор гравитации задается по оси – z. Его значение 9,8 м/с<sup>2</sup>

#### 7. Начальные условия.

В качестве начальных условий задаются начальные температуры заливаемого металла - 1260 °С, формы и поршня - 100 °С.

#### 8. Run - параметры:

В Run - параметрах задавались такие параметры расчета как:

- а) процент заполнения формы металлом;
- б) количество шагов;
- в) температура в конце расчета;
- г) модель расчета свободных поверхностей;
- д) параметры заливки, температурного анализа и анализа напряжений.

В результате расчетов были получены следующие данные:

- анализ температурных полей при затвердевании отливки;
- анализ образования твердой фазы;

- время кристаллизации отливки;

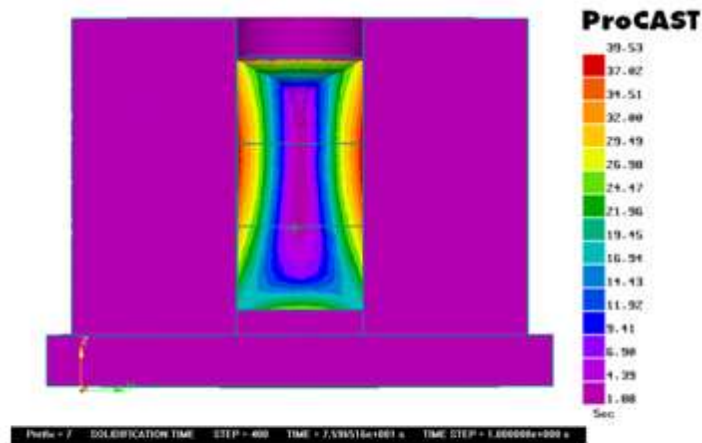
Анализ полученных результатов показывает, что при кристаллизации под поршневым давлением в сравнении с гравитационным литьем (при атмосферном давлении) изменяется как картина процесса затвердевания отливки, так и направление теплоотвода в пуансон, что приводит к смещению зоны образования усадочной пористости в нижнюю часть отливки и в зависимости от величины прилагаемого давления - ее устранению.

Установлено, что сокращение времени образования твердой фазы при приложении давления ведет к общему уменьшению времени затвердевания отливки  $\tau_3$ .

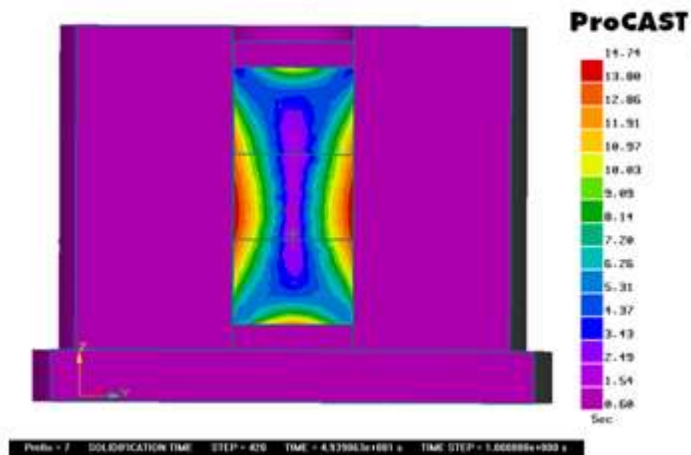
По результатам моделирования было определено время затвердевания отливки из сплава медь-2,65% железо в зависимости от номинального давления прессования (рис. 6.28). Установлено, что при увеличении давления от гравитационного (0,1 МПа) до 200 МПа время затвердевания отливки значительно сокращается. При гравитационном литье оно составляет 39,53 с (рис. 6.28, а). При воздействии давления в 100 МПа оно сокращается до 14,74 с (рис. 6.28, б), а при 200 МПа – до 11,58 с (рис. 6.29, в).

Полученные экспериментальные значения  $\tau_3$  для меди М1 представлены на рис.6.29 (кривая 2), характер направленности которых согласуются с результатами моделирования.

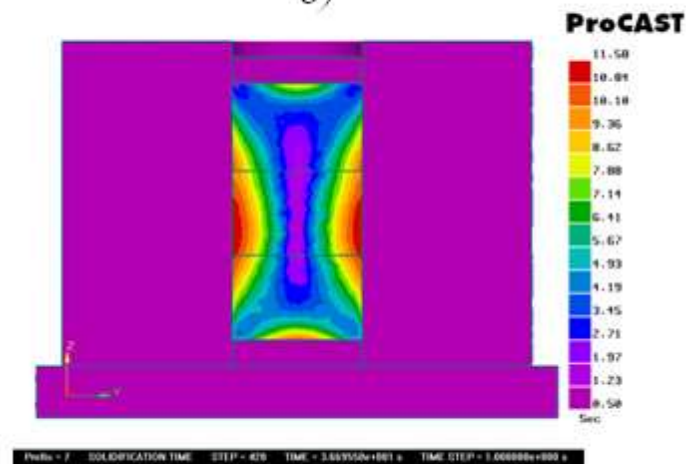
С увеличением давления наблюдается сокращение времени затвердевания отливок из сплава медь-2,65%железо (рис. 6.29, кривая 1), что особенно заметно в диапазоне давлений 0,1...100 МПа. При  $p_n > 100$  МПа наблюдается дальнейшее, хотя и менее интенсивное сокращение  $\tau_3$ . В этой области давлений, вероятно, происходит дополнительная деформация затвердевающей корки, дальнейшее смещение каркаса растущих кристаллов и их частичная поломка и, как следствие, вытеснение большего числа обломков кристаллов в незатвердевшую часть отливки, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и дальнейшему ускорению процесса затвердевания отливки.



а)



б)



в)

Рис. 6.28. Моделирование изменения времени затвердевания отливки из меди с 2,65% железа при гравитационном литье (а), давлении прессования 100 МПа (б) и 200 МПа (в)

Наибольшее время затвердевания наблюдали у отливок из сплава медь-2,65% железо, имеющего более низкую теплопроводность по сравнению с технически чистой медью.

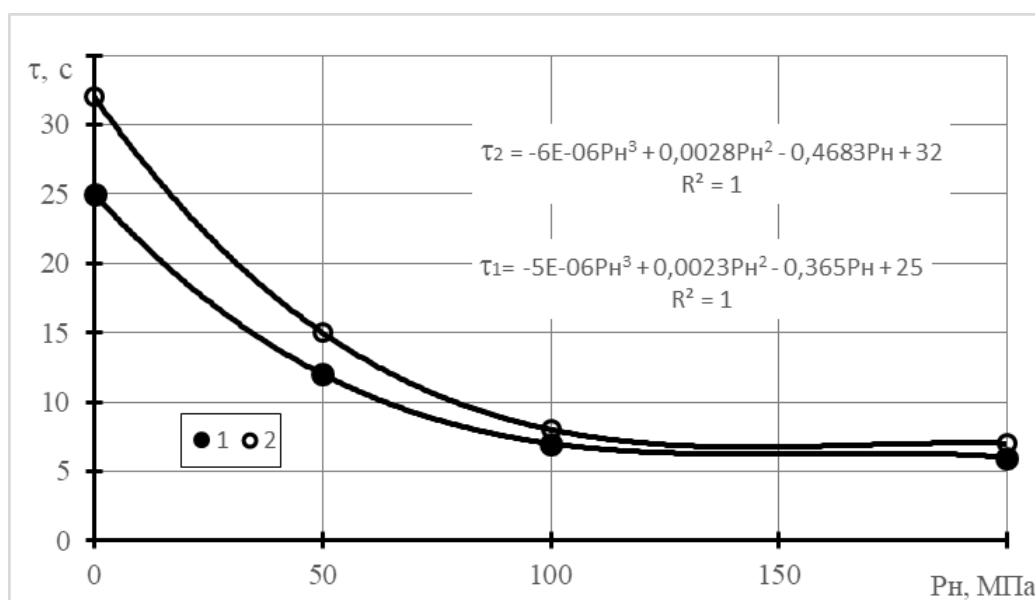


Рис. 6.29. Зависимость времени затвердевания отливок из сплавов: 1 - из сплава медь-2,65% железо, 2 - меди марки М1 от давления прессования ( $\Delta t_{\text{п}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{нф}} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_0 = 3 \text{ с}$ )

Установлено, что увеличению времени затвердевания отливок способствует повышение температуры перегрева расплава  $\Delta t_{\text{п}}$ , что связано с ростом его теплосодержания, а также увеличение начальной температуры формы  $t_{\text{нф}}$ , приводящее к снижению скорости отвода теплоты от отливки к форме.

При затвердевании отливки под атмосферным давлением температура поверхности верхней части формы наименьшая. Установлено, что приложение давления прессования изменяет соотношение между температурами нагрева верхней и нижней частей формы. При этом наибольшая температура формы в конце затвердевания отливки наблюдается в ее верхней части, где затвердевшая корка отливки наиболее плотно прилегает к поверхности формы, т.е. при ЛКД происходит обратное перераспределение температуры нагрева формы по ее высоте.

Увеличение температуры в верхней части формы при ЛКД является положительным фактором, т.к. позволяет равномерно распределять температуру по высоте формы в процессе прессования, что благоприятно сказывается на однородности структуры получаемой отливки.

### **6.3. Разработка технологии получения фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65%железа**

Отливки из медных сплавов изготавливают всеми известными в настоящее время технологическими способами [2]. Основным способом является литье в разовые формы (примерно 80 %). Литьем в кокиль, под давлением и другими специальными методами производится примерно 20 % отливок. В отличие от традиционных медных сплавов, низколегированные медные сплавы, в основном, изготавливают специальными способами литья.

Качество отливок и особенности технологии литья во многом определяются характером кристаллизации медных сплавов. Сплавы меди с железом относятся к сплавам с узким интервалом кристаллизации. Для них характерно образованием концентрированных усадочных раковин в тепловых узлах отливок и практически полным отсутствием усадочных пор, что наблюдается для крупных отливок массой более 5 кг. При разработке технологии получения отливок из этих сплавов предусматривается установка больших прибылей для выведения усадочных дефектов за пределы отливок. Изготовление мелких отливок массой до 200 г, как правило, не требует применения прибылей и холодильников, но в таких отливках возможно образования рассредоточенной пористости. Основными технологическими процессами получения мелкого литья из низколегированных сплавов меди с железом является кокильное литье, литье по выплавляемым моделям, а также литье под давлением, что требует значительное усложнение технологии с применением дорогостоящего оборудования и оснастки (пресс-форм и машин ЛПД).

#### **6.3.1. Разработка технологии литья по выплавляемым моделям отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65%железа**

Литье по выплавляемым моделям используют для изготовления мелких, сложных, тонкостенных отливок низколегированных сплавов меди с железом (рис. 6.5, 6.6). По составу модельных масс и огнеупорных покрытий, литниковым системам и технологии изготовления моделей и форм

низколегированные и медные сплавы имеют много общего. Диаметр стояка рекомендуется принимать равным 25...40 мм, а расстояние между моделями — не менее 4...6 мм. Питание отливок осуществляют обычно через литниковые каналы больших сечений. Применялись литниковые системы с боковым подводом металла (рис. 6.21). Для предотвращения недоливов заливку проводится в нагретые (500...600 °С) формы [42].

В результате моделирования в СКМ ProCAST для изготовления отливок токосъемных элементов (рис.6.5). Исходные параметры: габаритные размеры отливки: высота 60 мм, ширина 40 мм толщина стенки отливки 5...10 мм. габаритные размеры форм высота 200 мм диаметр 150 мм. Температура заливки  $t_z$  -1260 °С, температура формы  $t_f$  -500 °С, скорость заливки 0...1 м/с. Количество слоев оболочковой формы 6, связующие гидролизированный раствор этилсиликата, огнеупорный наполнитель в суспензии - электрокорунд, обсыпка электрокорунд крупностью от 0,16 до 0,32 мм. Наполнитель в опоке плавленный кварц. Предложенная модель была принята за основу техпроцесса ЛВМ из низколегированного сплава меди с железом.

На основе разработанной технологии (рис.6.30) на НПЦ «Трансмаш» (ЛНР) способом литья по выплавляемым моделям отлита опытная партия отливок из сплава медь железо с высокой теплоотдачей элементов в количестве 100 шт. Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал принятым по ОСТ 1 90046-72 требованиям, к отливкам, изготовленным методом точного литья по выплавляемым моделям. Анализ данных механических и проводимости указывает на увеличении прочностных свойств  $\sigma_b$  в 1,8 и твердости НВ в 2 раза, сплава медь–железо по сравнению с медью марки М1, электропроводность составляет 60 % от проводимости меди, что позволяет предположить о повышении ресурса изделия до ремонта в 2,5...3 раза (ПРИЛОЖЕНИЕ 8).



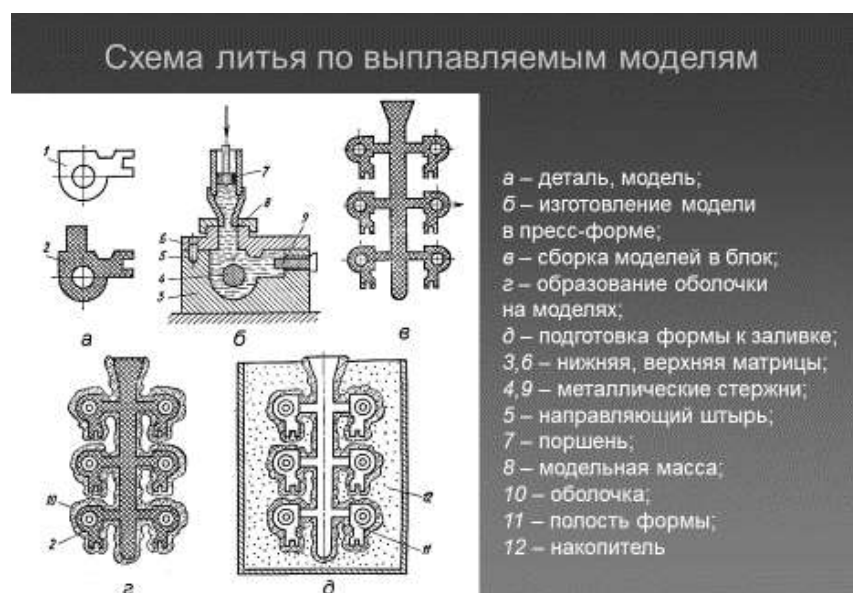


Рис. 6.30. Блок-схема технологии изготовления отливок ЛВМ из сплава медь-2,65% железа.

### 6.3.2. Разработка технологии литья в кокиль отливок из низколегированных сплавов меди с 2,65% железа

Литьем в кокиль изготавливают отливки достаточно простой конфигурации преимущественно из сплавов с узким интервалом кристаллизации (низколегированных сплавов меди с железом), так как они менее склонны к образованию трещин при затрудненной усадке, чем сплавы с широким интервалом кристаллизации. Кокили изготавливают из жаропрочного чугуна, а металлические стержни из стали. Для увеличения срока службы форм и стержней их охлаждают водой. Для предотвращения недоливов заливку ведется в нагретые (200...250 °С) формы [42].

В результате моделирования в СКМ ProCAST для изготовления отливок токосъемных элементов (рис.6.4). Исходные параметры: температура заливки сплава  $t_z$  - 1260 °С, Температура формы  $t_f$  - 200 °С, скорость заливки 0...1 м/с, охлаждение воздушное, материал кокиля – жаростойкий чугун EN-GJL-250 (соответствует марки СЧ25 с повышенным содержанием марганца, хрома и никеля). Предложенная модель была принята за основу техпроцесса литья в кокиль из низколегированного сплава меди с железом.

На ГУП ЛНР «Лутугинский научно-производственный валковомый комбинат» реализована схема технологического процесса (рис.6.31) способа кокильного литья отлита опытная партия отливок высоковольтная арматура в количестве 100 шт. Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал требованиям по ГОСТ 17819-84, к отливкам, изготовленным методом кокильного литья из медных сплавов. Были проведены исследования микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств отливок из сплава медь – железо (2,6-2,85 %).

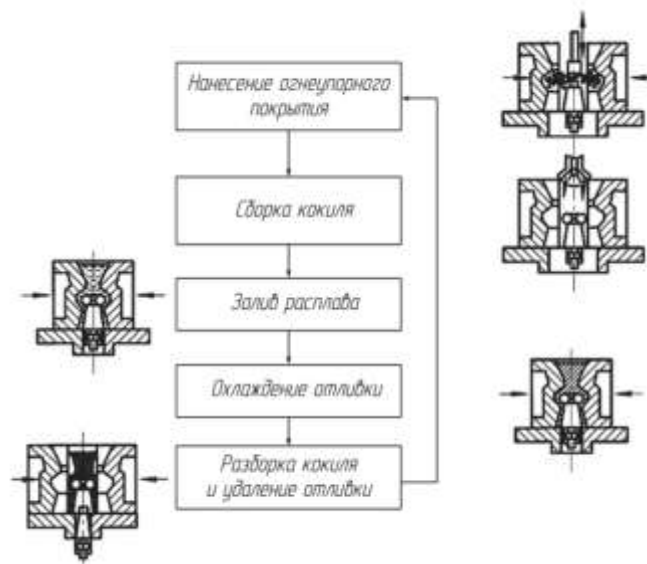


Рис. 6.31. Блок-схема технологии изготовления отливок кокильным литьем из сплава медь-2,65% железа.

Анализ данных механических и проводимости указывает на увеличении прочностных свойств  $\sigma_b$  в 1,8 и твердости НВ в 2 раза, сплава по сравнению с медью марки М1, электропроводность составляет 60 % от проводимости меди. После проведения термообработки отливок закалка 1030 0С плюс старение 1...2 часа при температуре 500 °С низколегированного сплава Медь –железо (2,6...2,85%), повышаются прочностные свойства отливок ( $\sigma$ , МПа, НВ) в 1,5 раза, до 430...450 МПа ( $\sigma$ ) а твердость до 120 НВ (ПРИЛОЖЕНИЕ 8), что позволяет предположить о повышении ресурса изделия до ремонта в 2,5...3 раза.

Основным недостатком технологии кокильного литья сплавов с узким интервалом кристаллизации при получении тонкостенных отливок является

образование рассеянной усадочной пористости пористости (рис 6.15), которая возникает из-за недостаточного питания отливок при высоких скоростях затвердевания. Исключить появление пористости в отливках из сплава медь-железо можно путем применения технологии ЛКД, что показано на модели литья слитка, полученного в СКМ ProCAST в разделе 6.2.3.

#### **6.4 Разработка технологии литья с кристаллизацией под давлением низколегированных сплавов меди с 2,65%железа**

Способ литья с кристаллизацией под давлением (ЛКД) [30] имел разные названия: жидкая штамповка, прессование при кристаллизации, прессование из расплава, пресс-литье и т.п. ГОСТ 19169-86 устанавливает следующее название способа – литье с кристаллизацией под давлением, которое в наибольшей степени отражает сущность процесса так как, во-первых, в качестве исходного материала используется расплав, во-вторых, получаемые заготовки, как правило, имеют литую структуру и являются отливками, а не поковками [30].

Различают традиционные и нетрадиционные способы ЛКД. При традиционном ЛКД расплав заливают в матрицу пресс-формы, установленную на столе гидравлического пресса, и затем проводят воздействие на расплав прессующим пуансоном до окончания затвердевания отливки.

При нетрадиционных схемах ЛКД расплав заливают в специальный металлоприемник, расположенный под пресс-формой, которая является закрытой, или сбоку от нее. Из металлоприемника расплав поршнем вытесняют в рабочую полость пресс-формы. Нетрадиционные варианты ЛКД, некоторые исследователи относят к литью под давлением ЛПД, при этом силовые параметры ЛПД существенно отличаются от силовых параметров ЛКД. Необходимо отметить, что физико-механические свойства отливок, полученных с использованием традиционных схем прессования ЛКД, выше, чем свойства отливок, изготовленных с использованием нетрадиционных вариантов ЛКД [30].

Наиболее существенным признаком, который положен в основу классификации схем ЛКД, является характер воздействия давления на кристаллизующийся расплав, который определяет условия формирования отливки. В зависимости от конфигурации отливки и условий ее формообразования, конфигурации прессующей части пуансона (поршня) различают схемы процесса ЛКД:

- 1) под пуансонным давлением (пуансонное прессование);
- 2) под поршневым давлением (поршневое прессование);
- 3) под пуансонно-поршневым давлением (пуансонно-поршневое прессование);

Основных критериев для характеристики каждой схемы процесса принимают характер воздействия пуансона на образовавшуюся до приложения давления корку и отношение объема не затвердевшего металла  $V_{\text{нм}}$ , вытесненного пуансоном во время окончательного формообразования отливки, ко всему объему отливки  $V_{\text{от}}$ . Это отношение называют коэффициентом формообразования отливки:

$$K_{\text{ф}} = V_{\text{нм}} / V_{\text{от}} \quad (6.2)$$

Он может изменяться от нуля до единицы в зависимости от схемы процесса.

При пуансонном прессовании – под действием выступающей части пуансона не затвердевший металл выдавливается вверх до полного заполнения рабочей полости формы, образуемой матрицей и пуансоном (Рис.6.32).

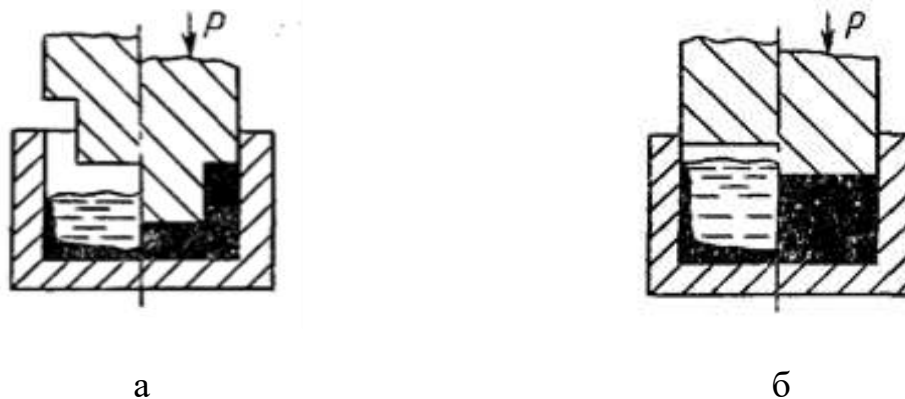


Рис.6.32. Схема пуансонного (а) поршневого (б) прессования затвердевающих отливок при ЛКД

Отработку технологических режимов литья ЛКД проводили на технически чистой меди марки М1, которая позволяет упростить технологию подготовки расплава, при высокой сопоставимости результатов с низколегированным сплавом меди с железом. Проведено исследование влияние механического давления на условия затвердевания и охлаждения, кинетику уплотнения при затвердевании отливок типа стакана из меди М1. Отливки с наружным диаметром 60 мм, высотой 60 мм и толщиной стенки 20 мм изготавливались в условиях пуансонного прессования.

Медь М1 плавилась в графито-шамотных тиглях вместимостью 5 кг в электропечи под слоем древесного угля и раскисляли фосфористой медью.

Опыты проводили на гидравлическом прессе Д2430Б с максимальным усилием 9800 МПа.

Методика проведения экспериментов представлена в [207]. Одновременно фиксировалась температура в тепловом центре затвердевающей заготовки (термопары вводились через толкатель), усилие прессования (тензометрическую мессдозу устанавливали между пуансоном и ползуном пресса) и перемещение прессующего пуансона (по показаниям реохордного и фотодиодного датчиков). Температура пресс-формы измерялась термопарой, оголенный спай которой устанавливали в 2 мм от рабочей полости матрицы. В работе для исследования процесса затвердевания отливки использовали только одну термопару типа КТХАС (ГОСТ 23847-79), фиксирующую изменение температуры в средней части дна «стакана». Одновременно на мониторе отображались показания указанной выше термопары, а также изменение воздействующего давления (тензометрический датчик, смонтированный между пуансоном и верхней траверсой пресса) и перемещение прессующего пуансона (реохордный датчик).

Опытные отливки изготавливали при следующих технологических режимах: температура заливки  $t_{зал} = 1150...1250^{\circ}\text{C}$ , температура пресс-формы  $t_{пф} = 20...300^{\circ}\text{C}$ , номинальное давление прессования  $p_n = 50...200$  МПа, выдержка

расплав в матрице до приложения давления  $\tau_d = 3..6$  с и под давлением  $\tau_n = 20$  с. Матрицу и пуансон окрашивали асбестовой краской толщиной 0,4...0,6 мм. Отливки разрезали в вертикальной плоскости для изучения структуры и физико-механических свойств.

На рис. 6.32 - 6.33 приведены кривые охлаждения (рис.6.32) донней части отливки, изменения давления (рис.6.33) и относительного перемещения прессующего пуансона (рис.6.34): 1 -  $P_n = 50$  МПа, 2 -  $P_n = 150$  МПа ( $t_{зал} = 1160^\circ\text{C}$ ,  $t_{пф} = 150^\circ\text{C}$ ,  $\tau_d = 3$  с).

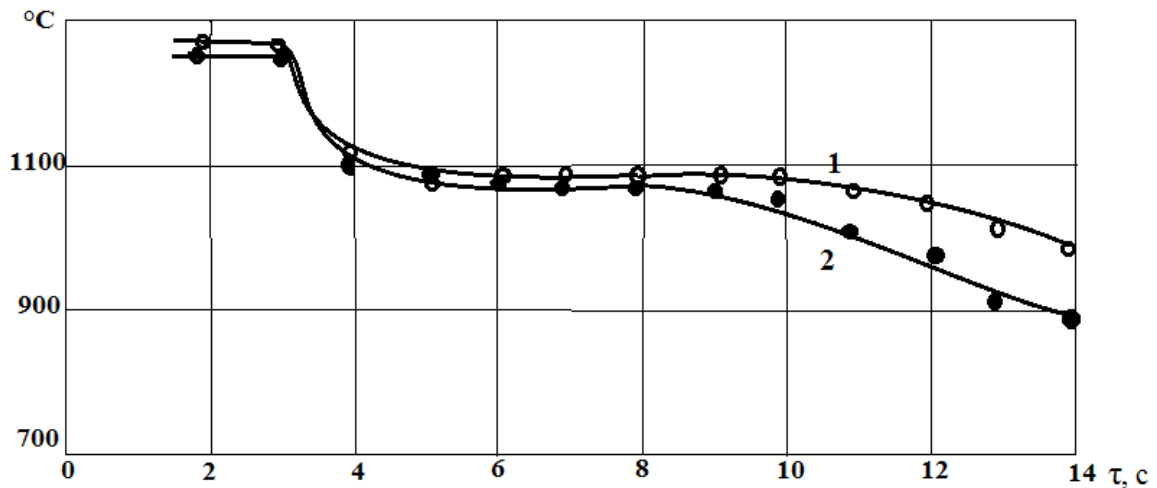


Рисунок 6.32. Кривые охлаждения донней части отливки при пуансонном прессовании при номинальном давлении: 1 -  $P_n = 50$  МПа, 2 -  $P_n = 150$  МПа.

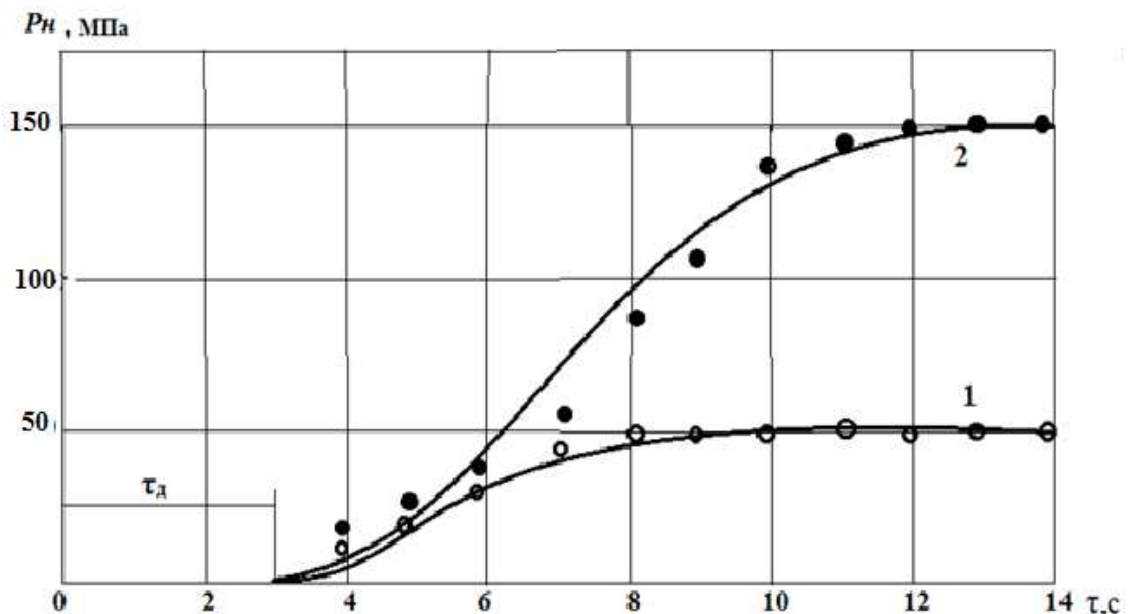


Рисунок 6.33. Изменения номинального давления при пуансонном прессовании: 1 -  $P_n = 50$  МПа, 2 -  $P_n = 150$  МПа.

После окончания формообразования отливки в средней части дна отливки температура превышает температуру плавления меди. Через 0,2...0,3 с после начала прессования теплота перегрева в этих зонах снимается, и расплав начинает кристаллизоваться. Снятие теплоты перегрева в указанных зонах происходит при определенных значениях  $p_{\text{мин}} = 2,5...5$  МПа. Чем больше давление прессования, тем меньше продолжительность затвердевания отливки.

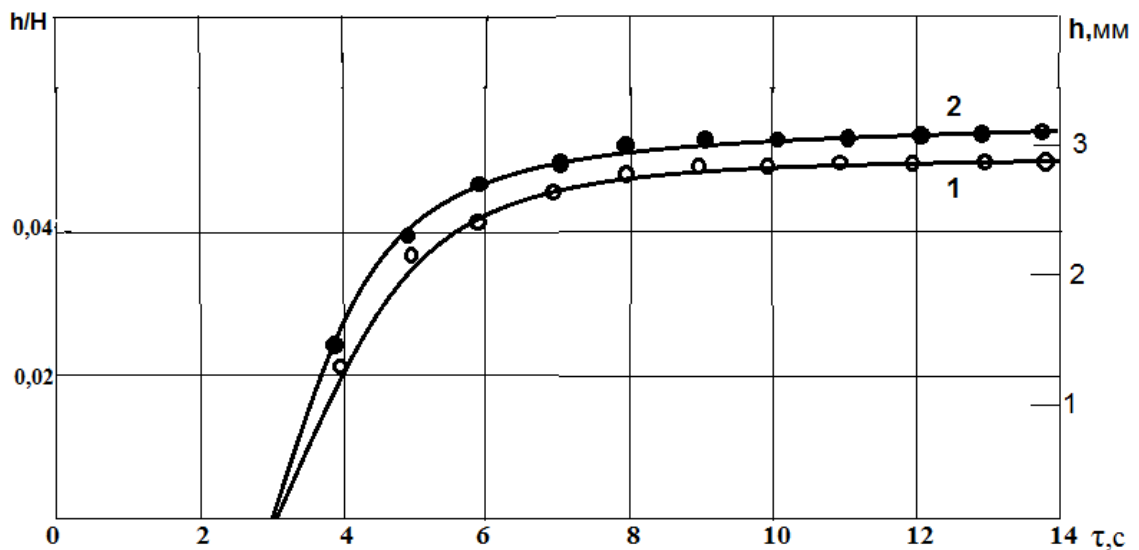


Рисунок 6.34. Относительное перемещение прессующего пуансона при пуансонном прессовании: 1 -  $P_H = 50$  МПа, 2 -  $P_H = 150$  МПа.

Наибольшее перемещение прессующего пуансона наблюдается в течение 1,0...1,5 с после начала прессования (рис. 6.32). Повышение  $p_H$  и  $t_{\text{пф}}$ , снижение  $t_{\text{зал}}$  благоприятны, так как величина относительного перемещения пуансона во время затвердевания отливок увеличивается, следовательно, отливка лучше уплотняется.

Выдавливание расплава выступающей частью прессующего пуансона во время формообразования отливки (до приложения давления) оказывает заметное влияние на ее структуру. С увеличением давления уменьшается относительная протяженность зоны столбчатых кристаллов  $X_{\text{ст}}/X_{\text{от}}$  со стороны наружной поверхности отливки. Установлено, что эта зона не одинакова по высоте отливки. В участках, прилегавших к нижнему торцу отливки, значения  $X_{\text{ст}}/X_{\text{от}}$  больше, чем в зонах, прилегающих к верхнему торцу, так как верхняя

часть отливки формируется выдавливаемым расплавом, имеющим меньшую температуру.

С увеличением давления, наряду с уменьшением протяженности зоны столбчатых кристаллов, измельчается зерно по высоте стенки отливки, но наименьший средний размер зерна откосится к верхним зонам, несколько больший — к средним и наибольший — к нижним, что также связано с перемещением расплава пуансоном во время формообразования отливки. Наибольшее измельчение структуры, а также различие в величине зерен по высоте отливки происходит при повышении давления до 100...150 МПа. При давлении,  $P > 150$  МПа размеры зерен во всех зонах по высоте стенки отливки становятся практически одинаковыми.

При  $t_{пф} = 20^\circ\text{C}$  и постоянных ( $t_{зал} = 1170^\circ\text{C}$ ,  $p_n = 100$  МПа,  $\tau_d = 4$  с) образуется сквозная зона столбчатых кристаллов, вытянутых от наружной и внутренней поверхностей к центру с четкой линией встречи фронтов (рис. 6.36). Наличие последней, отрицательно отражается на свойствах. Так, плотность образцов, вырезанных из зоны встречи фронтов, составляет 8890 кг/м<sup>3</sup>, а из соседних участков — 8946 кг/м<sup>3</sup>. При повышении  $t_{пф}$  до 100<sup>o</sup>C зона столбчатых кристаллов со стороны наружной поверхности уменьшается до 6...7 мм (у верхнего торца — до 2...3 мм), а при  $t_{пф} > 100^\circ\text{C}$  она почти полностью исчезает, за исключением участков, расположенных ниже уровня заливки расплава и затвердевших до внедрения пуансона. Нагрев пресс-формы  $> 200^\circ\text{C}$  обеспечивает получение однородной равноосной структуры по всему сечению отливки (рис. 6.35, б; ).



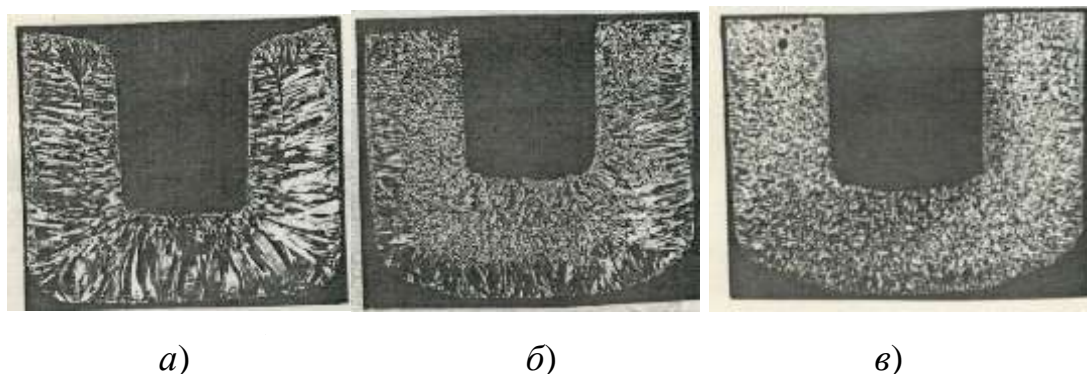


Рисунок 6. 35. Макроструктура отливок, изготовленных в пресс-формах с  $t_{\text{пф}} = 20$  (а), 100 (б) и 200°C (в)

Для изучения влияния давления при кристаллизации на плотность, электро- и теплопроводность меди в отливках типа стакана образцы вырезали из разных по высоте вертикальных стенок (*I*, *II* и *III* — верхняя, средняя и нижняя зоны, соответственно).

Опытные отливки изготовляли при  $p_n$  до 250 МПа и атмосферном давлении (0,1 МПа), но в аналогичных формах (в последнем варианте - с прибылью из формовочной песчано-глинистой смеси). Установлено, что при  $p_n < 15$  МПа плотность отливки ниже, чем при обычных условиях литья, так как прибыль подпитывает отливки, а при недостаточном поршневом давлении этого не происходит. По мере повышения давления плотность увеличивается, причем наиболее интенсивно до  $p_n = 150$  МПа.

Таблица 6.1. Изменение плотности отливки из меди при различных номинальных давлениях прессования в верхней (зона *I*), средней (зона *II*) и нижней (зона *III*) зонах

Зона отливки	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при давлении $p_n$ , МПа				
	0,1	50	100	150	250
<i>I</i>	8432	8943	8950	8955	8958
<i>II</i>	-	8940	8948	8953	8957
<i>III</i>	8490	8938	8947	8952	8955

Видно, что плотность выше в верхних участках стенки отливки (зона *I*), чем в средних (зона *II*) и нижних (зона *III*), так как верхние участки формируются выдавливаемым пуансоном металлом, имеющим относительно низкую температуру и уплотняющимся в большей степени, находясь ближе к

прессующей части пуансона. Наблюдаемое различие плотности отдельных зон согласуется с полученными результатами по величине зерна, т.е. чем мельче структура, тем больше плотность. Наряду с повышением плотности возрастают и механические свойства меди.

Таблица 6.2. Изменение механических свойств отливки из меди при различных номинальных давлениях прессования

Давление, МПа	0,1	50	100	150	250
$\sigma_{в}$ , МПа	10	16	18	20	25
$\delta$ , %	16	25	31	34	37

При повышении  $p_n$  до 250 МПа  $\delta$  увеличивается в 2,3 раза, а  $\sigma_{в}$  - в 2,5 раза.

При этом изменение давления в указанных пределах приводит к непрерывному росту  $\sigma_{в}$ , а  $\delta$  - только до  $p_n = 150$  МПа (далее повышение  $\delta$  замедляется). Известен факт [30], что электропроводность и теплопроводность возрастают с укрупнением зерен. Полученные результаты не совпадают с ними, так как с увеличением давления прессования зерно измельчается, а электро- и теплопроводность растут. Видимо, влияние плотности на электро- и теплопроводность превалирует над влиянием измельчения структуры.

При поршневом прессовании – давление затвердевающей расплаву передаёт пуансон, перекрывающий открытую полость матрицы формы и действующий на поверхности торец формирующейся отливки в течение времени, необходимого для её полного затвердевания.

На рис. 6.36-6.38 приведены: кривые охлаждения рис 6.36 донной части отливки, изменения давления рис 6.37 и относительного перемещения прессующего пуансона рис 6.38 при поршневом прессовании: 1 -  $p_{\epsilon} = 500$  МПа, 2 -  $p_{\epsilon} = 1500$  МПа ( $T_p = 1140$  °С,  $T_{нф} = 150$  °С,  $T_d = 3$  с).

После окончания формообразования отливки в центральных зонах как боковых стенок, так и дна температура меди превышает температуру плавления. Через 0,2...0,3 с после начала прессования теплота перегрева в этих зонах снимается, и расплав в центральных зонах - начинает затвердевать. Снятие

теплоты перегрева в указанных зонах происходит при определенных значениях  $P_{\text{мин}} = 25 \dots 150$  МПа.

Чем больше давление прессования, тем меньше продолжительность затвердевания отливки. Наибольшее уменьшение продолжительности затвердевания происходит при увеличении давления до  $p_{\text{с}} = 750$  МПа; последующее увеличение давления оказывает меньшее влияние на продолжительность затвердевания отливки.

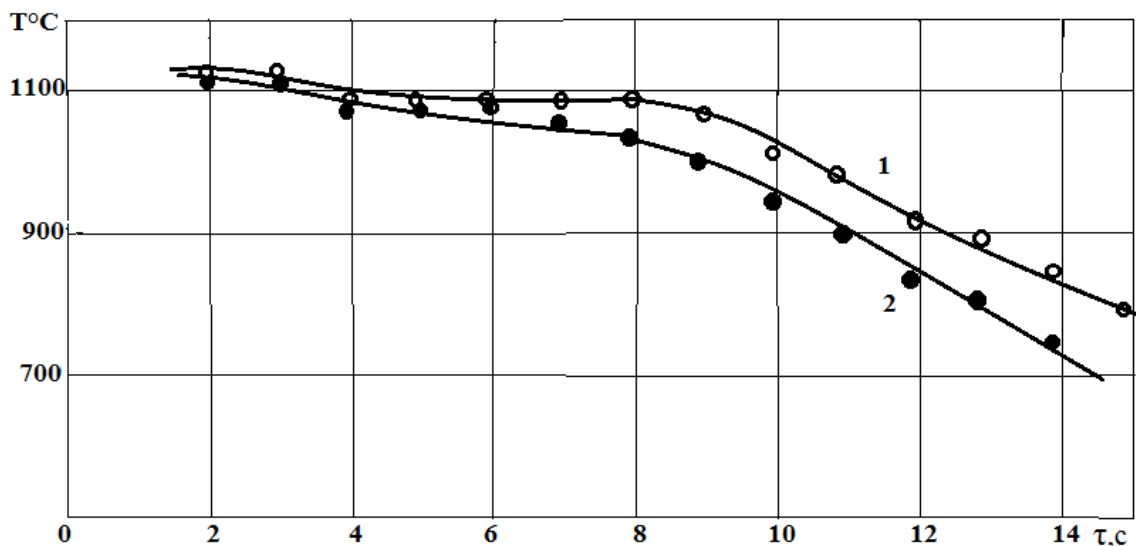


Рисунок 6.36. Кривые охлаждения донной части отливки при поршневом прессовании при номинальном давлении: 1 -  $P_{\text{н}} = 50$  МПа, 2 -  $P_{\text{н}} = 150$  МПа

Наибольшее перемещение прессующего пуансона наблюдается в течение  $1 \dots 1,5$  с после начала прессования (рис.6.36). Повышение  $p_{\text{в}}$ , снижение  $T_{\text{з}}$  и  $T_{\text{р}}$ , а также повышение  $T_{\text{нф}}$  благоприятны с той точки зрения, что приводят к большей величине относительного перемещения пуансона во время затвердевания отливок и, следовательно, лучшему их пропрессовыванию.

Общие закономерности формирования структуры слитков из меди, изготавливаемых при поршневом прессовании, справедливы и для отливок типа стакана, получаемых при пуансонном прессовании. Принудительное выдавливание расплава выступающей частью прессующего пуансона во время формообразования (до приложения давления) отливки существенно влияет на структуру. С увеличением давления прессования уменьшается относительная

протяженность столбчатой зоны  $X_{cm}/X_{om}$  со стороны наружной поверхности отливки. Установлено, что  $X_{cm}/X_{om}$  не одинакова по высоте отливки. В зонах, прилегавших к нижнему торцу отливки, значения  $X_{cm}/X_{om}$

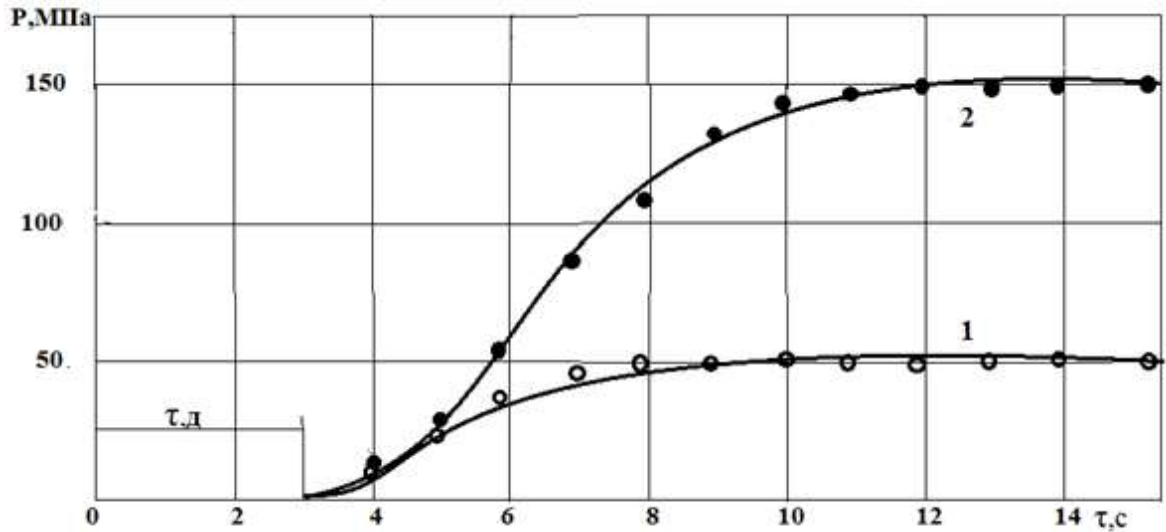


Рисунок 6.37. Изменения номинального давления при поршневом прессовании:

1 -  $P_n = 50$  МПа, 2 -  $P_n = 150$  МПа

больше, чем в зонах, прилегающих «к верхнему торцу». Протяженность зон столбчатых кристаллов в отливках типа стакана уменьшает при переходе от нижнего торца к верхнему, так как верхняя часть отливки формируется выдавливаемым металлом, имеющим температуру, значительно меньшую  $T_3$ .

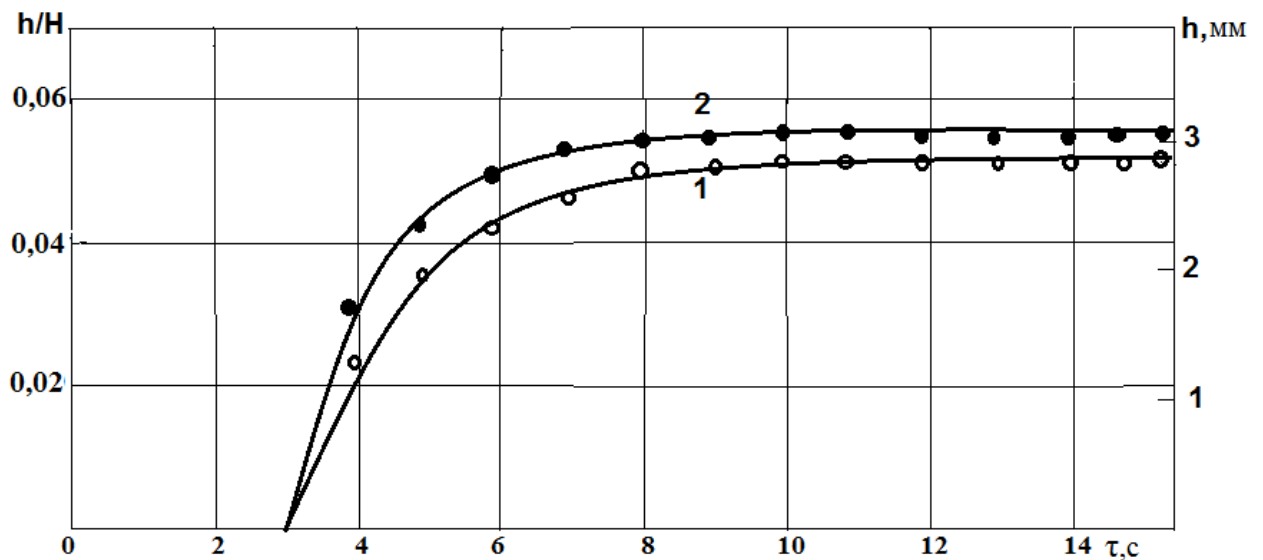


Рисунок 6.38. Относительное перемещение прессующего пуансона при поршневом прессовании: 1 -  $p_\epsilon = 500$  МПа, 2 -  $p_\epsilon = 1500$  МПа ( $T_p = 1140$  °С,  $T_{нф} = 150$  °С,  $\tau_d = 3$  с).

С увеличением давления наряду с уменьшением протяженности зоны столбчатых кристаллов измельчается зерно по высоте стенки отливки, но наименьший средний размер зерна откосится к верхним зонам, несколько больший - к средним и наибольший - к нижним, что также связано с перемещением расплава пуансоном во время формообразования отливки. Наибольшее измельчение структуры, а также различие в величине зерен по высоте отливки происходит при повышении давления до 100...150 МПа. При давлении, свыше 150 МПа размеры зерен во всех зонах по высоте стенки отливки становятся практически одинаковыми. При  $T_{пф} = 30^\circ\text{C}$  и постоянных  $T_3 = 1150...1170^\circ\text{C}$ ,  $P_n = 100$  МПа,  $t_d = 3...5$  с  $X_{кр} = 0,5$  мм образуются сквозные зоны столбчатых кристаллов, вытянутых от наружной и внутренней поверхностей к центру с четкой линией встречи фронтов. Наличие последней, отрицательно сказывается на свойствах. Например, плотность образцов, вырезанных из зоны встречи фронтов, составляет  $8890 \text{ кг/м}^3$ , а из соседних участков —  $8946 \text{ кг/м}^3$ . При повышении  $T_{пф}$  до  $100^\circ\text{C}$  зона столбчатых кристаллов со стороны наружной поверхности уменьшается до 6...7 мм (у верхнего торца - до 2...3 мм), а при  $T_{пф} > 150^\circ\text{C}$  она почти полностью исчезает, за исключением участков, расположенных ниже уровня заливки расплава и затвердевших до внедрения пуансона. Нагрев пресс-формы свыше  $200^\circ\text{C}$  обеспечивает однородную равноосную структуру по всему сечению отливки.

Таким образом, для получения качественных отливок желательно повышение давления прессования и начальной температуры пресс-формы, снижение температуры заливки и температуры расплава в момент приложения давления.

В слитках, полученных без давления, но в аналогичных условиях теплоотвода зона столбчатых кристаллов наибольшая. С увеличением давления прессования она уменьшается как нижнего торца, так и боковой поверхности.

На структуру слитков существенно влияют температурив режимы литья и прессования. При холодных пресс-форма ( $T_{пф} = 25...30^\circ\text{C}$ ,  $P_n = 100$  МПа,  $T_3 =$

1150...1170°C,  $T_d = 3...4$  с макроструктура слитков имеет полностью транскристаллическое строение. Границы стыка столбчатых кристаллов, вытянутых в направлении теплоотвода, имеют определенную геометрическую форму, одинаковую в основании и верхней части слитка. При повышении  $T_{\phi}$  зона столбчатых кристаллов уменьшается, и при  $T_{\text{пф}} = 180...200^\circ\text{C}$  макроструктура отливок состоит в основном из равноосных кристаллов, протяженность столбчатой зоны составляет 2...5 мм.

Однако даже при 250 МПа не удалось получить структуру в отливках, состоящую из равноосных кристаллов, при использовании холодных пресс-форм.

Макроструктура отливок, полученных при  $T_3 = 1120^\circ\text{C}$ ,  $p_n = 500$  МПа,  $T_{\text{пф}} = 150...160^\circ\text{C}$ ,  $T_d = 3...4$  с, по всему сечению однородна и состоит из мелких равноосных кристаллов со средним размером зерна 0,4...0,6 мм. С повышением  $T_3$  наблюдается укрупнение зерен и появление зоны столбчатых кристаллов. При  $T_3 = 1200^\circ\text{C}$  более половины сечения отливки занято столбчатыми кристаллами, размеры которых больше (средний размер 0,6...0,8 мм), чем при  $T_3 = 1120^\circ\text{C}$ . При  $T_3 = 1300^\circ\text{C}$  структура почти полностью состоит из столбчатых кристаллов, вытянутых от наружной поверхности к центру слитка. Средний поперечный размер этих кристаллов у основания составляет 0,4...0,6 мм, а у вершины - 1,0...1,5 мм. Как видно, общие закономерности, связанные с влиянием температурных режимов литья на формирование структуры отливок из меди и характерные для обычных условий литья, сохраняются и при кристаллизации чистой меди под поршневым давлением.

Таким образом, литьем с кристаллизацией под давлением (пуансонное и поршневое прессование) возможно получение качественных отливок из технической меди с равноосной структурой по всему сечению отливки. Причем технологичность чистой меди и низколегированного сплава меди с железом высокую сопоставимость. В этой связи, технология ЛКД может была

адаптирована для изготовления отливок из низколегированных сплавов меди с железом.

Таким образом установлено, что механические свойства низколегированного сплава меди с железом при пуансонно-поршневом прессовании, в отличие от заливки металла в кокиль, будут значительно увеличиваться с увеличением  $p_H$  в интервале 50...250 МПа. Изменение механических свойств сплава Cu-2,65% Fe представлено на рис. 6.39.

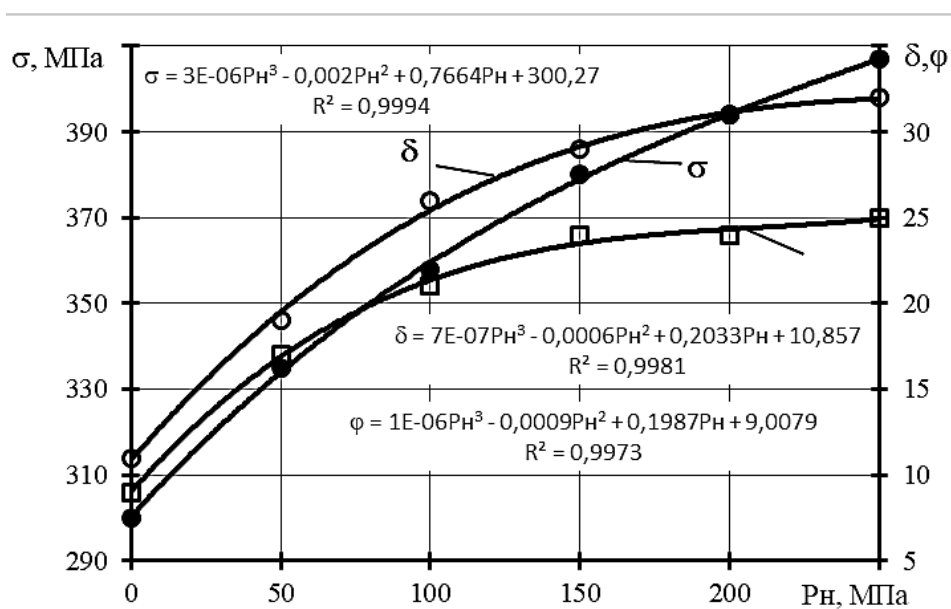


Рисунок 6.39. Влияние давления при кристаллизации ЛКД на механические свойства низколегированного сплава медь – железо

Кроме того, можно отметить, что наблюдается увеличение электропроводности низколегированного сплава меди с железом (рис. 6.40), которая увеличивается на 7...8 % с увеличением давления прессования до 200 МПа по сравнению с проводимостью чистой меди, что, по-видимому, связано с уплотнением и измельчением структуры литого металла при ЛКД.

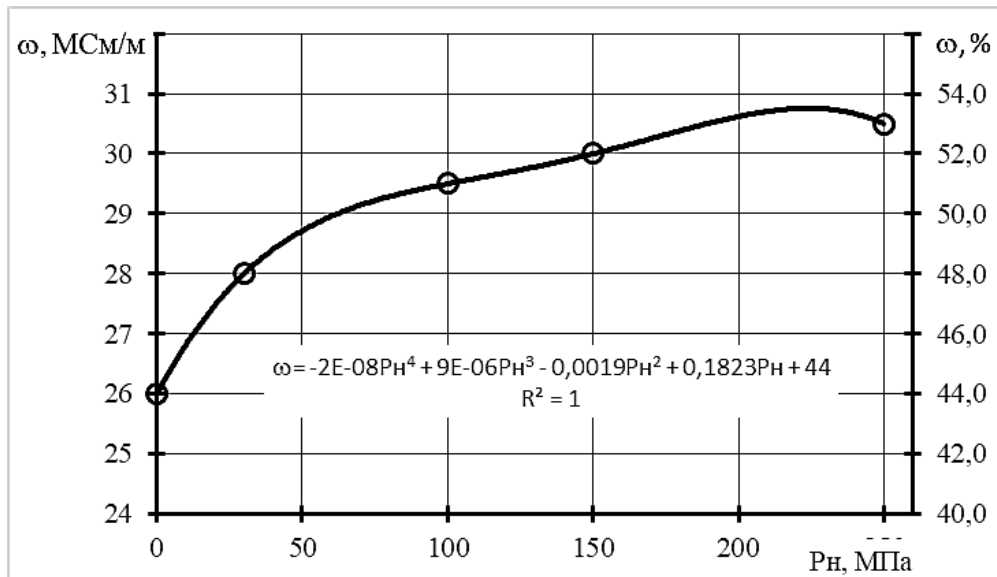


Рисунок 6.40. Влияние давления прессования на проводимость низколегированного сплава медь – 2,65% железо

В результате проведенных исследований, предлагаются технологические режимы изготовления отливок из низколегированных сплавов меди с железом. Для изготовления отливок токопроводящих элементов и антифрикционных деталей, вместо способа кокильного литья, применяется пуансонно-поршневая технология прессования. Температура пресс-формы должна быть не ниже 200 °С, при температуре заливки сплава в интервале значений 1220...1240 °С. Номинальное давление прессование  $p_n$  не ниже 180..200 МПа. Такая технология позволяет повысить прочностные свойства сплава при увеличении электропроводности и антифрикционных свойств.

#### 6.4.1. Разработка технологии литья компенсаторов высоконагруженных шестеренчатых насосов по технологии ЛКД

Шестеренные насосы применяются для перекачки нефтепродуктов, в системах объемного гидропривода сельскохозяйственной, строительной и авиационной техники, в системах смазки двигателей. Шестеренный насос может работать и в режиме гидромотора.

Надёжность работы насоса определяется стабильностью технических характеристик при номинальных и максимальных нагрузках – коэффициента



объёмной подачи и давления нагнетания – при работе на всех типах гидравлических жидкостей на протяжении заданного ресурса.

Материалы для деталей «Компенсатор» выбираются исходя из условий работы шестеренного насоса. В насосах высокого давления, установленных в системах гидрообъёмного привода с рабочим давлением 20...25 МПа, компенсаторы, полученные механической обработкой проката из алюминиевой бронзы БрА9Ж4, служат не более 10000 моточасов.

Перспективным сплавом для изготовления компенсаторов для высоконагруженных насосов, представляется применения низколегированных сплавов на системы медь–2,65 % железо. Использование термообработки сплава меди с железом значительно повышает антифрикционные свойства в условиях сухого трения и трения со смазкой, которые подтверждены триботехническими испытаниями сплава меди с железом, что позволяет повысить работоспособность насоса на 25...30 %. Сплав меди с железом предлагается для изготовления компенсаторов высоконагруженных насосов методом литья с кристаллизацией под давлением.

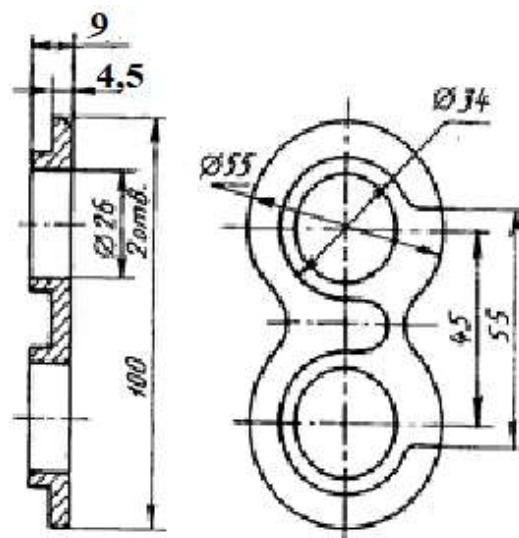


Рис.6.41. Компенсатор высоконагруженного насоса и НШ 50

Толщина компенсатора из БрА9Ж4 и БрО5Ц5С5 для обеспечения прочности и надежности в эксплуатации в серийно выпускаемых шестеренных насосах установлена в размере 10...12 мм. Толщина компенсатора из сплава Си-

2,65 % Fe, изготовленного методом ЛКД, для обеспечения таких же требований по прочности и надежности может быть уменьшена до 9 мм, при сохранении антифрикционных свойств.

При изготовлении компенсаторов характерно использование модели пуансонно–поршневого прессования, при котором оформление контуров отливки частично происходит во время заливки расплава в матрицу и выдержке в ней до соприкосновения с пуансоном и заканчивается после вытеснения части расплава в полость, оформляемую преимущественно пуансоном и расположенную выше уровня заливки [30]. Особенность пуансонно–поршневого прессования состоит в том, что, как правило, вытесненный пуансоном расплав не соприкасается со стенками матрицы, а заполняет рабочие полости в пуансоне.

Изготовление компенсаторов способом ЛКД из двухкомпонентного сплава медь – железо 2,65 % проводилось на НПО “Гидравлика“ (п. Новый Быт, Чеховский район). Для изготовления компенсаторов применялись неразъемные матрицы и пуансоны из сплава 3Х2В8Ф, матрицедержатель (обойма), пуансондержатель ст45. В качестве пресса применялся гидравлический пресс одинарного действия ДО437С1, который позволяют изготавливать отливки в пресс-формах с неразъемной матрицей. Собранные насосы прошли испытания на НПО “Гидравлика“ и ООО Росдромаш (г. Орел). Испытания работоспособности насосов проводились в соответствии с Протоколом испытаний с определением коэффициента подачи и давления нагнетания показали, что срок службы насосов, изготовленных с использованием компенсаторов, изготовленных способом ЛКД из сплава Cu – 2,65% Fe и продолжительности работы насосов не менее чем на 25...30 %, по сравнению с компенсаторами, изготовленными из проката путем механической обработки сплава БрА9Ж4. (ПРИЛОЖЕНИЕ 8)



Рис. 6.42. Отливки компенсаторов торцевого уплотнения, изготовленный способом ЛКД

На конструкцию шестеренного насоса поучен Патент на полезную модель [220].

#### **6.5. Техничко-экономическое обоснование внедрения производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом**

В настоящее время компенсаторы насосов высокого давления НШ 32 (каждый насос имеет два компенсатора) на НПО «Гидравлика» (п. Новый Быт, МО), установленных в системах гидрообъемного привода, с рабочим давлением 20...25 МПа, изготавливают из алюминиевой бронзы БрА9Ж4, методом механической обработки проката, который включает технологические операции: плавки и заливки бронзы в изложницы, изготовление проката толщиной 12 мм, резку и механическую обработку компенсаторов из 31 технологического перехода.

Низколегированный сплавы меди с железом (2,6...2,85 %) предлагается к использованию в качестве компенсаторов. Прочностные свойства сплава после термообработки на 15...20 % выше чем у алюминиевой бронзы. Изготовление компенсаторов из двухкомпонентного сплава медь – железо (2,6...2,85 %) проводится способом ЛКД, путем заливки расплавленного металла в пресс-

форму из сплава 3Х2В8Ф, после которого используется модель пуансонно–поршневого прессования с прилагаемым давлением до 200...250 МПа, при которой оформление контуров отливки частично происходит во время заливки расплава в матрицу и выдержке в ней до соприкосновения с пуансоном и заканчивается после вытеснения части расплава в полость. В качестве прессы применяется гидравлический пресс одинарного действия ДО437С1. Таким образом, число технологических операций снижается на 80 %, а время для изготовления компенсаторов снижается в три раза. Ожидаемый экономический эффект, рассчитан (ПРИЛОЖЕНИЕ 8) по двум статьям: за счет снижения себестоимости (Эг) ремонта насосов и за счет снижения приведенных затрат (Э), который составит 107 468 100 руб.

Ожидаемый годовой экономический эффект за счет снижения себестоимости (Эг) ремонта деталей при замене сплава из меди марки М1 на низколегированный сплав меди с железом отливок токосъемных элементов, изготовленным методом точного литья по выплавляемым моделям на НПЦ «Трансмаш» (ЛНР), составит: 7 336 000 руб.

Ожидаемый годовой экономический эффект за счет снижения себестоимости (Эг) ремонта деталей при замене сплава из меди марки М1 на низколегированный сплав меди с железом отливок высоковольтной арматуры, изготовленным методом кокильного литья за счет снижения себестоимости (Эг) ремонта деталей на ГУП ЛНР «Лутугинский научно-производственный валковый комбинат» (ЛНР), составит: 27 130 000 руб.

### **Выводы по главе 6**

1. Разработаны низколегированные литейные сплавы на основе системы меди с железом. Сплавы обладают высокими литейно-технологическими свойствами, позволяющими получать фасонные отливки способами литейных технологий: кокильного литья, литья по выплавляемым моделям, технологией литья с кристаллизацией под давлением. Фасонные отливки на основе

низколегированных сплавов меди с железом, обладают значительно более высокими механическими и эксплуатационными свойствами, чем отливки из технической чистой меди, при достаточно высоких показателях тепло и электропроводности. Сплавы предлагаются к широкому применению в инновационных технологиях машиностроения, как заменители чистой меди.

2. На основе программного обеспечения ProCAST проведено моделирование процесса изготовления отливок из низколегированных медных сплавов способом кокильного литья. При заполнении формы на 98 %, время заполнения составляет 0,52 с, твердая фракция отсутствует. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом. Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках не обнаружено. Таким образом, получены результаты, позволяющие подтвердить возможность получения кокильных отливок из сплава медь – железо.

3. На основе программного обеспечения ProCAST проведено моделирование процесса изготовления отливок из низколегированных медных сплавов способом литья по выплавляемым моделям. При заполнении формы на 98 %, время заполнения составляет 1,21 с, количество твердой фракции составляет 16,2 %. Отливки полностью заполнены, а литниковая система обеспечивает подпитку отливок жидким расплавом. Визуально и при помощи программного обеспечения ProCAST дефектов в отливках не обнаружено, что прогнозируют возможность получения бездефектных отливок способом ЛВМ.

4. Впервые проведено СКМ ProCAST процесса затвердевания цилиндрической отливки с использованием программного комплекса ProCAST из низколегированного сплава медь – железа, которая до настоящего времени не применялась для способа литья с кристаллизацией под давлением ЛКД. Установлено, что при кристаллизации под поршневым давлением по сравнению с гравитационным литьем (при атмосферном давлении) изменяется как картина

процесса затвердевания отливки, так и направление теплоотвода в пуансон, что приводит к смещению зоны образования усадочной пористости в нижнюю часть отливки и в зависимости от величины прилагаемого давления - ее устранению. В тоже время необходимо отметить возрастание эффективных напряжений в теле отливки при повышении давления прессования.

5. В результате отработки технологических режимов ЛКД, изготовления отливок из низколегированных сплавов меди с железом. Что для изготовления отливок токопроводящих элементов и антифрикционных деталей, рекомендована технология пуансонно-поршневая прессования способа ЛКД. Температура пресс-формы должна быть не ниже 200 °С, при температуре заливки сплава в интервале значений 1220...1240 °С. Номинальное давление прессование  $P_n$  не ниже 180..200 МПа. Такая технология позволяет повысить прочностные свойства сплава при увеличении электропроводности и высоких антифрикционных свойств.

6. На НПЦ «Трансмаш» (ЛНР) отлита опытная партия отливок токосъемных элементов в количестве 100 шт. Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал принятым по ОСТ 1 90046-72 требованиям, к отливкам, изготовленным методом точного литья по выплавляемым моделям.

7. На ГУП ЛНР «Лутугинский научно-производственный валковый комбинат» (ЛНР) отлита опытная партия отливок высоковольтной арматуры в количестве 100 шт. Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал требованиям по ГОСТ 17819-84, к отливкам, изготовленным методом кокильного литья из медных сплавов.

8. Проведена промышленная опробование технологии изготовления компенсаторов способом ЛКД из двухкомпонентного сплава медь – железо 2,65 % проводились на НПО «Гидравлика» Собранные насосы прошли испытания на НПО «Гидравлика» и ООО Росдромаш (г. Орел). Испытания работоспособности насосов проводились в соответствии с Протоколом испытаний с определением

коэффициента подачи и давления нагнетания показали, что срок службы насосов, изготовленных с использованием компенсаторов, изготовленных способом ЛКД из сплава Cu – 2,65% Fe и продолжительности работы насосов не менее чем на 25...30 %, по сравнению с компенсаторами, изготовленными из проката путем механической обработки бронзы БрА9Ж4.

9. Проведены расчеты ожидаемого экономического эффекта за счет замены компенсаторов в высоконагруженных шестеренных насосах, которые составили: снижения себестоимости (Эг) ремонта насосов **34 721 820** руб  
снижения приведенных затрат (Э). 72 746 280 руб

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа предельных значений растворимости легирующих элементов в меди проведена систематизированная оценка физико-химических критериев прочностного легирования в неравновесном состоянии медных низколегированных сплавов.
2. Впервые разработана теоретическая модель структурной матрицы литейных низколегированных медных сплавов. Уточнен механизм влияния физических воздействий легирующих элементов, их детерминированные количественные значения в низколегированных сплавах на основе меди.
3. Впервые проведена критериальная оценка неравновесной диаграммы состояния низколегированных сплавов меди с железом в интервале перитектического превращения, на основе которой установлены параметры кристаллизации сплава (температурный интервал, концентрационный интервал кристаллизации, коэффициент распределения), определяющие технологичность сплавов системы меди с железом для синтеза литейных сплавов.
4. Установлено, что систему медь–кислород при температуре плавления можно отнести к системам с отрицательным отклонением от закона Генри, т.е. кислород будет более активен к соединению с любым легирующим компонентом. Содержание кислорода в расплаве при открытой плавке меди не должна превышать 0,001...0,01 % (по массе) перед введением легирующих элементов.
5. Термодинамический анализ взаимодействия железа и кислорода в расплаве меди показал, что при совместном присутствии железа до 0,1 % и фосфора, содержание кислорода должно быть ограничено 0,01...0,1 % (по массе). При более высоких содержаниях железа, которое необходимо растворить в медном расплаве (выше 0,1 %), необходимо проведение операции раскисления расплава.
6. Установлено, что в меди с железом в литом и термообработанном состоянии, кислород в сплаве находится в виде инертного химического соединения  $Fe_3O_4$ . После раскисления расплава фосфором, железо образует с фосфором фосфид



железа  $Fe_3P$ , который после термообработки распадается с образованием твердого раствора железа в меди и дисперсных выделений железа.

7. Впервые проведены расчеты диффузионного раскисления меди графитосодержащими элементами перед введением в расплав железа, которые установили, что степень раскисления меди может быть ограничена содержаниями кислорода 0,008...0,01 % (по массе). Установлено, что длительность диффузионного раскисления меди (коквик, графитовая крошка) до искомых значений может быть достигнута за 10...15 мин.

8. Установлено, что легирование меди небольшими добавками железа оказывает существенное влияние на ее литейно-технологические свойства. Железо является весьма перспективным легирующим элементом для разработки литейных сплавов. Оно заметно повышает жидкотекучесть меди при легировании до 0,5%, а в пределах 1 % жидкотекучесть остается на достаточно высоком уровне. Железо не приводит к образованию рассеянной пористости в отливках.

9. Впервые разработана технология плавки низколегированных сплавов меди с железом на основе применения диффузионного раскисления меди углеродом перед введением в расплав железа, которое вводится в расплав в виде технически чистого электротехнического железа АРМКО. На указанные регламенты получен Патент на изобретения.

10. На основе теории растворного упрочнения разработан режим термообработки: закалка 1030 °С плюс старение 1...2 ч (в зависимости от массы отливки) при температуре 500 °С сплава медь–2,6...2,8%железа, который позволил повысить прочностные свойства ( $\sigma$ , НВ) в 1,5 раза:  $\sigma$  до 430...450 МПа, твердость до 120 НВ по сравнению с литым состоянием при небольшом снижении пластичности. Электропроводность при этом составляет 60 % по сравнению с технически чистой медью марки М0.

11. Установлено, что применение сплава меди с железом для изготовления деталей трения позволяет снизить показатели износа на четыре порядка, что

приводит к увеличению работоспособности пары трения сплава Cu–2,65%Fe со сталью в 1,5...2 раза. Антифрикционные сплавы имеют износостойкость в 2...4 раза выше, чем у оловянных бронз БрО5Ц5С5, БрО10Ф1 и алюминиевой бронзы БрА9Ж4.

12. Впервые проведено компьютерное моделирование зависимости прилагаемого давления (увеличения до 250 МПа) на процесс затвердевания цилиндрической отливки из низколегированного сплава медь–железа с использованием программного комплекса ProCAST которая до настоящего времени не применялась для способа литья с кристаллизацией под давлением (ЛКД).

13. Установлено, что при кристаллизации способом ЛКД под поршневым давлением прессования отливок из низколегированных сплавов меди с железом, в сравнении с гравитационным кокильным литьем (при атмосферном давлении), изменяется как картина процесса затвердевания отливки, так и направление теплоотвода в пуансон, что приводит к смещению зоны образования усадочной пористости в нижнюю часть отливки и в зависимости от величины прилагаемого давления (увеличения до 250 МПа) ее устранению.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Воздвиженский В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: Учеб. пособие для машиностроительных вузов / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – М.: Машиностроение, 1984. – 432с.
2. Курдюмов А.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник / А.В. Курдюмов, В.Д. Белов, М.В. Пикунов и др: Под ред. Белова В.Д. - 3-е изд., доп. и перераб. - М.: МИСиС, 2011. - 615 с.
3. Трухов А.П. Литейные сплавы и плавка: Учебник для студ. высш. учеб. заведений / А.П. Трухов, А.И. Маляров. - М.: Издательский центр «Академия», 2004, - 336 с.
4. Николаев А.К. Медь и жаропрочные медные сплавы. Энциклопедический и терминологический словарь. Фундаментальный справочник / А. К. Николаев, С. А. Костин. — М.: Издательство ДПК Пресс. 2012. – 720 стр.
5. Сучков Д.И. Медь и медные сплавы/Д.И. Сучков. - М.. Металлургия. 1967, 248 с.
6. Смирягин А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы/ А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова. - М.: Металлургия, 1974. - 486 с.
7. Захаров А.М. Промышленные сплавы цветных металлов / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1980. – 256 с.
8. Ватрушин Л.А. Бескислородная медь/ Л.А. Ватрушин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев. - М.: Металлургия, 1982. = 192 с.
9. Осинцев О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. - М.: Машиностроение, 2004. - 336 с.
10. ГОСТ 859-2001 - Медь. Марки. Межгосударственный стандарт. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001 г. - 8 с.

11. Чурсин В.М. Плавка медных сплавов / В.М. Чурсин. - М.: Металлургия, 1982. - 152 с.
12. Урвачев В.П. Ювелирное и художественное литье по выплавляемым моделям сплавов меди / В.П. Урвачев, В.В. Кочетков, Н.Б. Горина. - Челябинск: Металлургия, 1991. - 166 с.
13. Панкратов С. Н. Литейные свойства низколегированных медных сплавов / С. Н. Панкратов, В. М. Чурсин, В. А. Ковригин, М. Д. Кунин // -Цветные металлы. - 1994, - № 9. - с. 63–66.
14. John Robinson. Effect of silver addition in copper-silver alloys fabricated by laser powder bed fusion in situ alloying / John Robinson, Arun Arjunan, Mark Stanford, Iain Lyall, Craig Williams // Journal of Alloys and Compounds. – 2020, - Vol. 857, Art. 157561
15. Xuefeng Zhu. Microstructure and properties of Cu-Ag alloy prepared by continuously directional solidification / Xuefeng Zhu, Zhu Xiao, Junhong An, Hongyun Jiang , Yanbin Jiang , Zhou Li // - Journal of Alloys and Compounds, - 2021, -Vol. 883, - Art. 160769
16. Wei Wang. Effects of Cr and Zr additions on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloys. Materials Science and Engineering / Wei Wang, Huijun Kanga, Zongning Chena, Zhongjun Chenb, Cunlei Zoua, Rengeng Lia, GuomaoYina, Tongmin Wang // - 2016, - Vol. 673, - P. 378-390
17. Muzhi Ma. Microstructure and properties of a novel Cu-Cr-Yb alloy with high strength, high electrical conductivity and good softening resistance / Muzhi Ma, Zhou Li, Zhu Xiao , Hanrui Zhu, Xi Zhang, Fenyao Zhao // - Materials Science and Engineering, - 2020, Vol. 795, -Art. 140001
18. Николаев А.К. Сплавы для электродов контактной сварки / А.К. Николаев. - М.: Металлургия, - 1978, - 80 с.
19. Николаев А.К. Хромовые бронзы / А.К. Николаев, А.И. Новиков, В.М. Розенберг. - М.: Металлургия, 1983. - 176 с.

20. Николаев А. К. Дисперсионное твердение — эффективное направление синтеза конструкционных сплавов / А. К. Николаев // РИТМ. 2011, № 3. — 31 с.
21. Берент В.Я. Материалы и свойства электрических контактов в устройствах железнодорожного транспорта / В.Я. Берент. — М.: Интекст, 2005. - 408 с.
22. Берент В.Я. Процессы взаимодействия токосъемных элементов электроподвижного состава и контактного провода, материалы и прогрессивные технологии их изготовления: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук/ Берент Валентин Яковлевич.- М. ВНИИЖТ, 1996. - 45 с.
23. Агбальян С.Г. Сплавы для электродов контактной сварки / С.Г. Агбальян, Г.А. Василян, С.Г. Бояджян, А.Р. Саркисян // вестник ГИУА. серия «Металлургия, материаловедение, недропользование», 2014, Вып. 17, №2. — с. 12-14
24. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: учебное пособие. 2-е изд., стер. / Ю.Н. Логинов. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. - 136 с.
25. Николаев А. К. Повышение качества полуфабрикатов из цветных металлов. Низколегированные медные сплавы/ А. К. Николаев // Цветные металлы. 1982, № 3. - с.50–53
26. Николаев А.К. О проблеме электродных сплавов и электродов контактной сварки / А. К. Николаев // «РИТМ» - 2009. -№ 1. - с. 30-32.
27. Семенов К.Г. Разработка современных низколегированных медных сплавов для машиностроения / К.Г. Семенов, С.Н. Панкратов, С.В. Колосков // Metallurgy машиностроения. — 2015. - № 4. - с.19-21.
28. Семенов К.Г. Низколегированные сплавы меди для новых технологий / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов, С.В. Колосков // Metallurgy машиностроения. - 2015. - № 5. - с. 22-24.

29. Куманин А.В. Конструкционные и прецизионные сплавы цветных металлов / А.В. Куманин, А.К. Николаев и др. – М.: Металлургия. - 1987. - № 6. - с. 23-27.
30. Батышев К.А. Современные технологии производства отливок из сплавов цветных металлов / К.А. Батышев, К.Г. Семенов, Ю.А. Свинооров. - М.: Первый том, 2020 г. - 150 с.
31. Пикунов М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок: Учебное пособие для вузов / М.В. Пикунов. - М.: МИСиС, 2005. - 416 с.
32. Молчанов В.А. Открытая плавка бескислородной меди / В.А. Молчанов, К.Г. Семенов, Б.А. Фоченков // Литейное производство. - 1998, -№ 2-3 - с.25-26.
33. Семенов К.Г. Совершенствование технологии подготовки расплава меди для литья слитков / К.Г. Семенов, Б.А. Фоченков, Д.П. Ловцов // Литейщик России. - 2002, - № 2, - с. 30-32.
34. Мысик Р. К. Литейные сплавы на основе тяжелых цветных металлов: учебное пособие / Р. К. Мысик, А. В. Сулицин, С. В. Брусницын. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 140 с.
35. Семенов К.Г. Особенности плавки бескислородной меди в индукционных канальных печах / К.Г. Семенов, В.В. Чернов // Электротехнология, - 2016, - №12, - с. 2-6.
36. Семенов К.Г. Металлургические особенности выплавки бескислородной меди в индукционных печах / К.Г. Семенов, В.В. Чернов, С.В. Колосков // Современные материалы, техника и технологии. Научно-практический журнал. - 2016, - №5(8), - с.170-177.
37. Семенов К.Г. Анализ качества чушковой меди, выплавленной из вторичных шихтовых материалов / К.Г. Семенов, С.Ф. Филиппов // Металлургия машиностроения, - 2007, - № 2, - с. 2.

38. Семенов К.Г. Опыт производства меди марки M1p на основе вторичных шихтовых материалов / К.Г. Семенов, С.Ф. Филиппов // Литейщик России. - 2003, - № 6, - с. 13-14.
39. Семенов К.Г. Технологические особенности производства отливок из медных сплавов для машиностроения. Ч I. Современные медные сплавы / К.Г. Семенов // Metallurgia машиностроения. -2017, - № 3,- С. 27 – 30.
40. Мысик Р.К. Влияние технологических параметров подготовки расплава на процесс газонасыщения жидкой меди / Р.К. Мысик, С.В. Брусницын, А.В. Сулицин, И.В. Ожгихин, И.А. Груздева // Литейщик России. – 2014, - №2, - с. 43-46.
41. Мирошников А.А. Особенности кокильного литья токопроводных отливок из хромистой бронзы / А.А. Мирошников // Литейное производство. - 2008г. - № 1, - С. 34-35.
42. Семенов К.Г. Технологические особенности производства отливок из медных сплавов для машиностроения. Ч II. Технология медных сплавов / К.Г. Семенов // Metallurgia машиностроения. – 2017, - № 4. - С. 34- 39
43. Мирошников А.А. Исследование технологических параметров получения токопроводных отливок из чистой и низколегированной меди / А.А. Мирошников. - М.: ВИНТИ, 2007. - № 07.01-14Г.35.
44. Мирошников А.А. Разработка низколегированных сплавов на основе меди с помощью планирования экспериментов / А.А. Мирошников. - М.: ВИНТИ, - 2009. №09. 06-14Г.27.
45. Мирошников А.А. Получение отливок из хромовой бронзы методом литья в кокиль / А.А. Мирошников. - М.: ВИНТИ, - 2009, - №09. 08-14Г.81.
46. Huaichao Peng. Effect of micro-alloying element Ti on mechanical properties of Cu–Cr alloy / Huaichao Peng, Weibin Xie, Huiming Chen, Hang Wang, BinYang// Journal of Alloys and Compounds. – 2020, - Vol. 852, - Art. 157004

47. Коржов В.П. Структура и свойства хромистой бронзы Cu - 2 % Cr, полученной дуговой плавкой / В.П. Коржов, М.И. Карпов, В.И. Внуков // *Металловедение и термическая обработка.* - 2009, - №8, - с.21-25.
48. Христенко В.В. Литые электроды из сплавов системы Cu-Cr-Fe-C / В.В. Христенко // *Литейное производство.* - 2003. - №8. - С. 30 - 31.
49. Xiangyang Wana. First-principles study of phase transformations in Cu–Cr alloys / Xiangyang Wana, Weibin Xiea, Huiming Chena, Fuyang Tianb, Hang Wanga, Bin Yang // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021, Vol. 862 Art. 158531.
50. Yong Pang. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu–Cr alloy / Yong Pang, Chengdong Xia, Mingpu Wang, Zhou Li, Zhu Xiao, Haigen Wei, Xiaofei Sheng, Yanlin Jia, Chang Chen // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2014, Vol. 582, P. 786-792
51. Lijun Peng. The phase transformation and strengthening of a Cu-0.71 wt% Cr alloy / Lijun Peng, Haofeng Xie, Guojie Huang, Gaolei Xu, Xiangqian Yin, Xue Feng, Xujun Mi, ZhenYang // *Journal of Alloys and Compounds,* - 2017, - Vol. 708, - P.1096-1102
52. Weiyang Wang. Effects of minor rare earths on the microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy / Weiyang Wang, Jialun Zhu, Nannan Qin, Yufeng Zhang, Shengyao Li, Zhu Xiao, Qian Lei, Zhou Li // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2020, - Vol. 847, - Art. 155762.
53. Qu J. P. Optimization of microstructure and properties of as-cast various Si containing Cu–Cr–Zr alloy by experiments and first-principles calculation / J. P. Qu, S. P. Yue, W.S. Zhang, B.W. Dong, Y.J. Wang, J.C. Jie, T.M. Wang, T. J. Li // *Materials Science and Engineering,* - 2021, - Vol. 831, Art. 142353.
54. Jie Dai. Effect of trace silicon addition on microstructure and properties of a Cu–0.26Cr–0.14Mg alloy / Jie Dai, Muzhi Ma, Xiangpeng Meng, Gai Suna, Tianyi Zhanga, Ta Zhoua, Linhan Li, Yuxiang Zhu // *Materials Science and Engineering.* – 2021, Vol. 833 , -Art. 142511



55. Zhibo Ma. Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties / Zhibo Ma, Kaifei Zhang, Zhihao Ren, David Z.Zhang, Guibao Tao, Haisheng Xu // Journal of Alloys and Compounds. – 2020, = Vol. 828, Art. 154350.
56. Zhangping Hu. Preparation of Cu–Cr–Zr alloy by selective laser melting: Role of scanning parameters on densification, microstructure and mechanical properties / Zhangping Hu, Zunfeng Du, ZhenwenYanga, Liming Yu, Zongqing Ma // Materials Science and Engineering. + 2022, - Vol. 836, - Art. 142740.
57. Jiazhi Li. Microstructure evolution and properties of a Cu–Cr–Zr alloy with high strength and high conductivity / Jiazhi Li, Hua Ding, BaomianLi, Li Wang // Materials Science and Engineering. – 2021, - Vol. 819, - Art. 141464
58. Семенов К.Г. Низколегированные сплавы на основе меди для инновационных технологий машиностроения: монография / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов. - Курск: Университетская книга, 2018, - 153 с.
59. Киршбаум В. Международный транслятор современных сталей и сплавов / Под. ред. В. Киршбаума. - Изд. Международной инженерной академии, ИНТК, 1993, - 800 с.
60. Семенов К.Г. Низколегированные сплавы Cu-Fe для современного машиностроения / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н Панкратов, В.Б. Деев // Материалы 1-ой Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары. 22-24 сентября 2015 г.): под редакцией д.т.н. И.Е. Илларионова. - Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, - 2015, - с.38-43.
61. Семенов К.Г. Теоретические основы синтеза низколегированных медных сплавов для машиностроения / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н Панкратов, В.В. Чернов // Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2016. - с. 237-241.

62. Чурсин В.М. Перспективы синтеза низколегированных сплавов на основе меди / В.М. Чурсин // Изв. Вузов. Цветная металлургия. - 2004, - № 5, - с.71–77.
63. Чурсин В. М. Современные низколегированные сплавы на основе меди / В.М. Чурсин // Технология металлов. - 2004, - № 5, - с. 18-22.
64. Чурсин, В. М. Современные низколегированные сплавы на основе меди / В.М. Чурсин // Технология металлов. - 2004, - № 6, - с. 17-21.
65. Чурсин В.М. Составы и свойства окалиностойких низколегированных медных сплавов / В.М. Чурсин, Л.И. Гофеншефер // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 2001, - №1, - с. 14-17.
66. Гуляев Б.Б. Физико-химические основы синтеза сплавов / Б.Б. Гуляев. - Л.: изд. ЛГУ, 1980. - 192 с.
67. Дриц М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: Справочник / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, Л.С. Гузей и др.; Отв. ред. Н.Х. Абрикосов // - М.: Наука, 1979. - 248 с.
68. Линчевский Б.В. Физико-химические основы металлургического производства / Б.В. Линчевский. - М.: МГВМИ, 2013. -174 с.
69. Чурсин В.М. Рациональное использование отходов меди, загрязненных железом на металлургических предприятиях / В.М. Чурсин, К.Г. Семенов // Изв. вузов. Цветная металлургия.- 2000, № 2, с.37–40.
70. Oelsen W. Die Desoxydation von Kupferschmelzen mit Eisen, mit Phosphor und mit Schwefel / W. Oelsen // Giesserei - 1982, - Heft 6/5, - s. 383-384.
71. Suman Sarkar. Development of a new class of high strength copper alloy using immiscibility route in Cu-Fe-Si system: Evolution of hierarchical multi-scale microstructure / Suman Sarkar, Chandan Srivastava, Kamanio Chattopadhyaya // Materials Science and Engineering. - 2018, Vol. 723, -P. 38-47.
72. Аглицкий В.А. Пирометаллургическое рафинирование меди / В.А. Аглицкий. - М.: Металлургия, 1971, - 183с.

73. Фоченков Б.А. Плавка бериллиевых бронз в среде защитного газа / Б.А. Фоченков, К.Г. Семенов, А.Д. Лихарев, Д.П. Ловцов // Цветные металлы. - 2003, - № 12, - с. 78-81.
74. Фоченков Б.А. О легировании бериллиевых бронз титаном / Б.А. Фоченков, К.Г. Семенов // Metallurgy машиностроения, - 2003, - №6, с -6-8.
75. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов. Справочник / Бобылев А.В. - М.: Metallurgy, 1987, - 205 с.
76. Семенов К.Г. Низколегированные сплавы на основе меди / К.Г. Семенов // Литейщик России. - 2020, - № 3, - с. 40-44.
77. Батышев К.А. Фасонные отливки из низколегированных сплавов меди/ К.А. Батышев, А.П. Попов, К.Г. Семенов // МИР ТРАНСПОРТА, том 16, -№ 6, - с. 42–47 (2018)
78. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский , Б. Гопкинс. - М.: Metallurgy, 1965. - 428 с.
79. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. - М.: Metallurgy, 1976. -472 с.
80. Жаропрочные сплавы на основе меди. Справочник металлиста. - М.: Машиностроение, 1972, т.2. с. 459-463.
81. Свид. о гос. регистр. программ для ЭВМ № 2019665755. Программа расчета оптимального состава низколегированного трехкомпонентного сплава на основе меди / К.Г. Семенов, В.В. Чернов, К.А. Батышев, Ю.А., Свинороев, В.Ю. Виноградов; заявл. № 2019663481 от 21.10.2019; опубл.28.11.2019. - 1 с.
82. Свид. о гос. регистр. программ для ЭВМ 2021612076. Программа расчета оптимального состава низколегированного четырехкомпонентного сплава на основе меди / К.Г. Семенов, В.В. Чернов, К.А. Батышев, Ю.А. Свинороев, М.Г. Георгиевский; заявл № 2021611254 от 03.02.2021; опубл. 11.02.2021. с.-1.
83. Семенов К.Г. Разработка низколегированных сплавов меди для современного машиностроения и новых технологий / К.Г. Семенов, С.Н. Панкратов, П.И. Казаков // Литые материалы и ресурсосберегающие

технологии. Сборник трудов научно-технической конференции, посвященной 50-летию кафедры «Литейные процессы и конструкционные материалы». - ФГБОУ ВПО ВлГУ, Владимир, - 2013, - с. 94-99.

84. Батышев К.А. Низколегированные сплавы меди - новые решения современного материаловедения и перспективных технологий / К.А. Батышев, С.Н. Панкратов, К.Г. Семенов, С.В. Колосков // Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы развития литейного производства»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, 2015, - с.317-321

85. Семенов К.Г. Критерии оценки диаграмм состояния системы медь-железо / К.Г. Семенов, М.Е. Шаршуев // Технология металлов. - 2011, - № 6, - с. 22–25.

86. Панкратов С. Н. Литейные свойства низколегированных медных сплавов / С.Н. Панкратов, В. М. Чурсин, В. А. Ковригин, М. Д. Кунин // Цветные металлы. - 1994, - № 9, - с. 63–66.

87. Копылов А.В. Синтез литейных сплавов на основе системы медь – железо / А.В. Копылов, К.Г. Семенов, В.М. Чурсин // Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением: Сб. Трудов. - М.: Моск. гос. вечерн. метал. ин-т. Выпуск №5. - 2005 г. - с. 195-197

88. Копылов А.В. Особенности технологии получения износостойких низколегированных медных сплавов / А.В. Копылов, К.Г. Семенов, В.М. Чурсин // Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением: Сб. Трудов. - М.: Моск. гос. вечерн. метал. ин-т. Выпуск №5. - 2005 г. - с. 198-200.

89. Rana R. Hot shortness behavior of a copper-alloyed high strength interstitial free steel / R. Rana, W. Bleck, S.B. Singh, O. N. Mohanty // Materials Science and Engineering. - 2013, - Vol. 588, P. 288-298.

90. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. Учеб. пособие для Вузов / Б.Б. Гуляев. - Л.: Машиностроение, 1976. -216 с.

91. Семенов К.Г. Определение темпа кристаллизации низколегированных сплавов в системе Cu- Fe / К.Г. Семенов, М.Е. Шаршуев //8-я Международная научно-практическая конференция «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». - Цветная металлургия. - 2011, - №11. - с. 16-17.
92. Семенов К.Г. Особенности кристаллизации низколегированных сплавов в системе медь-железо / К.Г. Семенов, М.Е. Шаршуев // Технология металлов. 2011, №5, с. 15–19.
93. Диаграммы состояний двойных металлургических систем: Справочник В 3т: т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лакишева. - М.: Машиностроение,1996.- 992 с.
94. Пикунов М.В. Плавка металлов, кристаллизация сплавов, затвердевание отливок: Учебн. Пособие для вузов / М.В. Пикунов. – М.: МИСиС, 1997. - 376 с.
95. Kemori Nobomusa, K. Jwao, K. Zensky. Trans. Jap. Inst. Met., 1980. v.20, №5, p. 275-284.
96. Dompas J., Van Melle J., Journal. Inst. Of Metals. v. 98, № 10, 1970, p. 304-308.
97. Fisher W., Akkerman W. Eisenhüttenwerk, 1966. v.37, p. 43-47.
98. Пичугин Б.А., Линчевский Б.В., Чурсин В.М. Изв. АН СССР, Металлы, 1974 №3, с. 87-90.
99. Семенов К.Г. Металлургические особенности плавки низколегированных сплавов на основе меди / К.Г. Семенов, С.Ф. Филиппов, М.Е. Шаршуев, П.И. Казаков // Цветная металлургия, -2013, - № 6, - с. 44-51.
100. Ebnager M.A., Parbel M.A.B., Trans. Mex. Soc. AIME.1970. v.1, p. 2975-2977.
101. Pluschkill W., Engell H.J. Z. Metallkunde, 1965 (3d. 56, s.450-452).
102. Kozukaz, Oishi T., Moriame J., Just Metals, 1968, v.32, p. 1132-1137.
103. Sano K, Sakao H – Japan,Inst Metals, 1955, v.19, p. 655-659.
104. Rickert H, Wagner H. Steiner R, Chem. Jng. Techn, 1966, v.6, p.618-619.
105. Jzcob K.T., Jeffes J.H.E. Trans Inst. Mining a Met soc 1971, v.80, p. 181-189.

106. ГОСТ 13938.13-93 - Медь. Методы определения кислорода.- Межгосударственный стандарт, 1995. - 24 с.
107. Карапетьянц М.Х. Строение вещества / М.Х. Карапетьянц, С.И. Гранин. - М.: Высшая школа, 1970. - 374 с.
108. Лепинских Б.М. Структура жидкой меди и ее сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Белоусов. Свердловск, ВИНТИ, Уральский центр АН СССР, 1983. -260 с.
109. Семенов К.Г. Особенности плавки низколегированных сплавов на основе меди в индукционных печах / К.Г. Семенов, К.А. Батышев // Электromеталлургия. - 2017. - № 9. - с. 2-6.
110. Семенов К.Г. Получение новых низколегированных сплавов систем Cu—Fe для отливок в машиностроении / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов // Технология металлов. - 2017, - №8, - с. 2-6.
111. Семенов К.Г. Особенности выплавки низколегированных медных и никелевых сплавов для получения конструкционных материалов машиностроения / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Труды 1X международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», - Москва, - 2017, - с. 132-135.
112. Семенов К.Г. Особенности раскисления низколегированных медных и никелевых сплавов при плавке в индукционных печах / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов //Электromеталлургия. - 2019, - № 3, - с. 9-13.
113. Copper: The Science and Technology of the metal. N.Y., Ins. Alloys and Compauds. 1970.
114. Семенов К.Г. Наследственность в металлургических процессах плавки низколегированных сплавов меди и железа / К.Г. Семенов, К.А. Батышев // Наследственность в литейно-металлургических процессах: Материалы 8-й Всероссийской научно-техической конференции с международным участием/ отв. Ред. Проф. В.И. Никитин. - Самара: Самар.гос.техн. ун-т, - 2018, - с.178

115. Семенов К.Г. Проявление наследственности в процессах плавки низколегированных медных сплавов / К.Г. Семенов // *Металлургия машиностроения*. - 2019, - № 1. - с. 5-7.
116. Жуков В.П. Математическое моделирование кинетики восстановления оксида меди (I) продуктами неполного сгорания природного газа / В.П. Жуков, С.А. Новокрещенов, Н.Г. Агеев // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. – 2013, - № 3, - С. 58-62.
117. Жуков В.П. Математическое моделирование процессов массоотдачи в расплаве при раскислении меди мазутом / В.П. Жуков, Н.Г. Агеев, А.И. Попов, М.А. Яхнев // *Цвет. металлы*. – 2013, - №8, = С. 71-74.
118. Ватрушин Л.С. Бескислородная медь Л.С. Ватрушин, В.Г. Осинцев, А.С. Козырев. - М.: *Металлургия*, 1982. -192 с.
119. Тен Э.Б., Бадмажатова И.Б., Киманов Б.М. Кинетика раскисления жидкой меди углеродом / Э.Б. Тен, И.Б. Бадмажатова, Б.М. Киманов // *Изв. вузов. Чер. металлургия*. - 2008. - №7, - с. 41-45.
120. Куликов И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. - М.: *Металлургия*, 1975. - 504 с.
121. Жуков В.П. Математическое моделирование кинетики раскисления жидкой черновой меди углеродом / В.П. Жуков // *Ив. Вузов. Цветная металлургия*, - 2016, - №4, - с. 13-16.
122. Галдин Н.М. Цветное литье: Справочник / Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф. Иванчук и др.; Под общ. ред. Н.М. Галдина, - М.: *Машиностроение*, 1989. – 528 с.
123. Семенов К.Г. Об особенностях плавки и литья низколегированных сплавов cu-fe / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов, В.В. Чернов // *Литейное производство*. 2018., № 4., с. 13-16.
124. Jian Huang. Effect of Ni and Mn contents on the microstructure and properties of Cu-Ni-Mn-P alloy / Jian Huang, Xiangpeng Xiao, Shujun Xiong, JiaWan, Chengjun Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. = 2022, - Vol. 901, Art. 163636

125. Dawei Yuan. Influence of Ag addition on the microstructure and properties of Cu-6.5Fe-0.2Cr alloy prepared by upward continuous casting / Dawei Yuan, Xiangpeng Xiao, Jinshui Chen, Baojun Han, Hao Huang, Bin Yang // Journal of Alloys and Compounds. – 2021, Vol. 887, -Art. 161458
126. Kaixuan Chenab. Slow strain rate tensile tests on notched specimens of as-cast pure Cu and Cu–Fe–Co alloys / Kaixuan Chenab, Jiawei Zhanga, Yajun Chenc, Xiaohua Chend, Zidong Wanga, Rolf Sandström // Journal of Alloys and Compounds. - 2020, = Volume 822, - Article 153647
127. Sardar Farhat Abbas. Effect of lattice strain on the electrical conductivity of rapidly solidified copper-iron metastable alloys/ Sardar Farhat Abbas, Taek-Soo Kim // Journal of Alloys and Compounds. - 2018, - Vol. – 732, - P.129-135.
128. Sardar Farhat Abbas Effect of grain size on the electrical conductivity of copper–iron alloys / Sardar Farhat Abbas, Seok-Jun Seo, Bum-SungKim, Taek-Soo Kim // Journal of Alloys and Compounds. - 2017, Vol. 720, - P. 8-16.
129. Li Z. M Comparative studies on microstructures and properties of Cu–Ni–M alloys controlled by strong interaction between elements / Z. M. Li, X. N. Li, C.Y.Wanga, Y.H.Zhengb, Q.X.Yua, X.T.Chenga, N.J.Lia, L.X.Bia, Q.Wang, C. Dong // Journal of Alloys and Compounds. – 2019, - Vol.797, - Art. 140148
130. Li Z. M. Strong elemental interaction enhances the thermal stability of coherent precipitation strengthened Cu–Ni–Al alloys / Z. M. Li, X. N. Li, J.H.Yuan, Y.L.Hu, Y.H.Zheng, Z.L.Cheng, R.W.Liu, C.M.Bao, C. Dong // Materials Science and Engineerin. – 2021, Vol. 827, Art. 141955.
131. Колосков В.Ф. Покровно-рафинирующий флюс для плавки медно-никелевых сплавов/ В.Ф. Колосков, К.Г. Семенов, Н.А. Степанов, В.М. Чурсин // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 1996, - № 4, - с.22-24.
132. Wanneng Liao. Relationship and mechanism between double cold rolling-aging process, microstructure and properties of Cu–Ni–Si alloy prepared by two-phase zone continuous casting / Wanneng Liao, Xuefeng Liu, Yaohua Yang // Materials Science and Engineering. - 2020, - Vol.797, - Art. 140148



133. Yongfeng Geng. Excellent mechanical properties and high electrical conductivity of Cu-Co-Si-Ti alloy due to multiple strengthening / Yongfeng Geng, Yijie Ban, Xu Li, Yi Zhang, Yanlin Jia, Baohong Tian, Meng Zhou, Yong Liu, Alex A.Volinsky, Kexing Song, Shunlong Tang // *Materials Science and Engineering*. - 2021, Vol. 821, Art. 141639
134. Семенов К.Г. Особенности получения меди марки М1р из вторичных шихтовых материалов / К.Г. Семенов, С.Ф. Филиппов // *Состояние, проблемы и перспективы развития металлургии и обработки металлов давлением: Труды Моск. гос. вечерн. метал. ин-та и Союза Кузнецов. Выпуск №4*. - Москва, - 2004, - с. 97-101.
135. Jian Huang. Effect of Ni and Mn contents on the microstructure and properties of Cu-Ni-Mn-P alloy / Jian Huang, Xiangpeng Xiao, Shujun Xiong, JiaWan, Chengjun Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2022, - Vol. 901, = Art. 163636.
136. Линчевский Б.В. Термодинамика и кинетика взаимодействия газов с жидкими металлами / Б.В. Линчевский.- М.: Металлургия, 1986. - 222 с.
137. Ruoshan Lei. Microstructure and properties of nanocrystalline copper–niobium alloy with high strength and high conductivity / Ruoshan Lei, Shiqing Xu, Mingpu Wang,, Huanping Wang // *Materials Science and Engineering*. – 2013, Vol. 586, - P. 367-373,
138. Muzhi Maa. Microstructure and properties of Cu–Mg–Ca alloy processed by equal channel angular pressing / Muzhi Maa, Zhou Liab, Wenting Qiu, Zhu Xiaoa, Ziqian Zhaoa, Yanbin Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2019, - Vol. 788, - P. 50-60
139. Huan Weia. Effects of multiple trace alloying elements on the microstructure and properties of Cu-4wt% Ti alloys / Huan Weia, Yanchao Cuia, Huiqi Cuia, Yinghui Weia, Lifeng Hou // *Materials Science and Engineering*. - 2017, - Vol.707, - P. 392-398.
140. Zeeshan Alia. Investigation on the tribological properties of copper alloy reinforced with Gr/ZrO<sub>2</sub> particulates by stir casting route / Zeeshan Alia,

- V.Muthuraman, P. Rathnakumara, P. Gurusamyc, Madeva NagaraI // *Materials Today*. – 2020, - Vol. 33, - Part 7, P. 3449-3453
141. Чуркин Б. С. Теоретические основы литейных процессов: Учебн. / Б. С. Чуркин. Под ред. Э.Б. Гофмана. - Екатеринбург, 2006. - 454 с.
142. ГОСТ 4515-93 - Сплавы медно - фосфористые. Межгосударственный стандарт. – 1997. - 10 с.
143. Корольков А.М. Литейные свойства металлов и сплавов / А.М. Корольков. – М.: Наука, 1979. - 199 с.
144. Панкратов С.Н. Влияние микролегирования на литейные свойства меди / С.Н. Панкратов, К.Г. Семенов, К.А. Батышев // *Заготовительные производства в машиностроении*. - 2014. - № 9. - с. 18-20.
145. Панкратов С.Н. Влияние малых добавок легирующих элементов на плотность отливок из Cu - сплавов / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // *Литейное производство*, - 2014, - №5, - с.5-7.
146. Панкратов С.Н. Влияние малых легирующих элементов на литейные свойства меди / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // *Литейщик России*, - 2014, - №. 10, - с.37-39.
147. Панкратов С.Н. Влияние малых легирующих элементов на литейные свойства меди / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // *Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 6-го Регионального научно-технического совещания [Электронное издание]* / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, - 2014, - с. 61-65.
148. Панкратов С.Н. Герметичность медных отливок / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // *Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы развития литейного производства»*: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2015, - с. 256-260.
149. Панкратов С.Н. Исследование герметичности отливок из низколегированных медных сплавов / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г.

Семенов // Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства: Материалы 6-го Регионального научно-технического совещания [Электронное издание] / отв. редактор проф. В.И. Никитин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, - 2014, -с. 65 -70

150. Пшеничный В.В. Герметичность высоконагруженных алюминиевых литых деталей / В. В. Пшеничный, Ю. Ф. Иванов. - М.: Мир, 2002. – 200 с.

151. Панкратов С.Н. Герметичность отливок из меди при легировании оловом и железом / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Международный научный журнал. - 2014, - № 4, = с.90-93.

152. Панкратов С.Н. Литейно-технологические свойства сплавов системы Cu-Fe / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов, В.Б. Деев // Материалы 1-ой Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары. 22-24 сентября 2015 г.): под редакцией д.т.н. И.Е. Илларионова. Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, 2015, с. 44-49.

153. Панкратов С.Н. Свойства меди легированной никелем и кремнием / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2016, -с.203-207.

154. Панкратов С.Н. О влияние малых добавок олова и железа на герметичность отливок из меди / С.Н. Панкратов, К.Г. Семенов, К.А. Батышев, А.А. Смолькин // Труды Международной научно-практической конференции «Наука, образование и производство – ведущие факторы Стратегии «Казахстанн 2050» (Сагиновские чтения №6), - 2014, - ч. 2. - с . 357-358.

155. Семенов К.Г. Изменение содержания газов при плавке бескислородной меди в индукционных канальных печах / К.Г. Семенов, Б.А. Фоченков. // Приоритеты развития отечественного автотракторостр. и подготовки

инженерных и научных кадров. Труды XXXIX Междунар. Научно-технич. Конференции ААИ. - Москва, - 2002, - с. 33-34.

156. Семенов К.Г. Совершенствование технологии подготовки расплава меди для литья слитков / К.Г. Семенов, Б.А. Фоченков, Д.П. Ловцов // Генезис, теория и технология литых материалов. Труды 1-ой Международной научно-технической конфер. - Владимир, - 2002, - с.88-90,

157. Панкратов С.Н. Герметичность медных отливок / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы развития литейного производства»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2015,- с. 256-260.

158. Панкратов С.Н. Исследование трещиностойкости низколегированных медных сплавов / С.Н. Панкратов, К.Г. Семенов, К.А. Батышев // Материалы 1-ой Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары. 22-24 сентября 2015 г.): под редакцией д.т.н. И.Е. Илларионова. - Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, - 2015, - с. 98-101.

159. Панкратов С.Н. Исследование трещиностойкости низколегированных медных сплавов / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Литейщик России, - 2016, - №. 4, - с. 35-36.

160. Панкратов С.Н. Свойства меди легированной никелем и кремнием / С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2016. - с.203-207.

161. Панкратов С.Н. Исследование трещиностойкости низколегированных медных сплавов/ С.Н. Панкратов, К.А. Батышев, К.Г. Семенов // Всероссийская научно-практическая конференция «Состояние и перспективы развития литейных технологий и оборудования в цифровую эпоху»: Сб. трудов. – М.: Университет машиностроения, - 2016. - с. 207-216.

162. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. - с. 275.
163. Семенов К.Г. Низколегированные сплавы на основе меди / К.Г. Семенов //Литейщик России. - 2020, - № 3, - с. 40-44.
164. Семенов К.Г. Особенности технологии получения низколегированных сплавов меди с железом / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов, В.В. Чернов // Электротехнология. – 2020, - № 7, - с. 3-8.
165. Семенов К.Г. Применение фасонных отливок из низколегированных сплавов меди для реновации деталей транспортного машиностроения / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии реновации в машиностроении», посвященной 150-летию факультета «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н.Э. Баумана (4-5 февраля 2019 г., Москва), М.: ИИУ МГОУ, - 2019, - с. 211-214.
166. Семенов К.Г. Металлургические особенности подготовки расплава низколегированных медных сплавов / К.Г. Семенов //Литейщик России. - 2019, - № 6, - с. 19-22.
167. Пат. № 2781701. Низколегированный сплав на основе меди и способ его плавки. МПК С22С 1/02 (2006.01) / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, М.Г. Георгиевский, С.Н. Панкратов, С.В. Колосков, Ю.А. Свинороев; Оpubл. 17.10.2022, Бюл. № 29. с.-1.
168. Семенов К.Г. Исследование режимов термообработки двухкомпонентного низколегированного сплава медь-железо (2,6%) / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов. Сборник научных статей Международной научно-технической конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика А.А. Байкова. Курск, - 2020. - С. 166-168.
169. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов / Б.Г. Лившиц, В.С. Крапошин, Я.Л. Липецкий. - М.: Металлургия, 1980. -322 с.

170. Ягодкин Ю.Д. Применение электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа для определения размеров структурных элементов в нанокристаллических материалах / Ю.Д. Ягодкин, С.В. Добаткин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2007. - Т. 73. - № 1. - С. 38.
171. Семенов К.Г. Металлургические особенности плавки низколегированных сплавов на основе меди / К.Г. Семенов, М.Е. Шаршуев // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-11) Сборник статей III Международной научно-технической конференции. – Курск, - 2011, - с. 182-185.
172. Семенов К.Г. Низколегированные медные сплавы – новые возможности современных технологий / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, С.Н Панкратов, В.В. Чернов // Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении и литейном производстве» (Чебоксары. 11-14 октября 2016 г.): под редакцией д.т.н. И.Е. Илларионова. - Чебоксары: Чуваш. гос. ун-та, - 2016, - с. 215-220.
173. Семенов К.Г. Разработка составов низколегированных медных сплавов для машиностроительных технологий / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов, С.Н Панкратов // Современные материалы, техника и технологии. Научно-практический журнал. 2017, №1(9), с. 190 – 195.
174. Semenov K.G. Low alloy "cu-fe" for modern machinery / K.G. Semenov, K.A. Batyshev, S.N. Pankratov, N.A. Taranenko // Экономика. Менеджмент. Инновации, - 2017, -№ 2 (8), - с. 60-64.
175. Семенов К. Г. Инновационные низколегированные сплавы на основе меди для производства фасонного литья / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Инновационные технологии в литейном производстве: Сборник трудов Межд. Науч.-технич. конф. посвящённой 150-летию Ф-та «Машиностроительные технологии» и кафедры «Технологии обработки материалов» МГТУ им. Н. Э. Баумана (22–23 апреля 2019 г., Москва) / под общ. ред. К. А. Батышева, К. Г. Семенова. – М.: ИИУ МГОУ, - 2019. - с. 221-223.

176. Семенов К.Г. Анализ легирующих элементов для синтеза низколегированных сплавов на основе меди / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Заготовительные производства в машиностроении. 2018, Т. 16, № 9, с. 423-425.
177. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
178. Еланский, Г.Н. Строение и свойства жидкого металла – технология – качество / Г.Н. Еланский, В.А. Кудрин. – М.: Metallurgia, 1984. – 239 с.
179. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
180. Никитин, В.И. О проблеме металлургической наследственности / В.И. Никитин // Тез. докл. I Всесоюзн. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Днепропетровск: ДметИ, 1979. – С.56-59.
181. Никитин, В.И. История и перспективы явления наследственности в литейных процессах / В.И. Никитин // Труды VII Междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах» / отв. ред. проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 53-64.
182. Гаврилин, И.В. Наследственность в литых сплавах / И.В. Гаврилин // Труды VII междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах» / отв. ред. проф. В.И. Никитин. – Самара, 2008. – С. 40-42.
183. Никитин, В.И. Строение и свойства лигатуры в твердом и жидком состояниях / В.И. Никитин, П.С. Попель [и др.] // Физические свойства металлов и сплавов: межвуз. сб. науч. тр. – Свердловск: УПИ, 1983. – С. 96-102.
184. Никитин, К.В. Повышение эффективности производства литых изделий из алюминиевых сплавов функционального и конструкционного назначений на основе управления структурой и свойствами шихтовых металлов: автореф. дис. докт. техн. наук / Никитин Константин Владимирович. – Красноярск, 2013. – 37 с.

185. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах: Учебное пособие по курсу лекций / В.И. Никитин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. – 170 с.
186. Никитин, В.И. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. пособ. по курсу лекций / В.И. Никитин. – Ч.1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 115 с.
187. Деев, В.Б. Исследование режимов выдержки при перегреве шихты бинарных силуминов / В.Б. Деев [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 10. – С. 52-54.
188. Кривопалов, Д.С. Получение и применение наноструктурированных модифицирующих лигатур для алюминиевых сплавов / Д.С. Кривопалов, К.В. Никитин [и др.] // Литейное производство. – 2014. – № 5. – С. 5-7.
189. Никитин, В.И. Исследование влияния строения шихтовых материалов на структуру и механические свойства сплавов системы Al-Pb / В.И. Никитин, Д.В. Сурков // Технология легких сплавов. – 1999. – № 3. – С. 33-37.
190. Косников Г.А. Получение заготовок из сплавов в твердожидком состоянии / Г.А. Косников // Литейщик России. – 2003. – № 4. – С. 27-31.
191. Никитин, К.В. Перспективы применения физических способов воздействия при жидкофазном получении алюминиевых сплавов, армированных или модифицированных наноразмерными неметаллическими частицами / К.В. Никитин, В.И. Никитин [и др.] // Литейщик России. – 2013. – № 7. – С. 29-32.
192. Никитин, К.В. Наследственное влияние структуры шихтовых металлов на плотность алюминиевых расплавов системы Al-Si / К.В. Никитин, В.И. Никитин [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 6. – С. 22-27.
193. ГОСТ 23.224-86. Обеспечение износостойкости изделий. Методы оценки износостойкости восстановленных деталей. - Межгосударственный стандарт. 1987, -139 с.
194. Гаркунов Д.Н. Триботехника (конструирование, изготовление и эксплуатация машин): Учебник / Д.Н. Гаркунов. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МСХА, - 2002. 632 с.



195. Гаркунов Д.Н. Триботехника (износ и безизноность): Учебник/ Д.Н. Гаркунов. 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Изд-во МСХА», 2001. - 616 с.
196. Гаркунов Д.Н. Виды трения и износа. Эксплуатационные повреждения деталей машин / Д.Н. Гаркунов, П.А. Корник. - М.: Изд-во МСХА, 2003. - 344 с.
197. Гаркунов Д.Н. Триботехника: учебное пособие / Д.Н. Гаркунов, Э.Л. Мельников, В.С. Гаврилюк. 2-е изд. стер. – М.: КНОРУС, 2015. – 408 с.
198. Семенов К.Г. Композиционные материалы на основе низколегированной меди / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Теория и практика литых композ. материалов: сб. тр. междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 55-летию каф. «Технологии функциональных и конструкционных материалов». 10 – 12 дек. 2018 г., Владимир / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых ; Владим. регион. отд-ние Рос. ассоц. литейщиков ; Владим. регион. отд-ние Рос. акад. естеств. наук. – Владимир : Изд-во ВлГУ, - 2019, - с.81-84.
199. Семенов К.Г. Анализ легирующих элементов для синтеза низколегированных сплавов на основе меди / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.В. Чернов // Заготовительные производства в машиностроении. - 2018, - Т. 16, - № 9, - с. 423-425.
200. Y. Svinoroev, K. Batyshev ,V. Deev, K. Semenov , V. Bykadorov, E. Prusov. Application of Liquid Glass Mixtures with Improved Knocking-Out Ability in Castings Production for Railway Transport. ARCHIVES of FOUNDRY ENGINEERING, Volume 19 , Issue 3, 2019, p. 27 – 32
201. Semenov K.G. Effective cover-and-protective flux in melting copper, nickel and their alloys / K.G. Semenov, B.A. Fochenkov // Litejnoe Proizvodstvo, 2003, (7), PP. 12–14.
202. Fochenkov B.A. /Melting of beryllium bronzes in the atmosphere of shielding gas // B.A. Fochenkov, K.G. Semenov, A.D. Likharev, D.P. Lovtsov // Tsvetnye Metally, 2003, (12), PP. 78–81.

203. Mochalov N.A. Open melting of oxygenfree copper / N.A. Mochalov, K.G. Semenov, B.A. Fochenkov // *Litejnoe Proizvodstvo*, 1998, (2-3), PP. 25-26
204. ProCAST, ESI Group, France, [www.esi-group.com](http://www.esi-group.com).
205. Моделирование литья деталей аэрокосмического назначения в ProCAST / Учебное пособие. – Д.Г. Черников, В.Г. Смелов, Р.А. Вдовин, А.Г. Шляпугин. – Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет, 2012. – 183 с.
206. Базовый учебный курс по работе в программных продуктах ProCAST, Visual-CAST / 2011 г. Группа компаний «PLM Урал» - «Делкам Урал». – 174 с.
207. Батышев К.А. Литье с кристаллизацией под давлением. – М.: Изд-во МГОУ, 2009. -150 с.
208. Fochenkov, B.A. Does the metal melting in electric induction furnaces with one-directional bronze BrAZh9-4 melt motion improve metal quality (Article) / B.A. Fochenkov, K.G. Semenov // Avtomobil'naya Promyshlennost. - Issue 5, - 2001, - PP. 27-28
209. Семенов К.Г. Термодинамика диффузионного раскисления углеродом при плавке низколегированных сплавов меди / К.Г. Семенов // *Литейщик России*. – 2021, - № 12, - с. 29-34.
210. Семенов К.Г. Технология плавки низколегированных никелевых сплавов для современного машиностроения / К.Г. Семенов. – Москва: Первый том, -2021. – 76 с.
211. Svinoroev Y.A. The evaluation of possibilities of modern level casting bindings on the technological lignin basis practical appliance / Y.A. Svinoroev, V.V. Dyadichev, K.A. Batyshev, K.G. Semenov, A.V. Dyadichev, S.Y. Chornobay, S.G. Menyuk // International scientific practical conference materials science, shape-generating technologies and equipment 2020 (ICMSSTE 2020), - B.S. MATEC Web of Conferences, - Vol. 315, - Art. 03004.
212. Lomakin I. Microstructure, mechanical properties and aging behaviour of nanocrystalline copper–beryllium alloy / Ivan Lomakin, Miguel Castillo-Rodríguez,

Xavier Sauvage // *Materials Science and Engineering*. - 2018, - Vol. 744, - P. 206-214.

213. He Wei. Correlation mechanism of grain orientation/microstructure and mechanical properties of Cu–Ni–Si–Co alloy / He Wei, Yinli Chen, Yina Zhao, Wei Yu , Lan Su, Di Tang // *Materials Science and Engineering*. - 2021, - Vol. 814, - Art. 141239.

214. Семенов К.Г. Моделирование технологии кокильного литья низколегированных сплавов меди с железом / Семенов К.Г., В.В. Чернов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов // *Литейщик России*. - 2022. - № 2, - с. 37-43.

215. Семенов К.Г. Моделирование процесса затвердевания отливок из низколегированного медного сплава / Семенов К.Г., В.В. Чернов, К.А. Батышев, С.Н. Панкратов // *Литейное производство*. - 2022. - № 4, - с. 10-11.

216. Свид. о гос. регистр. программ для ЭВМ № 2022618081. Программа расчета прочностных свойств дисперсионно-твердеющего сплава меди с железом после термического отжига / К. Г. Семенов, В. В. Чернов, М.Г. Георгиевский, К. А. Батышев, Ю.А. Свинороев; заявл. 2022618081 от 22.04.22; опубл. 19.05.22. с. -1.

217. Семенов К.Г. Исследование свойств низколегированного сплава меди с железом из вторичных материалов / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.Б. Деев, Ю.А. Свинороев // *Цветные металлы*. – 2022,- №5, - с.73-78.

218. Семенов К.Г. Исследование режимов термообработки двухкомпонентного инновационного сплава меди с железом / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.Б. Деев, Ю.А. Свинороев // *Цветные металлы*. – 2022, -№ 11, - с.81-86.

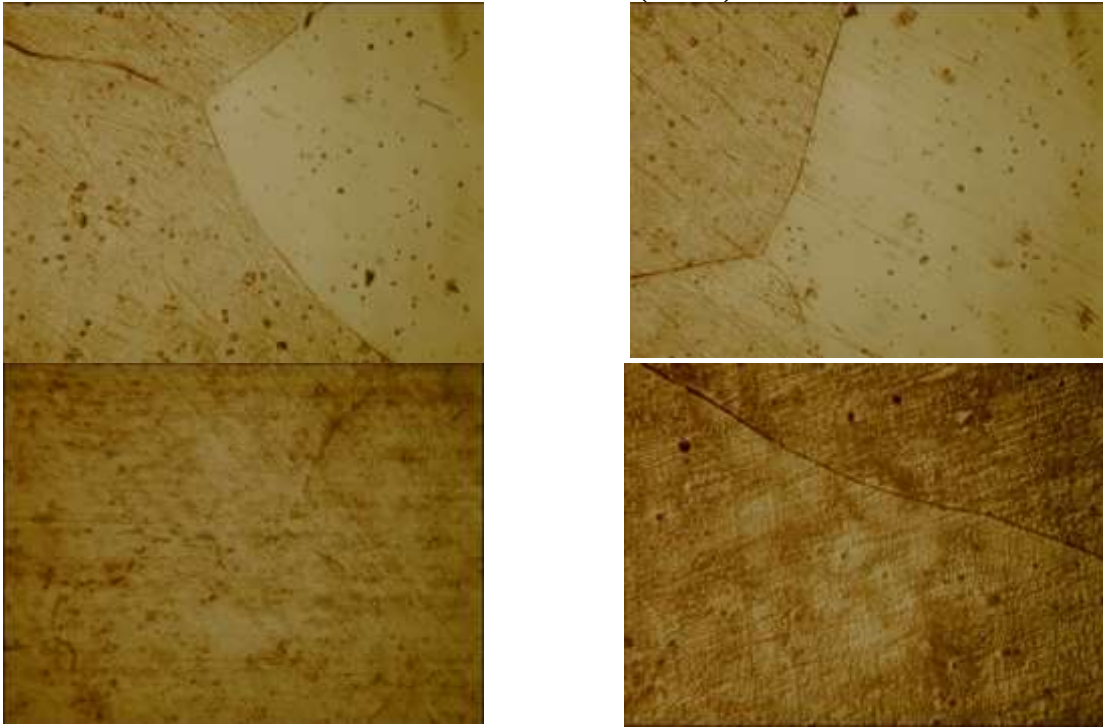
219. Семенов К.Г. Влияние переплавных процессов на свойства низколегированного сплава меди с железом / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, В.Б. Деев, Ю.А. Свинороев // *Цветные металлы*. – 2023, -№ 3, - с. 61-66.

220. Пат. № 212314 РФ. Шестеренный насос. СПК F04 (2022.05) / К.Г. Семенов, К.А. Батышев, М.Г. Георгиевский., Ю.А. Свинороев, Е.О. Решиков, А.Д.

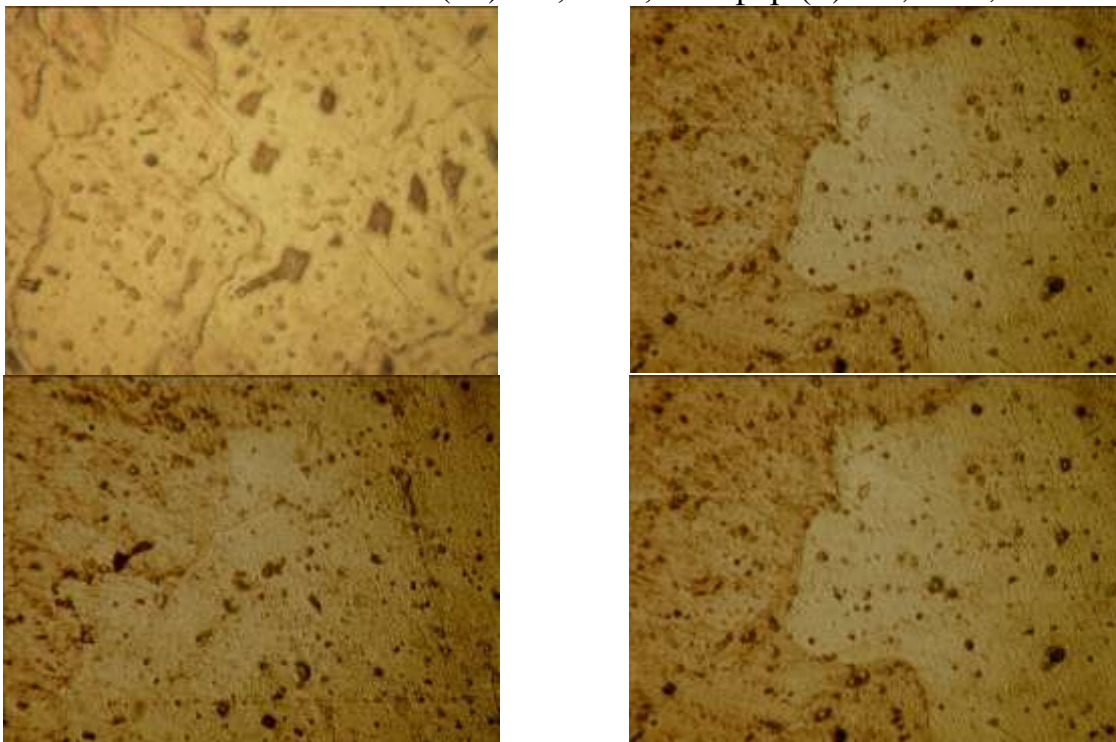
Ворончихин. заявл. № 2021131502 от 27.10.21; опубл. 15.07.22, бюл. № 20. с. -  
1.

221. Семенов К.Г. Исследование антифрикционных характеристик сплава меди с железом / К.Г. Семенов, А.В. Щедрин, К.А. Батышев // Литейное производство. – 2022, -№ 10, с. 14-15.

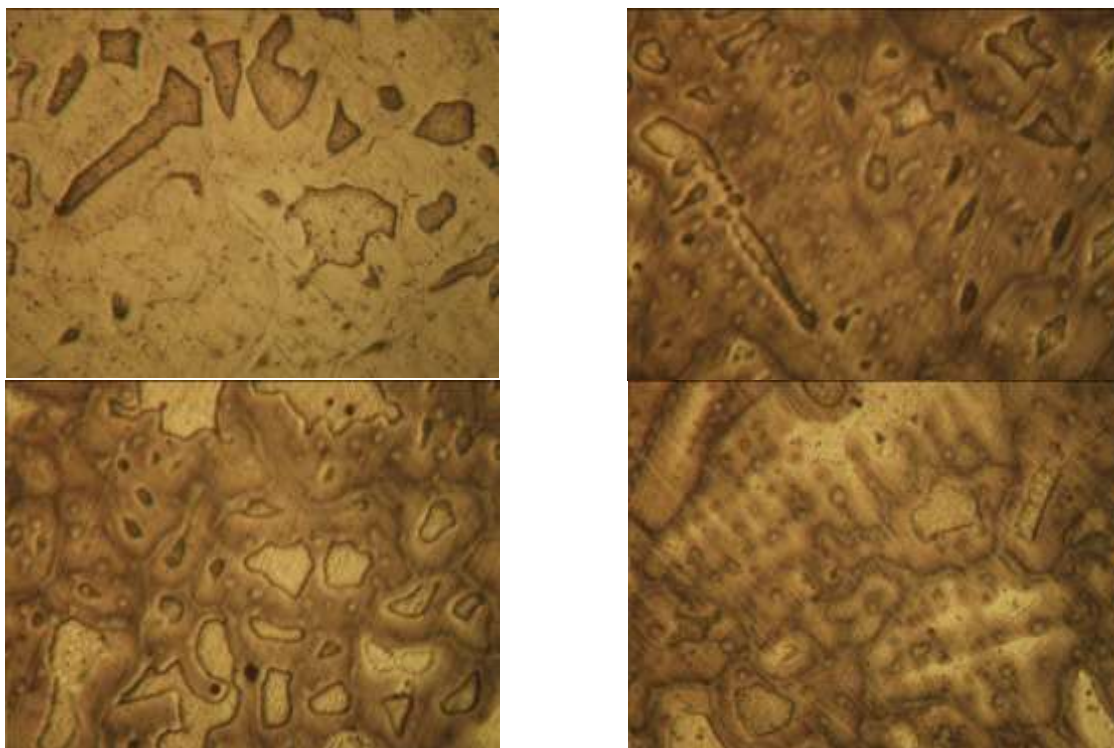
**ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Микроструктуры литых низколегированных сплавов  
медь-железо. (x100)**



Сплав 1- Железо (Fe) – 0,25 %; Фосфор (P) – 0,06 %,


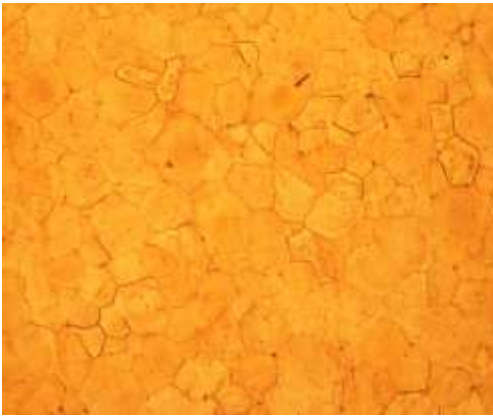
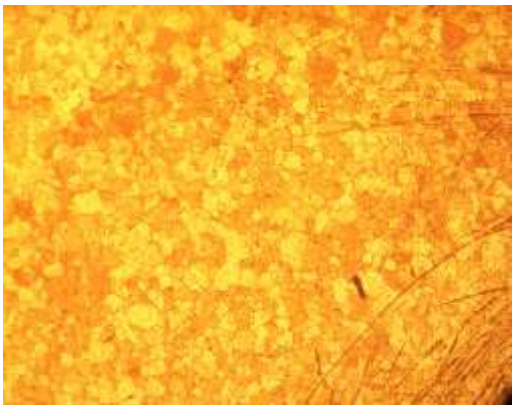

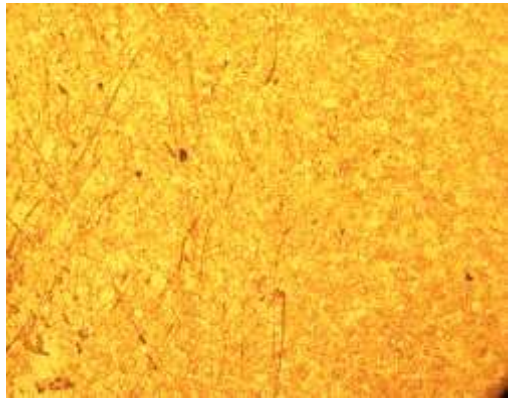



Сплав 2 – Железо (Fe) – 1,0 %; Цинк (Zn) – 0,35 %; Фосфор (P) – 0,3 %,

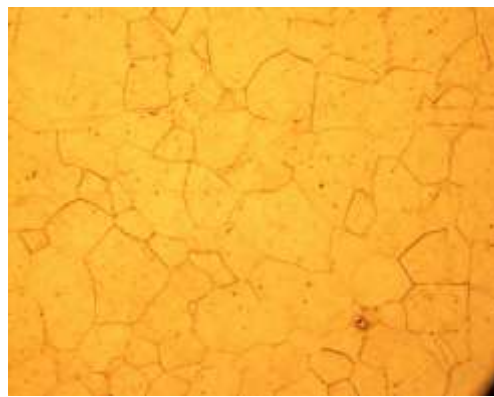
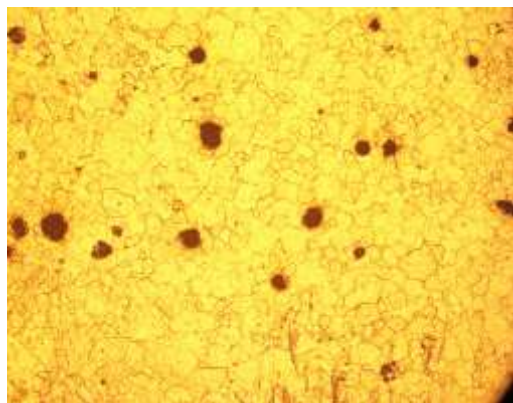


**Сплав 3 - Железо (Fe) – 2,0 %; Цинк (Zn) – 0,05÷0,2 %; Фосфор (P) – 0,15 %.**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Микроструктуры сплава Медь – 2,65%Железо после старения**

№ п/п Литое Состоя.	x 50	x 200
Старе- Рение 300 °С		
Старе- Рение 350 °С		
Старе- Рение 400 °С		

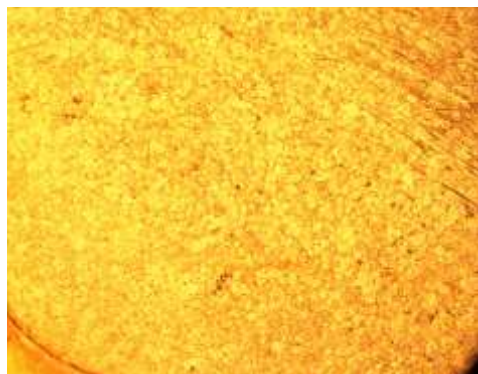
Старе-  
Рение  
450<sup>0</sup>С  
Ж



Старе-  
Рение  
500<sup>0</sup>С



Старе-  
Рение  
550<sup>0</sup>С



Старе-  
Рение  
600<sup>0</sup>С





Старе-  
Рение  
650 °С  
Л



Старе-  
Рение  
700 °С



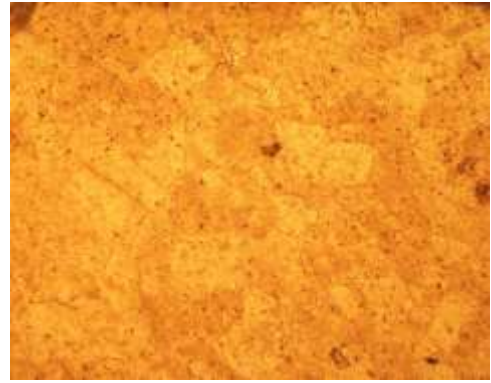
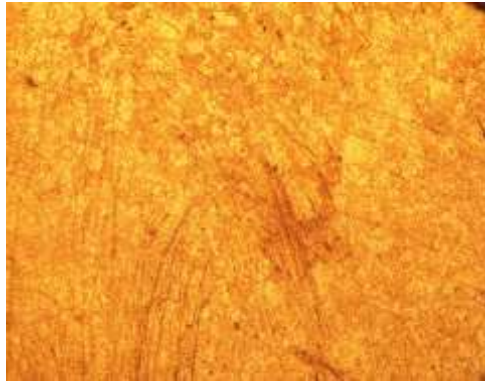
Старе-  
Рение  
750 °С



Старе-  
Рение  
800 °С



Старе-  
Рение  
850 °С



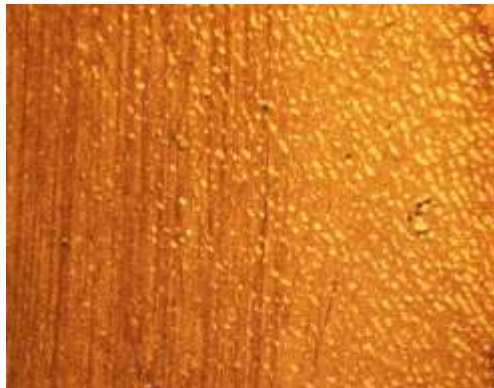
Старе-  
Рение  
900 °С



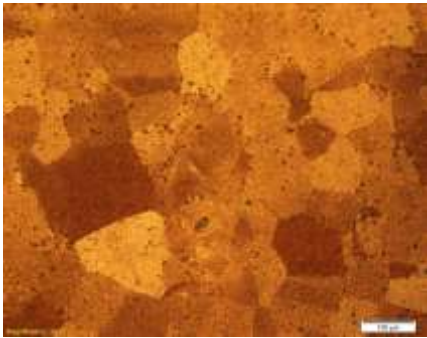
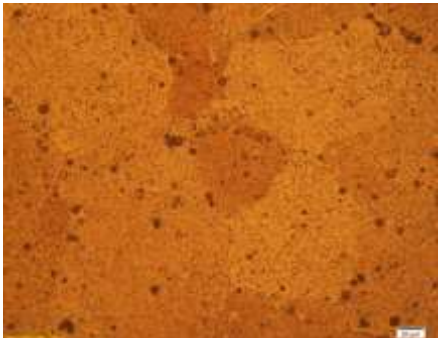

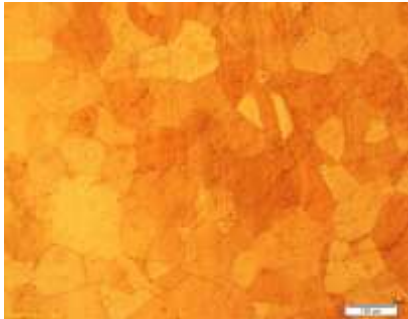



Старе-  
Рение  
950 °С



Старе-  
Рение  
1000 °С

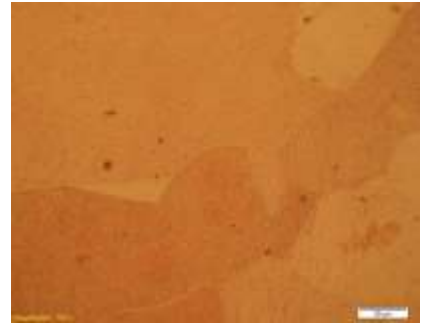
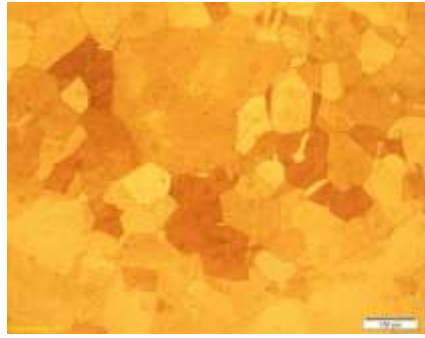


**ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Микроструктуры сплава Медь – 2,65%Железо после закалки со старением**

№ п/п	х 200	х 500
Закалка 1030 °С		
Закалка 1030 °С +старение 700 °С		
Закалка 1030 °С +старение 600 °С		
Закалка 1030 °С +старение 300 °С		

С

Закалка  
1030 °С  
+старение  
400 °С

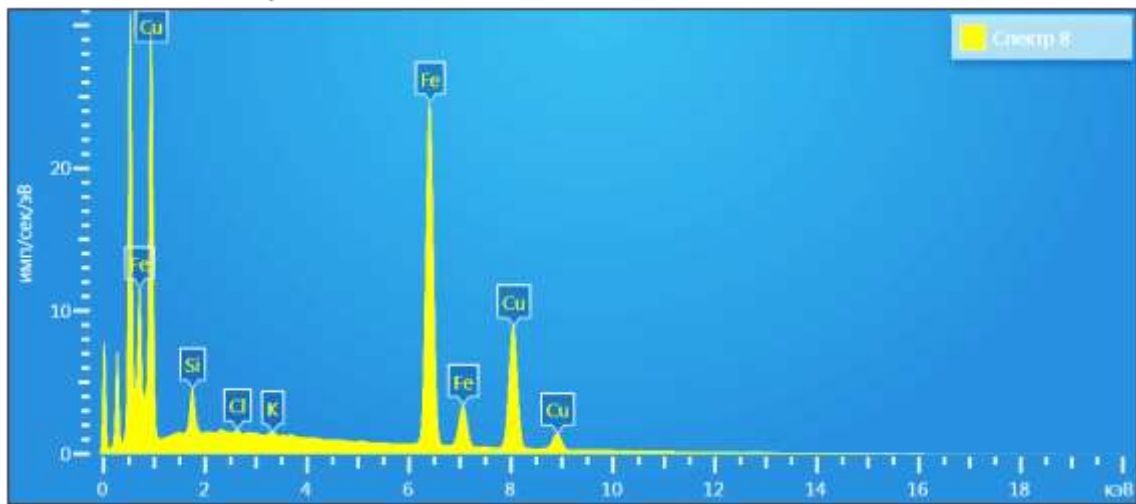
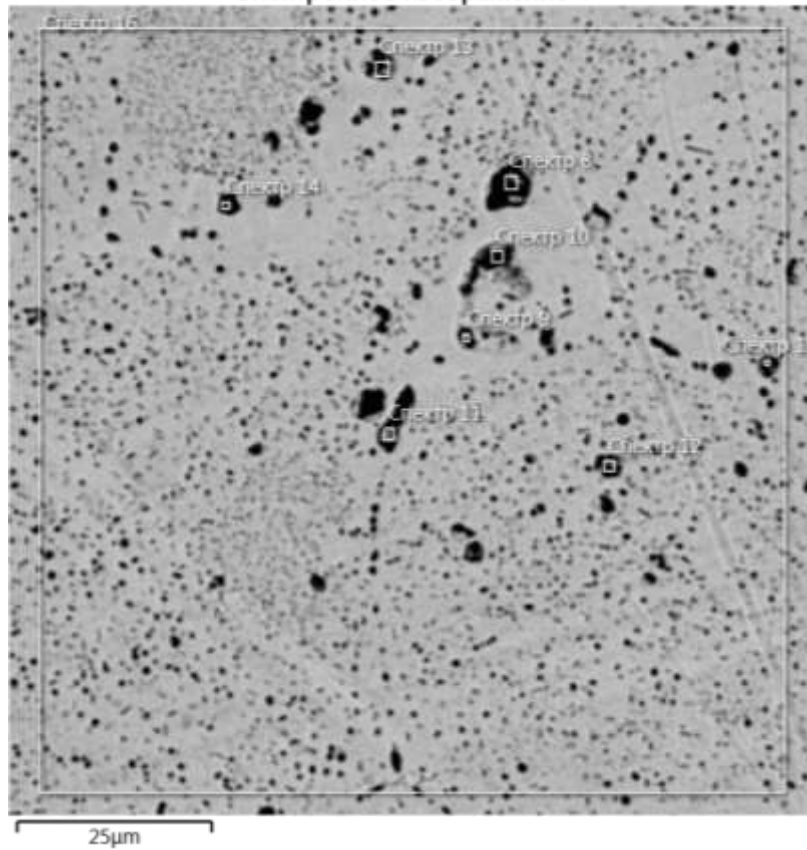


Закалка  
1030 °С  
+старение  
500 °С



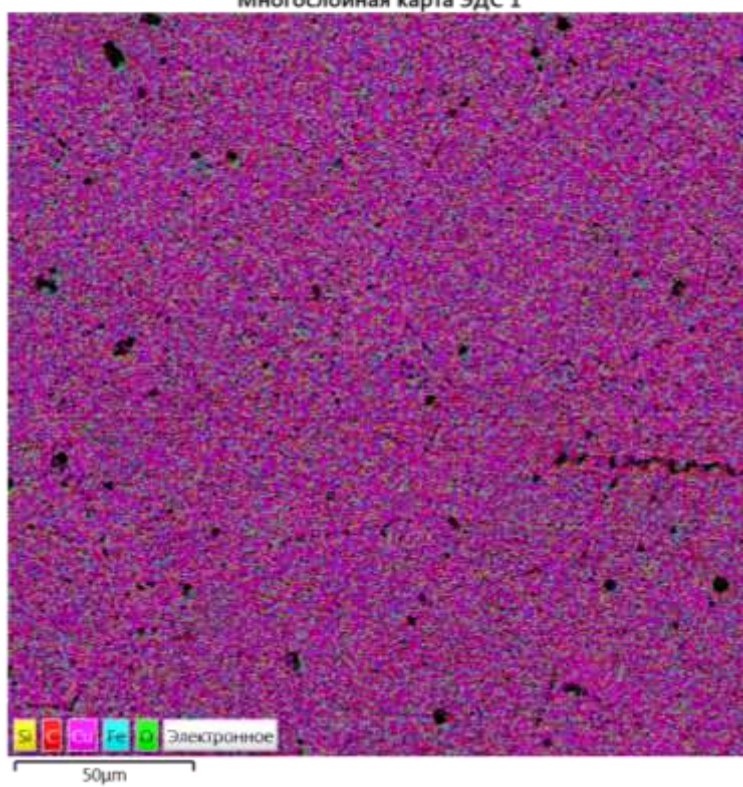
**ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Рентгеноспектральный анализ и карта распределения легирующих компонентов сплава Медь - 2,65 % железа после термообработки закалка со старением**

Электронное изображение 4

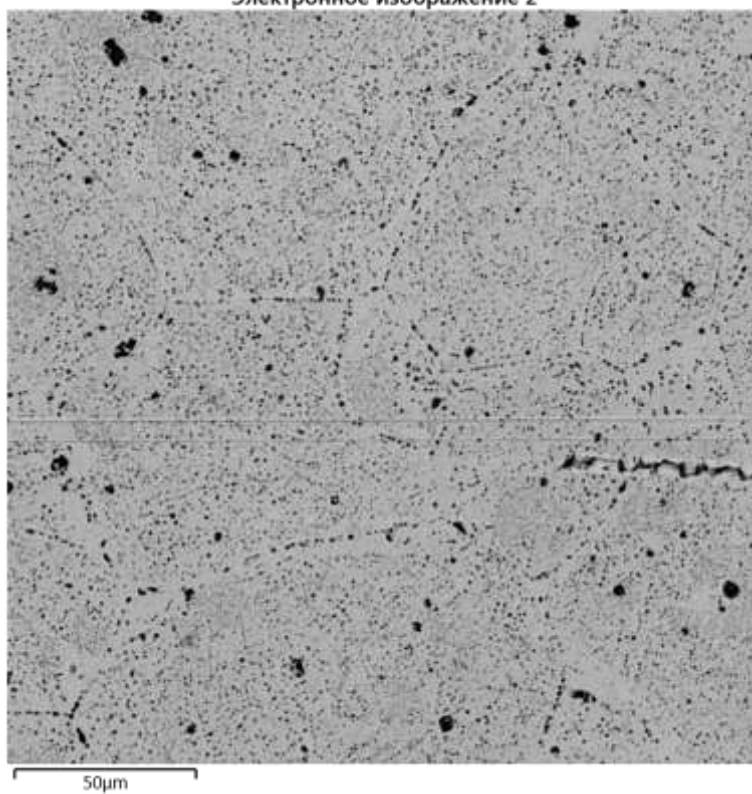


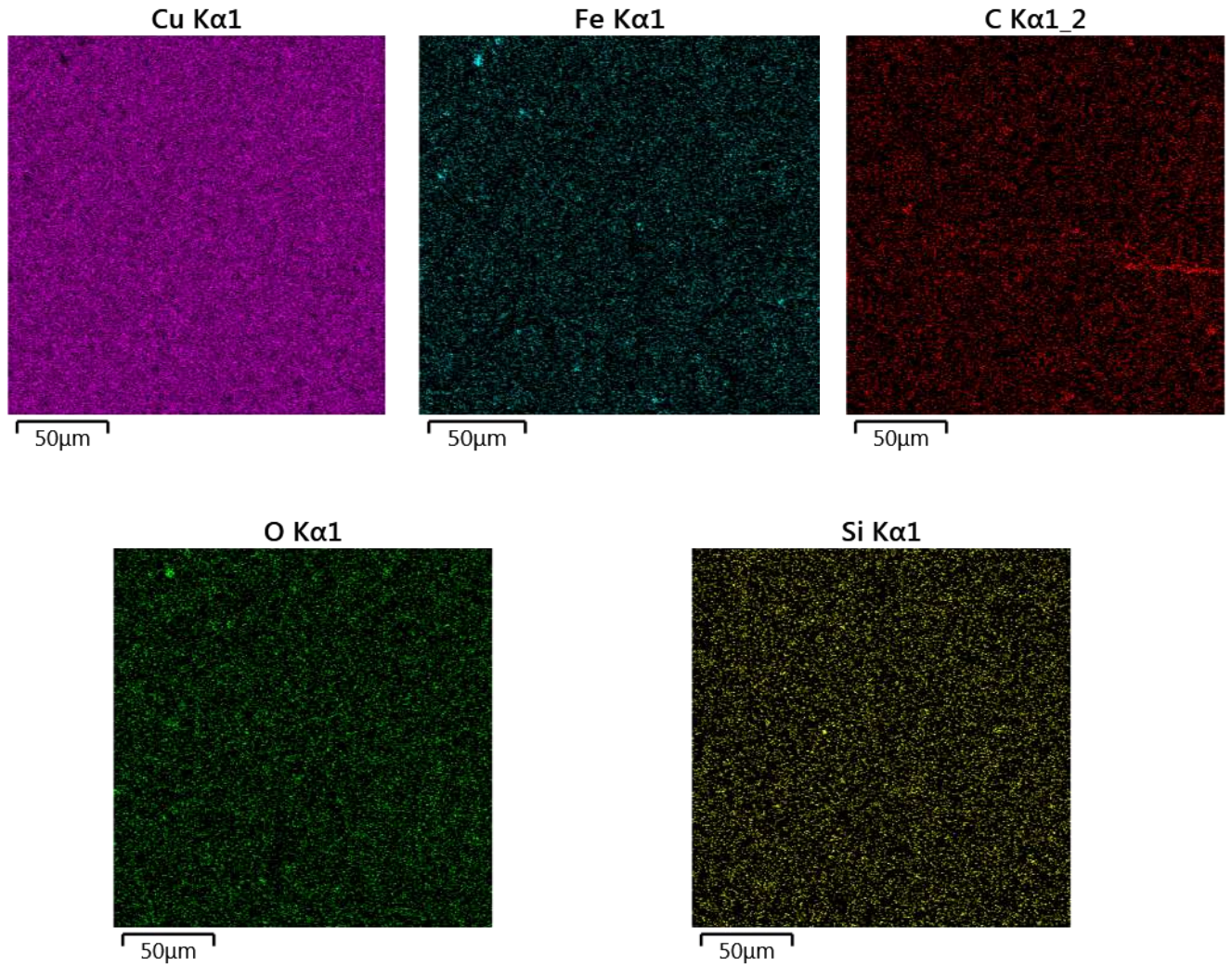
Спектр 8				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
O	К серия	27.48	0.26	57.59
Si	К серия	1.61	0.07	1.93
Fe	К серия	40.46	0.26	24.29
Cu	К серия	30.12	0.29	15.89
Cl	К серия	0.18	0.05	0.17
K	К серия	0.14	0.05	0.12
Сумма		100.00		100.00

Многослойная карта ЭДС 1



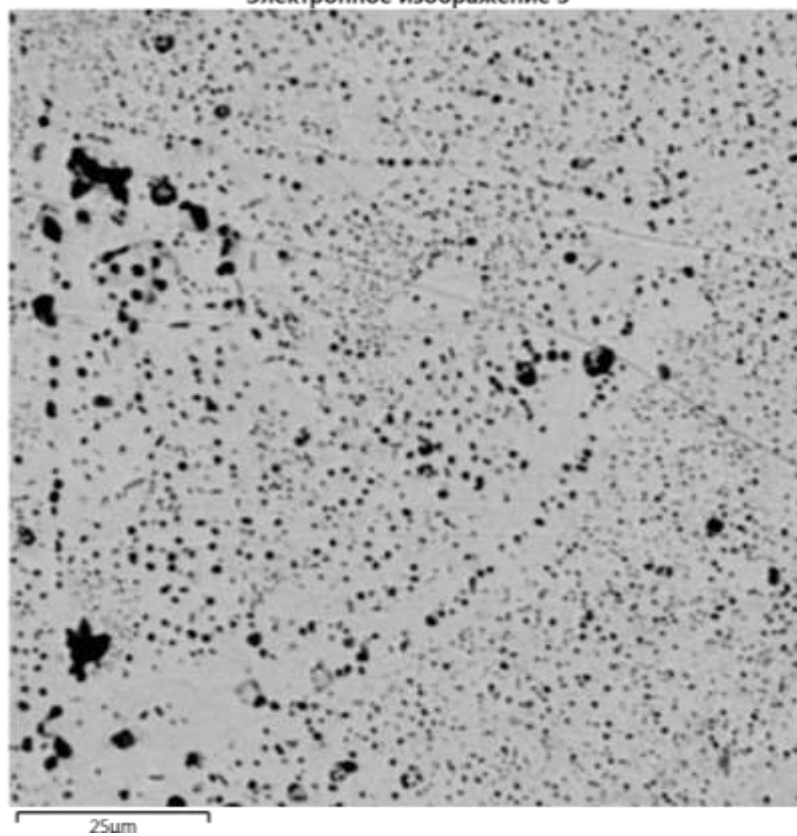
Электронное изображение 2



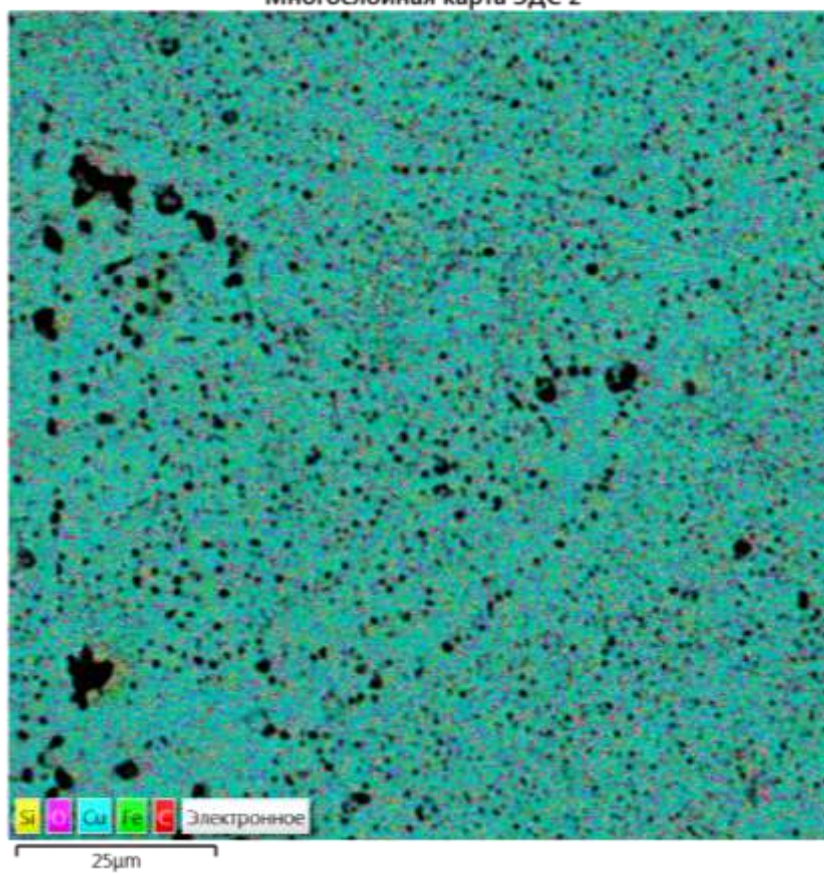


<b>Суммарный спектр карты</b>				
<b>Элемент</b>	<b>Тип линии</b>	<b>Вес %</b>	<b>Сигма Вес %</b>	<b>Атом. %</b>
O	K серия	2.61	0.06	9.59
Fe	K серия	1.99	0.03	2.09
Cu	K серия	95.15	0.07	87.85
Si	K серия	0.17	0.02	0.36
Cl	K серия	0.07	0.02	0.12
Сумма		100.00		100.00

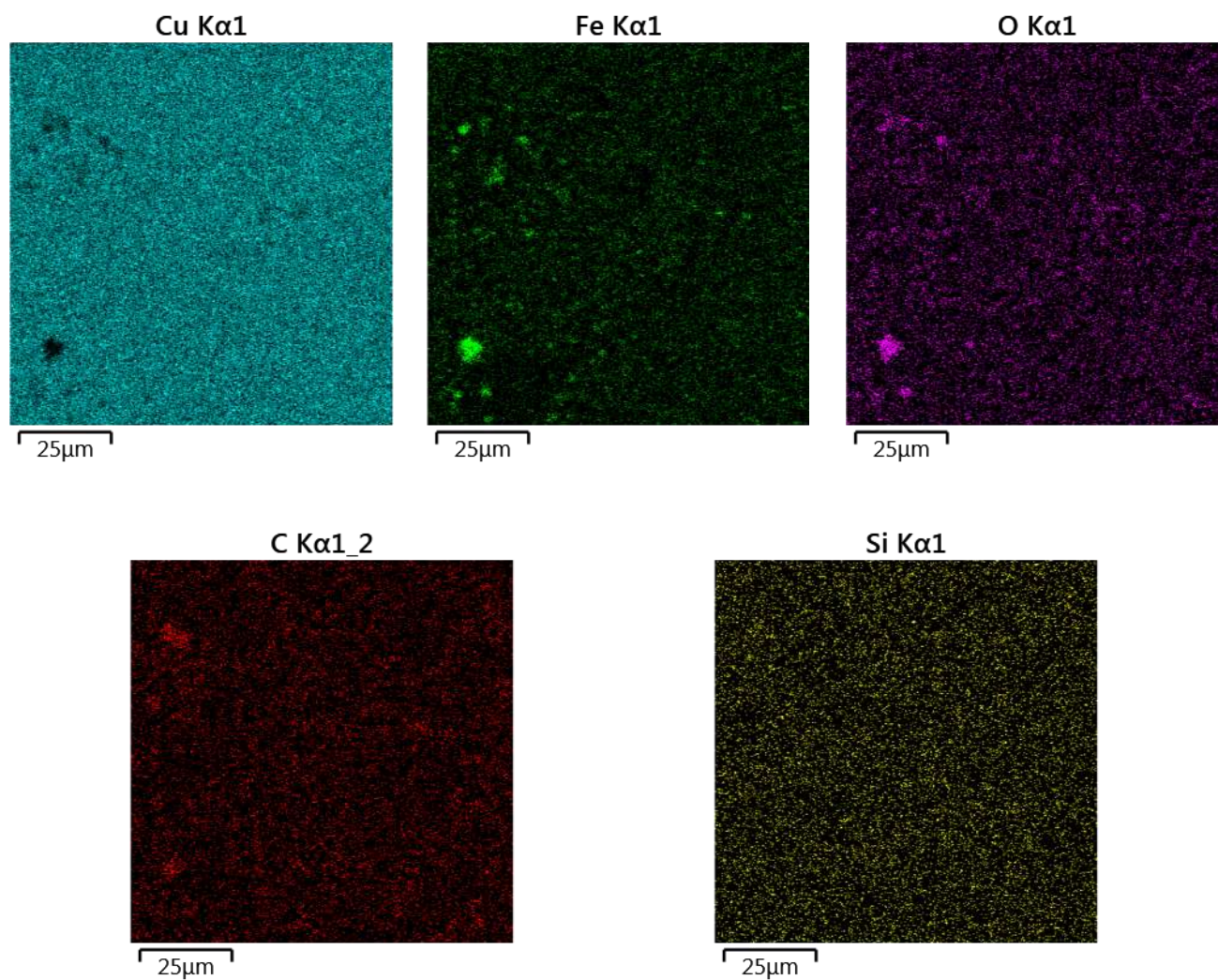
Электронное изображение 3



Многослойная карта ЭДС 2



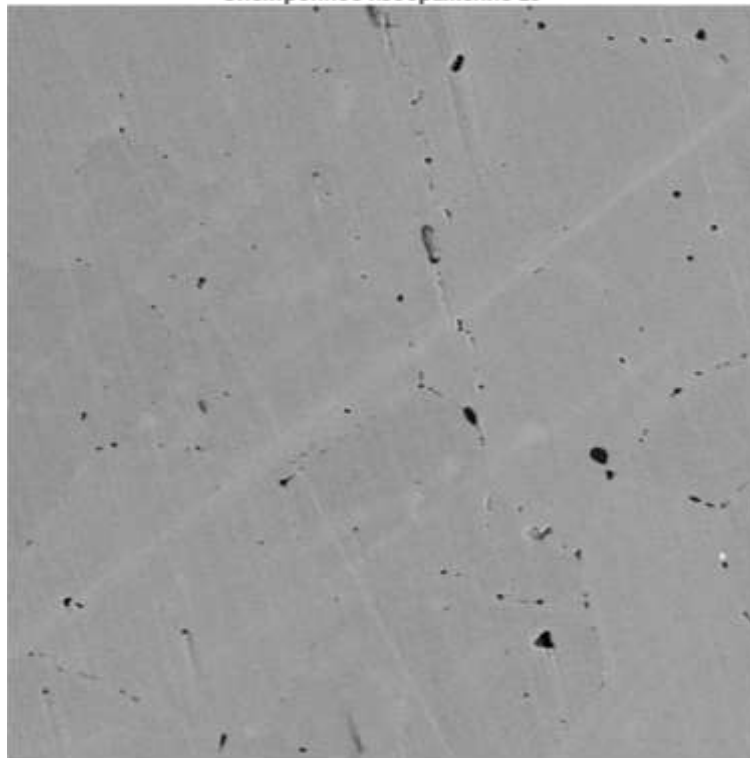




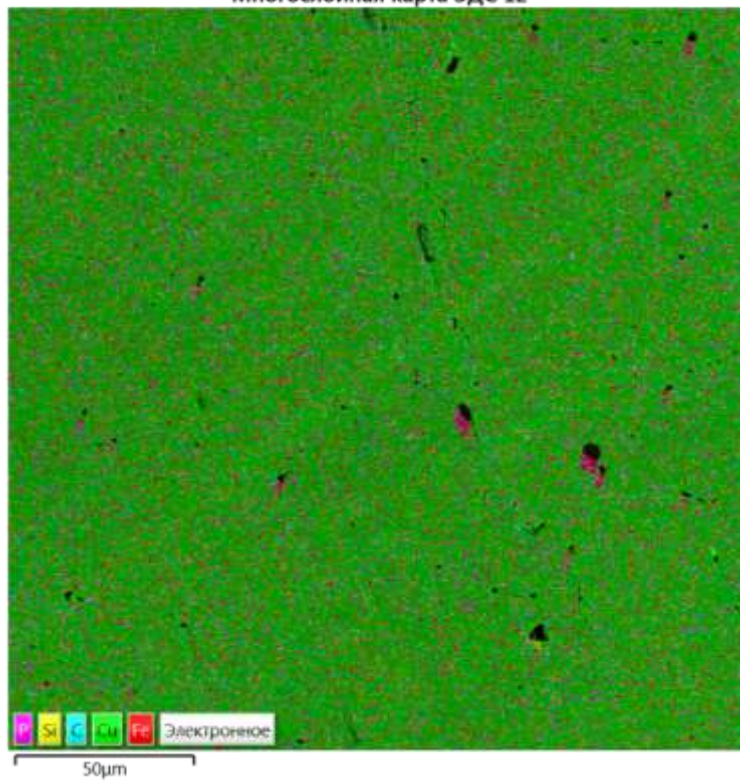
Суммарный спектр карты				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
Fe	K серия	2.11	0.03	2.22
Cu	K серия	95.25	0.07	88.39
O	K серия	2.44	0.06	8.99
Si	K серия	0.13	0.02	0.27
Cl	K серия	0.08	0.02	0.13
Сумма		100.00		100.00

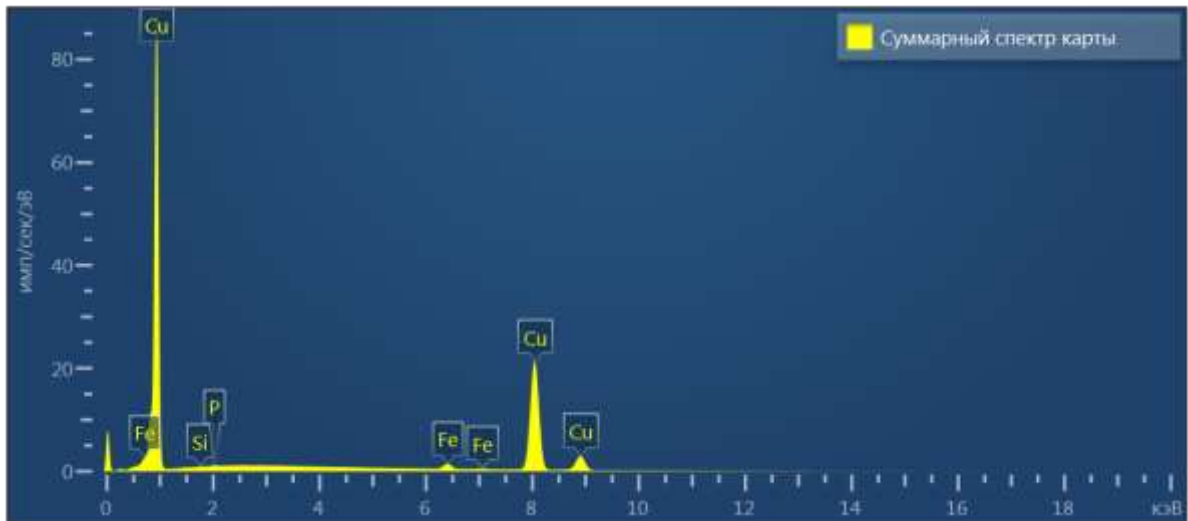
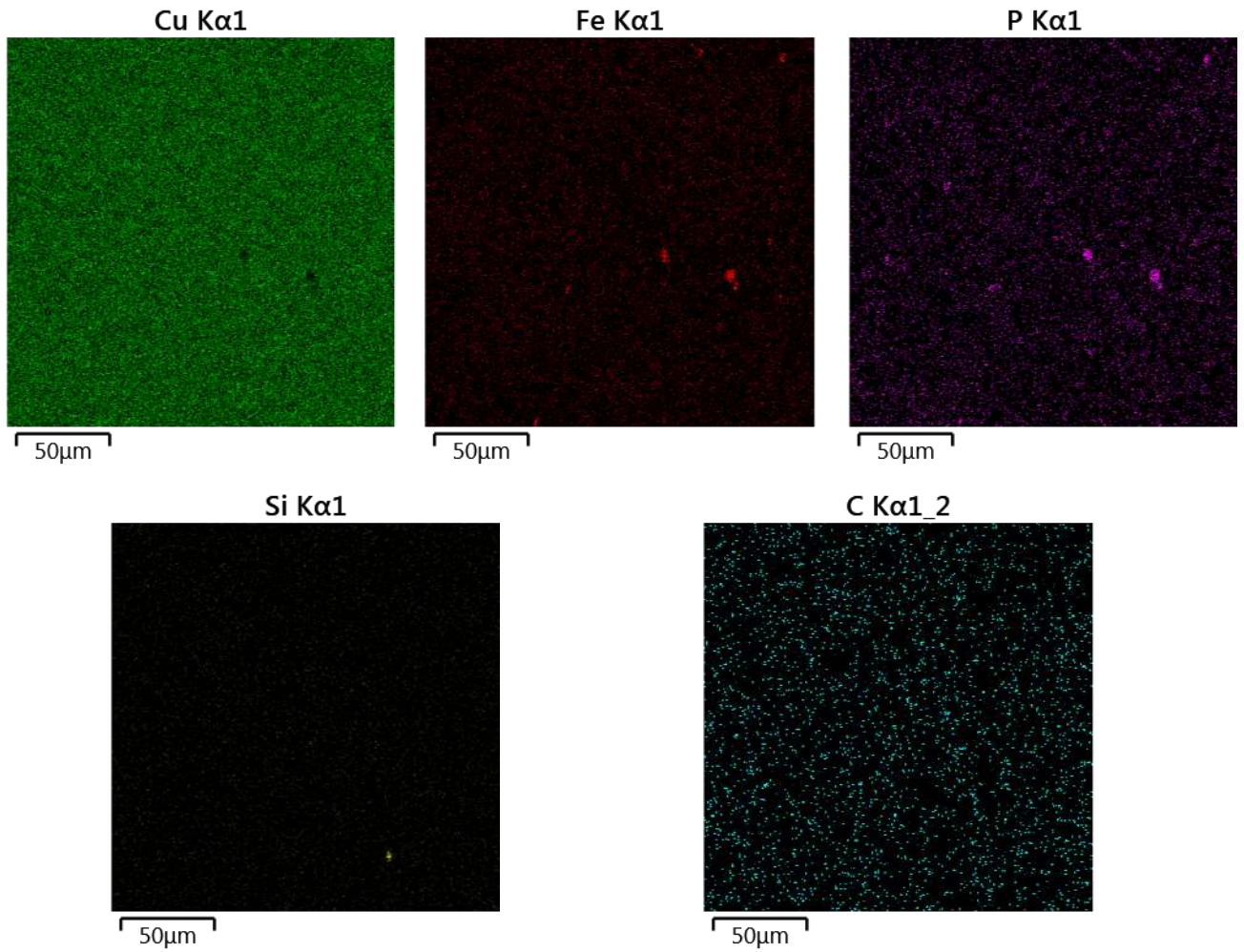
**ПРИЛОЖЕНИЕ 5.1. Карта распределения легирующих компонентов и рентгеноспектральный анализ сплава Cu-2.65%Fe-0.2%P вторичного переплава в литом состоянии**

Электронное изображение 19



Многослойная карта ЭДС 12

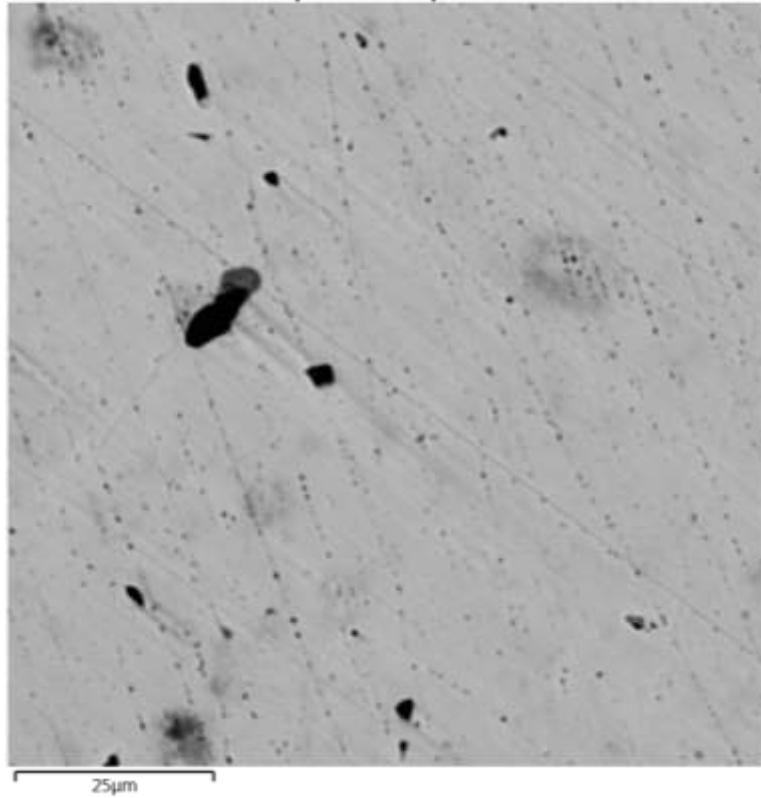




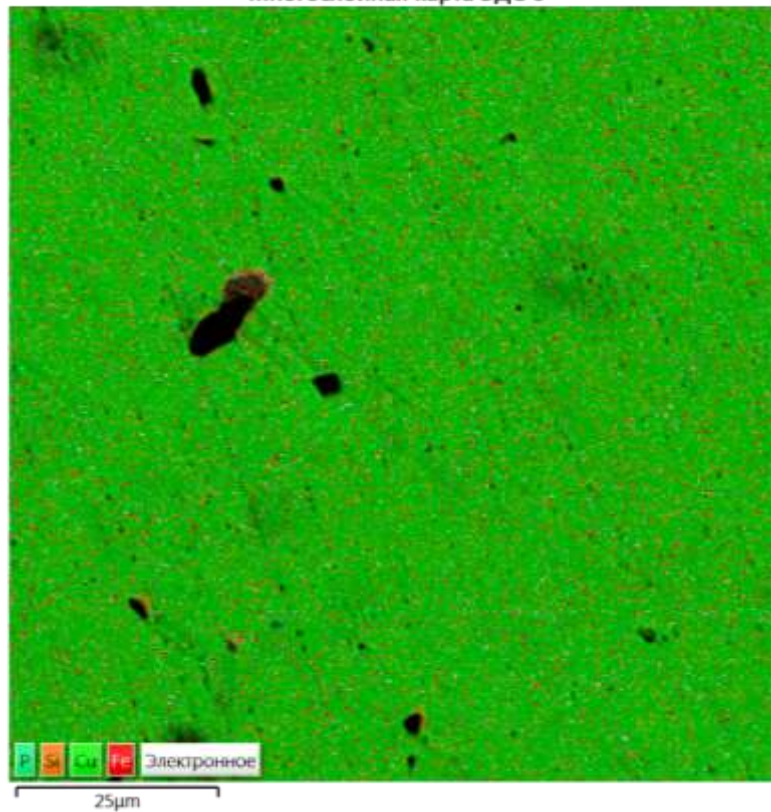
Суммарный спектр карты	Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
	Fe	К серия	2.04	0.04	2.31
	Cu	К серия	97.77	0.06	97.29
	P	К серия	0.16	0.03	0.32
	Si	К серия	0.04	0.03	0.08
	Сумма		100.00		100.00

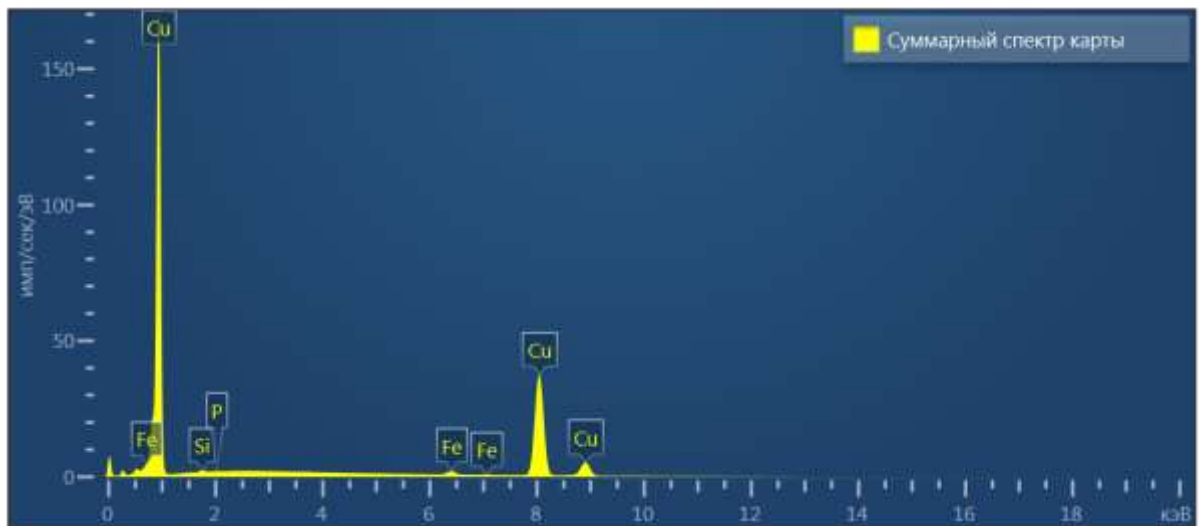
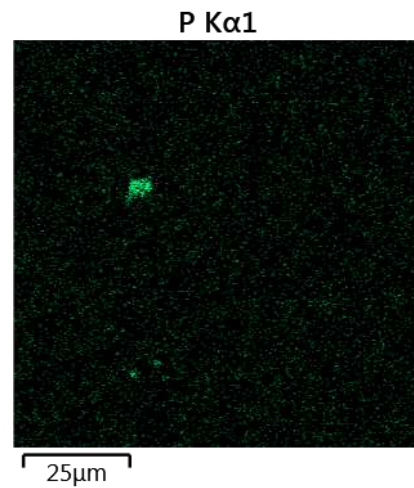
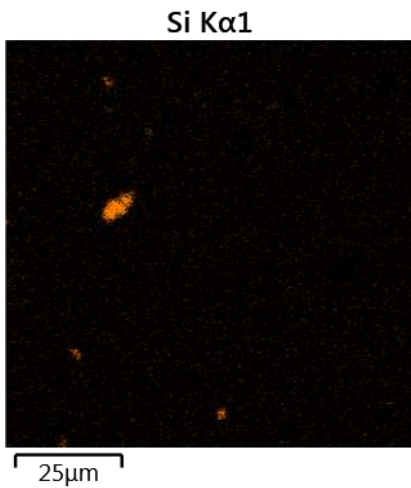
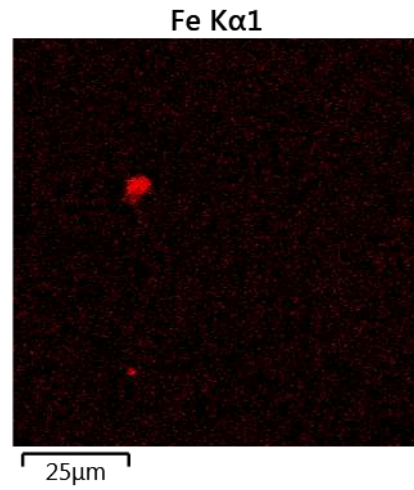
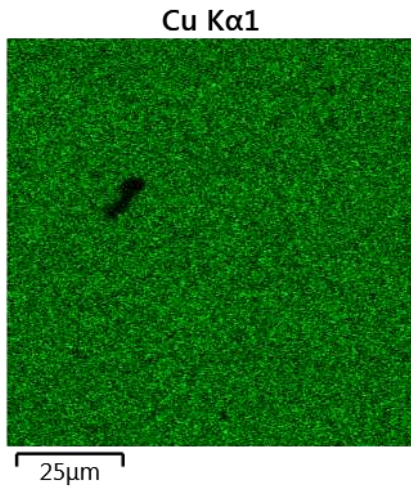
**ПРИЛОЖЕНИЕ 5.2. Карта распределения легирующих компонентов и рентгеноспектральный анализ сплава Cu-2.65%Fe-0.2%P двойного переплава в литом состоянии**

Электронное изображение 9



Многослойная карта ЭДС 6

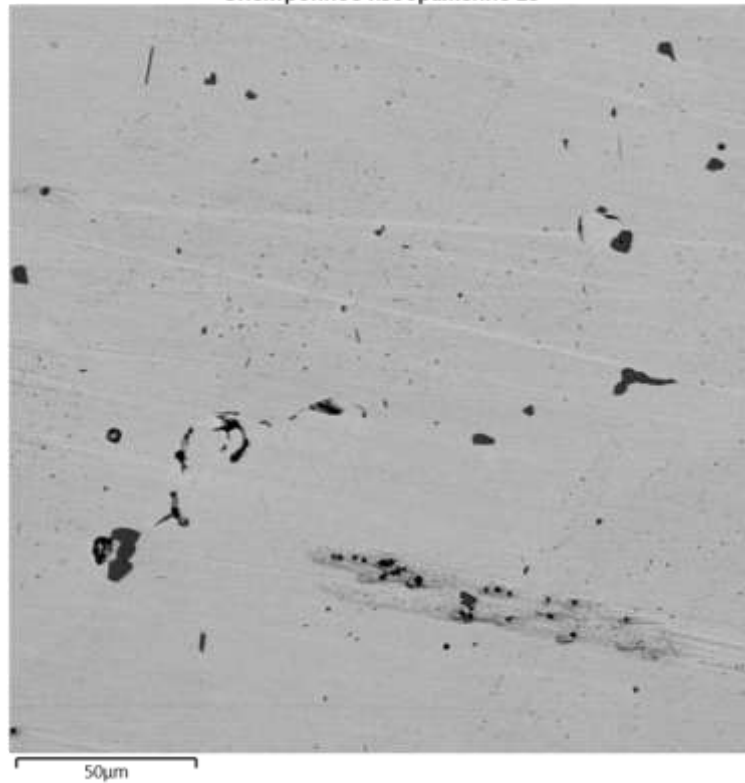




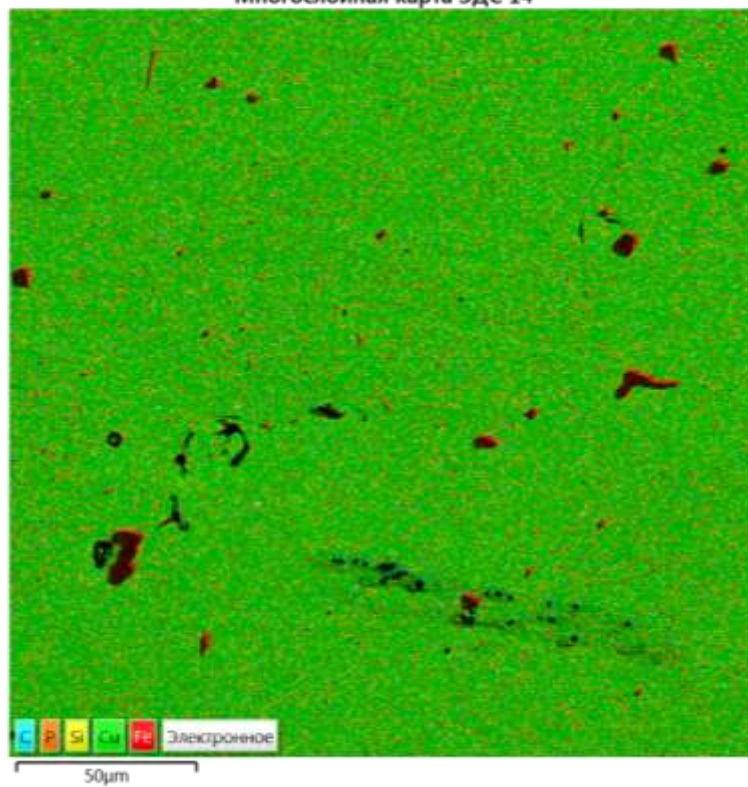
Суммарный спектр карты				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
Fe	К серия	1.54	0.04	1.73
Cu	К серия	97.97	0.07	97.19
Si	К серия	0.37	0.04	0.84
P	К серия	0.12	0.03	0.24
Сумма		100.00		100.00

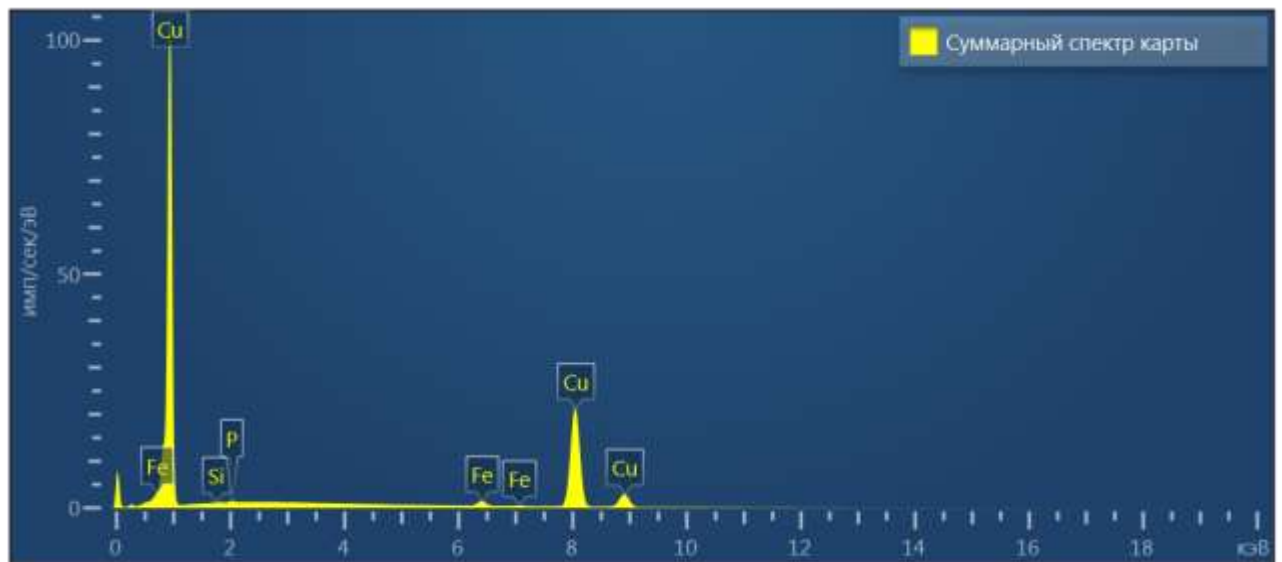
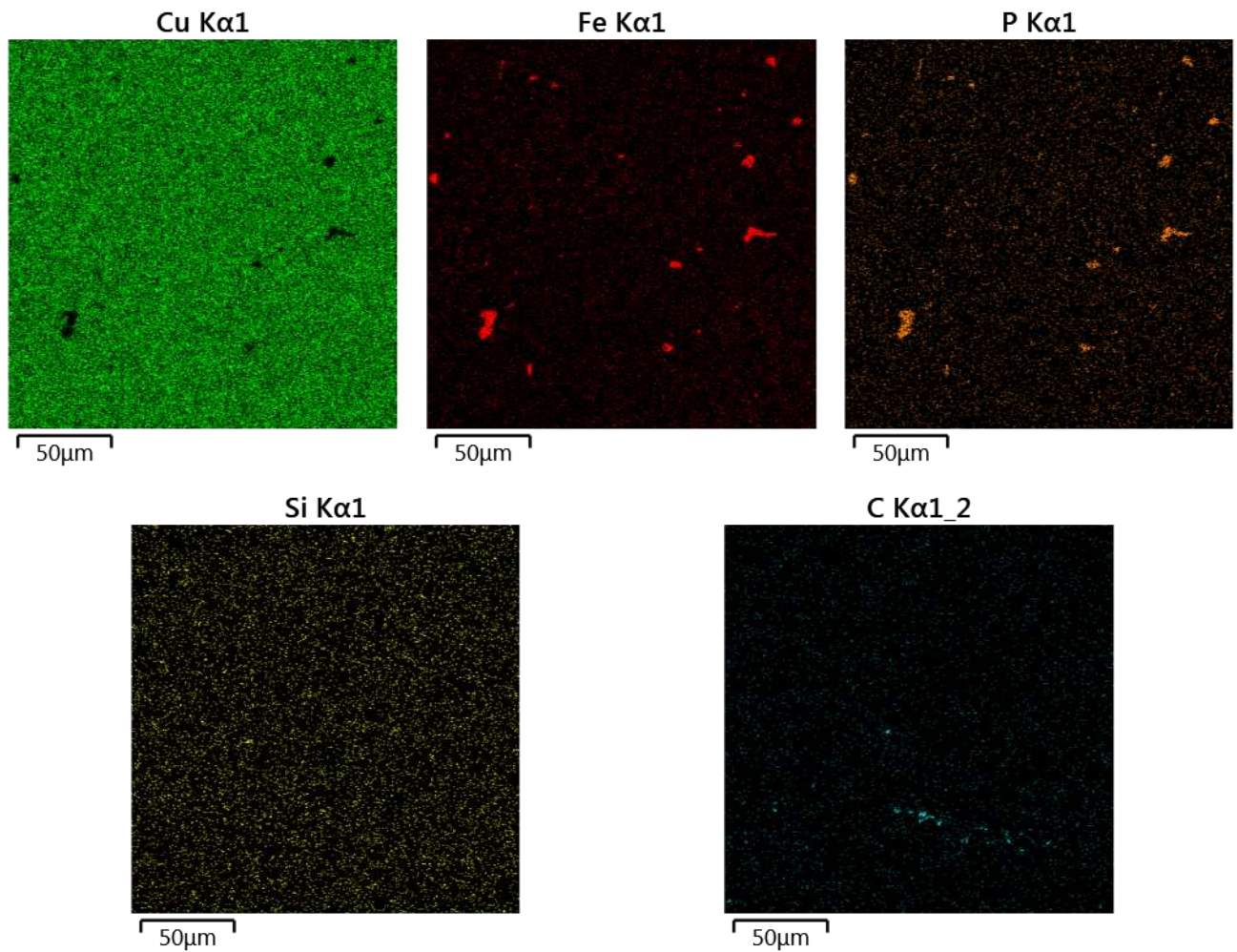
**ПРИЛОЖЕНИЕ 5.3. Карта распределения легирующих компонентов и рентгеноспектральный анализ сплава  $\text{Cu-2.65\%Fe-0.2\%P}$  вторичного переплава после термообработки**

Электронное изображение 25



Многослойная карта ЭДС 14

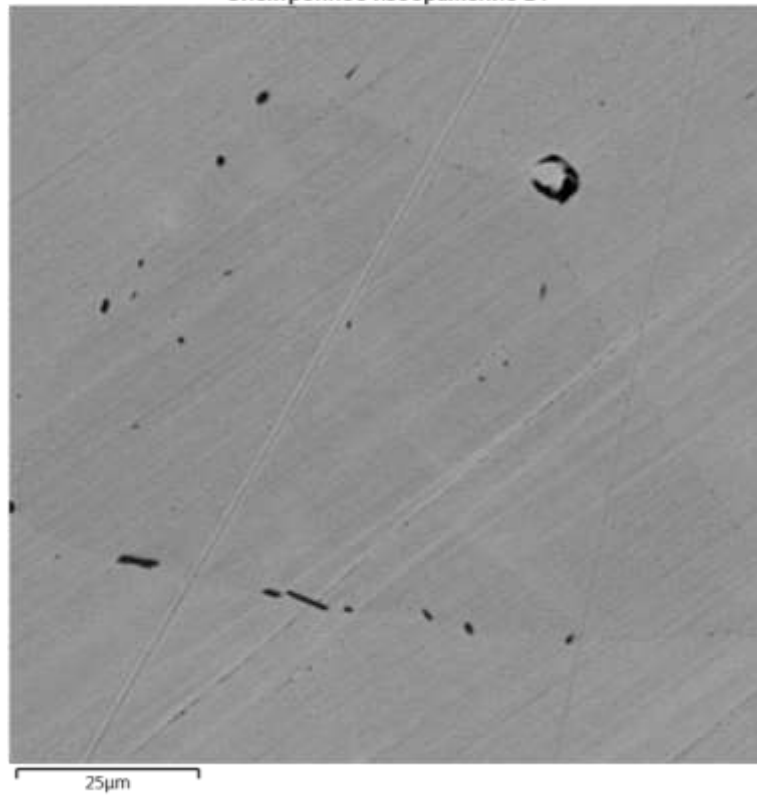




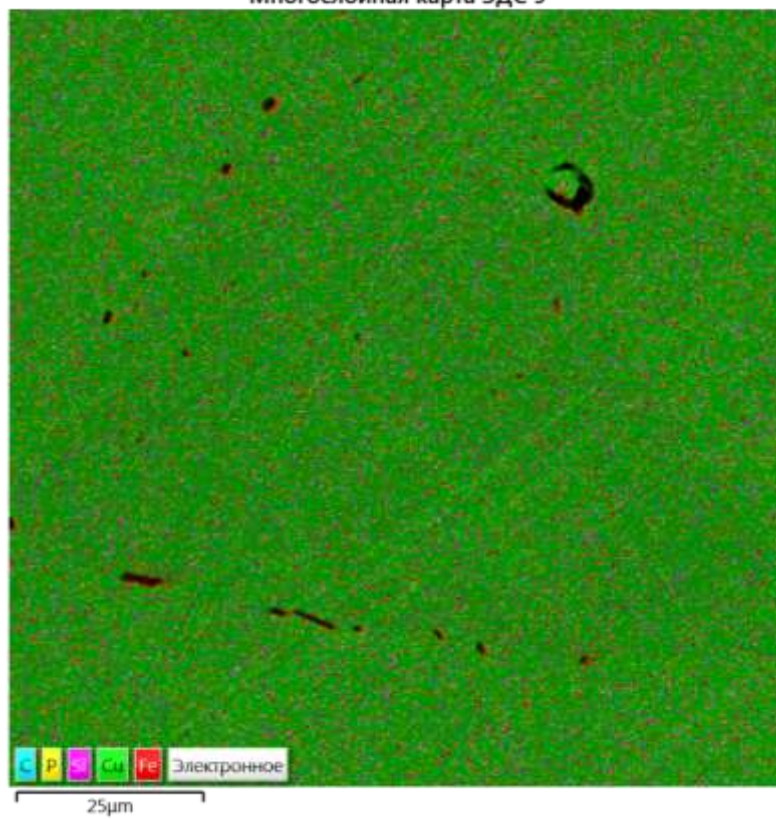
Суммарный спектр карты				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
Cu	K серия	97.53	0.06	96.87
Fe	K серия	2.10	0.04	2.37
P	K серия	0.32	0.03	0.66
Si	K серия	0.04	0.03	0.10
Сумма		100.00		100.00

**ПРИЛОЖЕНИЕ 5.4. Карта распределения легирующих компонентов и рентгеноспектральный анализ сплава  $\text{Cu-2.65\%Fe-0.2\%P}$  двойного переплава после термообработки**

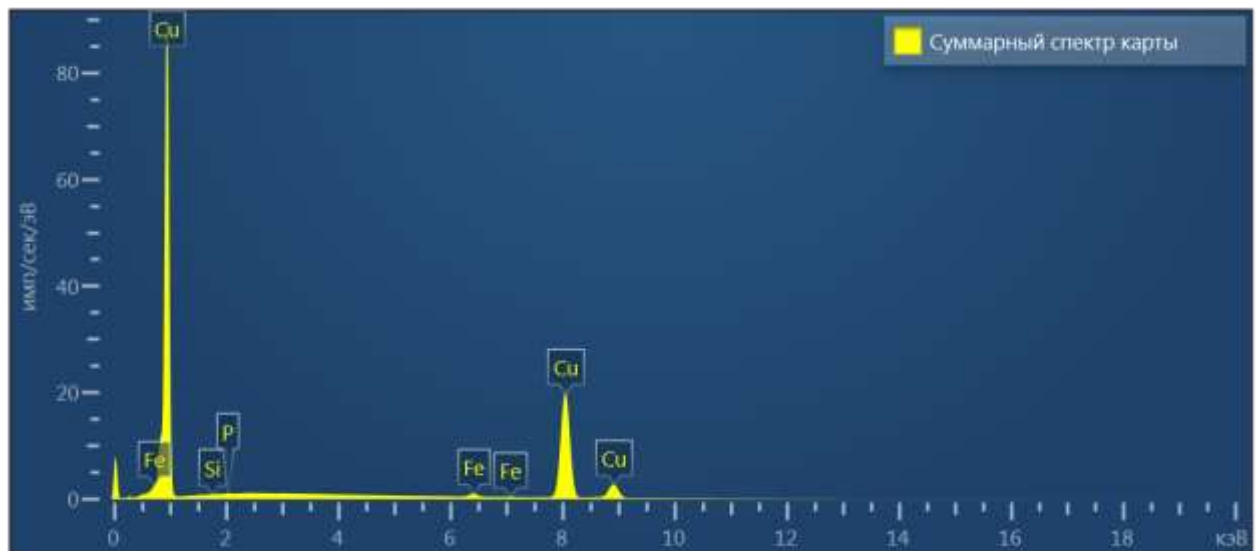
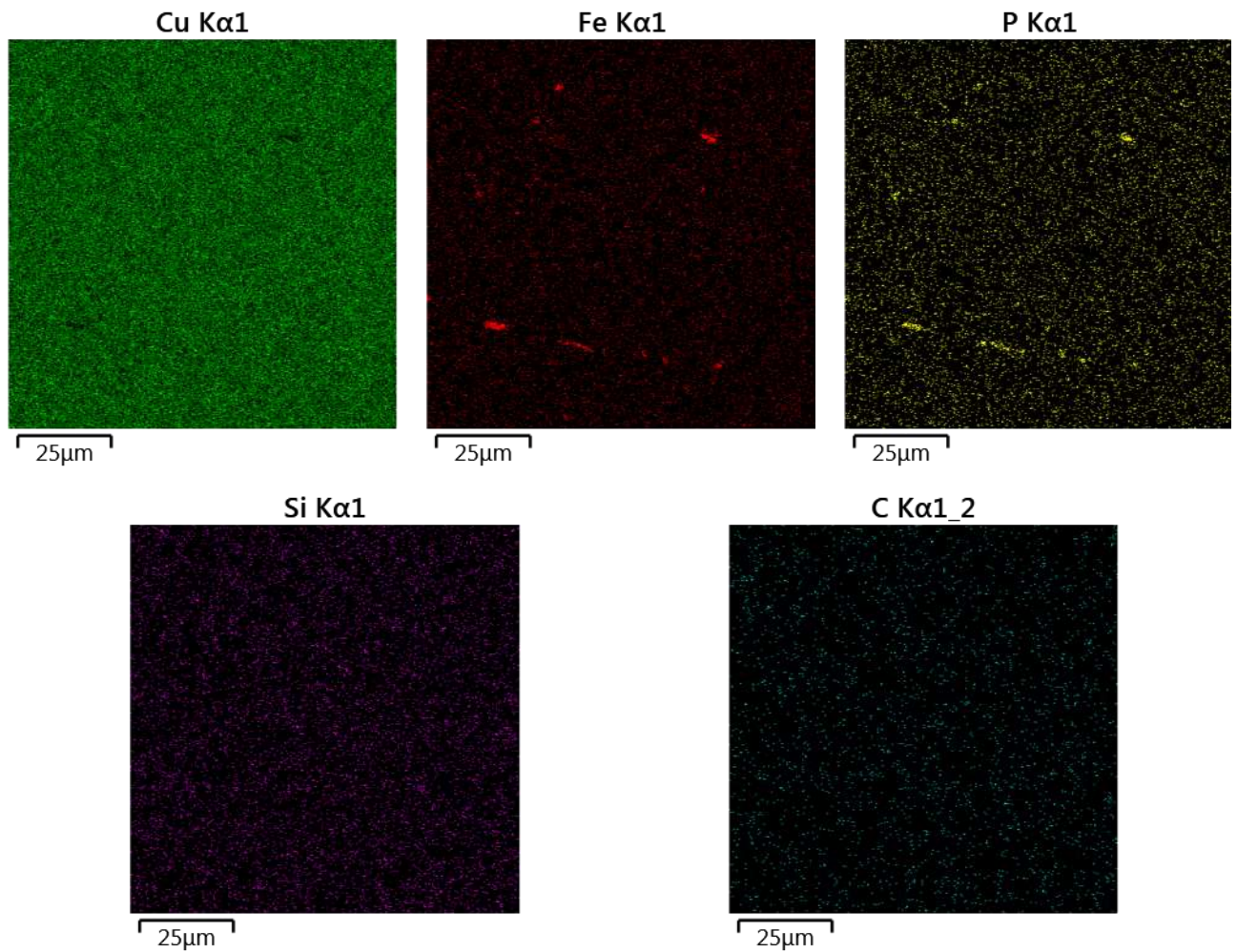
Электронное изображение 14



Многослойная карта ЭДС 9

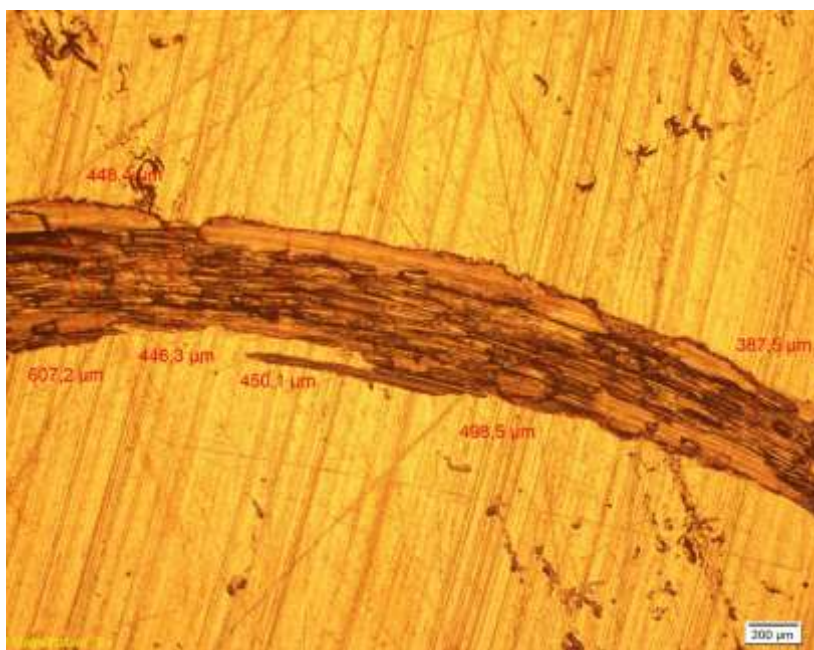




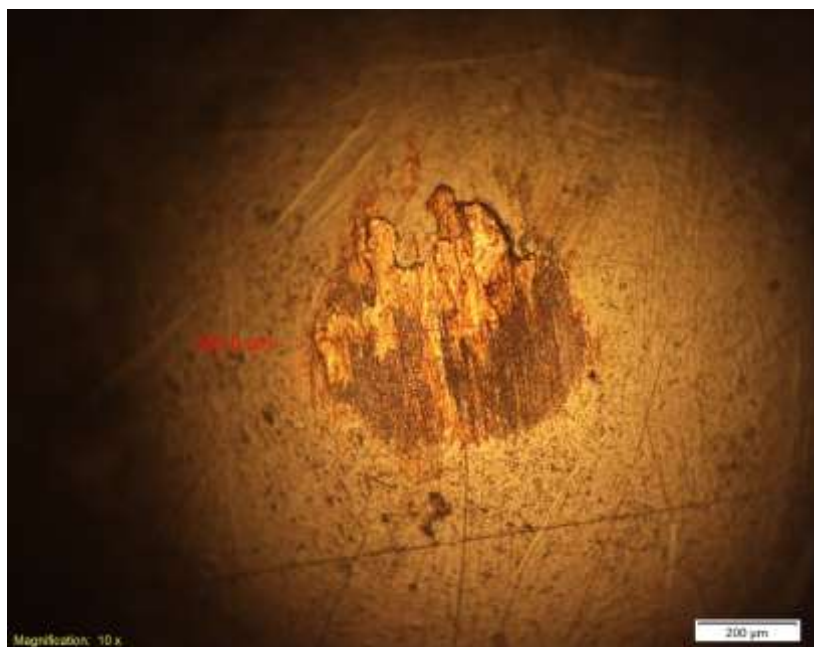


Суммарный спектр карты				
Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма Вес %	Атом. %
Cu	K серия	98.51	0.06	98.13
Fe	K серия	1.30	0.04	1.47
P	K серия	0.16	0.03	0.32
Si	K серия	0.03	0.03	0.08
Сумма		100.00		100.00

**ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Фотографии износа образцов (а) и контртела (б) после проведения триботехнических испытаний сплава медь-2,65%железо.**



**а**



**б**

Рис.1 – Образец (x50) сплава без термообработки, контртело (x100), сухое трение

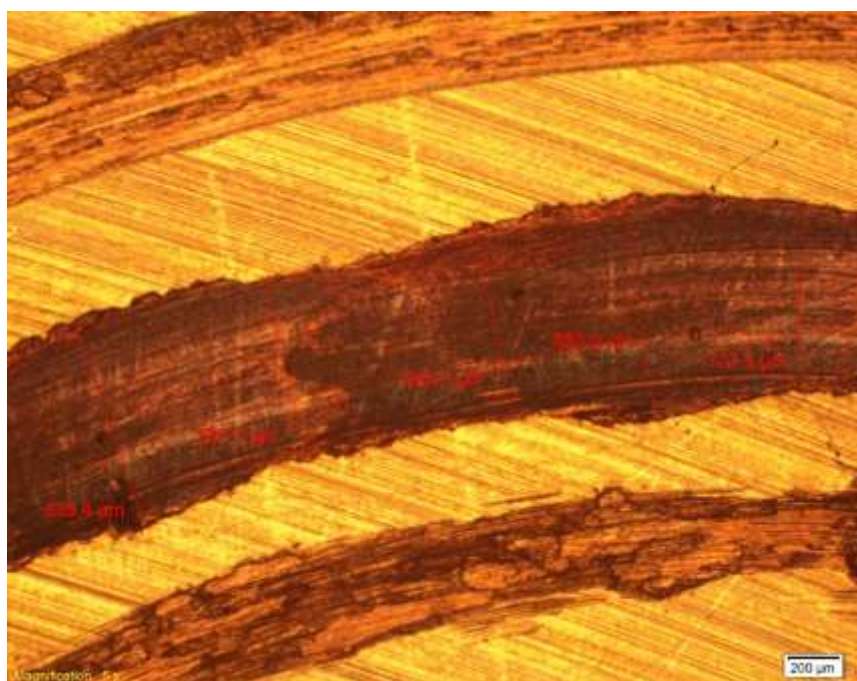
**а****б**

Рис.2 – Образец (x50) сплава без термообработки, контртело (x100), трение со смазкой

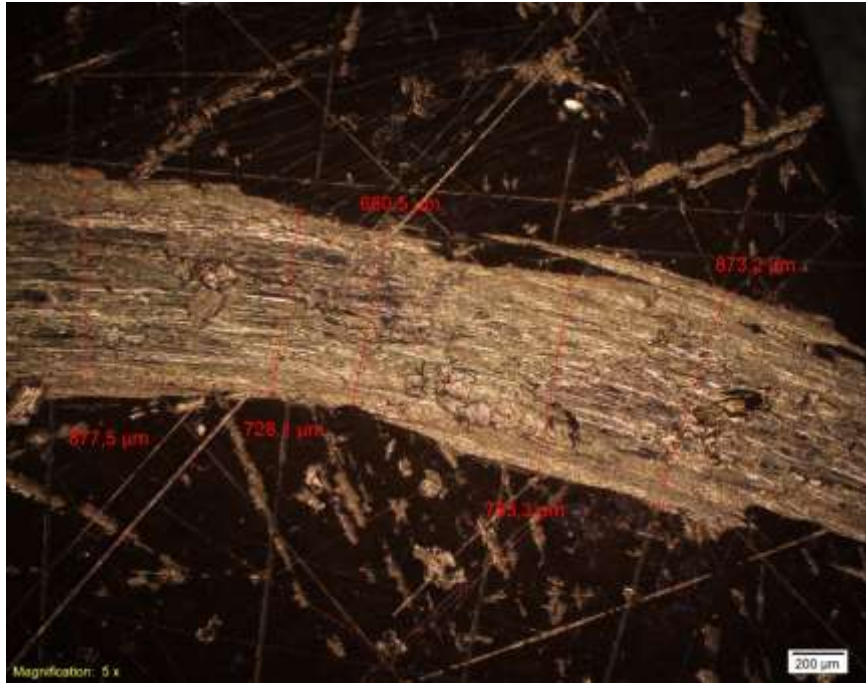
**а****б**

Рис.3 – Образец (x50) сплава после термообработки, контртело (x100),  
сухое трение

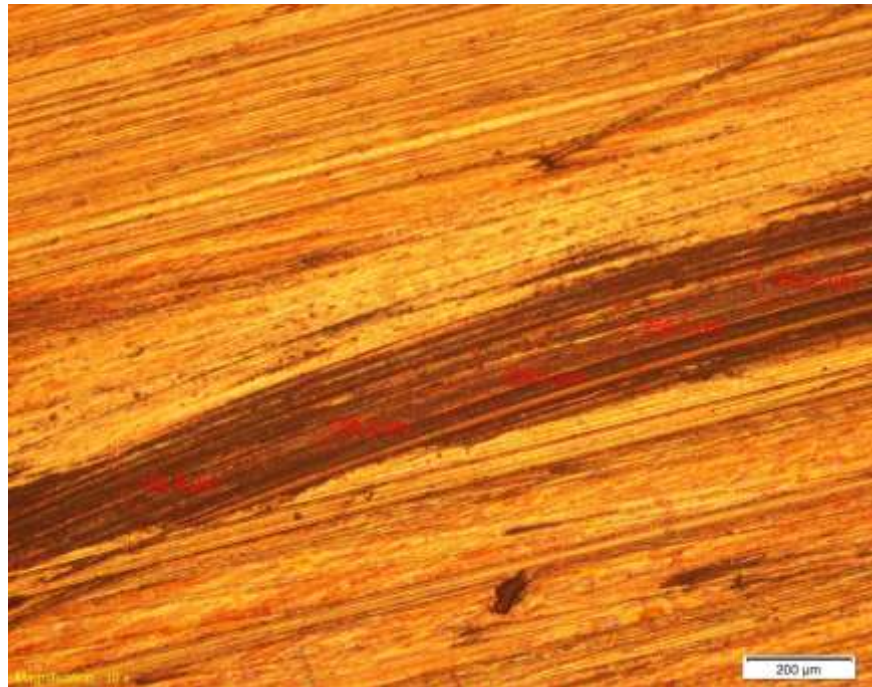
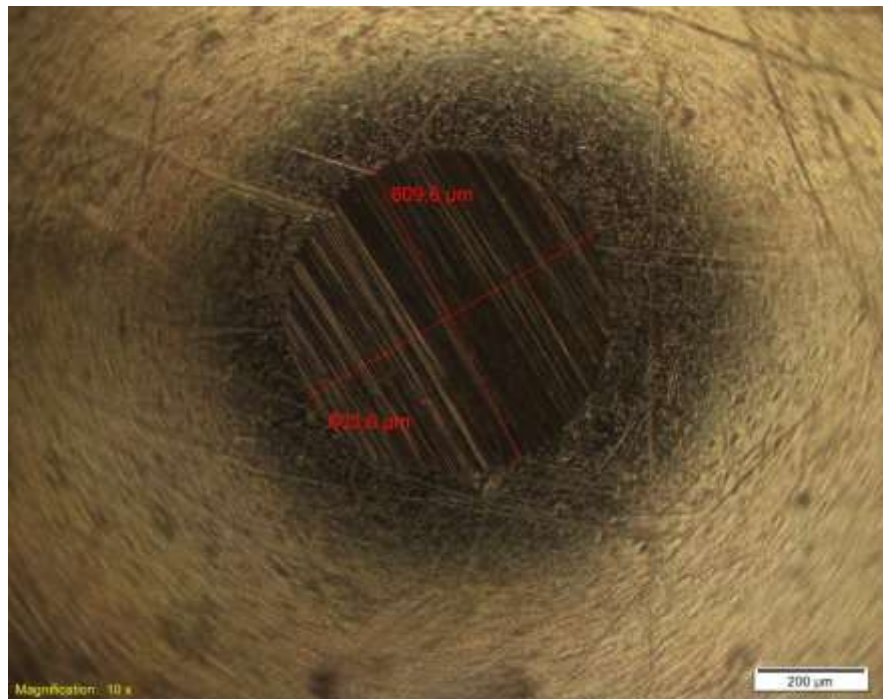
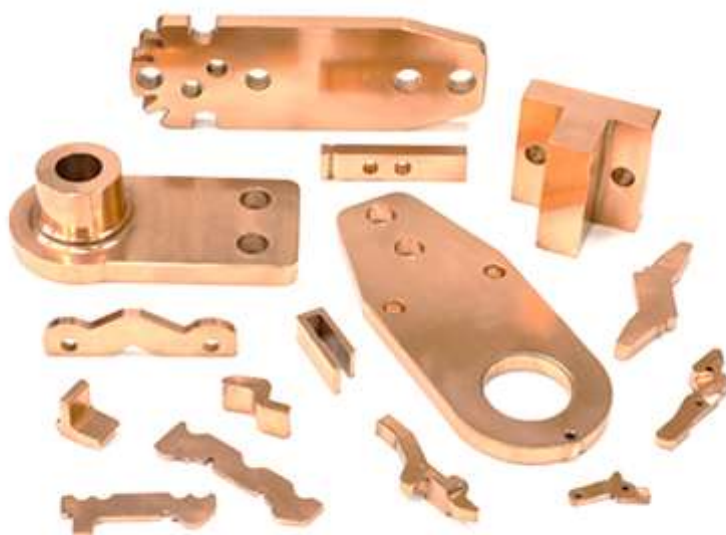
**а****б**

Рис.4 – Образец (x100) сплава без термообработки, контртело (x100), трение со смазкой

**ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Детали из низколегированных медных сплавов в инновационных технологиях машиностроения**

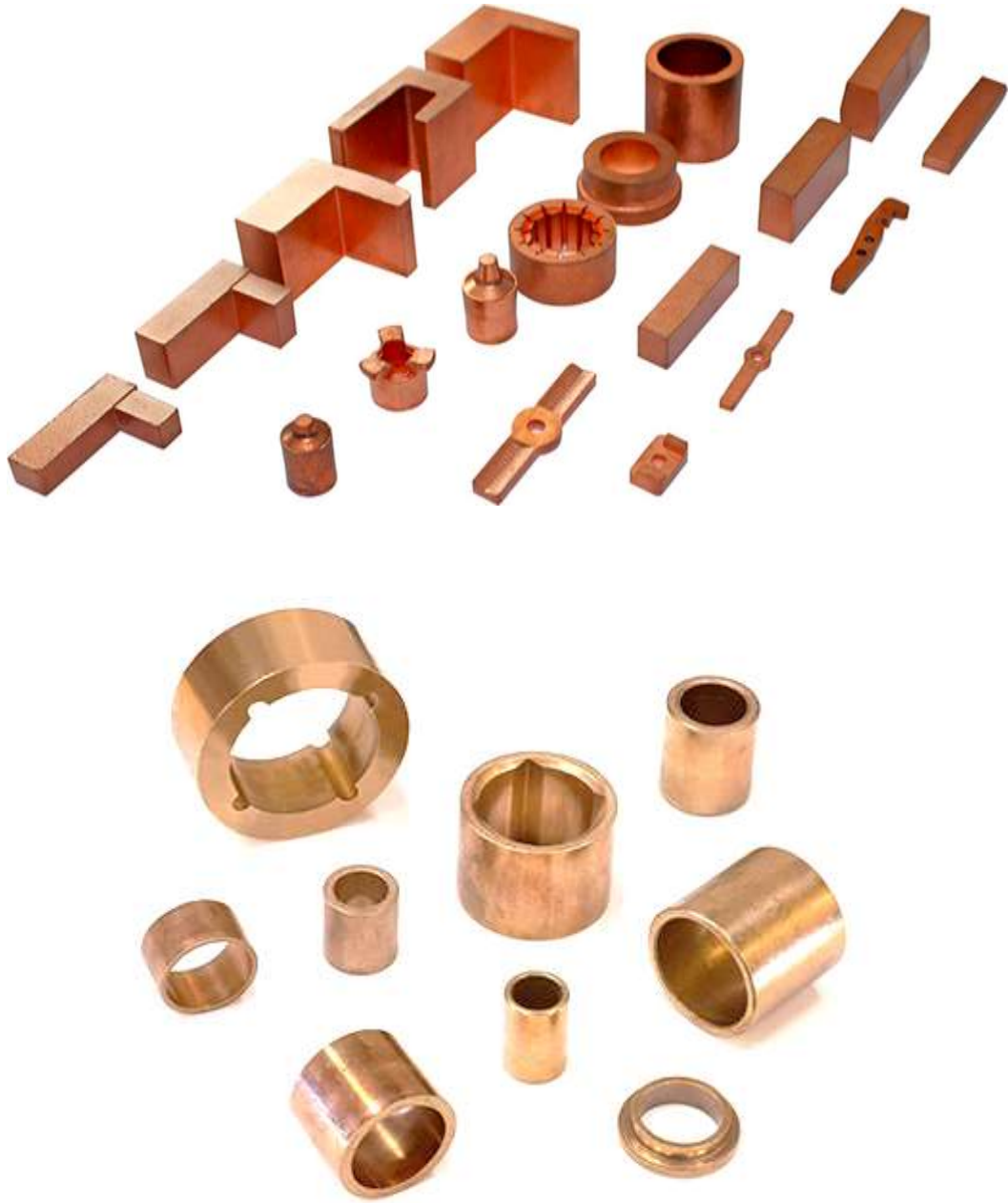
Силовая электроника



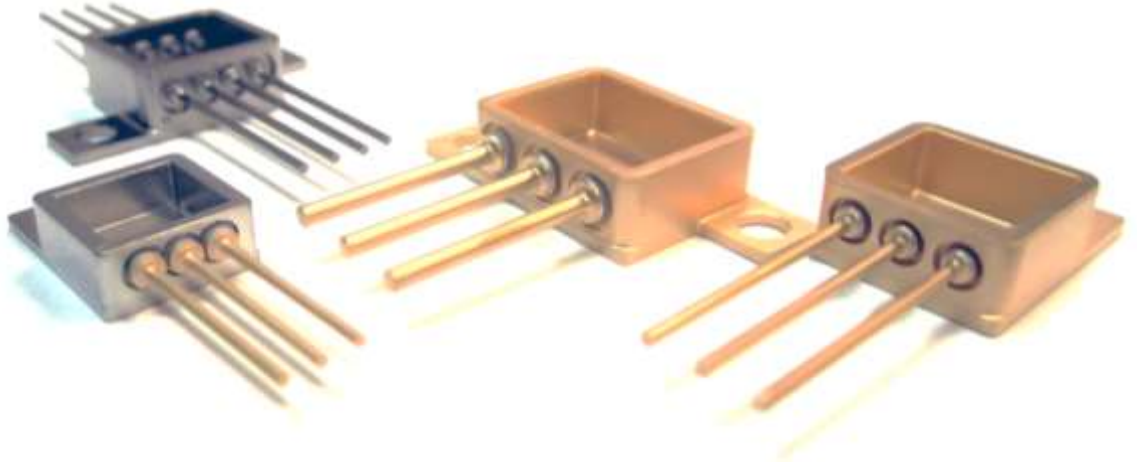
## Криогенная техника



## Электротехнического назначения







**ПРИЛОЖЕНИЕ 8. Акты промышленных испытаний, регламентов, экономической эффективности и экологической безопасности**

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Генеральный директор  
ООО «ТД ВИПОМ»



О.А. Костарев

«17» декабря 2021 г.

**АКТ**

**Опытно-промышленных испытаний шестеренных насосов НШ с компенсаторами из низколегированного сплава медь–железо (2,6-2,85%)**

г. Орёл

«17» декабря 2021 г.

**Комиссия в составе:**

Ведущий инженер  
Главный технолог  
Доцент, к.т.н.

Попов К.А.  
Курсков В.И.  
Семенов К.Г.

**Цель:**

Определение коэффициента подачи, давления нагнетания, продолжительности работы и срока службы шестеренных насосов НШ

**Образцы для испытаний:**

Установленные в шестеренных насосах НШ компенсаторы из низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85%) изготовленные методом литья с кристаллизацией под давлением и компенсаторы из сплава БрА9Ж4

**Оборудование для испытаний:**

Испытательный стенд ИС-50

**Параметры испытаний:**

Рабочее давление 25 МПа, частота вращения 3000 об/мин в соответствии с программой и методикой испытаний шестеренных насосов НШ

**Результаты испытаний и вывод:**

Компенсаторы, изготовленные методом ЛКД из низколегированного сплава меди с железом, состава: Cu – 2,65% Fe, не уступают по механическим свойствам алюминиевой бронзе БрА9Ж4. При этом интенсивность износа образцов по профилограммам испытаний сплава Cu – 2,65% Fe составила 1,8 мкм для трения со смазкой и 28 мкм для сухого трения, что значительно ниже, чем у бронзы.

БрА9Ж4 (5,7 мКм и 31,5 мКм соответственно). Анализ химического состава образцов и контрольных образцов показал, что в отличие от алюминиевой бронзы БрА9Ж4, подверженных адгезионному износу, образцы из низколегированного сплава Cu – 2,65% Fe подвергаются усталостному износу.

**Заключение комиссии:**

Срок службы и продолжительности стабильной работы насосов с использованием компенсаторов, изготовленных способом ЛКД из сплава Cu–2,65% Fe, на 25...30% выше насосов с использованием компенсаторов, изготовленными из проката БрА9Ж4 путем механической обработки.

**Подписи членов комиссии:**

Ведущий инженер



Попов К.А.

Главный технолог



Курсков В.И.

Доцент, к.т.н.



Семенов К.Г.

ИНН 5048019633 / КПП 504801001  
142322, Московская обл., Чеховский р-н, п. Н.Быт, ул. НАТИ, 13

**НПО ГИДРАВЛИКА**

Тел./факс: (495) 778-38-55, (496) 727-73-20  
http://gydravlika.ru gydravlika@km.ru

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор, к.т.н.

  
М.Г. Георгиевский

05.10.2021

**АКТ**

**Опытно-промышленных испытаний шестеренных высоконагруженных насосов НШ с использованием компенсаторов из низколегированного сплава медь-железо (2,6-2,85%)**

Настоящий акт составлен в том, что нами, гл. инженером Никитиным С.И., главным технологом Протопоповым А.Н., доцентом МГТУ имени Н.Э. Баумана к.т.н. Семеновым К.Г., доцентом МГТУ имени Н.Э. Баумана, к.т.н. Георгиевским М.Г. проведены опытно-промышленные испытания шестеренных насосов НШ с использованием компенсаторов из низколегированного сплава медь – железо (2,6–2,85%) изготовленных методом литейной технологии с кристаллизацией под давлением ЛКД.

Высоконагруженные шестеренные насосы в системах объемного гидропривода работают при рабочем давлении 20...25 МПа и частоте вращения 2400...3000 об/мин. Надёжность шестеренного насоса – это стабильность технических характеристик при номинальных и максимальных нагрузках: коэффициента объёмной подачи, давления нагнетания и температуры корпуса насоса при работе на всех типах гидравлических жидкостей на протяжении заданного ресурса. Компенсатор является одной из важнейших частей шестеренного насоса, определяющих технический уровень и работоспособность насоса. Для насосов высокого давления, установленных в системах гидрообъёмного привода с рабочим давлением 20...25 МПа, компенсаторы часто изготавливают из алюминиевой бронзы БрА9Ж4. Алюминиевая бронза БрА9Ж4 имеет достаточно высокий коэффициент трения скольжения: 0,04...0,07 в условиях трения со смазкой и 0,18...0,45 в условиях сухого трения для пары трения бронза – сталь, что приводит к выходу из строя компенсаторов, особенно при достаточно высоких скоростях скольжения более 120 м/с и удельном давлении более 2,5 МПа. Компенсаторы, изготовленные методом ЛКД из низколегированного сплава меди с железом состава Cu–2,65% Fe, не уступают по механическим свойствам алюминиевой бронзе БрА9Ж4. При этом интенсивность износа образцов по профилограммам испытаний сплава Cu–2,65% Fe составил 1,8 мкм для трения со смазкой и 28 мкм для сухого трения, что значительно ниже, чем у бронзы БрА9Ж4 (5,7 мкм и 31,5 мкм соответственно). Анализ химического состава образцов и контрообразцов показал, что в отличие от образцов алюминиевой бронзы БрА9Ж4, подверженных адгезионному износу, образцы из низколегированного сплава Cu–2,65% Fe подвергаются усталостному износу.

Испытания работоспособности насосов, проводившиеся в соответствии с Программой и методикой приемо-сдаточных испытаний и проверки ресурса шестеренных насосов показали, что срок службы и продолжительности стабильной работы насосов с использованием компенсаторов, изготовленных способом ЛКД из сплава Cu–2,65% Fe, не менее чем на 25...30% выше в сравнении с компенсаторами, изготовленными из проката БрА9Ж4 путем механической обработки.

На основании проведенных промышленных испытаний можно рекомендовать сплав медь-железо (2,6–2,85%) для изготовления компенсаторов высоконагруженных шестеренных насосов методом литья с кристаллизацией под давлением. Эксплуатационный период насосов, при изготовлении компенсаторов из сплава медь-железо (2,6-2,85 %) повышается на 25...30 % по сравнению насосами, компенсаторы которых изготовлены из алюминиевой бронзы БрА9Ж4.

Главный инженер

  
Никитин С.И.

Главный технолог

  
Протопопов А.Н.

Доцент, к.т.н.

  
Семенов К.Г.



Бирюков В. Н.

2021 г.

### АКТ

опытно-промышленного опробования технологии изготовления корпусных отливок из низколегированного сплава медь - железо (2,6...2,85 %)

Настоящий акт составлен в том, что нами: гл. металлургом Бублик П.П., инженером-технологом Кобыляцкой И.В., доцентом МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н. Семеновым К.Г., доцентом ЛГУ им. В. Даля, к.т.н. Свинороевым Ю.А. опытно-промышленного опробования технологии изготовления корпусных отливок из низколегированного сплава медь — железо (2,6-2,85 %/0) методом литья в песчаные формы на лигносульфонатном связующем.

Работы проводились на экспериментальном участке плавильно-литейного цеха. Плавка металла проводилась в индукционной высокочастотной печи ИСТ-0,6. После загрузки и расплавления меди марки М1 под слоем мелкодисперсного молотого кокса, крупностью 1...5 мм и толщиной покрытия 15...20 мм в форсированном режиме, поднималась температура расплава до 1200 °С с проведением периода диффузионного раскисления, длительностью 25...30 мин. После этого в расплав вводилось технически чистое электротехническое железо АРМКО по ГОСТ 11036-75. Количество легирующего железа вводилось с учетом возможного угара железа до 0,3 %. Железо вводилось в расплав в виде заготовок сечением 10 на 10 мм и длиной до 200 мм, подогретой до 200 °С. Перед растворением железа температура расплава поднималась до температуры 1280...1300°С. Перед разливкой расплава, зеркало очищалось от шлакового покрова графитовой ложкой. Температура заливки расплава составляет 1220...1240 °С. Заливка проводится

в формы на лигносульфонатном связующем (техническое решение: связующая композиция 3,3 % лигносульфонат технический, модифицированный НП АВ, пластификатор У СК-0,5%; остальное наполнитель, кварцевый песок 1К02Б). После затвердевания и охлаждения проводилась обрезка отливок и очистка отливок карцовочной щеткой.

В результате плавки отлиты корпусные отливки из сплава медь—железо (содержанием 2,65%). Отлита опытная партия корпусных отливок высоковольтная арматура в количестве 100 шт. На рис. 1 представлены корпусные фасонные отливки из сплава медь-железо.

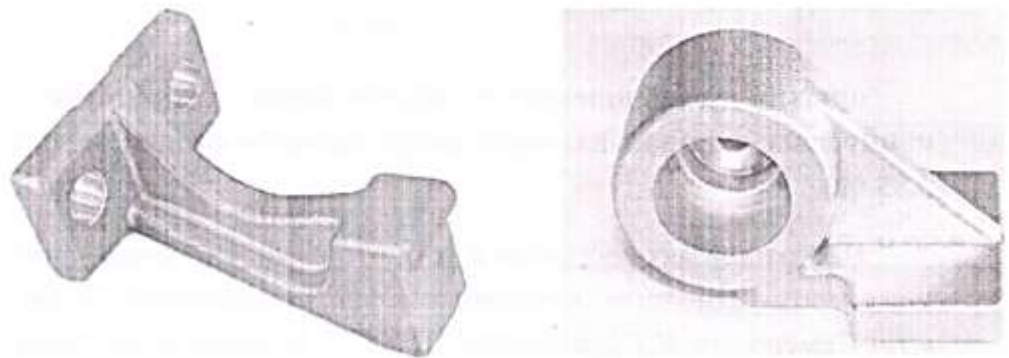


Рис. 1 - Корпусные фасонные отливки на основе низколегированных сплавов медь — железо.

Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал требованиям по ГОСТ 26645-85, к отливкам, изготовленным методом литья в песчаные формы из медных сплавов. Были проведены исследования микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств отливок из сплава медь - железо (2,6-2,85%).

На рис.2 представлено электронное изображения инновационного двухкомпонентного сплава медь - железо в литом состоянии. На рисунке четко видны включения темного цвета, которые предположительно являются нерастворенными включениями железа. Остальное железо находится в твердом растворе меди.

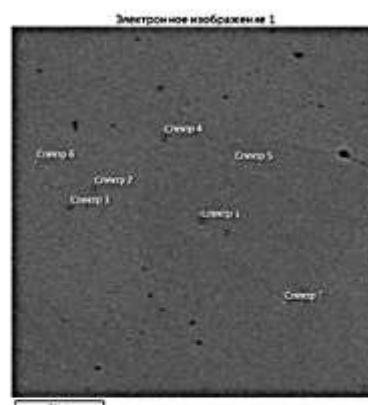


Рис. 2 - Электронное изображение литой структуры, Двухкомпонентного сплава медь-железо.

Исследование было выполнено на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH, укомплектованном энерго дисперсионной приставкой микроанализатором X-Act Oxford Instruments (MPCA). По этим данным можно сделать вывод о значительном не равномерном распределении железа в меди, которое присутствует в твердом растворе. Для получения более стабильных данных по прочностным и эксплуатационным свойствам (например антифрикционных) необходима разработка режимов термической обработки сплава.

После проведения термообработки отливок закалка 1030 °с плюс старение 1...2 часа при температуре 500 °с инновационного сплава Медь железо (2,6...2,85%), который позволил повысить прочностные (б, МПа, НВ) в 1,8 раза, до 430...450 МПа (б) а твердость до 120 НВ.




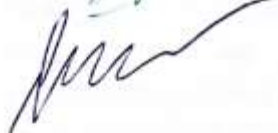
Был проведен сравнительный анализ механических свойств отливок и проводимости элементов электроники из меди марки М1 и низколегированного сплава медь железо (2,6...2,85 %), представленных в таблице 1.

Таблица 1 — сравнительные свойства меди и сплава медь - железо (2,6-2,85 %)

№	Свойства сплава	Медь М1	Сплав Cu-Fe.
1	Предел прочности МПа	200	280/430 п.ТО
2	Относительное удлинение, %	25	23
3	Относительное сужение, %	40	80
4	Твердость, НВ	60	90/120 п. ТО
5	Электропроводимость, %	100	60 п. ТО
6	Горячеломкость, мм	0-20	0-15

Анализ данных механических свойств и проводимости указывает на увеличении прочностных свойств в 1,4 и твердости НВ в 1,5 раза (в литом состоянии), сплава по сравнению с медью марки М1, электропроводность составляет 60 % от проводимости меди, после термообработки. После проведения термообработки отливок закалка 1030 °С плюс старение 1...2 часа при температуре 500 °С инновационного сплава Медь — железо (2,6...2,85%), повышаются прочностные свойства отливок в 2 раза (после ТО), предел прочности  $\sigma_n$  до 430 МПа, а твердость до 120 НВ.

Эксплуатационные свойства корпусных отливок из сплава (марки М1) медь - железо (2,6-2,85%) повышаются в 2 раза, по сравнению чистой медью марки М1. На основании проведенных промышленных испытаний сплав медь железо (2,6-2,85%) рекомендован для изготовления фасонных отливок электронного корпусного машиностроения методом литья в песчаные формы на лигносульфонатном связующем.

Главный металлург		Бублик П. П.
Инженер-технолог.		Кобыляцкая И. В.
Доцент, к.т.н.		Семенов К. Г.
Доцент, к.т.н.		Свинооров Ю.А.




**УТВЕРЖДАЮ:**

**Врио. генерального директора**

**ГУП ЛНР**

**«Лутугинский научно-производственный  
валковый комбинат»**

 **Ю.В. Погорелов**

«    » **2022 г.**

**АКТ**

**опытно-промышленных опробования технологии изготовления отливок из инновационного низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85 %)**

Настоящий акт составлен в том, что нами: : главным металлургом Ю.В. Погореловым, начальником ОТК Самойловым А.А., доцентом МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н Семеновым К.Г., доцентом ЛГТУ им. В. Даля, к.т.н. Свинороевым Ю.А. опытно-промышленного опробования технологии изготовления отливок из низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85 %) методом кокильного литья.

Испытания проводились на экспериментальном участке плавильно-литейного цеха. Плавка металла проводилась в индукционной высокочастотной печи *ИСТ-0,6*. После загрузки и расплавления меди марки М1 под слоем мелкодисперсного молотого кокса, крупностью 1...5 мм и толщиной покрытия 15..20 мм в форсированном режиме, поднималась температура расплава до 1200 °С с проведением периода диффузионного раскисления, длительностью 25...30 мин. После этого в расплав вводилось технически чистое электротехническое железо АРМКО по ГОСТ 11036-75. Количество легирующего железа вводилось с учетом возможного угара железа до 0,3 %. Железо вводилось в расплав в виде заготовок сечением 10 на 10 мм и длиной до 200 мм, подогретой до 200 °С. Перед растворением железа температура расплава поднималась до температуры 1280...1300°С. Перед разливкой расплава, зеркало очищалось от шлакового покрова графитовой ложкой. Температура заливки расплава составляет 1220...1240 °С. Заливка проводится чугунные кокильные формы с вертикальной плоскостью разъема с использованием стержней на линго-сульфанатной основе, покрытые сажистой копотью при температуре кокиля 200..220 °С. После затвердевания и охлаждения проводилась обрезка отливок и очистка отливок карцовочной щеткой.

В результате плавки отлиты кокильные отливки из сплава медь–железо (содержанием 2,65 %). Отлита опытная партия отливок высоковольтная арматура (токоусъемные элементы) в количестве 100 шт. Внешний вид отливок при визуальной оценке не имел видимых дефектов и соответствовал требованиям по ГОСТ 17819-84, к отливкам, изготовленным методом кокильного литья из медных сплавов. Были проведены исследования микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств отливок из сплава медь – железо (2,6-2,85 %). Микроструктура инновационного сплава представлена на рис.1. Микроструктура состоит из двух фаз, при содержании железа в пределах 2,6...2,85 % (по массе): структура двухкомпонентный сплав медь – железо состоит из  $\alpha$ -твердого раствора и включений нерастворенного железа. .

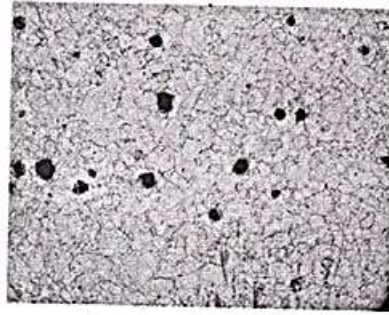


Рис.1 – Литая микроструктура инновационного сплава Медь - Железо (Fe) – 2,65 %, (x100):

После проведения термообработки отливок закалка 1030 °С плюс старение 1...2 часа при температуре 500 °С инновационного сплава Медь – железо (2,6...2,85%), который позволил повысить прочностные ( $\sigma$ , МПа, НВ) в 1,5 раза, до 430...450 МПа ( $\sigma$ ) а твердость до 120 НВ.

Был проведен сравнительный анализ механических свойств отливок и проводимости элементов электроники из меди марки М1 и низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85 %), представленных в таблице 1.

Таблица 1 – сравнительные свойства меди и сплава медь – железо (2,6-2,85 %)

№	Свойства сплава	Медь М0	Сплав Cu-Fe
1	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	200	280
2	Относительное удлинение, %	25	23
3	Относительное сужение, %	40	80
4	Твердость, НВ	60	90 после ТО
5	Электропроводимость, %	100	80 после ТО
6	Горячеломкость, мм	0-20	0-15

Анализ данных механических и проводимости указывает на увеличении прочностных свойств  $\sigma_b$  в 1,8 и твердости НВ в 2 раза, сплава по сравнению с медью марки М1, электропроводность составляет 60 % от проводимости меди. После проведения термообработки отливок закалка 1030 °С плюс старение 1...2 часа при температуре 500 °С инновационного сплава Медь – железо (2,6...2,85%), повышаются прочностные свойства отливок ( $\sigma$ , МПа, НВ) в 1,5 раза, до 430...450 МПа ( $\sigma$ ) а твердость до 120 НВ.

Эксплуатационные свойства отливок из сплава медь – железо (2,6-2,85 %) при этом повышаются в 2 раза, по сравнению чистой медью марки М1. На основании проведенных промышленных испытаний сплав медь – железо (2,6-2,85 %) рекомендован для изготовления фасонных отливок высоковольтной арматуры (токосъемные элементы) методом литья в кокиль.

Главный металлург

Начальник ОТК

Доцент, к.т.н.

Доцент, к.т.н.

Погорелов Ю.В.

Самойлов А.А.

Семенов К.Г.

Свинороев Ю.А.

Утверждаю  
генеральный директор  
НПЦ «Трансмаш»

А.В. Натаров  
2022 г.



**АКТ**

**промышленных испытаний изготовления отливок из инновационного  
низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85 %)**

Настоящий акт составлен в том, что доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н. Семенов К.Г. разработал технологию изготовления отливок из низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85%) методом литья по выплавляемым моделям, в рамках диссертационного исследования Семенова Константина Геннадьевича, по теме: «Развитие научных основ процессов плавки и литья низколегированных сплавов меди с железом для современных машиностроительных технологий».

Результаты показали принципиальную возможность изготовления отливок из низколегированного сплава медь – железо (2,6-2,85 %) методом литья по выплавляемым моделям.

Анализ данных механических свойств и теплопроводности показал на увеличении прочностных свойств  $\sigma_b$  в 1,8 и твердости НВ в 2 раза, сплава по сравнению с медью марки М1, теплопроводность составляет 60 % от теплопроводности меди.

Эксплуатационный период отливок из сплава медь – железо (2,6-2,85%) повысится в 2 раза, по сравнению чистой медью марки М1. Сплав медь – железо (2,6-2,85 %) рекомендован для изготовления фасонных отливок теплотехнического назначения методом литья по выплавляемым моделям.

Предлагаемая разработка принята к внедрению на НПЦ «Трансмаш».

Директор по производству  
НПЦ «Трансмаш»

Дубина М.А.

ИНН 5048019633 / КПП 504801001  
142322, Московская обл., Чеховский р-н, п. Н.Быт, ул. НАТИ, 13

**НПО ГИДРАВЛИКА**

Тел./факс: (495) 778-38-55, (496) 727-73-20  
<http://gydraulika.ru> [gydraulika@km.ru](mailto:gydraulika@km.ru)

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор, к.т.н.

М.Г. Георгиевский

06.09.2021



**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**  
**изготовления компенсаторов из низколегированного**  
**сплава медь – железо (2,6...2,85 %) способом литья с кристаллизацией**  
**под давлением для шестеренных высоконагруженных насосов НШ 32**

Настоящий регламент составлен в качестве дополнения к технологической инструкции ТИ 2850/2022 на сборку высоконагруженных шестеренных насосов НШ 32.

Низколегированный сплав меди с железом (2,6...2,85 %) предполагается к использованию в качестве замены для компенсаторов, которые изготавливают из алюминиевой бронзы БрА9Ж4 методом механической обработки проката, и применяется для насосов высокого давления, установленных в системах гидрообъемного привода с рабочим давлением 20...25 МПа.

Плавка металла проводится в индукционной высокочастотной печи ИСТ-0,06. Исходными шихтовыми материалами является технически чистая медь марки М1 (катодная медь) и технически чистое электротехническое железо АРМКО по ГОСТ 11036-75. После загрузки и расплавления меди в форсированном режиме в количестве 20...22 кг под слоем мелкодисперсного молотого кокса, крупностью 1...5 мм и толщиной покрытия 15...20 мм, температура расплава повышается до 1200°C и проводится период диффузионного раскисления длительностью 25...30 мин. Затем в расплав вводится железо. Количество легирующего железа вводится с учетом угара железа до 0,3...0,4 %. Железо вводится в расплав в виде заготовок сечением 10 на 10 мм и длиной до 200 мм подогретых до 200°C. Перед растворением железа температура расплава поднимается до 1280...1300°C. Перед разливкой расплава зеркало очищается от шлакового покрова графитовой ложкой. Температура заливки расплава в формы составляет 1220...1240°C.

Изготовление компенсаторов проводится способом литья с кристаллизацией под давлением (ЛКД) из двухкомпонентного сплава медь – железо (2,6...2,85 %). Для изготовления компенсаторов применяется неразъемные матрицы и пуансоны из сплава 3Х2В8Ф, матрицедержатель (обойма), пуансонодержатель ст. 45. При изготовлении компенсаторов используется модель пуансонно-поршневого прессования, при которой оформление контуров отливки частично происходит во время заливки расплава в матрицу и выдержки в ней до соприкосновения с пуансоном и заканчивается после вытеснения части расплава в полость. В качестве пресса применяется гидравлический пресс одинарного действия ДО437С1.

Заливка проводится в пресс-форму, температура которой должна быть не ниже 200°C. Температура заливки сплава составляет 1220...1240°C. Номинальное давление прессования  $P_n$  должно быть не ниже 180...200 МПа. После затвердевания и охлаждения проводится шлифовочная обработка посадочных мест сопряжения компенсатора с венцами шестерён глубиной до 0,2 мм.

Главный инженер

Никитин С.И.

Главный технолог

Протопопов А.Н.

Доцент, к.т.н.

Семенов К.Г.

1


 УТВЕРЖДАЮ  
 Директор ООО «ЛУГАНСТАЛЬ»  
 Вирюков В.Н.  
 «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

Производства корпусных отливок из низколегированного сплава медь - железо (2,6...2,85 %) в песчаные формы на лигносульфонатном связующем.

Настоящий регламент составлен в качестве дополнения к технологической инструкции РИ D 15.0.11-15 на плавку и литье токопроводящих корпусных отливок из технической чистой меди марки М1 по ГОСТ 859-2001.

Низколегированный сплав меди с железом (2,6...2,85 %) предполагается к использованию в качестве замены технической чистой меди М1, что позволяет повысить эксплуатационный период применения корпусных деталей в 2,5...3 раза.

Плавка металла проводится в индукционной высокочастотной печи ИСТ-0,6. Исходными шихтовыми материалами является технически чистая медь марки М1 (вайербарсы и катодная медь) и технически чистое электротехническое железо АРМКО по ГОСТ 11036-75. После загрузки и расплавления меди в форсированном режиме в количестве 480...500 кг под слоем мелкодисперсного молотого кокса, крупностью 1...5 мм и толщиной покрытия 15...20 мм, температура расплава повышается до 1200 °С и проводится период диффузионного раскисления, длительностью 25...30 мин. Затем в расплав вводится железо. Количество легирующего железа вводится с учетом угара железа до 0,3...0,4 %. Железо вводится в расплав в виде заготовок сечением 10 на 10 мм и длиной до 200 мм, подогретой до 200 °С. Перед растворением железа температура расплава поднимается до температуры 1280...1300 °С. Перед разливкой расплава, зеркало очищается от шлакового покрова графитовой ложкой. Температура заливки расплава в формы составляет 1220...1240 °С.

При плавке металла с использованием возврата собственного производства плавка металла проводится на основе возврата и брака отливок сплава медь - железо (2,6...2,85 %) в форсированном режиме под покровом мелкодисперсного кокса крупностью 1...5 мм. Технологические этапы плавки включают: расплавление сплава в чушках, наведение покровного флюса, раскисление расплава лигатурой МФ10 по ГОСТ 4515-93,

нагрев до температуры 1220...1240 °С и разлив формы. Для удаления плотной пленки с поверхности расплава при расплавлении проводится раскисление расплава лигатурой МФ10 с расчетным количеством введенного в расплав фосфора до 0,2 масс. %.

Заливка проводится в формы на лигносульфонатном связующем (техническое решение: связующая композиция 3,3 % лигносульфонат технический, модифицированный НП АВ, пластификатор У СК-0,5%; остальное наполнитель, кварцевый песок К02Б). После затвердевания и охлаждения проводилась обрезка отливок и очистка отливок карцовочной щеткой.

Главный металлург  
Нач. технологического отдела



Бублик П.П.  
Кобыляцкая И.В.

Согласовано:

Доцент МГТУ  
им. Н.Э.Баумана, к.т.н.  
Доцент ЛГУ  
им. В. Даля, к.т.н.



Семенов К. Г.  
Свинороев Ю.А.

ИНН 5048019633 / КПП 504801001  
142322, Московская обл., Чеховский р-н, п. Н.Быт, ул. НАТИ, 13

**НПО ГИДРАВЛИКА**

Тел./факс: (495) 778-38-55, (496) 727-73-20  
http://gydravlika.ru gydravlika@km.ru



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор, к.т.н.

М.Г. Георгиевский

24.10.2022

**АКТ**

**расчета ожидаемого экономического эффекта от замены компенсаторов из алюминиевой бронзы БрА9Ж4 на низколегированный сплав медь - железо (2,6...2,85 %) для высоконагруженных насосов НШ32**

В настоящее время компенсаторы насосов высокого давления НШ 32 (каждый насос имеет два компенсатора), установленных в системах гидрообъемного привода, с рабочим давлением 20...25 МПа, изготавливают из алюминиевой бронзы БрА9Ж4, методом механической обработки проката, который включает технологические операции плавки и заливки бронзы в изложницы, изготовление проката толщиной 12 мм, резку и механическую обработку компенсаторов из 31 технологического перехода.

Низколегированный сплав меди с железом (2,6...2,85 %) предлагается к использованию в качестве компенсаторов. Прочностные свойства сплава после термообработки на 15...20 % выше чем у алюминиевой бронзы. Изготовление компенсаторов из двухкомпонентного сплава медь – железо (2,6...2,85 %) проводится способом ЛКД, путем заливки расплавленного металла в пресс-форму из сплава ЗХ2В8Ф, после которого используется модель пуансонно-поршневого прессования с прилагаемым давлением до 200...250 МПа, при которой оформление контуров отливки частично происходит во время заливки расплава в матрицу и выдержке в ней до соприкосновения с пуансоном и заканчивается после вытеснения части расплава в полость. В качестве пресса применяется гидравлический пресс одинарного действия ДО437С1. Таким образом, число технологических операций снижается на 80 %, а время для изготовления компенсаторов снижается в три раза.

Расчеты ожидаемого экономического эффекта при замене компенсаторов из алюминиевой бронзы на низколегированный сплав меди с железом в высоконагруженных шестеренных насосах при производственной программе 3000 насосов, рассчитан по двум статьям:

— Ожидаемый годовой экономический от снижения себестоимости (Эг) ремонта насосов рассчитывается по формуле:

$$Эг = (5\ 691,43 \times 3 - 5\ 500,35) \times 3\ 000 = 34\ 721\ 820 \text{ руб.}$$

— Ожидаемый годовой экономический эффект от снижения приведенных затрат (Э):

$$Э = [(C_{y0} + E_n K_{y0}) K_p - (C_{y1} + E_n \times K_{y1})] \times A_1,$$

где  $E_n$  – нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений, равный ставке рефинансирования, увеличенной на процент обслуживания кредита;  $K_{y0}$ ,  $K_{y1}$  – удельные капиталовложения в исходном и проектируемом вариантах, которые определяются путем деления общей суммы капиталовложений на годовой объем ремонта двигателей в натуральных единицах ( $K_y = K/A$ ), руб.

$$\begin{aligned} Э &= \left[ \left( 5\ 500,35 + 0,20 \times \frac{9\ 656\ 500}{3\ 000} \right) \times 3 - \left( 5\ 691,43 + 0,20 \times \frac{9\ 250\ 500}{3\ 000} \right) \right] \times 3\ 000 = \\ &= [6\ 144,17 \times 3 - 6\ 308,13] \times 3\ 000 = 72\ 746\ 280 \text{ руб.} \end{aligned}$$

Суммарный ожидаемый годовой экономический эффект составит 107 468 100 руб.

Главный экономист

*Ильина*

Ильина О.А.

Главный технолог

*Протопопов*

Протопопов А.Н.

Согласовано:

Доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н.

*Семенов*

Семенов К.Г.



ИНН 5048019633 / КПП 504801001  
142322, Московская обл., Чеховский р-н, п. Н.Быт, ул. НАТИ, 13

**НПО ГИДРАВЛИКА**

Тел./факс: (495) 778-38-55, (496) 727-73-20  
http://gydravlika.ru gydravlika@km.ru

**«УТВЕРЖДАЮ»**  
Генеральный директор, к.т.н.  
**М.Г. Георгиевский**  
**17.10.2022**

**АКТ**  
**экологической экспертизы производства компенсаторов из низколегированного сплава**  
**медь-железо (2,6...2,85%) для высоконагруженных насосов НШ32**

В настоящее время компенсаторы насосов высокого давления НШ 32 (каждый насос имеет два компенсатора), установленных в системах гидрообъемного привода, с рабочим давлением 20...25 МПа, изготавливают из алюминиевой бронзы БрА9Ж4, методом механической обработки проката.

Низколегированный сплав меди с железом (2,6...2,85 %) предполагается к использованию в качестве замены компенсаторов.

Плавка металла проводится в индукционной высокочастотной печи ИСТ-0,06. Исходными шихтовыми материалами является технически чистая медь марки М1 (катодная медь) и технически чистое электротехническое железо АРМКО по ГОСТ 11036-75. После загрузки и расплавления меди в форсированном режиме в количестве 20...22 кг под слоем мелкодисперсного молотого кокса, крупностью 1...5 мм и толщиной покрытия 15...20 мм, температура расплава повышается до 1200 °С и проводится период диффузионного раскисления, длительностью 25...30 мин. Затем в расплав вводится железо. Количество легирующего железа вводится с учетом угара железа до 0,3...0,4 %. Железо вводится в расплав в виде заготовок сечением 10 на 10 мм и длиной до 200 мм, подогретой до 200 °С. Перед растворением железа температура расплава поднимается до температуры 1280...1300 °С. Перед разливкой расплава, зеркало очищается от шлакового покрова графитовой ложкой. Температура заливки расплава в формы составляет 1220...1240 °С. Изготовление компенсаторов проводится способом ЛКД из двухкомпонентного сплава медь – железо (2,6...2,85 %).

Экологическая экспертиза технологии плавки и литья низколегированного сплава медь - железо (2,6...2,85 %), вместо плавки алюминиевой бронзы БрА9Ж4, что показатели выброса вредных элементов не превышают предельно-допустимые концентрации, регламентированные ГОСТ 12.1.005 и остаются **на прежнем уровне**, как при плавке алюминиевой бронзы БрА9Ж4, которые составляют:

*Предельно допустимые концентрации (ПДК) по ГОСТ 12.1.005 токсичных веществ  
в воздухе рабочей зоны в зависимости от класса опасности (ГОСТ 12.1.007-76)*

Класс опасности	ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>
1 (чрезвычайно опасные)	менее 0,0
2 (высокоопасные)	0,1-1,01
3 (умеренно опасные)	1,2-10,0
4 (малоопасные)	более 10,0

Металл (соединение)	ПДК в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности	Агрегатное состояние
Алюминий металлический	2	3	Аэрозоль
Медь металлическая	0,5	2	—"

**Выброса опасных и чрезвычайно опасных примесей не обнаружено.**

Главный технолог

Инженер-эколог

Согласовано:

Доцент МГТУ им. Н.Э. Баумана, к.т.н.

Протопопов А.Н.

Наполеонов А.В.

Семенов К.Г.