



**ТРУНОВА Алина Игоревна**

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ ДИСПЕРСНО-  
УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ МЕДИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

2.6.3 – Литейное производство

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор **Бабкин Владимир Григорьевич**

**Официальные оппоненты:**

**Сулицин Андрей Владимирович**, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой «Литейное производство и упрочняющие технологии».

**Семенов Константин Геннадьевич**, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», доцент кафедры «Технологии обработки материалов».

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тихоокеанский государственный университет».

Защита состоится «30» сентября 2022 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.2.404.01 на базе ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» по адресу г. Красноярск, пр. «Красноярский рабочий», д. 95, ауд. 219.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» и на сайте <http://www.sfu-kras.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Лесив Елена Михайловна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Создание новых дисперсно-упрочненных материалов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами в широком интервале температур и давлений, является одним из направлений современного материаловедения. В частности, композиционные сплавы электротехнического назначения на медной основе с улучшенными функциональными свойствами находят широкое применение в электротехнике для создания силовых кабелей, контактов в электрических машинах, электродов контактной точечной сварки и др.

Технологии порошковой металлургии, включающие в себя операции размола, компактирования и пластической деформации в различных температурных интервалах, получили наибольшее распространение среди известных методов получения композиционных материалов на основе меди. Однако они имеют ряд недостатков, таких как сравнительно высокая стоимость металлических порошков, необходимость спекания в защитной атмосфере, ограниченность по конфигурации и размерам изготавливаемых изделий и т.д.

Описанные в литературе методы замешивания порошковых материалов в металлический расплав ограничены номенклатурой компонентов, химически не взаимодействующих друг с другом, термодинамически устойчивых и хорошо смачиваемых матричным расплавом.

Метод реакционного синтеза (*in-situ*), является функциональным и простым способом получения композиционных материалов. Он отличается быстротечностью процесса, высокой адгезией фаз, термической стабильностью и высокой дисперсностью упрочняющих фаз.

Формирование наноразмерных фаз в реакциях *in-situ* является принципиально новым подходом к созданию медноматричных композитов электротехнического назначения с заданным комплексом свойств, однако, информация о синтезе объемно-армированных композиционных материалов с медной матрицей не многочисленна. В связи с этим, совершенствование этой технологии и разработка новых методов производства медноматричных материалов электротехнического назначения с улучшенными свойствами является актуальной проблемой, решение которой позволит получать материалы высокого качества при минимальных затратах.

**Степень разработанности.** Вопросом получения литых медноматричных композиционных материалов электротехнического назначения занимается достаточно небольшое число авторских коллективов.

Композиционные сплавы на медной основе, упрочненные синтезированными в расплаве частицами карбидов вольфрама, ниобия, ванадия, хрома и др., обладают высокими механическими и электротехническими характеристиками. Большой вклад в развитие и реализацию этого направления внесли Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, Э. А. Попова, Э. Ю. Гойда, М. А. Еремина. Ввиду плохого смачивания расплавом

меди частиц карбидов авторам пришлось применить внешнее воздействие на расплав (низкочастотные колебания, механическое и электромагнитное перемешивание).

Теоретическими и экспериментальными исследованиями образования синтезированных в расплаве меди карбидов хрома занимаются О. В. Самойлова, Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец, Е. А. Трофимов, В. И. Гераскин.

В зарубежных источниках также встречаются исследования по синтезированию в расплаве меди карбидов различных переходных металлов. Вклад в это направление внесли Н. Zuhailawati, А. R. Kennedy, А. Chrysanthou, N. Radhika, K. Prakasan.

Однако в литературе недостаточно широко описаны параметры технологического процесса изготовления литых композиционных материалов, а также способы предварительной подготовки расплава меди для эффективного синтеза в нем упрочняющих фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ «Разработка принципов создания и технологий синтеза материалов и изделий с многоуровневой (нано-микро-мезо-макро) структурой на основе нанодисперсных порошков, сплавов и соединений металлов, полуметаллов и полупроводников, математического обеспечения и информатики в области сквозных цифровых технологий» (номер FSRZ-2020-0011).

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка комплекса новых технических и технологических решений, обеспечивающих получение литейных дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди электротехнического назначения с заданной структурой и исследование их свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- дать термодинамическое обоснование синтеза упрочняющих карбидных и боридных фаз в расплаве меди и устойчивости образующейся дисперсной системы с труднорастворимыми нано- и микроразмерными частицами;

- исследовать окисление меди в условиях открытой плавки и влияние кислорода на ее физико-механические свойства, а также оценить возможность синтеза упрочняющих фаз в расплаве меди с повышенным содержанием кислорода;

- на основе термодинамического анализа экстрагирующей способности флюса разработать эффективный флюс для выплавки дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди;

- разработать технологический регламент получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди, изучить их структуру и свойства;

- исследовать влияние комплексной модифицирующей и микролегирующей добавки на процесс кристаллизации,

структурообразования и физико-механические, эксплуатационные и технологические свойства литых дисперсно-упрочненных сплавов.

### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые научно обоснована возможность глубокого раскисления расплава электротехнической меди наноразмерным алмазографитом (побочный продукт взрывного синтеза алмазов) и синтеза в бескислородной меди упрочняющих фаз карбидов титана, хрома и диборида хрома заданного количества и состава.

2. На основе физико-химического анализа реакций взаимодействия наноразмерного алмазографита и фторсодержащих солей с примесями, присутствующими в расплаве технической меди, научно обоснована возможность применения флюса растворно-химического действия, повышающего эффективность экстрагирования из расплава технической меди вредных примесей.

3. Впервые получен дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, в котором с увеличением содержания карбида хрома до 3,0 масс. %, синтезированного в расплаве меди, одновременно повышается прочность и увеличивается в 2,0-3,5 раза его пластичность, что обусловлено глобулярной морфологией упрочняющей фазы со средним размером менее 2,0 мкм и ее равномерным распределением в бескислородной медной матрице.

4. Научно обоснована возможность получения дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-CrB<sub>2</sub> с применением комплексной модифицирующей добавки, состоящей из поверхностно-активного кадмия, обеспечивающего получение мелкозернистой структуры матрицы композиционного материала, и микролегирующей добавки РЗМ, способствующей глобуляризации нано- и микроразмерных частиц упрочняющих фаз.

### **Практическая значимость работы.**

1. Разработаны составы и эффективные технологии получения литейных дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди, упрочненных карбидными и боридными фазами (TiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>), позволяющими рекомендовать их в качестве перспективных материалов для изделий электротехнического назначения, в том числе для электродов контактной сварки.

2. Предложен способ предварительного раскисления расплава меди наноразмерным алмазографитом (побочным продуктом производства алмазного порошка взрывным синтезом с размером основной фракции мене 1 мкм) с последующим синтезом в нем упрочняющих фаз, что позволяет в 1,3 раза повысить механические свойства и в 2,0–3,5 раза пластичность композиционного материала.

3. На основе анализа взаимосвязи между поверхностными свойствами флюса и его экстрагирующей способностью разработан новый эффективный углеродсодержащий флюс, позволяющий наряду с

рафинированием меди от малорастворимых примесей, предотвратить окисление расплава в процессе синтеза в нем упрочняющих фаз.

4. Даны рекомендации по применению модифицирующих и микролегирующих добавок с целью получения композиционных сплавов с мелкокристаллической матрицей и глобулярными нано- и микрогабаритными частицами упрочняющих фаз.

5. Разработан способ получения дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения с мелкокристаллической матрицей и глобулярными нано- и микрогабаритными частицами упрочняющих фаз, защищенный патентом РФ №2715513 от 28.02.2020 г.

6. В лабораторных условиях отработаны новые составы и способы получения дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения, которые по уровню свойств превосходят известные более дорогие хромовые и кадмиевые бронзы, и могут быть рекомендованы для изготовления электродов контактной сварки способом литья, а также литых заготовок совмещенным способом литья, прокатки и прессования.

7. Результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» для подготовки магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

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

В основу методологии исследования положены труды отечественных и зарубежных ученых: В. П. Сабурова, Г. Г. Крушенко, В. А. Полубоярова, А. В. Панфилова, Т. А. Чернышовой, Э. А. Пастухова, Г. Г. Михайлова. А. R. Kennedy, A. Chrysanthou, а также сотрудников ряда российских вузов (ВлГУ, НИТУ МИСиС, СамГТУ, СПбГТУ и др.) в области получения металломатричных композиционных сплавов, а также научного обоснования синтеза упрочняющих фаз в расплаве.

При выполнении исследований в рамках диссертационной работы использованы современные методики и методы исследования физико-механических свойств, металлографические исследования, методы термического и рентгеноструктурного анализа медных сплавов на оборудовании в лабораториях ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет».

#### **Положения выносимые на защиту:**

1. Теоретическое обоснование выбора исходных компонентов для синтеза упрочняющих фаз и обеспечения устойчивости их в расплаве, а также комплексной модифицирующей и микролегирующей добавки для повышения качества медноматричного композиционного материала.

2. Результаты экспериментальных исследований, подтверждающие жидкофазный синтез упрочняющих карбидных и боридных фаз в медной матрице.

3. Результаты исследования обработки расплава комплексной микролегирующей и модифицирующей добавкой на процессы кристаллизации и структурообразования.

4. Технологические решения, позволяющие получать дисперсно-упрочненные сплавы на основе меди с улучшенными прочностными и электропроводящими характеристиками, позволяющие рекомендовать их для изделий электротехнического назначения, в частности, для электродов контактной сварки.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечивается согласованностью их с известными литературными данными, воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных приборов анализа структуры, свойств, состава материалов и современных методов исследования.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих Российских и Международных конференциях, съездах и конгрессах: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектив Свободный – 2015», Красноярск; «XI Съезд литейщиков России – 2015», Нижний Новгород; VII Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы – 2015», Красноярск; Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспектив Свободный – 2017», Красноярск; IX Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы – 2017», Красноярск; X Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы – 2018», Красноярск; VIII Международная научно-техническая конференция «Наследственность в литейно-металлургических процессах», г. Самара, 2018; Международная научно-техническая конференция «Теория и практика литых композиционных материалов», г. Владимир, 2018.

**Публикации.** Основные результаты диссертации опубликованы в 13 печатных работах, в том числе в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ, в 2 статьях, индексируемых в международной базе SCOPUS и 1 патенте на изобретение.

**Личный вклад** соискателя заключается в изучении литературы по теме исследования, планировании и участии в проведении экспериментов, обработке полученных результатов, подготовке публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 101 источник, основной материал изложен на 114 страницах, включая 15 таблиц и 41 рисунок.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** отражена актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** описаны основные технологии получения дисперсно-упрочненных сплавов. Показано, что технологии получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди, содержащих упрочняющие элементы (тугоплавкие переходные металлы, карбиды, алмазные наночастицы, и др.),

относятся, в основном, к методам порошковой металлургии или металлургическим методам, таким как получение полуфабрикатов из дисперсионно-твердеющего низколегированного медного сплава с их последующей термомеханической обработкой; получение литых композиционных материалов, основанное на замешивании дискретных армирующих частиц в расплаве с применением механического, электромагнитного и других методов перемешивания жидкого металла вблизи температуры плавления.

Наиболее функциональным и простым способом получения композиционных материалов является метод синтеза упрочняющих частиц непосредственно в расплаве – метод *in-situ*. Он отличается быстротечностью процесса, высокой адгезией фаз, термической стабильностью, высокой дисперсностью упрочняющих фаз, когерентностью матрицы и частиц упрочняющей фазы, равномерным распределением частиц в объеме и др.

Однако информация о синтезе объемно-армированных композиционных материалов с медной матрицей не многочисленна, в частности отсутствуют сведения о поверхностных свойствах контактирующих фаз, необходимые для анализа устойчивости дисперсных систем и эффективности их диспергирования; отсутствует информация о подготовке расплава к синтезу в нем упрочняющих фаз (рафинировании расплава, его раскислении) и данные по защите расплава от окисления и насыщения водородом; недостаточно сведений по измельчению зерна матрицы, устранению столбчатой структуры, глобуляризации упрочняющих фаз. Отсутствие перечисленных данных обусловило направление необходимых исследований и разработку технологии получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди.

**Во второй главе** представлены исходные материалы, оборудование и методы исследований структуры и свойств дисперсно-упрочненных сплавов. Для получения отливок из дисперсно-упрочненного сплава на медной основе использовали печь сопротивления Таммана, разливку осуществляли в стальной кокиль. Для проведения исследований применялись методы рентгеноструктурного анализа на приборе Carl Zeiss Axio Observer A1m при увеличениях от 50 до 1000; рентгенофазового анализа на приборе BRUKER D8 ADVANCE; синхронного термического анализа на приборе NETZSCH STA 449C; металлографического анализа с использованием микроскопа AXIO Observer 40 MAT при увеличении  $\times 100$  и  $\times 500$ ; исследование поверхностных свойств (установка «КАПЛЯ»); контроль уровня механических свойств (твердомер M4U G3, DM8; испытательная машина серии LFM фирмы Walter + bai ag).

**В третьей главе** проведен физико-химический анализ возможности получения композиционных сплавов. В качестве исходных компонентов для образования в расплаве меди армирующих фаз выбраны переходные металлы, такие как Cr, Ti и Zr, и химически активные неметаллические



добавки бор и углерод, образующие с медью системы с очень ограниченной растворимостью.

О возможности синтеза тугоплавких фаз судили по величине термодинамического потенциала реакций их образования в расплаве меди.

Таблица 1 – Расчетные значения энергии Гиббса и константы равновесия реакций образования упрочняющих фаз

Реакция	$\Delta G_{1373}$ кДж/моль	K	$\lg K$
$Ti + C = TiC$	-168,324	$2,533 \cdot 10^6$	6,404
$Zr + C = ZrC$	-183,072	$9,218 \cdot 10^6$	6,965
$3Cr + 2C = Cr_3C_2$	-104,846	$9,742 \cdot 10^3$	3,989
$Cr + 2B = CrB_2$	-83,129	$1,454 \cdot 10^3$	3,162
$Ti + 2B = TiB_2$	-255,646	$5,316 \cdot 10^9$	9,726
$Zr + 2B = ZrB_2$	-297,233	$2,031 \cdot 10^{11}$	11,308

Согласно результатам расчетов  $\Delta G$  реакций (таблица 1) образование карбидов и боридов в расплаве меди термодинамически возможно.

Возможность применения карбидов и боридов для создания новых композиционных материалов требует решения проблемы их совместимости с расплавом меди. Смачивание карбидов и боридов металлическими расплавами исследовали методом лежащей капли. Некоторые экспериментальные литературные данные в сравнении с полученными в настоящей работе представлены на рисунке 1. Медь, химически не взаимодействующая с боридами ( $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ) и карбидами ( $TiC$ ,  $V_4C$ ) в широком интервале температур, не смачивает эти тугоплавкие соединения. Значения краевых углов смачивания составляют  $130-140^\circ$ . Карбид и борид хрома смачиваются расплавленной медью. Краевой угол смачивания медью  $Cr_3C_2$  и  $CrB_2$  при  $1100^\circ C$  составляет  $45$  и  $25^\circ$  соответственно, и при дальнейшем повышении температуры происходит плавное уменьшение углов смачивания.

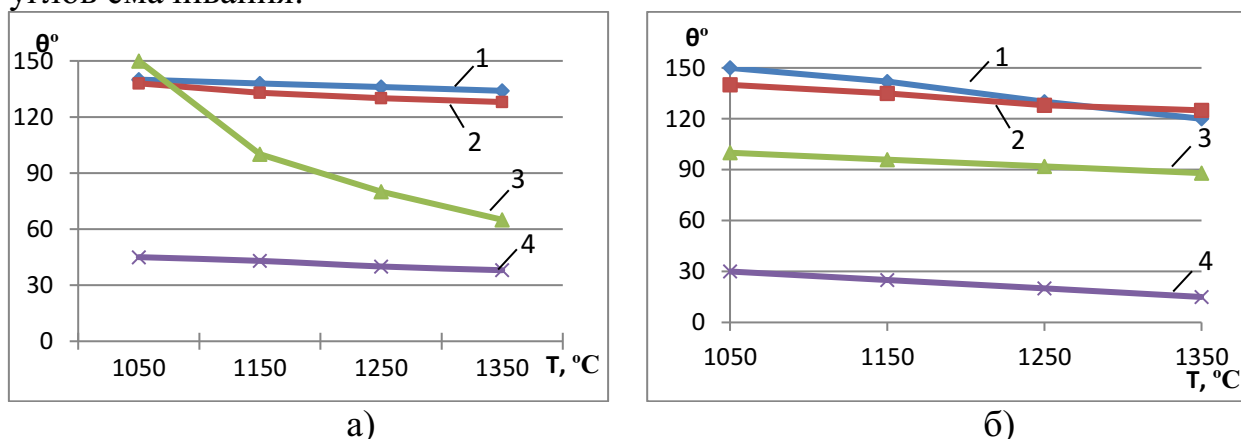


Рисунок 1 – Температурная зависимость краевого угла смачивания медью а) карбидов (1 –  $V_4C$ ; 2 –  $TiC$ ; 4 –  $Cr_3C_2$ ) и расплавом  $Cu + 2Cr$  карбида титана – 3; б) боридов: 1 –  $ZrB_2$ , 2 –  $TiB_2$ , 3 –  $W_2B_5$ , 4 –  $CrB_2$

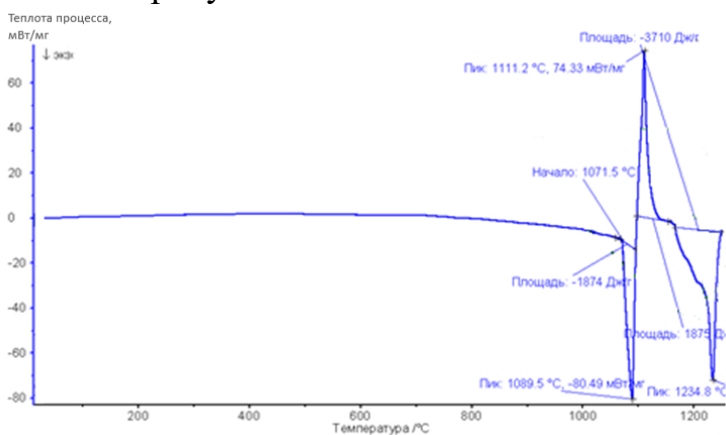
Работа адгезии расплава меди к карбидам циркония и титана, определенная согласно известному соотношению:

$$W_a = \sigma_{ж}(1 + \cos \theta) \quad (1)$$

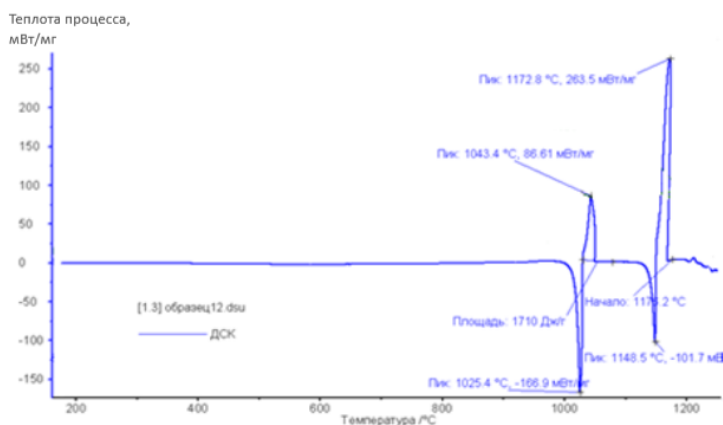
при температурах 1100–1350 °С, низка и не превышает 300 МДж/м<sup>2</sup>, что говорит о низком уровне адгезионных связей на границе раздела фаз. Поэтому для обеспечения требуемой прочности композиционного материала систем Cu-TiB<sub>2</sub>(ZrB<sub>2</sub>) и Cu-TiC(ZrC) необходимо вводить в расплав меди адгезионно-активные компоненты, например Cr. Расплав системы Cu-2 масс. % Cr смачивает TiC при температурах свыше 1200 °С (рисунок 1 а, кривая 3). Армирование меди частицами Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и CrB<sub>2</sub> возможно без дополнительного введения в её состав адгезионно-активных добавок.

Медь способна растворять при температуре эвтектики (1065 °С) 0,39 масс. %, кислорода, при этом с повышением температуры концентрация растворенного кислорода увеличивается. Присутствие растворенного кислорода отрицательно влияет на свойства затвердевшего металла, что связано с резким уменьшением растворимости кислорода в меди при понижении температуры и выделением из раствора твердой фазы Cu<sub>2</sub>O, располагающейся по границам зерен.

В процессе переплава катодной меди в открытой индукционной печи при синтезе упрочняющих фаз в медных расплавах происходит повышение содержания кислорода в металле. Методом термического анализа на установке STA 449 С определили возможные фазовые переходы окисленной катодной меди в условиях вакуума (до 1·10<sup>-3</sup> мм. рт. ст.). Результаты опытов представлены на рисунке 2.



а)



б)

Рисунок 2 – Термограммы катодной меди при а) нагреве; б) охлаждении

Как следует из рисунка 2 а при температуре 1071,5 °С начинается плавление эвтектики Cu-Cu<sub>2</sub>O и заканчивается при температуре ликвидус 1089,5 °С, что согласуется с диаграммой состояния системы Cu-O. Процесс дополнительного растворения кислорода с образованием оксида меди по реакции:



сопровождается выделением тепла. При последующем нагреве образца происходит плавление Cu<sub>2</sub>O (t = 1234,8 °С), что сопровождается поглощением тепла и соответствует второму пику на термограмме. Выше температуры плавления в равновесии находятся жидкая медь, насыщенная кислородом и жидкая оксидная фаза, насыщенная медью.

Из рисунка 2 б следует, что в системе наряду с пиком, соответствующему затвердеванию медного расплава (t = 1043,4 °С), имеется пик, соответствующий тепловому эффекту затвердевания оксида меди (t=1172,8°С). В процессе охлаждения уменьшается растворимость кислорода в металле и при фазовых переходах из раствора выделяется избыточная оксидная фаза, что представлено двумя пиками при 1148,5 и 1025,4 °С.

Результаты термического анализа катодной меди с участием кислородсодержащей газовой фазы показали, что процесс растворения кислорода ограничивается образованием насыщенного раствора кислорода в жидком металле (0,39 % при 1065 °С), и при повышении температуры в системе образуется Cu<sub>2</sub>O, а при нагреве до 1234 °С – его плавление. С понижением температуры и в процессе кристаллизации резко уменьшается растворимость кислорода, сопровождающаяся выделением из него оксида меди (Cu<sub>2</sub>O), что повышает хрупкость и способствует образованию трещин в процессе деформации металла.

С целью оценки влияния содержания кислорода на прочность и пластичность меди провели исследование образцов, полученных из переплава меди в воздушной атмосфере. Различное содержание кислорода достигалось за счет раскисления меди фосфором, без раскисления и при различной выдержке расплава в тигле при температуре 1150 °С. Результаты опытов представлены на рисунке 3.

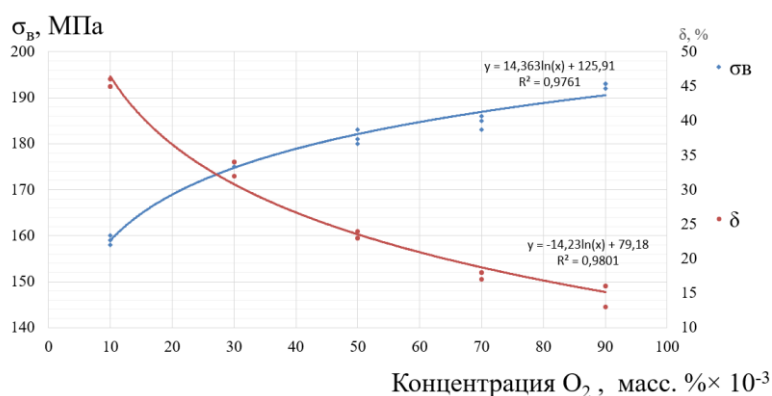


Рисунок 3 – Влияние насыщения литой меди кислородом на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ )

Как следует из рисунка 3, переплав катодной меди в печи открытого типа способствует повышению содержания в ней кислорода, что вызывает повышение прочности при резком снижении пластичности. Поэтому медная катанка с содержанием кислорода менее 0,035–0,045 масс. % является более технологичной при производстве изделий электротехнического назначения с высокой степенью деформации. С экономической точки зрения в качестве исходного материала для получения композиционных сплавов промышленного назначения следует применять техническую медь или медный лом с повышенным содержанием кислорода. Был проведен термический анализ технической меди марки МЗ. Термограммы технической меди аналогичны кривым, полученным для катодной меди. Различия заключаются в более низкой температуре начала плавления (1067,3 °С) и температуре начала перехода в жидкое состояние (1087 °С) в сравнении с катодной медью, что связано с наличием в технической меди малорастворимых примесей.

Раскисление расплава наноразмерным алмазграфитом (побочный продукт детонационного синтеза наноалмазов), который обладает высоким сродством к кислороду и одновременно является одним из компонентов реакционной смеси для синтеза карбидов хрома, исключает образование в системе  $\text{Cu}_2\text{O}$ . На термограмме отсутствуют тепловые эффекты, соответствующие растворению и плавлению оксида меди, что свидетельствует о полном раскислении меди.

Уменьшение содержания кислорода в меди приводит к повышению растворимости водорода в обычных условиях плавки, что способствует образованию пористости в литых изделиях в процессе кристаллизации. Поэтому ведение процесса плавки под защитным слоем флюса является одним из основных условий получения качественных композиционных сплавов. Для защиты меди и ее сплавов от окисления разработан состав флюса, обеспечивающий не только раскисление меди, но и рафинирование расплава от содержащихся в нем примесей.

В качестве эффективного раскислителя в составе флюса применили алмазграфитовый порошок с размером частиц 50–60 нм, за счет которого ускоряется процесс восстановления оксида меди благодаря его высокой удельной поверхности и химической активности. Флюс содержит криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) и фторид кальция ( $\text{CaF}_2$ ), которые хорошо растворяют оксидные включения.

Установлено, что криолит действует как поверхностно-активное вещество, снижающее межфазное натяжение на границе металл-флюс и флюс-включение и улучшает смачивание включений, а фториды кальция являются поверхностно инактивными, повышая межфазное натяжение на границе с флюсом и металлом. Присутствующие в расплаве оксиды примесей всплывают на поверхность, смачиваются флюсом и переходят в шлак.

Таблица 2 – Поверхностные свойства расплавов меди и флюса на межфазных границах

Т, °С	Поверхностное напряжение расплавов меди и флюса, мДж/м <sup>2</sup>		Свойства границ раздела													
			Смачивание расплавами включений, θ, град				Работа адгезии, W <sub>a</sub> , мДж/м <sup>2</sup>				Cu-Флюс					
	σ <sub>Сu-г</sub>	σ <sub>ф-г</sub>	σ <sub>Сu-ф</sub>	Медь			Флюс			Cu-Включение			Флюс-Включение			
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазо графит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазо графит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазо графит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазо графит	
1100	1296	230	1148	145	149	142	15	11	40	185	234	275	456	452	406	378
1200	1251	217	1116	138	140	142	12	9	33	293	321	265	431	429	399	352
1300	1243	204	1121	132	133	142	8	5	25	395	411	264	407	406	388	326

Следует отметить, что фториды Ca и Al в небольших количествах могут растворять Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, PbO, ZnO, SnO<sub>2</sub> и др. При этом повышается вязкость шлака и его можно практически полностью удалить с поверхности расплава. Наличие графита в составе флюса позволяет обеспечить съём шлака с минимальным захватом жидкого металла с зеркала ванны печи.

Работа разделения фаз, отнесенная к единице поверхности их раздела (W<sub>a</sub>), может служить основной характеристикой экстрагирования включения флюсом:

$$W_{a(\phi-\epsilon)} > W_{a(Cu-\phi)} > W_{a(Cu-\epsilon)} \quad (4)$$

Для оценки экстрагирующей способности флюса провели анализ свойств границ раздела расплавов флюса и меди с присутствующими в них твердыми фазами. Результаты анализа поверхностных характеристик расплавов и твердых тел приведены в таблице 2.

Как следует из таблицы 2, величина адгезии флюса к включениям достаточно велика. Это означает, что флюс будет эффективно экстрагировать включения из расплава.

Высокие значения поверхностного натяжения меди на границе с солевым расплавом свидетельствуют о сильном притяжении поверхностных атомов меди объемом металла и сравнительно слабом их взаимодействии с ближайшими ионами флюса. Вместе с тем взаимодействие между солевой и металлической фазами не является слишком слабым. Адгезия фаз, определенная по значениям межфазного натяжения металла равновесного с солью, меньше, чем в системе флюс-включение и соответствует требованиям экстрагирования включения флюсом.

Работа адгезии меди к включениям имеет наименьшие значения. На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что флюс хорошо экстрагирует и удаляет включения из расплава.

**В четвертой главе** рассмотрены технологические особенности получения дисперсно-упрочненных сплавов на основе меди.

Композиционные сплавы системы Cu-TiC были получены расплавлением технической меди марки М1, введением в расплав губчатого титана и таблетированной лигатуры системы Cu-Cr-C для синтеза упрочняющих карбидных фаз в медном расплаве и последующим его перемешиванием.

В таблице 3 приведены свойства полученных литых и деформированных образцов из дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-TiC в сравнении со свойствами образцов литой технической меди марки М1, а на рисунке 4 – микроструктура композиционного материала.

Таблица 3 – Механические свойства меди марки М1 и дисперсно-упрочненного сплава на ее основе

Состояние материала	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	НВ, кгс/мм <sup>2</sup>
Литое состояние технической меди марки М1	160	25	40
Литой композиционный материал системы Cu-TiC	210	18	63
Литой деформированный композиционный материал системы Cu-TiC (суммарная деформация при ковке 60%)	350	10	105

Из таблицы 3 следует, что прочность литого композиционного материала в сравнении с исходной медью увеличилась в 1,3 раза, а деформированного композита – более чем в два раза, что свидетельствует о надежной связи между компонентами материала. Увеличение сцепления между жидкой и твердой фазами обусловлено легированием меди поверхностно-активным хромом.

На рисунке 4 наблюдается равномерное распределение упрочняющих фаз размером 2–5 мкм в объеме медной матрицы, идентификация которых подтверждена локальным рентгеноспектральным анализом. Отсюда можно сделать вывод, что улучшение смачивания, отражающее изменение межфазной энергии, влияет на структуру и свойства композиционного материала.



Рисунок 4 – Микроструктура КМ на основе меди марки М1, упрочненного дисперсными частицами TiC (x200)

В следующей серии опытов оценили возможность армирования технической меди дисперсными частицами карбида хрома. Для получения композиционных материалов системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> использовали медь техническую, и без предварительного раскисления в расплав вводили смесь порошков хрома (1–2 мкм) и алмазографитового порошка. Расплав интенсивно перемешивали графитовым стержнем, выдерживали в течение 10

мин под слоем флюса, перемешивали и разливали в кокиль для получения образцов диаметром 15 мм и высотой 100 мм. Результаты механических испытаний представлены на рисунке 5.

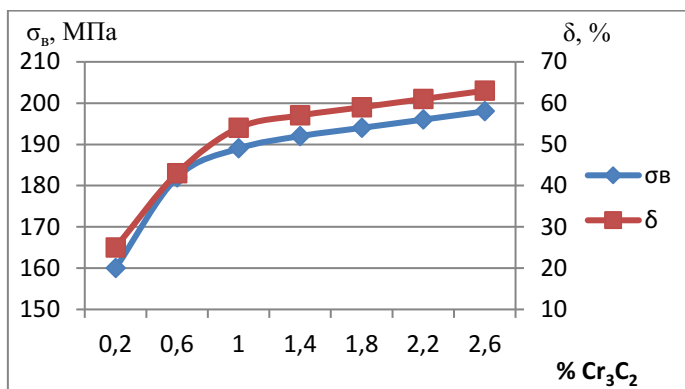
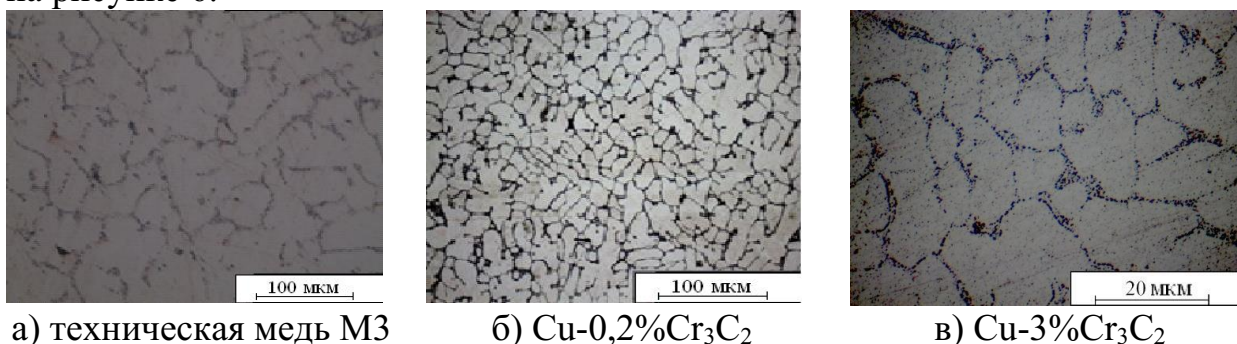


Рисунок 5 – Влияние содержания карбида хрома в литой технической меди на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ )

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания карбида хрома, синтезированного в расплаве меди, повышается прочность и в 2,0–3,5 раза возрастает пластичность композита в сравнении с пластичностью технической меди за счет глубокого раскисления расплава, глобулярной морфологии упрочняющей фазы размером менее 2 мкм и ее равномерным распределением. Прочностные характеристики дисперсно-упрочненного материала во многом определяются его структурой. Микроструктура литых медных образцов с различным содержанием упрочняющих фаз представлена на рисунке 6.



а) техническая медь МЗ

б) Cu-0,2%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

в) Cu-3%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Рисунок 6 – Микроструктура литой меди (травл. FeCl<sub>3</sub>)

Анализ литой структуры свидетельствует о том, что небольшие добавки синтезированных в расплаве частиц Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> выполняют роль модификаторов I рода, измельчающих зерно (рисунок 6 б). Этому способствует хорошее смачивание тугоплавких частиц карбидов расплавом меди и отсутствие химического взаимодействия при температурах опыта. Дальнейшее увеличение содержания карбидов хрома приводит к образованию дисперсно-упрочненного материала. На рисунке 6 в представлена микроструктура образца с содержанием 3 % Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Наблюдается достаточно равномерное распределение упрочняющих частиц по объему матрицы, средний размер которых не превышает 1 мкм. Однако синтезирование в расплаве частиц Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> в количестве более 1% отрицательно сказывается на электропроводности дисперсно-упрочненного материала.

Ввиду того, что при высоких температурах электродные сплавы могут интенсивно окисляться, на торце электродов образуется оксидная пленка, что

приводит к их разупрочнению. В связи с этим одним из главных требований к таким материалам является стабильность свойств при повышенных температурах. Бориды переходных металлов начинают окисляться при 600–700 °С, т.е. они более устойчивы, чем хром. Бориды отличаются высокой химической стойкостью в агрессивных средах, а также высокой электро- и теплопроводностью, что делает возможным их применение в качестве упрочняющей фазы в медной матрице.

Для получения композиционных сплавов системы Cu-CrB<sub>2</sub> плавил техническую медь и после раскисления ее наноразмерным алмазграфитом вводили в расплав порошок хрома. Далее расплав выдерживали в течение 5 минут под слоем флюса и затем в медной фольге с помощью колокольчика в него добавляли смесь порошков меди и бора для синтеза в системе борида хрома. Расплав выдерживали в течение еще 10 минут, перемешивали и разливали в металлический кокиль.

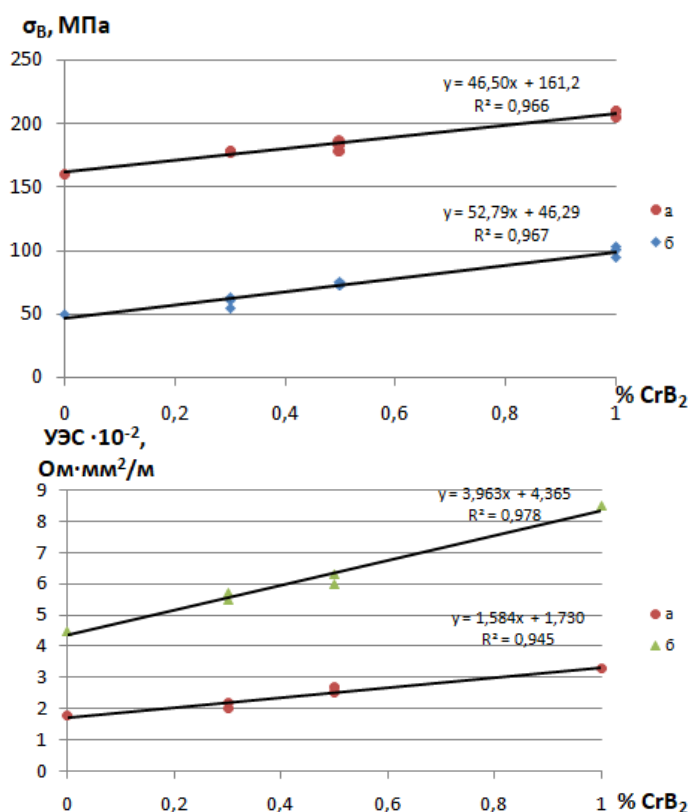


Рисунок 7 – Влияние содержания борида хрома в литой технической меди на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) при 20 °С (а) и 350 °С (б)

Рисунок 8 – Влияние содержания упрочняющей фазы на удельное электрическое сопротивление меди при 20 °С (а) и при 350 °С (б)

Согласно полученным результатам, с увеличением содержания борида хрома, синтезированного в медном расплаве, прочность композиционного материала по сравнению с чистой медью повышается в 1,3 и 2,0 раза при комнатной и повышенной температурах, соответственно (рисунок 7). Так, для образца, содержащего 1,0 масс. % CrB<sub>2</sub> временное сопротивление при температуре 350 °С составляет 100 МПа, а для образца из технической меди – 48 МПа, что делает возможным использование данного материала для деталей, работающих при повышенных температурах эксплуатации.

Удельное электросопротивление чистой меди при 20° С составляет  $1,7 \cdot 10^{-2}$  Ом·мм<sup>2</sup>/м. При увеличении содержания боридной фазы до 0,5 % оно повышается примерно на 35 %, что является допустимым для



электротехнической меди (рисунок 8). Отметим также повышение при этих концентрациях прочности материала на 20 % и на 20–30 % твердости в сравнении с неупрочненной медью. С повышением температуры до 350 °С электропроводность композита и технической меди снижается в 2,2 раза, однако при этом прочность композиционного материала остается значительно выше прочности меди.

Согласно полученным результатам, с повышением содержания борида хрома на 60 % увеличивается твердость композиционного сплава.

На рисунке 9 представлена макроструктура меди и композиционного материала на ее основе.



Рисунок 9 – Макроструктура а) технической меди и б) композиционного материала системы Cu-CrV<sub>2</sub>

Как видно из рисунка 9 б, композиционный материал системы Cu-CrV<sub>2</sub> отличается крупнозернистой столбчатой структурой.

В связи с этим, для улучшения структуры меди и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе применили комплексную добавку, состоящую из двух поверхностно-активных веществ (Cd и РЗМ в составе мишметалла марки МЦ50ЖЗ), роль каждого из них сводится к следующему. В соответствии с классической теорией кристаллизации, чем меньше поверхностное натяжение расплава на границе с газом и, следовательно, на границе расплав – кристалл, тем меньше работа образования зародышей и их критический размер. Кадмий имеет небольшую величину поверхностного натяжения (627 мДж/м<sup>2</sup>) и, следовательно, высокую модифицирующую способность, как модификатор второго рода. Отрицательное влияние на процесс кристаллизации меди и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе оказывают поверхностно-активные O<sub>2</sub> и S. Введение РЗМ в медь, имеющих более высокую по сравнению с кадмием химическую активность к кислороду и сере, приводит к дополнительному рафинированию ее от вредных примесей и полностью нейтрализует их отрицательное влияние на процесс кристаллизации. Образовавшиеся в результате реакций тугоплавкие термически устойчивые оксиды и сульфиды остаются в расплаве как включения с более благоприятными формой и размерами, способствуя повышению ее прочности и пластичности. Кроме того, в системе Cu-Ce(La) в равновесии с твердым раствором на основе меди находятся соединения Cu<sub>6</sub>Ce(Cu<sub>6</sub>La), которые могут адсорбироваться на поверхности частиц

упрочняющих фаз диборида хрома и предотвращать их укрупнение за счет коагуляции.

Исследования проводили на образцах меди марки М1 и дисперсно-упрочненных сплавов системы Cu-CrB<sub>2</sub> с содержанием упрочняющей фазы в количестве 0,3; 0,5 и 1,0 масс. %. Медь плавил в графитовом тигле под покровом флюса, перегревали расплав до 1250–1260 °С и раскисляли наноразмерным алмазграфитовым порошком. Затем в расплавленную медь под зеркало металла вводили в медной фольге реакцию смесь порошков хрома и бора в количестве, необходимом для синтеза упрочняющей фазы заданного состава, и выдерживали при данной температуре в течение 10 мин для протекания процессов растворения и синтеза упрочняющей фазы. Расплав перемешивали, охлаждали до 1200 °С, вводили микролегирующую и модифицирующую добавки и разливали в металлический кокиль.

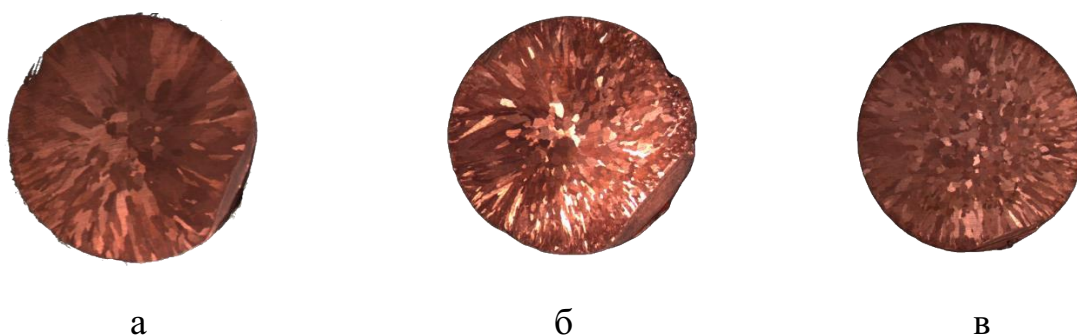


Рисунок 10 – Макроструктура образцов дисперсно-упрочненного сплава Cu-1,0 % масс. CrB<sub>2</sub>: а – без модификатора; б – модифицированного кадмием (0,05 %) и микролегированного РЗМ (0,05 %); в – модифицированного кадмием (0,1 %) и микролегированного РЗМ (0,1 %)

Исследования показали, что модифицирование расплава поверхностно-активным кадмием снижает температуру перехода расплава меди из микрогетерогенного состояния в гомогенное, что позволяет получать литой композиционный материал с улучшенной структурой при общепринятых температурах плавки и литья медных сплавов (рисунок 10). Кроме того, введение кадмия в расплав меди в количестве до 0,1 масс. % снижает межфазное натяжение на границе зародышевая фаза – кристаллизующийся расплав, уменьшает размер критического зародыша, увеличивает количество центров кристаллизации и способствует получению мелкозернистой структуры металлической матрицы композиционного материала (рисунок 11 а). Средний размер зерна меди, модифицированной кадмием, снижается с 0,50 до 0,35 мм, а композиционного сплава на ее основе (Cu-0,5 масс. %CrB<sub>2</sub>) с 0,35 до 0,15 мм. В результате твердость композиционного сплава по сравнению с исходной медью возрастает на 40–49 %, при этом прочность материала остается на достаточно высоком уровне (таблица 4). Удельная электропроводность композиционного сплава при комнатной температуре остается на уровне 79 %, а при 350 °С – 60 %, что отвечает требованиям, предъявляемым к сплавам электротехнического назначения.

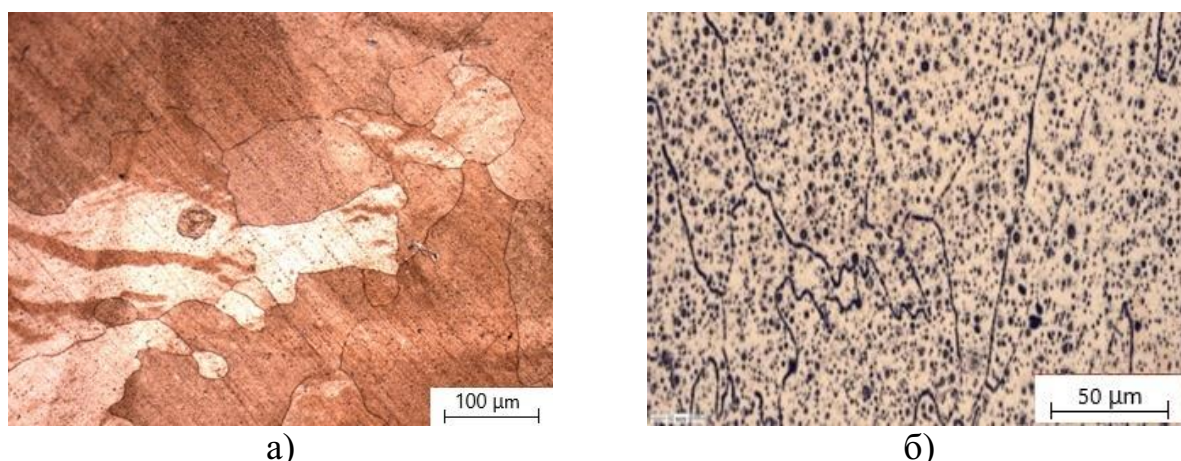


Рисунок 11 – Микроструктуры образцов дисперсно-упрочненного сплава Cu-0,5%CrB<sub>2</sub> модифицированных кадмием (0,1%) и микролегированных РЗМ (0,1%)

Таблица 4 – Физико-механические свойства литых композиционных материалов

№	Материал	Твердость, НВ, кгс/мм <sup>2</sup>	Временное сопротивление, σ <sub>в</sub> , МПа	Средний размер зерна, мм	Удельное электросопротивление · 10 <sup>-2</sup> Ом·мм <sup>2</sup> /м	
					при 20 °С	при 350 °С
1	Чистая медь М1	50	160	0,50	1,70	4,5
2	Cu-0,5% CrB <sub>2</sub>	60	182	0,55	2,10	6,3
3	Cu-1,0% CrB <sub>2</sub>	70	210	0,68	2,20	8,5
4	Медь М1 + 0,1% РЗМ + 0,1% Cd	55	170	0,35	1,75	4,6
5	Медь М1 + 0,5% CrB <sub>2</sub> + 0,1% РЗМ + 0,1% Cd	72	178	0,15	2,15	6,5
6	Медь М1 + 1,0 % CrB <sub>2</sub> + 0,1% РЗМ + 0,1% Cd	82	79	0,34	2,22	8,8

Улучшение свойств литых композиционных материалов при вводе РЗМ обеспечивается за счет уменьшения среднего размера упрочняющей фазы, частицы которой приобретают глобулярную форму диаметром менее 2 мкм (рисунок 11 б). Этому способствует адсорбция интерметаллидной фазы (Cu<sub>6</sub>Se, Cu<sub>6</sub>La) на поверхность синтезируемых в расплаве меди частиц дихорида хрома, улучшающая их смачивание расплавом меди и предотвращающая коагуляцию.

В заключении представлены основные выводы и результаты работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Термодинамически доказана возможность целенаправленного синтеза в расплаве меди карбидных и боридных упрочняющих частиц непосредственно в процессе литья. Подтверждена устойчивость дисперсных систем.
2. Исследована совместимость жидкой меди с частицами карбидов и боридов, синтезированных в реакциях *in-situ*.
3. Методом термического анализа подтверждено, что в кислородсодержащей газовой фазе в процессе плавления катодной меди происходит ее насыщение кислородом и его выделение из раствора в виде твердой оксидной фазы. Примеси, присутствующие в технической меди, повышают концентрацию растворенного кислорода, и снижают качество металла.
4. На основе термодинамического анализа экстрагирующей способности флюса разработан эффективный углеродсодержащий флюс системы  $80\%CaF_2 + 20\%Na_3AlF_6$ , надежно защищающий расплав меди не только от кислорода, но и от водорода.
5. Разработана технология получения дисперсно-упрочненных сплавов системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> и Cu-TiC с содержанием упрочняющих фаз в количестве 0,1–3,0 %, синтезированных непосредственно в расплаве при температурах 1150–1350 °С с последующей кристаллизацией в металлическом кокиле.
6. Исследована микроструктура медноматричных композиционных сплавов с различным содержанием Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Установлено модифицирующее влияние при небольшом количестве (до 0,2 масс. %) упрочняющей фазы на измельчение зерна.
7. Разработана технология получения дисперсно-упрочненных сплавов системы Cu-CrV<sub>2</sub> с содержанием упрочняющих фаз в количестве 0,3–1,0 %, синтезированных непосредственно в расплаве при температурах 1250–1350 °С с последующей кристаллизацией в металлическом кокиле.
8. Исследована макроструктура дисперсно-упрочненных сплавов с различным содержанием CrV<sub>2</sub>. Установлено, что с повышением содержания дихорида хрома до 1,0 масс. % увеличивается размер зерна. Дисперсно-упрочненный материал системы Cu-CrV<sub>2</sub> отличается крупнозернистой столбчатой структурой.
9. Для улучшения структуры меди, упрочненной синтезированными в расплаве частицами дихорида хрома, предложена комплексная добавка, состоящая из поверхностно-активного кадмия, выполняющего роль модификатора металлической матрицы и РЗМ в составе мишметалла марки МЦ50ЖЗ, выполняющих рафинирующую роль и предотвращающих укрупнение армирующих частиц за счет коагуляции.
10. Разработанный новый способ получения литого дисперсно-упрочненного сплава электротехнического назначения на основе меди исследовали в сравнении с известными технологиями их получения.

Показано, что модифицирование расплава кадмием в количестве до 0,1 масс.% позволяет получать литые композиционные материалы с улучшенной структурой при общепринятых температурах плавки и литья, а улучшение физико-механических свойств образцов из композиционных сплавов, полученных с применением РЗМ в количестве до 0,1% достигается за счет уменьшения среднего размера упрочняющей фазы до двух и менее мкм.

### **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАННЫ В РАБОТАХ:**

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ:

1. Бабкин, В. Г. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения / В. Г. Бабкин, Н. А. Терентьев, **А. И. Перфильева (А. И. Трунова)** // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2014. – № 4. – С. 416–423.
2. Бабкин, В. Г. Покровно-рафинирующие флюсы для выплавки медематричных композиционных сплавов / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова** // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2016. – №6. – С. 836–844.
3. Бабкин, В. Г. Влияние кислорода на механические свойства меди и медематричных композитов, упрочненных синтезированными в расплаве карбидами хрома / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова**, А. И. Черепанов // Металлы. – 2016. – № 3. – С. 25–30.
4. **Трунова, А. И.** Влияние технологических факторов на физико-механические свойства и электропроводность медематричных композитов / А. И. Трунова, В. Г. Бабкин // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2018. – № 11 (4). – С. 427–432.
5. Бабкин, В. Г. Влияние высокотемпературной обработки и модифицирования сплавов на основе Al и Cu на формирование структуры отливок / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова**, В. В. Чеглаков // Литейное производство. – 2019. – № 3. – С. 15–18.
6. Бабкин, В. Г. Особенности формирования структуры и свойств дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения на основе меди / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова**, А. А. Ковалева // Металлы. – 2021. – № 3. – С. 68–74

Статьи, входящие в библиографическую и реферативную базу данных Scopus:

7. Babkin, V. G. Effect of oxygen on the mechanical properties of copper and copper-matrix composites hardened by melt-synthesized chromium carbides / V. G. Babkin, **A. I. Trunova (А. И. Трунова)**, A. I. Cherepanov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Is.5. – p. 419–423.
8. Babkin, V. G. Formation of the Structure and Properties of Precipitation-Hardened Copper-Based Alloys for Electrotechnical Purpose / V. G. Babkin, **A. I. Trunova (А. И. Трунова)**, A. A. Kovaleva // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – No. 5. – pp. 628–634.

## Другие публикации:

9. **Перфильева, А. И. (Трунова, А. И.).** Современные технологии упрочнения медно-матричных композиционных сплавов и перспективы их развития // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. — Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section057.html>.
10. Бабкин, В. Г. Технологические особенности получения и свойства медематричных композиционных сплавов электротехнического назначения / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова** // Труды XII съезда литейщиков России, Нижний Новгород. – 2015. – С. 212–217.
11. Бабкин, В. Г. Получение и свойства композиционных сплавов на основе меди упрочненных частицами боридов хрома / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова** // Цветные металлы и минералы – 2017 [Электронный ресурс]: Сборник докладов Девятого международного конгресса (Красноярск, 11-15 сентября, 2017). – Электрон. текстовые дан. – Красноярск: Научно-инновационный центр, 2017. – Систем. требования: IBM PC; Internet Explorer и др.; Acrobat Reader 3.0 или старше. – С. 513–316.
12. Бабкин, В. Г. Высокотемпературная обработка и модифицирование монотектических сплавов на основе алюминия и меди и их влияние на формирование структуры отливок / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова**, В. В. Чеглаков // Труды VIII международной научно-технической конференции «Наследственность в литейно-металлургических процессах», Самара, 2018. – С. 246–252.
13. Бабкин, В. Г. Влияние термической обработки и модифицирования расплава на структуру и свойства электротехнической меди / В. Г. Бабкин, **А. И. Трунова**, А. А. Ковалева // Сборник докладов X международного конгресса «Цветные металлы и минералы – 2018», Красноярск, 2018. – С. 894–897.

## Патент Российской Федерации:

1. Способ получения литого композиционного материала на основе меди [Текст]: пат. 2715513 РФ: МКП С22С 1/10, С22С 1/02, С22С 1/06, С22С 9/00 / Бабкин В. Г., **Трунова А. И.**, Ковалева А. А.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет». – № 2019125217; заявл. 7.08.2019; опуб. 28.02.2020, Бюл. № 7.