

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



ТРУНОВА Алина Игоревна

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

Специальность 2.6.3 – Литейное производство

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Научный руководитель:**

Бабкин Владимир Григорьевич  
доктор технических наук,  
профессор

Красноярск – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	12
1.1. Металломатричные композиционные материалы.....	12
1.2. Материалы электротехнического назначения.....	16
1.2.1. Выбор матрицы композиционного материала.....	16
1.2.2. Выбор материала упрочняющих фаз.....	19
1.3. Методы упрочнения медноматричных композиционных материалов.....	22
1.3.1. Метод механического легирования.....	23
1.3.2. Метод легирования армирующими материалами.....	27
1.3.3. Метод реакционного синтеза в расплаве упрочняющих фаз.....	29
Выводы и задачи исследования.....	33
Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1. Исходные материалы, особенности приготовления композиционных сплавов и методика проведения экспериментов.....	35
2.2 Методы изучения структуры и свойств композиционных сплавов.....	37
Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....	43
3.1. Выбор исходных материалов для синтеза карбидных и боридных упрочняющих фаз .....	43
3.2. Термодинамический анализ реакций образования упрочняющих фаз в процессе приготовления композиционных сплавов.....	44
3.3. Исследование смачивания карбидов и боридов расплавами на основе меди.....	46

3.4. Устойчивость системы расплав-дисперсная частица.....	48
3.5. Исследование термических свойств сплавов системы Cu -Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	49
3.6. Исследование и разработка состава флюса для раскисления и рафинирования меди.....	56
Выводы по главе.....	62
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....	64
4.1. Композиционные материалы на основе меди, упрочненные карбидными фазами.....	64
4.2. Композиционные материалы на основе меди, упрочненные боридными фазами.....	69
4.2.1. Влияние содержания упрочняющей фазы на механические свойства и удельную электропроводность меди.....	69
4.2.2. Влияние содержания упрочняющей фазы на макроструктуру и твердость меди.....	72
4.2.3. Исследование влияния термоскоростной обработки, микролегирования редкоземельными металлами и модифицирования кадмием на микроструктуру меди марки М1 и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе.....	74
4.3. Сравнение структуры и свойств литого дисперсно-упрочненного материала на основе меди с известными аналогами.....	86
4.4. Получение прутковой продукции из дисперсно-упрочненного медного сплава.....	90
Выводы по главе.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	114

## ВВЕДЕНИЕ

**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, такие 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.

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 Бодрова Л. Е., Пастухов Э. А., Попова Э. А., Гойда Э. Ю., Еремина М. А. 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, A. R. Kennedy, A. 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.

**Цель и задачи исследования.** Целью диссертационной работы является разработка комплекса новых технических и технологических решений, обеспечивающих получение литейных дисперсно-упрочненных сплавов

электротехнического назначения на основе меди 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;
- 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 масс. %, синтезированного в расплаве меди, одновременно повышается прочность и увеличивается в 2-3,5 раза его пластичность, что обусловлено глобулярной морфологией упрочняющей фазы со средним размером менее 2 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 микрогазовых 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 2–3,5 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 микроразмерными частицами упрочняющих фаз.

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

6. В лабораторных условиях отработаны новые составы и способы получения дисперсно-упрочненных сплавов электротехнического назначения, которые по уровню свойств превосходят известные аналоги, 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, A. 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 научном обосновании синтеза упрочняющих фаз в расплаве.

При выполнении исследований в рамках диссертационной работы использованы следующие методы: оптическая микроскопия, термический анализ,



рентгенофазовый анализ, термодинамический анализ, методы определения механических свойств путем испытаний на растяжение и др.

### **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 технической меди и дисперсно-упрочненного сплава на ее основе комплексной микролегирующей (РЗМ) и модифицирующей добавкой (Cd) 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.

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

### **Соответствие диссертации паспорту специальности ВАК 2.6.3 –**

#### **Литейное производство.**

Диссертационная работа соответствует формуле специальности, определяемой:

1) исследование физических, физико-химических, теплофизических, технологических и служебных свойств материалов, как объектов и средств

реализаций литейных технологий;

2) исследование влияния обычных, наномодифицирующих, электрических, магнитных, механических и других видов обработки на свойства расплавов, отливок и литейных форм;

3) исследование литейных технологий для их обоснования и оптимизации;

4) исследование процессов формирования свойств литейных сплавов и формовочных смесей.

**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; IX 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.

# Глава 1. ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

## 1.1. Металломатричные композиционные материалы

В настоящее время создание новых конструкционных материалов с повышенным уровнем свойств является ключевой задачей в автомобилестроении, аэрокосмической и оборонной промышленности, приборостроении, электротехники и др. Создание новых литых композиционных материалов, обладающих повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами в широком интервале температур и давлений, является одним из направлений современного материаловедения.

Известно определение, согласно которому композиты – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов. При этом предполагается, что компоненты, входящие в состав композита, должны быть хорошо совместимыми и не растворяться или иным способом поглощать друг друга [1]. Композиционные материалы (КМ) обычно используются в качестве конструкционных материалов, таких как элементы зданий, мостов, самолетов, автомобилей, машин, спутников, ракет и т.д.

Механические характеристики являются основополагающими при разработке композиционного материала [2]. В зависимости от сферы применения, наиболее предпочтительными механическими свойствами являются высокая прочность, жесткость, пластичность, высокая ударная вязкость, тепло- и электропроводность, устойчивость в агрессивных средах, коррозионная стойкость. Другими желательными механическими свойствами являются сопротивление усталости, сопротивление ползучести и износостойкость.

Металломатричные композиционные материалы приобретают всю большую популярность, так как их упрочнение обеспечивает снижение коэффициента теплового расширения (КТР) и увеличивает прочность и модуль упругости [2]. Сочетание низкого КТР и высокой тепло- и электропроводности делает такие материалы весьма привлекательными для электронной и электротехнической промышленности. Кроме того, хорошие тепловые свойства, низкая плотность делает их особенно применимыми для аэрокосмической электроники и орбитальных космических конструкций.

Металломатричные композиты обладают уникальными свойствами, такими как высокие значения прочностных характеристик, модулей упругости, ударной вязкости, при этом они сохраняют свои свойства в более широких температурных интервалах, чем материалы с полимерными матрицами, обладают высокой тепло- и электропроводностью, малой чувствительностью к поверхностным дефектам и тепловым ударам [3].

Однако, из-за высокой реакционной способности металлических матриц в жидком состоянии, а также высокого сопротивления деформированию в твердофазном состоянии существуют проблемы их химической и механической совместимости.

Выделяют два основных вида металломатричных композитов [4]: волокнистые и дисперсно-упрочненные.

В волокнистых КМ упрочняющими элементами являются волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов (С, В и др.) и тугоплавких соединений ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC и др.), и проволоки из металлов и сплавов (Mo, Be, W и др.) [5]. Для армирования используют непрерывные и дискретные волокна с размером от долей до сотен мкм в диаметре.

В таких композитах нагрузка на волокна передается через матрицу посредством касательных напряжений. Свойства волокнистых КМ в основном зависят от схемы упрочнения.

Дисперсно-упрочненные КМ – это системы, в которых высокодисперсные армирующие фазы равномерно или с заданным градиентом распределены в матричном материале.

В дисперсно-упрочненных композитах упрочняющие мелкодисперсные частицы упрочняющих фаз (карбидов, боридов, нитридов, интерметаллидов и др.) равномерно распределены в металлической матрице. При этом важно чтобы наполнитель не растворялся и химически не взаимодействовал с материалом матрицы при высоких рабочих температурах [6]. Основным несущим элементом в дисперсно-упрочненных материалах является матрица [7]. Повышение прочности дисперсно-упрочненных композитов достигается за счет снижения размера упрочняющих твердых частиц и расстояний между ними.

На сегодняшний день дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ) применяются практически во всех сферах производства. В автомобильной промышленности из ДУКМ изготавливают корпуса легковых автомобилей, автобусов, детали внутреннего интерьера, кабины грузовиков, баки для горючего, цистерны для перевозки жидких и сыпучих грузов, корпуса и детали внутреннего интерьера трамваев и автобусов и др.

Широкое распространение композиционные сплавы получили в авиа- и ракетостроении для производства корпусных деталей и деталей внутреннего интерьера.

В судостроении ДУКМ применяются для изготовления корпусов катеров, яхт, шлюпок; спасательных шлюпок для танкеров, перевозящих нефтепродукты.

Наибольшее распространение композиционные материалы нашли в области получения электротехнических материалов. Из них изготавливают провода, проводники, силовые кабели, электроды контактной сварки и др.

Кроме того, из ДУКМ получают детали для железнодорожного транспорта, сельскохозяйственной техники, элементы нефтеперерабатывающей промышленности, спортивное оборудование и экипировку и др.

В основу упрочнения материалов положен принцип армирования

металлической матрицы высокопрочными несущими элементами [6]. Уровень прочности (и жаропрочности) материалов в основном зависит от свойств самих армирующих элементов, а роль матрицы сводится к перераспределению напряжений между армирующими элементами.

При выборе материалов для изготовления композиционного материала главным условием является физико-химическая совместимость компонентов материала, заключающаяся в следующем:

— матрица и наполнитель не должны взаимодействовать с образованием химических соединений и твердых растворов в процессе получения и эксплуатации композита;

— между металлической матрицей и дисперсной частицей должна обеспечиваться прочная адгезионная связь на границе раздела фаз;

— в композиционном материале не должно происходить растрескивание или разрушение одного из компонентов ввиду различия между коэффициентами термического расширения материалов матрицы и наполнителя.

При выборе материала упрочняющих фаз особое внимание уделяют стабильности этих фаз в контакте с матрицей. Высокая термическая стабильность упрочняющих частиц говорит об отсутствии химического взаимодействия с металлом матрицы в виде образования новых фаз. Этому требованию отвечают термодинамически устойчивые тугоплавкие соединения карбидов, боридов, нитридов и оксидов [8].

Большие перспективы у неметаллических бескислородных тугоплавких соединений – карбидов и нитридов бора и кремния, а также у твердых тугоплавких оксидов (алюминия, циркония, др.), интерметаллидов и других соединений [9].

## **1.2. Материалы электротехнического назначения**

### **1.2.1. Выбор матрицы композиционного материала**

Среди основных требований, предъявляемых к электропроводным материалам, можно выделить в первую очередь высокую электро- и теплопроводность, стойкость против коррозии и образования пленок, высокие значения механической прочности, дугостойкость и термостойкость. Немаловажными факторами также являются простота обработки и низкая стоимость материала.

Среди проводниковых материалов наибольшее распространение получила медь. Ее удельное электрическое сопротивление (УЭС) при комнатной температуре составляет  $0,0175 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ , что соответствует удельной электропроводности  $58 \text{ МСм}/\text{м}$ . Очень часто электропроводность других металлов оценивают в процентах от электропроводности чистой меди. Серебро обладает большей электрической проводимостью, чем медь, однако применение его в промышленных масштабах является нецелесообразным ввиду достаточно высокой стоимости.

Медь – это металл, сочетающий в себе такие свойства как коррозионная стойкость, высокая пластичность, высокая тепло- и электропроводность, привлекательные цвет и фактура. Плотность меди составляет  $8,94\cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ , временное сопротивление разрыву мягкой (отожженной) меди находится в пределах от 260 до 280 МПа, а твердой – от 360 до 390 МПа [10].

При этом медь легко подвергается обработке давлением: прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщиной несколько мкм.

Недостатком меди является ее подверженность окислению с образованием оксидных и сульфидных пленок. Скорость окисления интенсивно возрастает при нагревании. В условиях открытой плавки медь подвержена окислению кислородом воздуха [8]. Переплавка даже самой чистой катодной меди в обычной



атмосфере всегда содержит кислород в количестве до 0,05 %. В процессе кристаллизации образовавшаяся закись меди выделяется в виде эвтектики (Cu + Cu<sub>2</sub>O), которая располагается сеткой по границам зерен меди и снижает пластичность и деформируемость металла.

Наиболее распространенным раскислителем для медного расплава является фосфористая медь, однако фосфор существенно повышает удельное электросопротивление меди, поэтому не рекомендуется использовать более 0,1 % P для раскисления сплавов электротехнического назначения. Кроме того, раскисленная фосфором медь в процессе приготовления сплава на основе меди в алуновом тигле уже через две минуты содержит 0,25 % O<sub>2</sub>, а через 8 мин – 1,0 % O<sub>2</sub> [11]. Также для раскисления медных расплавов используют алюминий, кремний и цирконий.

В работе [12] показано, что углерод является сильным раскислителем в расплаве меди, однако его раскислительная способность ограничена пределом его растворимости в жидкой меди.

Электропроводность материала электротехнического назначения снижается при наличии в нем примесей, даже если электропроводность примеси будет выше, чем у основного металла; вызвано это нарушением правильности структуры [13]. Величина падения электропроводности зависит от состава и количества примеси. При введении в медь серебра в количестве 0,5 % ее электропроводность уменьшится на 1 %. Добавление в медь такого же количества кадмия снижает ее электропроводность на 2 %, а цинка – на 5 %.

Примеси других металлов влияют на электропроводность гораздо заметнее. Для падения электропроводности меди вдвое достаточно наличие любой из добавок: 1,2 % никеля; 1,1 % олова; 0,8 % алюминия; 0,4 % бериллия; 0,2 % железа или кремния; 0,1 % фосфора. Известно, что при небольшом количестве примесей удельное электросопротивление металла возрастает пропорционально увеличению количества атомов каждой из примесей, следовательно, эффекты от влияния нескольких различных примесей суммируются.

Медь используют в качестве электропроводного материала в различных областях техники, в первую очередь в электротехнике, машиностроении, металлургии, авиастроении. Медные проводники должны обладать не только высокой электропроводностью, но и способностью противостоять механическим нагрузкам при повышенных температурах [8].

Известно применение в качестве электродных материалов медных сплавов с цирконием, хромом, кадмием, никелем. Необходимые механические свойства, такие как жаропрочность и электропроводность, этих сплавов достигаются за счет термомеханической обработки, закалки, холодной деформации и отпуска. В результате отпуска (старения) в металле выделяется мелкодисперсная избыточная фаза, упрочняющая сплав.

В качестве электродного материала наибольшее распространение получила хромовая бронза БрХ (0,5–1,0% Cr), которая подвергается закалке с 850-950 °С и последующему старению при 400 °С. Выделяющаяся равновесная фаза представляет собой чистый хром. Термомеханическая обработка существенно увеличивает прочностные характеристики дисперсионно-твердеющего сплава. Однако при температурах эксплуатации хромовой бронзы выше 530 °С происходит ее разупрочнение за счет коагуляции включений хрома. Кроме того, при высоких температурах электродные сплавы могут интенсивно окисляться, образуя на торце электродов пленку. Окисление рабочей поверхности электродов, увеличивая контактное сопротивление, приводит к еще большему разогреву металла при прохождении сварочного тока и тем самым к его разупрочнению.

Перспективными материалами для изделий электротехнического назначения, обладающих высокой электропроводностью и достаточной прочностью при повышенных температурах, являются медные композиционные сплавы, упрочненные дисперсными частицами тугоплавких соединений.

### 1.2.2. Выбор материала упрочняющих фаз

Использование в качестве упрочняющих фаз термодинамически стабильных тугоплавких соединений, которые не взаимодействуют с медью и не растворяются в ней вплоть до  $T_{пл}$ , позволяет обеспечить длительную работоспособность материалов до  $0,9-0,95 T_{пл}$  [6]. В связи с этим возникает интерес к материалам на основе карбидов и боридов переходных металлов IV и V подгрупп.

Рассматриваемые соединения обладают удивительными термическими и механическими свойствами (высокие значения твердости, тугоплавкость, износостойкость, пластичность при высоких температурах), а также электрическими и магнитными характеристиками [14].

Главным свойством карбидов и боридов является их высокая твердость; эти соединения принадлежат к числу самых твердых. Именно поэтому карбиды нашли широкое применение в производстве режущих инструментов и износостойких покрытий деталей.

Вторым важным свойством можно назвать высокую температуру плавления (TaC имеет наивысшую температуру плавления из известных – около 3983 °C).

Рассматриваемые соединения являются химически устойчивыми при комнатной температуре (исключение составляет VC, который медленно окисляется на воздухе при комнатной температуре). При повышенных температурах карбиды и бориды окисляются до окислов.

Представленные соединения обладают характерными для переходных металлов оптическими, магнитными и электрическими свойствами. Электрические свойства чрезвычайно чувствительны к дефектности структуры и слабо зависят от температуры, и это их свойство широко используется.

Физико-механические свойства различных боридов приведены в таблице 1.

Таблица 1.1 – Физико-механические свойства боридов [15]

Фаза	Микро- твердость (1,0 Н) $\text{Н}\cdot 10^{-9}$ , Па	Модуль упругости, $\text{Е}\cdot 10^{-11}$	Предел прочности при сжатии, $\sigma\cdot 10^{-8}$ , Па		Предел прочности при изгибе, $\sigma\cdot 10^{-8}$ , Па
			T = 293 К	T = 1273К	
CrB <sub>2</sub>	18-20	2,15	12,8	8,68	6,2
TiB <sub>2</sub>	33,7	5,4	13,5	2,27	2,45
ZrB <sub>2</sub>	22,5	3,5	15,87	3,06	0,93
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	23,5	6,85	-	-	1,75 – 3,51

Как видно из таблицы 1.1, для диборида хрома характерно сочетание высокой твердости и значительной хрупкости.

Диаграмма состояния системы хром-бор представлена на рисунке 1.1.

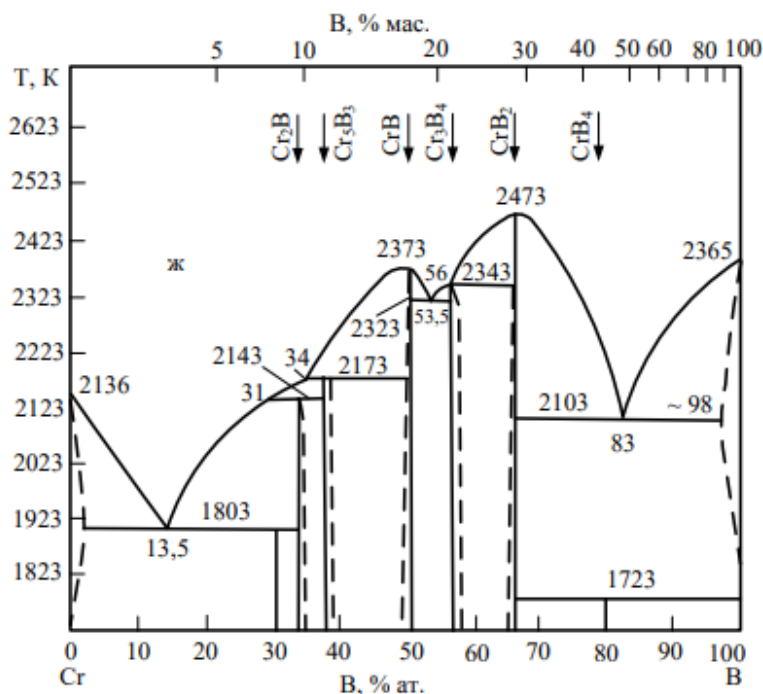


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы хром – бор [16]

В системе возможно образование шести боридов:  $\text{Cr}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{Cr}_3\text{B}_4$ ,  $\text{CrB}_2$ ,  $\text{CrB}_4$ . Диборид хрома  $\text{CrB}_2$  существует в концентрационных пределах 66,7–72 % (ат.). Бориды хрома отличаются высокой температурой плавления:  $\text{CrB}$  и  $\text{CrB}_2$  плавятся конгруэнтно при 2373 и 2473 К соответственно.

Стойкость против окисления боридов переходных металлов убывает в последовательности:  $\text{CrB}_2 - \text{HfB}_2 - \text{ZrB}_2 - \text{TiB}_2 - \text{Mo}_2\text{B}_5 - \text{W}_2\text{B}_5 - \text{NbB}_2 - \text{TaB}_2 - \text{VB}_2$  [17].

Известно о высокой стойкости к окислению диборида хрома  $\text{CrB}_2$  в широком интервале температур 723–1473 К [18]. На окисление диборида хрома оказывает существенное влияние возможность образования тонкой пленки жидкого борного ангидрида уже при 723 К, которая «залечивает» поры и трещины, затрудняя при этом диффузию кислорода к образцу.

Механические свойства карбидов хрома приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Механические свойства карбидов [15]

Фаза	Микротвердость (1Н), $\text{H}\mu \cdot 10^{-9}$ , Па	Модуль упругости, $\text{E} \cdot 10^{-11}$ , Па	Предел прочности при сжатии, $\sigma \cdot 10^{-8}$ , Па	Предел прочности при растяжении, $\sigma \cdot 10^{-6}$ , Па	
				T = 1173 К	T = 1273 К
	T = 293 К	T = 300 К		T = 1173 К	T = 1273 К
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	9,5	***	***	***	***
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	10,6-20,6±1,7	***	***	***	***
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	10,6-20,6±1,7	3,7	10,5	50* /35**	32/17
* – длительная прочность за 10 ч; ** – длительная прочность за 100 ч; *** – данные отсутствуют.					

Карбиды хрома при значительной хрупкости имеют высокую твёрдость и износостойкость. Включения карбидов повышают сопротивление износу никелевых покрытий в 4–50 раз.

Диаграмма состояния системы Cr-C представлена на рисунке 1.2

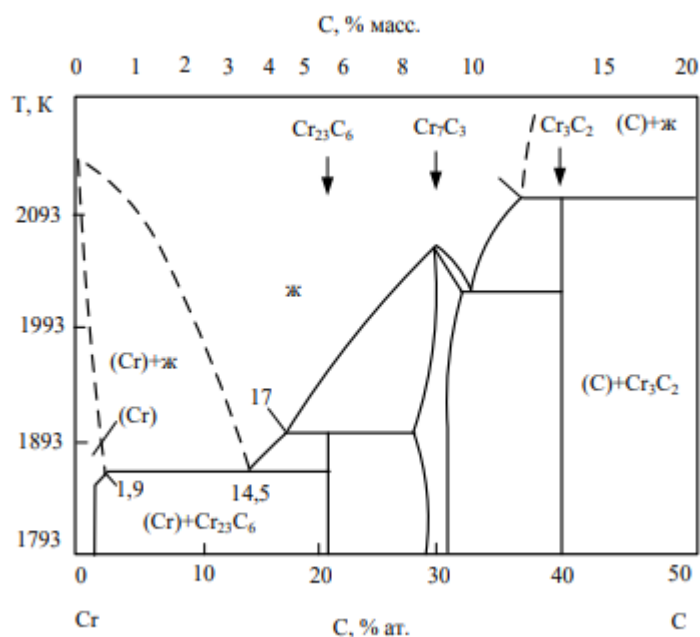


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Cr-C [19]

В данной системе существуют три карбида:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ .

В ряду карбидов переходных металлов стойкость против окисления убывает в последовательности [20]:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  –  $\text{TiC}$  –  $\text{ZrC}$  –  $\text{VC}$  –  $\text{HfC}$  –  $\text{TaC}$  –  $\text{NbC}$  –  $\text{Mo}_2\text{C}$  –  $\text{WC}$ .

В интервале температур 973–1473 К карбид хрома  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  проявляет стойкость к окислению. Устойчивость к окислению связана с отсутствием области гомогенности и с образованием защитного слоя из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 1.3. Методы упрочнения медематричных композиционных материалов

Технологии получения дисперсно-упрочненных металломатричных композитов, содержащих медную матрицу и упрочняющие элементы (тугоплавкие переходные металлы, карбиды, алмазные наночастицы, и др.) относятся, в основном, к методам порошковой металлургии или

металлургическим методам: электронно-лучевого переплава компонентов композита с ограниченной растворимостью, их испарением и смешением в паровом потоке; получения полуфабрикатов из дисперсионно-твердеющего низколегированного медного сплава с их последующей термомеханической обработкой; получения литых композиционных материалов, основанным на замешивании дискретных армирующих частиц в расплаве с применением механического, электромагнитного и других методов перемешивания жидкого металла вблизи температуры плавления.

### **1.3.1. Метод механического легирования**

В отечественных и зарубежных источниках наиболее распространенными способами упрочнения медематричных КМ являются методы порошковой металлургии [21- 25, 98-101].

Одним из перспективных механических методов упрочнения меди посредством введения хрома является применение реакционного механического легирования, которое исключает из процесса получения лигатур высокотемпературную плавку ( $t = 1700^{\circ}\text{C}$ ) и литье ( $t = 1500^{\circ}\text{C}$ ) [26]. Данная технология включает в себя операции размола, компактирования и пластической деформации в различных температурных интервалах.

Бронзы, полученные с применением механически легированной лигатуры, обладают высокой плотностью, безпористостью и отсутствием микровключений. Кроме того, они обладают высокими физико-механическими свойствами.

Так, в работе [27] механическим легированием в планетарной мельнице порошков технической меди и хрома и их последующим компактированием были получены термически стабильные КМ системы Cu-30–50 % Cr. Испытания на длительную твердость при комнатной температуре и температуре  $400^{\circ}\text{C}$  образцов представлены в таблице 1.3

Таблица 1.3 - Механические характеристики и электропроводность композиционного материала на основе меди.

Материал	НВ	НВ <sup>400</sup>	Электропроводность, МСм/см <sup>2</sup>
Cu-50% Cr	296±4	139±14	13,7
Cu-40% Cr	226±6	96±6	22,6
Cu-30% Cr	151±20	64±12	31,6

В работе [28] тем же способом был получен композиционный материал системы Cu-50%Cr. Благодаря дисперсному упрочнению полученный КМ отличается высокой термической стабильностью (с увеличением обработки в испытания на прочность от 1 до 10 ч твердость КМ Cu-50%Cr возрастает от 80 до 135 НВ). При этом полученный дисперсно-упрочненный КМ имеет сопоставимую с представленным выше примером электропроводность (~11 МСм/см<sup>2</sup>).

Известно применение нанопорошка TiO<sub>2</sub> в составе композиционного электроконтактного материала на основе меди для повышения твердости и дугостойкости [29]. А в работе [80] приведена технология получения композиционного материала системы Cu-1–7 масс. %TiO<sub>2</sub> из смеси порошков Cu-Ti и Cu<sub>2</sub>O. Показано, что увеличение времени механического легирования до 12 часов приводит к образованию наноразмерной структуры композита, что способствует повышению его прочности. Однако с увеличением времени измельчения возрастает степень загрязнения порошков материалами мелющих тел, что отрицательно сказывается на электропроводности композита.

Смешиванием порошков титана, углерода и меди, путем обработки полученной шихты в шаровой мельнице, последующего холодного компактирования полученных гранул в брикеты и их горячей экструзии в прутки возможно получение КМ системы Cu-TiC с различным содержанием титана [30]. Такие материалы обладают высокими прочностными свойствами ( $\sigma_b = 425$  МПа), твердостью (145 МПа), электропроводностью (85 % от электропроводности чистой меди), а также высокими антифрикционными свойствами.



В работе [31] плотные композиционные материалы системы Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высоким уровнем физико-механических свойств получали с применением операций холодного прессования порошков исходных компонентов, спекания их в восстановительной атмосфере и последующей горячей экструзии.

Электрическое сопротивление полученных сплавов превышает 85 % от сопротивления чистой меди. При увеличении содержания оксида алюминия до 1,1 масс. % прочность материалов возрастает до 370 МПа при относительном удлинении 18–24%. Высокий уровень механических свойств и структура материала сохраняются и после термической обработки в течение 1 часа при температурах вплоть до 850 °С, при этом относительное снижение твердости не превышает 20 %. Увеличение содержания оксида алюминия до 2,1 масс. % способствовало монотонному снижению электропроводности и относительного удлинения при одновременном увеличении прочностных характеристик.

Механоактивацией порошков меди, хрома и графита в планетарной шаровой мельнице с последующим компактированием возможно получение нанокompозитов Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с высокой (до 4,4 ГПа) микротвердостью [32].

В работе [83] композиционный материал системы Cu-WC получали механическим смешиванием порошков чистой меди и карбида вольфрама, отжигом полученной смеси, ее компактированием, спеканием и прокаткой. Показано, что ввиду низких адгезионных связей на границе раздела матрицы и упрочняющей фазы частицы WC отслаивались, и образцы имели достаточно большое количество пор и трещин. Эта проблема была устранена за счет допрессовки и повторного спекания образцов. В результате твердость композита повысилась на 41,5% в сравнении со спеченным образцом, а его электропроводность составила 86,2 % от электропроводности чистой меди.

В работе [82] описаны эксперименты по синтезированию в медной матрице 10 масс. % частиц нитрида титана из смеси порошков нитридов меди и титана в планетарной шаровой мельнице. Показано, что наибольшая относительная плотность после прессования и спекания характерна для композитов Cu-10 масс.

% TiN после 20 часов помола. Также отмечается, что композиционные порошки содержали частицы вольфрама внутри мягкой медной матрицы. Это связано с тем, что контейнер и шары в планетарной мельнице были сделаны из WC.

В работе [84] приведена технология синтеза карбида вольфрама в меди методом механического легирования из смеси порошков меди, вольфрама и углерода. Увеличение времени измельчения способствовало получению мелкозернистой структуры и достаточно высокой твердости композита и снижению его электропроводности за счет загрязнения порошковой смеси железом в процессе обработки в шаровой мельнице.

Пример получения механически легированного композиционного материала системы Cu-TiC с содержанием упрочняющей фазы 10,68; 20,16 и 30,24 об. % описан в работе [81]. Авторами работы показано, что с увеличением количества карбида титана повышается твердость (с 43 до 285 HV для чистой меди и Cu-30,24 об. % TiC соответственно) и износостойкость, однако плотность и электропроводность композитов уменьшалась с увеличением содержания армирования.

В работе [79] композиционные материалы на основе меди с 5, 10, 15 и 20 об. % SiC были изготовлены методом горячего изостатического прессования из смеси порошков Cu и SiC. Показано, что с увеличением количества частиц карбида кремния повышается твердость и износостойкость образцов.

При всех достоинствах механических методов получения дисперсно-упрочненных композиционных материалов, основными недостатками являются:

- длительность и многостадийность технологического процесса;
- загрязнение материала вследствие истирания мелющих тел в процессе обработки в шаровой мельнице;
- сложность получения беспористых образцов.

### 1.3.2. Метод легирования армирующими материалами

В процессе изготовления литых металломатричных КМ, армированных дискретными частицами упрочняющих фаз должно обеспечиваться равномерное распределение наполнителя в объеме матрицы, связь армирующего наполнителя с матрицей и возможность контроля процессов межфазного взаимодействия.

Одним из известных методов, позволяющих решить данные задачи, является механическое замешивание дискретного наполнителя в матричный расплав. Преимуществом данного метода является возможность варьировать в широких пределах температурно-временные параметры совмещения и состав компонентов [33].

В производстве композиционных материалов наибольшее распространение получили методы упрочнения медной матрицы путем введения армирующих гранул [34], прутков или слитков [35] и порошков [36].

Введением в расплав готовых порошков карбидов различных переходных металлов в работе [37] были получены композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами. В частности, при упрочнении медной матрицы порошком карбида хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) прочность на разрыв при 400 °С составила 649 Н/мм<sup>2</sup>, что больше чем в два раза, чем у образца из чистой меди (301 Н/мм<sup>2</sup>) при той же температуре. Кроме того, полученный материал имеет удовлетворительную электропроводность, которая составляет 60 % чистой меди.

Путем замешивания порошков карбида вольфрама в расплав меди при постоянном воздействии на расплав низкочастотной обработкой в работе [38] были получены КМ с повышенными электротехническими свойствами (удельная электропроводность составляет 94–98 % чистой меди). Кроме того, их твердость превышает таковую чистой меди на 17–40 %.

В работе [85] описаны эксперименты по замешиванию в медно-оловянный сплав частиц карбида кремния при постоянном механическом перемешивании

расплава для получения композиционного сплава антифрикционного назначения. Показано, что наилучшими значениями твердости и износостойкости обладает композит, содержащий 10 вес. % SiC, в то время как увеличение содержания упрочняющей фазы до 15 вес. % приводит к ее неравномерному распределению в медной матрице и последующей агломерации, что вызывает снижение механических характеристик композита.

Для снижения поверхностного натяжения на границе матрица-упрочнитель и повышения смачиваемости расплавом меди частиц карбида кремния в работе [86] на поверхность порошков карбидов наносили медное покрытие. Отмечается, что наряду с увеличением на 40 % износостойкости образцов за счет армирования матрицы частицами SiC происходит увеличение на 30 % предела прочности на растяжение за счет нанесения на частицы упрочняющей фазы покрытия и улучшения их смачиваемости с расплавом матрицы.

Известен способ получения композиционного материала электротехнического назначения методом жидкой штамповки, согласно которому медную матрицу армируют наноразмерным порошком хрома и подвергают термообработке (закалка + старение) [39]. Полученный экспериментальным путем композиционный сплав превосходит по электропроводности (86 % от электропроводности чистой меди) и твердости (138 НВ) партию образцов сплава БрХ1, с таким же содержанием хрома и режимами термообработки, полученной в промышленных условиях.

В работе [87] показано, что карбид вольфрама, введенный в расплав меди ex-situ, может являться эффективным упрочнителем. Полученный композиционный материал сочетает в себе высокую твердость, прочность и электропроводность. Так, предел прочности образцов увеличивался более чем на 20% при увеличении содержания карбида вольфрама от 0 до 8 %, а введение в матрицу частиц WC практически не оказывало влияния на электропроводность материала.

Основными недостатками представленного способа получения композиционных материалов являются:

- ограниченность номенклатуры компонентов, химически не взаимодействующих друг с другом, термодинамически устойчивых и хорошо смачивающих друг друга;
- газонасыщение и окисление матричного сплава в процессе перемешивания, что повышает пористость изделия;
- необходимость использования методов улучшения структуры: низкочастотной обработки, отжига или закалки.

### 1.3.3. Метод реакционного синтеза в расплаве упрочняющих фаз

Наиболее функциональным и простым способом получения композиционных материалов является метод *in situ*, предполагающий синтезирование упрочняющих фаз непосредственно в расплаве. Быстротечность процесса существенно увеличивает производительность изготовления композиционных материалов по сравнению с известными промышленными технологиями: твердофазными (прессование и спекание смесей) или жидкофазными (замешивание в расплав).

Метод *in situ* предотвращает нежелательный рост зерен за счет быстрого протекания процесса; обеспечивает плотный контакт и высокую адгезию между фазами композиционного материала, так как эти фазы не вводятся извне, а образуются непосредственно в расплаве и, следовательно, имеют чистые поверхности, которые не имеют контактов с атмосферой и не содержат газов и других примесей [40].

Упрочняющие фазы, формирующиеся в результате химического взаимодействия между компонентами реакционной смеси, эффективно повышают твердость, высокотемпературную прочность и износостойкость композитов.

Полученные реакционным литьем КМ отличаются максимальным уровнем связи по поверхностям раздела, обусловленным малым решеточным несоответствием фаз и наличием полукогерентных межфазных границ; лучшими дисперсностью и распределением армирующих фаз; термической стабильностью. Кроме того, экзотермические реакции, происходящие в процессе синтеза новых фаз, позволяют улучшить смачивание и тем самым повысить предельные концентрации армирующих наполнителей, вводимых в КМ *ex situ* [41].

Ультрадисперсные частицы карбидов и боридов переходных металлов, замешанные в расплав меди, не смачиваются расплавом, склонны к коагуляции и неравномерному распределению в литой матрице. Формирование наноразмерных фаз в реакциях *in situ* является принципиально новым подходом к созданию медематричных композитов электротехнического назначения с заданным комплексом свойств, однако, информация о синтезе объемноармированных композиционных материалов с медной матрицей не многочисленна. В связи с этим, совершенствование этой технологии и разработка новых методов производства медематричных материалов электротехнического назначения с улучшенными свойствами являются актуальной проблемой, решение которой позволит получать материалы высокого качества при минимальных затратах.

В литературе описаны эксперименты по синтезированию в расплаве меди карбидов ниобия, ванадия, вольфрама, хрома и титана, а также диборида титана как при воздействии на расплав низкочастотной обработкой [42–46], так и без нее [47–49].

Синтез карбидов хрома непосредственно в жидкой меди при небольших и кратковременных перегревах позволяет в одну стадию получать композиты с микро- и субмикрорекристаллическими включениями карбидов. Уменьшение размера твердых компонентов (Сг и графита), увеличение температуры расплава и механоактивация металлической суспензии низкочастотными колебаниями позволяет интенсифицировать процесс образования карбидов [32].

В работе [88] описаны эксперименты по синтезированию в расплаве системы медь-титан диборида титана карботермическим восстановлением из смеси порошка  $B_2O_3$  и порошка углерода. Образовавшиеся в результате реакции частицы  $TiB_2$  имели размер около 50 нм и были равномерно распределены в медной матрице. Границы раздела между матрицей и упрочняющей фазой была чистой, что говорит об отсутствии химического взаимодействия между компонентами композита. Прочность экструдированного (95 %) образца увеличилась на 211 МПа, однако пластичность снизилась более чем в 3 раза и составила 7,4 %. Электропроводность представленного в данной работе композиционного материала системы  $Cu-3,5 \%TiB_2$  составила 64,3 % IASC.

В работе [89] описан пример, где также в качестве упрочняющей фазы для получения композиционного материала на основе меди был выбран диборид титана. Однако процесс синтеза осуществлялся за счет протекания экзотермической реакции между лигатурами медь-титан и медь-бор в расплаве технической меди под воздействием вращающегося магнитного поля. Показано, что воздействие на расплав магнитного поля способствовало равномерному распределению частиц армирующей фазы, получению более однородной структуры и, следовательно, повышению механических свойств композита.

В работе [90] описана технология получения дисперсно-упрочненного сплава системы  $Cu-ZrB_2$  методом *in-situ* с содержанием упрочняющей фазы от 1 до 4 масс. %. Показано, что дисперсные включения диборида циркония способствовали повышению твердости литого композита от 160 до 200 % в зависимости от содержания упрочняющей фазы в сравнении с чистой медью. Кроме того, полученные образцы обладали достаточно высокой износостойкостью. Электропроводность композиционного материала системы  $Cu-1.05Zr-0.25B$  составляла 76,8 % IACS и резко снижалась при увеличении содержания упрочняющей фазы. Однако отмечается, что частицы  $ZrB_2$  имели склонность к агломерированию ввиду низкого смачивания их расплавом меди.

Основными недостатками представленных методов являются сложный технологический процесс, включающий в себя размол порошков в шаровой мельнице и обработку расплава НЧК.

В политехническом институте СФУ разработан способ синтезирования в медном расплаве карбида титана  $TiC$ , карбида хрома  $Cr_3C_2$  и диборида хрома  $CrB_2$ .



## Выводы и задачи исследования

- Широкое применение медноматричные композиционные материалы нашли в производстве электродов контактной сварки, проводов, проводников и др. изделий электроники и электротехники.

- Жесткие требования по электропроводности и прочности КМ при сохранении пластичности приводят к возникновению проблемы упрочнения чистой меди, т.к. введение в расплав примесей существенно снижает электропроводность готового изделия.

- Существующие методы получения дисперсно-упрочненных медематричных композиционных материалов относятся в основном к методам порошковой металлургии и жидкофазным металлургическим технологиям, имеющим ряд недостатков, таких как:

- многостадийность и сложность технологического процесса;
- ограниченность номенклатуры компонентов, химически не взаимодействующих друг с другом, термодинамически устойчивых и хорошо смачивающих друг друга;
- необходимость использования методов улучшения структуры: низкочастотной обработки, отжига или закалки.

- Метод синтезирования дисперсных тугоплавких упрочняющих частиц в объеме матрицы, отличающийся быстротечностью процесса, высокой адгезией фаз, термической стабильностью и высокой дисперсностью, является наиболее перспективным для получения композиционных материалов с заданным комплексом свойств.

- В литературе недостаточно освещены термодинамические условия синтеза упрочняющих фаз и устойчивость системы расплав-дисперсная частица с нано- и микроразмером.

- Отсутствуют данные о влиянии растворимости кислорода на формирование микрогетерогенной структуры и ее роли на физико-механические

свойства литых композиционных материалов.

- В связи с этим были поставлены 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;
  - 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.

## Глава 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Исходные материалы, особенности приготовления композиционных сплавов и методика проведения экспериментов

В качестве исходных компонентов использовали медь катодную марки М00, медь техническую марок М1 и М3 по ГОСТ 859-2001, химический состав представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Химический состав исходной меди

Марка	Химический состав, %												
	Cu, не менее	массовая доля примесей, не более											
		Bi	Fe	Ni	Zn	Sn	Sb	As	Pb	S	O <sub>2</sub>	P	Ag
М00	99,96	0,0005	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,03	0,0005	0,002
М1		0,001	0,005	0,002	0,004	0,002	0,002	0,002	0,005	0,004	0,05	–	–
М3		0,003	0,05	0,2	–	0,05	0,05	0,01	0,05	0,01	0,08	–	–

А также использовали фосфористую медь марки МФ9 по ГОСТ 4515-93, порошок губчатого титана марки ТГ–90 по ГОСТ 17746-96, порошок хрома марки ПХ1С по ТУ 14-5-298-99, порошок аморфного бора марки В по ТУ 2112-001-49534204-2003, наноразмерный алмазографитовый порошок (НП-АГ), порошок мишметалла марки МЦ50Ж3 по ТУ 48-4-280-91, лигатуру Cu-Cd с содержанием кадмия 0,9–1,2 масс. %.

Для приготовления композиционных сплавов была использована индукционная печь с графитовым тиглем (рисунок 2.1) и печь сопротивления Таммана (рисунок 2.2). Перемешивание композиционного сплава осуществляли графитовым стержнем. Температуру расплава измеряли вольфрам-ренийной термопарой. Перед началом эксперимента отрабатывались температурно-временные параметры плавки с целью установления достаточной скорости плавления и поддержания температуры расплава в заданном диапазоне.

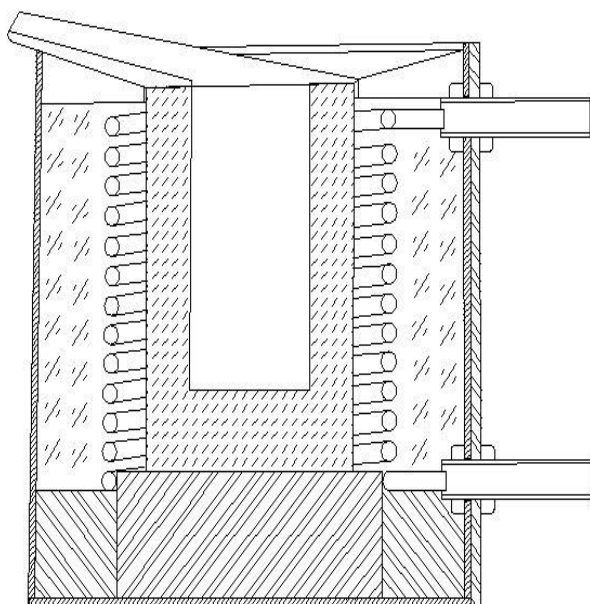


Рисунок 2.1 – Схема индукционной тигельной печи



Рисунок 2.2 – Плавильная печь сопротивления Таммана

Расплав разливали в металлический кокиль, рабочая поверхность которого окрашивалась огнеупорной краской на основе оксида кальция (рисунок 2.3). Из полученного цилиндрического слитка диаметром 18 мм вырезали образцы для исследования микроструктуры и механических свойств (рисунок 2.4).

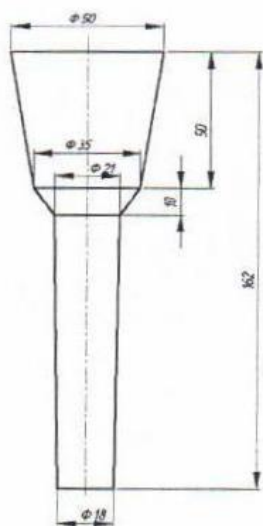


а



б

Рисунок 2.3 – Оснастка для получения композиционных сплавов



а



б

Рисунок 2.4 – Образцы для исследования структуры и свойств

## 2.2 Методы изучения структуры и свойств композиционных сплавов

Совокупностью различных методов анализа были исследованы полученные экспериментальным путем сплавы. Исследованы макро- и микроструктура, элементный состав, измерены прочностные характеристики, твердость, пластичность и удельное электросопротивление полученных сплавов.

Шлифовку проводили на абразивах разной степени дисперсности. Для окончательного выравнивания поверхности шлиф полировали до зеркального блеска, используя мягкий ворсистый материал, политый специальной абразивной пастой № 1 и № 3. Травление осуществляли методом втирания реактива ( $\text{FeCl}_3$  и  $\text{HCl}$ ) в поверхность образца.

Рентгеноструктурный анализ образцов производили на микроскопе Carl Zeiss Axio Observer A1m при увеличениях от 50 до 1000 (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Микроскоп Carl Zeiss Axio Observer A1m

Съемку микроструктуры производили на микроскопе AXIO Observer 40 MAT, при увеличении  $\times 100$  и  $\times 500$ .

Образование новых фаз в процессии синтеза определяли на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 - Дифрактометр BRUKER D8 ADVANCE



Образец устанавливается в специальном держателе гониометра. С включением аппарата образец и счетчик начинают поворачиваться с заданными скоростями в горизонтальной плоскости вокруг общей вертикальной оси гониометра, угол падения лучей на плоскость образца постепенно возрастает. При этом счетчик измеряет интенсивность дифрагированных лучей последовательно под разными все увеличивающимися углами. При повороте образца часть «отражающих» плоскостей кристаллитов, слагающих исследуемое вещество, проходит через положение, при котором выполняется условие Вульфа-Брэгга. Спектр записывался в диапазоне углов от 20 до 100° с шагом 0,007°.

Исследования фазовых превращений при нагреве и охлаждении меди и медематричных композитов проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH (рисунок 2.7) в алундовом тигле при скорости нагревания и охлаждения 30 К/мин. Масса навески составляла 120 мг, т.к. для более крупных образцов снижается точность измерения температуры и теплоты.



Рисунок 2.7 – NETZSCH STA 449C Jupiter

Твердость исследуемых образцов оценивалась методом измерения твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012-59) на универсальном твердомере M4U G3

(рисунок 2.8) вдавливанием стального шарика диаметром 2,5 мм при нагрузке 62,5 кгс.



Рисунок 2.8 – Универсальный твердомер EMCO–TEST E4U G3

Микротвердость измеряли на образцах для металлографического анализа на приборе DM8 методом измерения твердости по Виккерсу (ГОСТ 9450-76). Измерения проводили в 7 точках во всех структурных зонах при нагрузке 200 кгс, в качестве индентора при измерении микротвердости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине  $136^{\circ}$ .

Для испытаний образцов на разрыв использовали электромеханическую испытательную машину серии LFM фирмы Walter + bai ag (Швейцария) (рисунок 2.9).





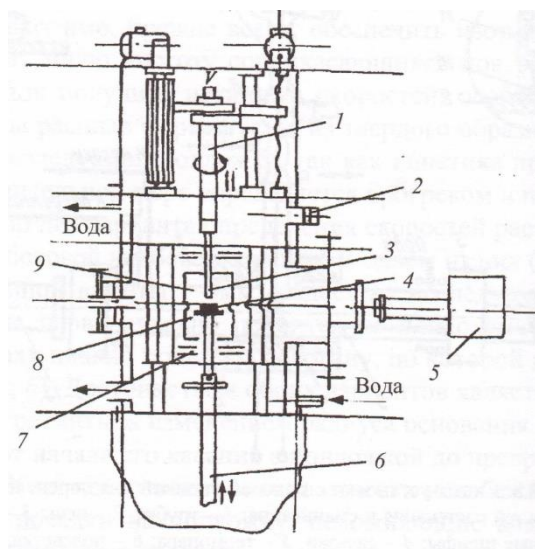
Рисунок 2.9 – Электромеханическая испытательная машина

Удельное электросопротивление образцов в интервале температур от  $20\pm 10$  до  $350\pm 10$  °С измеряли на установке, входящей в измерительный комплекс ТЭП, представленный на рисунке 2.11.



Рисунок 2.10 – Установка для измерения электропроводности

Исследования смачивания карбидов и боридов расплавами меди проводили в универсальной вакуумной установке «Капля» (рисунок 2.11) [50].



а



б

Рисунок 2.11 – Схема вакуумной установки для исследования плотности, поверхностного натяжения и контактного взаимодействия расплавов и твердых тел: 1 – верхний шток; 2 – выходы термопар; 3 – капельница; 4 – исследуемая подложка; 5 – кинокамера; 6 – нижний шток; 7 – экраны; 8 – молибденовый столик; 9 – нагреватель.

На вакуумной установке «Капля» можно определять скорость растекания жидкого металла по твердой подложке и их смачивания двумя методами. В первом случае капля из капельницы падает с небольшой высоты (5–8 мм) на исследуемую подложку. Во втором случае, капля покоится на плохо смачиваемой подложке, куда сверху плавно подводят пластинку, по которой капля растекается. Оба варианта позволяют следить за изменением радиуса основания капли и угла контакта с момента ее касания с подложкой до конца процесса.

### Глава 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

#### 3.1. Выбор исходных материалов для синтеза карбидных и боридных упрочняющих фаз

Зарубежный и отечественный опыт показывает, что наиболее перспективными компонентами для синтеза в расплавах меди армирующих фаз являются переходные металлы (ПМ) и химически активные неметаллические добавки бор и углерод [42–44, 87–89]. Переходные металлы IV–VI периодов, такие как, Cr, Ti, и Zr образуют с медью системы с очень ограниченной растворимостью. Бор имеет низкую предельную растворимость в меди, а растворимость углерода значительно меньше, чем бора. Пределы растворимости ряда элементов Периодической системы Менделеева вблизи температуры плавления меди приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Растворимость углерода, бора и некоторых переходных металлов в меди

Элементы	Температура, °C	Предел растворимости, масс. %	
		в жидком металле	в твердом металле
B	1060	0,09	0,06
C	1200	≈ 0	≈ 0
Ti	1500	0,0005	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Cr	1075**	0,65	0,4 (400°C)
Zr	955**	0,11–0,15	0,05 (400°C)
*- температура перитектической реакции, **- температура образования эвтектики.			

С понижением температуры уменьшается растворимость Cr и Zr в меди, что является основой для термической обработки сплава и последующего повышения

его твердости за счет дисперсионного твердения. Например, в системе Cu-Zr упрочняющей фазой, выделяющейся при понижении температуры, является интерметаллид  $\text{Cu}_3\text{Zr}$ . Мелкодисперсные избыточные интерметаллидные фазы склонны к коагуляции и укрупнению. Относительно крупные включения упрочняющей фазы, расположенные по границам зерен твердого раствора могут являться очагами зарождения межзеренных трещин.

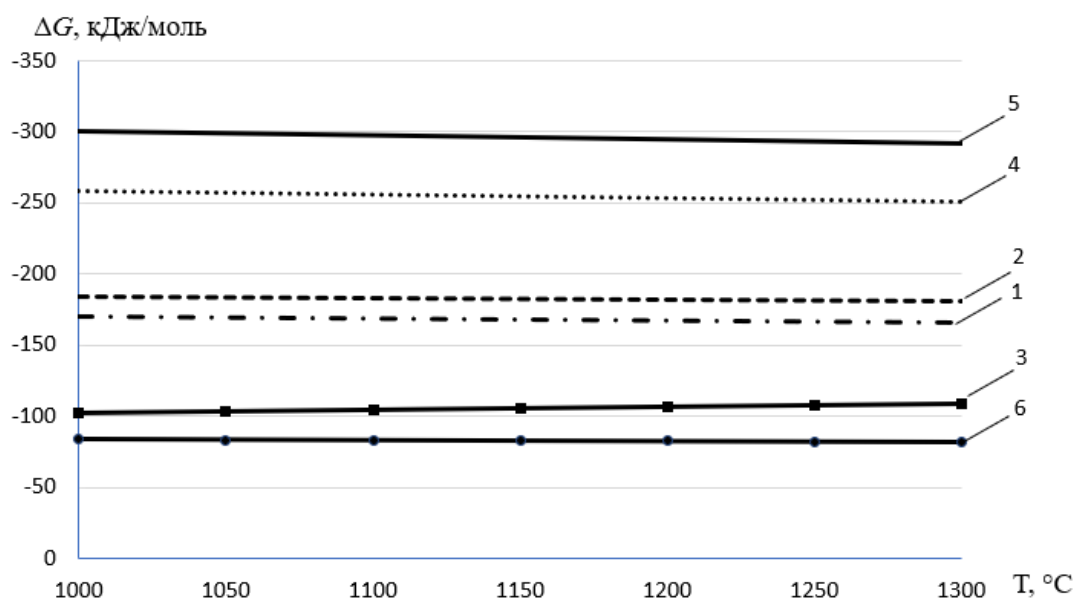
Наиболее перспективными для повышения жаропрочности и термической стабильности меди являются не растворимые в ней тугоплавкие фазы, синтезированные в металлическом расплаве и не содержащие металла растворителя (карбиды и бориды ПМ). Исходными материалами для синтеза таких фаз в расплавах Cu являются переходные металлы и неметаллические элементы (B, C), имеющие более высокое химическое сродство к переходным металлам, чем меди.

### **3.2. Термодинамический анализ реакций образования упрочняющих фаз в процессе приготовления композиционных сплавов**

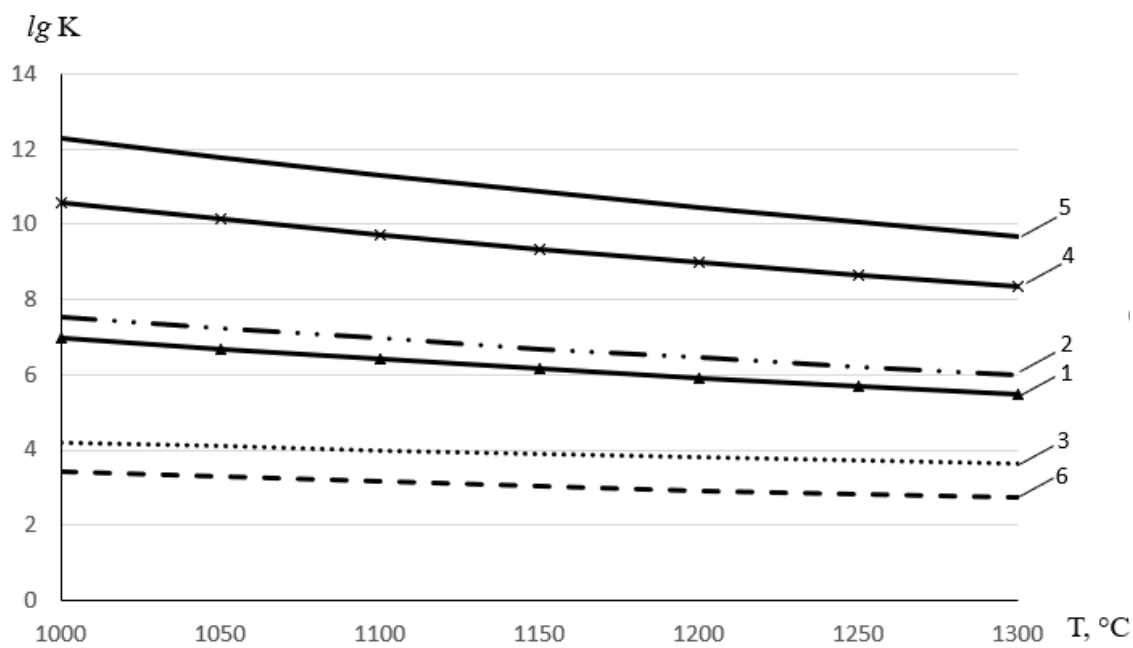
О возможности синтеза тугоплавких фаз судили по величине термодинамического потенциала реакций их образования в расплаве меди. Результаты расчетов энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и константы равновесия ( $\lg K$ ) для карбидов и боридов титана, циркония и хрома, рассчитанные с применением программы HSC Chemistry 8.0 представлены в таблице 3.2, а на рисунке 3.1. – температурные зависимости этих характеристик для реакций образования упрочняющих фаз.

Таблица 3.2 – Расчетные значения энергии Гиббса и константы равновесия реакций образования упрочняющих фаз

№	Реакция	Результат			
		T, °C	$\Delta G$ , кДж/моль	K	lgK
1	$[\text{Ti}]_{\text{Cu}} + \text{C} = \text{TiC}$	1100	-168,324	$2,533 \cdot 10^6$	6,404
		1200	-166,807	$8,224 \cdot 10^5$	5,915
		1300	-165,279	$3,079 \cdot 10^5$	5,488
2	$[\text{Zr}]_{\text{Cu}} + \text{C} = \text{ZrC}$	1100	-183,072	$9,218 \cdot 10^6$	6,965
		1200	-181,960	$2,834 \cdot 10^6$	6,452
		1300	-180,862	$1,013 \cdot 10^6$	6,006
3	$3[\text{Cr}]_{\text{Cu}} + 2\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2$	1100	-104,846	$9,742 \cdot 10^3$	3,989
		1200	-107,001	$6,228 \cdot 10^3$	3,794
		1300	-109,095	$4,194 \cdot 10^3$	3,623
4	$[\text{Ti}]_{\text{Cu}} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	1100	-255,646	$5,316 \cdot 10^9$	9,726
		1200	-253,288	$9,589 \cdot 10^8$	8,982
		1300	-250,921	$9,589 \cdot 10^8$	8,332
5	$[\text{Zr}]_{\text{Cu}} + 2\text{B} = \text{ZrB}_2$	1100	-297,233	$2,031 \cdot 10^{11}$	11,308
		1200	-294,564	$2,789 \cdot 10^{10}$	10,445
		1300	-291,841	$4,910 \cdot 10^9$	9,691
6	$[\text{Cr}]_{\text{Cu}} + 2\text{B} = \text{CrB}_2$	1100	-83,129	$9,589 \cdot 10^8$	3,162
		1200	-82,581	$8,480 \cdot 10^2$	2,928
		1300	-82,105	$5,326 \cdot 10^2$	2,726



а



б

Рисунок 3.1 – Температурные зависимости энергии Гиббса (а) и логарифма константы равновесия (б) соответственно реакций 1–6 (см. табл. 3.2)

Из анализа представленных температурных зависимостей (таблицы 3.2 и рисунка 3.1) следует, что образование карбидов и боридов в расплаве меди термодинамически возможно.

Медь не является карбидообразующим элементом, поэтому в системе Cu-C-переходный металл образование карбидов возможно.

### 3.3. Исследование смачивания карбидов и боридов расплавами на основе меди

Возможность применения карбидов и боридов для создания новых композиционных материалов требует решения проблемы их совместимости с расплавом меди. Известны работы по смачиванию медью неметаллических металлоподобных соединений [51–53]. Смачивание карбидов и боридов металлическими расплавами в этих работах исследовали методом лежащей капли.

Некоторые экспериментальные данные цитируемых авторов и полученные в настоящей работе представлены на рисунках 3.2 и 3.3. Медь, химически не взаимодействующая с боридами ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ) и карбидами ( $\text{TiC}$ ,  $\text{V}_4\text{C}$ ) в широком интервале температур не смачивает эти тугоплавкие соединения. Значения краевых углов смачивания составляют  $130\text{--}140^\circ$ . Карбид и борид хрома смачиваются расплавленной медью. Краевой угол смачивания медью  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{CrB}_2$  при  $1100^\circ\text{C}$  составляет  $45^\circ$  и  $25^\circ$  соответственно, и при дальнейшем повышении температуры происходит плавное уменьшение углов смачивания (рисунок 3.2 и 3.3).

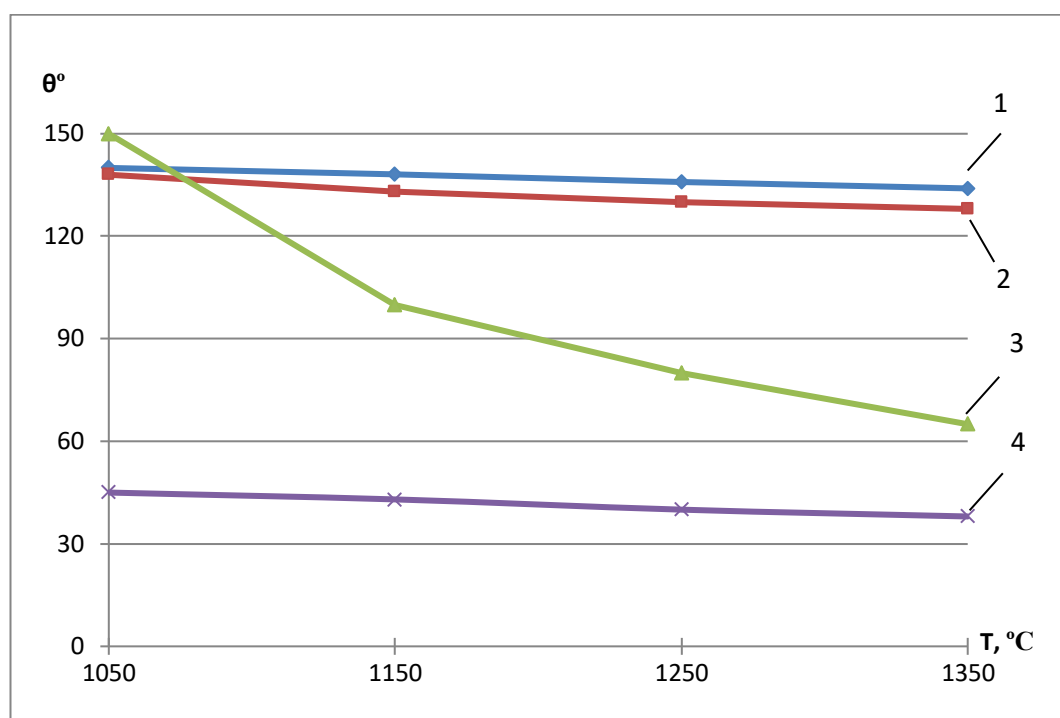


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость краевого угла смачивания карбидов медью (1 –  $\text{V}_4\text{C}$ ; 2 –  $\text{TiC}$ ; 4 –  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) и расплавом  $\text{Cu} + 2\text{Cr}$  карбида титана – 3 [51].

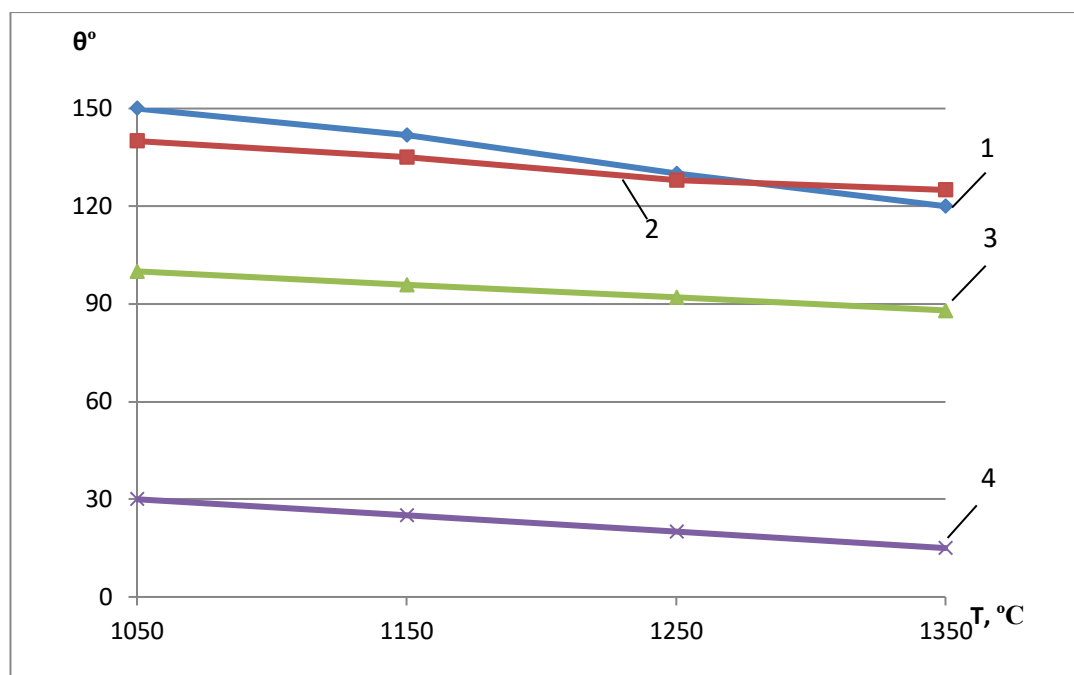


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость краевого угла смачивания медью боридов [52]: 1 – ZrB<sub>2</sub>, 2 – TiB<sub>2</sub>, 3 – W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, 4 – CrB<sub>2</sub>.

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

$$W_a = \sigma_{ж} (1 + \cos\theta) \quad (4)$$

при температурах 1100-1350 °С, низка и не превышает 300 МДж/м<sup>2</sup> [51], 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 (см. рисунок 3.2, 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.

### 3.4. Устойчивость системы расплав-дисперсная частица

Поверхностные явления на границе расплав-армирующая частица оказывают влияние не только на формирование прочности композиционного материала, но и на устойчивость новой фазы, синтезированной в расплаве.



Образовавшиеся частицы, имеющие размер  $\approx 10^{-7}$  см, представляют собой метастабильную термодинамически неустойчивую фазу и склонны к укрупнению. При коагуляции в результате столкновения происходит слипание частиц, если в месте контакта двух частиц межфазная поверхностная энергия меньше, чем на поверхности раздела твердая частица-расплав. Поэтому для обеспечения стабильности частиц, образовавшихся в расплаве, необходимо, чтобы межфазная поверхностная энергия в месте контакта двух частиц была больше, чем на поверхности твердая частица-расплав. В этом случае жидкая манжета между частицами не сможет быть удалена и слипание частиц не произойдет. Это возможно при положительном значении изменения энергии Гиббса, т.е.

$$\Delta G = 2(\sigma_{\text{А-газ}} - \sigma_{\text{А-Ме}}) > 0 \quad (5)$$

где  $\sigma_{\text{А-газ}}$ ,  $\sigma_{\text{А-Ме}}$  – межфазные энергии на границе контакта частицы с газом и металлом соответственно.

Изменение энергии Гиббса зависит от значения краевого угла смачивания ( $\theta$ ) расплавом поверхности твердой частицы. При  $\theta > 90^\circ$  обеспечивается слипание частиц и образование их скоплений, если  $\theta < 90^\circ$ , то процесс коагуляции термодинамически невозможен.

Из рисунков 3.2 и 3.3 следует, что слипание частиц карбидов и боридов хрома в расплаве меди происходит не будет, а для исключения этого явления в системе Cu-TiC (ZrC) и Cu-TiB<sub>2</sub> (ZrB<sub>2</sub>) необходимо в расплав меди вводить межфазно-активное вещество, например Cr, Mn, Al и др.

Таким образом, предварительные исследования указывают на возможность целенаправленного синтеза карбидных и боридных упрочняющих частиц непосредственно в процессе литья.

### 3.5. Исследование термических свойств сплавов системы Cu -Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Медь способна растворять при температуре эвтектики (1065 °С) 0,39 масс. %, кислорода [54], при этом с повышением температуры концентрация

растворенного кислорода увеличивается. Процесс растворения кислорода ограничивается образованием насыщенного раствора кислорода в жидком металле и выделением из него вначале твердой фазы –  $\text{Cu}_2\text{O}$ , а затем выше ее температуры плавления – расплавленной оксидной фазы, насыщенной медью. В соответствии с диаграммой  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  при температуре  $1065\text{ }^\circ\text{C}$  в расплаве меди содержится  $3,47\text{ масс. \% Cu}_2\text{O}$ , при  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  –  $8\text{ масс. \% Cu}_2\text{O}$ , при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  –  $12,4\text{ масс. \% Cu}_2\text{O}$ . 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  $\text{Cu}_2\text{O}$ , располагающейся по границам зерен.

В процессе переplava катодной меди в открытой индукционной печи при синтезе упрочняющих фаз в медных расплавах происходит повышение содержания кислорода в металле. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 449 C определили возможные фазовые переходы окисленной катодной меди в условиях вакуума (до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм. рт. ст.). Результаты опытов представлены на рисунках 3.4 и 3.5.

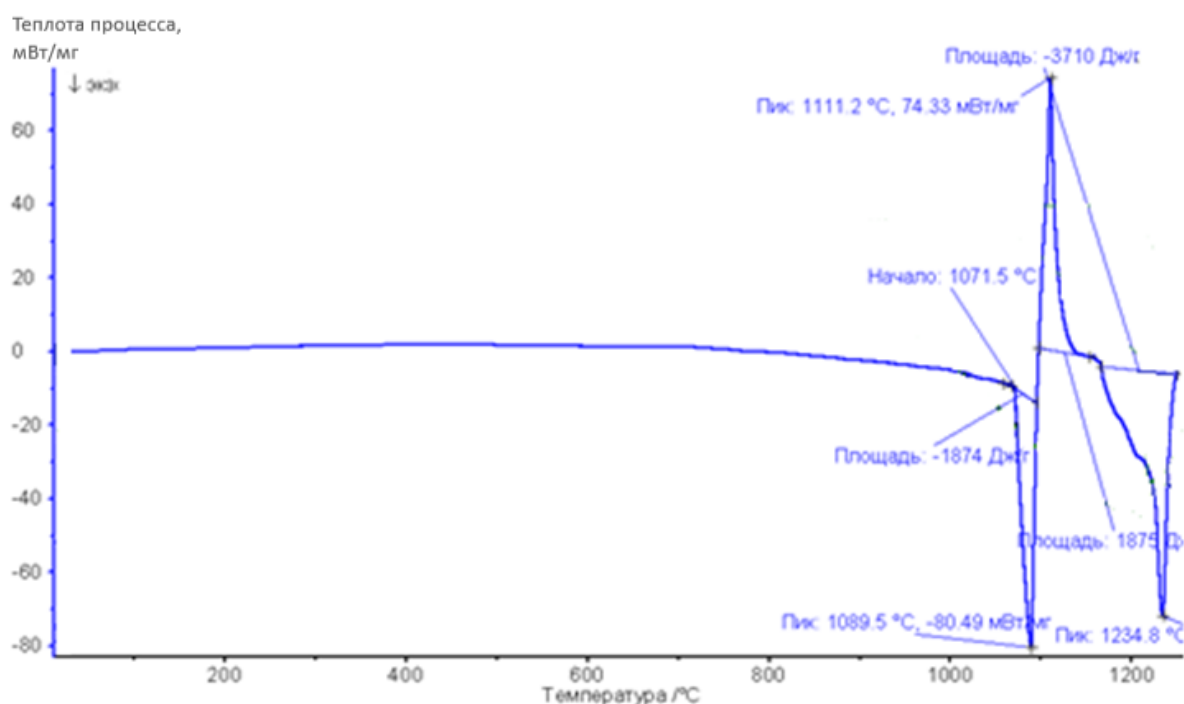


Рисунок 3.4 – Термограмма катодной меди при нагреве.

Как следует из рисунка 3.4 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 [54]. Процесс дополнительного растворения кислорода с образованием оксида меди по реакциям



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 кривой ДСК. Выше температуры плавления в равновесии находятся жидкая медь, насыщенная кислородом и жидкая оксидная фаза, насыщенная медью.

На рисунке 3.5 приведена термограмма в режиме охлаждения.

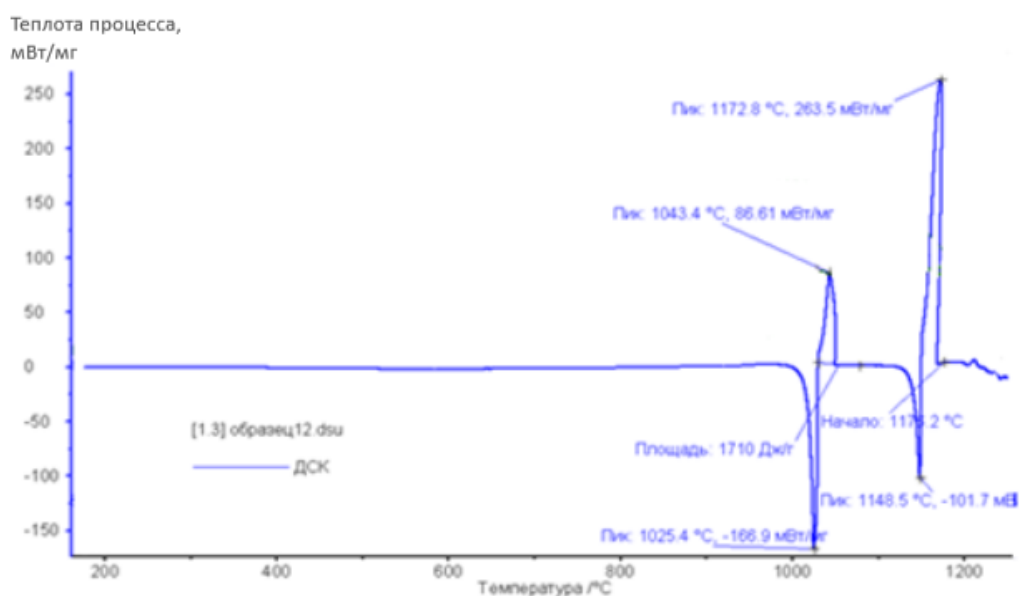


Рисунок 3.5 – Термограмма катодной меди при охлаждении.

Из рисунка 3.5 следует, что в системе наряду с пиком, соответствующему затвердеванию медного расплава (t = 1043,4 °С), имеется пик, соответствующий

тепловому эффекту затвердевания оксида меди ( $t = 1172,8 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). 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  $1025,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Результаты термического анализа катодной меди с участием кислородсодержащей газовой фазы подтверждают ее способность растворять кислород с образованием насыщенного раствора в жидком металле. С понижением температуры и в процессе кристаллизации резко уменьшается растворимость кислорода, сопровождающаяся выделением из него оксида меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), 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  $1150 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Данные о зависимости содержания кислорода в меди от продолжительности взаимодействия с окислительной средой взяли из работы [11]. Результаты опытов представлены на рисунке 3.6.

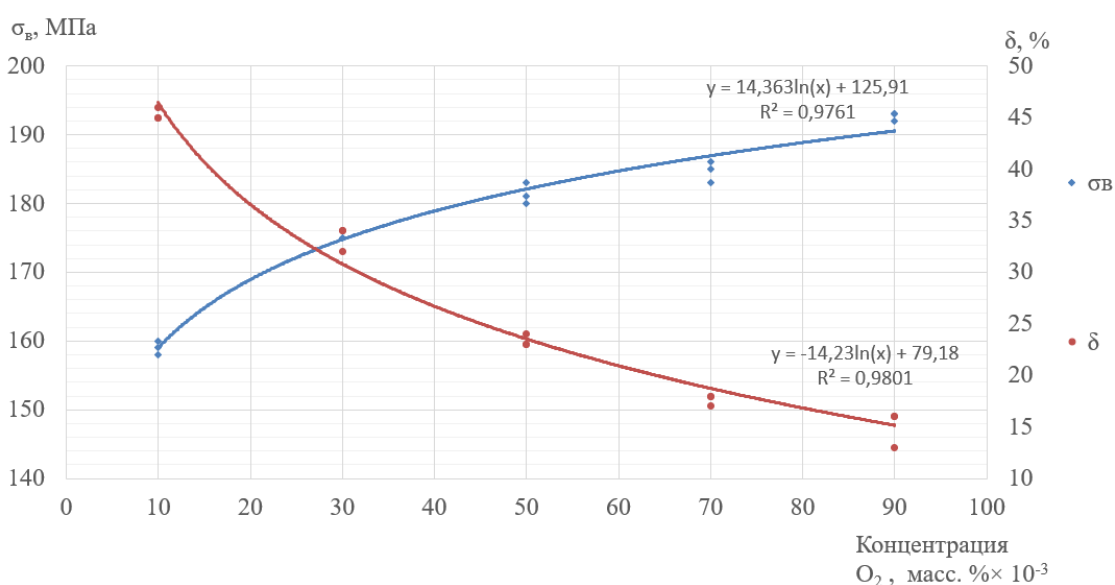
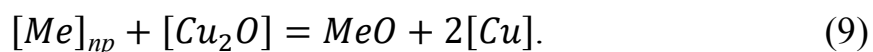


Рисунок 3.6 - Влияние насыщения литой меди кислородом на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ).

Как следует из рисунка 3.6, 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. Исходное содержание кислорода в медном расплаве, несомненно, будет оказывать влияние на условия синтеза в нем упрочняющих фаз при получении медноматричных композитов. Кроме того, на свойства композитов будет влиять химический состав и марка исходной меди. 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 (рисунок 3.7). Различия заключаются в более низкой температуре начала плавления (1067,3 °С), температуре начала перехода в жидкое состояние (1087 °С) в сравнении с катодной медью, что связано с наличием в технической меди малорастворимых примесей, которые могут окисляться по реакциям:



Эти реакции сопровождаются выделением тепла, что отражено термограмме двумя пиками при 1183,5 и 1216,2 °С.

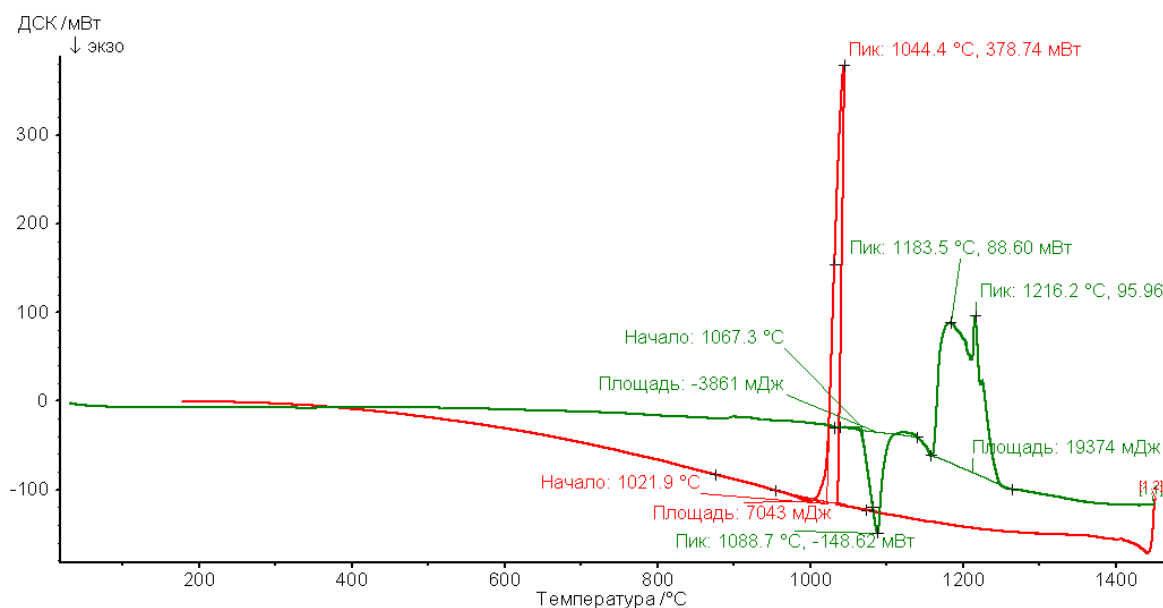


Рисунок 3.7 – Результаты анализа ДСК технической меди марки М3.

В следующей серии экспериментов изучили возможность получения литых медематричных композиционных материалов системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> синтезом карбида хрома в расплаве меди с повышенным содержанием кислорода. Сложность получения сплавов этой системы связана с трудностью растворения в медном расплаве хрома из-за повышенной склонности к окислению. Известно, что углерод является сильным раскислителем меди и одновременно одним из компонентов реакционной смеси для синтеза карбидов хрома [55]. Чтобы исключить применение других раскислителей, снижающих электропроводность меди, для лучшего растворения хрома в составе реакционной смеси наноразмерного алмазографита должно быть больше, чем необходимо для синтеза карбида хрома заданного состава. Количество дополнительного алмазографита, необходимого для раскисления, определяли экспериментально по свойствам и структуре композиционного сплава.

Данные термического анализа (рисунок 3.8) показывают, что введение реакционной смеси (Cr + C) в количестве 0,5 масс. % в предварительно раскисленный фосфором расплав не исключает окисление меди и хрома, о чем свидетельствуют пики при 1112,3°С (растворение оксида) и 1240,8 °С (плавление оксида). При увеличении содержания кислорода в меди от 0,001 до 0,01 масс. %

снижается усвоение хрома с 60 до 40 масс. % [56] и, следовательно, количество синтезированных в расплаве частиц карбида хрома. С целью определения количества алмазографита для раскисления меди были проведены эксперименты с различным дополнительным содержанием углерода в реакционной смеси, необходимой для синтеза в меди заданного количества  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Дополнительное количество наноразмерного алмазографита определяли по термограммам. Графики, на которых отсутствовали тепловые эффекты, соответствующие растворению и плавлению оксида меди, свидетельствовали о полном раскислении меди. На основании данных термического анализа установили дополнительное количество наноразмерного углерода (0,06–0,07 масс. %), которое необходимо вводить в реакционную смесь для раскисления медного расплава с целью устранения заметного влияния кислорода на синтез в расплаве упрочняющих фаз.

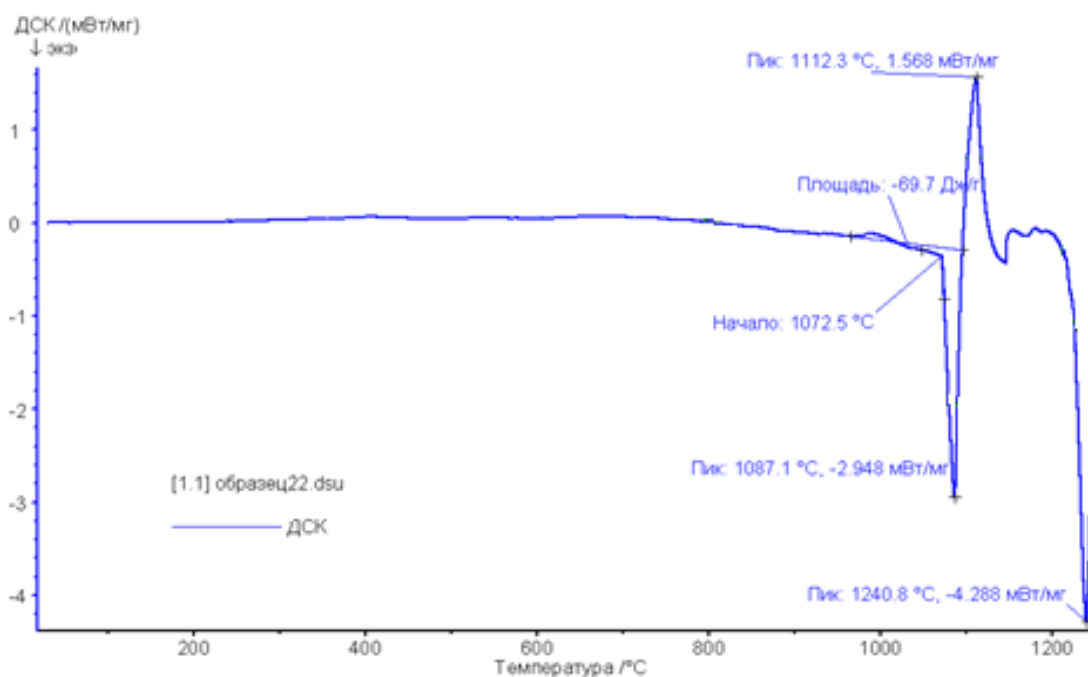


Рисунок 3.8 – Кривая ДСК сплава системы Cu-0,5%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  при нагреве

При приготовлении сплава Cu-1%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  в открытой печи в составе реакционной смеси учли дополнительное содержание наноразмерного углерода, необходимого для раскисления сплава. Результаты термического анализа образцов данной плавки приведены на рисунке 3.9.

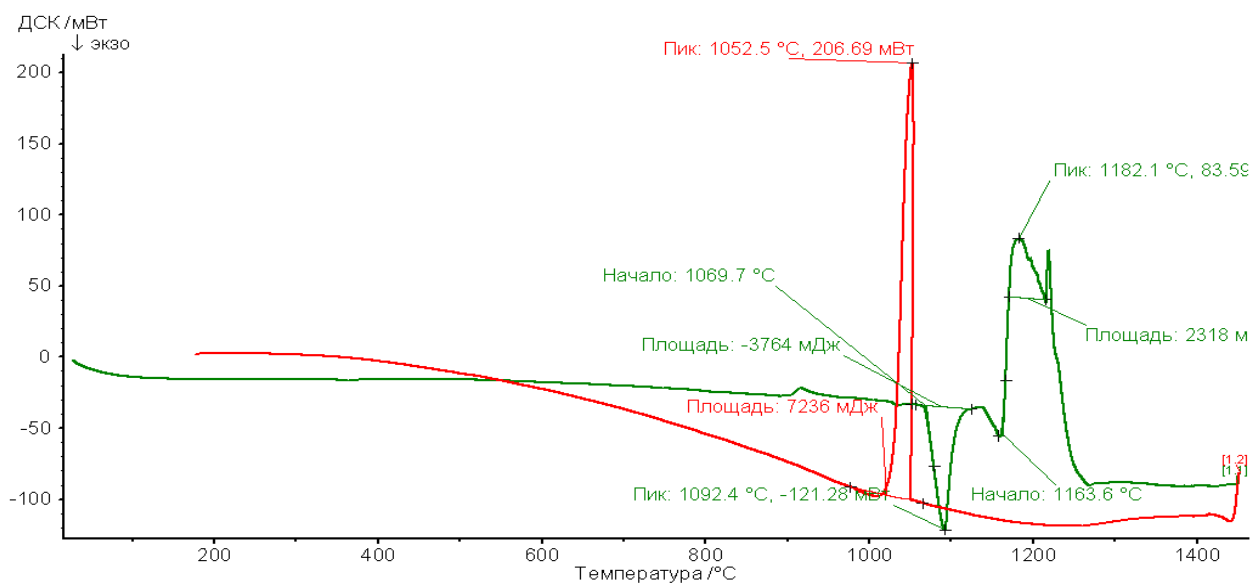
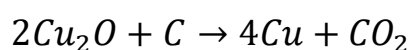


Рисунок 3.9 – Термограмма сплава системы Cu-1% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> при нагреве и охлаждении

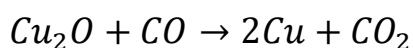
Как видно из графика (рисунок 3.9), при нагреве и охлаждении отсутствуют пики, соответствующие растворению, плавлению и затвердеванию Cu<sub>2</sub>O, что свидетельствует о полном раскислении расплава.

### 3.6. Исследование и разработка состава флюса для раскисления и рафинирования 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 покровного флюса является одним из основных условий получения качественных композиционных сплавов. Для защиты меди и ее сплавов от окисления в качестве материалов покровного слоя чаще всего применяют древесный уголь в виде кусков до 30–80 мм, восстанавливают Cu<sub>2</sub>O по реакциям [26]:



$$\Delta G_{1100}^0 = -221,4 \text{ кДж/моль}$$



$$\Delta G_{1100}^0 = -99,4 \text{ кДж/моль}$$



Применение наноразмерного алмазографита для раскисления меди позволяет увеличить площадь поверхности соприкосновения раскислителя с расплавом и ускорить процесс восстановления.

Углеродотермическое восстановление более прочных оксидов PbO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и др., содержащихся в технической меди и медном ломе, не происходит, о чем свидетельствует термодинамический анализ реакций [63]:



Для этих реакций температуры, при которых энергия Гиббса  $\Delta G^0 = 0$ , соответственно составляют 2257, 1530, 2503 К.

В связи с этим было проведено исследование и разработан состав флюса, обеспечивающий не только раскисление меди, но и рафинирование расплава от содержащихся в нем примесей, что особенно актуально при переплаве вторичного сырья. Температура плавления флюса не должна превышать 900 °С и при температуре приготовления композиционных сплавов 1200–1300 °С флюс должен иметь хорошую кроющую способность и достаточную жидкотекучесть. Физико-химические свойства флюса должны обеспечивать его агрессивность, т.е. растворять оксиды металлических примесей, а также растворять оксид хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и улучшать его усвоение. Во флюсе не должно присутствовать легколетучих хлоридов и фторидов, что особенно важно с экологической точки зрения. Составляющие флюса должны быть достаточно инертны к компонентам расплава, а также к углеродсодержащему покрову.

Одновременно решалась задача защиты медного расплава от насыщения водородом для получения высококачественных композиционных сплавов. В качестве эффективного раскислителя в составе покровно-рафинирующего флюса применили наноразмерный алмазографитовый порошок, за счет которого ускоряется процесс восстановления оксида меди благодаря его высокой удельной

поверхности и химической активности. Поскольку углерод не восстанавливает термодинамически прочные оксиды, содержащиеся в расплаве или образовавшиеся в результате окисления примесей металлов, для их удаления применяют фториды натрия и кальция, которые при 800 °С образуют эвтектику. С целью уменьшения токсичности этой системы рекомендуется вместо NaF применять криолит ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Солевой сплав эвтектического состава (80%  $\text{CaF}_2$  + 20%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) плавится при температуре 900 °С и образует при плавке меди жидкий покров, изолирующий металл от атмосферы. В результате обеспечивается достаточно надежная защита медного расплава от окисления, поскольку этот процесс будет контролироваться диффузией катионов металлов через слой флюса. Флюс содержит криолит и фторид кальция  $\text{CaF}_2$ , которые хорошо растворяют оксидные включения. Поверхностное натяжение фторида кальция и криолита составляют 250 мДж/м<sup>2</sup> и 148 мДж/м<sup>2</sup> соответственно. Поверхностное натяжение флюса системы 80 %  $\text{CaF}_2$ –20 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , рассчитанное методом аддитивности, составило ~230 мДж/м<sup>2</sup> [57]. В этой системе криолит является поверхностно-активным компонентом.

Известно, что удаление оксидных неметаллических включений определяется соотношением поверхностных энергий ( $\sigma$ ) на границах раздела фаз  $\sigma_{\text{Cu-в}}$ ,  $\sigma_{\text{Cu-ф}}$  и  $\sigma_{\text{ф-в}}$ . С термодинамической точки зрения этот процесс обусловлен убылью свободной энергии системы.

Убыль свободной энергии Гиббса [ $-\Delta G$ ] в процессе удаления включений:

$$\frac{\Delta G}{\omega} = \sigma_{\text{Cu-ф}} + \sigma_{\text{ф-в}} + \sigma_{\text{Cu-в}} \quad (10)$$

где  $\sigma_{\text{Cu-ф}}$ ,  $\sigma_{\text{ф-в}}$ ,  $\sigma_{\text{Cu-в}}$  – межфазное натяжение на границе фаз соответственно жидкий металл-жидкий флюс, жидкий флюс-оксидная фаза (включение), жидкий металл-оксидная фаза.

$$\Delta G < 0, \text{ если } \sigma_{\text{Cu-в}} > \sigma_{\text{Cu-ф}} + \sigma_{\text{ф-в}} \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{Cu-в}} > \sigma_{\text{Cu-ф}} > \sigma_{\text{ф-в}}$$

Работа разделения фаз, отнесенная к единице поверхности их раздела ( $W_a$ ), может служить основой характеристикой экстрагирования включения флюсом.

Условия экстрагирования включения флюсом:

$$W_{a(\phi-\epsilon)} > W_{a(Cu-\phi)} > W_{a(Cu-\epsilon)} \quad (12)$$

Для оценки рафинирующей способности флюса исследовали физико-химические свойства солей, входящих в состав флюса, и кинетику его растекания по поверхности оксидных включений. 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 всплывают на поверхность, смачиваются флюсом и переходят в шлак. Следует отметить, что фториды Ca и Al в небольших количествах могут растворять  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $PbO$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  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.

Удаление оксидных включений происходит в том случае, если они смачиваются флюсом лучше, чем жидким металлом. Как видно из рисунка 3.10, скорости растекания флюса по оксидным подложкам в первые  $2 \cdot 10^{-2}$  с весьма велики и составляют 17–25 см/с. В этот временной период наиболее интенсивно происходит изменение контактных углов. Скорость смачивания и растекания заметно снижается со временем и через 0,04–0,1 с становится незначительной. Значения контактных углов в этой области приняты для расчета работы адгезии флюса включением.

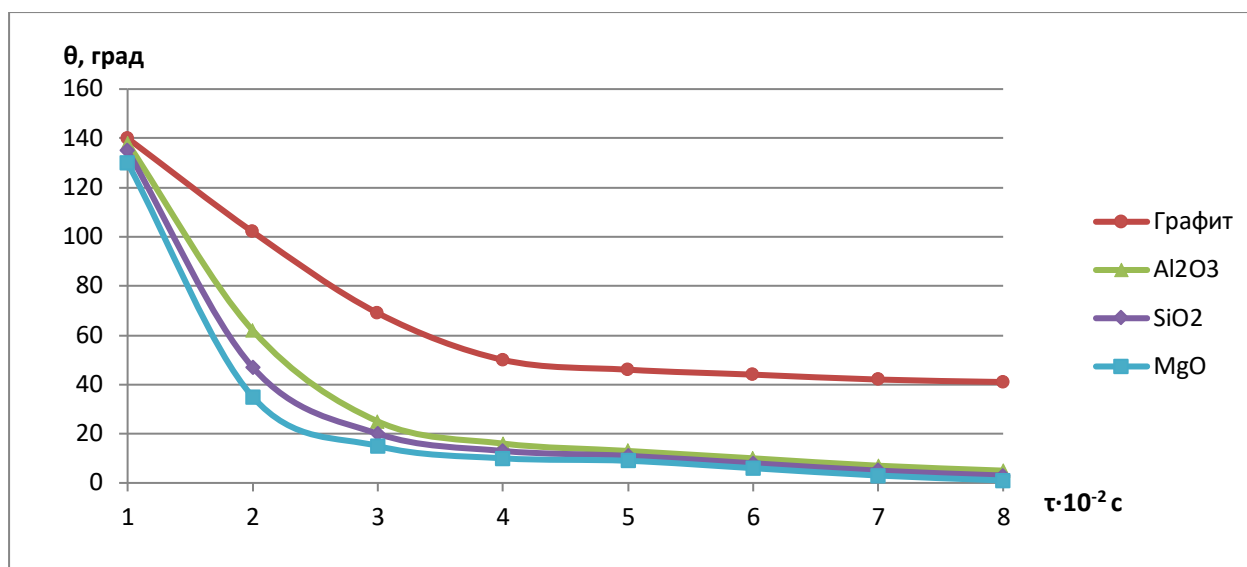


Рисунок 3.10 – Изменение краевых углов смачивания при растекании флюса по графиту и некоторым оксидам

Для расчета поверхностных натяжений флюса к включению, температурные зависимости поверхностного натяжения флюса системы 80 % CaF<sub>2</sub> + 20 % Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и краевых углов солевого расплава на графите и некоторых оксидах определяли из соотношения [57]:

$$\sigma_{\phi_2} = 230 - 0,128(t - 100) \quad (13)$$

$$W_a = \sigma_{\phi_2}(1 + \cos \theta) \quad (14)$$

Таблица 3.3 – Температурные зависимости поверхностного натяжения флюса и краевых углов солевого расплава на графите и некоторых оксидах

t, °C	Расчетные и экспериментальные значения поверхностных свойств						
	σ <sub>фг</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	θ, град			W <sub>a</sub> , мДж/м <sup>2</sup>		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазографит	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	алмазографит
1100	230	15	11	40	452	456	406
1200	217	12	9	33	429	431	399
1300	204	8	5	25	406	407	388

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

При расчете поверхностных свойств меди на границе с флюсом использовали правило Антонова [58]:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2, \quad (15)$$

где  $\sigma_{1,2}$  – межфазное натяжение на границе расслаивающихся жидкостей;

$\sigma_1$  – поверхностное натяжение первой жидкости (расплав меди);

$\sigma_2$  – поверхностное натяжение второй жидкости (солевой расплав)

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{1,2} \quad (16)$$

где  $W_a$  – адгезия фаз при контакте двух взаимно насыщенных жидкостей (система медь-флюс).

Высокие значения поверхностного натяжения меди на границе с соевым 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.

Таблица 3.4 - Поверхностные свойства расплава меди к флюсу.

t, °C	Расчетные значения поверхностных свойств			
	$\sigma_{\text{Cu-г}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{ф-г}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{Cu-ф}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>
1100	1296	230	1148	378
1200	1251	217	1116	352
1300	1243	204	1121	326

При расчете адгезии меди к включению использовали взятые из литературы [59] температурные зависимости поверхностного натяжения и краевых углов расплава меди на графите и некоторых оксидах.

$$\sigma_{\text{эк}}(\text{Cu}) = 1300 - 0,264(t - 1085^{\circ}\text{C}) \quad (17)$$

$$\theta_{\text{Cu-Al}_2\text{O}_3} = 238 - 0,081t \quad (18)$$

$$\theta_{\text{Cu-SiO}_2} = 214 - 0,063t \quad (19)$$

$$\theta_{\text{Cu-графит}} = 144 - 0,0017t \quad (20)$$

Таблица 3.5 - Поверхностные свойства расплава меди на границе с графитом и оксидами алюминия и кремния.

t, °C	Расчетные значения поверхностных свойств						
	$\sigma_{\text{фг}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , град			$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	алмазографит	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	алмазографит
1100	1296	145	149	142	234	185	275
1200	1251	138	140	142	321	293	265
1300	1243	132	133	142	411	395	264

Из таблицы видно, что работа адгезии меди к включениям имеет наименьшие значения.

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что флюс хорошо экстрагирует и удаляет включения из расплава.

### Выводы по главе

1. На основе данных о растворимости углерода, бора и переходных металлов в расплаве меди при технологических температурах выбраны исходные материалы для синтеза упрочняющих фаз.
2. На основе термодинамического анализа показана возможность синтеза в расплаве меди упрочняющих фаз (карбидов и боридов).
3. Для оценки совместимости карбидов и боридов с расплавом меди

определены углы смачивания медью этих материалов. Установлено, что краевой угол смачивания медью  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{CrB}_2$  при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  составляет  $45^\circ$  и  $25^\circ$  соответственно, и при дальнейшем повышении температуры происходит плавное уменьшение углов смачивания

4. Методом термического анализа доказано, что в процессе плавления катодной меди в кислородсодержащей газовой фазе происходит ее насыщение кислородом и выделение из раствора  $\text{O}_2$  в виде твердой оксидной фазы. Присутствующие в технической меди примеси повышают концентрацию растворенного кислорода, что отрицательно сказывается на качестве металла.

5. Получен эффективный состав флюса, защищающий расплав меди не только от кислорода, но и от водорода.

## Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ СПЛАВОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

### 4.1. Композиционные материалы на основе меди, упрочненные карбидными фазами

Для приготовления композиционных сплавов системы Cu-TiC использовали индукционную тигельную печь, в которой плавил медь марки М1 и перегревали расплав до 1150 °С. В расплав загружали губчатый титан и после его растворения вводили таблетированную лигатуру системы Cu-Cr-C. После выдержки расплава при заданной температуре в течение 20 мин для протекания синтеза керамических частиц и их равномерного распределения в объеме расплава, осуществляли его перемешивание. Разливку осуществляли в металлическую форму. Из полученного цилиндрического слитка диаметром 18 мм вырезали образцы для исследования микроструктуры и механических свойств.

В таблице 4.1 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 4.2 — микроструктура композиционного материала.

Таблица 4.1– Механические свойства меди марки М1 и композиционного материала на ее основе [62]

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 4.1 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.

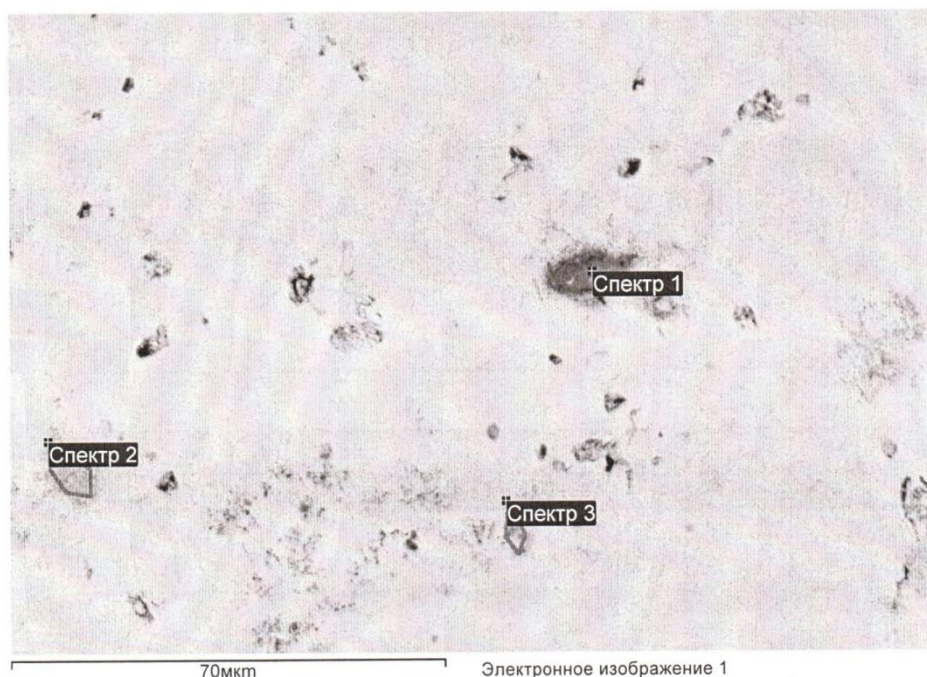
На рисунке 4.2 наблюдается равномерное распределение упрочняющих фаз в объеме медной матрицы. Отсюда можно сделать вывод, что улучшение смачивания, отражающее изменение межфазной энергии, влияет на структуру и свойства композиционного материала.



Рисунок 4.2 – Микроструктура КМ на основе меди, упрочненного дисперсными частицами TiC (x200)

Локальный рентгеноспектральный анализ, представленный на рисунке 4.3 совместно с данными анализа элементного состава материала, проведен для идентификации состава упрочняющих фаз.

Обработка результатов спектрального анализа позволила установить состав частицы спектра 1, соответствующий фазе TiC. В спектре 2 на границе включения с матрицей в переходной зоне имеется хромосодержащая фаза, что подтверждает поверхностную активность хрома в медном расплаве. В спектре 3 матрица представляет собой пересыщенный твердый раствор титана в меди, карбидная фаза (TiC) в чистом виде не выделяется.



Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)

Спектр	В стат.	C	O	Si	Ti	Cr	Cu
Спектр 1	Да	39.03		0.57	51.49		8.90
Спектр 2	Да	31.60		1.35	15.24	0.66	51.16
Спектр 3	Да	21.28	14.20	1.70	14.88		47.94
Макс.		39.03	14.20	1.70	51.49	0.66	51.16
Мин.		21.28	14.20	0.57	14.88	0.66	8.90

Все результаты в атомных %

Рисунок 4.3 – Результаты рентгеноспектрального анализа

Таким образом, представленный способ упрочнения меди обеспечивает максимально возможную чистоту поверхности контактирующих фаз, а как следствие – хорошую адгезионную связь матрицы и наполнителя.

В следующей серии опытов оценили возможность армирования технической меди дисперсными частицами карбида хрома. Сплавы системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> получали в печи сопротивления с графитовым тиглем. В первой серии плавки в качестве исходного материала использовали катодную медь марки М00, после расплавления которой и перегрева до 1200 °С вводили фосфористую медь для раскисления. Затем с помощью колокольчика в медной фольге вводили смесь порошкообразного хрома и алмазографитового порошка из расчета синтеза

частиц карбида хрома в заданном количестве. Расплав интенсивно перемешивали графитовым стержнем, выдерживали в течение 10 мин под слоем покровно-рафинирующего флюса и разливали в металлический кокиль для получения образцов высотой 100 мм и диаметром 15 мм. Во второй серии опытов в графитовом тигле плавил медь марки МЗ, в которую без предварительного раскисления при 1350 °С с помощью колокольчика в медной фольге вводили смесь порошкообразного хрома (фракции до 1 мм) и алмазграфитового порошка для синтеза в системе карбида хрома. Расплав разливали в металлический кокиль.

Результаты механических испытаний представлены на рисунке 4.4 [66].

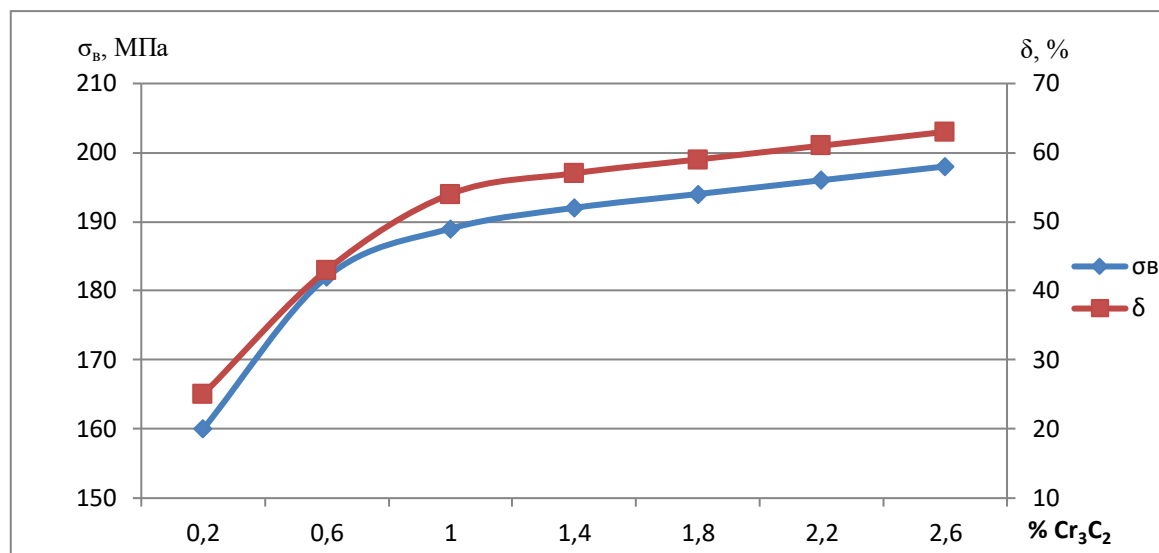


Рисунок 4.4 – Влияние содержания карбида хрома в литой меди марки МЗ на временное сопротивление ( $\sigma_{\text{в}}$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ).

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания карбида хрома, синтезированного в медном расплаве, повышается прочность и в 2–3,5 раза возрастает пластичность композита по сравнению не только с пластичностью меди общего назначения, но и рафинированной катодной медью. Получение сплавов, сочетающих высокую прочность (за счет дисперсного упрочнения) с высокой пластичностью (за счет глобулярной морфологии упрочняющей фазы, размеры которой менее 2 мкм и равномерно распределенной в бескислородной пластичной медной матрице) делают возможным использование пластической

деформации для получения тонкостенных изделий. Это также свидетельствует о высокой рафинирующей способности алмазографита, что, по-видимому, связано с уменьшением сегрегации примесей внедрения по границам зерен.

Прочностные характеристики дисперсно-упрочненного материала во многом определяются его структурой. Микроструктура литых медных образцов с различным содержанием упрочняющих фаз представлена на рисунке 4.5.

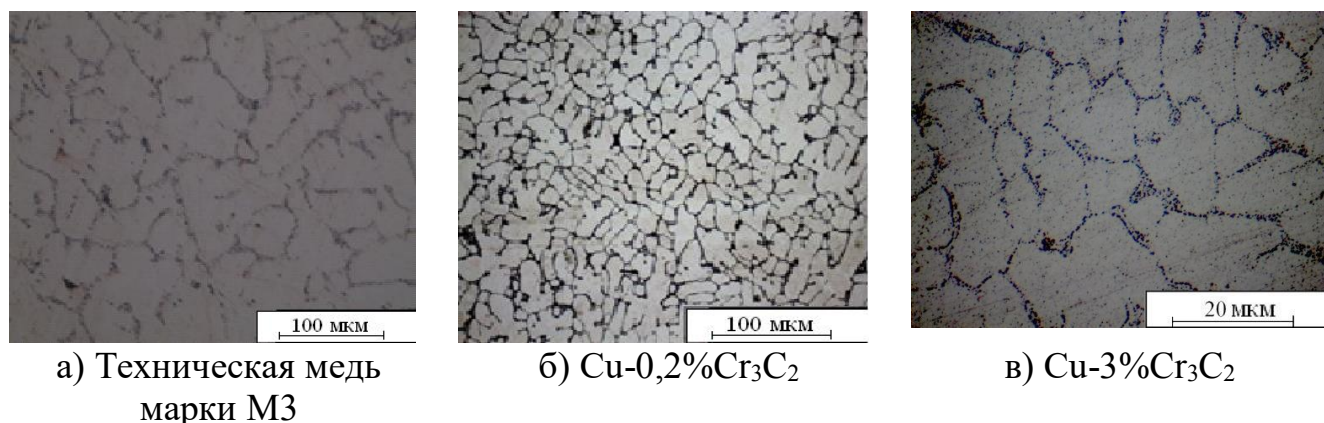


Рисунок 4.5 – Микроструктура литой меди (травл. FeCl<sub>3</sub>)

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 4.5, б). Этому способствует хорошее смачивание тугоплавких частиц карбидов расплавом меди и отсутствие химического взаимодействия при температурах опыта. Материал с мелкозернистой структурой имеет более высокие механические характеристики. Дальнейшее увеличение содержания карбидов хрома приводит к образованию дисперсно-упрочненного материала. При этом эффект упрочнения достигается за счет торможения движения дислокаций частицами упрочняющей фазы. На рисунке 4.5, 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. Для получения композитов с более высокой прочностью необходимо повысить содержание мелкодисперсной (менее 1 мкм) упрочняющей фазы до 3–5 %, и обеспечить их равномерное распределение в объеме матрицы. Данное значение содержания

упрочняющей фазы определено экстраполяцией кривой на рисунке 4.4 до данного содержания карбида хрома. В этом случае композиционный материал на медной основе по физико-механическим свойствам не будет уступать дисперсионно-твердеющим хромовым бронзам, а по пластичности значительно превосходить их. При этом нет необходимости в проведении термической и термомеханической обработки материала для придания ему оптимальных эксплуатационных и физико-механических свойств.

## **4.2. Композиционные материалы на основе меди, упрочненные боридными фазами.**

### **4.2.1. Влияние содержания упрочняющей фазы на механические свойства и удельную электропроводность меди.**

С каждым годом возрастают требования к электротехническим материалам, в частности, особенностью работы разрывных контактов является то, что в момент замыкания-размыкания контакт подвергается воздействию высоких температур. В связи с этим одним из главных требований к таким материалам является стабильность свойств при повышенных температурах. Также немаловажным для материалов электротехнического назначения является наличие мелкозернистой структуры, т.к. известно, что повышение температуры сопровождается ростом зерна.

Для изделий, работающих в жестких температурно-силовых условиях (например, для электродов контактной сварки) очень важно относительно высокое значение термодинамической стабильности упрочняющей фазы. Этому условию отвечают бориды хрома, которые начинают окисляться при 600–700 °С, т.е. они более устойчивы, чем хром [88, 89]. 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 [48, 90, 91].

Композиционные сплавы системы Cu-CrB<sub>2</sub> получали в печи сопротивления с графитовым тиглем. В качестве исходного материала брали медь марки МЗ и после раскисления ее наноразмерным углеродом при 1250 °С в медной фольге вводили смесь порошкообразного хрома (фракции до 1 мм). Расплав выдерживали в течение 5 минут под слоем покровно-рафинирующего 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 и разливали в металлический кокиль [78].

Для подтверждения синтеза упрочняющей фазы CrB<sub>2</sub> в расплаве проведен рентгенофазовый анализ на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. На рисунке 4.6 представлена дифрактограмма дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-0,5%CrB<sub>2</sub>.

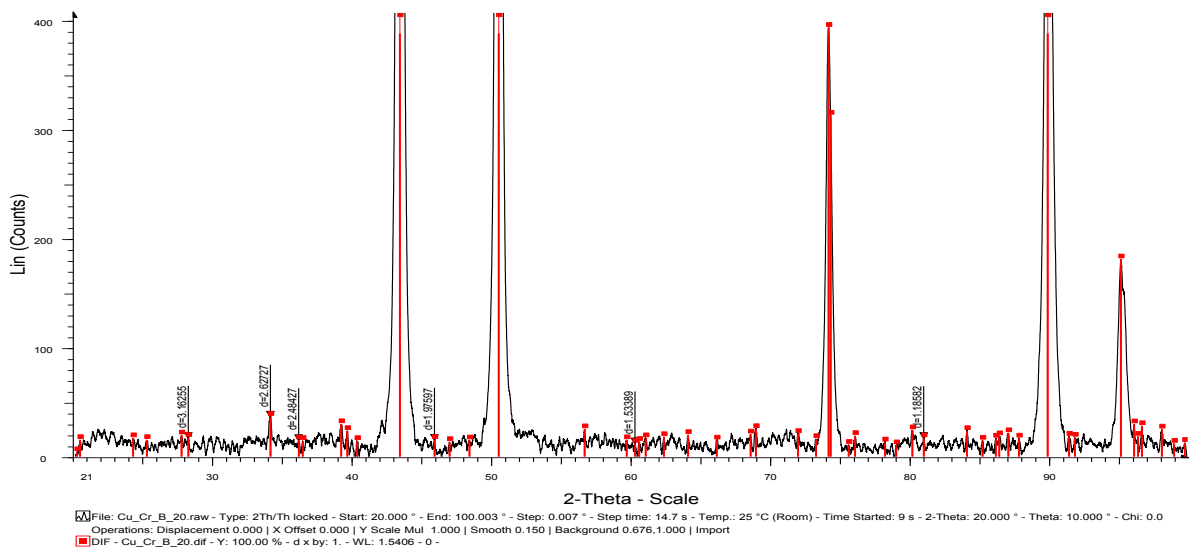


Рисунок 4.6 – Дифрактограмма дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-0,5%CrB<sub>2</sub>.

Высокие пики – это чистая медь, а низкие, отмеченные красным квадратом, соответствуют дибориду хрома.

На рисунке 4.7 представлена зависимость содержания CrB<sub>2</sub> в литой меди на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) при комнатной и повышенной температурах [65].



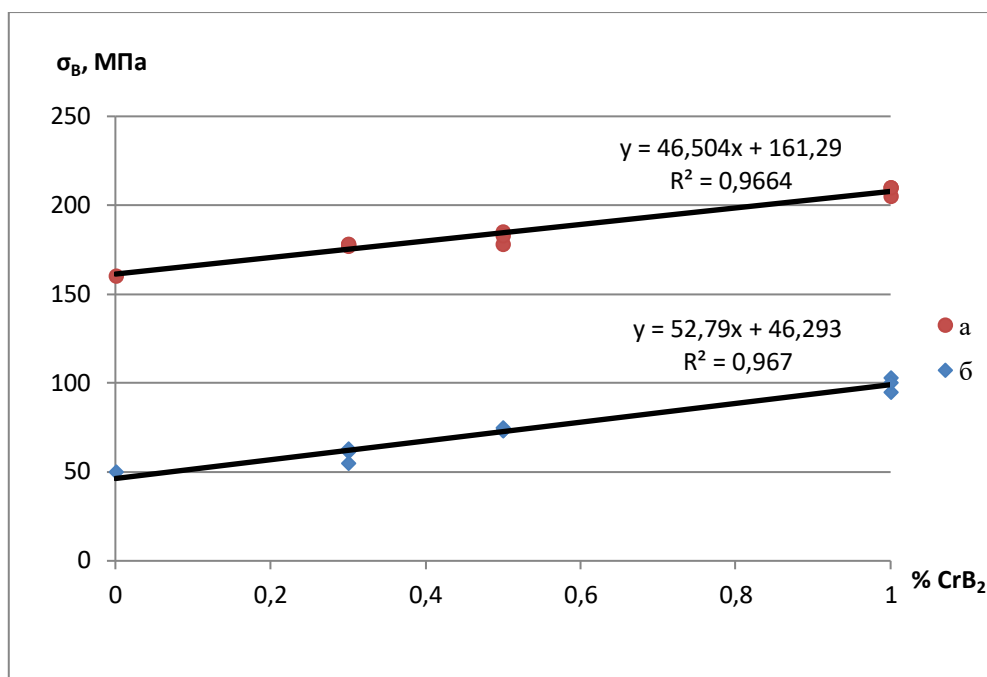


Рисунок 4.7 – Влияние содержания борида хрома в литой меди марки МЗ на временное сопротивление ( $\sigma_B$ ) при 20 °С (а) и 350 °С (б).

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 раза при комнатной и повышенной температурах, соответственно (рисунок 4.7). Так, для образца, содержащего 1,0 масс. % CrB<sub>2</sub>, временное сопротивление разрыву при температуре 350 °С составляет 100 МПа, а для образца из технической меди марки МЗ – 48 МПа, что делает возможным использование данного материала для деталей, работающих при повышенных температурах эксплуатации.

На рисунке 4.8 представлена зависимость удельного электрического сопротивления (УЭС) меди от содержания борида хрома в литом меде матричном КМ.

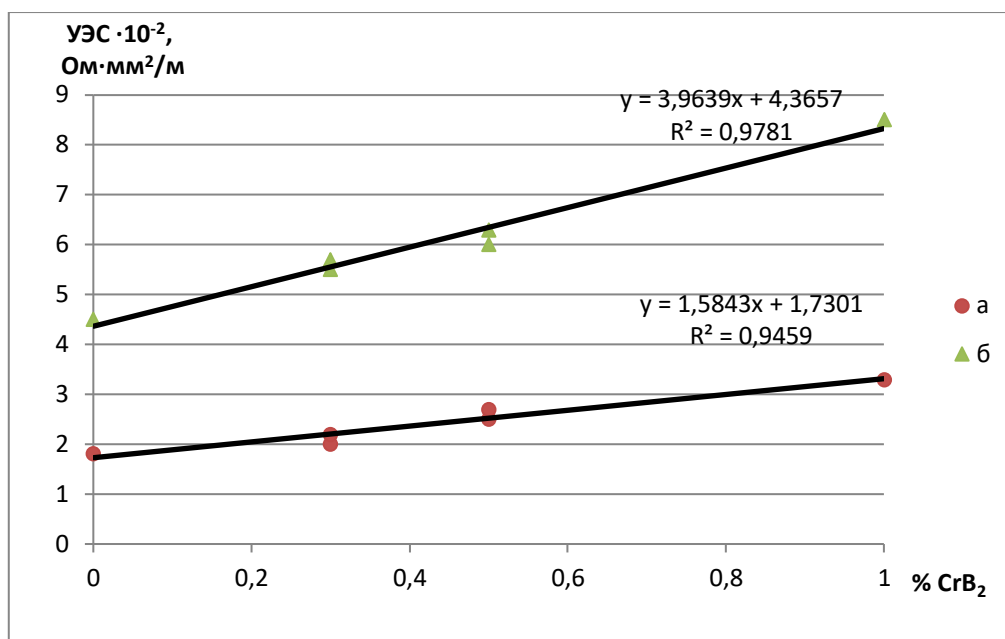


Рисунок 4.8 – Влияние содержания упрочняющей фазы на удельное электрическое сопротивление меди при 20 °C (а) и при 350 °C (б).

Удельное электросопротивление чистой меди при 20 °C составляет  $1,7 \cdot 10^{-2}$  Ом·м. При увеличении содержания боридной фазы до 0,5 % оно повышается примерно на 35 %, что является допустимым для электротехнической меди. Отметим также повышение при этих концентрациях прочности материала на 20 % и на 20–30 % твердости в сравнении с чистой медью. С повышением температуры до 350 °C электропроводность композита и чистой меди снижается в 2,2 раза, однако при этом прочность композиционного материала остается значительно выше прочности меди.

#### 4.2.2. Влияние содержания упрочняющей фазы на макроструктуру и твердость меди.

На рисунке 4.9 представлена зависимость твердости полученных образцов и размера зерна от содержания бориды хрома в медематричном композиционном материале, а на рисунке 4.10 – макроструктура полученных образцов.



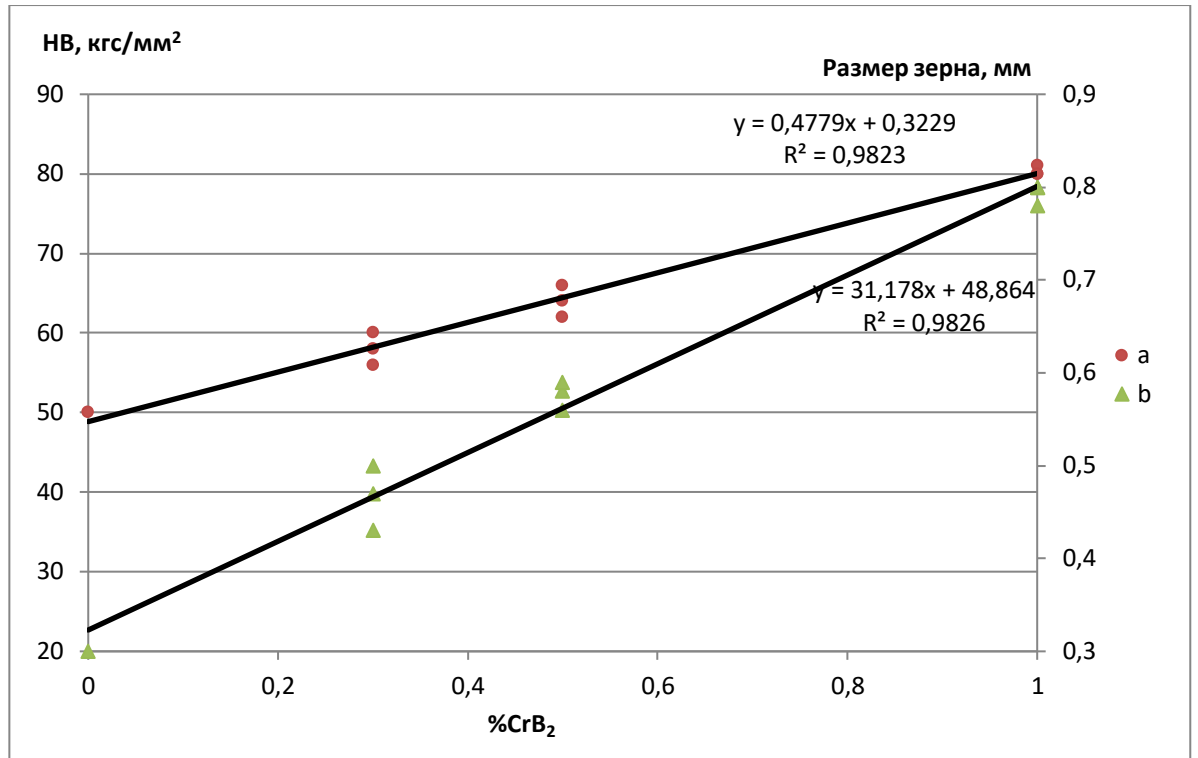


Рисунок 4.9 - Влияние содержания боридов хрома в литой меди марки МЗ на твердость (а) и размер зерна (б)

Согласно полученным результатам, с повышением содержания боридов хрома на 60% увеличивается твердость КМ. Однако размер зерна также растет.



Рисунок 4.10 – Макроструктура полученных образцов (а – чистая медь; б – КМ системы Cu-CrB<sub>2</sub>)

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

Укрупнение зерен может быть вызвано несколькими факторами. Во-первых, в процессе синтеза происходит выделение из раствора Cr и В в виде частиц  $\text{CrB}_2$  по экзотермической реакции, и как следствие увеличивается перегрев расплава в тигле, что способствует росту зерна.

Во-вторых, при нагреве и плавлении медь окисляется с образованием закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и легкоплавкой эвтектики, которая располагается по границам зерен, снижая ее механические свойства и способность к пластической деформации. Основу эвтектики (светлое поле на рисунке 4.10, а) составляет твердый раствор кислорода в меди. Получение композиционного материала на медной основе связано с перегревом расплава до  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , а при этой температуре происходит плавление  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $1234,8\text{ }^\circ\text{C}$ ). Свыше температуры плавления в равновесии находятся жидкая медь, насыщенная кислородом и оксидная жидкая фаза, насыщенная медью. Жидкий оксид меди не смачивает частицы  $\text{CrB}_2$ , поэтому возможно их укрупнение с образованием конгломератов (рисунок 4.10, б). Кроме того, жидкая медь не смачивает жидкий оксид меди, в результате чего возможна коалесценция, способствующая образованию крупных капель.

#### **4.2.3. Исследование влияния термоскоростной обработки, микролегирования редкоземельными металлами и модифицирования кадмием на микроструктуру меди марки М1 и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе**

В литературе известно [60], что перегрев расплава и последующее его быстрое охлаждение способствует улучшению структуры. В работе [61] была изучена температурная зависимость электросопротивления меди марки М1. На рисунке 4.11 представлена политерма удельного электросопротивления меди в интервале температур от  $1000$  до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ .

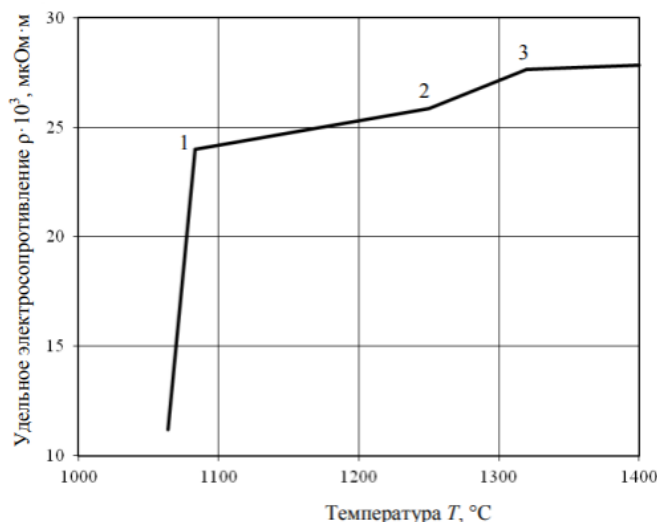


Рисунок 4.11 - Зависимость удельного электросопротивления меди марки М1 от температуры

В интервале температур 1250–1320 °C наблюдается аномальный характер изменения удельного электросопротивления меди. Точка 1 характеризуется началом плавления меди. В точке 2, согласно проведенному термическому анализу [64], происходит плавление оксидной фазы Cu<sub>2</sub>O ( $t = 1234,8^{\circ}\text{C}$ ). Свыше температуры 1320 °C образуется гомогенная структура жидкой меди, в равновесии находятся жидкая оксидная фаза и жидкая медь, это подтверждается диаграммой состояния системы Cu-Cu<sub>2</sub>O [54].

В условиях открытой плавки и литья медь окисляется. В окисленной меди при температуре эвтектики растворяется 0,39 масс. % кислорода. С повышением температуры, что необходимо для синтеза упрочняющих фаз в расплаве, растворимость кислорода возрастает. В соответствии с диаграммой состояния системы Cu-O в интервале температур 1083–1236 °C в расплаве на основе меди существует равновесие между насыщенным раствором кислорода в жидкой меди и твердыми частицами Cu<sub>2</sub>O. В процессе понижения температуры и последующего затвердевания металла резко уменьшается растворимость кислорода, что способствует выделению из него избыточной оксидной фазы в виде Cu<sub>2</sub>O или эвтектики (Cu + Cu<sub>2</sub>O). Вредное влияние кислорода в электротехнической меди частично устраняется ее раскислением наноразмерным

углеродом [54]. Однако, количество оксидных включений, остающихся в расплаве, снижает качество дисперсно-упрочненного сплава.

Как показали многочисленные исследования, разрушение микрогетерогенности в системах с эвтектикой и монотектикой возможно в условиях высоких температур. Высокотемпературная обработка положительно влияет на морфологические особенности структуры сплава при затвердевании слитков [67, 68]. Следует отметить, что высокий перегрев расплава способствует повышению окисленности металла и увеличению среднего размера синтезируемых в расплаве упрочняющих фаз. Температуру гомогенизации можно снизить введением в расплав поверхностно-активных веществ (ПАВ), применение которых также необходимо для улучшения смачивания армирующих частиц матричным расплавом и получения мелкозернистой структуры композита. В процессе формирования структуры дисперсно-упрочненных сплавов необходимо обеспечить ограничение роста частиц упрочняющих фаз и их равномерное распределение в металлической матрице. В связи с изложенным, исследовали условия формирования структуры меди и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе с применением поверхностно-активных веществ в качестве модификатора и микролегирующих добавок, воздействующих на структуру и свойства медематеричного композита.

Известно, что примеси, образующие в меди твердые растворы, резко снижают ее электропроводность. В соответствии с этим, химические элементы, выступающие в роли модификатора, должны обладать низкой растворимостью в твердом металле или сплаве и ограниченной – в жидком. Поэтому они должны иметь сравнительно крупные размеры атомов и большие молярные объемы в сравнении с медью, а также быть поверхностно-активными, т.е. понижать поверхностное натяжение расплава меди на границе с газовой фазой и межфазное натяжение на границе расплав-кристалл. Желательно, чтобы плотность ПАВ была близка к плотности меди. С учетом установленных требований для модификаторов и микролегирующих добавок, улучшающих структуру и свойства

литой меди и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе, выбрали поверхностно-активные вещества, необходимые свойства которых по справочным данным [69, 70] приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Свойства металлов, использованных при выборе модификаторов и микролегирующих добавок

Элемент	Температура плавления, $T_{пл}$ , °С	Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	Атомный радиус, Å	Молярный объем, $V \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	Поверхностное натяжение $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	Растворимость в твердом металле, $C_s$ , ат. %
Cu	1083	8,04	1,28	7,90	1320	–
Y	1502	4,39	1,80	20,26	870	0,001
La	920	5,98	1,87	23,23	701	0,001
Ce	797	6,69	1,82	20,91	735	0,001
Cd	321	7,987	1,52	14,07	627	0,26 при 300 °С

Как следует из таблицы 4.2, редкоземельные (Y, La, Ce) и переходный (Cd) металлы имеют сравнительно крупные размеры атомов, поэтому практически не растворимы в твердой меди, что не оказывает существенного влияния на ее электропроводность и теплопроводность.

Редкоземельные металлы, добавляемые в медь в количестве до 0,1 масс. %, уменьшают размер зерна в структуре меди, способствуют повышению ее прочности и пластичности [71,72]. В виду низкой температуры плавления кадмия его вводят в расплав в виде модифицирующей лигатуры системы Cu-Cd с содержанием кадмия 0,9–1,2 масс. %, температура плавления которой 1040 °С. Медь, модифицированная кадмием, почти не отличается по электропроводности от чистой меди, но заметно превосходит ее по прочности и твердости [73].

В работе для улучшения структуры меди и дисперсно-упрочненных сплавов на ее основе применили комплексную добавку, состоящую из двух поверхностно-активных веществ (Cd и РЗМ), 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. Из таблицы 4.2 следует, что кадмий имеет наименьшую величину поверхностного натяжения 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  $O_2$  и S. Введение РЗМ в медь, имеющих более высокую по сравнению с кадмием химическую активность к кислороду и сере (таблица 4.3), 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 находится соединения  $Cu_6Ce$  ( $Cu_6La$ ) [74], которые могут адсорбироваться на поверхности частиц упрочняющих фаз диборида хрома и предотвращать их укрупнение за счет коагуляции.

В соответствии с предложенной концепцией улучшения свойств дисперсно-упрочненных сплавов с применением комплексного воздействия на расплав модификатора и микролегирующей добавки, разработали новый способ получения литого медематричного композита электротехнического назначения [75].

Таблица 4.3 – Энергии Гиббса и константы равновесия реакций в области технологических температур получения медематричных композиционных сплавов, рассчитанных с применением программы HSC Chemistry 8.0

Реакция	Результат			
	T, °C	$\Delta G$ , кДж/моль	K	logK
$2\text{Ce}+3\text{Cu}_2\text{O}=\text{Ce}_2\text{O}_3+6\text{Cu}$	1000	-1221,952	$1,375 \cdot 10^{50}$	50,138
	1200	-1215,680	$1,285 \cdot 10^{43}$	43,109
	1250	-1214,621	$4,544 \cdot 10^{41}$	41,657
$\text{Cd}+\text{Cu}_2\text{O}=\text{CdO}+2\text{Cu}$	1000	-53,041	$1,116 \cdot 10^{42}$	2,176
	1200	-48,857	$2,743 \cdot 10^{34}$	1,732
	1250	-47,959	$7,560 \cdot 10^{32}$	1,645
$3\text{Ce}+4\text{Cu}_2\text{S}=\text{Ce}_3\text{S}_4+8\text{Cu}$	1000	-1024,775	$1,501 \cdot 10^2$	42,048
	1200	-971,165	$5,401 \cdot 10^1$	34,438
	1250	-958,651	$4,414 \cdot 10^1$	32,879
$\text{Cd} + \text{Cu}_2\text{S} = \text{CdS} + 2\text{Cu}$	1000	3,769	$7,004 \cdot 10^{-1}$	-0,155
	1200	16,644	$2,569 \cdot 10^{-1}$	-0,590
	1250	19,641	$2,120 \cdot 10^{-1}$	-0,674

Исследования проводили на образцах меди марки М1 – базовый состав 1 и дисперсно-упрочненных сплавов системы Cu-CrV<sub>2</sub> составов 2, 3, 4 с содержанием упрочняющей фазы в количестве 0,3; 0,5 и 1,0 масс. % соответственно [92]. Медь плавил в графитовом тигле под покровом флюса, перегревали расплав до 1250–1260 °C и раскисляли наноразмерным алмазграфитовым порошком. Затем в расплавленную медь под зеркало металла вводили в медной фольге реакционную 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 процесса растворения и синтеза упрочняющей фазы. Расплав перемешивали, охлаждали до 1200 °C, вводили микролегирующую и модифицирующую добавки. Далее производили отбор проб расплава пробоотборником с использованием установки для анализа макроструктуры и модифицирующей комплексной добавки, показанной на рис. 4.12. Устройство для исследования модифицирующей способности лигатур работает следующим образом [95]. Включают подачу воды сбоку в кристаллизационную ванну, в центре которой в посадочном гнезде установлен пробоотборник. Заранее подготовленный металл заливали непосредственно в пробоотборник. В ходе процесса кристаллизации образца происходит фиксация показаний датчиков контроля температуры и контроля расхода воды с помощью расходомера.

Пробоотборник находится в ванне до полного остывания. После кристаллизации проб производили вырезку образцов согласно рисунку 4.13 для проведения металлографических исследований. Структуру и свойства нового материала исследовали в сравнении со свойствами медематричных композитов, изготовленных по известным технологиям.



Рисунок 4.12 - Общий вид устройства для исследования модифицирующей способности комплексной добавки

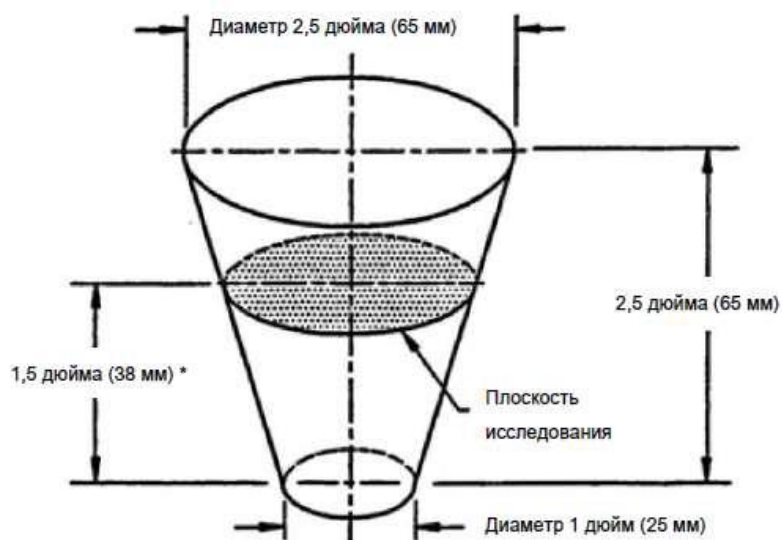


Рисунок 4.13 – Схема вырезки образцов для исследования макроструктуры



В первой серии опытов дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-CrV<sub>2</sub> выплавляли при 1250–1260 °С без применения модификаторов. Макро- и микроструктура образцов, изготовленных в водоохлаждаемом стальном кокиле, приведена на рисунке 4.14. Структура образцов характеризуется столбчатым строением, большой протяженностью границ между структурными зонами и обладает анизотропией свойств, о чем свидетельствуют неравномерные значения твердости по сечению образца (таблица 4.4).

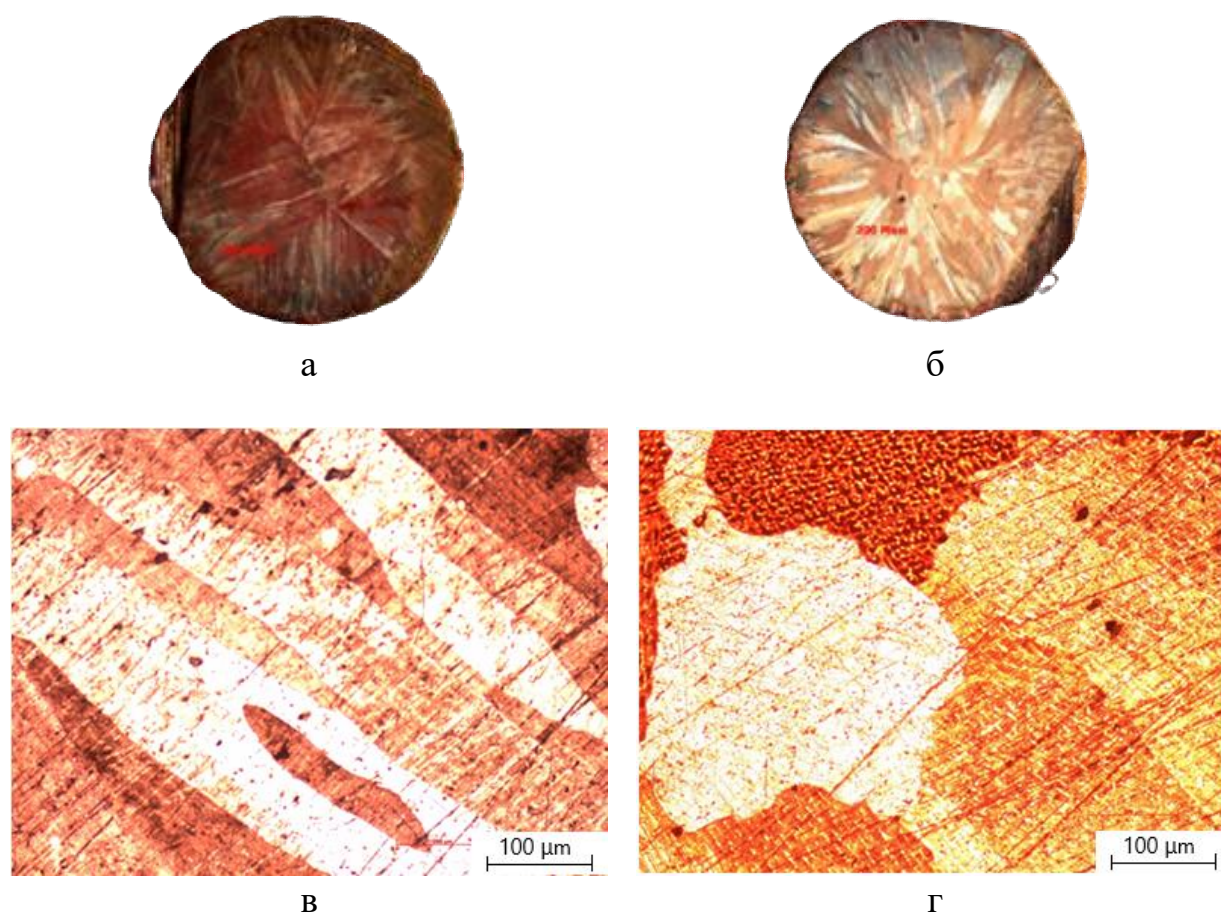


Рисунок 4.14 – Макроструктура (а, б) и микроструктура (в, г) образцов дисперсно-упрочненной меди, полученных в водоохлаждаемом стальном кокиле: а, в (сплав 2); б, г (сплав 3).

Измерение твердости проводили в 7 точках от поверхности образца внутрь с интервалом 10 мкм по телу зерен во всех структурных зонах при нагрузке 200 гс. Среднее значение микротвердости исследуемых образцов находится в пределах

69,6–72,7 HV, что в 1,9 раза выше твердости литой меди без армирующих добавок.

Таблица 4.4 – Значения микротвердости по Виккерсу в структурных зонах образцов из дисперсно-упрочненных сплавов

Маркировка образца и состав сплава	Микротвердость HV							Среднее значение твердости
2. Cu-0,3 CrB <sub>2</sub>	70,1	69,6	69,3	63,4	68,8	77,9	68,5	69,6
3. Cu-0,5 CrB <sub>2</sub>	69,4	72,8	71,8	72,8	69,6	71,5	73,8	71,6
4. Cu-1,0 CrB <sub>2</sub>	74,2	71,5	72,2	67,3	67,3	66,6	90,0	72,7

Для уменьшения зоны столбчатых кристаллов и получения более мелкозернистой структуры оценили факторы, влияющие на структуру и свойства медематричных композиционных сплавов: перегрев расплава, его модифицирование и скорость охлаждения в металлической форме.

Известно, что термоскоростная обработка расплава меди оказывает положительное влияние на процессы структурообразования [76]. Уменьшению среднего размера зерна меди марки М1 способствует также ее модифицирование редкоземельными металлами [77]. Эти рекомендации проверили при получении литых образцов меди марки М1. Установлено, что перегрев расплава до 1320 °С с последующим модифицированием мишметаллом марки МЦ50ЖЗ и заливкой в стальной кокиль способствуют переходу от столбчатой структуры к округлой зеренной структуре, а при заливке расплава в водоохлаждаемый стальной кокиль наблюдается измельчение кристаллической структуры (рисунок 4.15). При этом средний размер зерна уменьшается от 0,55 до 0,25–0,30 мм.

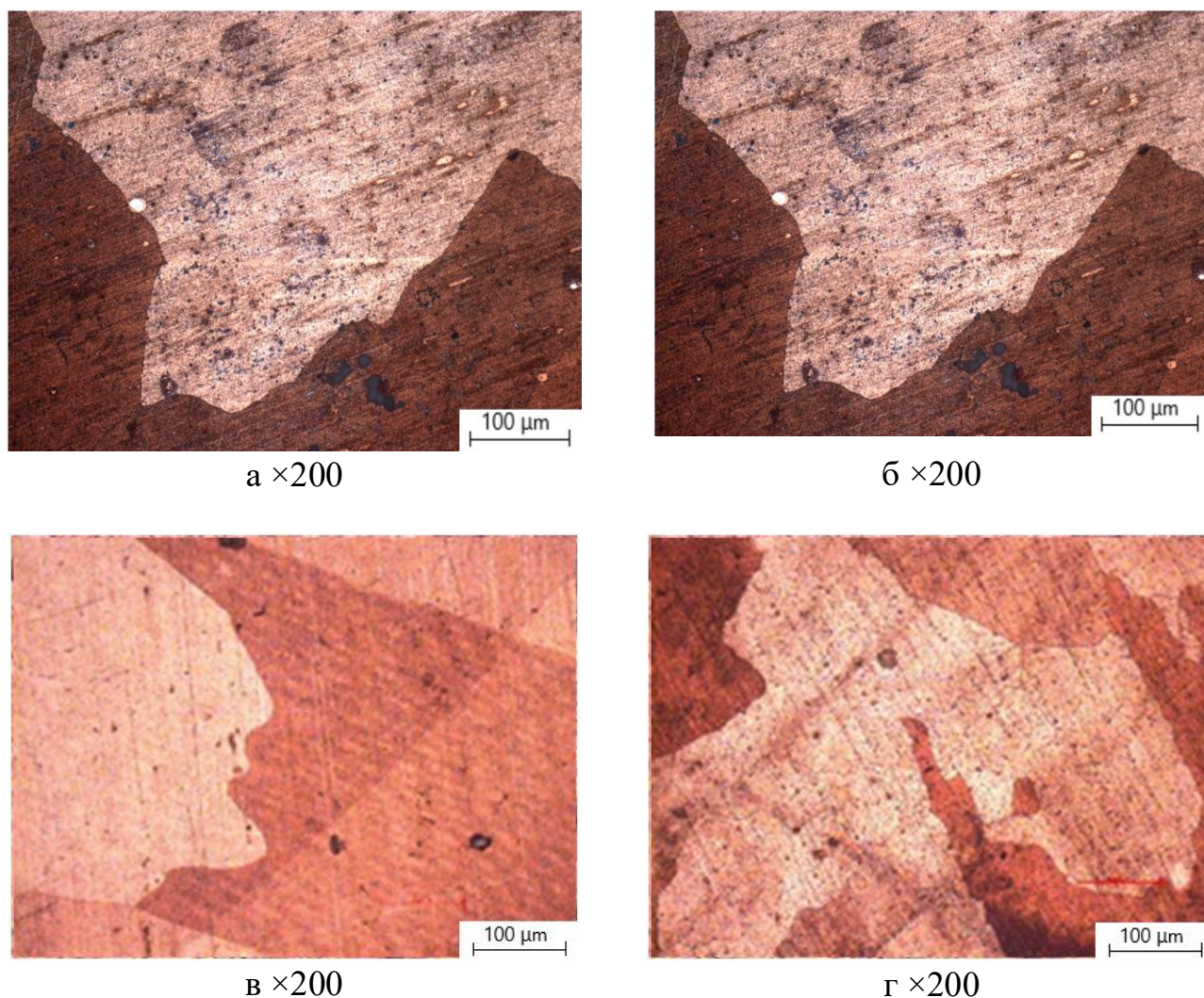


Рисунок 4.15 – Микроструктура образцов меди марки М1 в зависимости от количества введенного модификатора (а, б, в) и скорости охлаждения (в, г): а – без модификатора; б – 0,03 % модификатора; в – 0,1 % модификатора; г – 0,1 % модификатора (водоохлаждаемый кокиль)

Однако высокий перегрев расплава, как отмечено выше, повышает его окисление. 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. 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 4.16).

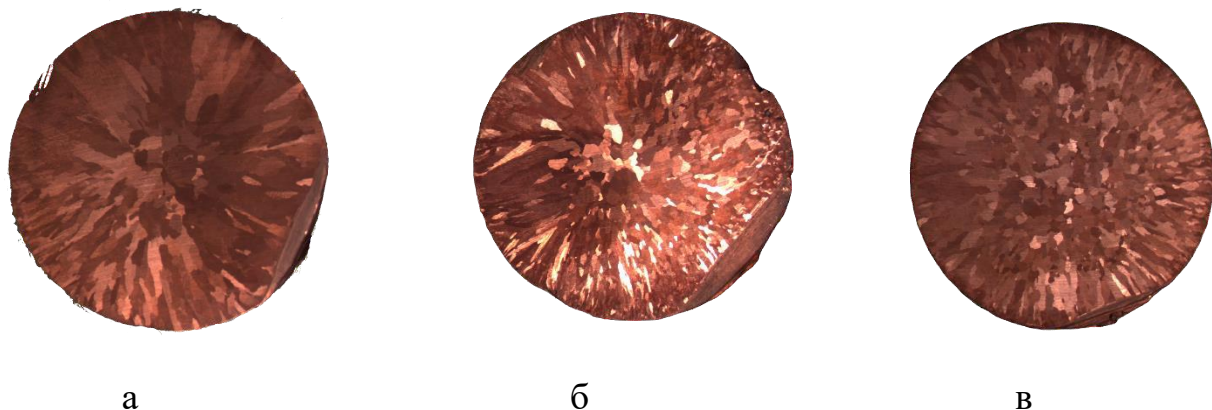


Рисунок 4.16 – Макроструктура образцов дисперсно-упрочненного сплава Cu-1,0 % масс. CrV<sub>2</sub>: а – без модификатора; б – модифицированного кадмием (0,05 %) и микролегированного РЗМ (0,05 %); в – модифицированного кадмием (0,1 %) и микролегированного РЗМ (0,1 %)

Средний размер зерна меди, модифицированной кадмием, снижается с 0,5 до 0,35 мм, а композиционного сплава на ее основе (Cu-0,5 масс. % CrV<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 4.5). Удельная электропроводность композиционного сплава при комнатной температуре остается на уровне 79 %, а при 350 °С – 60 %, что отвечает требованиям, предъявляемым к сплавам электротехнического назначения.

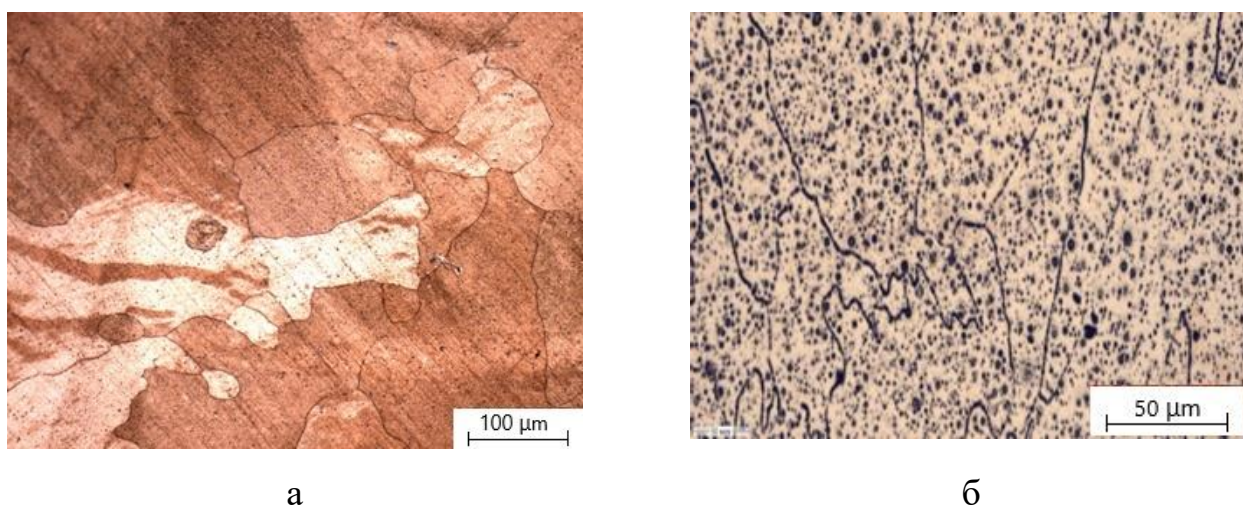


Рисунок 4.17– Микроструктуры образцов дисперсно-упрочненного сплава Cu-1 масс. % CrB<sub>2</sub> модифицированных кадмием (0,1%) и микролегированных РЗМ (0,1%)

Таблица 4.5 – Физико-механические свойства ЛКМ

№	Материал	Твердость, НВ, кгс/мм <sup>2</sup>	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , МПа	Средний размер зерна, мм	Удельное электросопротивление $\cdot 10^{-2}$ Ом $\cdot$ 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 ЛКМ при вводе РЗМ обеспечивается за счет уменьшения среднего размера упрочняющей фазы, частицы которой приобретают глобулярную форму диаметром менее 2 мкм (рисунок 4.17). Этому способствует

адсорбция интерметаллидной фазы ( $\text{Cu}_6\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_6\text{La}$ ) на поверхность синтезируемых в расплаве меди частиц диборида хрома, улучшающая их смачивание расплавом меди и предотвращающая коагуляцию.

#### **4.3. Сравнение структуры и свойств литого дисперсно-упрочненного материала на основе меди с известными аналогами**

Технически чистая медь практически не используется для изготовления материалов электротехнического назначения ввиду ее низкой прочности. Наибольшее распространение получила хромовая бронза БрХ (0,5–1,0% Cr), которая подвергается закалке с 850–950 °С и последующему старению при 400 °С. Выделяющаяся равновесная фаза представляет собой чистый хром. Термомеханическая обработка существенно увеличивает прочностные характеристики дисперсионно-твердеющего сплава. Однако при температурах эксплуатации хромовой бронзы выше 530 °С происходит ее разупрочнение за счет коагуляции включений хрома.

Высокой тепло- и электропроводностью обладает кадмиевая бронза БрКд, содержащая до 1,2 % кадмия. Однако кадмий обладает высокой токсичностью и низкими температурами плавления и кипения, поэтому при горячей обработке таких сплавов необходимо применять меры предосторожности.

В структуре технической меди, а также дисперсионно-твердеющей хромовой бронзы ввиду их высокой теплопроводности преобладают вытянутые в направлении отвода тепла кристаллические зерна, как это видно из рисунка 4.18 а, г, б, д, что вызывает анизотропию свойств.

Полученные в данной работе дисперсно-упрочненные сплавы на медной основе сравнили по структуре и свойствам с известными аналогами.

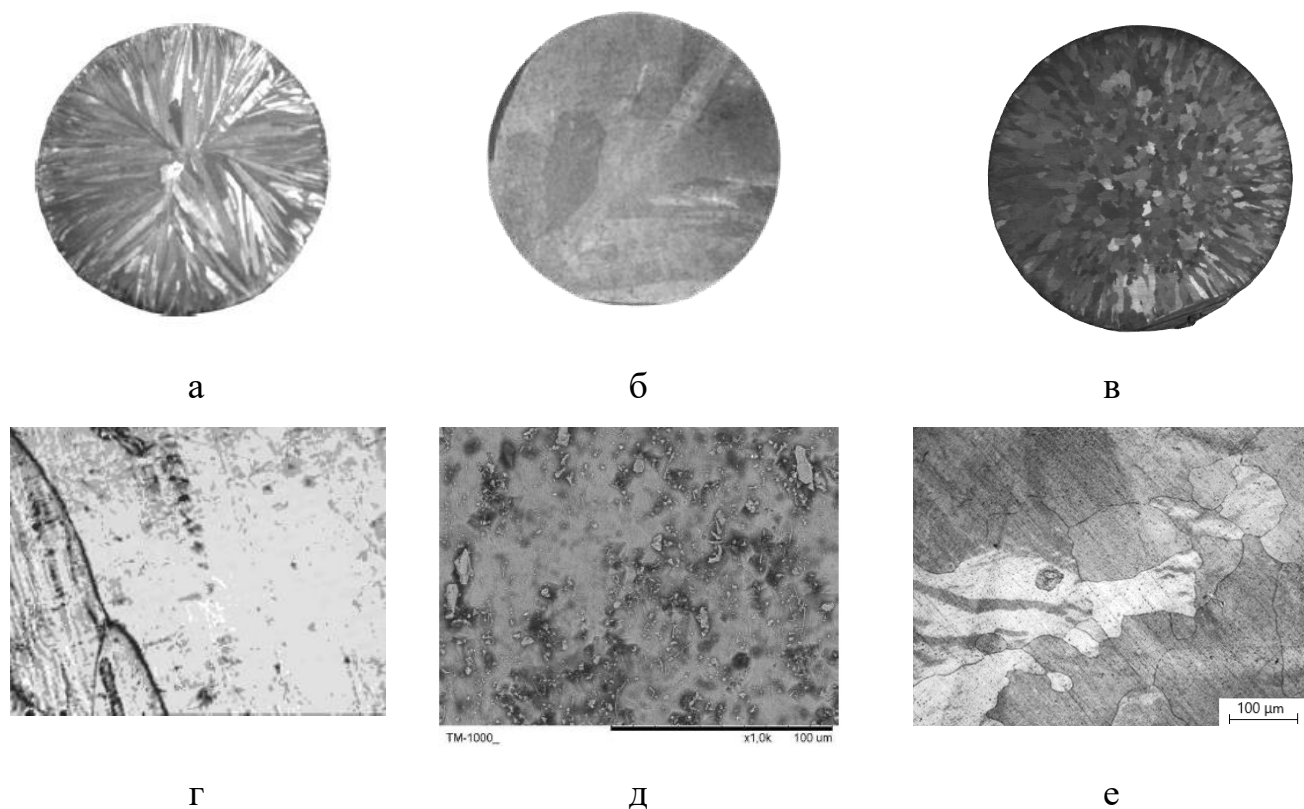


Рисунок 4.18 – Макро- и микроструктура медных сплавов: а, г – техническая медь марки М1; б, д – хромовая бронза БрХ1; в, е – дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-CrV<sub>2</sub>

Как видно из рисунка 4.18 в, е, полученный дисперсно-упрочненный композит отличается мелкозернистой равноосной структурой, что оказывает положительную роль в формировании свойств материала.

В таблице 4.6 приведены физико-механические свойства дисперсно-упрочненных сплавов в сравнении со свойствами известных аналогов.

Таблица 4.6 – Сравнительная характеристика механических свойств известных и разработанных сплавов электротехнического назначения на основе меди

Наименование материала	Твердость, НВ, кгс/мм <sup>2</sup>	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение, %	Удельная электропроводность в % IACS
Техническая медь М1 (литое)	40	160	25	100
Хромовая бронза БрХ1 (литое)	–	180	–	80-85
(отожженное) [94]	55-65	240	50	–
Кадмиевая бронза БрКд1 (литое) [93]	–	240 (20 °С)	60 (20 °С)	–
	–	190 (300 °С)	14 (300 °С)	
	–	120 (500 °С)	5 (500 °С)	
(отожженное)	50-70	260	35-45	85-90
Дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-TiC (1%) (литое)	63	210	18	–
(суммарная деформация 60%)	105	350	10	–
Дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (1%) (литое)	70,3	190	55	–
Cu-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (2,5%) (литое)	71	198	64	–
Дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-CrB <sub>2</sub> (0,5 %) (литое)	72	178	–	79
Cu-CrB <sub>2</sub> (1%) (литое)	80	210	–	76



Из таблицы следует, что прочность дисперсно-упрочненных сплавов в литом состоянии выше, чем у чистой меди и хромовой бронзы, что позволяет получать заготовки без применения дополнительной термообработки. Дисперсное упрочнение позволяет в значительной степени (до 2-ух раз) увеличить твердость материалов в литом состоянии в сравнении с чистой медью, и в 1,3 в сравнении с дисперсионно-твердеющими хромовой и кадмиевой бронзами в отожженном состоянии.

Полученные дисперсно-упрочненные материалы обладают высокой пластичностью (до 65%), что позволяет применять последующую деформационную обработку полученных заготовок. Обладающая удовлетворительной пластичностью при комнатной температуре кадмиевая бронза резко теряет свои пластические свойства при температуре, превышающей 400 °С, что исключает возможность ее последующей горячей деформационной обработки.

Электропроводность хромовой бронзы и композита находится на одном уровне.

Метод дисперсного упрочнения меди синтезируемыми в расплаве частицами диборида хрома имеет преимущества по сравнению с дисперсионно-твердеющими сплавами на медной основе или с твердо-растворным упрочнением меди благодаря когерентности упрочняющей фазы медной матрице и отсутствием искажения кристаллической решетки меди, поскольку упрочняющая фаза находится вне матрицы материала. Кроме того, в процессе получения дисперсно-упрочненного сплава отсутствуют операции закалки и старения. Поэтому для получения дисперсно-упрочненных сплавов системы Cu-CrB<sub>2</sub> был разработан временный технологический регламент, который прошел экспертизу в АО «Сибирский инструментально-ремонтный завод», занимающимся выплавкой продукции из медных сплавов (ПРИЛОЖЕНИЕ А).

#### **4.4. Получение прутковой продукции из дисперсно-упрочненного медного сплава**

Половина выпускаемой в мире катодной меди идет на производство проволоки из медной катанки диаметром 8 мм. Современные совмещенные способы литья и прокатки для получения медной катанки имеют ряд преимуществ, среди которых следует выделить высокую производительность установок, увеличение объемов производства, снижение энергозатрат, компактность размещения производственных линий.

Среди известных способов изготовления катанки для контактных проводов наибольшее распространение получили методы *Continuus Properzi* (Италия), «*Southwire*» (США), финской фирмы «*Outokumpu Castform*», *Contirod* (Германия).

Метод *Contirod* включает в себя непрерывное плавление медных катодов в шахтной печи, литье непрерывной заготовки на двухленточной литейной машине и прокатку полученной заготовки в медную катанку на 14-клетьевом прокатном стане.

С применением метода *Properzi* возможно получение заготовок из различных сплавов с одинаковым размером поперечного сечения. Способ заключается в том, что подаваемый из нижней части распределительной коробки расплав кристаллизуется в канале литейного колеса, прикрытом натянутой металлической лентой, и полученная заготовка сразу же попадает в 12-17-клетевой прокатный стан и прокатывается до диаметра 8-15 мм.

Технология *Southwire* была создана для усовершенствования процесса *Properzi* и отличается более интенсивным охлаждением литой заготовки за счет уменьшения длины контакта с барабаном.

Установки типа *Properzi* и *Southwire* отличаются от технологической цепочки метода *Contirod*. Образование литой медной заготовки происходит в полости, образованной между ободом колеса-кристаллизатора и стальной лентой.

Другой способ непрерывного вертикального литья вытягиванием из расплава позволяет получать длинномерную литую заготовку без последующей

горячей обработки ее давлением. Заготовку диаметром 8 мм получают методом вертикального вытягивания на линии финской фирмы «Outokumpu Castform». Автоматически загружаемые медные катоды расплавляются в индукционной печи, далее расплав подаётся в раздаточную печь, над которой расположено вытягивающее устройство с охлаждающими формами. Затвердевшая катанка вытягивается через протяжные ролики и наматывается в бухты

На кафедрах «Обработка металлов давлением» и «Литейное производство» Сибирского федерального университета создана усовершенствованная установка непрерывного совмещенного литья и прессования с вертикальной осью вращения колеса-кристаллизатора карусельного типа, схема которой представлена на рисунке 4.19 [97]. Применение данной установки дает возможность провести подготовку расплава в плавильной печи (перегрев и раскисление расплава, синтез в расплаве упрочняющих фаз), а также исключает перемещение отливки в процессе кристаллизации относительно кристаллизатора и обеспечивает ее доставку сразу в очаг деформации для последующего прессования.

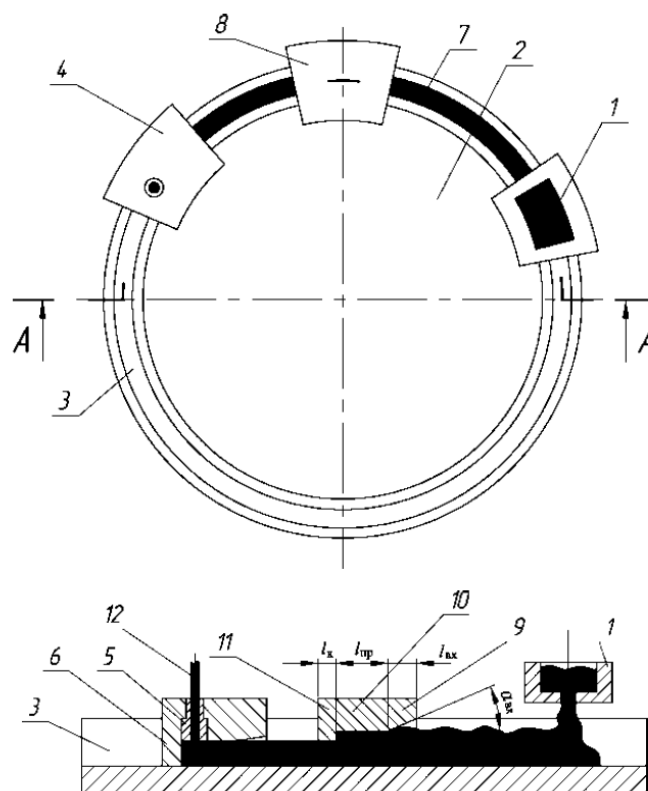


Рисунок 4.19 - Схема установки непрерывного литья и прессования:

1 – печь-миксер с дозатором; 2 – кристаллизатор; 3 – кольцевая канавка; 4 – основной неподвижный дугообразный сегмент; 5 – матрица; 6 – выступ; 7 – зона кристаллизации металла; 8 - промежуточная неподвижная сегментная вставка; 9, 10 – участки промежуточной неподвижной сегментной вставки; 11 – выступ

Во время работы установки приводится во вращение кристаллизатор 2, выполненный в виде диска. Расплавленный металл из питателя поступает в печь-миксер с дозатором 1 и далее заливается в концевую канавку 3, выполненную на верхней части диска кристаллизатора 2. При этом скорость заливки расплавленного металла в кольцевую канавку 3 для оптимального ее заполнения находится в строгом соответствии с частотой вращения кристаллизатора 2. За время движения до промежуточной неподвижной сегментной вставки 8 расплавленный металл охлаждается, кристаллизуется и принимает форму поперечного сечения канавки 3. В промежуточной неподвижной сегментной вставке 8 на поверхности закристаллизовавшегося металла прорабатывается его наружный слой с литейными дефектами и увеличивается интенсивность контакта закристаллизовавшегося металла со стенками кольцевой канавки 3. Далее закристаллизовавшийся металл в кольцевой канавке 3 по ходу вращения кристаллизатора 2 достигает выступа 6 в основном неподвижном дугообразном сегменте 4, где под действием сил контактного трения между стенками кольцевой канавки 3 и закристаллизовавшимся металлом происходит его выдавливание в пресс-изделие 12 через рабочий канал вертикальной матрицы 5.

Получение литой заготовки с последующим получением пресс-изделия в виде прутка диаметром 8 мм из дисперсно-упрочненного сплава производится следующим образом.

Плавка меди осуществляется в индукционной печи по обычной технологии. После расплавления меди и перегрева до температуры 1250 °С производят ее раскисление путем введения под зеркало расплава наноразмерного алмазографитового порошка. После получения расплава бескислородной меди производят ввод реакционной смеси в виде таблетированной лигатуры для

синтеза в расплаве упрочняющих фаз. После 10-минутной выдержки и перемешивания готовый расплав через питатель переливается в печь-миксер. Охлажденный до 1200 °С расплав микролегируют и модифицируют посредством ввода прутковой лигатуры. Далее технология получения литой заготовки с последующим получением пресс-изделия в виде прутка диаметром 8 мм из дисперсно-упрочненного сплава осуществляется на установке по описанной выше технологии.

Высокая скорость кристаллизации расплава в кольцевой канавке устраняет агломерацию частиц упрочняющей фазы, а дальнейшее прессование заготовки обеспечивает формирование мелкозернистой структуры матрицы композиционного материала (пресс-изделия).

## Выводы по главе

1. Получен литой композиционный материал системы Cu-TiC. Установлено, что прочность литого композиционного материала по сравнению с исходной медью возросла в 1,3 раза, а деформированного композита – более чем в два раза, что свидетельствует о надежной связи между компонентами материала. Повышение смачиваемости между твердой и жидкой фазами обусловлено легированием меди поверхностно-активным хромом.

2. Получены образцы композиционного материала системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> с содержанием хрома 0,1–3 %. Наблюдается значительное увеличение прочности образцов (с 160 МПа для чистой меди до 198 МПа для сплава системы Cu-3%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>). Отмечено наряду с повышением прочности существенное увеличение пластичности композиционного материала на медной основе по сравнению с чистой медью (с 17 до 65%), свидетельствующее о высокой рафинирующей способности углерода, глобулярной морфологией упрочняющей фазы размером менее 2 мкм и ее равномерным распределением.

3. Анализ литой структуры образцов с различным содержанием Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> позволил установить модифицирующее влияние при их небольшом количестве (до 0,2 масс. %) на измельчение зерна. Повышенное содержание нано- и микроразмерных частиц карбида хрома приводит к получению дисперсно-упрочненных композитов.

4. Получены образцы литого композиционного материала на медной основе, упрочненного дисперсными частицами диборида хрома. Прочность полученных образцов в 1,3 раза выше прочности чистой меди, и выше прочности образцов композиционного материала системы Cu-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (210 и 198 МПа соответственно).

5. С повышением температуры до 350 °С из-за наличия легкоплавкой эвтектики, расположенной по границам зерен, резко снижается прочность чистой меди, при этом прочность дисперсно-упрочненного медноматричного композита

тоже снижается, однако ее значения более чем в два раза выше по сравнению с чистой медью.

6. С увеличением содержания диборида хрома снижается удельная электропроводность меди. При повышении температуры до 350 °С электросопротивление чистой меди повысилось на 40%, а для упрочненной частицами  $\text{CrB}_2$  на 42 %, при этом значения прочности КМ выше в сравнении с чистой медью.

7. Установлено, что с повышением содержания диборида хрома увеличивается размер зерна, что связано с выделением тепла в процессе реакций образования боридов хрома, а также образованием в процессе нагрева закиси меди, которая не смачивается медным расплавом и располагается по границам зерен, в результате чего возможна коалесценция, способствующая образованию крупных капель. Кроме того, оксид меди не смачивает частицы диборида хрома, поэтому возможно их укрупнение с образованием конгломератов.

8. Установлено, что крупнозернистую столбчатую структуру и анизотропию свойств литых заготовок из медноматричных композиционных сплавов, обусловленную микрогетерогенностью расплава и высокой теплопроводностью меди, можно устранить термоскоростной обработкой расплава, однако его высокий перегрев способствует повышению окисленности металла и увеличению среднего размера, синтезируемых в расплаве упрочняющих фаз.

9. Для улучшения структуры меди, упрочненной синтезированными в расплаве частицами диборида хрома, предложена комплексная добавка, состоящая из поверхностно-активного кадмия, выполняющего роль модификатора металлической матрицы и РЗМ, выполняющих рафинирующую роль и предотвращающих укрупнение армирующих частиц за счет коагуляции.

10. Разработанный новый способ получения литого медноматричного композиционного сплава электротехнического назначения исследовали в сравнении с известными технологиями их получения. Показано, что модифицирование расплава кадмием в количестве до 0,1 масс. % позволяет получать ЛКМ 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.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы разработаны новые теоретические и технологические решения для создания литых дисперсно-упрочненных медноматричных композиционных сплавов электротехнического назначения. Решение задач, поставленных в работе, позволило сделать следующие выводы.

1. Термодинамически доказана возможность целенаправленного синтеза 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 %  $\text{CaF}_2$  + 20 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , надежно защищающий расплав меди не только от кислорода, но и от водорода.

5. Разработана технология получения дисперсно-упрочненных сплавов системы  $\text{Cu-Cr}_3\text{C}_2$  и  $\text{Cu-TiC}$  с содержанием упрочняющих фаз в количестве 0,1–3 %, синтезированных непосредственно в расплаве при температурах 1150–1350 °С с последующей кристаллизацией в металлическом кокиле.

Установлено наряду с повышением прочности (с 160 МПа для чистой меди до 198 МПа для сплава системы  $\text{Cu-3\%Cr}_3\text{C}_2$ ) существенное увеличение пластичности дисперсно-упрочненного материала на медной основе по сравнению с чистой медью (с 17 до 65 %), что объясняется высокой рафинирующей

способностью алмазографита, глобулярной морфологией упрочняющей фазы размером менее 2 мкм и ее равномерным распределением.

6. Исследована микроструктура медноматричных композиционных сплавов с различным содержанием  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Установлено модифицирующее влияние при небольшом количестве (до 0,2 масс. %) упрочняющей фазы на измельчение зерна.

7. Разработана технология получения дисперсно-упрочненных сплавов системы  $\text{Cu-CrB}_2$  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.

Установлено, что прочность композиционных сплавов системы  $\text{Cu-CrB}_2$  в 1,3 раза выше прочности чистой меди, и выше прочности образцов композиционного материала системы  $\text{Cu-Cr}_3\text{C}_2$  (210 и 198 МПа соответственно).

8. Исследована макроструктура дисперсно-упрочненных сплавов с различным содержанием  $\text{CrB}_2$ . Установлено, что с повышением содержания диборида хрома увеличивается размер зерна, что связано с выделением тепла в процессе реакций образования боридов хрома, а также образованием в процессе нагрева закиси меди, которая не смачивается медным расплавом и располагается по границам зерен, в результате чего возможна коалесценция, способствующая образованию крупных капель. Кроме того, оксид меди не смачивает частицы диборида хрома, поэтому возможно их укрупнение с образованием конгломератов.

9. Установлено, что крупнозернистую столбчатую структуру и анизотропию свойств литых заготовок из медематричных композиционных сплавов, обусловленную микрогетерогенностью расплава и высокой теплопроводностью меди, можно устранить термоскоростной обработкой расплава, однако его высокий перегрев способствует повышению окисленности металла и увеличению среднего размера, синтезируемых в расплаве упрочняющих фаз.

10. Для улучшения структуры меди, упрочненной синтезированными в расплаве частицами диборида 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.

11. 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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Батаев, А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение : учебник / А. А. Батаев, В. А. Батаев. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2002. – 384 с.
2. Chung, Deborah D. L. Composite Materials. Science and Applications / D.L. Chung. – Second edit. – Springer, 2010. – 348 p.
3. Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев, В. Д. Протасов, В. В. Болотин и др.; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с.
4. Chawla, Krishan K. Composite Materials. Science and Engineering / Krishan K. Chawla. – Third Edition. – Springer, 2013. – 542 p.
5. Материаловедение : учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Машиностроение, 1986. — 384 с.
6. Портной, К. И. Дисперсно-упрочненные материалы / К. И. Портной, Б. Н. Бабич. – М. : Metallurgia, 1974. – 200 с.
7. Солнцев, Ю. П. Материаловедение : учебник для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин, Ф. Войткун. – М. : МИСиС, 1999. – 660 с.
8. Осинцев, О. Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки : Справочник / О. Е. Осинцев, В. Н. Федоров. – М. : Машиностроение, 2004. – 336 с.
9. Курганова, Ю. А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы : учебное пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. – 141 с.
10. Тихонов, Б. С. Медь и медные деформированные полуфабрикаты / Б. С. Тихонов. – М. : Цветметинформация, 1974. – 74 с.
11. Коновалов, А. Н. Исследование особенностей плавки и раскисления меди с целью получения литых электродов из хромовых бронз : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Коновалов Алексей Николаевич. – М., 2011. – 109 с.

12. Михайлов, Г. Г. Поверхность растворимости углерода, кислорода и хрома в жидкой меди / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макроец, О. В. Самойлова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – № 2 (17). – С. 5–12.
13. Курилин, С. Л. Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ: учеб.-метод. пособие: в 3 ч. Ч 1. Проводниковые и полупроводниковые материалы / С. Л. Курилин – Гомель : БелГУТ, 2008. – 88 с.
14. Тот, Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот. – Пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 294 с.
15. Ноздрин, И. В. Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков борида и карбида хрома : дис. ... докт. техн. наук : 05.16.06 / Ноздрин Игорь Викторович. – Новокузнецк, 2015. – 323 с.
16. Портной, К. И. Диаграмма состояния системы Cr-B / К. И. Портной, В. М. Ромашов, И. В. Романович // Порошковая металлургия. – 1969. – № 4. – С.51–57.
17. Бор, его соединения и сплавы / Г. В. Самсонов [и др.]. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с
18. Серебрякова, Т. И. Высокотемпературные бориды / Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, П. Д. Пешев. – М. : Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368 с.
19. Самсонов, Г. В. Твёрдые соединения тугоплавких металлов / Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский. – М. : Металлургиздат, 1957. – 370 с.
20. Войтович, Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р. Ф. Войтович. – Киев. : Наукова думка, 1981. – 192 с.
21. SHEIBANI, S. Synthesis of nano-crystalline Cu-Cr alloy by mechanical alloying / S. SHEIBANI, S. HESHMATI-MANESH, A. ATAIE // International Journal of Modern Physics: Conference Series. – 2012. – Vol. 5. – P. 496–501
22. Оглезнева, С. А. Разработка материалов электродов-инструментов системы медь-неметалл для электроэрозионной обработки / С. А. Оглезнева, О. П. Морозов // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. – 2014. – № 3. – С. 72–83.
23. Nicolicescu, C. Wear Behavior of Materials Based on Cu/Cr and Cu/Cr/W used

for Welding Electrodes / C. Nicolicescua, M. Miclăua, V. H. Nicoară // Tribology in Industry. – 2014. – №4 (36). – P. 348–353.

24. Zhao, Q. Preparation of Cu-Cr alloy powder by mechanical alloying / Q. Zhao, Zh. Shao, Ch. Liu, M. Jiang, X. Li, R. Zevenhoven, H. Saxén // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 607. – pp. 118–124.

25. Толочин, А. И. Анализ прочности и пластичности композитов Cu-35Cr и Cu-65Cr, полученных прессованием в твердой фазе / А. И. Толочин, Е. В. Хоменко, А. В. Лаптев // Электрические контакты и электроды. – 2010. – С. 189–197.

26. Ловшенко, Ф. Г. Литые хромсодержащие бронзы, получаемые с применением механически легированных лигатур / Ловшенко Ф. Г., Ловшенко Г. Ф., Лозиков И.А. // Литье и металлургия. – 2012. – № 6. – С. 131–135.

27. Способ изготовления материала для дугогасительных и разрывных электрических контактов : пат. 2522584 РФ: МПК H01H 1/025 H01H 1/027 H01H 1/04 C22C 30/02 / И. С. Гершман, Е. И. Гершман; заявитель и патентообладатель Негосударственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский новый университет" (НОУ ВПО "РосНОУ"). – № 2013114045/04; заявл. 29.03.2013; опуб. 20.07.2014, Бюл. № 20.

28. Просвиряков, А. С. Оценка термической стабильности композиционного материала Cu-50%Cr, полученного методом механического легирования / А. С. Просвиряков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 6 (696). – С. 25-28.

29. Спеченный антифрикционный материал на основе меди : пат. 2003719 РФ: МПК C22C 9/01 C22C 1/05 B22F 1/00 / В. Д. Зозуля, В. А. Манерцев. – № 5044164/02; заявл. 25.05.1990; опуб. 30.11.1990, Бюл. № 43-44.

30. Способ изготовления композиционного материала для электрических контактов на медной основе: пат. 2398656 РФ: МПК B22F 3/14 C22C 1/05 H01H 1/025 / Е. П. Шалунов, И. С. Гершман; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Российские железные дороги». – № 2009128500/02; заявл. 23.07.2009; опуб. 10.09.2010, Бюл. № 25.

31. Пугуан, Цзи. Технологические особенности получения дисперсно-упрочненных наноструктурированных материалов на основе меди : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.06 / Пугуан Цзи. – Санкт-Петербург, 2013. – 148 с.
32. Ерёмина, М. А. Композиты Cu-карбид хрома, полученные с использованием механоактивации исходных компонентов в твердом и жидком состояниях / М. А. Ерёмина, С. Ф. Ломаева, Е. П. Елсуков, Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов // Химическая физика и мезоскопия. – 2013. – № 2, Том 15. – С. 262–269.
33. Калашников, И. Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов : дис. ... докт. техн. наук : 05.16.06 / Калашников Игорь Евгеньевич. – М., 2011. – 323 с.
34. Liu, Zh. Mechanical properties of a composite Cu-Cr alloy obtained in-situ by direct solidification / Zhiping Liu, Xianchao Chen, Woguang Li // Metal Science and Heat treatment. – 2006. – Vol. 48, Nos. 9–10. – P. 463–465.
35. Metal and Ceramic Matrix Composites : Chapter 19. High-strength high-conductivity copper composites / Edited by B. Cantor, F. Dunne, I. Stone. – IOP Publishing Ltd, 2004. – P. 425.
36. Л. Е. Бодрова, Л. Е. Новые способы упрочнения хромовой бронзы / Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов, Т. Ф. Григорьева, А. Б. Шубин // Перспективные материалы. – 2014. – № 9. – С. 66–71.
37. Carbide dispersed strengthened copper alloy : пат. 09/122869 США : МПК C22C F 3/00 / Yazaki Cor., Choh Takao, Fujimaki, Hirohiko A.O.; заявл. 27.07.1998; опубл. 09.10.2001.
38. Бодрова, Л. Е. Получение литых сплавов Cu-WC электротехнического назначения / Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, А. В. Долматов, Э. А. Попова, Э. Ю. Гойда // Расплавы. – 2010. – № 5. – С. 10–13.
39. Способ изготовления электродов для контактной сварки : пат. 2412035 РФ МПК : B23K 35/40, B23K 11/30/ С. Л. Бусыгин, А. И. Демченко, А. С. Рафальский; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Сибирский федеральный университет (СФУ). – № 2010108888/02; заявл. 09.03.2010; опубл. 20.02.2011,

Бюл. № 5.

40. Мальцева, Л. А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители : учеб. пособие / Л. А. Мальцева, В. А. Шарапова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 120 с.
41. Чернышова, Т. А. Литые дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение : монография / Т. А. Чернышова, Ю. А. Курганова, Л. И. Кобелева, Л. К. Болотова. – Ульяновск : УлГТУ, 2012. – 295 с.
42. Бодрова, Л. Е. Взаимодействие карбида ванадия с расплавами алюминия и меди / Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 70-73.
43. Бодрова, Л. Е. Синтез карбидов ниобия в медных расплавах / Л. Е. Бодрова, Э. А. Попова, Э. А. Пастухов, А. В. Долматов, Э. Ю. Гойда // Металлы. – 2010. – № 5. – С. 64-68.
44. Бодрова, Л. Е. О механизмах упрочнения меди карбидами ниобия / Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, Э. Ю. Гойда, А. Б. Шубин, М. А. Еремина // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 23-28.
45. Zuhailawati, H. Synthesis of copper-niobium carbide composite powder by in situ processing / H. Zuhailawati, R. Othman, B. D. Long, M. Umemoto // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 464. – P. 185-189.
46. Способ получения композиционного материала на основе меди для электрических контактов : пат. 2567418 РФ, МПК С22С 1/02 / Э. Ю. Гойда, Л. Е. Бодрова, Э. А. Пастухов, Э. А. Попова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – № 2014124082/02; заявл. 11.06.2014; опубл. 11.06.2014, Бюл. № 31.
47. Самойлова, О. В. Изучение процесса образования карбидов хрома из компонентов расплава системы Cu-Cr-C / О. В. Самойлова, Е. А. Трофимов, В. И. Гераскин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – №3, Т 17. – С. 13–20.



48. Chrysanthou, A. Production of coppermatrix composites by In Situ processing / A. Chrysanthou, G. Erbaccio // *Journal of Materials Science*. – 1995. – Vol. 30, no. 24. – P. 6339–6344.
49. Kennedy, A. R. Microstructure and dispersion of Cu–TiC<sub>x</sub> master alloys into molten Cu and the relation to contact angle data / A. R. Kennedy, M. Brown, O. Menekse // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40, no. 9. – P. 2449–2452.
50. Методы исследования, контроля и испытания материалов : учеб. пособие / В. Г. Бабкин, А. К. Абкарян. – Красноярск : СФУ, 2012 – 216 с.
51. Зюкин, Н. С. Смачивание карбида титана металлическими расплавами / Н. С. Зюкин, Г. А. Колисниченко // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1986. – Вып. 16. – С. 22–25.
52. Боровикова, М. С. // *Научные труды XIII Всесоюзной конференции по поверхностным явлениям в расплавах и твердых фазах*. – Киев : Ин-т проблем материаловедения. – 1980. – С. 72–78.
53. Гулевский, В. А. Влияние легирующих элементов на смачивание углеграфита медными сплавами / В. А. Гулевский, Ю. А. Мухин, А. Н. Загребин, А. В. Пожарский // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2009. – № 6. – С. 45–48.
54. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3 т. Т. 2 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.
55. Бодрова, Л. Е. Новые способы упрочнения хромовой бронзы / Л. Е. Бодрова, Э. Ю. Гойда, Э. А. Пастухов, Т. Ф. Григорьева, А. Б. Шубин // *Перспективные материалы*. – 2014. – № 9. – С. 66–73.
56. Гофеншефер, Л. И. Получение сплава меди, содержащего до 25 % хрома, методом открытой индукционной плавки / Л. И. Гофеншефер // *Цветные металлы*. – 1981. – № 9. – С. 90–91.
57. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство алюминия. – М. : «Металлургия», 1971. – 560 с.
58. Попель, С. И. Поверхностные явления в расплавах / С. И. Попель. – М. : «Металлургия», 1994. – С. 440.

59. Каниболоцкий, Д. С. Взаимодействие меди, цинка, марганца и их сплавов с огнеупорными материалами / Д. С. Каниболоцкий, А. М. Верховлюк, А. В. Железняк // Процессы литья. – 2015. – № 1 (109). – С. 7–19.
60. Кисунько, В. З. Термоскоростное модифицирование алюминиевых расплавов / В. З. Кисунько, И. А. Новохватский, А. И. Погорелов и др. // изв. АН СССР. Металлы. – 1980. – № 1. – С. 128–130.
61. Сулицин, А. В. Теоретические и технологические основы производства литых заготовок из электротехнической меди : дис. ... докт. техн. наук : 05.16.04 / Сулицин Андрей Владимирович. – Екатеринбург, 2017. – 311 с.
62. Бабкин, В. Г. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения / В. Г. Бабкин, Н. А. Терентьев, А. И. Перфильева // Журнал СФУ. Техника и технологии. – 2014. – № 4. – С. 416–423
63. 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.
64. 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.
65. 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.
66. 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.

67. Попель, П. С. Метастабильная микрогетерогенность расплавов в системах с эвтектикой и монотектикой и ее влияние на структуру сплава после затвердевания / Попель П. С. // *Расплавы*, – 2005. – №1. – С. 22–49.
68. Чикова, О. А. О получении сплавов Cu-Pb путем гомогенизации жидкого металла / О. А. Чикова, Г. В. Сакур, В. С. Цепелев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*, – 2016. – №4. – С. 76–82.
69. Еременко, В. Н. Физическая химия неорганических материалов. Т.2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов / В. Н. Еременко, М. И. Иванов, Г. М. Лукашенко и др. – Киев : Наук. думка, 1988. – 192 с.
70. Эллиот, Р. П. Структура двойных сплавов. Т.2 : справочник в 2 т. Перев. с англ. / Р. П. Эллиот. – М. : «Металлургия», 1970. – 472 с.
71. Бейлин, В. М. О возможности улучшения свойств проводниковой меди путем легирования РЗМ / В. М. Бейлин, А. В. Ловчиков и др. // *Цветные металлы*. – 1981. – № 2. – С. 80–82.
72. Li, H. Effect of small amount addition of rare earth Ce on microstructure and properties of cast pure copper / H. Li, Sh. Zhang, Y. Chen, M. Cheng, H. Song, J. Lin // *Journal of Materials Engineering and performance*. – 2015. – Vol. 24, No. 8 – P.2857–2865.
73. Камышенченко, Н. В. Влияние микролегирования иттрием на электрические свойства меди, полученной посредством вакуумно-индукционной плавки / Н. В. Камышенченко, А. В. Гальцев, М. И. Дурыхин и др. // *Журнал Научные ведомости БелГУ. Серия Математика и физика*. – 2011. – вып. 23, № 5. – С. 5–15.
74. Zhou, H. Experimental investigation of the Ce-Cu phase diagram / H. Zhou, Ch. Tang, M. Tang, Z. Gu, Q. Yao, G. Rao // *Journal of alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 511, No.1. – P. 262-267.
75. Способ получения литого композиционного материала на основе меди : пат. 2715513 РФ: МКП С22С 1/10, С22С 1/02, С22С 1/06, С22С 9/00 / В. Г. Бабкин, А. И. Трунова, А. А. Ковалева; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО

«Сибирский федеральный университет». – № 2019125217; заявл. 7.08.2019; опуб. 28.02.2020, Бюл. № 7.

76. Ри, Хосен. Термическая и термоскоростная обработка меди и оловянной бронзы в жидком состоянии / Хосен Ри, Э. Х. Ри, А. С. Живетьев, С. Н. Химухин, А. И. Булачок // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – № 4. – С. 6–12.

77. Мысик, Р. К. Проблемы производства литых заготовок из меди / Р. К. Мысик, А. В. Сулицин, С. В. Брусницын // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2014. – Т.7, №4. – С. 394–399.

78. Бабкин, В. Г. Влияние технологических факторов на физико-механические свойства и электропроводность медематричных композитов / В. Г. Бабкин, А. И. Трунова // *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии*. – 2018. – 11(4). – С. 427–432.

79. Tjong, S. C. Tribological behaviour of SiC particle-reinforced copper matrix composites / S. C. Tjong, K. C. Lau // *Materials Letters*. – 2000. – № 43. – P. 274–280.

80. Sorkhe, Y. A. Mechanical alloying and sintering of nanostructured TiO<sub>2</sub> reinforced copper composite and its characterization / Y. A. Sorkhe, H. Aghajani, A. Taghizadeh Tabrizi. // *Materials and Design*. – 2014. – № 58. – P. 168–174.

81. Bagheri, GH. A. The effect of reinforcement percentages on properties of copper matrix composites reinforced with TiC particles / GH. A. Bagheri // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – 676. – P. 120–126.

82. Franczak, A. Copper matrix composites reinforced with titanium nitride particles synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering / A. Franczak, J. Karwan-Baczewska // *Metallurgy and Foundry Engineering*. – 2017. – Vol. 43, No. 2. – pp. 97–105.

83. Zhao, N. Influence of the P/M process on the microstructure and properties of WC reinforced copper matrix composite / N. Zhao, J. Li, X. Yang // *Journal of materials science*. – 2004. – № 39. – P. 4829 – 4834.

84. Yusoff, M. Mechanical alloying and sintering of nanostructured tungsten carbide-reinforced copper composite and its characterization / M. Yusoff, R. Othman, Z. Hussain // *Materials and Design*. – 2011. – № 32. – P. 3293–3298.

85. Radhika, N. Synthesis of Cu-10Sn/SiC Metal Matrix Composites and Experimental Investigation of its Adhesive Wear Behaviour / N. Radhika, R. Karthik, S. Gowtham, S. Ramkumar // *Silicon*. – 2019. – № 11. – P. 345–354.
86. Ramesh, C. S. Development and performance analysis of novel cast copper–SiC–Gr hybrid composites / C. S. Ramesh, R. Noor Ahmed, M. A. Mujeebu, M. Z. Abdullah // *Materials and Design*. – 2009. – № 30. – P. 1957–1965.
87. Girish, B. M. Electrical Resistivity and Mechanical Properties of Tungsten Carbide Reinforced Copper Alloy Composites / B. M. Girish, B. R. Basawaraj, B. M. Satish, D. R. Somashekar // *International Journal of Composite Materials*. – 2012. – № 2 (3). – P. 37–42.
88. Tu, J. P. Preparation and properties of TiB<sub>2</sub> nanoparticle reinforced copper matrix composites by in situ processing / J. P. Tu, N. Y. Wang, W. X. Qi, F. Liu, X. B. Zhang, H. M. Lu, M. S. Liu // *Materials Letters*. – 2002. – №52 (6). – P. 448–452.
89. Wang, T. In situ synthesis of TiB<sub>2</sub> particulate reinforced copper matrix composite with a rotating magnetic field / T. Wang, C. Zou, Z. Chen, M. Li, W. Wang, R. Li, H. Kang // *Materials and Design*. – 2015. – № 65. – P. 280–288.
90. Fan, X. The microstructures and properties of in-situ ZrB<sub>2</sub> reinforced Cu matrix composites / X. Fan, X. Huang, Q. Liu, H. Ding, H. Wang, C. Hao // *Results in Physics*. – 2019. – № 14. – P. 102–494.
91. Bedse, R. D. Processing and Characterization of CrB<sub>2</sub>-Based Novel Composites / R. D. Bedse, J. K. Sonber, K. Sairam, T. S. R. Ch. Murthy, R. C. Hubli // *High Temp. Mater. Proc.* – 2015. – № 34 (7). – P. 683–687.
92. 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
93. Логинов, Ю. Н. Медь и деформируемые медные сплавы : учебное пособие / Ю. Н. Логинов. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 136 с.
94. Николаев, А. К. Хромовые бронзы / А. К. Николаев, А. Н. Новиков, В. М. Розенберг. – М. : Металлургия, 1983. – 176 с.
95. Костин, И. В. Исследование и совершенствование процесса

модифицирования плоских слитков из алюминиевых сплавов 5xxx серии : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.04 / Костин Игорь Владимирович. – Красноярск, 2017. – 160с.

96. Костин, И. В. Исследование технологии модифицирования при литье плоских слитков 5XXX серии / И.В. Костин, А.И. Безруких, С.В. Беляев, В.Ф. Фролов, И.Ю. Губанов, Е.М. Лесив, Н.А. Степаненко // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2017. – № 10(1). – С. 90–98.

97. Горохов, Ю. В. Развитие совмещенного непрерывного процесса литья и прессования / Ю. В. Горохов, С. В. Беляев, И. В. Усков, И. Ю. Губанов А. А. Косович // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2014. – № 4(7). – С. 436–442.

98. Guo, Z. Cu-TiB Metal Matrix Composites Prepared by Powder Metallurgy Route / Z. Guo, N. Li, J. Hu // Science of Sintering. – 2015. – № 47. – P. 165–174.

99. Prosviryakov, A. S. SiC content effect on the properties of Cu–SiC composites produced by mechanical alloying / A. S. Prosviryakov // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – № 632. – P. 707–710.

100. Zawrah, M. F. Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu–20 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites / M. F. Zawrah, Hamdia A. Zayed, Raghieba A. Essawy, Amira H. Nassar, Mohammed A. Taha // Materials & Design. – 2013. – № 46. – P. 485–490.

101. Liu, Cong. Preparation and properties of lead-free copper matrix composites by electroless plating and mechanical alloying / Cong Liu, YanguoYin, Congmin Li, Ming Xu, Rongrong Li, Qi Chen // Wear. – 2021. – № 488–489. – P. 164–204.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



УТВЕРЖДАЮ:

*Александр А. В.*  
*Александр*

2021 г.

**ВРЕМЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ**  
 на получение дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-CrB<sub>2</sub>

№ 18/21 от 20.04.2021

Согласовано:	Фамилия и инициалы	Дата
Технолог	Зайцева Т.А.	20.04.2021
Аспирант кафедры МиТОМ СФУ	Трунова А.И.	20.04.2021

## **1 Общая характеристика дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-CrB<sub>2</sub>» (патент РФ №2715513).**

Дисперсно-упрочненный сплав системы Cu-CrB<sub>2</sub> разработан для повышения прочности и температуры начала рекристаллизации и предназначен для изделий электротехнического назначения без существенных потерь электропроводности и пластичности материала. Метод дисперсного упрочнения меди синтезируемыми в расплаве частицами диборида хрома имеет преимущества по сравнению с дисперсионно-твердеющими сплавами системы Cu-Cr-Zr или с твердо-растворным упрочнением меди благодаря когерентности упрочняющей фазы медной матрице и отсутствием искажения кристаллической решетки меди, поскольку упрочняющая фаза находится вне матрицы материала. Кроме того, в процессе получения дисперсно-упрочненного сплава отсутствуют операции закалки и старения.

## **2 Назначение и область применения**

1.1. Настоящий технологический регламент определяет технологические параметры производства дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-CrB<sub>2</sub>.

1.2. Требования настоящего технологического регламента распространяются на технологический персонал литейного производства, выполняющий операции процесса приготовления и литья дисперсно-упрочненного сплава системы Cu-CrB<sub>2</sub> на АО «Сибирский инструментально-ремонтный завод».

## **2 Нормируемые технологические параметры**

2.1. Исходные материалы:

- медь техническая марки М1 по ГОСТ 859-2001;
- порошок хрома марки ПХ1С по ТУ 14-5-298-99;
- порошок аморфного бора марки В по ТУ 2112-001-49534204-2003;
- наноразмерный алмазографитовый порошок (НП-АГ);
- порошок мишметалла марки МЦ50Ж3 по ТУ 48-4-280-91;
- модифицирующая лигатура системы Cu-Cd;
- флюс системы 80% CaF<sub>2</sub> - 20% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

2.2. Оборудование:

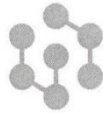
- печь плавильная ИСТ-016 №9
- устройство для перемешивания расплава специального изготовления

2.3. Получение дисперсно-упрочненного сплава.



- 2.3.1. Произвести сушку графитового тигля.
  - 2.3.2. Включить плавильную печь
  - 2.3.3. Загрузить навеску технической меди по расчету.
  - 2.3.4. Расплавить медь и перегреть до температуры 1250 °С. Плавку осуществлять под слоем флюса.
  - 2.3.5. Раскислить расплав меди порошком алмазографита.
  - 2.3.6. Ввести порошок хрома и бора в медной фольге с помощью колокольчика по расчету.
  - 2.3.7. Выдержать в течении 10 мин для протекания процесса синтеза дихорида хрома в расплаве меди.
  - 2.3.8. Перемешать расплав специальным устройством.
  - 2.3.9. После окончания реакционного синтеза снизить температуру расплава до 1200 °С.
  - 2.3.10. Ввести навески кадмиевой бронзы и мишметалла (по расчету).
  - 2.3.11. Перемешать расплав и произвести разливку в металлическую форму.
  - 2.3.12. В процессе разливки сплава в кокиль залить образцы металла на химический анализ и испытания механических свойств.
- 2.4. Требования к структуре дисперсно-упрочненного сплава.
- средний размер зерна матрицы не более 0,35 мм,
  - средний размер частиц упрочняющей фазы не более 1-2 мкм.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ | SIBERIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Сибирский федеральный университет»

660041, Красноярский край,  
г. Красноярск, проспект Свободный, д. 79  
телефон: (391) 244-82-13, тел./факс: (391) 244-86-25  
http://www.sfu-kras.ru, e-mail: office@sfu-kras.ru

ОКПО 02067876; ОГРН 1022402137460;  
ИНН/КПП 2463011853/246301001

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

Д.С. Гуц

«24» 11 2020 г.

## АКТ

## внедрения в учебный процесс

Настоящим актом подтверждается, что патент РФ № 2715513, МПК С22С1/10 «Способ получения литого композиционного материала на основе меди», разработанный коллективом ученых ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» в составе В.Г. Бабкина, А.И. Труновой, А.А. Ковалевой, внедрен в учебный процесс и используется при проведении лекций и практических занятий по курсу «Дисперсно-упрочненные металлы и сплавы» при обучении магистров по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», программа подготовки 22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов», что позволяет повысить эффективность обучения.

Директор  
Политехнического института

Заведующий кафедрой  
«Материаловедение и технологии  
обработки материалов»

\_\_\_\_\_/ М.В. Первухин

\_\_\_\_\_/ В.И. Темных