

## **О Т З Ы В**

**официального оппонента на диссертационную работу Труновой Алины Игоревны «Разработка технологии получения литейных дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения на основе меди и исследование их свойств», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.3 – Литейное производство**

### **1. Общая характеристика работы**

На отзыв представлены: текст диссертации, состоящий из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 101 наименования и 2 приложений, изложенный на 114 страницах и включающий 41 рисунок и 15 таблиц, а также автореферат объемом 1 авторский лист, изданный на правах рукописи. Автореферат отражает содержание диссертации. Результаты работы достаточно полно представлены в 13 публикациях, включая 8 публикаций в рецензируемых изданиях, определенных ВАК, из них 2 публикации в изданиях, входящих в базу данных Scopus, а также апробированы на 8 Международных и Российских научных конференциях. Автором получен патент РФ на изобретение.

### **2. Актуальность избранной темы**

В настоящее время дисперсионно-твердеющие сплавы на основе меди нашли широкое применение в различных отраслях промышленности для изготовления изделий электротехнического назначения благодаря высокой электро- и теплопроводности. В частности, к таким сплавам относятся хромовые и хром-циркониевые бронзы, значительное упрочнение которых происходит в результате закалки с последующим старением вследствие выделения дисперсных частиц свободного хрома. Данные сплавы применяются в качестве материала электродов для контактной сварки. Однако при повышенных температурах происходит коагуляция включений хрома и, как результат, разупрочнение сплава. Кроме того, при выплавке хромовых бронз возникают технологические трудности, связанные с необходимостью перегрева расплава меди перед легированием хромом до высоких температур (1300...1350°C) и склонностью этих сплавов к образованию газовой пористости при литье слитков. Альтернативной заменой традиционных дисперсионно-твердеющих сплавов могут служить металломатричные композиционные материалы, позволяющие обеспечить широкий диапазон механических и эксплуатационных характеристик изделий электротехнического назначения, в том числе при повышенных температурах. Металломатричные

композиционные материалы можно получать методами порошковой металлургии, либо литьем. Однако технологии порошковой металлургии имеют ряд недостатков, связанных с высокой стоимостью исходных порошков компонентов материала, а также ограничениями по размеру и конфигурации получаемых изделий. С этой точки зрения перспективными являются технологии получения литых композиционных материалов на основе меди. Однако введение в расплав меди дисперсных порошков упрочняющей фазы сопряжено с рядом трудностей, связанных с плохой смачиваемостью расплавом частиц вводимого порошка, склонностью к формированию конгломератов частиц и низкой плотностью вводимых порошков, что приводит к всплыванию порошка на поверхность расплава и неравномерности распределения упрочняющих частиц по объему заготовки или изделия. Этих недостатков лишена технология получения литых металломатричных композиционных материалов, основанная на синтезе дисперсных частиц упрочняющей фазы непосредственно в расплаве в процессе выплавки. В связи с этим диссертационная работа Труновой А.И., направленная на разработку новых литейных дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения на основе меди, а также технологии их получения, основанной на синтезе упрочняющих фаз непосредственно в расплаве меди, является актуальной.

### **3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Анализ существующих технологий получения металломатричных композиционных материалов, требований, предъявляемых к свойствам этих материалов, а также проблемы выбора матрицы и материала упрочняющих фаз композитов электротехнического назначения позволил диссертанту сделать вывод о необходимости разработки и научного обоснования составов и технологии получения литых дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения на основе меди методом синтеза частиц упрочняющей фазы непосредственно в расплаве в процессе выплавки.

Для достижения поставленной цели были сформулированы задачи исследования, которые решались с использованием современного оборудования и аттестованных методик исследования.

Полученные результаты исследования теоретически обоснованы. Экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих решение важной в области литейного производства задачи – разработки составов и технологии получения литых металломатричных объемно-армированных композиционных материалов электротехнического назначения на основе меди с использованием в качестве упрочняющей фазы карбидов и боридов переходных металлов.

Автором показано, что основным способом получения литых композиционных материалов является механическое замешивание армирующих частиц в расплав. Однако при таком способе возникают сложности при введении в расплав мелкодисперсных частиц и невозможно обеспечить равномерное распределение армирующей фазы по объему получаемого материала. Наиболее перспективным способом получения литых композиционных материалов является синтез частиц упрочняющей фазы непосредственно в расплаве матричного металла. К сожалению, практически отсутствуют сведения о синтезе литых объемно-армированных композиционных материалов на основе меди, необходимые для выбора и обоснования состава армирующей фазы, а также для разработки эффективной технологии получения литых композитов электротехнического назначения с заданными характеристиками.

Диссертантом установлено, что наиболее перспективными компонентами для синтеза в расплаве меди дисперсных армирующих фаз являются такие переходные металлы, как Ti, Cr, Zr, а также бор и углерод, которые имеют ограниченную растворимость в меди. При этом указанные металлы имеют достаточно высокое химическое сродство к углероду и бору. Это обстоятельство позволило автору предположить, что при введении в расплав меди данных элементов возникает вероятность синтеза карбидов и боридов, которые позволят повысить жаропрочность и термическую стабильность меди. Для подтверждения вероятности протекания реакций образования карбидов и боридов Ti, Cr и Zr с применением программы HSC Chemistry 8.0 были рассчитаны энергии Гиббса и константы равновесия реакций в температурном диапазоне плавки меди. Полученные результаты позволили сделать вывод, что образование карбидов и боридов рассматриваемых металлов термодинамически вероятно.

Для определения возможности использования карбидов и боридов в качестве армирующих частиц при разработке новых литых композиционных материалов необходимо обеспечить их смачивание расплавом меди. Установлено, что расплав меди не смачивает карбиды  $B_4C$  и  $TiC$ , а также бориды  $TiB_2$  и  $ZrB_2$ , поскольку краевой угол смачивания в этом случае составляет  $130...140^\circ$ . Это не обеспечит достаточный уровень адгезионных связей на границе раздела матрица-армирующая фаза. Карбид и борид хрома ( $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ) смачиваются расплавом меди и краевой угол смачивания медью этих соединений при температуре  $1100^\circ C$  составляет  $45$  и  $25^\circ$ , соответственно, и при дальнейшем повышении температуры его значение уменьшается. Это позволило автору сделать вывод о возможности использования карбида и бориды хрома в качестве материала армирующих частиц для синтеза литого композиционного материала на основе меди, причем коагуляция синтезированных частиц карбида и бориды хрома в расплаве меди происходит

не будет. При этом показано, что для обеспечения смачивания расплавом меди карбида титана и обеспечения устойчивости дисперсной системы необходимо введение в расплав в качестве адгезионно-активного компонента хрома.

Эффективность синтеза карбидных и боридных частиц, а также степень усвоения хрома будет зависеть от содержания кислорода в расплаве меди. Кроме того, содержание кислорода в меди будет оказывать влияние на механические свойства литого композита. Автором исследовано влияние содержания кислорода на механические свойства меди. Установлено, что повышение содержания кислорода приводит к повышению прочностных характеристик с одновременным снижением пластичности меди. В связи с этим при плавке меди в атмосфере воздуха необходимо вводить дополнительное количество углерода в состав реакционной смеси для синтеза карбидов и боридов. На основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии расплава меди при введении различного количества алмазографита диссертантом установлено, что для обеспечения эффективного синтеза в расплаве меди упрочняющих фаз необходимо в состав реакционной смеси вводить 0,06...0,07 мас. % алмазографита в качестве раскислителя. Кроме того, при плавке необходимо обеспечить защиту расплава от взаимодействия с атмосферой для предотвращения насыщения его кислородом и водородом. С этой целью автором разработан состав углеродсодержащего покровного флюса на основе фторида кальция и криолита, который эффективно защищает расплав меди от взаимодействия с атмосферой и позволяет экстрагировать и удалять неметаллические включения, всплывающие на поверхность расплава.

На основании результатов выбора армирующих частиц диссертантом предложена и апробирована технология получения литых дисперсно-упрочненных композиционных медных сплавов электротехнического назначения, основанная на синтезе карбидных и боридных частиц непосредственно в расплаве. Для получения сплавов системы Cu-TiC в расплав меди сначала вводится губчатый титан, а после его растворения – таблетированная лигатура Cu-Cr-C. Результаты металлографического и микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о равномерном распределении упрочняющих частиц TiC в сплаве и высокую адгезионную связь медной матрицы и наполнителя. При этом наличие хромсодержащего слоя на границе включений TiC и матрицы подтверждает поверхностную активность хрома в расплаве меди. Анализ механических свойств полученного композита в сравнении с медью марки М1 в литом состоянии показал, что временное сопротивление разрушению при растяжении увеличивается со 160 до 210 МПа, твердость по Бринеллю НВ возрастает от 40 до 63, при этом относительное удлинение снижается с 25 до 18%, что согласуется с увеличением прочностных характеристик композиционного сплава. При

деформации происходит рост прочностных свойств полученного сплава. Так, при степени деформации 60% временное сопротивление разрушению составляет 350 МПа, твердость НВ 105, относительное удлинение снижается до 10%. Сплавы системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> получали путем ввода в расплав меди реакционной смеси, состоящей из порошкообразного хрома и алмазографита. Полученные сплавы отличаются повышенными механическими свойствами по сравнению с медью. Причем одновременно возрастают и прочность, и пластичность. Так, временное сопротивление разрушению при растяжении образцов сплава, содержащего 1% карбида хрома, составляет 188 МПа, а относительное удлинение 54%. При увеличении содержания карбида хрома до 2,6% указанные свойства возрастают до 198 МПа и 63% соответственно. Для получения сплавов системы Cu-CrV<sub>2</sub> расплав меди предварительно раскисляется алмазографитом, затем вводится порошкообразный хром и далее вводится смесь порошков меди и бора. Формирование частиц боридов хрома в сплаве подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Армирование меди частицами боридов хрома в количестве 1% приводит к повышению временного сопротивления разрушению при растяжении со 160 до 210 МПа при нормальных условиях, а при повышенной температуре 350°C – с 48 до 100 МПа. Это свидетельствует о том, что композиционные сплавы с боридом хрома можно использовать для изготовления изделий, работающих при повышенных температурах. Отмечено, что при введении в медь боридов хрома формируется крупнозернистая столбчатая структура, и это может негативно сказаться на технологичности сплава при пластической деформации. Для измельчения зерна автором предложено вводить в сплав комплексную добавку Cd + РЗМ (мишметалл) в количестве 0,1%.

Сравнение характеристик предложенных диссертантом дисперсно-упрочненных частицами TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrV<sub>2</sub> сплавов на основе меди с характеристиками хромовой бронзы марки БрХ1 свидетельствует о том, что композиционные сплавы не уступают по свойствам хромовой бронзе и могут быть использованы для изготовления изделий электротехнического назначения взамен бронзы.

Научные положения, выводы и рекомендации соответствуют цели и задачам диссертационного исследования. Их практическая реализация подтверждается временным технологическим регламентом получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди, который прошел экспертизу на АО «Сибирский инструментально-ремонтный завод». Способ получения литого композиционного материала на основе меди защищен патентом РФ.

#### **4. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Для решения поставленных задач диссертант использовал методы термодинамического, термического, металлографического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа. При этом использовалось современное научное и испытательное оборудование: оптический микроскоп Carl Zeiss Axio Observer A1m; дифрактометр BRUKER D8 ADVANCE; синхронный термический анализатор NETZSCH STA 449 C Jupiter; универсальная вакуумная установка «Капля»; испытательная машина серии LFM фирмы Walter + bai ag; универсальный твердомер EMCO-TEST E4U G3 и др. Термодинамические расчеты реакций выполнялись при помощи программного комплекса HSC Chemistry 8.0.

Результаты работы, выполненной автором, позволили ему сформулировать положения, обладающие научной новизной. В частности, на основании термодинамических расчетов научно обоснована возможность синтеза карбидов и боридов переходных металлов (Ti, Zr, Cr) непосредственно в расплаве меди; на основании результатов дифференциальной сканирующей калориметрии подтверждена высокая эффективность использования в качестве раскислителя наноразмерного алмазографита; на основании результатов экспериментального изучения краевых углов смачивания различных карбидов и боридов расплавом меди подтверждено использование в качестве армирующей фазы дисперсно-упрочненных сплавов карбидов титана и хрома, а также боридов хрома, при этом для обеспечения смачивания расплавом меди частиц карбида титана необходимо введение в расплав хрома, выполняющего роль поверхностно-активного компонента; научно обоснована возможность применения покровно-рафинирующего флюса, содержащего фторид кальция, криолит и наноразмерный алмазографит, при выплавке матричного расплава меди для получения литого композиционного сплава; научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность применения комплексной добавки Cd + PЗМ (мишметалл) для получения мелкозернистой структуры медной матрицы и глобуляризации частиц упрочняющей фазы в композиционном литом сплаве системы Cu-CrB<sub>2</sub>. Новизна предлагаемых диссертантом технологических решений подтверждается патентом РФ №2715513 «Способ получения литого композиционного материала на основе меди».

## 5. Замечания по работе

1. На рисунках 3.2 и 3.3 приведены зависимости краевого угла смачивания медью различных карбидов и боридов. Неясно, какие данные были получены автором, а какие взяты из литературных источников?

2. При анализе устойчивости системы расплав-дисперсная частица (раздел 3.4) автор говорит, что образующиеся частицы имеют размер около  $10^{-7}$  см. Неясно, каким образом определен этот размер?

3. На рисунках 3.4 и 3.5 приводятся «термограммы катодной меди». Здесь правильнее говорить о меди какой-либо марки в соответствии с ГОСТ 859-2014, полученной переплавом катодной меди, поскольку катодная медь – это продукт электролитического рафинирования меди. Также не приводится содержание кислорода в изучаемых образцах меди.

4. Автор проводил термический анализ образцов меди марки МЗ и говорит о наличии в технической меди малорастворимых примесей, которые могут окисляться. Однако химический состав изучаемых образцов не приводится.

5. На рисунке 4.2 представлена фотография микроструктуры композиционного сплава на основе меди с частицами TiC, по которой сложно судить о наличии, размере и равномерности распределения упрочняющих частиц. При этом исследовали сплав с добавлением хрома в качестве поверхностно-активного компонента и в тексте говорится об улучшении смачивания и влиянии этого факта на структуру и свойства композиционного материала. Для сравнения следовало привести результаты экспериментов по синтезу частиц карбида титана в меди без добавления хрома.

6. Проводилось ли исследование влияние добавок кадмия и РЗМ (мишметалла) на структуру и свойства композиционных сплавов Cu-CrV<sub>2</sub> по отдельности?

7. В диссертации не приводится химический состав полученных в ходе проведения экспериментов композиционных сплавов.

8. Присутствие в меди упрочняющих частиц карбидов и боридов заметно снижает ее электропроводность. В связи с этим возникает вопрос: для изготовления каких изделий электротехнического назначения можно применять разработанные в диссертации дисперсно-упрочненные сплавы?

## 6. Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Указанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость диссертационной работы Труновой А.И., выполненной на актуальную тему.

Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, содержащей решение важной в области литейного производства проблемы разработки составов и технологии получения литых металломатричных объемно-армированных композиционных материалов электротехнического назначения на основе меди с использованием в качестве упрочняющей фазы синтезированных непосредственно в расплаве карбидов и боридов переходных металлов. Результаты, представленные автором, обладают научной новизной и практической значимостью, их достоверность не вызывает сомнений. Эффективность результатов теоретических и экспериментальных исследований подтверждается опытными испытаниями предлагаемых технологических решений на АО «Сибирский инструментально-ремонтный завод», а также патентом РФ на способ получения литого композиционного сплава.

Диссертационная работа и автореферат находятся в полном соответствии и по содержанию отвечают паспорту специальности 2.6.3 – Литейное производство. Опубликованные работы автора, в том числе в рецензируемых изданиях, определенных ВАК, и автореферат достаточно полно отражают содержание работы.

В целом представленная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Трунова Алина Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.3 – Литейное производство.

Я, Сулицин Андрей Владимирович, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Труновой Алины Игоревны, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук,  
доцент, заведующий кафедрой  
«Литейное производство и  
упрочняющие технологии»

Сулицин  
Андрей Владимирович

05.09.2022 г.

Подпись  
заверяю



КУМЕНТОВЕД УРАФФ  
ТРУНОВА А. А.

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет  
Имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Тел. (343) 375-44-76. E-mail: a.v.sulitsin@urfu.ru