

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Материаловедение и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
В. И. Темных
подпись инициалы, фамилия
« _____ » _____ 20 ____ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства
дисперсноупрочненной электротехнической меди

22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
22.04.01.04 «Синтез и литье новых металлических материалов»

Научный руководитель _____ профессор, д.т.н. Бабкин В.Г.
подпись, дата должность, ученая степень

Выпускник _____ Напрюшкин А.В.
подпись, дата

Рецензент _____ н.с. ООО НПЦ МГД, к.т.н. Пихутин И.А.
подпись, дата должность, ученая степень

Красноярск 2019

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме:
Влияние модифицирующих добавок на структуру и свойства дисперсно-
упрочненной электротехнической меди

Консультанты по
разделам

1. Обзор литературы
2. Методика проведения исследований
3. Результаты исследований и проведенные работы

подпись, дата

Трунова А.И.
инициалы, фамилия

РЕФЕРАТ

Отчет 58 с., 13 рис., 8 табл., 63 источников.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ МЕДИ

Ключевые слова – Медь, структура, свойства, литье, модификатор, дисперсноупрочненный сплав.

Объект исследования – Дисперсноупрочненный сплав на основе меди марки М1.

Цель работы – Исследовать влияние высокотемпературной обработки, модифицирующих и микролегирующих добавок на структуру и свойства дисперсноупрочненной меди марки М1.

Актуальность – Кислородосодержащая медь применяется для получения различных изделий электротехнического назначения, в частности электродов контактной сварки. Требования к уровню механических и эксплуатационных свойств этих изделий, работающих при повышенных температурах и давлениях, постоянно повышаются.

Необходимое сочетание эксплуатационных свойств (электропроводность, жаропрочность, твердость и др.) можно достигнуть за счет упрочнения изделий из меди дисперсными тугоплавкими частицами, синтезированными в расплаве. Однако медь, выполняющая роль матрицы, имея высокую теплопроводность, склонна к образованию столбчатой структуры при затвердевании.

В данной работе предлагается исследование различных способов формирования зернистой структуры медной матрицы с равномерным распределением в ней упрочняющих фаз.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Обзор литературы.....	6
1.1 Металломатричные композиционные материалы	6
1.2 Материалы электротехнического назначения. Выбор матрицы и упрочняющих фаз	14
1.3 Методы упрочнения медематричных композиционных.....	23
материалов	23
1.4 Исследование структуры и свойств литой меди. Модифицирование	30
1.5 Выводы. Цель и задачи исследования	35
2 Методика проведения исследований	37
2.1 Исходные материалы, оборудование, оснастка, технология приготовления расплава и изготовление образцов	37
2.2 Приготовление шлифов.....	39
2.3 Металлографический анализ	41
2.4 Методика определения твердости и микротвердости.....	42
3 Результаты исследований и проведенные работы	46
3.1 Возможность синтеза упрочняющих фаз при общепринятых	46
температурах плавки и литья хромовых бронз.....	46
3.2 Влияние перегрева, скорости охлаждения и модифицирования расплава на формирование структуры литого образца электротехнической меди марки М1.	48
ВЫВОДЫ.....	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	52
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	53

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие отечественной промышленности во многом связано с использованием меди. Медь широко используется в качестве кабельно-проводниковой продукции; из меди создают высокоэффективные теплообменные агрегаты; благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств медные изделия широко применяют в промышленном и гражданском строительстве.

В электротехнической промышленности кабели, электротехнические шины, трансформаторные обмотки и другие изделия изготавливают из разных сортов высококачественной меди. В тех случаях, когда требуется максимальная электропроводность, применяется бескислородная медь с высокой электропроводностью. Однако она имеет низкую твердость, низкую температуру рекристаллизации (200 °С). Поэтому повышение этих свойств является весьма актуальным.

Кислородосодержащая медь применяется для получения различных изделий электротехнического назначения, в частности электродов контактной сварки. Требования к уровню механических и эксплуатационных свойств этих изделий, работающих при повышенных температурах и давлениях, постоянно повышаются.

Необходимое сочетание эксплуатационных свойств (электропроводность, жаропрочность, твердость и др.) можно достигнуть за счет упрочнения изделий из меди дисперсными тугоплавкими частицами, синтезированными в расплаве. Однако медь, выполняющая роль матрицы, имея высокую теплопроводность, склонна к образованию столбчатой структуры при затвердевании.

В данной работе предлагается исследование различных способов формирования зернистой структуры медной матрицы с равномерным распределением в ней упрочняющих фаз.

1. Обзор литературы

1.1 Металломатричные композиционные материалы

Композиционные материалы (КМ) представляют собой материалы, состоящие из двух и более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) с четкой границей раздела между ними, с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. КМ имеет матрицу, включение и межфазную границу.

Матрицей называется компонент, обладающий непрерывностью по всему объему композиционного материала

Включение – это разделенный в объеме компонент (усиливающий или армирующий).

Межфазная граница – это граница раздела между матрицей и включением, имеющая свойства, отличающиеся от свойств матрицы и включения.

Сочетание разнородных компонентов, для получения материала с новыми заданными свойствами и характеристиками, отличными от свойств и характеристик исходных компонентов, является целью создания КМ. Для конкретной области применения появляется возможность выбрать необходимые свойства композитов. Одним из способов создания новых материалов, является комбинирование различных веществ. Большинство современных конструкционных материалов представляют собой композиции, которые сочетают в себе определенные эксплуатационные свойства. Например, железобетонные конструкции, фанера, автомобильные шины, стеклопластиковые баллоны давления и т. д.

Во всех случаях это система разных материалов, каждый из этих материалов имеет свое конкретное назначение, применительно к рассматриваемому готовому изделию.

Например, резина и корд автомобильной шины не могут выполнять своей функции независимо, они используются совместно и поэтому должны рассматриваться как единая композиция.

Совместная работа разнородных материалов дает эффект в композите, равносильный созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно превосходят исходные компоненты КМ по отдельности.

Для КМ характерны следующие признаки:

- 1) состав и форма компонентов определены заранее.
- 2) компоненты присутствуют в количествах, обеспечивающих заданные свойства материала.
- 3) КМ является однородным в макромасштабе и неоднородным в микромасштабе.
- 4) компоненты различаются по свойствам.
- 5) явная граница раздела между компонентами.

Металломатричные композиционные материалы приобретают всю большую популярность, так как их упрочнение обеспечивает снижение коэффициента теплового расширения (КТР) и увеличивает прочность и модуль упругости. 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.

В композитах с металлической матрицей сочетаются уникальные свойства металлических конструкционных материалов с композитами вообще. Эти материалы обладают высокими значениями прочностных характеристик, модулей упругости, ударной вязкости. Они сохраняют свои свойства в более широких

температурных интервалах, чем материалы с полимерными матрицами, обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, обладают малой чувствительностью к поверхностным дефектам и тепловым ударам.

Металлические матрицы в жидкофазном состоянии обладают высокой реакционной способностью и высоким сопротивлением деформированию в твердофазном состоянии, поэтому существуют проблемы химической и механической совместимости для таких композитов.

Выделяют два основных вида металломатричных композитов: волокнистые и дисперсноупрочненные [1-4].

Волокнистые композиционные материалы. В волокнистых КМ упрочняющими элементами являются волокна или нитевидные кристаллы чистых элементов и тугоплавких соединений (С, В, Al_2O_3 , SiC и др.), и проволоки из металлов и сплавов (Мо, Ве, W и др.) Для армирования используют непрерывные и дискретные волокна с размером диаметра от долей до сотен микрометров [5].

У волокнистых композиционных материалов (ВКМ) матрица чаще всего пластичная, армированная:

- 1) высокопрочными волокнами;
- 2) проволокой;
- 3) нитевидными кристаллами.

Волокнисто-армированные структуры создавались для того, чтобы при деформации матричного материала обеспечивалось нагружение волокон и использовалась бы их высокая прочность.

Механические свойства высокопрочных материалов определяются наличием поверхностных дефектов (трещин, разрезов, и т. д.). Около вершин этих дефектов при нагрузке, концентрируются внутренние напряжения, которые зависят от внешнего приложенного напряжения, глубины трещины и радиуса кривизны в вершине трещины. Для хрупких материалов коэффициент концентрации

напряжений (ККН) составляет 102-103. При действии относительно небольших средних напряжений у кончика трещины, в этом случае, растягивающие напряжения достигают предельных значений и материал разрушается.

Изделие с высокой прочностью, например, такое как канат, может быть получено путем объединения параллельных волокон, расположенных определенным образом в пространстве. В канате волокна нагружаются в основном растягивающими напряжениями. При объединении волокон в изделие, напряжения между отдельными волокнами создаются вследствие трения скольжения, возникающего при растяжении каната.

При эксплуатации канатов, волокна в них подвергаются изгибам, взаимному трению, что приводит к падению прочности волокон, а иногда даже к невозможности использования их. Например, высокопрочные волокна (углеродные, стеклянные, борные) очень чувствительны к поверхностным повреждениям и их нельзя применять в канатах, без использования среды, которая защитила бы поверхность волокон и связала их воедино. Такой средой может быть полимерный материал или пластичный металл.

Когда используются не непрерывные волокна (как в канатах), а объединяются связующим короткие (прерывистые, дискретные) волокна, то в этом случае сохраняется принцип волокнистого армирования. Он заключается в том, что при нагружении композита на границе раздела матрицы и волокна возникают касательные напряжения, которые приводят к полному нагружению волокон.

Особенность волокнистой композиционной структуры заключается в равномерном распределении высокомодульных, высокопрочных волокон в пластичной матрице.

Характеристика волокнистых композиционных материалов. Механические свойства волокнистых композиционных материалов (ВКМ) определяются тремя основными параметрами:

- 1) высокой прочностью армирующих волокон;
- 2) жесткостью матрицы;
- 3) прочностью связи на границе матрица-волокно.

Соотношение трех этих параметров характеризует весь комплекс механических свойств КМ и механизм его разрушения.

Работоспособность ВКМ зависит от правильного выбора исходных компонентов и рационально выбранной технологии производства, обеспечивающей прочную связь между компонентами при сохранении первоначальных свойств.

Армирующие волокна, применяемые в конструкционных КМ, должны удовлетворять комплексу эксплуатационных и технологических требований:

- 1) прочности;
- 2) жесткости;
- 3) плотности;
- 4) стабильности свойств в определенном температурном интервале;
- 5) химической стойкости и т. д.

С увеличением модуля упругости E и поверхностной энергии γ вещества теоретическая прочность материалов σ_m возрастает и падает с увеличением расстояния α_0 между соседними атомными плоскостями α_0 . Исходя из этого, высокопрочные твердые тела должны иметь высокие модуль упругости и поверхностную энергию, и большее число атомов в единице объема. Этим требованиям удовлетворяют Be, B, C, N₂, O₂, Al и Si. Наиболее прочные материалы всегда содержат один из этих элементов, а часто состоят только из указанных элементов.

При создании ВКМ применяются высокопрочные углеродные, органические, борные и стеклянные волокна, металлические проволоки, а также волокна и нитевидные кристаллы ряда карбидов, нитридов, оксидов и других соединений (SiC, SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄).

Возможность создания высокопроизводительного процесса изготовления изделий на их основе определяет технологичность волокон. Также важным требованием является совместимость волокон с материалом матрицы, т. е. возможность достижения прочной связи волокно – матрица при условиях, обеспечивающих сохранение исходных значений механических свойств компонентов.

Дисперсно-упрочненные композиционные материалы. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДКМ) представляют собой материалы, в матрице которых равномерно распределены высококодисперсные частицы второго вещества. Основным несущим элементом в дисперсно-упрочненных материалах является матрица, в которой с помощью множества почти не растворяющихся в ней частиц второго вещества создается структура, эффективно сопротивляющаяся пластической деформации.

Известно, что вязкий материал перед разрушением претерпевает значительную деформацию. Причем сдвиговые деформации (пластические) в реальных кристаллических материалах начинаются при напряжениях, которые меньше, чем теоретически рассчитанные, примерно в 1000 раз.

Деформацией называется изменение формы тела или его размеров под действием внешних сил (или физико-химических процессов), протекающих в самом теле. Такая низкая прочность по сравнению с теоретической объясняется следующими возможными факторами:

- 1) в пластической деформации активно участвуют дислокации;
- 2) сказывается масштабный фактор соотношения длины межатомных связей и размера образца.

Чаще всего придерживаются первой теории. Благодаря дислокациям, при деформации, сдвиг атомов в соседнее положение происходит неодновременно по всей поверхности скольжения, а скачками во времени. Такое постепенное скольжение не требует значительных напряжений, что и проявляется при испытаниях пластичных материалов [1].

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

В дисперсно-упрочненных материалах в матрицу вводятся тонкодисперсные, равномерно распределенные по объему тугоплавкие частицы карбидов, оксидов, нитридов и др., которые не взаимодействуют с металлической матрицей при высоких рабочих температурах и не растворяются в ней вплоть до температуры плавления фаз. Основным несущим элементом в дисперсно-упрочненных материалах является матрица. Прочность композита увеличивается за счет уменьшения размера армирующих 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, кабины грузовиков, детали внутреннего интерьера, 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 яхт, корпусов катеров, 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.

Армирование матрицы высокопрочными частицами, представляет собой основу упрочнения материалов. Уровень прочности (и жаропрочности) материалов в основном зависит от свойств самих армирующих частиц, а матрице отводится роль перераспределения напряжений между армирующими элементами [5-7].

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

- 1) компоненты не должны образовывать химических соединений и твердых растворов при изготовлении и в условиях эксплуатации;
- 2) для выбранных компонентов должны существовать методы создания прочной связи между матрицей и дисперсной частицей;
- 3) различия между коэффициентами термического расширения компонентов матрицы и упрочнителя не должны вызывать разрушения или растрескивания какой-либо составляющей в условиях данной композиции.

При выборе 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.

Большие перспективы у неметаллических бескислородных тугоплавких соединений - карбидов и нитридов бора и кремния, а также у тугоплавких оксидов (алюминия, циркония, др.), интерметаллидов и других соединений [8-9].

Краткое сравнение ДКМ и ВКМ. В ДКМ оптимальным содержанием дисперсной фазы считаются 2-7 %. Дисперсные частицы в указанных материалах в

отличие от волокон создают лишь косвенное упрочнение, т. е. благодаря присутствию дисперсных частиц структура стабилизируется, формирующаяся при технической обработке. Отличительная особенность ВКМ – анизотропия свойств, обусловленная преимущественным расположением волокон в том или ином направлении. ДКМ же имеют одинаковые свойства во всех направлениях, так как упрочняющие дисперсные частицы имеют равноосную форму [1].

1.2 Материалы электротехнического назначения. Выбор матрицы и упрочняющих фаз

Композиционные материалы электротехнического назначения на основе меди

Известно применение кадмиевой меди Cu-1% Cd [10,11] как литой, так и порошковой, в качестве материала для разрывных электрических контактов. Она значительно превосходит по основным служебным характеристикам чистую медь как контактный материал, но ее переходное сопротивление и стойкость к приплавлению недостаточны. Известен также металлокерамический материал на основе меди с добавкой оксида кадмия Cu-5%Cd [12], имеющий неплохие электроконтактные свойства и в том числе весьма низкий электроперенос при коммутации постоянного тока. Описан и изучен аналогичный материал Cu-10%CdO [13], который показал хорошую работоспособность в инертной атмосфере, но на воздух быстро разрушался.

Наиболее близок по совокупности существенных признаков электроконтактный металлокерамический материал Cu-(2,5...20%)CdO [14]. Материал получали стандартными методами порошковой металлургии: смешение порошков меди и оксида кадмия, прессование, спекание в защитной атмосфере, допрессовка. Он имеет высокую стойкость к свариванию и стабильность переходного сопротивления во влажной атмосфере.

Однако электроэрозионная стойкость его и физико-механические свойства не столь высоки. Кроме того, при изготовлении материала системы Cu-CdO трудно сохранить заданный фазовый и химический состав, так как в процессе

спекания наряду с возможным улетучиванием некоторого количества CdO испаряется и кадмий, частично восстанавливаемый медью из оксида CdO и обладающий более высоким парциальным давлением. Все это снижает качество электроконтактов и возможности их использования.

В последние годы возрос интерес к дискретно-армированным литым металломатричным композиционным материалам. Известен способ получения литых композиционных материалов для разрывных электроконтактов. Он основан на механическом замешивании порошка карбида вольфрама с размером частиц < 15 мкм в расплав меди при воздействии низкочастотными колебаниями. Показана возможность упрочнения матрицы частицами карбидов. Твердость литых объемно-упрочненных композитов Cu-WC превышает таковую чистой меди на 17-40 %, а удельная электропроводность составляет 94-98 %, что соответствует требованиям, предъявляемым к электроконтактным материалам для низковольтной аппаратуры. Вместе с тем металломатричные композиционные материалы, упрочненные достаточно крупными тугоплавкими неметаллическими частицами, имеют низкую пластичность и плохо обрабатываются давлением. В этом плане наиболее совершенны композиты, в которых наполнитель получают из расплава *in-situ*, т.е. синтезируют внутри матрицы непосредственно в процессе получения материала. В таких материалах обеспечивается максимально возможная чистота поверхности контактирующих фаз и, соответственно, сцепление наполнителя и матрицы.

Отечественный и зарубежный опыт показывает, что наиболее перспективными компонентами для синтеза армирующих фаз в расплаве меди являются переходные металлы с недостроенными внутренними электронными оболочками и химически активные неметаллические добавки, бор и углерод. Переходные металлы, например, Ti, Cr и Zr, образуют с медью системы с очень ограниченной растворимостью. Бор имеет малую предельную растворимость в меди, а растворимость углерода в меди значительно меньше, чем бора [15].

Выбор матрицы

В композитах важным элементом является матрица, которая:

- 1) обеспечивает монолитность композита;
- 2) фиксирует форму изделия;
- 3) фиксирует взаимное расположение армирующих волокон;
- 4) распределяет напряжение по объему материала, обеспечивая равномерную нагрузку на волокна, а также перераспределение нагрузки при разрушении части волокон;
- 5) определяет метод изготовления изделий из композитов;
- 6) определяет возможность выполнения конструкции заданных габаритов;
- 7) определяет параметры технологических процессов и т. д.

Таким образом, предъявляемые к матрицам, требования можно разделить на эксплуатационные и технологические.

Эксплуатационные требования. К ним относятся требования, связанные с физико-химическими и механическими свойствами материала матрицы. Эти требования обеспечивают работоспособность КМ при действии различных эксплуатационных факторов:

- 1) механические свойства матрицы должны обеспечивать совместную работу армирующих волокон или упрочняющих частиц при нагрузках;
- 2) прочностные характеристики материала матрицы являются определяющими при сдвиговых нагрузках, при нагрузках в направлениях, отличных от ориентации волокон, а также при циклических нагрузках;
- 3) материал матрицы определяет рабочие температуры КМ, изменения свойств при воздействии атмосферных и других факторов. Повышенная температура снижает прочность и другие характеристики матричных материалов, так

же, как и прочность их соединений со многими типами волокон. Также, материал матрицы характеризует устойчивость композита к воздействию внешней среды, химическую стойкость частично электрические, теплофизические и другие свойства.

Технологические требования к матрице определяются технологическими процессами получения композита и последующего изделия из него, т. е. процессами совмещения армирующих волокон и матрицы и окончательного формообразования изделия. Целью технологических операций является:

- 1) обеспечение равномерного (без соприкосновения между собой) распределения волокон в матрице при заданном их объеме;
- 2) максимально возможное сохранение прочностных свойств волокон;
- 3) создание достаточно прочного взаимодействия на границе волокно - матрица.

Таким образом, к материалу матрицы предъявляют следующие требования:

- 1) хорошая смачиваемость волокна;
- 2) возможность предварительного изготовления полуфабрикатов с последующим изготовлением из них изделий;
- 3) качественное соединение нескольких слоев композитов в процессе формирования;
- 4) невысокие значения параметров формообразования (например, давления, температуры и т. п.) [1].

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.

Современное развитие отечественной промышленности во многом связано с использованием меди. Медь широко используется в качестве кабельно-проводниковой продукции; из меди создают высокоэффективные теплообменные агрегаты; благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств медные изделия широко применяют в промышленном и гражданском строительстве. Потребление меди среди отраслей представлено в (табл. 1.1)

Таблица 1.1 – Потребление меди среди отраслей

Электротехника и электроника	45-55 %
Транспорт	5-10 %
Машиностроение	10-15 %
Строительные материалы	8-10 %
Химическая промышленность	3-6 %
Прочие потребители	До 10 %

Медь является наиболее распространенным проводниковым материалом. Это металл розовато-красного цвета с плотностью 8,95 г/см³ и температурой плавления 1083 °С. Медь не имеет полиморфных превращений и кристаллизуется в ГЦК решетке. При наличии влаги на воздухе и углекислого газа медь медленно окисляется, покрываясь пленкой так называемой патины зеленого цвета, которая является щелочным карбонатом меди (CuOH)₂CO₃. Эта пленка защищает медь от дальнейшей коррозии.

Чистая медь обладает высокой теплопроводностью, электропроводностью (второе место после серебра), пластичностью, коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, в пресной и морской воде, едких щелочах, а также в ряде химических сред. Механические свойства меди в литом состоянии: $\sigma_{\text{в}} = 160$ МПа, $\delta = 25$ %; в горяче деформированном: $\sigma_{\text{в}} = 250$ МПа, $\delta = 50$ %.

Приблизительно половина производимой меди используется в электро- и радиотехнике. Электропроводность меди существенно зависит от содержания примесей, даже при наличии небольшого количества примесей электрическая проводимость резко падает. Для кабелей и проводов применяют медь марок МЗ,

содержащую 99,5 % Cu, M2 - 99,7 % Cu, M1 - 99,9 % Cu, M0 - 99,95 % Cu, M00 - 99,99 % Cu (ГОСТ 859-2001).

Вредными примесями, снижающими механические и технологические свойства меди, являются висмут, свинец и сера. Эти примеси почти не растворимы в меди, дают легкоплавкие эвтектики и вызывают красноломкость. Опасными являются газообразные примеси - кислород, водород. Так, медь, содержащая кислород (в виде Cu_2O), при нагреве в среде водорода поглощает его и при дальнейшей диффузии протекает реакция $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 = 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. Пары воды создают высокое давление внутри несплошностей металла, это может способствовать появлению разрывов и трещин. Это явление получило название «водородная болезнь» меди.

Медь хорошо деформируется, сваривается и паяется. Ее недостатком является сравнительно плохая обрабатываемость резанием. [16].

Наиболее распространенным раскислителем для медного расплава является фосфористая медь. Однако фосфор существенно снижает электропроводность меди, поэтому не рекомендуется использовать для раскисления сплавов электропроводного назначения более 0,1% P. Кроме того, раскисленная фосфором медь в процессе приготовления сплава на основе меди в алундовом тигле уже через две минуты содержит 0,25% O_2 , а через 8 мин – 1,0% O_2 . Также для раскисления медных расплавов используют алюминий, кремний и цирконий [17].

В работе [18] 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 струк-

туры [19]. 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, из этого следует, что 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 медные сплавы могут интенсивно окисляться,

образуя на торце электродов пленку. Окисление 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.

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 $0,9 \dots 0,95 T_{пл}$ [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 [20].

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 износостойчивых покрытий деталей.

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

Рассматриваемые соединения являются химически устойчивыми при комнатной температуре (исключение составляет VC , который 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.

Механические свойства различных боридов приведены в (табл. 1.2)

Таблица 1.2 – Механические свойства боридов [21]

Фаза	Микротвердость (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 проч- ности при из- гибе, $\sigma \cdot 10^{-8}$, Па
	T=293 К	T=300 К	T=293 К	T=1273К	T=293 К
CrB_2	18-20	2,15	12,8	8,68	6,2
TiB_2	33,7	5,4	13,5	2,27	2,45
ZrB_2	22,5	3,5	15,87	3,06	0,93
Mo_2B_5	23,5	6,85	-	-	1,75 – 3,51

Как видно из таблицы 1.2, для CrB_2 характерно сочетание высокой твердости и значительной хрупкости.

Диаграмма состояния системы хром-бор представлена на (рис. 1.1)

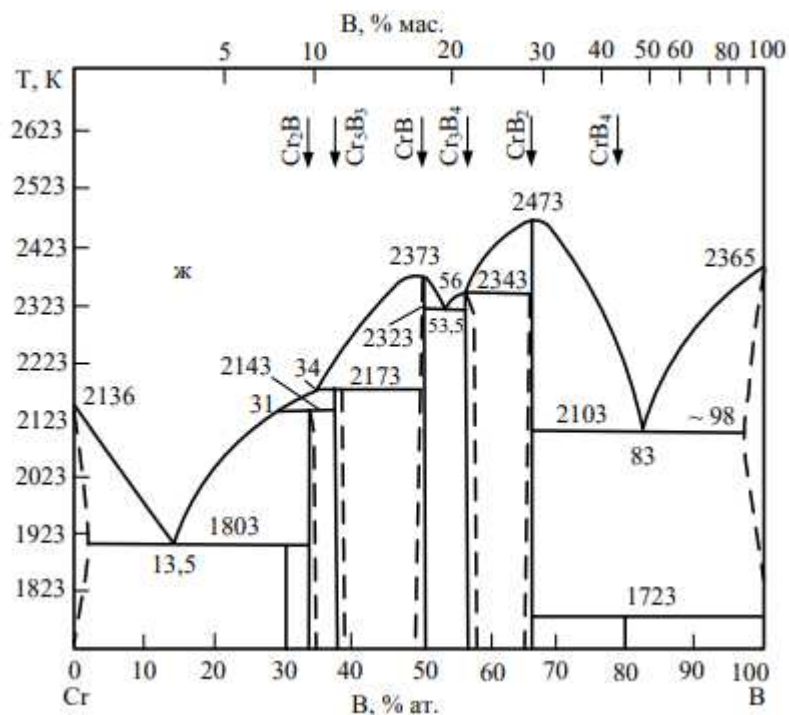


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы хром – бор [22]

В системе возможно образование шести боридов: Cr_2B , Cr_3B_5 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2 , CrB_4 . Диборид хрома CrB_2 существует в концентрационных пределах 66,7

– 72 % (ат.). Бориды хрома отличаются высокой температурой плавления: CrB и CrB₂ плавятся конгруэнтно при 2373 и 2473 К соответственно.

Стойкость против окисления боридов переходных металлов убывает в последовательности: CrB₂ – HfB₂ – ZrB₂ – TiB₂ – Mo₂B₅ – W₂B₅ – NbB₂ – TaB₂ – VB₂ [23].

Известно о высокой стойкости к окислению диборида хрома CrB₂ в широком интервале температур 723 – 1473 К. На окисление диборида хрома оказывает существенное влияние возможность образования тонкой пленки жидкого борного ангидрида уже при 723 К, которая «залечивает» трещины и поры, затрудняя при этом диффузию кислорода к образцу [24].

1.3 Методы упрочнения медематричных композиционных материалов

Технологии получения дисперсноупрочненных металломатричных композитов, содержащих медную матрицу и упрочняющие элементы (тугоплавкие переходные металлы, алмазные наночастицы, карбиды, 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 низколегированного дисперсно-твердеющего медного сплава с их последующей термомеханической обработкой; получения литых композиционных материалов замешиванием дискретных армирующих частиц в расплаве с применением электромагнитного, механического и других методов перемешивания жидкого металла вблизи температуры плавления.

Метод механического легирования. Наиболее распространенными способами упрочнения медематричных КМ (в отечественных и зарубежных источниках) являются методы порошковой металлургии [25-29].

Применение реакционного механического легирования является одним из

перспективных механических методов упрочнения меди посредством введения хрома, которое исключает из процесса получения лигатур высокотемпературную плавку ($t=1700^{\circ}\text{C}$) и литье ($t=1500^{\circ}\text{C}$) [30]. Данная технология включает в себя операции размола, компактирования и пластической деформации в различных температурных интервалах.

Бронзы, полученные с применением этой технологии бронзы, имеют высокую плотность, обладают безпористостью и отсутствием микровключений. Кроме того, они обладают высокими физико-механическими свойствами.

Так, в работе [31] 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°C образцов представлены в (табл. 1.3)

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

Материал	НВ	НВ ⁴⁰⁰	Электропроводность, МСм/см ²
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 [32] 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). Полученный ДУКМ при этом имеет сопоставимую с представленным выше примером электропроводность (~ 11 МСм/см²).

Известно применение нанопорошка TiO_2 в составе композиционного электроконтактного материала на основе меди для повышения твердости и дугостойкости [33].

Смешиванием порошков титана, углерода и меди, путем обработки полученной измельченной шихты в шаровой мельнице, последующего холодного компактирования полученных гранул в брикеты и их горячей экструзии в пруток возможно получение КМ системы Cu-TiC с различным содержанием титана [34]. 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 [35] путем холодного прессования, спекания в восстановительной атмосфере и последующей горячей экструзии были получены плотные композиционные материалы системы Cu-Al₂O₃ с высоким уровнем физико-механических свойств.

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°C, при этом относительное снижение твердости не превышает 20%. При увеличении содержания оксида алюминия до 2,1 масс. % наблюдается монотонное снижение относительного удлинения и электропроводности при увеличении прочностных характеристик.

Механоактивацией порошков меди, хрома и графита в планетарной шаровой мельнице с последующим компактированием возможно получение нанокompозитов Cu-Cr₃C₂ с высокой (до 4,4 ГПа) микротвердостью [36].

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

- 1) длительность и многостадийность технологического процесса;
- 2) загрязнение материала железом вследствие истирания стальных мелющих тел в процессе обработки в шаровой мельнице;
- 3) сложность получения беспористых образцов.

Метод легирования армирующими материалами. В процессе изготовления литых металломатричных КМ, армированных дискретными частицами упрочняющих фаз должно обеспечиваться равномерное наполнение 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 [37].

В производстве композиционных материалов наибольшее распространение получили методы упрочнения медной матрицы путем введения армирующих гранул [38], прутков или слитков [39] и порошков [40].

Введением в расплав готовых порошков карбидов различных переходных металлов, хорошо смачиваемых медью, в работе [41] были получены композиционные материалы с повышенными физико-механическими свойствами. В частности, при упрочнении медной матрицы порошком карбида хрома (Cr_3C_2) прочность на разрыв при 400°C составила 649 Н/мм^2 , что больше чем в два раза, чем у образца из чистой меди (301 Н/мм^2) при той же температуре. Кроме того, полученный материал имеет удовлетворительную электропроводность, которая составляет 60% чистой меди.

К недостаткам данного способа следует отнести применение порошков карбидов достаточно крупных размеров (16 мкм), которые склонны к дальнейшему укрупнению за счет коагуляции в расплаве меди с повышенным содержанием кислорода. Окисление металла происходит в процессе переплава катодной меди в открытой индукционной тигельной печи и в процессе замешивания в расплаве порошков карбидов.

Наиболее перспективными для изделий электротехнического назначения, обладающих высокой электропроводностью и достаточной прочностью явля-

ются литые медематричные композиционные материалы, упрочненные дисперсными частицами карбидов и боридов хрома, синтезированных в матричном расплаве. Известен способ получения композиционного материала для электрических контактов на основе меди, заключающийся в расплавлении меди, введении в медный расплав порошков графита 0,2-2,0% и хрома 0,1-1,0% фракцией от 0,1 до 10 мкм для синтеза упрочняющей фазы (Cr_3C_2) в расплаве меди с одновременным воздействием на полученный расплав вертикальных низкочастотных колебаний (НЧК) и последующей кристаллизации [42]. Применение НЧК позволило уменьшить длительность и снизить температуру синтеза карбида хрома. При этом частицы графита менее 0,1 мкм полностью переходили в карбидную фазу, а более крупные частицы образовывали структурный комплекс «ядро» (графит)-оболочка (карбид хрома), что существенно снижает прочность изделий, работающих при повышенных температурах и давлениях, например, электродов контактной сварки. Образцы ЛКМ, полученные предложенным способом обладают высокими значениями твердости и низким электросопротивлением (удельная электропроводность составляет 94-98% чистой меди, твердость превышает такую чистой меди на 17-40%).

Основным недостатком данного метода является необходимость применения НЧК для разрушения конгломератов армирующих фаз и равномерного распределения их в объеме расплава, при этом в процессе литья и кристаллизации композиционных сплавов наблюдается повторное укрупнение частиц, о чем свидетельствует наличие в структуре композита включений карбидов различных размеров. Как известно, в процессе кристаллизации окисленной меди в ее структуре появляется оксидная фаза (Cu_2O), которая может выделяться как в чистом виде, так и в виде эвтектики ($\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$). Данное состояние системы на основе меди является микрогетерогенным. Наличие в расплаве эвтектики способствует формированию конгломератов армирующих фаз, образующихся в процессе их синтеза.

Известен способ получения литого композиционного сплава электротехнического назначения на основе меди, заключающийся в раскислении медного

расплава 0,7% фосфористой медью, получении образцов способом совмещенного литья и прессования в установке для штамповки электродов контактной сварки, последующей закалки и старении медных образцов [43]. В качестве основного компонента используется медный лом, а также легирующий элемент в виде таблетки, состоящей из 100 г медного порошка и 20 г наноструктурированных частиц хрома. Дисперсно-твердеющие хромовые бронзы, содержащие от 0,4 до 1,0 масс. % Cr, обладают после закалки и старения высокой электропроводностью, однако температура рекристаллизации сплава снижается при эксплуатации электродов, что обусловлено растворимостью частичек твердого раствора на основе хрома в твердом растворе на основе меди. Недостатками данного метода также являются: грубая микроструктура, образованная крупными включениями карбидов, вследствие чего ухудшается деформируемость металла, необходимость проведения термической обработки, многооперационность технологического процесса, длительность использования термических печей, наличие плавильного и прессового оборудования и невозможность его применения в промышленных масштабах. Кроме того, раскисление расплава на основе меди фосфористой медью снижает ее электропроводность.

Метод реакционного синтеза в расплаве упрочняющих фаз. Наиболее функциональным и простым способом получения композиционных материалов является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в расплаве, или, как его называют за рубежом - метод *in situ*. 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 [44].

При получении *in situ* -композита могут синтезироваться упрочняющая или матричная фаза или обе фазы одновременно. Фазы интерметаллидов, формирующиеся в реакции *In-situ* между металлом и реакционно-активными добавками, 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* [45].

Ультрадисперсные частицы карбидов и боридов переходных металлов, замешанные в расплав меди, не смачиваются расплавом, склонны к коагуляции и неравномерному распределению в литой матрице. В реакциях *in-situ* формирование наноразмерных фаз является принципиально новым подходом к созданию композитов на основе меди 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 медноматричных 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 [46-50], так и без нее [51-53].

Синтез карбидов непосредственно в медном расплаве при небольших и кратковременных его перегревах позволяет получать композиты с микро- и субмикрокристаллическими включениями карбидов в одну стадию. Уменьшение

размера твердых компонентов (Cr и графита), увеличение температуры расплава и механоактивация металлической суспензии низкочастотными колебаниями позволяет интенсифицировать процесс образования карбидов [36].

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

Из известных способов получения литых композиционных материалов на основе меди наиболее близким по технической сущности является способ, описанный в работе [54], включающий синтез упрочняющей фазы бориды хрома в расплаве меди при 1250 °С в процессе химического взаимодействия порошков хрома фракции до 1 мм и бора фракции 100-200 мкм, введенных в расплав в стехиометрическом соотношении, соответствующему дибориду хрома (CrB_2) и с учетом частичного растворения хрома в решетке меди. Выбор упрочняющей фазы CrB_2 связан с его высокой электро- и теплопроводностью, и стойкостью к окислению до 600-700 °С. Композиционный материал имеет высокую прочность при повышенных температурах, электропроводность и достаточную пластичность. Однако такой способ имеет ряд недостатков: крупнозернистая столбчатая структура и анизотропия свойств материала, что связано с микрогетерогенностью расплава и высокой теплопроводностью меди; для перевода расплава из микрогетерогенного в гомогенное состояние с целью улучшения структуры материала требуется высокий перегрев расплава до 1320 °С, что отрицательно сказывается на насыщении расплава кислородом и водородом; недостаточная дисперсность частиц упрочняющей фазы и их склонность к агломерации [55].

1.4 Исследование структуры и свойств литой меди.

Модифицирование

Кислородосодержащая медь применяется для получения различных изделий электротехнического назначения. Требуемый уровень механических и эксплуатационных свойств постоянно повышается из-за возрастающих требований

к надежности изделий и их ресурсу работы, особенно при повышенных температурах.

Необходимое сочетание эксплуатационных свойств (электропроводность, жаропрочность, твердость и др.) можно достигнуть за счет упрочнения изделий из меди дисперсными тугоплавкими частицами, синтезированными в расплаве. Однако медь, выполняющая роль матрицы, имея высокую теплопроводность, склонна к образованию столбчатой структуры при затвердевании.

Для дальнейшей пластической обработки желательно иметь равноосные зерна в структуре литых заготовок, это позволит повысить технологичность литых заготовок при обработке давлением, и также уровень механических свойств готовой продукции.

Исходя из этого, для получения мелкозернистой равноосной структуры необходимо воздействовать на расплав меди в предкристаллизационный период, например, с помощью введения модифицирующих добавок.

Модифицирование. Основная функция модифицирования, это измельчение кристаллического зерна, благодаря чему повышаются механические свойства модифицируемых сплавов. Модификаторы подразделяют на модификаторы 1-го и 2-го рода. Модификаторы 1-го рода – ПАВ (ингибиторы), адсорбируются на поверхности зародышей, возникающих в центрах кристаллизации и тормозят их рост, в результате появляется большое количество новых зародышей, рост их становится возможным из-за уменьшения концентрации модификаторов на их поверхности. Модификаторы первого рода ограниченно растворяются в жидком расплаве, имеют низкие температуру плавления и растворимость в твердом растворе (не более 0,01-0,1 ат. %). Модификаторы 2-го рода – так называемые модификаторы инокулирующего действия облегчают образование в расплаве центров кристаллизации, например, коллоидных частиц, или служат непосредственно дополнительными центрами – зародышами кристаллизации при затвердевании. Такими зародышами могут служить малые частицы (обычно 1-3 мкм) химических соединений тугоплавких элементов (Ti, Zr, В и др.), имеющих кристаллическую

структуру с межзатомными расстояниями, различающиеся не более чем на 10-15 %. Иногда на этих центрах кристаллизуются фазы, иначе не выделяющиеся в данном расплаве. Модификаторы 1-го рода усиливают, а 2-го – уменьшают переохлаждение расплава.

При выборе модификатора необходимо учитывать следующие рекомендации. Модификатор должен иметь кристаллографическое и размерное соответствие с матрицей сплава, температура его плавления должна быть выше температуры плавления сплава, плотность модификатора должна быть близкой к модифицируемому сплаву. Модификатор должен обладать достаточно сильными адсорбционными связями с атомами модифицируемого сплава. Кроме того, необходимо учитывать взаимодействие модификатора с примесями и возможность протекания сопутствующих процессов раскисления и рафинирования расплава. Также важным является вопрос об оптимальной концентрации и целесообразности применения того или иного модификатора.

Чтобы изучить влияние РЗМ на структуру и свойства меди в работе Сулицина А.В. [56] были проведены эксперименты по модифицированию на примере меди марки М00 и М1 мыш-металлом в количестве от 0,0025 до 0,0125 мас. %. (Рис. 1.2, 1.3).

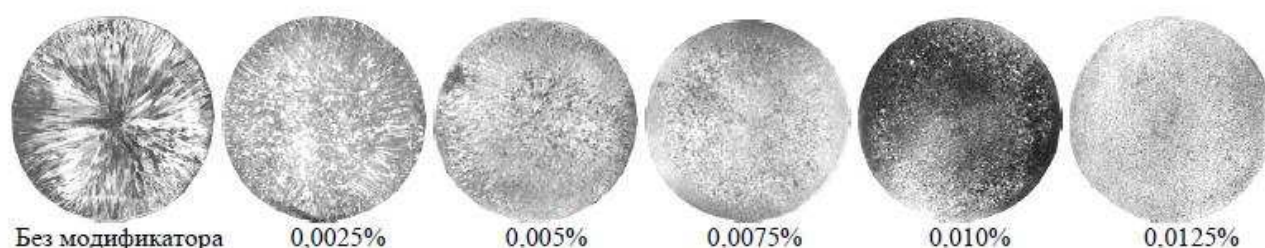


Рисунок 1.2 – Макроструктура слитков меди марки М00 в зависимости от количества введенного мыш-металла

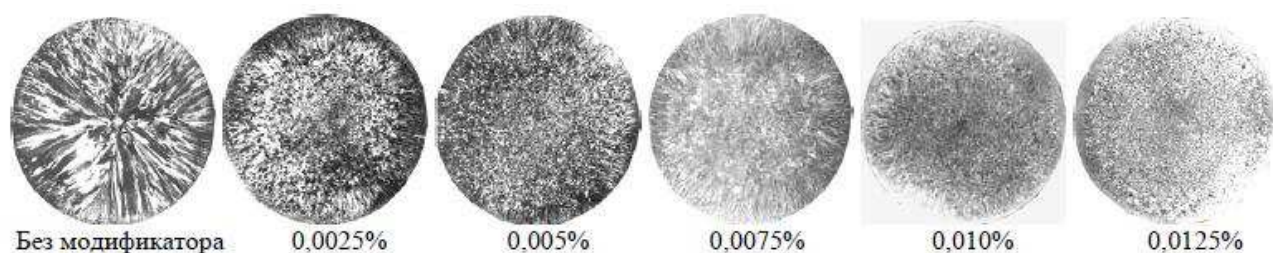


Рисунок 1.3 – Макроструктура слитков меди марки М1 в зависимости от количества введенного миш-металла

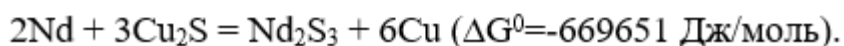
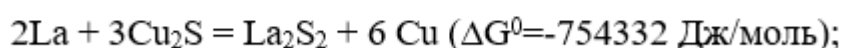
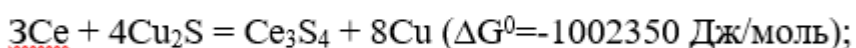
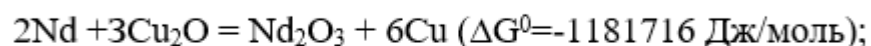
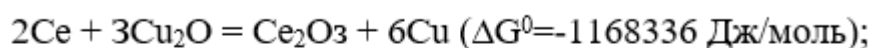
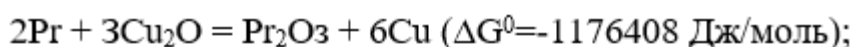
При анализе микроструктуры образцов установлено, что при использовании модификатора в меди марок М00 и М1 формируется преимущественно равноосная структура, протяженность зоны столбчатых кристаллов незначительна. Увеличения толщины границ зерен не наблюдается. Это свидетельствует о том, что межзеренные связи не ослаблены. При этом средняя площадь сечения зерна меди марки М00 уменьшается с 5 мм^2 до $0,9 \text{ мм}^2$ при введении $0,005 \text{ мас. \%}$ миш-металла и при дальнейшем увеличении количества вводимого модификатора она практически не изменяется. Средняя площадь сечения зерна меди марки М1 уменьшается с 6 мм^2 до $0,45 \text{ мм}^2$ при введении $0,005 \text{ мас. \%}$ миш-металла. Разные значения средней площади сечения зерна в меди марки М00 и М1 объясняется присутствием большего количества примесей в меди марки М1.

Результаты механических испытаний образцов меди марок М00 и М1 показали, что при увеличении количества модификатора наблюдается повышение механических свойств (относительного удлинения, временного сопротивления разрушению при растяжении, твердости) в среднем на $10...15\%$. При этом интенсивный рост значений механических свойств меди отмечается при введении до $0,0075 \text{ мас. \%}$ миш-металла. Дальнейшее увеличение количества модификатора не приводит к существенному повышению уровня механических свойств.

Анализ результатов проведенных экспериментов по модифицированию меди марок М00 и М1 редкоземельными металлами в составе миш-металла, показал, что влияние модификаторов на формирование структуры и свойств меди с различным содержанием примесей различное. Это свидетельствует о том, что

в зависимости от содержания примесей в меди возможных отличиях в механизме модифицирования расплава.

При модифицировании меди различными элементами необходимо учитывать возможность образования тугоплавких соединений между вводимыми с модификаторами элементами и примесями, содержащимися в расплаве. Присутствующие в меди примеси при введении миш-металла могут образовывать различные тугоплавкие соединения, например, оксиды, сульфиды, интерметаллиды и др. При использовании редкоземельных металлов, входящих в состав миш-металла, вероятность образования тугоплавких соединений будет определяться более выгодными с точки зрения термодинамики условиями. В работе Сулицина А.В. [56] определялась термодинамическая вероятность протекания следующих реакций по величине изменения стандартной энергии Гиббса при температуре 1120°C, рассчитанной по разработанной на кафедре «Теория металлургических процессов» УрФУ методике, и учитывающей возможные полиморфные превращения исходных веществ и продуктов реакции при данной температуре:



Анализ результатов расчета показал, что все перечисленные реакции при температуре 1120°C возможны, но очередность их протекания различна. В первую очередь протекает реакция между редкоземельными металлами и оксидом меди с образованием соответствующих оксидов РЗМ, но нельзя исключать, что все перечисленные реакции могут протекать одновременно. Таким образом, при введении в расплав меди миш-металла могут образовываться тугоплавкие соединения, которые могут являться центрами кристаллизации.

Установлено, что механизм и эффективность действия модификаторов зависят от содержания примесей в расплаве меди. Для меди марки М00, содержащей максимум 0,04 мас. % примесей, чаще всего реализуется механизм модифицирования, связанный со стабилизацией и ростом упорядоченных группировок (кластеров), которые способны стать центрами кристаллизации, а для меди марки М1, содержащей максимум 0,1 мас. % примесей, преобладает зародышевый механизм модифицирования наряду с гетерогенизацией расплава [56].

1.5 Выводы. Цель и задачи исследования

1. Широкое применение кислородосодержащая медь нашла в производстве различных изделий электротехнического назначения, в частности электродов контактной сварки.

2. Требования к уровню механических и эксплуатационных свойств этих изделий, работающих при повышенных температурах и давлениях, постоянно повышаются, что приводит к возникновению проблемы упрочнения чистой меди, с сохранением пластичности и высокой электропроводности.

3. Существующие методы получения дисперсноупрочненных медематричных композиционных материалов относятся в основном к методам порошковой металлургии и жидкофазным металлургическим технологиям, имеющим ряд недостатков.

4. Необходимое сочетание эксплуатационных свойств (электропроводность, жаропрочность, твердость и др.) можно достигнуть за счет упрочнения изделий из меди дисперсными тугоплавкими частицами, синтезированными в расплаве. Метод синтеза дисперсных тугоплавких упрочняющих частиц в объеме матрицы является наиболее перспективным для получения композиционных материалов с заданным комплексом свойств. Однако медь, выполняющая роль матрицы, имея высокую теплопроводность, склонна к образованию столбчатой структуры при затвердевании.

Из литературного обзора следует, что разработкам литейных композиционных материалов электротехнического назначения на основе меди уделено недостаточно внимания. В частности, отсутствуют сведения о влиянии различной обработки композиционных сплавов на структуру и свойства композиционных материалов электротехнического назначения с медной матрицей. Медь, выполняющая роль матрицы, имея высокую теплопроводность, склонна к образованию столбчатой структуры при затвердевании. Получение более дисперсной структуры зависит от температурных режимов приготовления сплава и различных методах его обработки. Исходя из этого была поставлена следующая цель:

Цель работы – Исследовать влияние высокотемпературной обработки, модифицирующих и микролегирующих добавок на структуру и свойства дисперсноупрочненной меди марки М1.

При этом были поставлены следующие **задачи исследования**:

1. Обосновать условия плавки дисперсноупрочненных сплавов меди и возможность синтеза упрочняющих фаз.
2. Исследовать влияние перегрева, скорости охлаждения и модифицирования расплава на формирование структуры литого образца электротехнической меди марки М1.

2 Методика проведения исследований

2.1 Исходные материалы, оборудование, оснастка, технология приготовления расплава и изготовление образцов

В качестве исходных материалов для приготовления медных расплавов использовали следующие материалы, представленные в (табл.2.1-2.4)

Таблица 2.1 – Химический состав меди марки М1. ГОСТ 859-2001[57]

Fe	Ni	S	As	Pb	Zn
до 0.005	до 0.002	до 0.004	до 0.002	до 0.005	до 0.004
O	Sb	Bi	Sn	-	
до 0.05	до 0.002	до 0.001	до 0.002	Cu+Ag min 99,9	

Таблица 2.2 – Бор аморфный. Марка В ТУ 2112-001-49534204-2003[58]

Внешний вид	Порошок черного или коричневого цвета
Вобщ, %, не менее	85,0
В элементарного, %, не менее	Не нормируется
Fe, %, не более	0,3
Si, %, не более	Не нормируется
Воды, %, не более	0,3

Таблица 2.3 – Химический состав порошка хрома. Марка ПХ 99,0[59]

Cr	Si	Al	Fe	C	P	S	O	N
Не менее	Не более							
99,0	0,15	0,1	0,3	0,05	0,01	0,01	0,2	0,1

Таблица 2.4 – Химический состав мишметалла МЦ50Ж3. ТУ48-4-280-91[60]

Марка	Массовая доля элементов, %				
	Ce	La	Nd	Pr	Fe
МЦ50Ж3	40,0-60,0	25,0-45,0	до 3,0	до 10,0	до 3,0

Для раскисления расплава использовали наноразмерный алмазграфитовый порошок.

Приготовление медного расплава проводили в графитовом тигле используя печь Таммана (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Печь Таммана

В первой серии плавов для получения упрочненного сплава жидкую медь марки М1 перегревали до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и после раскисления наноразмерным графитом в расплав вводили хром. Расплав выдерживали в графитовом тигле в течении 5 минут до полного растворения хрома, а затем в медной фольге добавляли бор для синтеза в расплаве бориды хрома. После десятиминутной выдержки расплава под слоем наноразмерного графита и снятия шлака расплав разливали в водоохлаждаемый стальной кокиль (рис. 2.2).

Во второй серии плавов медь марки М1 перегревали до температуры $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$, проводили модифицирование мишметаллом и разливали расплав в водонехолаждаемый и водоохлаждаемый кокиль.



Рисунок 2.2 – Стальной кокиль

Из полученных цилиндрических слитков вырезали образцы для металлографических исследований (рис. 2.3).



Рисунок 2.3 – Полученные в ходе плавки цилиндрические слитки

2.2 Приготовление шлифов

Успех проведения металлографического анализа в большой мере определяется качеством приготовления шлифа и выбором условий травления. Поэтому приготовление микрошлифа считают по-прежнему искусством.

Место вырезки образца из изделия определяется задачами исследования. Наиболее трудоемкой частью работы является приготовление микрошлифа. Эта работа требует от исполнителя специальных навыков.

Для дальнейшего изучения микроструктуры и микротвердости были сделаны шлифы.

Процесс приготовления шлифов состоит из трех основных операций:

- шлифовка образцов;
- полировка шлифов;
- травление

При изготовлении шлифов поверхность образцов, предназначенную для микроскопического исследования, выравнивали на шлифовальном круге. Затем проводилось шлифование наждачной бумагой, нескольких размеров с последовательно уменьшающейся зернистостью, изготавливаемая в соответствии с ГОСТ 3647-80 «Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля» [62].

При шлифовании вручную, абразивную бумагу размещали на стекле, что обеспечивало высокую степень плоской поверхности и исключение завалов. При обработке шлиф перемещали в одном направлении по шлифовальной бумаге. Образцы не должны греться во время шлифования, поэтому их охлаждали в воде комнатной температуры. Шлифовку проводили на абразивах разной степени дисперсности. При переходе с крупнозернистой бумаги на мелкозернистую направление перемещения образца меняли на 90^0 . После образцы промывали водой до полного удаления абразивных частиц и сушили на фильтровальной бумаге.

Для окончательного выравнивания поверхности шлиф полировали до зеркального блеска, используя мягкий ворсистый материал, политый специальный абразивной пастой №1 и №3.

Выявление микроструктуры проводили методом химического травления. Этот метод основан на использовании различной скорости растворения отдельных участков металла, отличающихся по химическому составу и физическому строению. В результате травления образуется система выступов и впадин, характеризующих микроструктуру металла. Травление увеличивает оптический контраст на границах раздела различных структурных составляющих.

Травление осуществляли методом втирания реактива в поверхность образца. Состав для травления состоял из:

FeCl_3 – 5 гр.,

HCl – 15 мл,

H_2O – 100 мл при температуре 18-20° С, в течение 15 секунд. Затем образцы промывали в проточной воде и сушили.

2.3 Металлографический анализ

Исследование микроструктуры проводится путем визуального наблюдения и фотографирования микроструктуры на немецком микроскопе AXIO Observer 40 MAT, при увеличении x100 и x500 крат (рис. 2.4), который позволяет визуально исследовать шлифы, сфотографировать и выводить результат на экран монитора с помощью программы AxioVision 40 MAT.

Микроскоп Axio Observer 40 MAT используется для проведения рутинных работ в заводских и небольших исследовательских лабораториях. Этот микроскоп позволяет применять все доступные методы контрастирования и оснащается на заказ осветителями различного типа и мощности. Наличие фото/видео выхода обеспечивает возможность документирования изображения с помощью цифровых камер и дальнейшую обработку изображения с помощью программ анализа изображений. Прибор позволяет наблюдать на экране монитора изображение с микроскопа, фиксировать его через принтер. Кроме того, компьютерные программы позволяют фотографировать, запоминать и производить расчет количества и размеров структурных составляющих.



Рисунок 2.4 – Микроскоп Axio Observer 40 MAT

2.4 Методика определения твердости и микротвердости

Твердость исследуемых образцов оценивалась методом измерения твердости по Бринеллю (ГОСТ 9012-59) на универсальном твердомере EMCO-TEST M4U G3 вдавливанием стального шарика диаметром 2,5 мм при нагрузке 62,5 кгс (рис.2.5).



Рисунок 2.5 – Универсальный твердомер EMCO-TEST M4U G3

Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере марки DM8, устройство которого представлено на (рис. 2.6). Данный прибор предназначен для определения микротвердости тонких и маленьких металлических образцов, а также хрупких материалов. Измерение микротвердости проводится согласно

ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» [63].

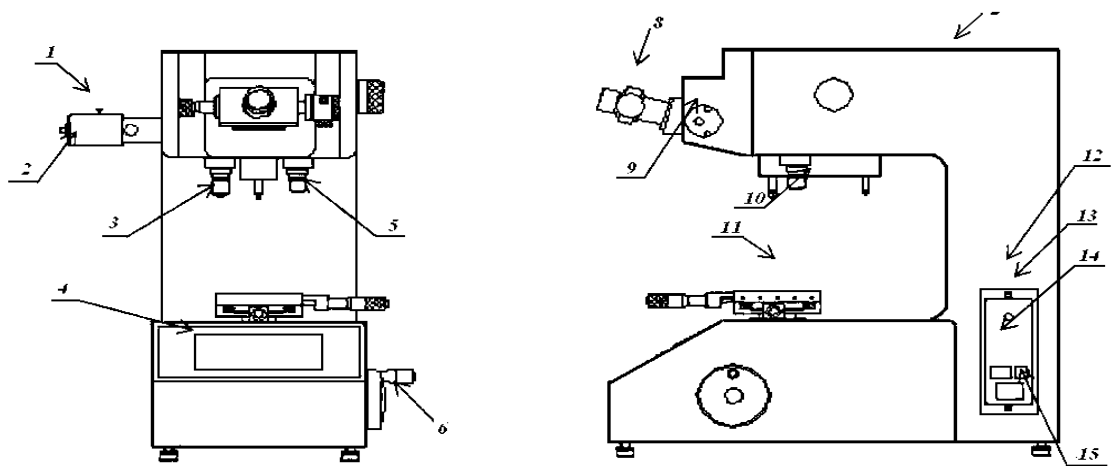
В качестве индентора при измерении микротвердости использовали правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° . На каждую точку образца делали по 7-10 замеров при нагрузке 200кгс при увеличении $\times 400$.

Измеренные значения микротвердости были обработаны на ЭВМ в программе Excel.

С помощью микроскопа 8, прибор позволяет выбрать участок, на котором необходимо измерить твердость.

Прибор автоматический с электронным плато. Главное его назначение в исследовательских работах – оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости разных участков этих составляющих.


Поворотом револьверного устройства 10 устанавливается линза 3, 5, либо индентор. Выбор нагрузки осуществляется поворотом рукоятки выбора нагрузки 9. Выбор метода и запуск измерения осуществляется с помощью сенсорной панели управления 4.

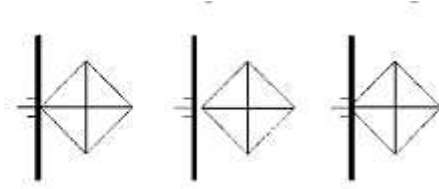
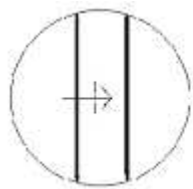


1 – регулировочный болт; 2 – корпус лампы; 3 – линза А (×40); 4 – панель управления; 5 – линза D (×10); 6 – рукоятка перемещения столика; 7 – верхняя крышка; 8 – электронный измерительный микроскоп; 9 – рукоятка выбора нагрузки; 10 – револьверное устройство; 11 – измерительный столик; 12 – боковая панель; 13 – лампа включения; 14 – источник питания; 15 – вход

Рисунок 2.6 – Микротвердомер DM8

Для правильного измерения диагоналей следует выполнить:

- 1) нажать на дисплее . Диагональ D1 становится "0,0";
 - 2) немного разделить линии, так, чтобы был виден отпечаток;
 - 3) повернуть левую ручку микроскопа и передвигать левую измерительную линию до тех пор, пока она не достигнет края отпечатка (рис. 2.7);
 - 4) тоже самое проделать с правой границей;
 - 5) нажать "READ". На дисплее отобразится длина диагонали D1;
- Повернуть микроскоп на 90 ° и измерьте длину по вертикали. Тоже самое проделайте по вертикали;
- 6) нажать "READ". На дисплее отобразится длина диагонали D2.



правильно

не правильно

Рисунок 2.7 – Измерение длины диагонали отпечатка

Полученное значение микротвердости HV автоматически выдается на дисплее, и могут автоматически переведены в другие единицы измерения (рис. 2.8).



Рисунок 2.8 – Панель прибора DM8

3 Результаты исследований и проведенные работы

3.1 Возможность синтеза упрочняющих фаз при общепринятых температурах плавки и литья хромовых бронз.

Металлографическое исследование проводили путем визуального наблюдения и фотографирования микроструктуры литых образцов на металлографическом микроскопе Axio Observer 40 MAT. На (рис. 3.1) приведены макро- и микроструктуры литых образцов.

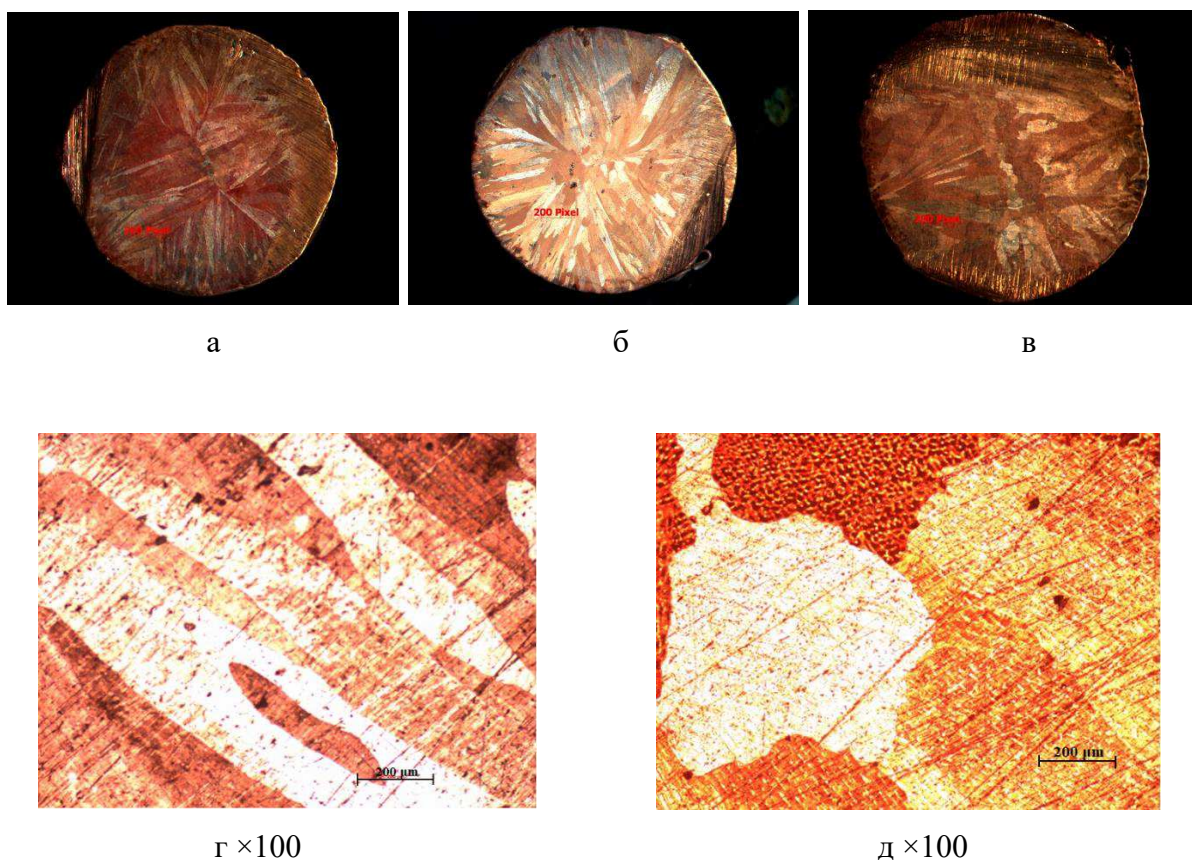


Рисунок 3.1 – Макроструктура (а, б, в) и микроструктура (г, д) образцов на основе меди, полученных в водоохлаждаемом стальном кокиле: а, г (Cu-0,5% CrB₂); б, д (Cu-0,5% CrB₂); в (Cu-1% CrB₂)

Анализ макроструктуры образцов рисунок 3.1а, 3.1б, 3.1в показал, что независимо от количества введенных в расплав хрома и бора она характеризуется

столбчатым строением. Легирующие добавки меняют вид зерен. Они направлены от поверхности в центр образца и имеют различное строение. Чем меньше суммарное содержание легирующих добавок, тем более вытянутую морфологию имеет зерно. При одинаковом содержании вводимых добавок некоторые различия в структуре образца связаны, по-видимому, с особенностями охлаждения опытных образцов. Столбчатая структура имеет большую протяженность границ между структурными зонами и обладает анизотропией свойств. Об этом свидетельствуют неравномерные значения твердости по сечению образцов, которые определяли на микротвердомере марки DM8 (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Измерение твердости меди по сечению литого образца

Маркировка образца и расчетное содержание компонентов сплава, мас. %	Твердость HV							Среднее значение твердости
Cu-99,5 Cu-0,5% CrB ₂ Cr-0,35 B-0,15	70,1	69,6	69,3	63,4	68,8	77,9	68,5	69,6
Cu-99,5 Cu-0,5% CrB ₂ Cr-0,35 B-0,15	69,4	72,8	71,8	72,8	69,6	71,5	73,8	71,6
Cu-99,0 Cu-1% CrB ₂ Cr-0,69 B-0,31	74,2	71,5	72,2	67,3	67,3	66,6	90,0	72,7

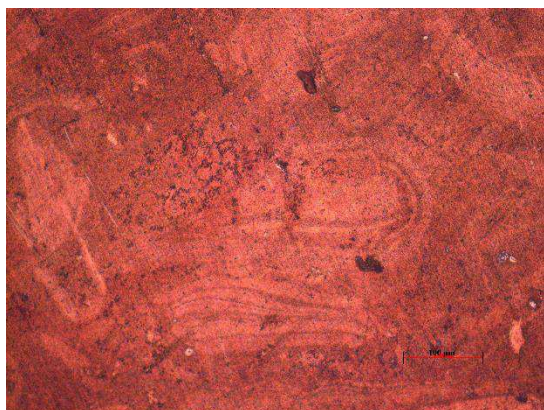
Измерение твердости проводили в 7 точках во всех структурных зонах при нагрузке 200 кгс. Наибольшую твердость по Виккерсу HV имеет центр образца, а наименьшую – его поверхность. Среднее значение твердости исследуемых образцов находится в пределах 69,6-72,7 HV, что в 1,9 раза выше твердости литой меди без легирующих добавок. Исследование микроструктуры подтверждает столбчатое строение литых образцов. Столбчатые зерна имеют разную окраску, что связано с частичным растворением в меди легирующих компонентов, а

также возможным присутствием в теле зерна упрочняющей фазы TiB_2 , которую еще следует идентифицировать.

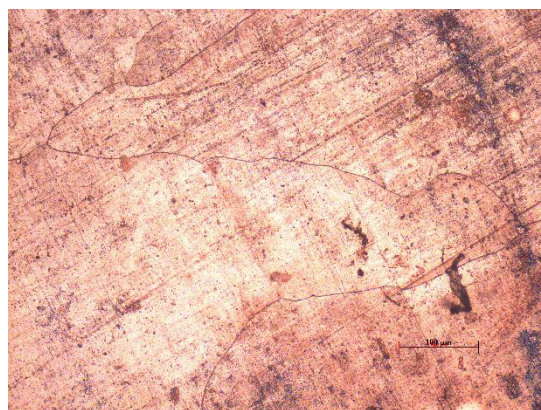
3.2 Влияние перегрева, скорости охлаждения и модифицирования расплава на формирование структуры литого образца электротехнической меди марки М1.

Для уменьшения зоны столбчатых кристаллов и получения более мелкозернистой структуры необходимо применение модифицирования. Эффект модифицирования в значительной степени зависит от условий подготовки расплава с целью получения однородного раствора, степени его переохлаждения и физико-химических свойств модификатора.

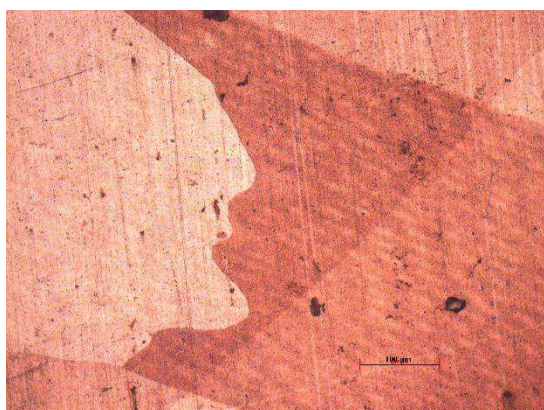
Из известных модификаторов наиболее высокой модифицирующей способностью применительно к чистой меди обладает мишметалл, в состав которого входят редкоземельные металлы Ce, Nd, La и др., обладающие высокой поверхностной активностью. Влияние модификатора на возможность получения мелкозернистой структуры исследовали на литых образцах из меди марки М1. Одновременно изучали роль перегрева расплава и скорости его охлаждения. Установлено, что высокий перегрев расплава меди до $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей заливкой его в стальной кокиль способствует переходу от столбчатой структуры к округлой зернистой структуре, а при увеличении скорости охлаждения за счет заливки расплава в водоохлаждаемый стальной кокиль, наблюдается измельчение кристаллической структуры (рис. 3.2).



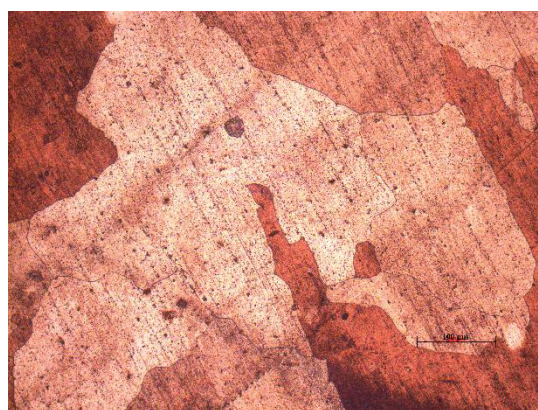
а ×200



б ×200



в ×200



г ×200

Рисунок 3.2 – 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)

При анализе микроструктуры образцов меди подтверждено положительное влияние предварительной подготовки расплава к модифицированию. Выявлено, что при введении в расплав меди мишметалла в количестве 0,1 мас. % и последующей заливки и затвердевании металла в водоохлаждаемом кокиле существенно измельчается кристаллическая структура.

Улучшение свойств ЛКМ при вводе РЗМ в количестве до 0,1 масс.% обеспечивается за счет уменьшения среднего размера упрочняющей боридной фазы, частицы которой приобретают глобулярную форму. Этому способствует адсорбция активных добавок РЗМ на поверхность синтезированных частиц диборида

хрома, что улучшает их смачивание жидкой медью и предотвращает их укрупнение за счет коагуляции. Этому же способствует отсутствие в расплаве глубококораскиленной меди эвтектики, способствующей укрупнению упрочняющей фазы.

ВЫВОДЫ

1 В соответствии с результатами предыдущих исследований и литературного анализа доказана возможность синтеза упрочняющей фазы (CrB_2) при температуре 1200°C . Анализ макроструктуры образцов дисперсноупрочненной меди показал, что независимо от количества введенных в расплав хрома и бора она характеризуется столбчатым строением. Среднее значение твердости исследуемых образцов находится в пределах $69,6\text{--}72,7\text{ HV}$, что почти в 2 раза выше твердости литой меди без легирующих добавок.

2 Установлено, что высокий перегрев расплава меди до 1320°C с последующей заливкой его в стальной кокиль способствует переходу от столбчатой структуры к округлой зернистой структуре, а при увеличении скорости охлаждения за счет заливки расплава в водоохлаждаемый стальной кокиль наблюдается измельчение кристаллической структуры. Улучшение свойств ЛКМ при вводе РЗМ в количестве до $0,1\text{ масс.}\%$ обеспечивается за счет уменьшения среднего размера упрочняющей боридной фазы, частицы которой приобретают глобулярную форму. Этому способствует адсорбция активных добавок РЗМ на поверхность синтезированных частиц диборида хрома, что улучшает их смачивание жидкой медью и предотвращает их укрупнение за счет коагуляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты исследований показали, что дисперсноупроченные сплавы на основе меди, модифицированные добавками (РЗМ), обладают более дисперсной микроструктурой с равномерным распределением упрочняющих фаз и повышенными физико-механическими свойствами, в частности твердости (среднее значение твердости исследуемых образцов находится в пределах 69,6-72,7 НV, что почти в 2 раза выше твердости литой меди без легирующих добавок), при сохранении остаточной электропроводности 70-75% от исходной меди. Поэтому данную технологию получения композиционного сплава на основе меди можно рекомендовать для изготовления электродов контактной сварки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Черепанов, А. И. Теория и технология литейных композиционных материалов: курс лекций / А.И. Черепанов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т; Политехн. ин-т, 2007. – 132 с.
2. Deborah D. L. Chung. Composite Materials. Science and Applications / D.L. Chung. – Second edit. – Springer, 2010. – 348 p.
3. Композиционные материалы: справочник / Васильев В.В., Протасов В.Д., Болотин В.В. и др. / под общ. Ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
4. Krishan K. Chawla. Composite Materials. Science and Engineering. - 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.: Металлургия, 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., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: Справочник. М.: Машиностроение, 2004. – 336 с.
9. Курганова Ю.А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учебное пособие / Ю.А. Курганова, А.Г. Колмаков. – Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 141 с.
10. Альтман А.Б., Быстрова Э.С. Кадмиевая бронза как материал для разрывных электрических контактов. - В кн. Электрические контакты. - М. - Л.: Госэнергоиздат, 1960, с. 321 - 327.
11. Альтман А. Б. , Быстрова Э.С. Металлокерамические контакты Cu-Cd и Ag-Cd. - В кн. Электрические контакты. - М. - Л.: Энергия, 1964, с. 285 - 290.
12. Chem S.G. Higt current DC material trausfer properties of silver and copper base

contact material. - Electrical contacts - 1982, pp. 171-174.

13. Brugner F.S. The motor-control switching performance of Cu-CdO contacts in a helium atmosphere. - IEEE Trans. CHMT-2, 1979, pp. 124-126.

14. Патент Великобритании N 1376626, кл. C 7 A, 1974.

15. Бабкин В.Г., Терентьев Н.А., Перфильева А.И. Литые металломатричные композиционные материалы электротехнического назначения // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии 4 (2014 7) 416-423

16. Кузнецов В. В. Материаловедение. Цветные металлы и сплавы на их основе. Неметаллические материалы: учеб. пособие / Кузнецов В. В., Рубцов Э.Р., Шкуряков Н.П. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 80 с.

17. Коновалов А.Н. Исследование особенностей плавки и раскисления меди с целью получения литых электродов из хромовых бронз : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.04. - Москва, 2011. – 109 с.

18. Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, О.В. Самойлова. Поверхность растворимости углерода, кислорода и хрома в жидкой меди // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2017. Т. 17. № 2. С. 5–12

19. Курилин С.Л. Электротехнические материалы и технология и технология электромонтажных работ: учеб.-метод. Пособие. В 3ч. Ч1. Проводниковые и полупроводниковые материалы / С.Л. Курилин: М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. Гос. ун-т трансп. – Гомель: БелГУТ. 2008. – 88 с.

20. Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот. Пер. с англ. — М.: Мир, 1974. — 294 с.

21. Ноздрин И.В. Разработка научных основ и технологии плазмометаллургического производства нанопорошков боридов и карбидов хрома: Дис. ... докт. техн. наук: 05.16.06. – Новокузнецк, 2015. – 323 с.

22. Портной К.И. Диаграмма состояния системы Cr – В / К.И. Портной, В.М. Ромашов, И.В. Романович// Порошковая металлургия.–1969.- № 4.–С.51– 57.

23. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов [и др.]. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с

24. Серебрякова Т.И. Высокотемпературные бориды / Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. – М. : Металлургия, Челябинское отделение, 1991. – 368с.
25. S. SHEIBANI, S. HESHMATI-MANESH, A. ATAIE. Synthesis of nano-crystalline cu-cr alloy by mechanical alloying // International Journal of Modern Physics: Conference Series. 2012. Vol. 5. P. 496–501
26. С.А. Оглезнева, О.П. Морозов. Разработка материалов электродов-инструментов системы медь-неметалл для электроэрозионной обработки // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. 2014. № 3. С. 72-83.
27. C. Nicolicescu, M. Miclăușă, V.H. Nicoară. Wear Behavior of Materials Based on Cu/Cr and Cu/Cr/W used for Welding Electrodes // Tribology in Industry. 2014. №4 (36). P. 348-353.
28. Qing Zhao, Zhongbao Shao, Chengjun Liu, Maofa Jiang, Xuétian Li, Ron Zevenhoven, Henrik Saxén: Preparation of Cu-Cr alloy powder by mechanical alloying, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 607, pp. 118-124, 2014.
29. А.И. Толочин, Е.В. Хоменко, А.В. Лаптев. Анализ прочности и пластичности композитов Cu—35Cr и Cu—65Cr, полученных прессованием в твердой фазе // Электрические контакты и электроды. — К.: ИПМ НАН Украины. 2010. — С. 189-197.
30. Ловшенко Ф.Г., Лошенко Г.Ф., Лозиков И.А. Литые хромсодержащие бронзы, получаемые с применением механически легированных лигатур//Литье и металлургия. 2012. №6. С. 131-135.
31. Пат. 2522584 РФ, МПК [H01H1/025](#) [H01H1/027](#) [H01H1/04](#) [C22C30/02](#). Способ изготовления материала для дугогасительных и разрывных электрических контактов / Гершман И.С., Гершман Е.И.
32. Просвиряков А.С. Оценка термической стабильности композиционного материала Cu-50%Cr, полученного методом механического легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 6 (696). С. 25-28
33. Пат. 2525882 РФ, МПК [C22C9/01](#) [C22C1/05](#) [B22F1/00](#). Спеченный антифрикционный материал на основе меди / Зозуля В.Д., Манерцев В.А.

34. Пат. 2551039 РФ, МПК [B22F3/14](#) [C22C1/05](#) [H01H1/025](#). Способ изготовления композиционного материала для электрических контактов на медной основе / Шалунов Е. П., Гершман И.С.
35. Цзи Пугуан. Технологические особенности получения дисперсно-упрочненных наноструктурированных материалов на основе меди: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06. - Санкт-Петербург, 2013. - 148 с.
36. Ерёмина М.А., Ломаева С.Ф., Елсуков Е.П., Бодрова Л.Е., Гойда Э.Ю., Пастухов Э.А. Композиты Си-карбид хрома, полученные с использованием механоактивации исходных компонентов в твердом и жидком состояниях // ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ. 2013. Том 15, №2. С. 262-269
37. Калашников И.Е. Развитие методов армирования и модифицирования структуры алюмоматричных композиционных материалов: Дис. ... докт. техн. наук: 05.16.06. – Москва, 2011. – 323 с.
38. Zhiping Liu, Xianchao Chen, Woguang Li. Mechanical properties of a composite Cu-Cr alloy obtained in-situ by direct solidification // Metal Science and Heat treatment. 2006. Vol. 48, Nos. 9-10. P. 463-465.
39. Metal and Ceramic Matrix Composites. Chapter 19. High-strength high-conductivity copper composites / Edited by Brian Cantor and Fionn Dunne and Ian Stone. IOP Publishing Ltd. 2004. P. 425.
40. Л.Е. Бодрова, Э.Ю. Гойда, Э.А. Пастухов, Т.Ф. Григорьева, А.Б. Шубин. Новые способы упрочнения хромовой бронзы // Перспективные материалы. 2014. № 9. С. 66-71.
41. Пат. 09/122869 США. МПК⁷ C22C F 3/00. Yazaki Cor., Choh Такао, fujimaki, hirohiko a.o. Carbide dispersed strengthened copper alloy; Заявл. 27.07.1998. Опубл. 09.10.2001.
42. Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А., Долматов А.В., Попова Э.А., Гойда Э.Ю. Получение литых сплавов Cu-WC электротехнического назначения // Расплавы. 2010. №5.
43. Пат. РФ. №2412035. МПК B23K 35/40, B23K 11/30/ С.Л. Бусыгин, А.И. Демченко, А.С. Рафальский; заявл. 09.03.2010; опубл. 20.02.2011, Бюл. №5

44. Мальцева, Л. А. Жидкофазные технологии получения композиционных материалов. Матрицы. Упрочнители : [учеб. пособие] / Л. А. Мальцева, В. А. Шарпова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. — 120 с.
45. Чернышова Т.А. Литые дисперсно-упрочненные алюмоматричные композиционные материалы: изготовление, свойства, применение / Т.А. Чернышова, Ю.А. Курганова, Л.И. Кобелева, Л.К. Болотова. – Ульяновск: УлГТУ, 2012. – 295 с.
46. Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А. Взаимодействие карбида ванадия с расплавами алюминия и меди // Расплавы. 2012. № 5. С. 70-73.
47. Бодрова Л.Е., Попова Э.А., Пастухов Э.А., Долматов А.В., Гойда Э.Ю. Синтез карбидов ниобия в медных расплавах // Металлы. 2010. №5. С. 64-68.
48. Бодрова Л.Е., Пастухов Э.А., Э.Ю. Гойда, Шубин А.Б., Еремина М.А. О механизмах упрочнения меди карбидами ниобия // Расплавы. 2013. №6. С. 23-28.
49. 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.
50. Пат. 2567418 РФ, МПК С22С1/02. Способ получения композиционного материала на основе меди для электрических контактов / Гойда Эдуард Юрьевич, Бодрова Людмила Ефимовна, Пастухов Эдуард Андреевич, Попова Эльвира Алексеевна.
51. О.В. Самойлова, Е.А. Трофимов, В.И. Гераскин. Изучение процесса образования карбидов хрома из компонентов расплава системы Cu-Cr-C // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2017. Т 17, №3. С. 13-20.
52. 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. DOI: 10.1007/BF00369685
53. Kennedy, A.R. Microstructure and dispersion of Cu–TiC_x 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.

DOI: 10.1007/s10853-005-1973-0

54. Бабкин В.Г., Трунова А.И. Влияние технологических факторов на физико-механические свойства и электропроводность медематричных композитов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т.11, №4. – С. 427-432
55. Бабкин В.Г., Трунова А.И. Черепанов А.И. Влияние кислорода на механические свойства меди и медематричных композитов, упрочненных синтезированными в расплаве карбидами хрома // Металлы. 2016. №3. - С.25-30
56. Сулицин А.В. Развитие теоретических и технологических основ производства литых заготовок из электротехнической меди: Дис. ... докт. техн. наук: 05.16.04. – Екатеринбург, 2017. – 372 с.
57. ГОСТ 859-2001 Медь. Марки. – Введ. 01.03.2002. – Минск: Стандартиформ, 2001. – 7с.
58. ТУ 2112-001-49534204-2003 Бор аморфный технический. – Введ. 01.01.2004
59. Патент RU № 2214472 С1 от 20.10.2003г. «Способ углеродотермического получения хрома и его карбидов» Кузнецов В.Л., Хяккинен В.И., Угаев А.Н.
60. ТУ48-4-280-91
61. ГОСТ 18175-78 Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки (с изменениями N1, 2) – Введ. 01.01.1979. – Москва: ИПК, 1979. – 24 с.
62. ГОСТ 3647-80 Материалы шлифовальные. Классификация. Зернистость и зерновой состав. Методы контроля. – Введ. 01.01.1982. – Москва: ИПК, 1982. – 19 с.
63. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – Взамен ГОСТ 9450-60; введ. 01.01.1977. Москва: Стандартиформ, 1977. – 35 с.

