

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ФАКУЛЬТЕТ ІНЖЕНЕРІЇ, ТРАНСПОРТУ ТА АРХІТЕКТУРИ  
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

## КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття ступеня вищої освіти Магістра  
Бакалавра (Магістра)

### *Композиційні сплави на основі міді для електродів контактного зварювання*

Назва теми

Галузь знань 13 Механічна інженерія  
Шифр і назва галузі знань

Спеціальність 132 Матеріалознавство  
Шифр і назва спеціальності

Освітня програма Відновлення та технічний сервіс автомобілів  
Назва

Шифр КРМ МТВА 25 24333. 000 ПЗ

Виконав студент(ка) 2-го курсу  
група МТВАм 24-1  
Шифр

  
Підпис

Владислав ПОДОЛЯ  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

Керівник к.т.н. ст. викл.  
Науковий ступінь, вчене звання

  
Підпис

Анатолій ВИЧАВКА  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

Нормоконтролер доцент кафедри ТАМ  
Посада

  
Підпис

Олег БАБАК  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

До захисту допускаю:  
Завідувач кафедри ТАМ  
Назва

  
Підпис

Олександр ДИХА  
Ім'я, ПРІЗВИЩЕ

Дата 10.12 2025

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет інженерії, транспорту та архітектури

Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Навчально-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки (спеціальність) 132 «Матеріалознавство»

Навчально-професійна програма «Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри ТАМ

проф., д.т.н. Диха О.В.

13 жовтня 2025 року

**ЗАВДАННЯ**  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Подолі Владиславу

Прізвище, ім'я, по батькові

Тема роботи «Композиційні сплави на основі міді для електродів контактного зварювання».

Рівень роботи Вичавка Анатолій Анатолійович, к.т.н., ст. викладач

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання

Затверджено наказом університету від 25 серпня 2025 р. № 65 (Д28)

Строк подання студентом роботи на кафедру 1 грудня 2025 року

Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріали практики; робочі креслення складжуваних деталей; нормативно – технологічна документація по розбиранню, дефектації, складанню і регулюванню вузла тертя; вимоги з охорони праці і безпеки роботи при виконанні ремонтних робіт; техніко – економічні показники роботи підприємства.

Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

- 1 Аналіз вимог до електродів та методів зміцнення мідних сплавів;
- 2 Розробка технології одержання литих композиційних сплавів на основі міді ;
- 3 Дослідження мікроструктури, міцності та електропровідності отриманих сплавів;
- 4 Оцінка ефективності та перспективності застосування розроблених матеріалів для електродів зварювання.

Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень)

Графічна частина роботи представлена у вигляді презентації на слайдах

## 6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------|---|----------------|------------------|
|        |   | завдання видав | завдання прийняв |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |
|        |   |                |                  |

7. Дата видачі завдання \_----

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи                   | Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи | Приміт |
|-------|---|---|--------|
| 1     | <i>Літературний огляд</i>                             | <i>30.09.2025</i>                             |        |
| 2     | <i>Технологічний розділ</i>                           | <i>25.10.2025</i>                             |        |
| 3     | <i>Дослідницький розділ</i>                           | <i>15.11.2025</i>                             |        |
| 4     | <i>Оформлення розрахунково-пояснювальної записки</i>  | <i>22.11.2025</i>                             |        |
| 5     | <i>Оформлення презентації кваліфікаційної роботи</i>  | <i>1.12.2025</i>                              |        |
| 6     | <i>Нормоконтроль кваліфікаційної роботи</i>           | <i>5.12.2025</i>                              |        |
| 7     | <i>Підписання розділів. Затвердження дати захисту</i> | <i>5.12.2025</i>                              |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |
|       |   |   |        |

Студент

Керівник роботи

  
Підпис

Владислав Подоля  
ІМ'Я, ПРІЗВИЩЕ

Анатолій Вичавка  
ІМ'Я, ПРІЗВИЩЕ

Випр  
МТВАм 2  
електроді

У с  
яке шир  
інших га  
електроді  
циклічни  
електрода  
якості зва

Тра  
завдяки  
недостатн  
використа  
з підвище

Мет  
властивос  
композиц

Для  
1. П  
зварюван  
2.

фізико-м  
3. Р  
композиц

4. В  
режимів  
5. П  
щодо тра  
У

металогр  
та ресурс  
Нау  
композиц

довговіч  
Пра  
промисл  
ресурс ел  
Ква  
використ

(Ці дані т  
Ключові  
ЗНОСОС

## РЕФЕРАТ

Випускню кваліфікаційну роботу (магістерську роботу) виконано студентом гр. МТВАм 24-1 Подолею Владиславом на тему: «Композиційні сплави на основі міді для електродів контактного зварювання»

У сучасному виробництві однією з ключових технологій є контактне зварювання, яке широко застосовується в автомобілебудуванні, авіації, електроніці та багатьох інших галузях. Основним елементом обладнання для контактного зварювання є електроди, що працюють у важких умовах впливу високих температур, тиску й циклічних навантажень. Це призводить до інтенсивного зношування робочої частини електрода, втрати електропровідності й теплопровідності, а отже — до погіршення якості зварного з'єднання.

Традиційно для виготовлення електродів застосовують мідь і мідні сплави завдяки їх високим електрофізичним характеристикам. Однак чиста мідь має недостатню механічну міцність і термостійкість. Вирішенням проблеми є використання композиційних мідних сплавів, які поєднують високу теплопровідність з підвищеною жаро- та зносостійкістю.

Мета кваліфікаційної роботи полягає в підвищенні експлуатаційних властивостей електродів контактного зварювання шляхом дослідження композиційних сплавів на основі міді.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Провести аналіз властивостей та умов експлуатації електродів контактного зварювання.
2. Оцінити вплив легувальних елементів у мідних композиційних сплавах на їх фізико-механічні характеристики.
3. Розробити оптимальний хімічний склад та дослідити технологію отримання композиційного сплаву на основі міді.
4. Визначити структуру дослідних зразків та залежність властивостей від режимів термічної обробки.
5. Провести порівняльні випробування на зносостійкість та електропровідність щодо традиційних матеріалів електродів.

У роботі застосовано комплекс сучасних методів дослідження матеріалів: металографічний аналіз, вимірювання мікротвердості, визначення електропровідності та ресурсні випробування зразків в умовах, наближених до реальної експлуатації.

Наукова новизна роботи полягає в обґрунтуванні ефективності використання композиційних сплавів на основі міді з оптимізованим легуванням для підвищення довговічності електродів контактного зварювання.

Практична цінність полягає у можливості застосування отриманих результатів у промисловому виготовленні зварювального інструменту, що дозволить збільшити ресурс електродів, зменшити прості обладнання і підвищити якість зварних з'єднань.





Кваліфікаційна робота містить 55 сторінок, 20 рисунків, 5 таблиць, список використаних джерел із 12 найменувань, вступ, три розділи та висновки.

(Ці дані ти зможеш підставити після завершення роботи.)

Ключові слова: МІДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ СПЛАВИ, КОНТАКТНЕ ЗВАРЮВАННЯ, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ТЕХНОЛОГІЯ СПЛАВІВ.

## ЗМІСТ

|  |           |
|--|-----------|
| ВСТУП.....   | 6         |
| <b>РОЗДІЛ 1. Вимоги до сплавів електродів контактних машин.....</b>  | <b>8</b>  |
| 1.1 Вимоги до електродів.....  | 11        |
| 1.2 Композиційні матеріали на основі металів: отримання, структура, фізико-хімічні та механічні властивості..... | 13        |
| 1.2.1 Поняття композиційних матеріалів, їх характеристики та класифікація.....                                   | 13        |
| 1.2.2 Композиційні матеріали електротехнічного призначення.....  | 15        |
| 1.3 Методи зміцнення композиційних матеріалів на основі міді.....  | 16        |
| 1.3.1 Методи зміцнення мідноматричних композиційних матеріалів механічним легуванням.....                        | 16        |
| 1.3.2 Методи зміцнення мідьматричних КМ синтезуванням у розплаві зміцнюючих фаз.....                             | 22        |
| 1.3.3 Процес утворення карбідів хрому з компонентів розплаву системи Cu-Cr-C.....                                | 27        |
| 1.4 Висновок за літературним оглядом і постановка завдань для дослідження.....                                   | 32        |
| <b>РОЗДІЛ 2 Вихідні матеріали, обладнання та методика проведення досліджень.....</b>                             | <b>36</b> |
| <b>РОЗДІЛ 3 Результати досліджень та їх обговорення.....</b>   | <b>39</b> |
| 3.1 Мікроструктура композиційних сплавів системи Cu-Cr-V.....  | 39        |
| 3.2 Твердість композиційних сплавів системи Cu-Cr-V.....   | 39        |
| 3.3 Вплив температури на міцність композиційних сплавів системи Cu-Cr-V.....                                     | 41        |
| 3.4 Вплив температури на електроопір сплаву системи Cu-Cr-V.....   | 43        |

|                                |      |          |   |          |  |
|--------------------------------|------|----------|---|----------|--|
| <b>ДРМТВА 24.21167.000. ПЗ</b> |      |          |   |          |  |
| Зм.                            | Арк. | № докум. | Підпис  | Дата     |  |
| Голов.                         |      | Подоля   |  | 10.12.15 | Композиційні сплави на основі міді для електродів контактного зварювання |
| Перевір.                       |      | Вичавка  |  |          |  |
| Реценз.                        |      |          |   |          |  |
| Н. Коопр.                      |      | Бабак    |  | 10.12.15 |  |
| Затверд.                       |      | Духа     |  |          |  |
|                                |      |          |   |          | Лім.    Арк.    Акрелів  |
|                                |      |          |   |          | 4         72 53  |
|                                |      |          |   |          | ХНУ група МТВАм 24-1   |

## ВСТУП

Актуальність теми дослідження. Упродовж останніх років розвиток промисловості, тісно пов'язаний із створенням нових матеріалів, зумовлює зростання потреби у високоміцних композиційних матеріалах, здатних ефективно працювати в екстремальних умовах — під дією агресивних середовищ, високих тисків і температур. Такі матеріали мають відповідати комплексу вимог, поєднувати різні фізико-механічні властивості та забезпечувати тривалий термін служби.

Перспективним напрямом є створення композиційних матеріалів із армованою гетерофазною структурою. Нині такі композити здебільшого виготовляють методами порошкової металургії, проте цей процес є досить дорогим через його багатостадійність, енергоємність і тривалість.

Одним із відомих способів зміцнення металів є дисперсійне твердіння, під час якого внаслідок розпаду пересиченого твердого розчину утворюються дрібнодисперсні фазові частинки — від нанорозмірів до мікророзмірів. Проте робочі температури таких сплавів не повинні перевищувати  $(0,6-0,7) T_{р1}$ , оскільки підвищення температури призводить до рекристалізації матриці та коагуляції зміцнювальних фаз, що практично повністю нівелює ефект зміцнення, отриманий після термообробки та старіння.

Більш високою жароміцністю характеризуються дисперсно-зміцнені сплави — матеріали, у структурі яких присутні термічно стабільні частинки, такі як карбіди, оксиди чи нітриди. Зміцнювальна фаза відіграє ключову роль у формуванні та стабілізації дислокаційної структури металу при підвищених температурах.

Одним із найефективніших методів одержання сплавів цього типу є внутрішнє окиснення, що передбачає послідовне виконання таких операцій: виплавлення сплаву заданого складу, отримання з нього тонкодисперсних порошоків, їх часткове окиснення до необхідного ступеня, компактування та

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

подальшу пластичну деформацію (волочіння, прокатування) екструдованих заготовок у визначених температурних діапазонах.

Застосовуючи цей метод, отримують, зокрема, сплави на основі міді, здатні працювати при температурах до 1000 °С. Проте процес їх виготовлення потребує значних енергетичних і часових затрат, що обмежує його практичне використання. [1].

У пошуках простіших і економічніших технологій нині проводяться дослідження щодо введення нанорозмірних керамічних частинок безпосередньо в металеві розплави — наприклад, під час заливання у ковш або у виливницю [2]. Проте отримані структури часто виявляються надзвичайно неоднорідними. У всіх роботах, де застосовується технологія зовнішнього введення частинок у розплав, зазначаються труднощі, зумовлені особливостями самих наночастинок: коротким часом їх стабільного існування, низькою змочуваністю розплавом і схильністю до утворення великих агломератів.

З цієї причини проводяться дослідження, спрямовані на синтез зміцнювальних частинок безпосередньо в розплаві — так зване реакційне лиття. Такий підхід дає змогу сформувати щільну міжфазну межу та забезпечити початкове рівномірне розділення частинок у матричному металі [3–6]. Однак і цей метод не позбавлений недоліків, зокрема проблеми рівномірного розподілу частинок у всьому об'ємі розплаву, що вимагає застосування додаткових технологічних прийомів.

Сьогодні активно досліджуються та впроваджуються рідкофазні методи одержання композиційних матеріалів, особливо ефективні для сплавів із низьким вмістом зміцнювальної фази. Розуміння процесів взаємодії зміцнювальних фаз із металевою матрицею, а також їх поведінки за екстремальних умов експлуатації (вібрації, високий тиск тощо) є ключовим для визначення оптимальних сфер застосування таких матеріалів і вибору їх складу з потрібним комплексом фізико-хімічних властивостей.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

Введення зміцнювача безпосередньо в розплав дозволяє отримати ливарні фасонні заготовки зі збереженням плинності суспензії, використовуючи звичайні технології лиття. Для подолання проблеми неоднорідного розподілу зміцнювальної фази, низької змочуваності та агломерації частинок запропоновано застосовувати короткочасну низькочастотну кавітацію (НЧК) розплавів. [3].

Практична значущість роботи.

Отримані дані про структуру, фізико-хімічні та механічні властивості литих композиційних сплавів на основі міді, які містять тугоплавкі карбіди та вільний вуглець, дають підстави розглядати ці матеріали як перспективні для використання в розривних електроконтактах.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

# 1 ВИМОГИ ДО СПЛАВІВ ЕЛЕКТРОДІВ КОНТАКТНИХ МАШИН

Однією з ключових вимог до електродних сплавів є їхня висока міцність за підвищених температур. Через електроди контактних машин проходять струми значної сили — наприклад, під час точкового зварювання алюмінієвих сплавів щільність струму в центральній частині електродів може сягати 250–300 А/мм<sup>2</sup>. Тому матеріал електродів і роликів повинен не лише витримувати термічне навантаження, а й мати високу електропровідність, особливо при зварюванні легких сплавів.

Під час зварювання матеріалів із низькою корозійною стійкістю, таких як магнієві сплави, наявність слідів міді на поверхні точок або роликів категорично неприпустима. У таких випадках метал електродів має характеризуватися низькою здатністю до дифузії та захоплення із металом зварюваних деталей.

Підбираючи матеріал для електродів, у кожному конкретному випадку необхідно визначати, яким властивостям надавати перевагу або яке має бути їхнє оптимальне співвідношення.

Для зварювання нержавіючих сталей і жароміцних сплавів першочергове значення мають жароміцність і жаростійкість матеріалу.

При зварюванні легких сплавів — висока електропровідність і низька схильність до взаємного перенесення металу.

Для вуглецевих і низьколегованих сталей важливе оптимальне поєднання цих властивостей.

У таблиці наведені вимоги до основних властивостей електродних сплавів різного призначення відповідно до ДСТУ 14111:2009, норм машинобудування МН 116-60 та міжнародних стандартів. Проте, як свідчить практика, навіть ці узагальнені вимоги не завжди дозволяють точно визначити найефективніший матеріал або надати вичерпні рекомендації щодо його розроблення.

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

Дослідження та експлуатаційний досвід показують, що стійкість електродів — тобто здатність зберігати форму й розміри робочої поверхні, а також (при зварюванні легких сплавів) протидіяти перенесенню металу електродів на деталі та забрудненню їхньої поверхні — залежить від багатьох факторів:

- режиму та темпу зварювання,
- властивостей і товщини зварюваних металів,
- структури й характеристик матеріалу електродів,
- конструкції електродів і умов їх охолодження.

Таблиця – 1 Вимоги до основних властивостей електродних сплавів

| Клас сплавів | Найменша електропровідність сплаву по відношенню до електропровідності стандартної обпаленої міді | Найменша твердість НВ | Рекомендоване застосування електродів  |
|--------------|---|-----------------------|--|
| I            | 80  | 95                    | Для зварки легких сплавів<br>Для зварки вуглеводний і низьколегованих сталей<br>Для зварки нержавіючих і жароміцних сталей |
| II           | 75  | 120                   |  |
| III          | 45  | 180                   |  |

Оцінити вплив режимів і умов зварювання на стійкість електродів найзручніше, вибравши «узагальнений» параметр — температуру, яка встановлюється на робочій поверхні електродів в досліджуваних умовах.

При температурах (0,6–0,7)  $T_{pl}$ , які характерні, наприклад, для зварювання нержавіючих і жароміцних сталей та сплавів, а також при використанні м'яких режимів або високих темпів зварювання, головним процесом, що визначає стійкість електродів, є повзучість, контрольована дифузійними механізмами.

За нижчих температур — (0,4–0,5)  $T_{pl}$ , які виникають на робочій поверхні електродів під час жорстких режимів зварювання, при роботі з легкими сплавами або при тривалих локальних перегрівках, окрім повзучості, суттєвий вплив мають процеси термічної та малоциклової втоми.

Тому для матеріалів електродів, що працюють у високотемпературних умовах, висуваються підвищені вимоги до опору повзучості, тобто до

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

жароміцності, яка включає високу гарячу твердість і тривалу міцність. У зв'язку з цим для виготовлення таких електродів доцільно використовувати метал із крупнозернистою структурою, оскільки за високих температур саме вона забезпечує кращу стійкість до повзучості.

Водночас через утворення внутрішньозернових та міжзернових тріщин у процесі циклічних нагрівань метал повинен мати високу пластичність при підвищених температурах, що забезпечує більшу стійкість до термічної втоми.

Під час точкового зварювання легких сплавів більш високу стійкість демонструють електроди з дрібнозернистою структурою, високою електропровідністю та відсутністю у складі поверхнево-активних елементів, здатних взаємодіяти зі зварюваним матеріалом шляхом дифузії чи зчеплення. [7].

### 1.1 Вимоги до електродів

Електрод, що застосовується в процесі контактного зварювання, на відміну від зварювальних електродів, які використовуються під час дугового зварювання в будівництві, є елементом вторинного контуру зварювальної машини, що безпосередньо контактує зі зварюваними деталями.

Основними функціями електрода є підведення електричного струму, який розплавляє метал у зоні зварного з'єднання, передача зусиль, необхідних для стиснення деталей, а також відведення частини тепла, що утворюється в процесі зварювання. Через електроди контактних машин може проходити струм величиною до 100–150 тисяч ампер, а зусилля, які передаються при стикувальному зварюванні, досягають кількох сотень тонн. Частота зварювальних циклів може становити 200–300 циклів за хвилину, а в окремих випадках — навіть більше.

Процес контактного зварювання починається зі стиснення деталей, щоб забезпечити надійний електричний контакт між ними. Зварювальний струм,

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

що проходить через електроди, нагріває місце контакту. Додатково електроди нагріваються за рахунок теплопровідності від розігрітих деталей. Через нерівномірний розподіл температури, особливо при інтенсивному водяному охолодженні, всередині електрода виникають теплові напруження.

Вплив зазначених факторів змінюється як протягом одного зварювального циклу, так і під час переходу від одного циклу до наступного. У результаті зносу електродів відбувається зміна площі їх контактної поверхні, що спричиняє коливання питомого тиску та щільності струму в зоні контакту. Це, у свою чергу, впливає на тепловиділення, тепловідведення і загальні умови роботи електродів.

До впливу перелічених чинників додається дія інших, пов'язаних із розігрівом електродів у початковий період їх роботи, перекосами електродів, неточним складанням зварюваної конструкції тощо.

Складні умови експлуатації електродів контактних машин зумовлюють підвищені вимоги до їхньої конструкції. Електрод і його робоча частина повинні:

- мати високу електро- та теплопровідність;
- забезпечувати надійний контакт завдяки поверхні певної форми й розмірів, що гарантує стабільне підведення струму до зварюваних деталей і передавання тиску;
- характеризуватись достатньою міцністю під час багаторазових нагрівань і охолоджень;
- володіти стійкістю до окислення та зношування;
- забезпечувати ефективне відведення тепла;
- бути зручними та надійними в монтажі;
- мати форму, що гарантує необхідну жорсткість і легкий доступ до місця зварювання.

Виконання цих вимог можливе лише за умови правильного вибору конструкції електродів, матеріалу та технології їх виготовлення. Значний

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

вплив на ефективність роботи електродів мають також обрана технологія зварювання й належний догляд під час експлуатації.[8].

## **1.2 Композиційні матеріали на основі металів: отримання, структура, фізико-хімічні та механічні властивості**

### **1.2.1 Поняття композиційних матеріалів, їх характеристики та класифікація**

Композиційні матеріали (КМ), або композити, — це штучно створені неоднорідні матеріали, що складаються з двох чи більше компонентів, розмежованих чіткою межею поділу. Один із компонентів КМ утворює безперервну фазу — матрицю (основу), у якій рівномірно розподілені нерозчинні в ній матеріали іншої природи — зміцнювачі (армуючі елементи або наповнювачі) [11, 12].

Під час створення композиційного матеріалу ключове значення мають його механічні характеристики. КМ характеризуються поєднанням різних властивостей: високою питомою міцністю та жорсткістю, жаростійкістю, зносостійкістю, теплозахисними властивостями, стійкістю до агресивних середовищ і корозії. Додатково важливими є опір втомі та повзучості. Сукупність цих характеристик недосяжна для традиційних матеріалів, а використання КМ відкриває можливість створення принципово нових конструкцій.

Основні ознаки композиційних матеріалів:

- їхні властивості відрізняються від властивостей окремих компонентів;
- це штучно створені матеріали, які не зустрічаються у природі;
- вони складаються з двох і більше компонентів, що мають різний хімічний склад і розділені чіткою межею фаз;
- розподіл компонентів, склад і форма матеріалу визначаються заздалегідь;

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

– властивості матеріалу залежать від кількості та співвідношення його компонентів.

КМ класифікують за природою матриці, геометрією армуючих елементів і схемою армування. За геометрією зміцнюючих компонентів виділяють:

- порошкові (з наповнювачами у вигляді дрібних порошків або гранул);
- волокнисті (з безперервними або дискретними волокнами, зокрема ниткоподібними монокристаллами);
- шаруваті (пластинчасті) [9].

За розташуванням армуючих елементів композиційні матеріали поділяються на:

- ізотропні, що мають однакові властивості в усіх напрямках (наприклад, дисперсно-зміцнені сплави або хаотично армовані КМ);
- анізотропні, у яких властивості залежать від напрямку.

Якщо хаотично армовані КМ містять дискретні голчасті частинки, розташовані випадковим чином, такі матеріали вважаються квазіізотропними — ізотропними в загальному обсязі, але анізотропними на мікрорівні.

Дисперсно-зміцнені сплави.

У таких КМ у матрицю штучно вводять дрібнодисперсні, рівномірно розподілені тугоплавкі частинки карбідів, оксидів, нітридів тощо, які не взаємодіють із металевою основою при високих температурах і не розчиняються в ній навіть до моменту плавлення фаз [10]. Підвищення міцності таких матеріалів досягається зменшенням розмірів частинок наповнювача та відстані між ними. Основним несучим елементом у дисперсно-зміцнених КМ є матриця [4].

Як зміцнюючі фази застосовують стабільні тугоплавкі сполуки, що не взаємодіють із міддю і не розчиняються в ній навіть за температур плавлення [10]. Геометричні параметри структури визначають ефективність зміцнювальної дії частинок другої фази, стабільної у контакті з металевою матрицею. Максимального ефекту зміцнення досягають при малих розмірах

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

частинок зміцнювальної фази (0,01...0,05 мкм) [10], а середня відстань між ними має становити 0,1...0,5 мкм за умови рівномірного їх розподілу в матриці.[11, 12].

При виборі зміцнюючих фаз звертають увагу на стабільність цих фаз у контакті з матрицею. У цьому випадку забезпечується мала зміна міжчастинкової відстані або її сталість, що визначають міцність сплавів. Висока термічна стабільність частинок зміцнювальної фази свідчить про відсутність хімічної взаємодії з матричним металом з утворенням нових фаз і про малу їх схильність до коалесценції при високих температурах. Цим вимогам відповідають термодинамічно стійкі тугоплавкі сполуки: карбіди, оксиди, нітриди і бориди [11].

### **1.2.2 Композиційні матеріали електротехнічного призначення**

Вибір матриці та зміцнювальних фаз. Матеріал матриці для композиційного матеріалу підбирають з урахуванням комплексу технологічних властивостей, які забезпечують відповідність готового виробу вимогам, що ставляться до КМ. Основні характеристики, які визначають вибір матриці, — це пластичність, стійкість до окиснення та електроерозії, міцність, електропровідність, жаростійкість та інші фізико-хімічні показники.

Мідь, як доступна альтернатива сріблу, поєднує необхідні властивості для електроконтактних матеріалів, зокрема високу електропровідність, механічну міцність і стійкість до електродугового зносу та зварювання. Мідні провідники мають не лише добре проводити струм, а й витримувати механічні навантаження при підвищених температурах. Перспективними матеріалами для електротехнічних виробів, що потребують поєднання високої електропровідності та достатньої міцності, є мідні композиційні сплави, зміцнені дрібнодисперсними частинками карбідів. Такі матеріали широко застосовують у виробництві контактів для низько- й високовольтних

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

вимикачів, вставок плазмотронів, електродів зварювальних машин тощо [13].

Технології отримання дисперсно-зміцнених металоматричних композитів із мідною основою та зміцнювальними елементами (тугоплавкі перехідні метали, карбіди, алмазні наночастинки тощо) здебільшого належать до методів порошкової металургії або металургійних методів. До таких технологій відносять:

- електронно-променевої переплав компонентів композиту з обмеженою розчинністю, їх випаровування та змішування у паровому потоці;
- отримання напівфабрикатів із дисперсно-твердіючих низьколегованих мідних сплавів із подальшою термомеханічною обробкою;
- виготовлення литих композиційних матеріалів шляхом введення дискретних армуючих частинок у розплав із використанням механічного, електромагнітного чи інших способів перемішування металу поблизу температури плавлення.

### **1.3 Методи зміцнення композиційних матеріалів на основі міді**

#### **1.3.1 Методи зміцнення мідноматричних композиційних матеріалів механічним легуванням**

У вітчизняній та зарубіжній науковій літературі найпоширенішим способом зміцнення мідних матричних композитів є метод порошкової металургії [16–19].

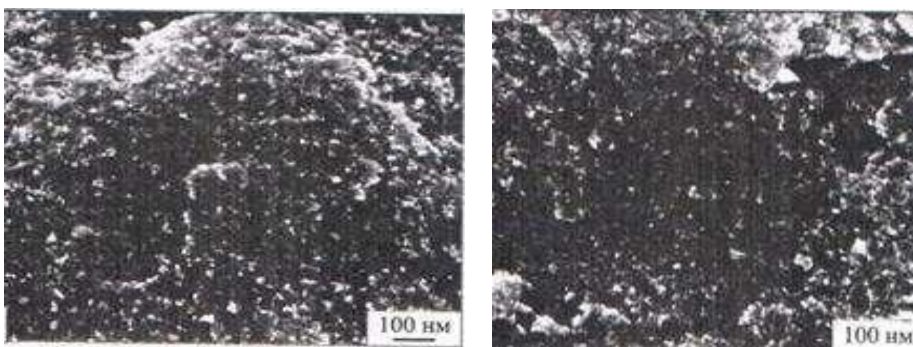
Дослідники КПІ ім. І. Сікорського вивчали вплив дисперсного зміцнення міді алмазними наночастинками [20]. Вони встановили, що такі дисперсно-зміцнені композиційні матеріали, завдяки низькому коефіцієнту термічного розширення та високій теплопровідності, мають значний потенціал для виготовлення деталей мікроелектроніки, які працюють в умовах термічної втоми.

Особливість цього методу полягає в можливості отримання однорідної

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

ультрадисперсної структури, навіть у системах, компоненти яких не розчиняються один в одному за рівноважних умов.

Оброблення вихідної порошкової суміші здійснювали у планетарному кульовому млині в інертній атмосфері аргону. Тривалість процесу механічного легування становила від 1 до 10 годин. У результаті обробки суміші частинок міді та алмазу було отримано композиційні матеріали на мідній основі, що містять 10%, 25%, 30% і 35% алмазних наночастинок (НА).



а)

б)

Рисунок 1 – Мікроструктура КМ

а – Cu-10 % НА; б – Cu-25 % НА після обробки в планетарному млині

На малюнку 1 показана структура гранул КМ після 3 год обробки в планетарному млині. Видно, що за цей час в КМ з 10 і 25 % НА досягається відносно рівномірний розподіл світлих нанорозмірних частинок алмазу в темній мідній матриці.

Під час високоенергетичної обробки великих частинок міді (близько 1000 мкм) та наночастинок синтетичного алмазу в кількості 10–25 % відбувається формування гранул композиційного матеріалу з рівномірною мікроструктурою. При підвищенні вмісту алмазних частинок до 35 % тривалість досягнення стабільного стану збільшується до 5 годин.

Максимальна мікротвердість композиційного матеріалу (250 HV) спостерігається при концентрації алмазу 10 %. Подальше зростання вмісту наночастинок понад цей рівень призводить до зниження твердості гранул.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

Легування міді алмазними наночастинками також сприяє зменшенню коефіцієнта термічного розширення КМ.

Через рік ця ж дослідницька група вивчила композиційні матеріали системи Cu–50 % Cr, отримані методом порошкової металургії [21]. Як матричну сировину замість дисперсного порошку застосовували стружку технічної міді марки М0, що дозволило істотно знизити витрати на виготовлення матеріалу методом механічного легування. Мідну стружку попередньо подрібнювали в планетарному млині протягом 2 хвилин до розміру частинок не більше 5000 мкм.

У ролі зміцнювального компонента використовували порошок хрому марки ПХ-1 із середнім розміром частинок близько 1 мкм. З подрібненої мідної стружки та порошку хрому готували суміші необхідного складу.

Механічне легування виконували у планетарному кульовому млині в атмосфері аргону без використання поверхнево-активних речовин, при цьому тривалість процесу становила від 1 до 10 годин.

Компактування гранул композиційного матеріалу здійснювали у дві стадії:

- попереднє пресування при кімнатній температурі;
- остаточне пресування при 650 °С протягом 15–30 хвилин.

Після цього проводили відпал зразків у діапазоні температур 700–1000 °С.

На рисунку 2 наведено результати вимірювань твердості та електропровідності композиційного матеріалу Cu–50 % Cr, отриманого після 5-годинної обробки, у вихідному стані та після високотемпературного відпалу.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

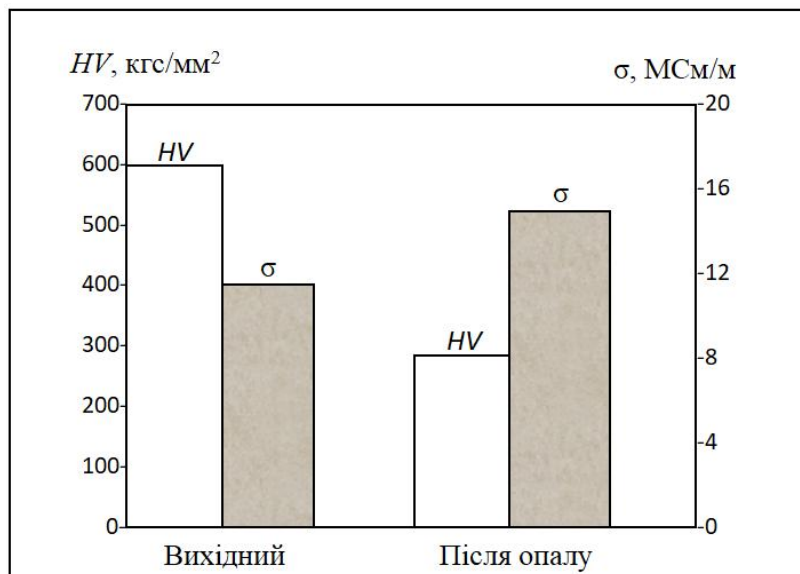


Рисунок 2. – Електропровідність і твердість HV композиційного матеріалу Cu-50% Cr у вихідному стані і після відпалу при 1000 °С, 5 год

Видно, що відпал призводить до зниження твердості КМ від 609 до 288 і збільшення електричної провідності.

На рисунку 3 представлена структура КМ Cu-50 % Cr, отриманого після 5-годинної обробки, до і після високотемпературного відпалу.

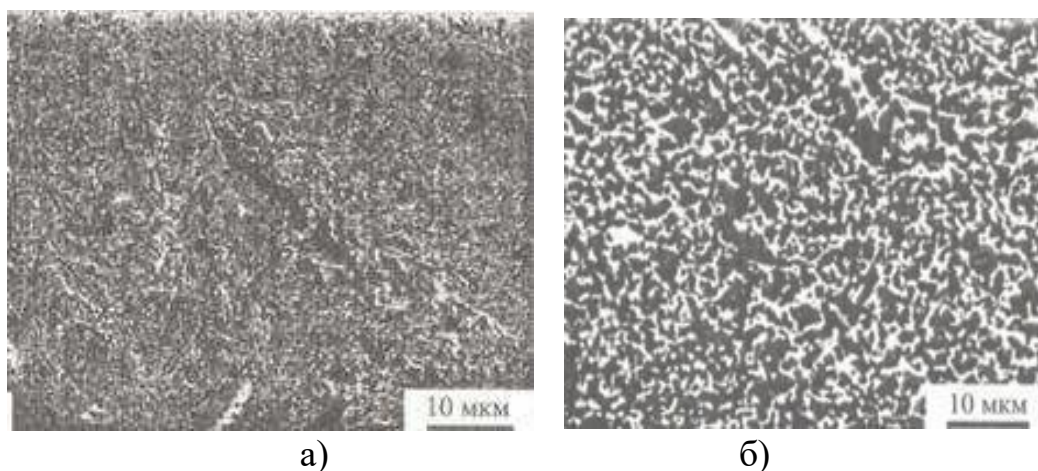


Рисунок 3 – Структура композиційного матеріалу а – Cu-50 % Cr після компактування; б – подальшого відпалу при 1000 °С, 5 год

Структура матеріалу в обох станах являла собою твердий розчин на

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

основі міді (світлі ділянки), великі включення хрому (темні області) та дисперсну суміш частинок хрому й міді (зони проміжного контрасту).

Механічну стійкість матеріалу при підвищених температурах оцінювали за методом тривалої твердості. Встановлено, що зі збільшенням тривалості обробки від 1 до 10 годин твердість композиційного матеріалу Cu–50 % Cr зростає від 80 до 135 НВ, що пояснюється подрібненням частинок хрому, які не утворюють когерентних зв'язків із мідною матрицею.

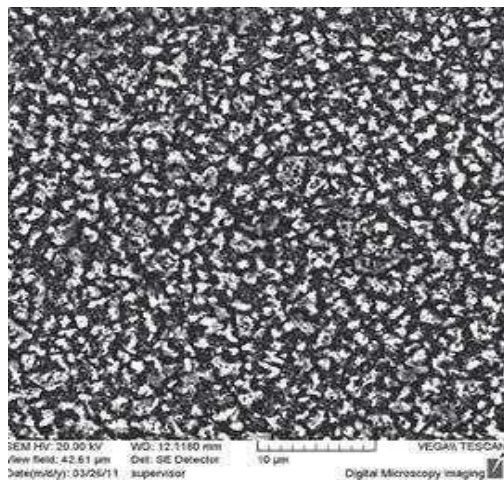
Застосування цього методу дає змогу отримати високі показники міцності КМ Cu–50 % Cr як при кімнатній, так і при підвищених температурах, що свідчить про його високу термічну стабільність. Підвищена стійкість до термічного впливу досягається завдяки зміцненню мідної матриці дисперсними частинками хрому, які рівномірно розподіляються в структурі під час процесу механічного легування.

Одним із перспективних способів механічного зміцнення міді введенням хрому є реакційне механічне легування, яке дозволяє уникнути проведення високотемпературних процесів плавлення ( $t \approx 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і лиття ( $t \approx 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [22].

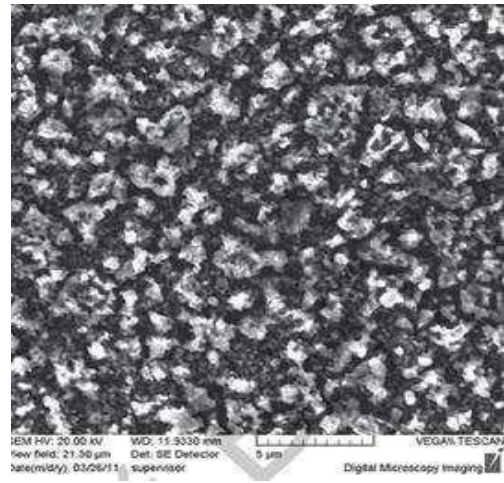
Бронзи, виготовлені з використанням механічно легуваних лігатур, характеризуються високою щільністю, відсутністю пористості та мікрочлукень. Крім основної функції, такі лігатури виконують роль модифікаторів структури. Легуючі елементи рівномірно розподіляються в мідній основі, утворюючи  $\alpha$ -твердий розчин. Розміри частинок цирконію та хрому не перевищують 0,1 мкм, що дозволяє віднести їх до нано- або субмікрокристалічних.

На рисунку 4 наведено характерні мікроструктури хромової та хромоцирконієвої литих бронз.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

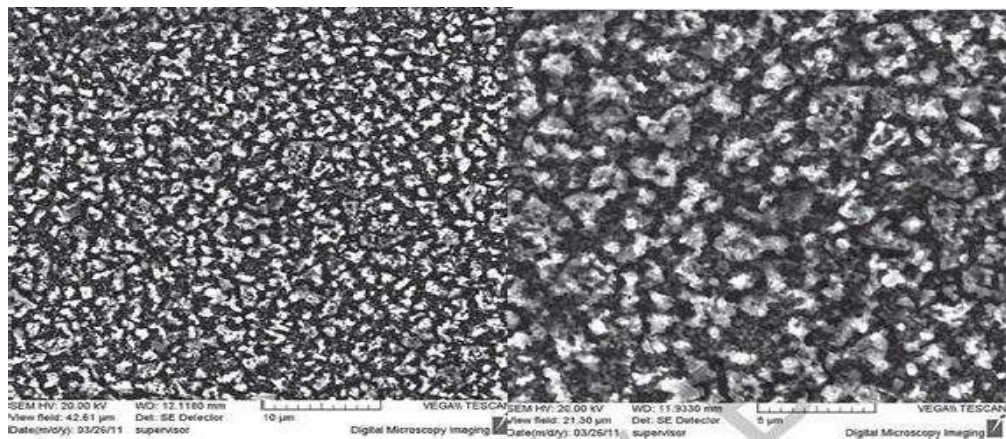


а)



б)

Рисунок 4 – Мікроструктура литого матеріалу БрХ1 (механічно легована лігатура); а –  $\times 10$  нм; б –  $\times 5$  нм



а

б

Рисунок 5 – Мікроструктура литого матеріалу БрХЦр (механічно легована лігатура); а –  $\times 10$  нм; б –  $\times 5$  нм

За основними фізико-механічними характеристиками дослідні литі бронзи, хімічний склад яких близький до вимог ДСТУ, перевершують стандартні (таблиця 2).

Таблиця - 2 Хімічний склад і фізико-механічні властивості виливків з бронзи, отриманих із застосуванням механічно легованої лігатури.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

| Марка сплаву | Розкислювач | Хімічний склад |       |       | Фізико-механічні властивості |     |              |              |
|--------------|-------------|----------------|-------|-------|------------------------------|-----|--------------|--------------|
|              |             | Cr             | Zr    | Fe    | $\sigma_B$                   | HB  | $\delta, \%$ | R·10(9) Ом·м |
| БрХ1         | В           | 0,337          | -     | 0,043 | 500                          | 150 | 14,5         | 17,5         |
| БрХЦр        | В           | 0,344          | 0,018 | 0,040 | 600                          | 170 | 18           | 19           |

Особливістю цієї технології є те, що використання механічно легованих лігатур із нанорозмірним розподілом легуючих елементів забезпечує їх швидше розчинення в мідному розплаві. Завдяки цьому можна знизити температуру основного плавлення на 150–200 °С, скоротити його тривалість у 2–4 рази та зменшити випаровування легуючих елементів більш ніж у 1,8 рази.

Разом із тим, дані методи мають і певні недоліки, серед яких:

- забруднення матеріалу залізом унаслідок зношування сталевих мелючих тіл під час процесу легування;
- потреба у подальшому компактуванні порошку у виріб;
- необхідність тривалої обробки суміші в планетарному кульовому млині.

### 1.3.2 Методи зміцнення мідематричних КМ синтезуванням у розплаві зміцнюючих фаз

Ультрадисперсні частинки карбідів перехідних металів, введені в розплав міді, зазвичай не змочуються розплавом, схильні до коагуляції та нерівномірного розподілу в литій структурі. Формування нанофаз унаслідок реакцій типу *in situ* є принципово новим підходом до створення мідноматричних композитів електротехнічного призначення з керованими властивостями. Водночас інформації про синтез об'ємноармованих матеріалів із мідною матрицею поки небагато. Тому вдосконалення цієї технології та розробка нових методів отримання мідних композитів із покращеними характеристиками залишаються актуальним завданням, вирішення якого дає змогу одержувати високоякісні матеріали за мінімальних енергетичних витрат.

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

У 2010 році в КПІ ім. Ігоря Сікорського проведено серію експериментів із введення порошку NbC у розплав міді [23]. Для цього використовували порошки ніобію (менше 250 мкм) і графіту (менше 5 мкм), які замішували в мідний розплав. Дослідження здійснювали в трьох серіях, у яких синтез Nb + C → NbC відбувався завдяки перегріву розплаву, періодичному перемішуванню графітовим стрижнем (серія 1), дії низькочастотних коливань (НЧК) (серія 2) або їх поєднанню з механічним активуванням порошоків у кульовому млині протягом 5 хв (серія 3). Плавлення проводили в печі опору, використовуючи графітові тиглі та поршень-випромінювач.

Перша серія дослідів підтвердила можливість утворення композиту Cu–NbC з непористою міжфазною межею, незалежно від розміру частинок карбиду. Проте спостерігалася їх нерівномірна концентрація та утворення ланцюжкоподібних структур, що знижувало міцнісні властивості матеріалу.

Для покращення рівномірності розподілу зміцнювальної фази в подальших дослідях застосовували низькочастотні коливання, які сприяли інтенсивному перемішуванню, покращенню змочуваності твердих компонентів, активізації дифузійних процесів і підвищенню однорідності структури литих сплавів.

У серії 2 до розплаву вводили порошоків суміші з масовим співвідношенням Nb : C = 5 : 1 і 10 : 1, варіюючи тривалість дії НЧК від 5 до 20 хв і температуру перегріву від 40 до 420 °C вище точки плавлення міді. Карбідна фаза з'являлася лише після 20 хв впливу при 1400 °C, тоді як металевий ніобій і проміжні сполуки були відсутні або містилися у кількостях нижчих за межу чутливості методу. Мікроструктура сплаву демонструвала нерівномірно розподілені скупчення зміцнювальної фази.

У третій серії після розмелювання порошоків ніобію та графіту розмір частинок ніобію зменшився з <250 до <20 мкм. Суміш Nb (2 %) + C (0,2 %)

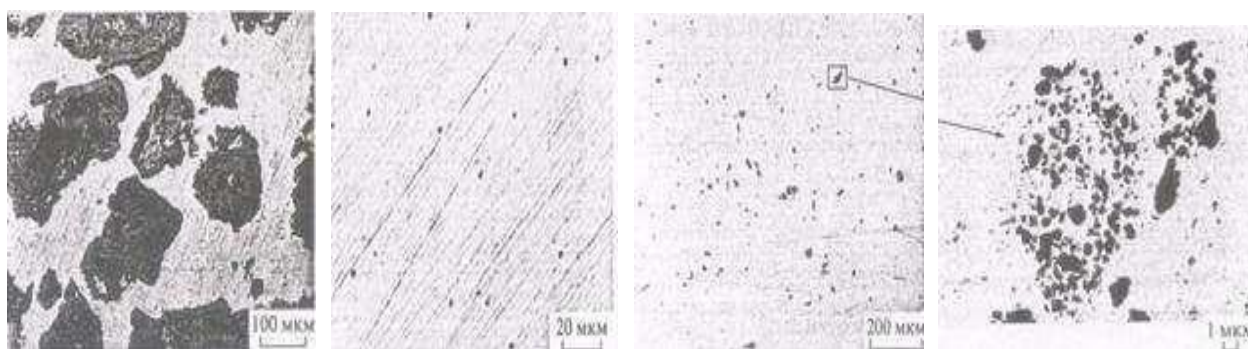
|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

наносили на поверхню розплаву міді при 1200 °С, перемішували протягом 5 хв, а потім обробляли низькочастотними коливаннями при 1400 °С. У результаті спостерігалось розшарування на дві зони: суспензію дрібних частинок карбиду у мідній матриці та концентрат із більшими включеннями NbC.

Раніше відомо, що синтез NbC шляхом прожарювання сумішей ніобію з вуглецем відбувається повільно (за 1 год при 1500 °С або 3–4 год при 1200 °С). Експерименти КПІ довели, що механохімічна активація вихідних порошків значно прискорює утворення NbC безпосередньо в розплаві міді.

Подальші дослідження були присвячені впливу низькочастотних коливань на взаємодію розплаву міді з порошком карбиду ванадію для покращення змочуваності системи при одержанні сплавів типу «метал–карбід» [22]. Такі сплави отримували як без дії НЧК, так і з її застосуванням.

Карбід ванадію складу  $V_8C_7$  синтезували науглерожуванням металевого ванадію, при цьому зберігалася дендритна форма частинок розміром до 1 мм, які потім подрібнювали в кульовому млині до 139 нм. Композит Cu–10 %  $V_8C_7$  отримували при 1200 °С під дією НЧК. Взаємодії між Cu і VC не виявлено, тому єдиною зміцнювальною фазою залишався  $V_8C_7$ . Макроструктура сплаву характеризувалася гравітаційним розшаруванням: більші частинки карбиду концентрувалися у верхній частині злитка, тоді як дрібні (<1 мкм) були рівномірно розподілені у всьому об'ємі (рис. 6 а, б).



а

б

в

г

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

Рисунок 6 – Мікроструктура композитів Cu-10 % V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> а – верх; б – низ злитка; Cu-2 % V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> після подрібнення карбіду – в; г

У подальших дослідженнях було отримано литі сплави з низьким вмістом карбіду (2 мас. % V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>) шляхом замішування його частинок у розплав міді під дією низькочастотних коливань (НЧК), що створювалися поршнем-вібратором. Обробку проводили при температурі 1200 °С протягом 5 хв. Мікроструктуру такого сплаву наведено на рисунку 6 (в, г).

Відсутність пор у міжфазних межах у всіх отриманих сплавах свідчить про хорошу змочуваність карбіду V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> рідкою міддю, що забезпечується впливом НЧК на систему «розплав–порошок».

У 2013 році ця ж група дослідників дослідила вплив агрегатного стану ніобію та гранулометричного складу порошоків Nb і C на процес карбідоутворення в системі Cu–Nb–C при короткочасному впливі низькочастотних коливань, з метою підвищення міцності мідної матриці [23].

Для виготовлення сплавів використовували мідну катанку високої чистоти (99,99 % Cu), порошок металевого ніобію фракцією 250–700 мкм та графіт марки МГ1 з розміром частинок 1–100 мкм. Композит складу Cu–10 % Nb–5 % C одержували введенням у розплав міді суміші порошоків ніобію та графіту при температурі 1300 °С протягом 10 хв — як з дією НЧК (сплав 1), так і без неї (сплав 2).

Для порівняння досліджували також литий композиційний матеріал аналогічного складу, отриманий без використання НЧК, але при температурі 1700 °С (сплав 3). Для забезпечення рівномірного змішування порошки ніобію та графіту подрібнювали окремо або разом у співвідношенні Nb : C = 10 : 1.

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |



кульовому млині і обробку розплаву НЧК.

### 1.3.3 Процес утворення карбідів хрому з компонентів розплаву системи Cu-Cr-C

На сьогодні досліджено можливість утворення карбідів хрому у розплаві системи Cu-Cr-C в температурному інтервалі 1100–1500 °С. Актуальність таких досліджень зумовлена потребою у створенні нових зміцнених мідних сплавів із високою електропровідністю. Бронзи системи Cu-Cr завдяки поєднанню високих механічних властивостей, електро- та теплопровідності широко використовуються для виготовлення електродів зварювальних апаратів, а також різних деталей, що працюють при підвищених температурах. Зазвичай у хромових бронзах міститься 0,4–1,0 мас. % хрому [1–4].

Під час виробництва таких бронз графіт застосовують не лише як розкислювальний агент, а й як захисний покрив, який наносять на поверхню розплаву для запобігання його окисленню [5]. Тому вивчення взаємодій у системі Cu-Cr-C є важливим для вдосконалення технології виготовлення хромових бронз.

Ця система становить інтерес і для створення металоматричних композиційних матеріалів із підвищеною твердістю, зумовленою наявністю частинок карбіду хрому в об'ємі мідної матриці. У літературі описано кілька порошкових методів синтезу композицій типу «мідь–карбід хрому» [6–8]. Однак перспективним напрямом вважається одержання зміцнювальних частинок безпосередньо в розплаві металу. Відомі дослідження подібних процесів для різних систем на основі кольорових металів [9–16]. Для системи Cu-Cr-C можливість синтезу карбідів хрому *in situ* описано у працях [16–18].

У роботі [16] встановлено, що змочуваність карбіду хрому Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> рідкою міддю становить близько 45°, а зі зростанням температури вона поступово покращується. Це свідчить про добру змочуваність і потенційну

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

бездефектність структури литих композитів «мідь–карбід хрому». У роботі [17] у мідній матриці було отримано частинки карбідів хрому розміром не більше 1 мкм. Синтез матеріалів системи Cu–Cr–C здійснювали методом відкритого плавлення, проте введення хрому та графіту безпосередньо в розплав міді супроводжувалося насиченням металу киснем та окисненням утворених карбідів.

Автори роботи [18] застосували оригінальну установку, яка дозволяла просочувати суміш порошків хрому та графіту розплавом міді або просочувати порошок графіту розплавом Cu–Cr під дією низькочастотних поздовжніх вібрацій графітового тигля. Було визначено вплив параметрів процесу на фазовий склад утворених включень. За результатами досліджень [18], у зразках системи Cu–Cr–C переважають частинки карбідів хрому, хоча іноді спостерігалися залишки вільного графіту та виділення металевого хрому. Також вивчено вплив термічної обробки й низькочастотних коливань на розмір та розподіл зміцнювальних частинок.

Варто зазначити, що у жодній із згаданих робіт не подано повної фазової діаграми системи Cu–Cr–C. Взаємодії, які відбуваються у рідкому стані цієї системи, досліджені недостатньо, що зумовлює необхідність подальших експериментів.

Для побудови фазової діаграми потрійної системи Cu–Cr–C було проведено аналіз відомих даних щодо бінарних систем Cu–Cr, Cr–C і Cu–C [19–22] у температурному інтервалі 1100–1500 °C.

Вуглець має вкрай обмежену розчинність у міді як у твердому, так і в рідкому стані [19,20]: при 1100 °C вона становить лише  $\sim 10^{-5}$  мас. %, а при 1500 °C — не більше  $10^{-3}$  мас. %.

Згідно з фазовою діаграмою системи Cu–Cr [19], хром також має низьку розчинність у рідкій міді: близько 2 мас. % при 1100 °C, не більше 7 мас. % при 1300 °C і близько 20 мас. % при 1500 °C. У твердому стані цей показник не перевищує 0,02 мас. %, що пояснює дисперсійно-твердіючу природу

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

сплавів системи Cu–Cr.

У системі Cr–C, за даними [20], існує три нестехіометричні карбіди:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (іноконгруентне плавлення,  $t_{\text{пл}} = 1576 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (конгруентне плавлення,  $t_{\text{пл}} = 1766 \text{ }^\circ\text{C}$ ) та  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (іноконгруентне плавлення,  $t_{\text{пл}} = 1811 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Попереднє моделювання фазових діаграм подвійних систем показало добру відповідність літературним даним [17–20], що підтверджує достовірність термодинамічного підходу до розрахунку трикомпонентної системи.

Фазова діаграма (поверхня ліквідусу) потрійної системи Cu–Cr–C була змодельована з використанням тих самих термодинамічних характеристик, що застосовувалися для розрахунку бінарних систем. Моделювання виконували в діапазоні  $1100\text{--}1500 \text{ }^\circ\text{C}$ , приймаючи за основну рідку фазу мідний розплав.

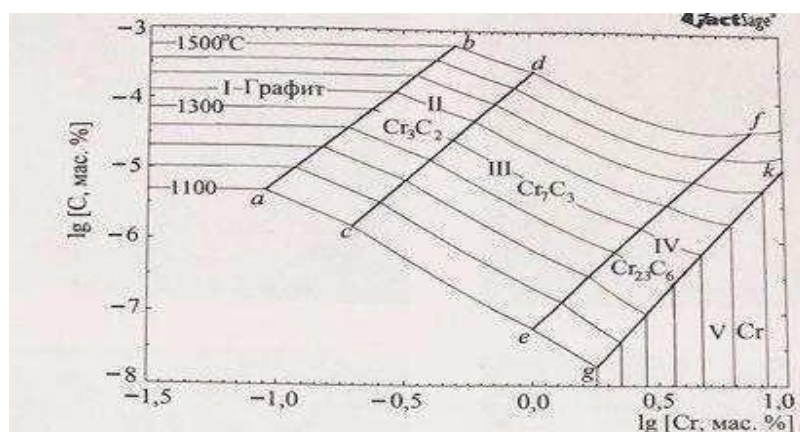


Рисунок 8. Результати моделювання ділянки поверхні ліквідусу фазової діаграми системи Cu–Cr–C для інтервалу температур  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ –  $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Результати моделювання поверхні ліквідусу фазової діаграми системи Cu–Cr–C наведено на рис. 8. На координатних осях відкладено десяткові логарифми концентрацій (у мас. %) хрому та вуглецю, розчинених у мідному розплаві. На діаграмі показано межі областей термодинамічної стабільності фаз, присутніх у системі: область I відповідає рівновазі розплаву на основі міді

|      |      |          |        |      |                          |  |  |  |  |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|--|--|--|--|------|
|      |      |          |        |      |                          |  |  |  |  | Арк. |
|      |      |          |        |      |                          |  |  |  |  |      |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ |  |  |  |  |      |

з графітом; область II — з карбідом хрому  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; область III — з карбідом  $\text{Cr}_7\text{C}_6$ ; область IV — з карбідом  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ; область V — із твердим розчином на основі хрому. Лінія a–b позначає потрійну рівновагу «розплав на основі міді – графіт – карбід  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ »; лінія c–d — «розплав на основі міді – карбід  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  – карбід  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ »; лінія e–f — «розплав на основі міді – карбід  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  – карбід  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ »; лінія g–k — «розплав на основі міді – карбід  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  – твердий розчин хрому».

Склади експериментальних зразків наведено в таблиці. Для їх синтезу використовували електролітичну мідь (чистота 99,99%), електролітичний хром (чистота 99,99%) та графітовий порошок із розміром частинок близько 300 мкм. Необхідну кількість міді та хрому сплавили в алундовому тиглі при температурі  $(1400 \pm 20)$  °C протягом 10 хвилин у відновній атмосфері. Охолодження здійснювали на повітрі.

Перевагою застосованої методики порівняно з підходом, описаним у роботі [15], є те, що графіт під час плавки одночасно виконує кілька функцій: виступає легуючим елементом, розчиняючись у мідному розплаві та реагуючи з хромом, а також слугує захисним покривом, який запобігає окисненню розплаву.

Після виплавки експериментальні зразки розрізали вздовж обраної осі, а поверхні розрізів полірували для дослідження на растровому електронному мікроскопі JEOL JSM-6460LV, оснащеному енергодисперсійним спектрометром компанії Oxford Instruments для проведення якісного та кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу (МРСА). Структуру експериментальних зразків подано на рис. 2.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

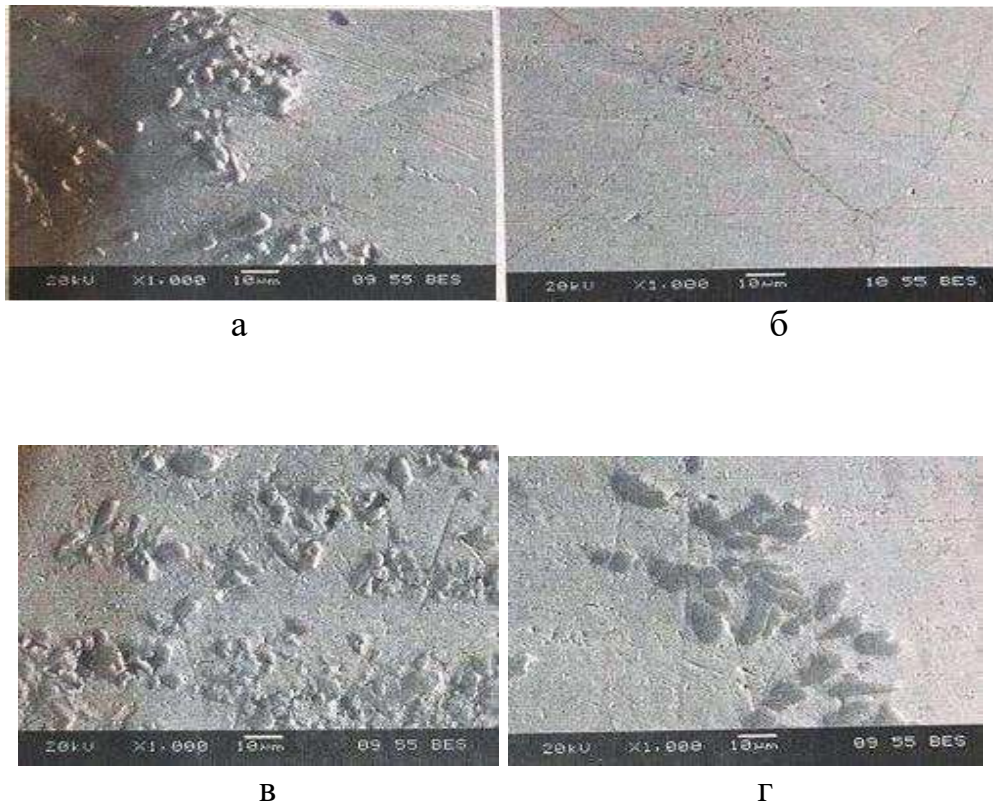


Рисунок 9. Структура експериментальних зразків: а – верхня частина зразка №1 (місце контакту розплаву з графітом); б – центральна частина зразка №1; в – верхня частина зразка №2 (місце контакту розплаву з графітом); г – центральна частина зразка №2

Будова верхньої частини зразків (у зоні контакту розплаву з графітом) суттєво відрізняється від структури їх центральної частини.

Згідно з результатами МРСА, у верхній частині злитків спостерігається утворення карбідів хрому, які формують так звані «карбідні поля». У центральній зоні злитків, навпаки, виявлено виділення твердого розчину на основі хрому.

Для зразка №1 зона «карбідних полів» простягається приблизно на 460–600 мкм від верхнього краю, нижче цієї межі карбіди хрому не виявлені. Співвідношення хрому до вуглецю у карбідних включеннях за даними МРСА змінюється в межах  $Cr/C = 1,477-1,729$ , що відповідає карбиду хрому  $Cr_3C_2$ .

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

Розміри карбідних частинок, визначені за допомогою растрового електронного мікроскопа, не перевищують 10 мкм.

Для зразка №2 зона «карбідних полів» має протяжність близько 480–760 мкм від верхнього краю, після чого карбіди хрому, як і у зразку №1, не спостерігаються. Співвідношення Cr/C у включеннях становить 2,528–2,838, що відповідає карбиду хрому Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Розміри зміцнювальних частинок переважно знаходяться в діапазоні 5–10 мкм, однак окремі частинки можуть досягати 15 мкм.

У структурі експериментальних зразків зафіксовано добре зчеплення карбідів хрому з мідною матрицею — без видимих дефектів чи пор, що узгоджується з даними роботи [14].

На шліфах зразків також проведено вимірювання мікротвердості за Віккерсом за допомогою мікротвердоміра FUTURE-TECH–800 із програмним забезпеченням Thixomet PRO при навантаженні 100 г. Вимірювання виконували щонайменше у трьох точках для кожного зразка. Отримані результати наведено в таблиці. Значення мікротвердості, зафіксовані в «карбідних полях», співставні з даними, наведеними в роботах [15, 16]. Високі показники HV, отримані в центральній частині зразків (без карбідів), можна пояснити наявністю виділень хрому. (див. рис. 9).

#### **1.4 Висновок за літературним оглядом і постановка завдань для дослідження**

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження взаємодії мідно-хромового розплаву з графітом. За допомогою програмного комплексу FactSage виконано моделювання поверхні ліквідусу мідного кута фазової діаграми системи Cu–Cr–C. Встановлено, що вже при концентрації хрому в розплаві близько 0,1 мас. % та температурі 1100 °С можливе утворення карбідних включень. Експериментальні дослідження підтвердили, що

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

частинки карбідів хрому формуються під час контакту металевого розплаву з графітом. Структура отриманих зразків свідчить про добре зчеплення (без дефектів) частинок карбідів хрому з мідною матрицею. Дисперсні частинки утворюють «карбідні поля» з підвищеною твердістю порівняно з основним металом; такі області зосереджені поблизу поверхні контакту розплаву з графітом.

Отримані результати становлять інтерес для аналізу процесів виплавки хромовмісних бронз, оскільки такі процеси здійснюються з використанням вуглецевмісних компонентів. Крім того, результати дослідження можуть бути використані при розробці технологій виготовлення металоматричних композиційних матеріалів на основі міді.

Технічна мідь характеризується низькою міцністю та зносостійкістю, а також незадовільними ливарними й антифрикційними властивостями. Ці недоліки усуваються у сплавах на мідній основі — латуні та бронзі, однак покращення механічних властивостей супроводжується зниженням тепло- та електропровідності. Наприклад, додавання 0,2 % Вє (мас.) зменшує електропровідність міді на 30 %, а 0,2 % Fe — на 50 %.

Існують випадки, коли необхідно зберегти високу електро- або теплопровідність міді, але водночас надати їй жароміцності чи зносостійкості. При нагріванні вище температури рекристалізації (150–240 °С) мідь різко втрачає твердість і межу плинності, що ускладнює її застосування для електродів контактного зварювання. Підвищити температуру рекристалізації дозволяють легуючі елементи, такі як срібло та цирконій. Наприклад, додавання 0,05 % Ag подвоює температуру рекристалізації. Проте сплави міді зі сріблом поступаються за міцністю та твердістю сплавам, що містять інші елементи.

Як електродні матеріали застосовують спеціальні мідні сплави з хромом, цирконієм, нікелем, кадмієм (БрХ, БрХЦр, БрКН, БрКд). Такі сплави зберігають високу твердість і задовільну електро- та теплопровідність при

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

температурах зварювання (близько 600 °С). Для рухомих контактів (колекторні пластини, контактні проводи) використовують мідь із невеликим вмістом магнію або кадмію (БрМг, БрКд), що поєднує високу зносостійкість із добрими електрофізичними властивостями. У кристалізаторах застосовують мідь з добавками заліза або олова, які забезпечують підвищену зносостійкість за збереження високої теплопровідності.

Необхідний комплекс механічних властивостей, жароміцність і високу електропровідність у таких сплавах досягають завдяки термічній обробці — гартуванню, холодній деформації та відпуску. У процесі старіння (відпуску) в металі формується дрібнодисперсна надлишкова фаза, яка підвищує твердість сплаву. Найефективнішими зміцнювальними елементами є хром і цирконій, які утворюють з міддю системи з дуже обмеженою взаємною розчинністю: при температурі евтектики розчинність хрому становить близько 0,65 %, а цирконію — 0,11–0,15 %. Із пониженням температури їх розчинність зменшується, що лежить в основі термічної обробки й механізму дисперсійного твердіння.

Під час нагрівання сплаву до температури, близької до евтектичної, і подальшого швидкого охолодження формується метастабільний пересичений твердий розчин. Подальше виділення хрому та цирконію з цього розчину у дисперсній формі підвищує твердість і електропровідність матеріалу, що відбувається під час відпуску.

Холодна деформація загартованого сплаву (на 40–50 %) підвищує метастабільність твердого розчину й сприяє повнішому розпаду під час відпуску, що збільшує твердість. Наприклад, міцність чистої міді може зрости з 200 до 400–450 МПа. Термомеханічна обробка суттєво покращує міцнісні характеристики дисперсно-твердіючих сплавів. Однак при температурах понад 530 °С у сплаві БрХ (0,61 % Cr) відбувається розм'якшення внаслідок коагуляції включень хрому. Крім того, при високих температурах електродні сплави схильні до інтенсивного окиснення, що призводить до утворення

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

плівки на торцях електродів, збільшення контактного опору й перегріву матеріалу.

Бориди перехідних металів починають окиснюватися при 600–700 °С і мають вищу термодинамічну стійкість, ніж відповідні карбіди. Вони відзначаються високою хімічною стійкістю в агресивних середовищах, а також металоподібними властивостями — високою електро- та теплопровідністю, що робить їх перспективними як зміцнювальну фазу в мідній матриці.

Дибориди перехідних металів мають високу стійкість у кисневому середовищі. Під час їх окиснення, крім оксидів типу  $\text{BO}$  та  $\text{B}_2\text{O}_2$ , утворюються захисні плівки нітроборидів, які підвищують окаліностійкість матеріалу, що часто перевищує аналогічні показники карбідів. Бориди хрому, зокрема  $\text{CrB}_2$ , є одними з найбільш стійких до окиснення сполук і виявляють високу стійкість до дії хімічних реагентів.

Таким чином, існує потенційна можливість значного покращення комплексу властивостей композиційних сплавів на основі міді шляхом підвищення швидкості кристалізації перегрітого розплаву (за рахунок екзотермічної реакції), його гартування та подальшої холодної деформації з відпуском.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

## 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості вихідних матеріалів для виплавки мідних розплавів у другій серії плавок використовували чисту мідь М1 (ДСТУ 859:2003), хром металевий ДСТУ 5905:2005, бор аморфний ТУ 2112-001-49534202-2003 і нанорозмірний вуглець.

Плавки проводили в лабораторній індукційній печі Таммана (малюнок 10. – б) з графітовим тиглем. У серії експериментів було проведено вісім плавок. Вага сплаву – 628 г. В якості ливарної форми використовували циліндричний сталевий кокиль, покритий захисним покриттям: - вогнетривкою фарбою на основі оксиду кальцію.



а



б

Рисунок 10 – Матеріали та обладнання: а – чиста мідь М1; б – лабораторна піч Таммана

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

У процесі розігріву тигля завантажували чисту мідь М1 після розплавлення, яку перегрівали до 1320 °С, і після розкислення нанорозмірним графітом у розплав вводили хром та інтенсивно перемішували графітовою мішалкою. Розплав витримували в графітовому тиглі протягом 5 хвилин до повного розчинення хрому, а потім в мідній фользі додавали бор, перемішували графітовою мішалкою для синтезу в розплаві бориду хрому. Після десятихвилинної витримки розплаву під шаром нанорозмірного графіту і зняття шлаку, розплав розливали.

Температуру розплаву контролювали термопарою занурення типу хромель- крапель. Кокиль перед заливкою був охолоджений до кімнатної температури. Розливання проводили в звичайний і водоохолоджуваний кокиль.



Малюнок 11 – циліндричний сталевий кокиль

Для отримання сплаву певного складу були проведені розрахунки шихти, розрахунки проводилися під графітовий тигель діаметром 5 см і висотою 8 см. Знаючи діаметр і висоту тигля, було розраховано об'єм за формулою (2.1).

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (2.1)$$

де  $V$  - об'єм тигля;

$\pi$  - математична константа;

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

$r$  - радіус тигля;

$h$  - висота тигля.

Щільність міді  $\rho = 8,92 \text{ г/см}^3$ , знаючи щільність і об'єм, обчислюємо масу сплаву за формулою (2.2).

$$G = V \cdot \rho \quad (2.2)$$

де  $G$  – маса сплаву;

$V$  – об'єм тигля;

$\rho$  – щільність металу.

З отриманих циліндричних злитків вирізали зразки для металографічних досліджень. Зйомку мікроструктури проводили на мікроскопі AXIO Observe.



**Рисунок 12. – Оптичний мікроскоп Carl Zeiss Axio Observe**

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

### 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

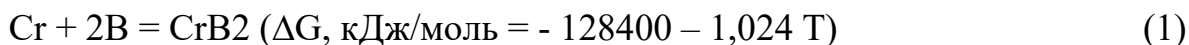
Дослідження впливу легування міді диборидом хрому на покращення її механічних властивостей та експлуатаційних характеристик проводили на кафедрі ТАМ Хмельницького національного університету. Теоретично обґрунтовано технологію отримання мідних сплавів системи Cu–Cr–B, засновану на легуванні сплавів модифікаторами та лігатурами.

У першій серії експериментів виконано чотири плавки загальною масою сплаву 850 г. Як шихтові матеріали використовували: мідь марки МЗ за ДСТУ 859-2001 (вміст Cu — 99,5 %), металевий хром за ДСТУ 5905-2004, аморфний бор за ТУ 2112-001-49534202-2003, а також нанорозмірний вуглець. Лиття здійснювали у конусоподібній кокиль.

У першій плавці проводили розкиснення чистої міді. У другій вводили зміцнювальну фазу — 0,5 % дибориду хрому (CrB<sub>2</sub>), у третій — 1 %, а в четвертій — 3 % дибориду хрому.

#### 3.2 Мікроструктура композиційних сплавів системи Cu–Cr–B

У зразку №1 знаходиться мідь і кисень (яскраво виражена евтектика). Особливо це помітно по краях зразка (збільшення 500 разів). В інших зразках помітні включення, досить поширені за обсягом, але встановити їх природу без РЕМ не представляється можливим. Однак на підставі термодинамічного аналізу нами встановлено можливість синтезу дибориду хрому за наступними реакціями:



твердофазна реакція, може протікати реакція з урахуванням кисню

$$0,5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3,5\text{B} = \text{CrB}_2 + 1/5\text{BO} \quad (\Delta G, \text{кДж/моль} = -489000 + 287,79 T)(2)$$

Видно, що при температурі T=1250 К обидві реакції термодинамічно

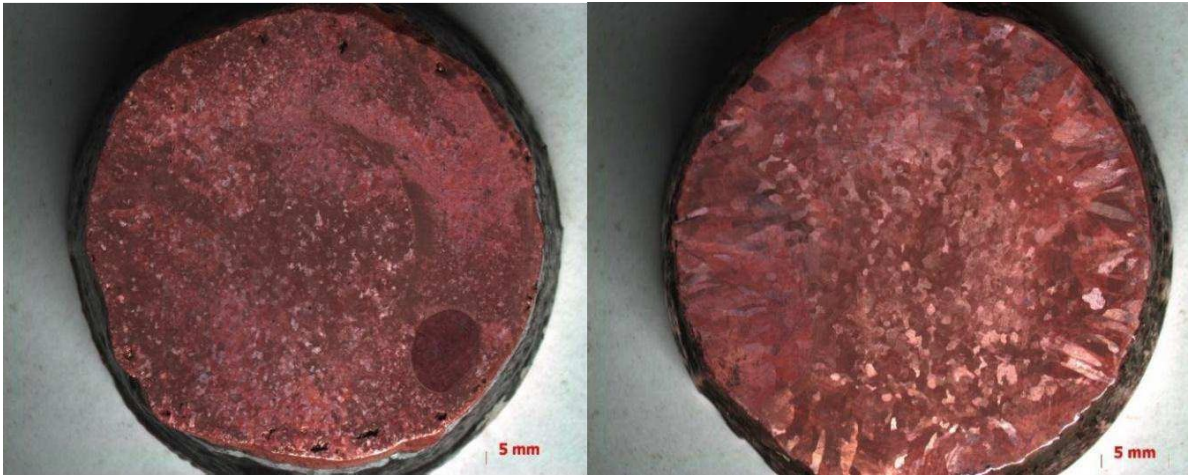
|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

рівноцінні, але при температурах горіння 1500 К

$$\Delta G(1) = -130,1; \Delta G(2) = -57,4 \text{ кДж/моль, при } 1900 \text{ К}$$

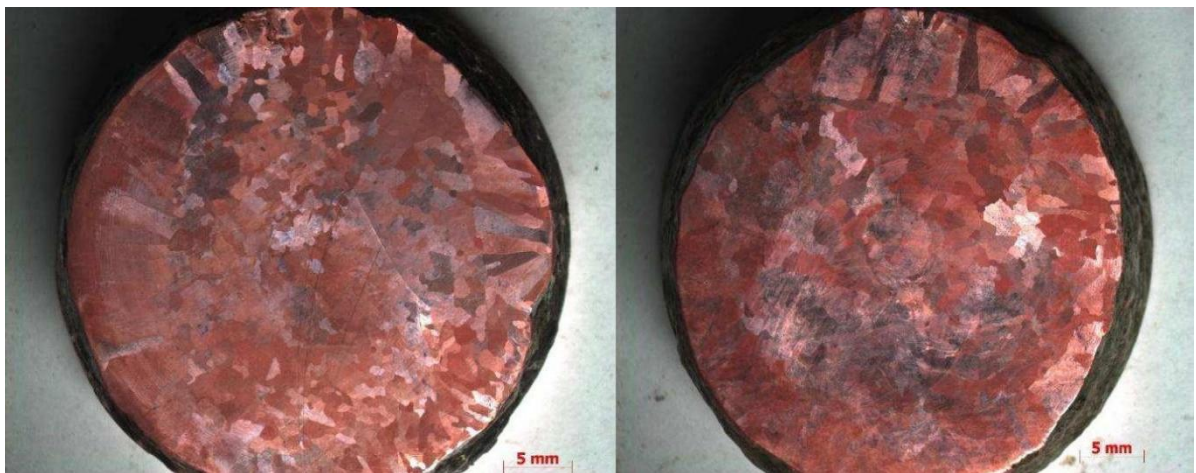
$$\Delta G(1) = -130,5; \Delta G(2) = +57,2 \text{ кДж/моль.}$$

Таким чином, протікання другої реакції за участю зв'язаного кисню в зоні горіння при  $T_{г} = 1500\text{К}$  термодинамічно малоймовірне, а при  $T_{г} = 1800\text{-}1900\text{К}$  неможливе.



а

б



в

г

Рисунок 13 – Отримані зразки мікроструктур а – чиста мідь; б – 0,5% диборид хрому; в – 1% диборид хрому; г – 3% диборид хрому

Переглянувши мікроструктуру зразків, видно, що в міру додавання зміцнювальної фази – дибориду хрому зерно зростає. Зростання зерна можна

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |

пояснити протіканням екзотермічних реакцій, наведених вище. Реакції протікають за типом реакції горіння з великим виділенням тепла, в результаті чого температура розплаву істотно підвищується. Значне перегрівання розплаву сприяє зростанню зерна при кристалізації сплаву. Зразок №1 має найдрібніше зерно за обсягом, №4 – найбільше. Чим більше вміст зміцнювальної фази, тим вищий ступінь перегріву розплаву, а отже і більшим є зерно (таблиці №4).

В цілому на структурі ми бачимо чисту мідь, забруднену в зразку №1 киснем і включеннями. В інших зразках яскраво вираженої кисневої евтектики не спостерігається, але включення також присутні.

Зразок №1: зона стовпчастих кристалів відсутня, середній розмір зерна: 0,35 мм.

Зразок №2: зона стовпчастих кристалів – 1,79 – 7,44 (4–5 вимірів), середнє значення: 4,55 мм. Середній розмір зерна: 0,53 мм.

Зразок №3: зона стовпчастих кристалів – 3,35 – 7,43 (4–5 вимірів), середнє значення: 5,32 мм. Середній розмір зерна: 0,77 мм.

Зразок №4: зона стовпчастих кристалів – 3,93 – 6,95 (4–5 вимірів), середнє значення: 4,57 мм. Середній розмір зерна: 0,91 мм.

Зона стовпчастих кристалів у % (приблизно, оскільки не скрізь зона має чітке зображення): №2: 43,84; №3: 35,18; №4: 40,18

Таблиця 4 – Середній розмір зерна і зони стовпчастих кристалів

| Зразок №  | Зона стовпчастих кристалів, мм | Середній розмір зерна, мм | Зона стовпчастих кристалів у % |
|-----------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Зразок №1 | -                              | 0,35                      | -                              |
| Зразок №2 | 4,55                           | 0,53                      | 43,84                          |
| Зразок №3 | 5,32                           | 0,77                      | 35,18                          |
| Зразок №4 | 4,57                           | 0,91                      | 40,18                          |

### 3.3 Твердість композиційних сплавів системи Cu–Cr–В

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

Твердість у зразках досліджено за методом Брінелля. Результати визначення твердості наведено в таблиці 5 і на рисунку 14.

Таблиця 5 – твердість зразків

| Зразок №  | Твердість центр, НВ | Твердість край, НВ | Твердість середня, НВ |
|-----------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| Зразок №1 | 44,5                | 62,6 – 48,9        | 51,3                  |
| Зразок №2 | 60,2 – 69,6         | 59,3 – 57,9        | 60,03                 |
| Зразок №3 | 72,6 – 85,5         | 84,0 – 72,3        | 78                    |
| Зразок №4 | 84,0                | 104                | 91,5                  |

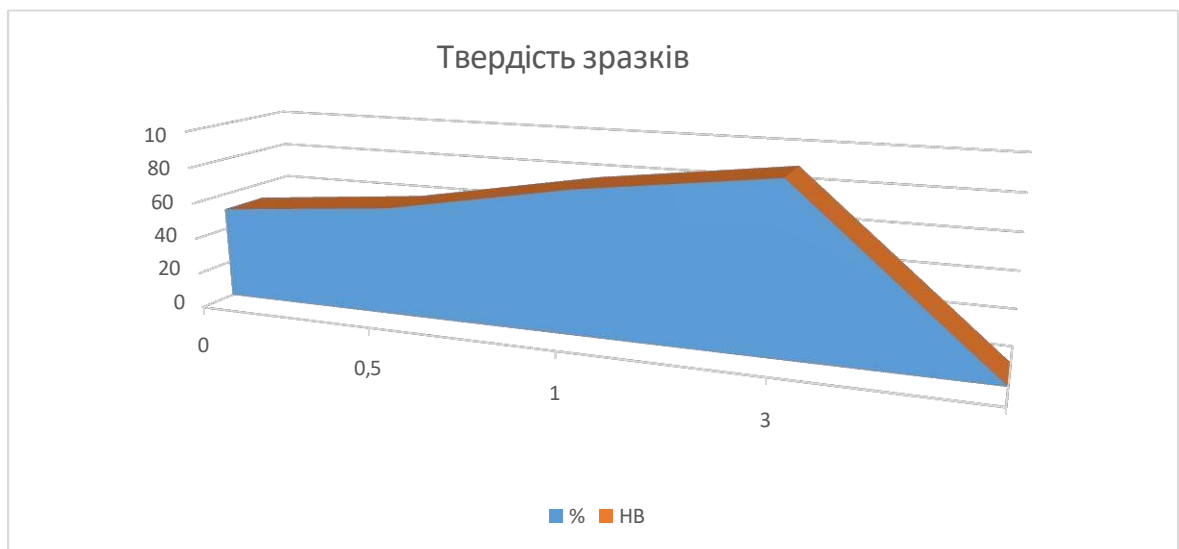


Рисунок 14 – Твердість зразків

З графіка випливає, що з підвищенням вмісту зміцнювальної фази твердість композиційного сплаву зростає. При вмісті 1% зміцнювальної фази, дибориду хрому твердість становить 91,53 НВ і надалі практично не змінюється. Відомо, відповідно до ДСТУ № 859-2001, чиста мідь марки М00б має вміст 99,99 % Cu має твердість 45 НВ, в нашому випадку в якості вихідної прийнята мідь марки МЗ, що містить 99,5 % Cu, твердість цієї міді виявилася вищою на 12 % за рахунок присутності в ній домішок заліза.

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

### 3.4 Вплив температури на міцність композиційних сплавів системи Cu-Cr-B

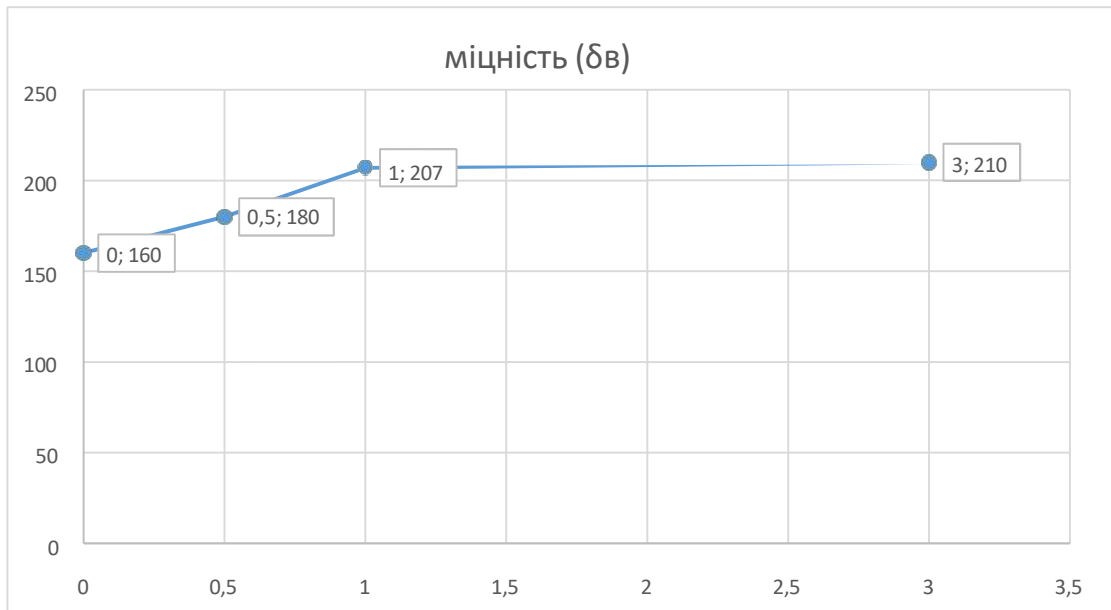


Рисунок 15 – Вплив зміцнювальної фази на міцність (σв) міді при температурі 20 °C.

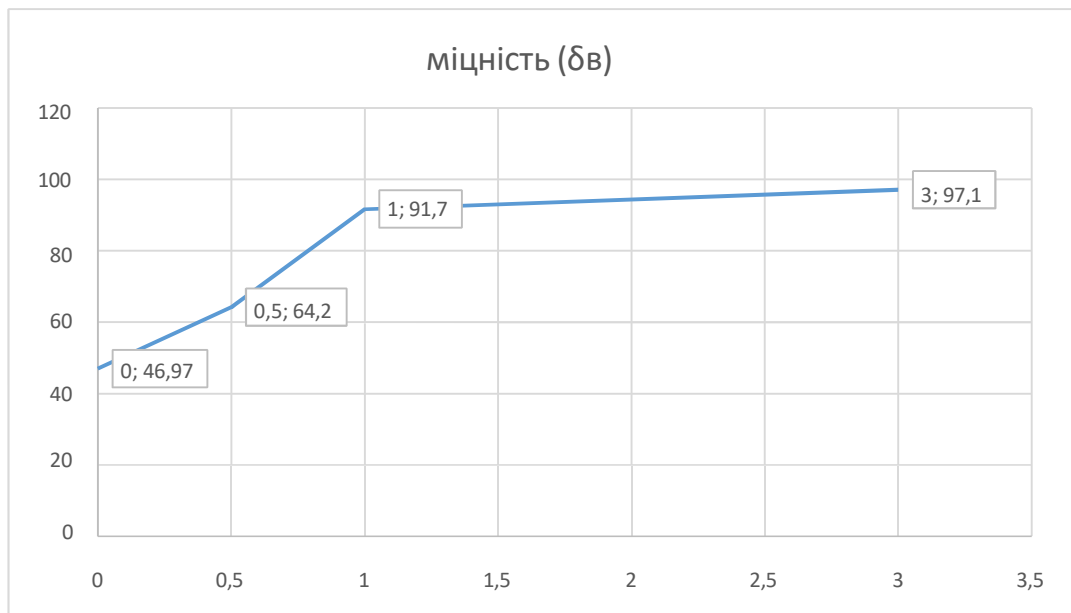


Рисунок 16 – Вплив вмісту зміцнювальної фази (дібориду хрому) на міцність (σв) при температурі 350 °C.

Підвищення міцності композиційного матеріалу системи Cu–Cr–В пов'язане з дисперсним зміцненням частинками дибориду хрому, які перешкоджають руху дислокацій у матеріалі.

### 3.5 Вплив температури на електроопір сплаву системи Cu–Cr–В

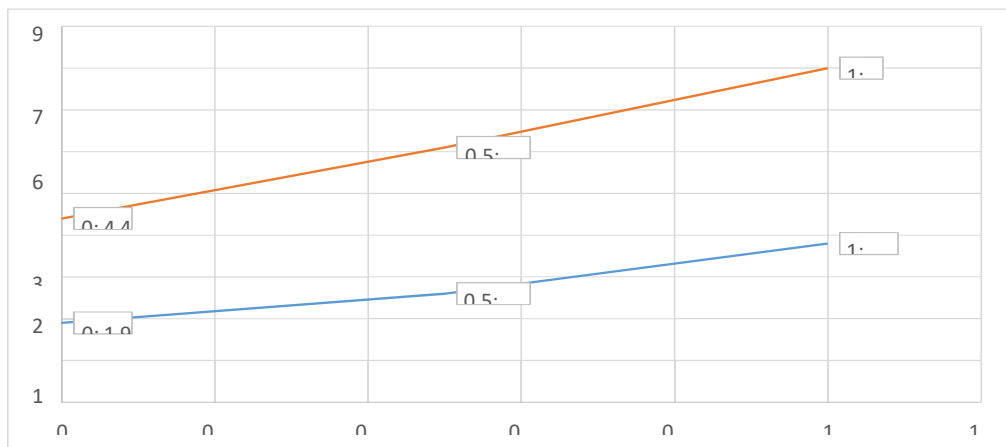


Рисунок 17 - Вплив вмісту зміцнювальної фази на питомий електричний опір міді: 1 – при 20 °C; 2 – при 350 °C

Аналіз графіка впливу температури на електроопір сплавів показує, що зі збільшенням вмісту зміцнювальної фази підвищується електроопір матеріалу. Це зумовлено тим, що частинки зміцнювальної фази мають вищий електроопір, ніж мідна матриця. Електроопір вихідної міді марки МЗ становив  $1,9 \times 10^{-8}$  Ом·м, що перевищує показник для чистої міді марки М006 ( $1,78 \times 10^{-8}$  Ом·м). Підвищення температури на 330 °C призводить до двократного зменшення електропровідності через збільшення електроопору.

Суттєвий вплив на електропровідність має також спосіб отримання сплаву. Домішка заліза у кількості 0,1 % у міді марки МЗ знижує її електропровідність більш ніж на 10 %, що позначилося на показниках

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

електропровідності композиційних сплавів із диборидом хрому. Так, при вмісті зміцнювальної фази 0,5 % втрати електропровідності становили 29,6 % відносно вихідної міді МЗ, а при 1 % — 43 %, тобто залишкова електропровідність становить 70,4 % і 57 % відповідно. Якщо використовувати чистішу мідь марок М00б або М1, залишкова електропровідність сплавів становитиме відповідно 80,4 % та 67 %.

Металографічний аналіз показав, що структура вихідної міді МЗ містить евтектику  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ , що свідчить про високий вміст кисню внаслідок відсутності розкислення. У системі  $\text{Cu-Cr-B}$ , де проводилося попереднє розкислення розплаву, евтектика відсутня, а в структурі сплавів №2, 3, 4 спостерігаються рівномірно розподілені частинки синтезованого дибориду хрому. Зі збільшенням вмісту зміцнювальної фази зростає її розмір, оскільки інтенсифікується екзотермічна реакція, що сприяє подовженню рідкофазного періоду дифузійних процесів і укрупненню частинок.

Відомо, що твердість матеріалу залежить від розміру зерна. У даному випадку збільшення зерна супроводжується підвищенням твердості, що пояснюється домінуючим впливом зміцнювальної фази. Твердість сплавів підвищується зі 60 НВ до 91 НВ, що є високим результатом для литих зразків. Для порівняння, твердість хромової бронзи БрХ1 після гартування становить 65 НВ, а хромоцирконієвої бронзи БрХЦр — 68 НВ.

Міцність композиційного сплаву системи  $\text{Cu-Cr-B}$  зростає пропорційно збільшенню кількості синтезованих частинок як при 20 °С, так і при 350 °С, оскільки вони перешкоджають руху дислокацій. Хоча електропровідність сплавів дещо знизилася, її рівень залишається достатньо високим — приблизно на рівні електропровідності алюмінію. Підвищити її можна за рахунок використання більш чистої міді марки М1.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

Паралельно досліджувався процес переходу системи з мікрогетерогенного у гомогенний стан. Мідь має схильність до окиснення навіть після розкислення — у розплаві поряд з  $\alpha$ -твердим розчином міді присутні включення  $\text{Cu}_2\text{O}$ , які розташовуються по межах зерен і погіршують властивості матеріалу. Тому важливо перевести систему  $\text{Cu-O}$  у гомогенну. Згідно з даними уральської школи металознавства, при перегріві до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  відбуваються різкі структурні зміни (у межах  $1230\text{--}1320\text{ }^\circ\text{C}$ ), після чого система переходить у стан однорідного розчину. Для зменшення зони стовпчастих кристалів і формування дрібнозернистої структури необхідно застосовувати модифікування. Ефект модифікації залежить від умов підготовки розплаву, ступеня його переохолодження та фізико-хімічних властивостей модифікатора. Найвищу модифікуючу здатність щодо чистої міді має мішметал (суміш рідкісноземельних металів), який характеризується високою поверхневою активністю. Його вплив на формування дрібнозернистої структури досліджували на литих зразках із міді марки М1.

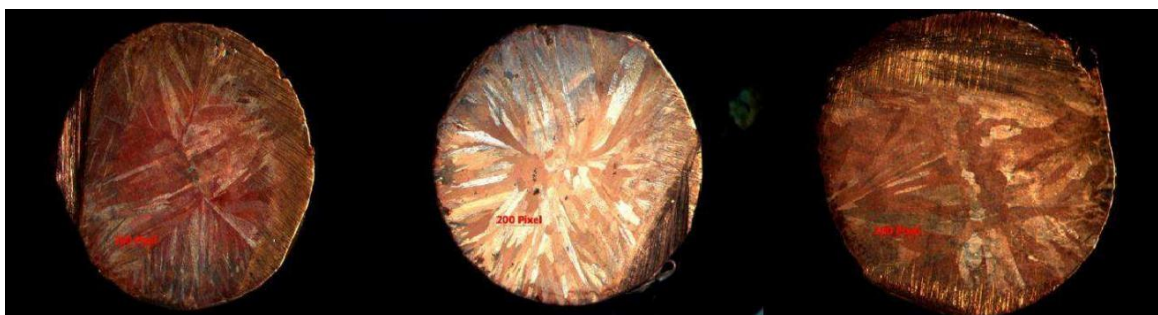
Вплив високотемпературної обробки розплаву і модифікації на структуру та властивості сплавів на основі міді. Якість електротехнічних виробів з міді значною мірою визначається структурою литої заготовки. Через високу теплопровідність міді під час лиття формується структура з витягнутими у напрямку тепловідведення стовпчастими зернами, розміри яких залежать від швидкості охолодження. Аналогічна структура була отримана при виготовленні зразків із міді МЗ, зміцненої хромом та бором (до  $1,0\text{ мас. } \%$ ).

У першій серії досліджень зразки, відлиті у металеві форми без охолодження, мали грубозернисту структуру, проте твердість і міцність зросли. Підвищення електроопору пояснюється наявністю частинок дибориду хрому, електропровідність при цьому знизилася до рівня алюмінію, але структура залишалася недостатньо однорідною.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

Подальша мета дослідження полягала у збільшенні швидкості охолодження для отримання дрібнозернистої (ізотропної) структури. Для цього рідку мідь марки М1 перегрівали до 1300 °С, після розкислення нанорозмірним графітом у розплав вводили хром, витримували 5 хвилин до повного розчинення, після чого в мідній фользі додавали бор для синтезу дибориду хрому. Розплав витримували ще 10 хвилин під шаром графіту, видаляли шлак і розливали у водоохолоджуваній сталевий кокиль.

Із отриманих циліндричних злитків вирізали зразки для металографічного аналізу. Мікроструктуру досліджували на мікроскопі АХІО Observe 40 MAT при збільшенні  $\times 100$  та  $\times 200$ . На рисунку 1 представлено макро- та мікроструктури литих зразків.



а

б

в

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |



г ×100



д ×100

Рис. 18 – Макроструктура (а, б, в) і мікроструктура (г, д) зразків на основі міді, отриманих у водоохолоджуваній сталевій кокилі: а, г (сплав 3.05); б, д (сплав 8.05); в (сплав 2.1)

Аналіз макроструктури зразків (рис. 1а, 1б, 1в) показав, що незалежно від кількості введених у розплав хрому та бору структура має стовпчастий характер. Введення легуючих добавок впливає на форму та орієнтацію зерен — вони спрямовані від поверхні до центру зразка та відрізняються за морфологією.

Встановлено, що зі зменшенням сумарного вмісту легуючих елементів зерна набувають більш витягнутої форми. При однаковому вмісті легуючих добавок спостерігаються певні відмінності у структурі, які, ймовірно, зумовлені особливостями процесу охолодження експериментальних зразків.

Стовпчаста структура характеризується значною протяжністю меж між структурними зонами та вираженою анізотропією властивостей. Це негативно впливає на експлуатаційні характеристики матеріалу, особливо у випадках, коли заготовка піддається подальшій пластичній деформації.

Про це свідчать нерівномірні значення твердості по перетину зразків, які

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

визначали на мікротвердомірі марки ДМ8 таблиця 6.

Таблиця – 6 Вимірювання твердості міді по перетину литого зразка

| Маркування зразка і<br>розрахунковий вміст<br>компонентів сплаву, мас. % | Твердість HV |      |      |      |      |      |      |      | Середнє<br>значення<br>твердості |
|--|--------------|------|------|------|------|------|------|------|----------------------------------|
|  |              |      |      |      |      |      |      |      |                                  |
| Cu-99,5 3,05 Cr-0,35<br>B-0,15   | 70           | 69   | 69,3 | 63,4 | 68,8 | 77,9 | 68,5 | 69,6 |                                  |
| Cu-99,5 8,05 Cr-0,35<br>B-0,15   | 69,4         | 72,8 | 71   | 72,8 | 69,6 | 71,5 | 73,8 | 71,6 |                                  |
| Cu-99,0 2,1 Cr-0,69<br>B-0,31  | 74,2         | 71,5 | 72,2 | 67   | 67,3 | 66,6 | 90,0 | 72,7 |                                  |

Вимірювання твердості проводили у семи точках зразка, охоплюючи всі структурні зони, при навантаженні 200 кгс. Найвищу твердість за Віккерсом (HV) зафіксовано в центральній частині зразка, а найнижчу — на його поверхні. Середнє значення твердості досліджуваних зразків становить 69,6–72,7 HV, що приблизно у 1,9 раза перевищує твердість литої міді без легуючих добавок.

Дослідження мікроструктури підтвердили наявність стовпчастої будови литих зразків. Стовпчасті зерна мають різне забарвлення, що пов'язано з частковим розчиненням у мідній матриці легуючих компонентів, а також можливою присутністю у тілі зерен зміцнювальної фази типу  $TiV_2$ , яка потребує додаткової ідентифікації.

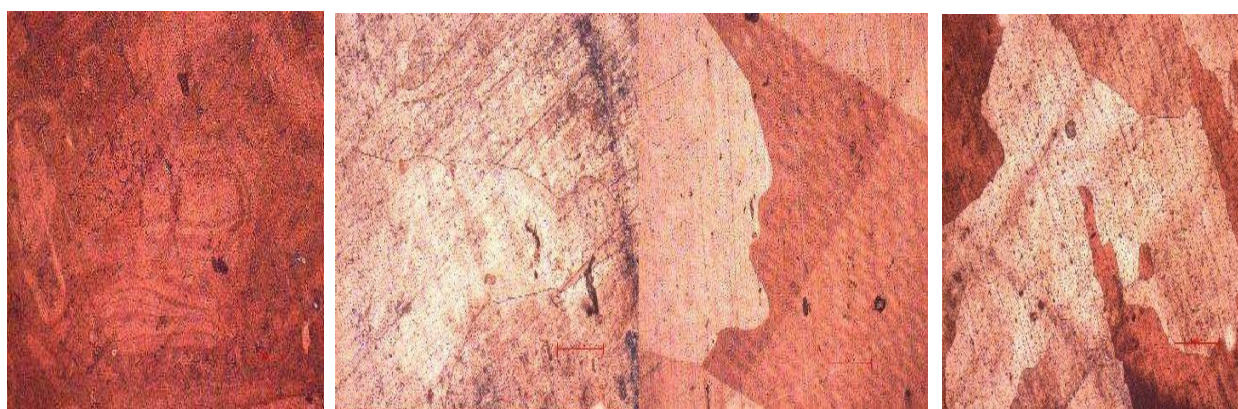
Для зменшення зони стовпчастих кристалів і формування більш дрібнозернистої (ізотропної) структури застосовували метод модифікування розплаву. З цією метою проведено серію експериментів на чистій міді для оцінювання ефективності обраного модифікатора щодо формування однорідної клітинної структури.

Встановлено, що ефективність модифікації значною мірою залежить від

|      |      |          |        |      |                                 |  |  |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|--|--|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> |  |  | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |  |  |      |

умов підготовки розплаву, ступеня його переохолодження та фізико-хімічних властивостей модифікатора. Серед відомих модифікаторів найвищу активність щодо міді виявляє міш-метал, який містить рідкоземельні елементи (Ce, Nd, La та ін.) з високою поверхневою активністю.

Дослідження впливу модифікатора проводили на литих зразках із міді марки М1, паралельно вивчаючи роль перегріву розплаву та швидкості його охолодження. Встановлено, що перегрів розплаву до температури 1320 °С із подальшим заливанням у сталеву кокиль сприяє переходу від стовпчастої до округло-зернистої структури. Подальше підвищення швидкості охолодження, зокрема за рахунок використання водоохолоджуваної сталеві кокилі, забезпечує додаткове подрібнення кристалічної структури матеріалу (рис. 19.)



а ×200

б ×200

в ×200

г ×200

Рисунок 19 – Мікроструктура зразків міді марки М1 залежно від кількості введеного модифікатора (а, б, в) і швидкості охолодження (в, г): а – без модифікатора; б – 0,03 % модифікатора; в – 0,1 % модифікатора; г – 0,1 % модифікатора (водоохолоджувана кокиль)

Аналіз мікроструктури зразків міді підтвердив позитивний вплив попередньої підготовки розплаву перед модифікуванням. Встановлено, що введення до розплаву міді міш-металу в кількості 0,1 мас. % із подальшим

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

заливанням і затвердінням у водоохолоджуваній кокилі призводить до істотного подрібнення кристалічної структури та підвищення механічних властивостей металу.

Отримані результати демонструють тенденцію до формування дрібнозернистої, рівномірної структури, що сприяє покращенню сукупності експлуатаційних характеристик матеріалу. Металографічні дослідження, спрямовані на детальне вивчення структури та властивостей модифікованої міді, наразі тривають.

На підставі проведених експериментів можна стверджувати, що результати, отримані в подальших дослідженнях, підтвердять ефективність запропонованої технології попередньої високотемпературної обробки та модифікування розплаву. Це, своєю чергою, забезпечить формування оптимальної структури і комплексу властивостей мідних та композиційних сплавів, призначених для виготовлення електродів контактного зварювання.

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

## ВИСНОВОК

Досліджено особливості процесів кристалізації та закономірності формування структури композиційних сплавів системи Cu–Cr–В. Проаналізовано етапи утворення структурних складових, їхній взаємовплив і роль окремих елементів у стабілізації та покращенні властивостей матеріалу.

Вивчено технологічні особливості приготування мідних сплавів системи Cu–Cr–В, а також визначено чинники, що впливають на формування структури литих заготовок. Окрему увагу приділено взаємозв'язку між режимами плавлення, умовами заливання та подальшими структурними перетвореннями, які визначають механічні та експлуатаційні характеристики отриманих сплавів.

Досліджено роль та ступінь впливу швидкості охолодження на формування мікроструктури композиційного сплаву Cu–Cr–В. Встановлено, яким чином зміна інтенсивності тепловідведення впливає на розмір зерна, розподіл фазових включень та однорідність структури.

Проаналізовано комплексний вплив перегріву розплаву до гомогенного стану, швидкості охолодження та модифікування міш-металом на особливості формування структури на прикладі чистої міді. Визначено оптимальні технологічні параметри, за яких забезпечується формування стабільної, дрібнозернистої та якісної структури.

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Літовченко П. І., Іванова Л. П. Технологія конструкційних матеріалів : підручник. — Київ : Наукова думка, 2018. — 384 с.
2. Соловйова І. С. Створення металокерамічних композиційних матеріалів для виготовлення електродів контактного зварювання : дис. ... канд. техн. наук. — Київ, 2021. — 180 с.
3. Патон В. Е. Порошкова металургія: застосування для зварювання : монографія. — Київ : Патон Інженерія, 2019. — 256 с.
4. Ліхацький Р. Ф. «Спеціальні сплави та композити на основі міді» // Плитовиробництво, 2020, № 2. — С. 25–34.
5. Калін Н. «Розробка електродів для зварювання міді» // Журнал машинобудування і сплавів, 2019, № 7(3). — С. 45–51.
6. Laptev I. V. Нові порошкові технології для композиційних мідних сплавів : [Електронний ресурс]. — materials.kiev.ua, 2022. — Режим доступу : [https://www.materials.kiev.ua/abstract/83/aref\\_Laptev.pdf](https://www.materials.kiev.ua/abstract/83/aref_Laptev.pdf) (дата звернення: 10.12.2025).
7. Контактне зварювання міді — Evek : [Електронний ресурс]. — evek.com.ua, 2023. — Режим доступу : <https://evek.com.ua/reference/kontaktnaya-svarka-medi.html> (дата звернення: 10.12.2025).
8. Особливість зварювання міді — ZPSplav : [Електронний ресурс]. — zpsplav.com.ua, 2022. — Режим доступу : <https://zpsplav.com.ua/blog/cvarka-medu.html> (дата звернення: 10.12.2025).
9. Електроди для зварювання кольорових металів (алюміній, мідь, нікель) в Києві від компанії "ТОВ «Торговий Дім Експловелд-Б»" : [Електронний ресурс]. — eksploveld.uaprom.net, 2024. — Режим доступу : <https://eksploveld.uaprom.net/ua/g1128329-elektrody-dlya-svarki> (дата звернення:

|      |      |          |        |      |                                 |      |
|------|------|----------|--------|------|---------------------------------|------|
|      |      |          |        |      | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                                 |      |

10.12.2025).

10. Навчальні матеріали НТУУ «КПІ» з технологій зварювання : [Електронний ресурс]. — ela.kpi.ua, 2021. — Режим доступу : <https://ela.kpi.ua/bitstreams/d0ce7e80-4c7b-4d61-9eed-5682e71cf46b/download> (дата звернення: 10.12.2025).

11. Електродні матеріали для контактного зварювання міді — Argon.ua : [Електронний ресурс]. — argon.in.ua, 2023. — Режим доступу : <https://argon.in.ua/elektrody> (дата звернення: 10.12.2025).

12. Навчальний посібник зварювання кольорових металів — TSATU : [Електронний ресурс]. — elar.tsatu.edu.ua, 2020. — Режим доступу : <https://elar.tsatu.edu.ua/bitstreams/086a9a1d-e8a7-4467-a2b5-d563ff4b9004/download> (дата звернення: 10.12.2025).

|             |             |                 |               |             |                                 |             |
|-------------|-------------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|-------------|
|             |             |                 |               |             | <b>КРММТВА 25.24333.000. ПЗ</b> | <i>Арк.</i> |
| <i>Змн.</i> | <i>Арк.</i> | <i>№ докум.</i> | <i>Підпис</i> | <i>Дата</i> |                                 |             |

ДОДАТОК

|      |      |          |        |      |                          |      |
|------|------|----------|--------|------|--------------------------|------|
|      |      |          |        |      | КРММТВА 25.24333.000. ПЗ | Арк. |
| Змн. | Арк. | № докум. | Підпис | Дата |                          |      |