

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Семенова Константина Геннадьевича

**«Развитие научных основ производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом»**, представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.3 – «Литейное производство»

**Актуальность темы исследования.** Медь продолжает оставаться основным токопроводящим материалом в электротехнике и в современных технологиях машиностроения. Примерно 70% чистой меди, производимой в мире, потребляется для изготовления токопроводящих изделий. Основным недостатком продукции из чистой меди (токоведущие детали и др.) являются невысокие механические и эксплуатационные свойства отливок и заготовок из технически чистой меди, что приводит к небольшому эксплуатационному ресурсу дефицитного металла. Разработка низколегированных сплавов меди, которая расширяет технические возможности применения меди проводится достаточно длительный период. В настоящее время разработано около 1000 низколегированных медных сплавов. Однако в промышленности внедрены и производятся лишь десятки низколегированных сплавов на основе меди. Низколегированные сплавы на основе меди (с суммарным содержанием легирующих компонентов не более 5 %) составляют особую группу сплавов, включенную в отечественные и зарубежные стандарты. Причем низколегированные литейные сплавы, применяются в современной технике крайне редко. Применение литейных низколегированных медных сплавов обусловлено использованием двух групп сплавов. Первая группа относится к дисперсионно-твердеющим сплавам, у которых повышение прочностных свойств приобретается в результате термической обработки. Другая группа базируется на сплавах, у которых повышение свойств определяется прочностью межатомных связей между основой сплава и легирующими компонентами. Для этих сплавов характерны более высокие технологические и литейные свойства, но пониженные характеристики электро- и теплопроводности. Низколегированная медь является одним из первых материалов, нашедших применение в современных и развивающихся технологиях машиностроения: криогенной технике, в двигателях на электрической тяге, судостроении, в силовой электронике, в цепях с большой силой тока и в системах терморегуляции. При этом, существенные перспективы для современных литейных технологий машиностроения представляет применение низколегированных сплавов на основе системы медь – железо для изготовления фасонных отливок. 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.

В связи с этим, тема диссертационной работы Семенова К.Г. направлена на разработку процессов производства фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом различными способами литейных технологий: в кокиль, по выплавляемым моделям, литьем с кристаллизацией под давлением.

**Общая характеристика работы.** 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.

Основные результаты диссертационной работы представлены в 68 публикациях, в т.ч. двух монографиях; 42 публикаций в научных изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК; восьми публикаций, индексируемых в Международных базах, (Web of Science, Scopus); 2 патентах на изобретения и полезные модели; 3 свидетельствах на базы данных и программы для ЭВМ.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, приведены научные положения, выносимые на защиту, а также показана теоретическая и практическая значимость результатов работы.

**В первой главе** представлен обзор источников литературы, касающихся вопросов легирования меди, разработки низколегированных медных сплавов для современных технологий машиностроения. Представлены общие сведения о легировании меди, на основе влияния легирующих элементов на электро- и теплопроводность меди, сформулированы критерии ее применения в промышленности. Сформулированы особенности применения фасонных отливок из меди для электротехнических целей, в том числе 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 (около 6,5 %) усадку, высокую склонность к газопоглощению и образованию трещин при затрудненной усадке, низкую жидкотекучесть. Определены критерии применения низколегированных медных сплавов обусловлено особенностями формирования химического состава: плавки, литья слитков и фасонных отливок, горячей и холодной деформации, термической обработки, технологии



изготовления заготовок из этих сплавов (сварки, пайки, формообразования, гальваники и т.д.). За основу технологичности применения литейных низколегированных сплавов меди использованы положения теории Б.Б. Гуляева, физико-химического анализа начальных областей диаграмм состояния сплава с легирующими компонентами. На основе поведенного анализа сформирована программа экспериментальных исследований.

**Во второй главе** проведен анализ составов низколегированных литейных сплавов меди, выбор легирующих компонентов или их комбинаций для разработки составов с учетом ряда факторов, важных для организации промышленного производства с учетом современных достижений в технологиях плавки и литья, ориентированных на создание надежных технологических процессов получения фасонных отливок. Перспективными признаны сплавы на основе системы медь–железо с легирующими добавками, которые обеспечивают возможность получения достаточно высокой электропроводности, хотя самостоятельно железо, вводимое в сплав, повышает электросопротивление меди, при этом достигаются более высокие показатели прочностных характеристик. Разработку сплавов на основе системы медь–железо проводили не на основе прямой задачи построения диаграмм состояния по результатам физико-химического анализа и исследования физических свойств сплавов, а на основе обратной задачи – прогнозированию свойств сплавов и их компонентов на основе диаграмм состояния. диссертантом предложены низколегированные сплавы меди с минимальной до 0,1 % и промежуточной до 1 % массовой долей железа, 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. Проведена критериальная оценка технологичности низколегированных сплавов меди с железом на основе неравновесной диаграммы состояния по методике Б.Б. Гуляева.

**В третьей главе** рассмотрены металлургические процессы плавки низколегированных сплавов меди с железом. Для решения задачи по легированию меди, в первую очередь, стоит вопрос взаимодействия медного расплава с кислородом. 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. Проведен термодинамический анализ процесса растворения кислорода в меди, который сопровождается изменением



свободной энергии и энтальпии. Показано, что растворы кислорода в меди подчиняются закону Генри во всем диапазоне его содержания в меди, вплоть до насыщения. При этом, диапазон ограничен содержанием кислорода до 0,4 % (по массе). а фактор необходим при рассмотрении металлургических особенностей плавки низколегированных сплавов на основе меди, когда в условиях плавки меди на воздухе содержание кислорода не превышает 0,2 %. Установлено, что 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. Технологические режимы плавки низколегированных сплавов меди с железом обрабатывались на основе теории физико-химических процессов, причем физико-химические свойства продуктов окисления затрудняют процессы последующего рафинирования меди и медных сплавов. Для раскисления расплава традиционно применяются элементы, оксиды которых обладают более низкой упругостью диссоциации. К ним относятся поверхностно активные (углерод) и растворимые (фосфор) раскислители. Показано, что реакция окисления железа оксидом меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  в расплавах меди описывается реакцией:  $2\text{Fe} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + 2\text{FeO}$ , или  $[\text{Fe}] + [\text{O}] = \text{FeO}$ . Установлено время глубокого раскисления меди углеродом до регламентируемых значений содержаний кислорода (менее 30 ppm) может составлять до 0,7...0,9 ч. В этой связи целесообразно применение более эффективных углеродсодержащих диффузионных раскислителей, таких как графитовая крошка или графитовый мелкий кокс.

**В четвертой главе** представлены результаты комплексных исследований литейно-технологических и эксплуатационных свойств при легировании меди Sn, Si, Ni и Fe (до 1%). Установлено, что железо до 1% практически не снижает жидкотекучесть меди. Легирование меди железом до 0,3% увеличивает жидкотекучесть на 80 мм. Повышение содержания железа до 1% приводит к некоторому снижению жидкотекучести до уровня значения для чистой меди. 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% рассеянная пористость не изменяется и близка к нулю. Установлено, что для изготовления герметичных отливок с высокой гидропрочностью возможно применение низколегированных сплавов, содержащих до 1 % железа и никеля. Показано, что при легировании меди до 1 % кремнием, никелем и железом горячеломкость меди увеличивается за счет расширения интервала



кристаллизации и изменения ее характера. Эти данные свидетельствуют, что интервалы кристаллизации меди этими элементами незначительны и не приводят к превышению порога пластичности при усадке сплава в эффективном интервале кристаллизации. Сплавы меди, легированные кремнием, никелем и железом могут быть рекомендованы для изготовления отливок в металлические формы многоразового использования.

**В пятой главе** проведена разработка составов низколегированных сплавов меди с железом. В результате проведенных исследований предложено четыре сплава меди с различным содержанием легирующих компонентов. Отработка технологических режимов плавки сплавов меди с железом реализовывалась с учетом специфики физико-химических процессов из-за различия физико-химических свойств образующихся продуктов окисления, которые затрудняют последующее рафинирование меди и сплавов. Предложено диффузионное раскисление расплава меди перед введением железа. Эмпирическим путем установлено время диффузионного раскисления – 10...15 мин. Разработаны два режима термической обработки сплава: термический отжиг и закалка (при фиксированной температуре) со старением при различных температурах, которые позволяют измельчить включения железа в растворе и стабилизировать уровень прочностных и эксплуатационных свойств сплава. Закалка низколегированного сплава медь – 2,6...2,85 % железа рекомендуется проводить при температуре 1030 °С со искусственным старением 1...2 ч (в зависимости от массы отливки) при температуре 500 °С.

**В шестой главе** проведена разработка технологии получения фасонных отливок из низколегированных сплавов меди с железом. На основе моделирования процесса изготовления отливок из низколегированных медных сплавов проводили с помощью программы ProCAST на примере отливки из сплава медь–железо (высоковольтная арматура) отлита партия отливок из сплава медь–железо на ГУП ЛНР «Лутугинский научно-производственный валковый комбинат», технология принята к внедрению. Моделирование процесса изготовления отливки литьем по выплавляемым моделям проводили на примере отливки из сплава медь–железо (токосъемные элементы). На НПЦ «Трансмаш» (ЛНР) способом ЛВМ отлита опытная партия отливок из сплава медь–железо с высокой теплоотдачей элементов. 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 снижение температурно-временных параметров и количество твердой фракции при заполнении формы.

В главе приведены данные по отработке технологических режимов ЛКД. Предложены технологические режимы изготовления отливок из



низколегированных сплавов меди с железом с применением пуансонно-поршневой технологии прессования. Температура пресс-формы должна быть не ниже 200 °С при температуре заливки сплава 1220...1240 °С. Номинальное давление прессования  $P_n$  не ниже 180...200 МПа.

Предложено новое направление использования низколегированного сплава медь–2,65% железа при изготовлении компенсаторов для высоконагруженных насосов, что представляется перспективным применением вместо алюминиевой бронзы. Применение термообработки сплава меди с железом значительно повышает антифрикционные свойства в условиях сухого трения и трения со смазкой, тем самым повышает работоспособность насоса на 25...30 %.

**В заключении** автором сформулированы основные выводы, определены перспективы дальнейшей разработки и практические рекомендации по внедрению сплавов меди с железом.

**В приложениях** представлены микроструктуры сплавов меди с железом, результаты рентгеноспектрального анализа сплавов, акты промышленных испытаний, регламентов, экономической эффективности и экологической безопасности.

**Научная новизна работы.** Уточнен механизм влияния физико-химических воздействий легирующих элементов, определяемый критериями растворимости, распределения, термообработки, пористости и жидкотекучести, характерными для неравновесной кристаллизации низколегированных медных сплавов. 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, 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). Предложены критерии диффузионного раскисления расплава меди графитосодержащими материалами перед введением в расплав железа.



**Практическая значимость.** Решена практическая 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).

**Достоверность научных положений, выводов и заключений.** Достоверность экспериментальных данных, выводов и рекомендаций подтверждается большим объёмом экспериментальных и промышленных исследований, 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. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 30 конференциях.

**Соответствие автореферата диссертации.** Диссертационная работа изложена грамотным научно-техническим языком и оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к диссертациям на соискание ученой степени доктора технических наук. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

### **Вопросы и замечания по работе**

1. Теоретическая модель структурной матрицы литейных низколегированных медных сплавов указана только в научной новизне и заключении, в тексте диссертации отсутствует информация. Что собой представляет теоретическая модель?

2. В п.6 научной новизны работы указано, что предложены критерии диффузионного раскисления меди графитосодержащими материалами перед введением в расплав железа. Перечислите указанные критерии.

3. В главе 3 приведены обзорные данные по металлургическим процессам подготовки расплавов низколегированных сплавов на основе меди, а в п. 5



выводов автор утверждает, что установлена длительность диффузионного раскисления меди, но в тексте диссертации отсутствует доказательная база эффективности применения коксика и графтовой крошки. В ссылке [209] степень раскисления ограничена значениями 0,08-0,1%, что на порядок больше, чем в п.6 научной новизны и п. 5 выводах Главы 3 диссертации. Какие данные верные?

4. В главе 4 при исследовании литейно-технологических свойств низколегированных сплавов на основе меди ограничено содержание легирующих компонентов до 1,0%, в том числе железа. А в п. 5.2.1 и главе 6, где разрабатываются технологии плавки и получения сплавов меди с 2,65% железа нет информации по этим свойствам. Как изменяются литейно-технологические свойства сплавов меди с 1,0 до 2,85 мас.% железа?

5. В главе 4 исследовали одиночное влияние малых добавок легирующих элементов на литейно-технологические свойства низколегированных сплавов на основе меди. Рассматривались ли вопросы комплексного влияния малых добавок легирующих элементов на указанные свойства?

6. На рис. 4.14. значение электропроводности литого сплава меди с 1,0 мас.% железа составляет 75% от электропроводности меди, а после ТО – 80%. Объясните механизм повышения электропроводности.

7. В тексте диссертации отсутствует ссылка на таблицу 5.2.

8. На стр. 159 диссертации, первый абзац, указано, что «Исследования, проведенные в разделе 2.1.4.1, позволили сделать комплексную оценку возможности применения литейных сплавов системы медь – железо для современных машиностроительных технологий». Но в диссертации отсутствует п. 2.1.4.1. В связи с чем, возникает вопрос, из каких соображений выбраны составы сплавов, приведенные в таблице 5.1?

9. Из текста автореферата на стр. 21 следует, что «В результате проведенных исследований предложено три сплава меди с различным содержанием легирующих компонентов», а в таблице 2 указаны четыре состава на основе меди и железа и в таблице 3 приведены свойства четырех низколегированных сплавов меди и железа (в диссертации в таблице 5.1 и 5.2 соответственно три состава и свойства трех сплавов). На стр. 22 автореферата следует «Разработанные составы низколегированных сплавов предопределили создание двухкомпонентного сплава медь–железо с содержанием последнего в пределах 2,6...2,85 % (сплав 4)». Каким образом составы низколегированных сплавов предопределили создание двухкомпонентного сплава №4?

10. Для какой цели в п. 6.4 подробно расписана технология литья с кристаллизацией под давлением меди марки М1, а не сплава Cu-2,65 мас.% Fe? Зависимости значений механических свойств (рис. 6.39) и электропроводности



