

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛІХАЦЬКИЙ РІЧАРД ФЕДОРОВИЧ

Гриф
Прим № ...
УДК 669.017.12:35

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОДЕРЖАННЯ ЖАРОМІЦНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Cu-V ТА Cu-Cr-Zr-V В
УМОВАХ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОЇ ЛИВАРНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**

Спеціальність 136 – Металургія
13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Р. Ф. Ліхацький

Науковий керівник – Ворон Михайло Михайлович, к. т. н.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Ліхацький Р. Ф. Одержання жароміцних сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V в умовах електронно-променевої ливарної технології. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 136 «Металургія» (13 – Механічна інженерія). – Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ, 2023.

Серед сучасних електротехнічних матеріалів мідь та її сплави є незамінними, тому з кожним роком зростає їх виробництво для забезпечення багатьох галузей промисловості. Особливу увагу приділяють сплавам міді, які застосовуються для роботи в екстремальних умовах.

Ведучі світові компанії, такі як такі як ABB, Siemens, General Electric, Mitsubishi Electric, Fuji Electric, China Electric Power Equipment and Technology Group, Alstom та інші, постійно розробляють нові мідні сплави та технології виробництва виробів з них для застосування у передових зразках техніки. Для цього класу матеріалів важливими є такі характеристики, як електропровідність, комплекс високих механічних властивостей за умов підвищених температур, зношуванні та електродугової ерозії. Узагальнюючи можна сказати, що особливий інтерес в розрізі наведених вимог викликають жароміцні мідні сплави з високими кондуктивними властивостями та підвищеною зносостійкістю. Вони мають надзвичайно широкі сфери застосування в сучасному електричному транспорті, комутаційних вузлах мереж з високим струмом та інших струмонавантажених деталях.

В роботі проведено аналітичний огляд, в якому показано, що використання кондуктивних мідних сплавів для роботи в екстремальних умовах постійно збільшується також в машинобудуванні, енергетичній, авіакосмічній промисловості та інших галузях, що підкреслює зростаючу актуальність розробок і досліджень в цьому напрямку. Найбільш поширеними промисловими електротехнічними жароміцними мідними сплавами є хром-цирконієві бронзи.

Їх зазвичай виробляють із застосуванням методів порошкової металургії та застосовують інтенсивну пластичну деформацію для забезпечення необхідних структурно-фазових характеристик і фізико-механічних властивостей таких матеріалів.

Принцип легування даних сплавів полягає у створенні структури, в якій мідна матриця зміцнюється нерозчинними, або слабозчинними дисперсними частинками металів чи інтерметалідів. Відповідні структурно-фазові характеристики сприяють обмеженню руху дислокацій, які відповідають за пластичну деформацію матеріалу. Серед інших важливих бар'єрів для руху дислокацій можна виділити також границі зерен та дислокаційні атмосфери, які формуються під час деформації. Атмосфери формуються завдяки стримуванню дислокацій стабільними дисперсними частинками, які повинні мати мінімально можливі розміри, максимальну кількість та рівномірний розподіл для забезпечення найбільш ефективного зміцнення.

Межі зерен також є бар'єрами для руху дислокацій, але вони повинні містити дисперсні частинки. Тим не менш, велика кількість дисперсоїдів є небажаною через негативний вплив на електропровідність. Таким чином, найбільш правильним рішенням для даного питання можна вважати утворення дрібнозернистої структури та її подальшу стабілізацію при підвищених температурах, оскільки за нормальних умов деформація відбувається за рахунок механізму ковзання, а при високих значеннях температур – завдяки повзучості по межах зерен. Тому наявність у них невеликої кількості дисперсоїдів робить всій позитивний вклад у підвищення жароміцності без суттєвої втрати електропровідності.

Велика кількість досліджень багатьох вчених показали, що максимальні показники міцності та жароміцності при досить низькій, але задовільній електропровідності мають сплави з вмістом хрому понад 5 мас.% та цирконію понад 3 мас.%. При нижчих вимогах до жароміцності доцільніше використовувати хром-цирконієві бронзи з меншим вмістом легуючих елементів,

так як їх електропровідність буде вищою, а виробництво простішим і дешевшим. Прикладами є композиції типу Cu-5Cr-2Zr та Cu-2Cr-1Zr .

Однокомпонентне легування міді хромом є можливим, проте цирконій здатен підсилювати його позитивний вплив. Між тим, вміст цирконію намагаються зменшити, адже він схильний до сегрегації на межах зерен і сприяє зниженню електропровідності. Окрім хрому та цирконію електротехнічні жароміцні сплави на основі міді легують елементами, що незначно знижують електропровідність. До них відносяться срібло, кадмій, ванадій та гафній. На сьогоднішній день питання розробки мідних жароміцних сплавів електротехнічного призначення, зокрема легованих ванадієм, залишається маловивченим, але викликає все більший інтерес.

Ванадій, як і хром, майже нерозчинний в міді як в твердому, так і в рідкому стані. При цьому він також здатен утворювати з цирконієм інтерметалідні сполуки і набагато менше знижує електропровідність. Однокомпонентне легування міді ванадієм може потребувати використання ультрадисперсних порошків, інтенсивної пластичної деформації та термічної обробки, як окремо, так і разом. Багатокомпонентне легування ванадієм, хромом та цирконієм потребуватиме додаткової більш складної деформаційної та термічної обробок, щоб забезпечити необхідне структуро- та фазоутворення. Очевидно, що промислове виготовлення готових виробів з таких матеріалів є складною та вартісною задачею, яка вимагає більш економічно доцільних технологічних рішень, зокрема – застосування ливарних технологій.

Одним із найбільш підходящих способів одержання зазначених матеріалів в даному випадку є електронно-променева ливарна технологія (ЕПЛТ), яка використовувалась для виконання досліджень. Вона дозволяє переплавляти високореакційні та тугоплавкі метали, чинити рафінуючий вплив на рідкий метал, перегрівати та одержувати максимально однорідні розплави. Все це забезпечується за рахунок поєднання незалежного концентрованого джерела нагріву, вакууму та електромагнітного перемішування розплаву.

Одержання сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V в умовах електронно-променевої ливарної технології є досі невивченим. З урахуванням монотектичного типу діаграми стану мідь-ванадій та меншої на 25% густини ванадію, приготування таких розплавів та їх подальше лиття потребують визначення оптимальних робочих технологічних параметрів та знаходження доцільної концентрації легуючих елементів в одержуваних сплавах. З одного боку, вміст ванадію на рівні 2 мас.% повинен забезпечити високий ступінь зміцнення міді, але приготування розплаву такого складу потребує температур, при яких мідь починає інтенсивно випаровуватись. Крім цього, незрозумілим лишається питання структуроутворення матеріалу через високу ймовірність ліквідації ванадію, викликану зворотною седиментацією. Зменшення вмісту ванадію до рівня перитектичних концентрацій близько 0,2 мас.% потребуватиме значно нижчих температур приготування розплаву та буде мати в рази коротший інтервал кристалізації. З технологічної точки зору таке рішення є оптимальним, проте виникають сумніви щодо утворення достатньої кількості зміцнюючих включень. В такому разі раціональним може бути легування міді невеликою кількістю хрому, цирконію та ванадію одночасно.

Розробка ливарної технології одержання сплавів розглянутих систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V по суті дасть можливість виробляти мідні литі металоматричні композиційні матеріали. Така технологія, не дивлячись на певну складність, має високий економічний та ресурсозберігаючий потенціал. Це обумовлено можливістю використання великої кількості вторинної сировини, низькою вартістю шихтових матеріалів у порівнянні з металевими порошками та одержанням значної маси сплаву за відносно короткий час при не надто високих енергозатратах.

З урахуванням цього, було розроблено технологічні режими виплавки сплавів зазначених систем з різною концентрацією легуючих компонентів. Для встановлення оптимальних умов одержання найбільш сприятливих структурно-фазових характеристик литих сплавів системи Cu-V було проведено математичне

моделювання процесів лиття і кристалізації, результати якого було підтверджено експериментально.

Аналіз особливостей утворення та руху в рідкій та тверднучій міді нерозчинних дисперсних включень ванадію показав, що основним фактором їх розподілу є сили конвективних потоків, зумовлених різницею температурних полів при охолодженні розплаву. При цьому роль седиментації та коагуляції частинок є тим меншими, чим меншим є вміст ванадію. Комп'ютерне моделювання процесу в середовищі Ansys показало спіралеподібний рух конвективних потоків, що було згодом підтверджено експериментально.

На основі аналізу структурних особливостей одержаних зразків різного хімічного складу було зроблено висновки про доцільність додавання в мідь ванадію в межах 0,1-0,3 мас.%. За таких концентрацій розмір зміцнюючих нерозчинних включень буде не більшим 0,5-2 мкм, їх форма буде сферичною, а розподіл доволі рівномірним. Механічні властивості сплаву Cu-0,2V є кращими порівняно з міддю марки МЗ в литому стані ($\sigma_b = 240$ МПа) та майже не відрізняються від механічних властивостей сплавів з вмістом ванадію до 2 мас.% включно.

З метою встановлення придатності до вторинної переробки таких сплавів, їх відходи переплавляли в індукційній печі в середовищі повітря. Встановлено, що після індукційного переплаву сплави з вмістом ванадію до 0,3 мас.% зберігають сприятливу структуру та майже не втрачають свої механічні властивості.

Високий рівень легованості в будь-якому разі сприяє зниженню електропровідності сплаву. Тому важливою є розробка низьколегованих сплавів, які матимуть високу електропровідність та суттєво вищі ніж у чистої міді характеристики міцності і жароміцності.

У випадку додавання ванадію до сплавів систем Cu-Cr-Zr при вмісті цирконію до 0,3 мас.% спостерігається утворення комплексних включень на основі цирконію та ванадію, що знаходяться у межах мідних зерен. Таким чином показано, що цирконій переходить зі свого класичного розташування на межах

зерен в їх об'єм. Аналіз механічних властивостей сплаву Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V показав комплекс властивостей на рівні сплаву Cu-0,4Cr-0,1Zr, що свідчить про можливість зниження до понад 30% кількості хрому та цирконію при легуванні таких сплавів за рахунок додавання ванадію до 0,1 мас.%. Леговані ванадієм сплави вирізняються високими показниками жароміцності. Для сплаву Cu-0,2V при 300 °C міцність складала 150 МПа, відносне подовження – 23%, а відносне звуження – 25%. Для сплаву Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V при 500 °C ці дані становлять відповідно 135 МПа, 26% та 31%, що вказує на досить високу стабільність властивостей, які є помітно високими для такого низького вмісту легуючих компонентів.

Електропровідність експериментальних низьколегованих сплавів за кімнатних температур була нижчою від міді марки МЗ на приблизно 6-10%. Найнесуттєвіше збільшення опору на 6,3% мав сплав Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V після деформації та термічної обробки. Цей же сплав має найвищу зносостійкість у парі тертя з міддю, що вказує на його потенційну придатність до промислового використання.

Сукупність наведених результатів обумовлює високий науково-практичний інтерес та промисловий потенціал до використання саме електронно-променевої ливарної технології з метою одержання сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V та напівфабрикатів з них.

Ключові слова: мідь, мідні сплави, дисперсно-зміцнені матеріали, литі композиційні матеріали, електронний промінь, технологія, електричний опір, механічні властивості.

ABSTRACT

Likhatskyi R. F. Production of heat-resistant alloys of the Cu-V and Cu-Cr-Zr-V systems in the conditions of electron-beam casting technology. Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 136 "Metallurgy" (13 - Mechanical Engineering). - Physical and Technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2023.

Among modern electrotechnical materials, copper and its alloys are irreplaceable, therefore their production is increasing every year to supply many industries. Special attention is paid to copper alloys, which are used in extreme conditions of work.

Leading global companies, such as ABB, Siemens, General Electric, Mitsubishi Electric, Fuji Electric, China Electric Power Equipment and Technology Group, Alstom and others, are constantly developing new copper alloys and technologies for the manufacturing of products from them for use in advanced engineering models. For this class of materials, such characteristics as electrical conductivity, complex of high mechanical properties under conditions of elevated temperatures, wear and electric arc erosion are important. Summarizing, we can say that creep-resistant copper alloys with high conductive properties and increased wear resistance are of particular interest in terms of the above requirements. They have extremely wide areas of application in modern electric transport, switching nodes of networks with high current and other current-loaded parts.

An analytical review was carried out in the work, which shows that the use of conductive copper alloys for work in extreme conditions is constantly increasing also in mechanical engineering, energy, aerospace industry and other industries, which emphasizes the growing relevance of research and development in this direction. The most common industrial electrotechnical heat-resistant copper alloys are chromium-zirconium bronzes. They are usually produced using powder metallurgy methods and

intensive plastic deformation is used to ensure the necessary structural and phase characteristics and physical and mechanical properties of such materials.

The principle of alloying such materials consists in creating a structure in which the copper matrix is strengthened by insoluble or slightly soluble dispersed particles of metals or intermetallics. Appropriate structural and phase characteristics contribute to limiting the movement of dislocations, which are responsible for the plastic deformation of the material. Among other important barriers to the movement of dislocations, we can also single out grain boundaries and dislocation atmospheres that are formed during deformation. Atmospheres are formed due to the containment of dislocations by stable dispersed particles, which must have the minimum possible size, maximum number and uniform distribution to ensure the most effective strengthening.

Grain boundaries are also barriers to the movement of dislocations, but they must contain dispersed particles. Nevertheless, a large amount of dispersoids is undesirable due to the negative effect on electrical conductivity. Thus, the formation of a fine-grained structure and its subsequent stabilization at elevated temperatures can be considered the most correct solution for this issue, since under normal conditions deformation occurs due to the sliding mechanism, and at high temperatures - due to creep along grain boundaries. Therefore, the presence of a small amount of dispersoids in them makes a positive contribution to increasing heat resistance without a significant loss of electrical conductivity.

A large number of studies by many scientists have shown that alloys with a chromium content of more than 5 wt.% and zirconium content of more than 3 wt.% have the maximum strength and heat resistance with rather low, but satisfactory electrical conductivity. With lower requirements for heat resistance, it is more appropriate to use chrome-zirconium bronzes with a lower content of alloying elements, as their electrical conductivity will be higher, and production will be more simple and cheaper. Examples are Cu-5Cr-2Zr and Cu-2Cr-1Zr compositions.

One-component alloying of copper with chromium is possible, but zirconium is capable of enhancing its positive effect. Meanwhile, they are trying to reduce the zirconium content, because it is prone to segregation at grain boundaries and

contributes to a decrease in electrical conductivity. In addition to chromium and zirconium, electrotechnical heat-resistant copper-based alloys are alloyed with elements that slightly reduce electrical conductivity. These include silver, cadmium, vanadium and hafnium. To date, the issue of developing creep-resistant copper alloys for electrotechnical purposes, in particular doped with vanadium, remains poorly studied, but it is of increasing interest.

Vanadium, like chromium, is almost insoluble in copper both in solid and liquid state. At the same time, it is also able to form intermetallic compounds with zirconium and reduces electrical conductivity much less. One-component alloying of copper with vanadium may require the use of ultrafine powders, intensive plastic deformation and heat treatment, both separately and together. Multi-component alloying with vanadium, chromium and zirconium will require additional more complex deformation and heat treatments to ensure the necessary structure and phase formation. It is obvious that the industrial production of finished products from such materials is a difficult and expensive task that requires more economically feasible technological solutions, in particular, the use of foundry technologies.

One of the most suitable methods of obtaining these materials in this case is the electron beam casting technology (EBCT), which was used for the research. It allows to remelt highly reactive and refractory metals, exert a refining effect on melt, overheat and obtain the most homogeneous melts. All this is ensured by a combination of an independent concentrated heating source, vacuum media and electromagnetic stirring of the melt.

Production of alloys of the Cu-V and Cu-Cr-Zr-V systems under conditions of electron beam casting technology is still unstudied. Considering the monotectic type of the copper-vanadium state diagram and the 25% lower density of vanadium, the preparation of such melts and their subsequent casting require the determination of optimal working technological parameters and finding the appropriate concentration of alloying elements in the resulting alloys. On the one hand, the vanadium content is at the level of 2 wt.% should provide a high degree of copper hardening, but the preparation of a melt of this composition requires temperatures at which copper begins

to evaporate intensively. In addition, the question of the structure formation of the material remains unclear due to the high probability of vanadium leaching caused by reverse sedimentation. Reduction of the vanadium content to the level of peritectic concentrations of about 0.2 wt.% will require significantly lower melt preparation temperatures and will have a times shorter crystallization interval. From a technological point of view, this solution is optimal, but there are doubts about the formation of a sufficient number of strengthening inclusions. In this case, it may be rational to alloy copper with a small amount of chromium, zirconium and vanadium at the same time.

The development of foundry technology for the production of alloys of the Cu-V and Cu-Cr-Zr-V systems in question will essentially make it possible to produce copper cast metal matrix composite materials. Such a technology, despite some complexity, has a high economic and resource-saving potential. This is due to the possibility of using a large amount of secondary raw materials, the low cost of charge materials in comparison with metal powders, and obtaining a significant mass of alloy in a relatively short time with not too high energy costs.

Taking this into account, technological modes of smelting alloys of the specified systems with different concentrations of alloying components were developed. To establish optimal conditions for obtaining the most favorable structural and phase characteristics of cast alloys of the Cu-V system, mathematical modeling of casting and crystallization processes was carried out, the results of which were confirmed experimentally.

Analysis of the features of the formation and movement of insoluble dispersed inclusions of vanadium in liquid and solidifying copper showed that the main factor in their distribution is the strength of convective flows caused by the difference in temperature fields during cooling of the melt. At the same time, the role of sedimentation and coagulation of particles is smaller, the lower the vanadium content. Computer modeling of the process in the Ansys environment showed a spiral movement of convective flows, which was later confirmed experimentally.

Based on the analysis of the structural features of the obtained samples of different chemical composition, conclusions were made about the feasibility of adding vanadium to copper in the range of 0.1-0.3 wt.%. At such concentrations, the size of the strengthening insoluble inclusions will be no larger than 0.5-2 μm , their shape will be spherical, and the distribution will be fairly uniform. The mechanical properties of the Cu-0.2V alloy are better compared to M3 grade copper in the as-cast state ($\sigma_B = 240 \text{ MPa}$) and are almost no different from the mechanical properties of alloys with a vanadium content of up to 2 wt.% including.

In order to establish the suitability for secondary processing of such alloys, their waste was remelted in an induction furnace in an air environment. It was established that after induction remelting, alloys with a vanadium content of up to 0.3 wt.% retain a favorable structure and almost do not lose their mechanical properties.

A high level of doping in any case contributes to a decrease in the electrical conductivity of the alloy. Therefore, it is important to develop low-alloy alloys that will have high electrical conductivity and significantly higher strength and creep resistance characteristics than pure copper.

In the case of adding vanadium to alloys of Cu-Cr-Zr systems with a zirconium content of up to 0.3 wt.%, the formation of complex inclusions based on zirconium and vanadium, located within the copper grains, is observed. Thus, it is shown that zirconium moves from its classical location on grain boundaries to their volume. Analysis of the mechanical properties of the Cu-0.03Cr-0.05Zr-0.07V alloy showed a set of properties at the level of the Cu-0.4Cr-0.1Zr alloy, which indicates the possibility of reducing the amount of chromium and zirconium by up to more than 30% when doping such alloys with due to the addition of vanadium to 0.1 wt.%. Alloys alloyed with vanadium are characterized by high creep resistance. For the Cu-0.2V alloy at 300 °C, the strength was 150 MPa, the relative elongation was 23%, and the relative contraction was 25%. For the Cu-0.03Cr-0.05Zr-0.07V alloy at 500 °C, these data are 135 MPa, 26% and 31%, respectively, indicating a fairly high stability of properties, which are remarkably high for such a low content of alloying components.

The electrical conductivity of experimental low-alloy alloys at room temperature was lower than M3 copper by approximately 6-10%. The Cu-0.03Cr-0.05Zr-0.07V alloy had the most insignificant increase in resistance by 6.3% after deformation and heat treatment. The same alloy has the highest wear resistance in a friction pair with copper, which indicates its potential suitability for industrial use.

The totality of the given results determines the high scientific and practical interest and industrial potential for the use of electron beam casting technology in order to obtain alloys of the Cu-V and Cu-Cr-Zr-V systems and their semi-finished products.

Key words: copper, copper alloys, dispersion-strengthened materials, as-cast composite materials, electron beam, technology, electrical resistance, mechanical properties.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА,

в яких висвітлені основні наукові результати дисертації

1. Ліхацький Р. Ф. Спеціальні сплави та композити на основі міді та методи їх одержання // Процеси лиття. – 2020. – №1(139). – С. 61-68.
<https://doi.org/10.15407/plit2020.01.061>
2. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М., Нарівський А. В. Особливості застосування хром цирконієвих бронз та способи покращення їх властивостей // Процеси лиття. – 2022. – №1(147). – С. 75-83.
<https://doi.org/10.15407/plit2022.01.075>
3. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М., Матвієць Є. О., Перехода В. В. Фактори впливу на розподіл частинок ванадію в литих композитах системи Cu-V електронно-променевої виплавки // Процеси лиття. – 2023. – №3(153). – С. 61-74.
<https://doi.org/10.15407/plit2023.03.061>
4. Ліхацький Р. Ф., Матвієць Є. О. Структура виливків литих композитів системи Cu-V, одержаних електронно-променевим литтям // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2023. – №3(29). – С. 56-67.
<https://doi.org/10.15407/mom2023.03.056>
5. Ліхацький Р. Ф. Створення та обробки мідних сплавів, легованих хромом, цирконієм та ванадієм // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2023. – №4(30). – С. 3-13.
<https://doi.org/10.15407/mom2023.04.003>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання дисперснозміцнених мідних композитів в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XII наук.-практ. конф. мол. вчених України «Нові матеріали і технології в машинобудуванні»*. Київ: "КПІ ім. І. Сікорського". 2020. С. 77-79.

7. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання мідного литого композиту системи Cu-V в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XVI міжнародної наук.-практ. конф. «Литво. Металургія»*. Запоріжжя. 2020. С. 80-82.

8. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання сплавів системи Cu-V електронно-променевою плавкою. *VIII наук.-практ. конф. мол. вчених «Нові технології і матеріали у машинобудуванні»*. Київ-Сичавка: ФТІМС НАН України. 2020. С. 21-23.

9. Ліхацький Р. Ф., Ліхацький І. Ф. Отримання сплавів системи Cu-Cr-Zr в умовах електронно-променевої ливарної технології. *VIII наук.-практ. конф. мол. вчених «Нові технології і матеріали у машинобудуванні»*. Київ-Сичавка: ФТІМС НАН України. 2020. С. 24-25.

10. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Механічні властивості сплавів системи Cu-V отриманих в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XVII міжнародної наук.-практ. конф. «Литво. Металургія»*. Запоріжжя. 2021. С. 111-113.

11. Ліхацький Р. Ф. Перспективи підвищення зносостійкості контактних пар електротранспорту. *VIII наук.-техн. конф. асп. та мол. вчених «Наукова весна»*. Дніпро: НТУ «ДП». 2023. С. 24-25.

12. Ліхацький Р. Ф. Дослідження мікроструктури хром-цирконієвої бронзи легованої ванадієм та гафнієм. *XV наук.-практ. конф. мол. вчених України «Нові матеріали і технології в машинобудуванні»*. Київ. 2023. С. 226-229.

13. Ліхацький Р. Ф. Технологічні особливості електронно-променевої плавки хром-цирконієвих бронз, легованих ванадієм. *IX міжн. наук.-техн. конф. «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві»*. Краматорськ: ДДМА. 2023. С. 73-74.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП.....	19
1 ЖАРОМІЦНІ МІДНІ СПЛАВИ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ...	29
1.1 Вимоги до сучасних електротехнічних сплавів на основі міді з підвищеною жароміцністю	29
1.2 Вплив легування та фазового складу на кондуктивні та механічні властивості мідних сплавів	31
1.3 Технології одержання жароміцних мідних сплавів.....	50
1.3.1 Ливарні технології одержання жароміцних мідних сплавів.....	51
1.3.2 Технології обробки розплаву	53
1.3.3 Методи порошкової металургії та адитивні технології.....	56
1.4 Особливості підвищення рівня експлуатаційних властивостей жароміцних мідних сплавів деформаційною та термічною обробкою	57
2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ, ТЕХНОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ	63
2.1 Характеристика шихтових матеріалів.....	63
2.2 Технологічне обладнання	65
2.3 Приготування розплавів	73
2.4 Пластична деформація та термічна обробка дослідних сплавів	77
2.5 Вивчення структури та властивостей досліджуваних сплавів	77
2.6 Висновки до розділу	82
3 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАЛИВКИ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu-V.....	83
3.1 Гідродинаміка кристалізації розплаву системи Cu-V	83
3.2 Конвективні потоки в розплаві та їх роль у формуванні структури сплавів та розподілу частинок ванадію	89
3.3 Дослідження впливу зміни гідродинамічного напору розплаву на розподіл ванадію у виливках системи Cu-V	97
3.4 Висновки до розділу	101

4 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОТЕЙ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Cu-V ТА Cu-Cr-Zr-V	102
4.1 Аналіз структури сплавів системи Cu-V в литому стані	102
4.2 Аналіз структури мікролегованих хром-цирконієвих бронз легованих ванадієм за різних умов їх одержання.....	116
4.3 Механічні властивості одержаних сплавів	127
4.4 Електропровідність та зносостійкість сплавів	135
4.5 Висновки до розділу	138
ВИСНОВКИ.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	142
ДОДАТОК А	157
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	157
ДОДАТОК Б	159
РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	159

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕМП – електромагнітне перемішування

ЕПЛТ – електронно-променева ливарна технологія

ЕПЛУ – електронно-променева ливарна установка

ЕПП – електронно-променева плавка

ІПД – інтенсивна пластична деформація

КВТ – кручення високого тиску

РККП – рівноканальне кутове пресування

СЕМП – система електромагнітного перемішування

ТО – термічна обробка

ТУ – технічні умови

ВСТУП

Актуальність теми. У сучасних електротехнічних системах мідь та її сплави є незамінними. З кожним роком зростає виробництво мідних сплавів, особливо тих, які застосовуються для роботи в екстремальних умовах. Ведучі світові компанії, такі як ABB, Siemens, General Electric, Mitsubishi Electric, Fuji Electric, China Electric Power Equipment and Technology Group, Alstom та інші, постійно розробляють нові мідні сплави та технології виробництва з них високоякісних виробів. Для цього класу матеріалів важливими є такі характеристики, як економічність виробництва, електропровідність, комплекс високих механічних та експлуатаційних властивостей.

Особливий інтерес викликають жароміцні мідні сплави з високими кондуктивними властивостями та підвищеною зносостійкістю. Вони мають надзвичайно широкі сфери застосування в сучасному електричному транспорті, комутаційних вузлах з високим струмом та інших струмонавантажених деталях. Використання кондуктивних мідних сплавів для роботи в екстремальних умовах постійно зростає також в машинобудуванні, енергетичній, авіакосмічній промисловості та інших галузях, що підкреслює актуальність розробок і досліджень в цьому напрямку.

Найбільш поширеними промисловими електротехнічними жароміцними мідними сплавами є хром-цирконієві бронзи. У випадку необхідності в дуже високій температурній стійкості, зносостійкості та механічних властивостей матеріалів – використовують сплави з вмістом хрому понад 5 мас.%, цирконію понад 3 мас.% (Cu-10Cr-5Zr, Cu-10Cr-3Zr). За більш помірних вимог доцільніше використовувати хром-цирконієві бронзи з меншим вмістом легуючих елементів, так як їх електропровідність буде вищою, а виробництво простішим і дешевшим. Прикладами є композиції типу Cu-5Cr-2Zr, Cu-2Cr-1Zr.

Окрім хрому та цирконію електротехнічні жароміцні сплави на основі міді легують елементами, що незначно знижують електропровідність. До них

відносяться срібло, ванадій та гафній. Ефективне виготовлення готових виробів з таких мідних сплавів є дуже важливою, проте складною задачею.

Сучасна промисловість віддає перевагу розробці сплавів з високими експлуатаційними характеристиками та ефективним технологіям їх виробництва й обробки, що сприяє покращенню властивостей готової продукції і зменшує споживання шихтових матеріалів та енергозатрат.

Для вирішення цих завдань при виготовленні різноманітних виробів можна замінити дорогу і багатостадійну прокатку або процеси порошкової металургії на якісне лиття, яке згодом можна піддавати деформаційній та термічній обробці.

Важливим кроком у розвитку цього напрямку є розробка і застосування спеціальних ливарних методів, здатних забезпечувати як якісне приготування розплавів, так і їх подальше лиття. Одним із найбільш підходящих технологічних рішень в даному випадку є електронно-променева ливарна технологія (ЕПЛТ). Вона дозволяє переплавляти високореакційні і тугоплавкі метали, чинити рафінуючий вплив та одержувати максимально однорідні розплави. Все це забезпечується за рахунок незалежного концентрованого джерела нагріву, вакууму та електромагнітного перемішування розплаву.

В роботі досліджено технологічні особливості отримання виливків мідних сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V методом ЕПЛТ розплаву. Даний спосіб одержання сплавів та напівфабрикатів з них є більш дешевим і продуктивним, ніж аналогічні, що базуються на методах порошкової металургії, що призводить до великих економічних переваг. Можливість одержання сплавів з додаванням ванадію дозволяє зменшити концентрацію хрому та цирконію без втрат міцності та підвищити електропровідність. Сукупність вказаних переваг обумовлює високий науково-практичний інтерес до використання саме електронно-променевої ливарної технології для одержання литих заготовок зі сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати дисертаційної роботи виконувались відповідно науково-дослідним роботам Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України за відомчими

темами: №: ІІІ-29-20-696 «Дослідження процесів мікролегування і модифікування кольорових сплавів синтезованими фазами та реагентами в різному агрегатному стані» (№ ДР 0120U100614, 2020-2022 рр.); темами програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України – Науково-дослідні роботи молодих учених НАН України № ІІ-15-21-704 «Розробка високоефективного комбінованого ливарно-індукційного методу одержання плоских біметалевих і багатошарових виробів» (№ ДР 0121U111987, 2021-2022 рр.), в якій автор приймав участь як відповідальний виконавець; ІІІ-39-22-718 «Дослідження кристалізації сплавів з використанням температурно-кінетичних та МГД-дій на метал литих заготовок» (№ ДР 0122U000617, 2023-2025 рр.); ІІІ-43-23-722 «Фундаментальні основи і створення новітніх процесів одержання з алюмінієвих сплавів литих та композиційних матеріалів, з використанням концентрованих джерел нагріву і термодинамічних дій на рідкий метал та при його твердінні» (№ ДР 0123U101341, 2023-2025 рр.).

Визначення шляхів розв'язання проблем. Постановка мети та завдання. Електронно-променева ливарна технологія має ряд переваг, в першу чергу, це можливість отримання якісних виливків, що містили б мінімальну кількість сторонніх включень. Керування електронним променем електронно-променевої ливарної установки (ЕПЛУ), який виступає джерелом нагріву, дозволяє переплавляти тугоплавкі компоненти шихти при незначних втратах металу через випаровування більш легкоплавких складових.

Основними проблемами при одержанні жароміцних електротехнічних сплавів є одночасне поєднання високих механічних властивостей з високою електропровідністю. Для забезпечення даного комплексу властивостей необхідно:

- зменшити вміст легуючих компонентів, за яких механічні властивості зберігаються на високому рівні;
- використовувати легуючі елементи, що мінімально знижують електропровідність отриманих сплавів;

- включення легуючих компонентів повинні бути дрібнодисперсними та рівномірно розподіленими по об'єму виливка;
- підбір режимів термічної обробки (ТО) та пластичної деформації.

Проблемою при виплавці жароміцних мідних сплавів є також те, що в ролі легуючих компонентів виступають елементи, які є більш тугоплавкими за мідну основу. Наприклад, кремній, титан, нікель, цирконій та ванадій. Більшість з них утворюють в міді інтерметалідні фази (Cu_3Si , Cu_3Ti , CuNi_3 , CuZr) чи виступають в ролі нерозчинних включень (V), які стійкі до вигорання та корозії при високих температурах.

Отримання сплавів вказаним методом потребує великих енергозатрат, тому підбір режимів плавки грає важливу роль в питанні енергоефективності та можливості конкурентного впровадження їх у виробництво.

Для одержання жароміцних електротехнічних мідних сплавів легування ванадієм розплаву міді, при правильному підборі технологічних режимів електронно-променевого ливарного процесу, може вирішити зазначені проблеми, тому потребує детального вивчення.

Метою роботи є одержання жароміцних мідних сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V електротехнічного призначення методом електронно-променевої ливарної технології та визначення найбільш доцільних складів таких сплавів, а також їх структурно-фазових та експлуатаційних характеристик.

Відповідно до мети дисертаційної роботи вирішувались наступні задачі:

1. Дослідити вплив легування міді елементами, що можуть підвищувати її міцність та жароміцність без суттєвого зниження електропровідності та розглянути основні тенденції та технологічні особливості одержання сучасних жароміцних мідних сплавів.
2. Розробити теоретичні та практичні аспекти приготування сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V та одержання виливків з них за допомогою електронно-променевої ливарної технології.
3. Провести теоретичне та комп'ютерне моделювання процесу заливки та охолодження мідного розплаву легованого ванадієм за різних технологічних

умов та визначити основні фактори, які забезпечують рівномірний розподіл ванадію у виливках.

4. За допомогою електронно-променевої ливарної технології одержати дослідні литі зразки мідних сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V різного хімічного складу і дослідити їх структурно-фазові характеристики.

5. Дослідити доцільність зниження кількості хрому та цирконію в хром-цирконієвих бронзах при їх мікролегуванні ванадієм з точки зору збереження механічних та експлуатаційних характеристик цих сплавів при більш економному легуванні.

6. Провести аналіз механічних та експлуатаційних властивостей одержаних сплавів в литому стані після деформації та термічної обробки.

Об'єкт дослідження. Процеси формування структурно-фазових характеристик сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V електронно-променевої виплавки в литому стані та після подальшої обробки.

Предмет дослідження. Вплив технологічних параметрів плавки та лиття, хімічного складу, деформаційної та термічної обробки на структуру, механічні та експлуатаційні властивості жароміцних електротехнічних мідних сплавів систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V, одержаних в умовах електронно-променевої ливарної технології.

Методи дослідження. Вивчення структури проводилось за допомогою електронної мікроскопії, хімічний склад визначали методом рентгенофлуоресцентного аналізу, локальний хімічний склад структурних елементів та фазовий склад визначали локальним енергодисперсійним аналізом підчас проведення електронної мікроскопії, за допомогою якої досліджували мікроструктуру. Визначення механічних властивостей здійснювали на розривній машині випробуваннями на тимчасовий опір розтягуванню за різних температур. Електричний опір сплавів визначали за допомогою чотирьохзондового методу. Стійкість до зношування визначали за втратою маси зразка сплаву при ковзанні без змащення відносно базового тіла.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше було одержано виливки сплавів системи Cu-V з вмістом ванадію від 0,2 до 2 мас.% в умовах електронно-променевої ливарної технології, які характеризувалися рівномірним розподілом включень ванадію, що мали розміри близько 1-3 мкм та встановлено, що найкраще поєднання структурних характеристик та механічних властивостей відповідає сплаву Cu-0,2V, який майже повністю зберігає свої структурно-фазові та механічні характеристики після повторного індукційного переплаву. Застосований спосіб відрізняється від існуючих аналогів більшою економічною привабливістю та можливістю одержання литих заготовок металоматричних композитів Cu-V із ендогенно-сформованими зміцнюючими частинками.

Ванадій є тугоплавким та високореакційним металом, який майже не розчиняється в міді ні в рідкому, ні в твердому стані. Така властивість з однієї сторони обумовлює застосування ванадію в якості ефективного зміцнювача, а з іншої свідчить про технологічні труднощі в одержанні сплавів системи Cu-V. Вибір електронно-променевої ливарної технології для вирішення цієї задачі є надзвичайно ефективним рішенням завдяки можливості приготування розплаву вказаної системи у вакуумі з використанням концентрованого джерела нагріву та електромагнітного перемішування розплаву. Проведені дослідні плавки показали, що при високому вмісті ванадію (1-2 мас.%) не вдається повністю пригнітити зворотню седиментацію та злипання частинок ванадію під час кристалізації розплаву у формі. Натомість, виплавка сплавів з концентрацією ванадію, яка є близькою до перитектичної (0,1-0,3 мас.%), дозволяє одержати виливки з рівномірно розподіленими зміцнюючими частинками мікронного та субмікронного розміру. Таке технологічне рішення потенційно є більш привабливим за більш застосовувані методи порошкової металургії через можливість використання великої кількості вторинної сировини та ефективну переробку простим і доступним методом індукційного переплаву.

2. Отримали подальший розвиток уявлення про фактори впливу на процеси кристалізації та структуроутворення в литих композитах системи Cu-V, які засновуються на математичному моделюванні та експериментальному підтвердженні показують, що процеси кристалізації та переміщення теплових полів в міді після заливки у форму більшою мірою впливають на утворення, переміщення та розподіл частинок ванадію, ніж гідродинамічні фактори та формування конвективних потоків розплаву у формі. Така відмінність від схожих систем монотектичного типу, полягає у меншій густині ванадію та більшій схильності до зворотньої седиментації, що ставить на перше місце задачу пригнічення спливання ванадієвих часток після їх утворенні в розплаві.

Приготування сплавів системи Cu-V передбачає значний перегрів розплаву для розчинення ванадію та переходу в область гомогенності, тому після потрапляння рідкого металу у форму утворення частинок ванадію відбувається значно раніше кристалізації міді. При дозованому заливанні розплаву у форму частинки ванадію починають утворюватися та укрупнююватися в ливарній чаші, тому такий спосіб лиття не є ефективним. Утворені частинки ванадію розташовуються всередині зерен міді, що вказує на їх здатність бути зародками кристалізації, проте більші скупчення ванадію спостерігаються на межах крупних зерен, що свідчить про залежність їх розташування від переміщення фронту кристалізації. Зі зменшенням вмісту ванадію та прискоренням кристалізації вдається досягти найбільш рівномірного розподілу його частинок та їх мінімальних розмірів.

3. Вперше встановлено, що додавання до 0,1 мас.% ванадію дозволяє в рази знизити кількість хрому та цирконію в жароміцних бронзах без втрати міцності, що доводиться при порівнянні властивостей відомого промислового сплаву Cu-0,4Cr-0,1Zr та експериментального сплаву Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V електронно-променевої виплавки, міцність та жароміцність яких знаходяться на рівні 245 та 135 МПа відповідно.

Жароміцні хром-цирконієві бронзи зміцнюються основним чином за рахунок утворення сполук Cu_5Zr , яка схильна до сегрегацій на межах зерен, Cr_2Zr і виділення частинок хрому. Без додавання до сплаву цирконію необхідно суттєво збільшувати вміст в ньому хрому, що погано впливає на електропровідність. Так само не є доцільним легування міді лише цирконієм. Додавання невеликої кількості ванадію, частинки якого здатні рівномірно розподілятися в об'ємі сплаву та мають менші розміри за фази, що містять хром і цирконій, виконують функції основної зміцнюючої фази Cr_2Zr , але за рахунок одночасно більшої кількості та менших розмірів дозволяють зменшити потребу в інших легуючих елементах.

4. Вперше визначено, що ванадій здатен зменшувати концентрацію цирконію на межах зерен міді, зв'язуючись з ним та розташовуючись всередині зерен у вигляді сферичних дисперсних включень, і тим самим підвищуючи електропровідність матеріалу, яка є вищою за значення відомих аналогів на величину близько 5%.

Ванадій при додаванні в хром-цирконієві бронзи утворює в розплаві більш легкоплавкий об'єм відшарованого сплаву з хромом та цирконієм. Внаслідок цього, при кристалізації утворюється більша кількість дисперсних зміцнюючих частинок на основі ванадію, до складу яких входить хром та цирконій. Також це дозволяє зменшити концентрацію цирконію на межах зерен та перевести його до частинок, які зміцнюють об'єм зерна. При цьому, після пластичної деформації та рекристалізації такі частинки будуть розташовуватись на межах перекристалізованих зерен, стримуючи їх зростання та як наслідок – розміцнення сплаву при високих температурах.

Практичне значення отриманих результатів.

Досліджено зв'язок між хімічним складом, структурою та комплексом властивостей сплавів систем Cu-V та низьколегованих хром-цирконієвих бронз з додаванням ванадію при їх одержанні за умов електронно-променевої ливарної технології. Одержані сплави містять дрібні мікронні та субмікронні нерозчинні зміцнюючі дисперсні частинки.

Було розроблено рекомендації щодо технологічних режимів плавлення та лиття досліджуваних кондуктивних жароміцних мідних сплавів, легованих ванадієм. Показано, що при повторному переплаві в індукційній печі без захисної атмосфери та подальшому литті, сплави здатні зберігати дрібний розмір зміцнюючих нерозчинних частинок, що вказує на високу економічну ефективність рециклінгу таких матеріалів.

Розроблено підхід до зниження загального рівня легованості жароміцних електротехнічних сплавів системи Cu-Cr-Zr за рахунок мікролегування ванадієм, що дозволяє зберігати необхідний рівень механічних властивостей та забезпечує високий рівень електропровідності та зносостійкості.

Особистий внесок здобувача.

Основні результати дисертаційної роботи отримані та проаналізовані автором самостійно. Результати відповідних досліджень обговорювались зі співавторами публікацій. Внесок здобувача в роботах, що опубліковані в співавторстві полягає в:

- аналізі впливу структурно-фазових параметрів сучасних мідних електротехнічних жароміцних сплавів, зокрема – хром-цирконієвих бронз, методів їх одержання та обробки на механічні та експлуатаційні властивості;
- проведенні теоретичного та комп'ютерного моделювання заливки та кристалізації сплавів систем Cu-V та визначення закономірностей формування їх структури в залежності від технологічних умов плавлення та лиття;
- одержанні виливків експериментальних сплавів Cu-V з вмістом ванадію від 0,2 до 2 мас.% та низьколегованих сплавів системи Cu-Cr-Zr в умовах електронно-променевої ливарної технології.
- дослідженні особливостей формування та впливу структурно-фазових характеристик сплавів на їх механічні та експлуатаційні характеристики.

Також в матеріалах, представлених до захисту дисертантом, йому належать: планування експериментів та розробка методики проведення досліджень; створення технологічної оснастки та розроблення режимів виплавки

досліджуваних сплавів; підготовці зразків для досліджень та описання одержаних результатів .

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи повідомлені й обговорені на таких конференціях:

1. XII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 28-29 квітня 2020).
2. XVI Міжнародна науково-практична конференція «Литво. Металургія» (м. Запоріжжя, 8-10 вересня 2020).
3. VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 3-6 вересня 2020). (2 тези)
4. XVII Міжнародна науково-практична конференція «Литво. Металургія» (м. Запоріжжя, 18-20 травня 2021).
5. VIII науково-технічна конференція «Наукова весна» (м. Дніпро, 1-3 березня 2023).
6. XV Міжнародна науково-технічна конференція «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 27-28 квітня 2023).
7. IX Міжнародна науково-технічна конференція «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві» (м. Краматорськ, 25-27 вересня 2023).

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 5 робіт у фахових журналах профільних видань та 8 матеріалів доповідей наукових міжнародних конференцій.

Структура та об'єм роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури зі 160 найменувань. Дисертація викладена на 159 сторінках машинописного тексту і включає 11 таблиць та 75 рисунків.

1 ЖАРОМІЦНІ МІДНІ СПЛАВИ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

1.1 Вимоги до сучасних електротехнічних сплавів на основі міді з підвищеною жароміцністю

У сучасному світі мідь та мідні сплави є надзвичайно важливими матеріалами в галузі електротехніки, тому їх виробництво і застосування мають постійну затребуваність [1]. Питома електропровідність міді становить $58,57 \text{ м/Ом}\cdot\text{мм}^2$, і є другою за величиною після срібла серед всіх металів.

Як провідниковий матеріал найчастіше використовують мідь марок М1 та М0. Відпалена мідь марки М1 служить електротехнічним стандартом (100% IACS) маючи питомий електроопір $\rho = 0,0172 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ при температурах від 20 до 150 °С [2].

Останні роки спостерігалася стійка тенденція до збільшення потреб виробництва міді, розробки нових мідних сплавів та технологій їх виробництва. Особливої уваги заслуговують в цьому плані електротехнічні мідні сплави для роботи в екстремальних умовах – ті, які зазнають тертя, впливу високих температур, навантажень, тощо. Найбільше таких матеріалів потребують наступні галузі: енергетика, електротранспорт та авіакосмічна промисловість. Їх використовують для виготовлення деталей парових турбін, електричних машин та інших електротехнічних виробів, які працюють за високих температур. Важливим є також виготовлення контактних пар та вузлів механізмів, що працюють зі значними струмовими навантаженнями в умовах тертя та підвищених температур [1].

Виробництво деталей з жароміцних електротехнічних мідних сплавів є складним, багатостадійним і дорогим процесом. Враховуючи це, їх розробники та виробники постійно працюють над підвищенням ефективності виробництва як за рахунок пошуку нових складів, так і за допомогою змін в технологічних операціях.

Серед сучасних підходів до зменшення витрат при виробництві деталей з жароміцних електротехнічних мідних сплавів можна виділити:

- Зміна систем легування. Легуючі елементи, такі як ванадій, нікель, хром чи цирконій, можуть підвищити жароміцність мідних сплавів, що дозволяє їх використовувати в більш важких умовах експлуатації [3-5]. Оскільки їх вміст зазвичай складає до кількох мас.%, і вони є не надто дефіцитними – це може призвести до зниження витрат на матеріали.
- Використання ливарних технологій дозволяє отримувати більші об'єми сплавів простішим і дешевшим способом, ніж це пропонує порошкова металургія, способи дифузійного та деформаційного з'єднання, тощо.
- Використання нових методів обробки та контролю якості дозволять підвищити якість готової продукції та зменшити кількість браку [6, 7].
- Використання вторинної сировини дозволить заощадити на витратах і підвищити екологічність та енергоефективність виробництва [8].

Саме питання легування і використання ливарних технологій все більше відіграють ключову роль при отриманні сучасних жароміцних мідних сплавів та виробів з них. Так, наприклад, компанія Copper Development Association (CDA) розробила нову технологію вакуумного лиття жароміцних мідних сплавів, яка дозволяє отримувати більш якісну та однорідну структуру з меншою кількістю дефектів в виливках. Ця технологія дозволяє компанії зменшити витрати на виробництво сплавів на 15-20% [9]. Компанія Furukawa Electric розробила новий метод ливарно-термічної обробки мідних сплавів, який дозволяє отримувати більш однорідні сплави з меншою кількістю дефектів. Цей метод дозволяє зменшити витрати на їх виробництво на 5-10% [10].

Такі приклади показують, що розробники постійно працюють над підвищенням ефективності та зниженням витрат при виробництві деталей з жароміцних сплавів. Це дозволяє зробити дані матеріали більш доступними для широкого кола споживачів та підвищити можливості наукоємних, високотехнологічних та відповідальних виробництв і технічних проєктів.

Номенклатура сучасних жароміцних електротехнічних мідних сплавів досить широка, однак, з огляду на зростаючі вимоги до матеріалів, вона постійно змінюється і зростає. Тенденції покращення характеристик вже існуючих сплавів та створення нових пов'язані, в першу чергу, з легуванням, оптимізацією складу та різноманітними технологіями обробки заготовок [3-6]. Останні здебільшого являють собою різновиди обробки металу тиском (інжекційне лиття, термомеханічна обробка, ізостатичне пресування та ін.). Крім зазначених методів існують також такі, які дозволяють вести обробку розплавів та одержувати виливки і литі заготовки з покращеною структурою та більш рівномірним розподілом компонентів і зміцнюючих фаз. До них належить широкий спектр ливарних технологій, що застосовують принципи вібраційної, ультразвукової, термочасової, електромагнітної обробок, плавлення у вакуумі та концентрований високоенергетичний нагрів.

Для досягнення розуміння взаємозв'язку між усіма чинниками, що впливають на формування структури та фазовий склад жароміцних електротехнічних мідних сплавів, та, відповідно, на їх властивості, важливо розглянути загальні аспекти металознавства та технології ливарного виробництва, пов'язані з цими сплавами.

1.2 Вплив легування та фазового складу на кондуктивні та механічні властивості мідних сплавів

Практично всі легуючі добавки знижують електропровідність міді, залежно від елементу та його кількості в твердому розчині, або в складі зміцнюючих фаз. Дані, вказані на рис. 1.1 та приведені в табл. 1.1 показують розчинність легуючих елементів в міді при кімнатній температурі та їх ступінь впливу на зниження провідності, вказуючи зростання питомого опору на 1 мас.% доданого компоненту [3, 4, 11].

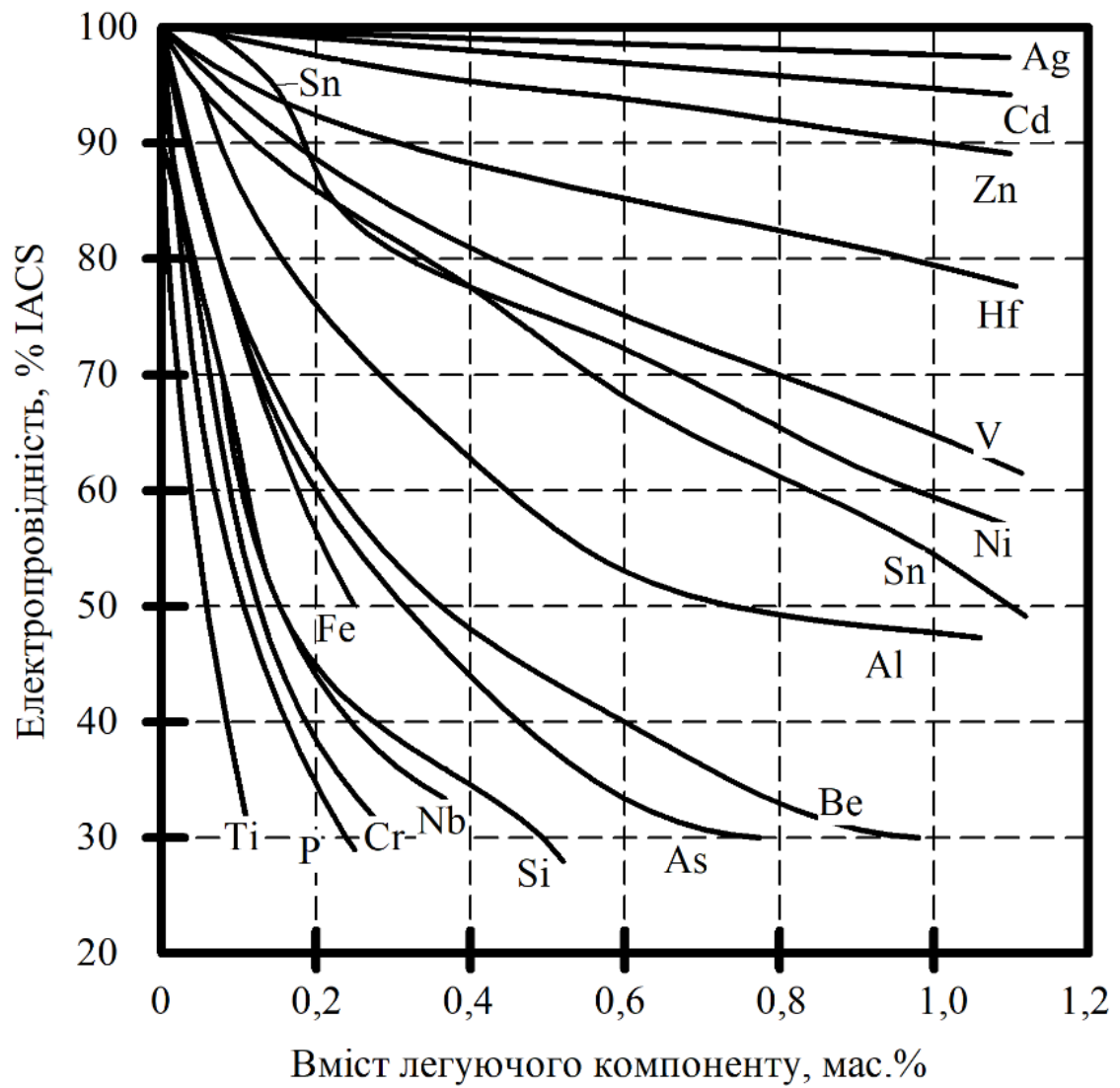


Рисунок 1.1. Вплив легуючих елементів та домішок на питому електропровідність міді [3, 4]

Таблиця 1.1. Підвищення питомого опору міді за рахунок незначних добавок розчинених елементів [11]

Легуючий елемент	Розчинність за н. у., мас.%	Підвищення питомого опору на 1 мас.% легуючого компонента, мкОм·см
Ag	0,1	0,355
Al	9,4	2,22
Be	0,2	4,57
Cr	0,03	4,9
Fe	0,14	10,6
Hf	0,14 [12]	5,0-7,8 [12]
Mg	1,0	4,2
Nb	0,2	-
Ni	100	1,2
P	0,5	14,3
Si	2,0	7,0
Sn	1,2	1,65
Ti	0,4	21,6
V	<0,1	-
Zn	30	0,286
Zr	0,08 [12]	8,0

Крім легуючого елементу та його концентрації (рис. 1.1) на кондуктивні властивості також впливає стан, в якому знаходяться введені добавки – твердий розчин, розчинні або нерозчинні дисперсні частинки [3].

Електропровідність є температурно-чутливою величиною: для міді вона падає від 800% IACS при -240 °С до 38% IACS при 425 °С. Швидкість росту питомого електроопору зі зростанням температури відповідає правилу Матієсена [13] за температур нижчих 102 °С (температура Дебая для міді [14]). За вищих значень температур залежність зростання опору прямо пропорційна

температурі. Важливим є те, що електропровідність міді не залежить від орієнтації її ґратки та істотно не змінюється з розміром зерна. Так, наприклад, холодна деформаційна обробка відпаленої міді приблизно до 90% стиснення може спричинити падіння IACS лише на 2-3% [3].

Електротехнічні сплави міді також є хорошими провідниками тепла, що дозволяє їх використовувати для теплопередачі, наприклад, радіаторів та теплообмінників [15-17]. Зміни теплопровідності, зазвичай, відповідають змінам електропровідності відповідно до співвідношення Відемана-Франца, яке стверджує, що теплопровідність пропорційна добутку електропровідності на температуру [18]. В багатьох випадках збереження потрібного структурно-фазового складу стає складною задачею саме через високу теплопровідність.

Легуванням мідних сплавів можна значно підвищити їх механічні властивості – міцність, твердість, стійкість до зношування та тривалість експлуатації, при збереженні високих кондуктивних характеристик. Однак, за умов досягнення максимальних параметрів певних характеристик – вибір легуючих компонентів найчастіше визначають на компромісі між міцністю та електропровідністю. Важливим є також зниження кількості шкідливих домішок, особливо заліза та кисню.

Залізо підвищує механічні властивості мідних сплавів, однак сильно погіршує кондуктивні властивості сплаву та його стійкість до окиснення навіть за н. у. [19]. Домішки кисню, хоч і суттєво не впливають на електропровідні властивості (до 0,08 мас.%), проте призводять до зниження механічних та технологічних властивостей сплаву. Кисень є практично нерозчинним в міді за н. у. та знаходиться у вигляді окремих кулястих крихких частинок Cu_2O , які утворюють з міддю евтектику. В структурі литої міді ділянки суміші $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$ розміщуються між кристалами Cu , що сильно знижує пластичність та можливості щодо будь-якої деформаційної обробки як в гарячому, так і в холодному станах. Ще більш руйнівного впливу на сплав при деформаційній обробці викликають скупчення Cu_2O , які утворюються при проривах оксидної плівки під час заливки металу. При цьому кисень не впливає на можливості

використання термічної обробки, так як за температур до 900 °С кисень глибоко в мідь не проникає [20]. Оскільки сучасні методи підвищення властивостей мідних сплавів найчастіше передбачають використання різноманітних технологій термічної обробки в комплексі з пластичною деформацією, вміст кисню в сплавах повинен бути мінімальним.

На рис. 1.2 наведено умовне зображення показників механічних та електропровідних характеристик поширених мідних сплавів [4]. Аналізуючи відомі дані впливу легуючих елементів на міцнісні характеристики і електропровідність міді можна узагальнити, що найкраще легувати провідникові сплави сріблом, оловом, хромом, цирконієм і магнієм (рис. 1.2). Так, наприклад, при введенні в мідь 1% Zr чи Cr твердість зростає в 2,5 рази, а електропровідність зменшується всього на 20...30% [3, 21-24]. Проте найкраще поєднання міцності й електропровідності досягається при легуванні міді не одним, а двома чи трьома елементами, причому вміст елементів можна підібрати таким чином, що зниження електропровідності при сумісному легуванні буде меншим, ніж при введенні одного компонента в тій же кількості, що і в багатокомпонентному сплаві. Так реалізується синергетичний вплив від багатокомпонентного мікролегування.

Сплави для електродів контактного зварювання, контактні площини, що піддаються значним навантаженням високого струму, тертя чи нагріву потребують матеріалів, які не лише володіють високою тепло- та електропровідністю, але й демонструють відмінну жароміцність. В таких випадках, переважно, не вдається досягти покращення жароміцності за звичайних умов і принципів легування. Зумовлене це сильним впливом на зниження провідності цих сплавів і високою реакційною здатністю та температурою плавлення легуючих компонентів, що ускладнює технологічні аспекти їх одержання.

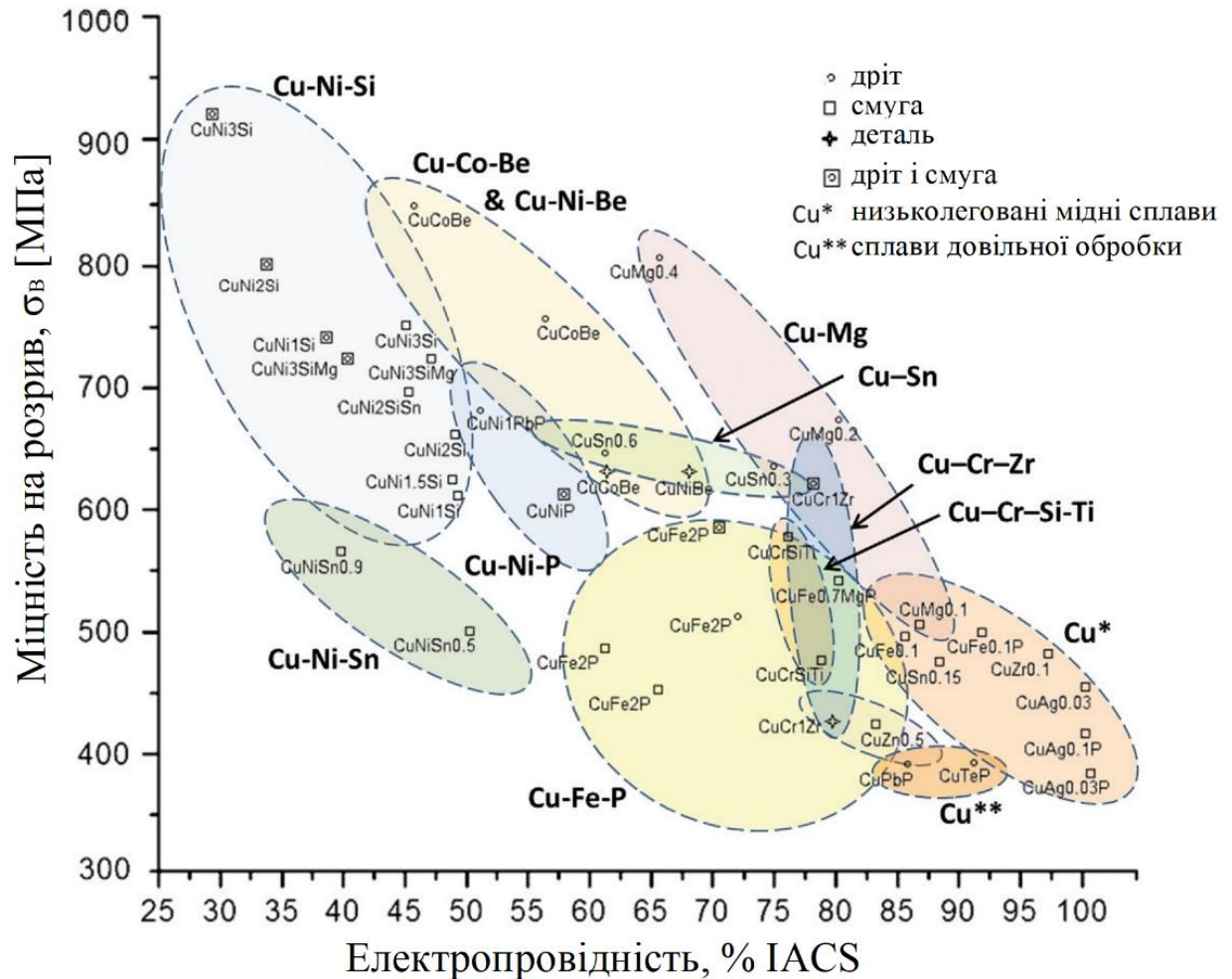


Рисунок 1.2 Карта кореляції електропровідності та міцності для різних видів низьколегованих мідних сплавів в різних технологічних станах [4]

Для підвищення жароміцності за умови збереження високих кондуктивних властивостей, потрібно дотримуватися наступних критеріїв:

- забезпечення високої температури лінії солідус;
- підвищення температур початку рекристалізації (рис. 1.3);
- використання легуючих елементів, які мають малу розчинність в міді в твердому стані;
- введення та формування достатньої кількості малорозчинних у міді дисперсних фаз та високотемпературних сполук.

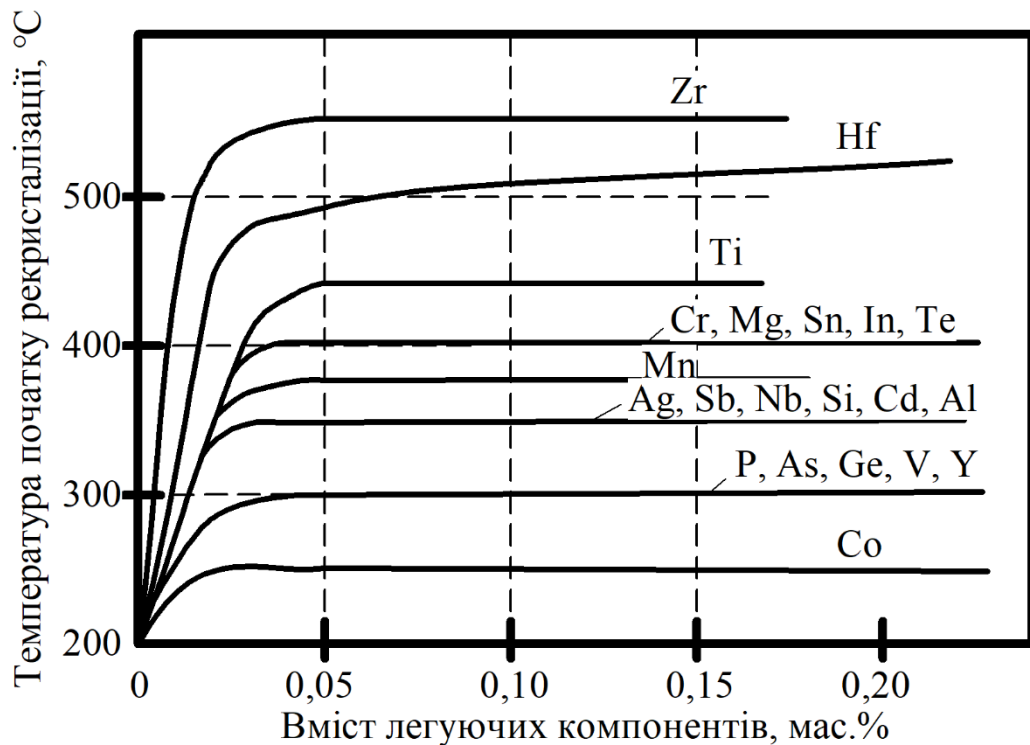


Рисунок 1.3 Залежність температури початку рекристалізації від вмісту легуючого компоненту [25, 26]

Серед елементів, що незначно збільшують електроопір міді, слабо знижує температуру лінії солідус лише хром, а нікель навіть підвищує її. Температуру рекристалізації міді сильно підвищують цирконій, гафній і титан (рис. 1.3). Найбільш ефективно діють тисячні і соті частки відсотка додаткового елементу з цього переліку [25].

В цілому механічні та технологічні властивості мідних сплавів покращуються після легування завдяки обмеженню руху лінійних дефектів, що присутні в матеріалі у вигляді дислокацій і відповідають за пластичну деформацію матеріалу. Рух дислокацій може бути обмежений "перешкодами", які можуть виникати у вигляді стабільних дефектів, фаз, включень, тощо. Серед найпоширеніших бар'єрів для руху дислокацій можна виділити границі зерен, атоми розчиненої речовини в основному металі, частинки другої фази та інші дислокації та дислокаційні атмосфери, які формуються під час деформації. Зміцнення може відбуватись:

1. За рахунок зерноподрібнення металу. З точки зору геометрії межі зерен є важливими бар'єрами для руху дислокацій, порівнюючи їх з іншими лінійними дефектами та точковими дефектами, що складаються з атомів розчиненої речовини. Відповідно, межі зерен виступають як ефективні перешкоди для переміщення дислокацій, оскільки, з кристалографічних причин, дислокаціям ускладнено переміщатися від одного зерна до іншого через межу.

2. В роботах [27, 28] описано кілька моделей, що пояснюють, як межі зерен посилюють матеріал та його міцність (рис. 1.4). Одна з моделей зазначає, що перш ніж матеріал стане пластичним на макроскопічному рівні, внутрішня мікропластичність спочатку виникає у межах зерен, що мають систему ковзання з певною орієнтацією (зерно №1 на рис. 1.4 а) відносно осі, де застосовується сила до матеріалу. Це призводить до збільшення кількості дислокацій та їх затримання на межах зерен, що відокремлює це зерно від сусідніх зерен з менш вигідною орієнтацією кристалів (зерно №2 на рис. 1.4 а).

3. Зміцнення може відбуватись за участю атомів розчиненої речовини, які взаємодіють з дислокаціями. Вплив полів напружень, викликаних дислокаціями, класифікується як віддалений вплив, відповідно, атоми з обох сторін, як над, так і під поверхнею ковзання, взаємодіють з дислокаціями. Присутність атомів розчиненої речовини у ґратках викликає деформацію всередині решітки, що призводить до утворення сферичного поля напруги навколо атома розчиненої речовини. Наприклад, крайова дислокація, що рухається поверхнею ковзання, стикається з невеликим атомом розчиненого компоненту, розташованим безпосередньо над цією поверхнею (рис. 1.4 б). Порівняно з іншими методами зміцнення окремими атомами розчиненого матеріалу в розчині вважається слабким та не залежить від деформацій матеріалу.

4. Скупчення атомів розчиненої речовини чинять набагато більший опір дислокаціям, що рухаються, ніж одиночні атоми цієї речовини. Ступінь, на який частинки зміцнюють матеріал, залежить від багатьох факторів, наприклад, від їх розміру, об'ємної частки, форми та характеру фазових границь між частинкою та її оточенням. Тип інтерфазу також залежить від багатьох факторів,

включаючи розмір частинки та спосіб її формування всередині основи. Дрібні частинки, що утворилися в результаті осадження з твердого пересиченого розчину, в основному когерентні з ґраткою. Ці включення взаємодіють з дислокаціями, що рухаються, за допомогою когерентного зміцнення (рис. 1.4 в) (коли виділення дуже дрібні до 9 нм) і хімічного зміцнення (рис. 1.4 г), яке стосується когерентних чи напівкогерентних частинок великих розмірів (понад 10 нм). Більші частинки, що утворилися, наприклад, під час кристалізації, мають некогерентні міжфазні межі, тому дислокації не можуть їх перетнути. У разі виділень з некогерентними міжфазними межами основним механізмом взаємодії з дислокаціями, які рухаються, є так звані дисперсійні механізми, такі як: механізм Орована, поперечне ковзання або механізм висхідних дислокацій (рис. 1.4 д).

Залежність механічних та технологічних властивостей від структурних параметрів, враховуючи вимоги щодо жароміцності сплавів, слід розглядати не лише за нормальних умов, а і при високих температурах. Загальновідомо, що в сплавах за н. у. деформація відбувається за рахунок механізму ковзання, а при високих значеннях температур – завдяки повзучості по межах зерен. Погіршення проходження ковзання зумовлюють збільшення загальної площі меж зерен та зменшення розмірів самих зерен. Однак, високотемпературна міцність знижується зі зменшенням розмірів зерен.

Нижнє значення межі повзучості з розміром зерен пов'язує залежність Холла-Петча (1.1). Відповідно до залежності, для дисперснозміцнених сплавів межа текучості обернено пропорційна відстані між дисперсними частинками чи скупченнями інших фаз.

$$\sigma_T = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2} \quad (1.1),$$

де σ_0 – певна напруга тертя, необхідна для ковзання дислокацій в матриці; K – коефіцієнт Холла-Петча для матеріалу (коефіцієнт зернограничного зміцнення); d – середній розмір зерна.

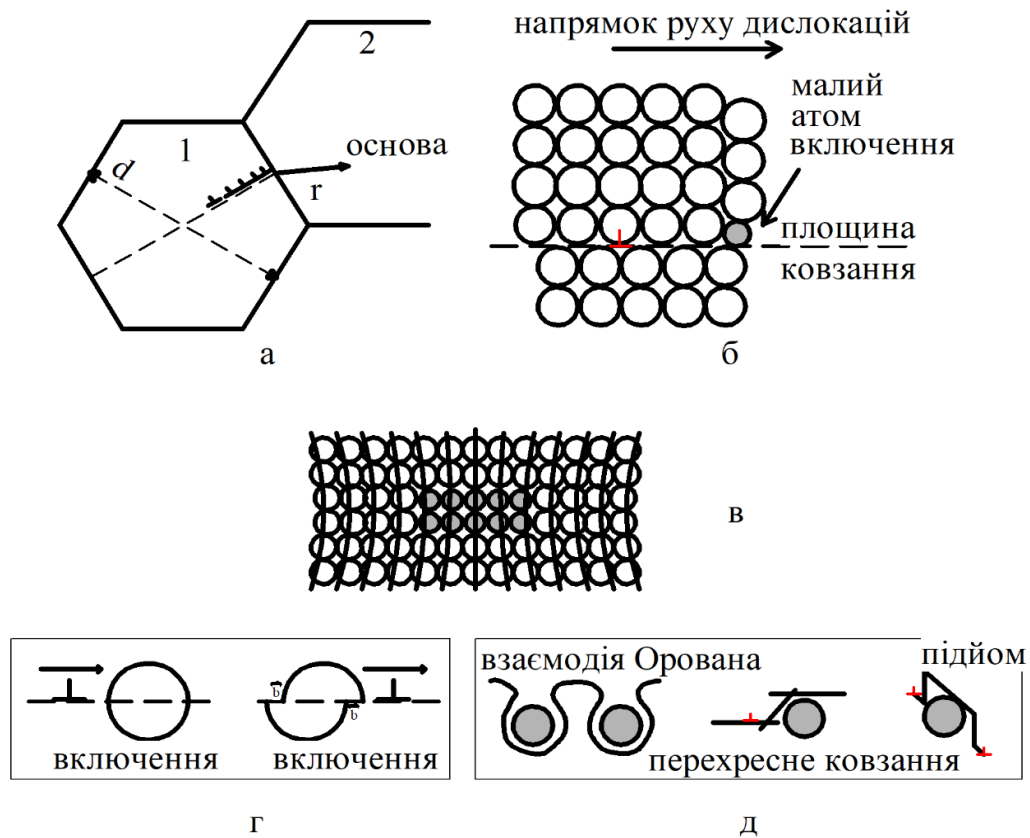


Рисунок 1.4 Механізми зміцнення: а – мікропластичність у зерні (зерно №1) з переважаючою кристалографічною орієнтацією передусе пластичності матеріалу в макромасштабі. Макроструктурне ковзання матеріалу вимагає переміщення дислокацій всіх зерен (включно з зерном № 2), що може бути викликане внутрішніми напруженнями, викликаними дислокаційними петлями на межі зерен № 1. Такі напруження можуть викликати викид дислокацій з границі зерна або активувати джерело дислокацій у зерні (точка на відстані r від границі). Розмір концентрації напружень залежить від кількості дислокацій в дислокаційних петлях та збільшується разом з діаметром зерна; б – крайова дислокація рухається по поверхні ковзання, на якій знаходиться атом розчиненої речовини, діаметр якого менший за діаметр атома розчинника; в – схема впровадження частинок в структуру основи, що викликає поле напружень. г – Крайова дислокація, що пересікає когерентні включення. В ході цього утворюється нова міжфазна границя та витрачається енергія; д – методи взаємодії дислокацій та виділень щодо великого розміру та малої когерентності з ґратчастою структурою [27].

З метою отримання високої жароміцності, міцності та кондуктивних характеристик мідних сплавів, їх доцільно легувати хромом, цирконієм та гафнієм. Такі елементи, як алюміній, титан та нікель сильно знижують провідні властивості, тому їх використовувати не бажано [29].

Ефект дисперсійного зміцнення реалізується при легуванні міді хромом, кремнієм, титаном та деякими іншими елементами. На рис. 1.5 наведено діаграми фазової рівноваги системи мідь-хром, як однієї з найбільш доцільної для підвищення жароміцності [3, 30]. Розчинність хрому у твердому розчині міді досягає 0,8 мас.% при 1000 °С та суттєво знижується при зменшенні температури вже до 700 °С.

Легування міді хромом є одним з найпоширеніших способів підвищення її міцності, твердості та жароміцності. Хром утворює тверді розчини в міді та ускладнює рух дислокацій в його кристалічній структурі, що призводить до значного покращення механічних характеристик сплаву. Крім того, хром піднімає температуру початку рекристалізації міді, що також підвищує жароміцність.

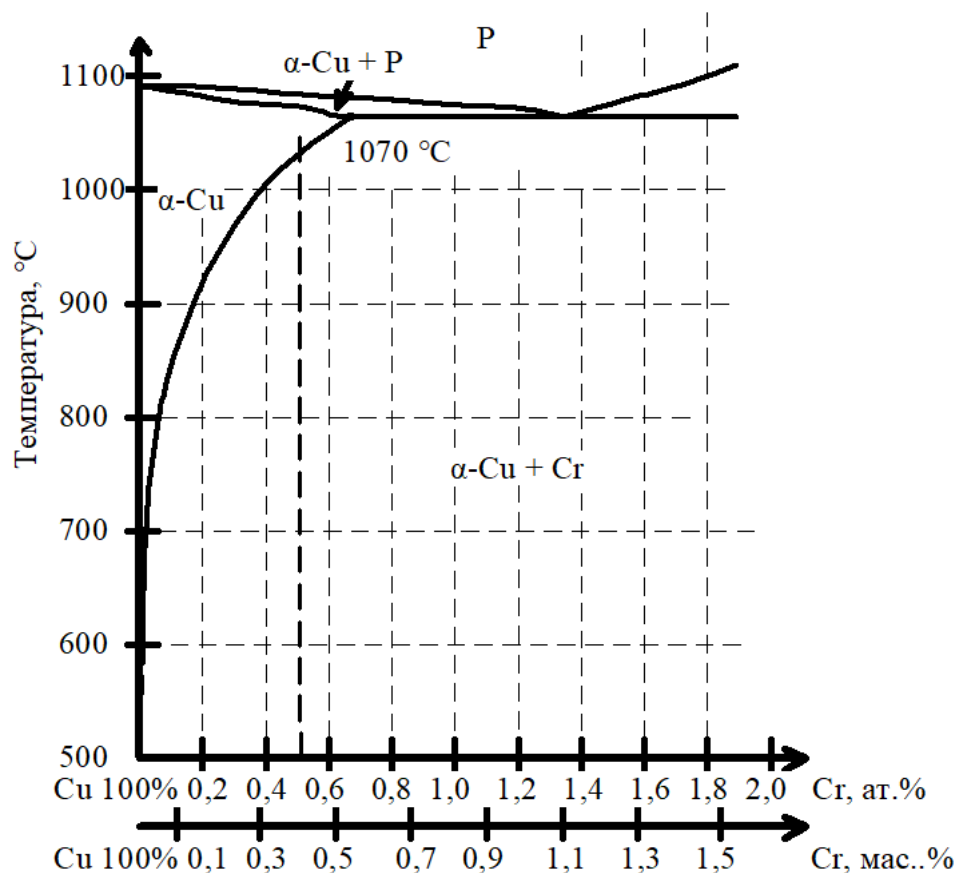


Рисунок 1.5 Діаграма стану системи Cu-Cr (до 1,5 мас.%) [30]

Діаграму стану системи мідь-цирконій представлено на рис. 1.6 [31]. В цій системі реалізується евтектична реакція між міддю та інтерметалідом Cu_9Zr_2 . Концентрація цирконію в евтектиці досягає 8 мас.%. Максимальна розчинність цирконію в твердому розчині міді складає від 0,1 до 0,25 мас.%, за результатами досліджень авторів [3, 4]. Ефект дисперсійного зміцнення цирконієм може бути досить суттєвим. Вміст цирконію для забезпечення ефекту зміцнення достатній на рівні декількох десятих часток масових відсотків, щоб не відбувалось значне падіння електропровідності.

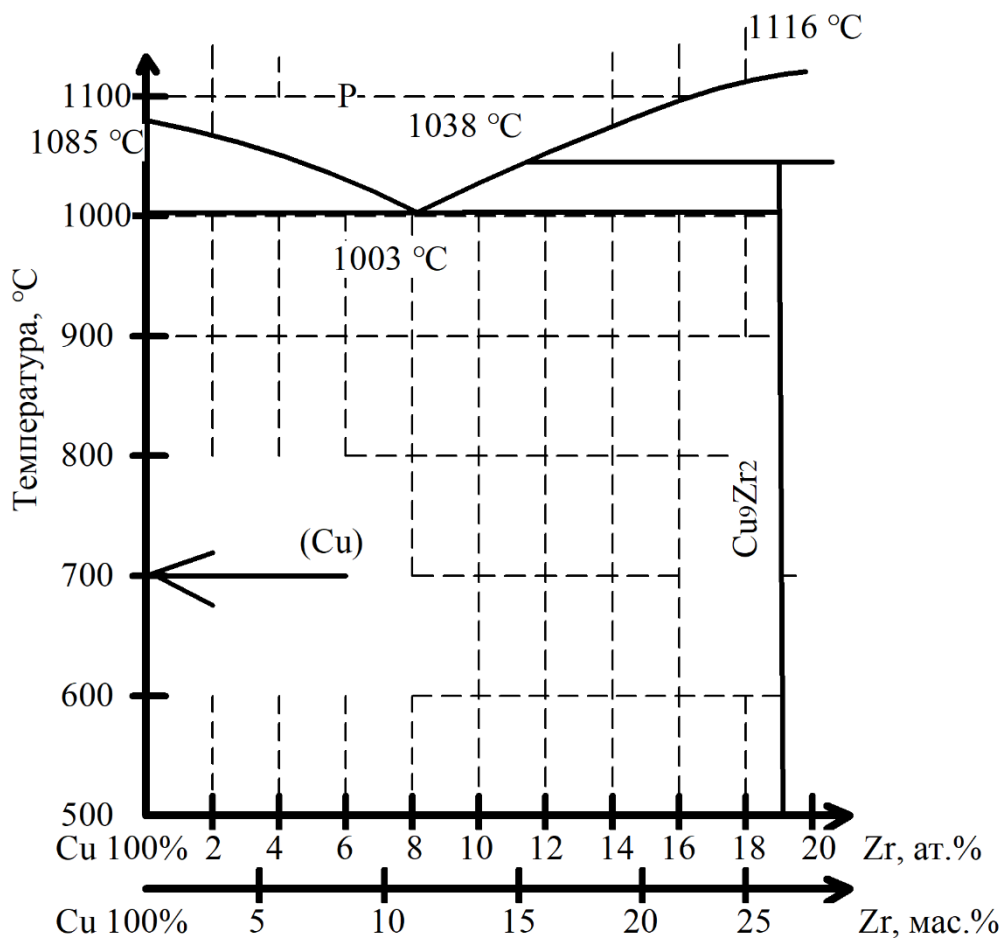


Рисунок 1.6 Діаграма стану системи Cu-Zr (до 25 мас.%) [31]

Зазвичай вважають, що більш високий вміст розчинених компонентів в матриці буде давати більш високу частку осаджених частинок під час подальшої обробки старінням, що призведе до більш вираженого дисперсійного зміцнення.

Розчинність Zr в міді нижча, ніж в схожих за легуючими властивостями елементами, наприклад Hf (0,2 мас.% [32]). Порівняно менша витрата при нижчій ціні самого легуючого компоненту робить цирконій – одним з кращих елементів для легування мідного сплаву з метою отримання вказаних властивостей.

Сплави з гафнієм Cu-0,7Cr-0,9Hf (міцність на розрив 605 МПа, електропровідність 78% IACS) і Cu-0,4Cr-0,4Hf ($\sigma_B=593$ МПа, 78% IACS) [33] після термічної обробки та пластичної деформації не дають значних переваг в отриманих характеристиках, порівнюючи їх з легуванням цирконієм. Аналізуючи діаграму стану (рис. 1.7) помітно наявність в системі інтерметаліду Cu_5Hf та загальну схожість з попередньою системою [34].

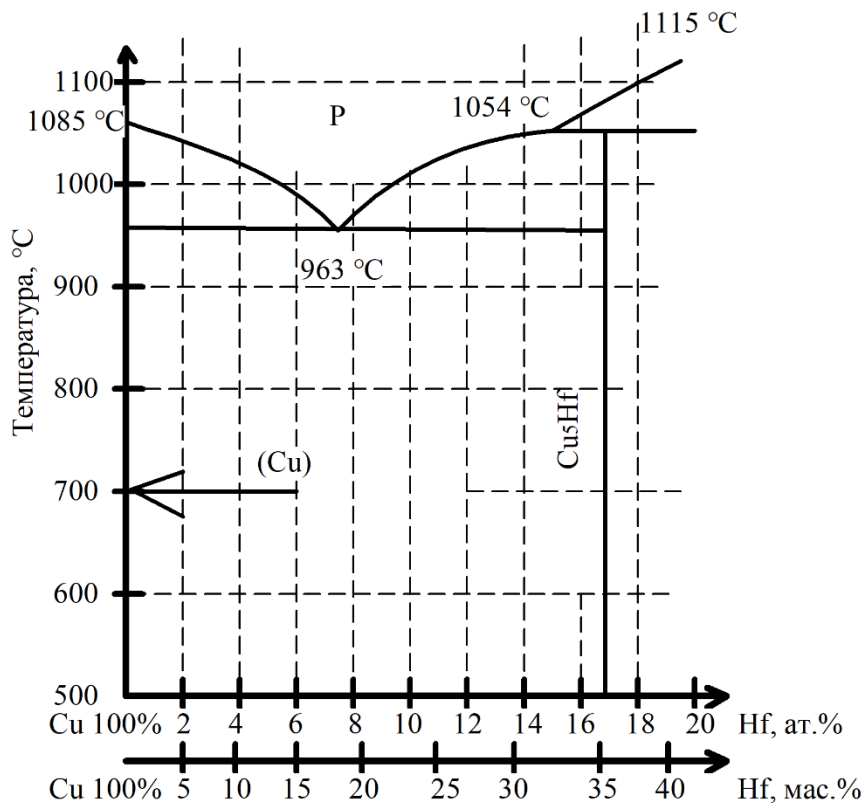


Рисунок 1.7 Діаграма стану системи Cu-Hf (до 40 мас.%) [34]

Використання сплавів на основі систем монотектичного типу дозволяє отримувати дисперснозміцнені композити, що здатні на достатньому рівні зберігати механічні та кондуктивні властивості в умовах високих температур. Їх

структура являє собою мідну матрицю, зміцнену дисперсними включеннями, що формуються безпосередньо в розплаві при кристалізації. Це дозволяє характеризувати їх як литі in-situ композити [35, 36]. Серед легуючих компонентів, здатних покращувати механічні властивості та жароміцність мідних сплавів та які формували б область «незмішування» за незначної кількості компоненту, слід розглянути легування ванадієм.

Мідно-ванадієві сплави можуть розглядатися як перспективні матеріали з високою електропровідністю та підвищеною міцністю. При додаванні 0,8 мас.% ванадію електропровідність сплаву зменшується лише на 15%. Тому навіть сплави, що містять 2-5 мас.% ванадію, зберігають високу електропровідність. Вигин на кривих електропровідності сплавів при 0,4-0,8 мас.% ванадію пояснюється граничним насиченням твердого розчину на основі міді (рис. 1.1). Висока електропровідність сплавів легованих ванадієм зберігається і при підвищених температурах. Електропровідність сплаву міді з 0,2 мас.% ванадію при 450 °C складає 70-75% від електропровідності чистої міді.

Сплави міді, що містять мінімальну кількість домішок, легко піддаються термообробці (гартуванню з наступним старінням). Не дивлячись на незначне зниження пластичності при введенні ванадію, сплави можна піддавати обробці тиском. Міцність міді при кімнатній температурі за умови розчинення ванадію підвищується до 590-740 МПа [37]. При підвищеній температурі (наприклад 450 °C) максимальну твердість має сплав міді з 0,24 мас.% ванадію.

Ванадій значно підвищує жароміцність міді. Максимальна тривала міцність при 400 °C спостерігається у сплаву з 2,8 мас.% ванадію ($\sigma_{100}^{400} = 70 - 90$ МПа). При чому, електропровідність цього сплаву складає 80% від електропровідності чистої міді.

Мінімальне додавання ванадію ($\leq 0,2$ мас. %) здатне сильно впливати на мідь і її сплави. Його введення призводить до подрібнення зерна первинного твердого розчину на основі міді, підвищення кількості евтектоїду та більш тонкого його розподілу в мідних сплавах (табл. 1.2). Так, наприклад, в результаті

додавання ванадію міцність алюмінієвої бронзи підвищується в середньому на 25-30%, пластичність – в 1,5-2 рази (рис. 1.8).

Додавання 0,15-0,17 мас.% ванадію в сплави міді з 8-10 мас.% алюмінію, 4-13 мас.% нікелю і 1,5 мас.% марганцю, які застосовуються у відповідальному фасонному литті, покращує їх ливарні властивості (за рахунок подавлення транскристалізації) і підвищує міцність [37].

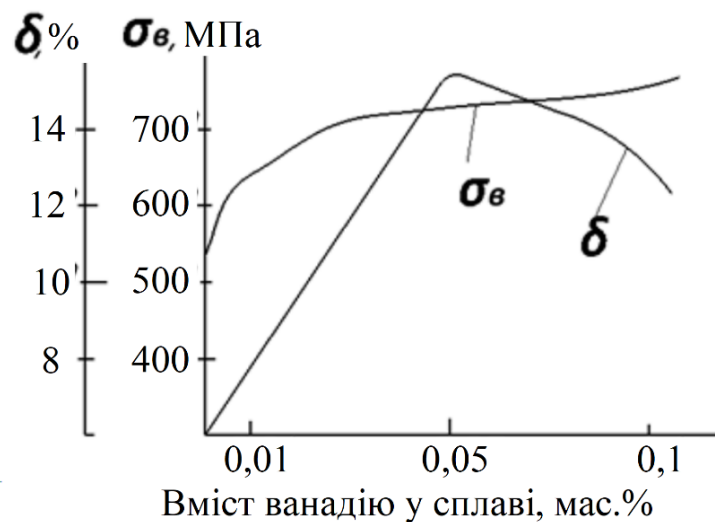


Рисунок 1.8 Вплив ванадію на механічні властивості бронзи БрАжМц10-3-1,5 [37]

Внаслідок наявності в системі мідь-ванадій області нерозчинності [38] в рідкому й твердому станах при підвищених концентраціях ванадію мідні сплави мають неоднорідну структуру і, як наслідок, нерівномірність властивостей по перерізу виливка.

Діаграма стану системи мідь-ванадій зображена на рис. 1.9 [31, 38]. За вмісту ванадію до 0,7 мас.% наявне монотектичне перетворення. За умови кристалізації в цій області включення ванадію перебуватимуть в емульсійному розчині з мідним розплавом, що теоретично [35, 36, 39] дозволить покращити механічні властивості сплаву при мінімальній втраті електропровідності.

Таблиця 1.2 Модифікуючий вплив ванадію на деякі бронзи [37]

Марка сплаву	Вміст ванадію, мас. %	Кількість зерен на 1 см ²	σ_b , МПа	δ , %
БрА10	-	25-30	532	26-28
	0,02	210-230	590	39-40
	0,05	350-370	610	30
БрАжМц 10-3-1,5	-	40-50	530	6
	0,05-0,1	350	-	-
	0,01	-	470	8
	0,05	450	680	12
	-	25-30	-	-
БрОЦС 6-6-0	-	25-30	-	-
	0,05	450-470	-	-
БрОЦС 6-6-3	-	-	246	16-18
	0,03	-	284	27-28
	0,1	-	298	30-31
БрА7	-	-	336	49
	0,05	-	390	58
БрС30	-	10-15	-	-
	0,03	300-350	-	-
БрБ2	-	20-30	-	-
	0,02	300-320	-	-

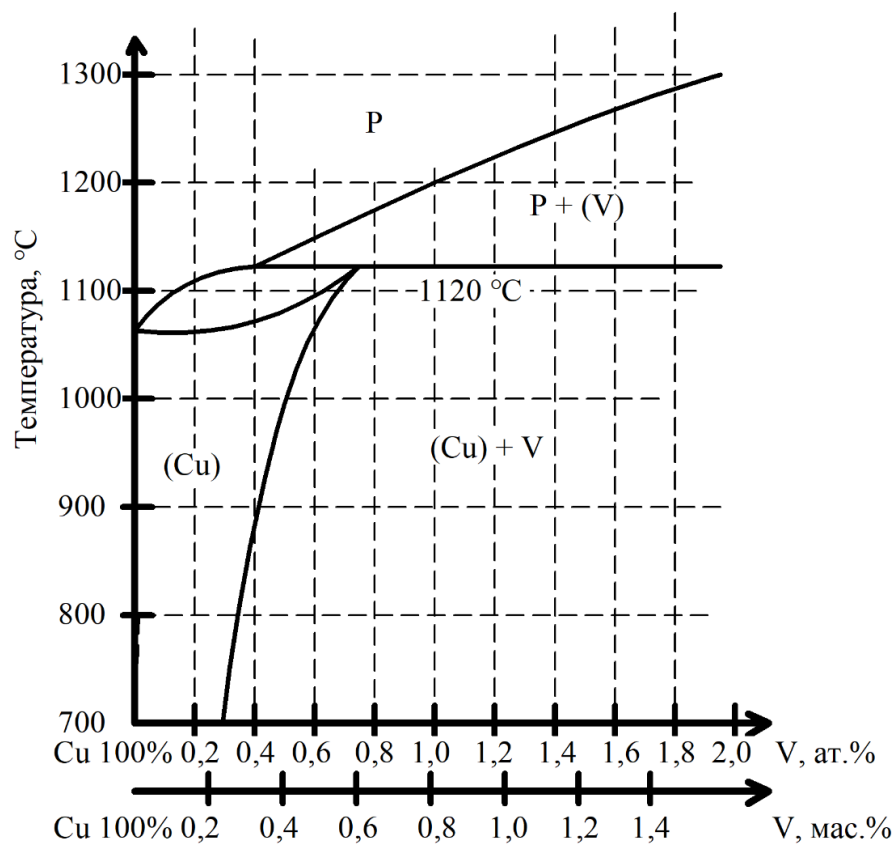


Рисунок 1.9 Діаграма стану системи Cu-V (до 1,6 мас.%) [23, 30]

Легуванням міді кількома компонентами одночасно можна досягнути кращого комплексу експлуатаційних властивостей [25]. Для розуміння фаз, що утворюються, та правильного підбору легуючих елементів потрібно враховувати як потрібні діаграми відповідних мідних систем, так і оцінити взаємодію легуючих компонентів між собою з допомогою подвійних діаграм стану.

Хром-цирконієві бронзи є широко використовуваними [3, 4] мідними сплавами. Фазова діаграма системи Zr-Cr (рис. 1.10 [40, 41]) показує, що ці два елементи утворюють сполуку Cr_2Zr . Даний інтерметалід є твердим і придатним для зміцнення мідної основи. Він має кубічну ґратку типу C_{15} і просторову групу $\text{Fd}3\text{m}$, що добре для взаємодії з кубічною ґраткою міді [42]. Проте, останні роботи [43, 44] показали, що Cr_2Zr не утворюється в потрібній системі Cu-Cr-Zr. Ізотермічна ділянка потрібної фазової діаграми Cu-Cr-Zr при 940 °C, наведена на рис. 1.11 [43], показує існування одразу трьох фаз – Cu, Cr і Cu_5Zr вздовж вертикальної ділянки Cu- Cr_2Zr потрібної фазової діаграми [45].

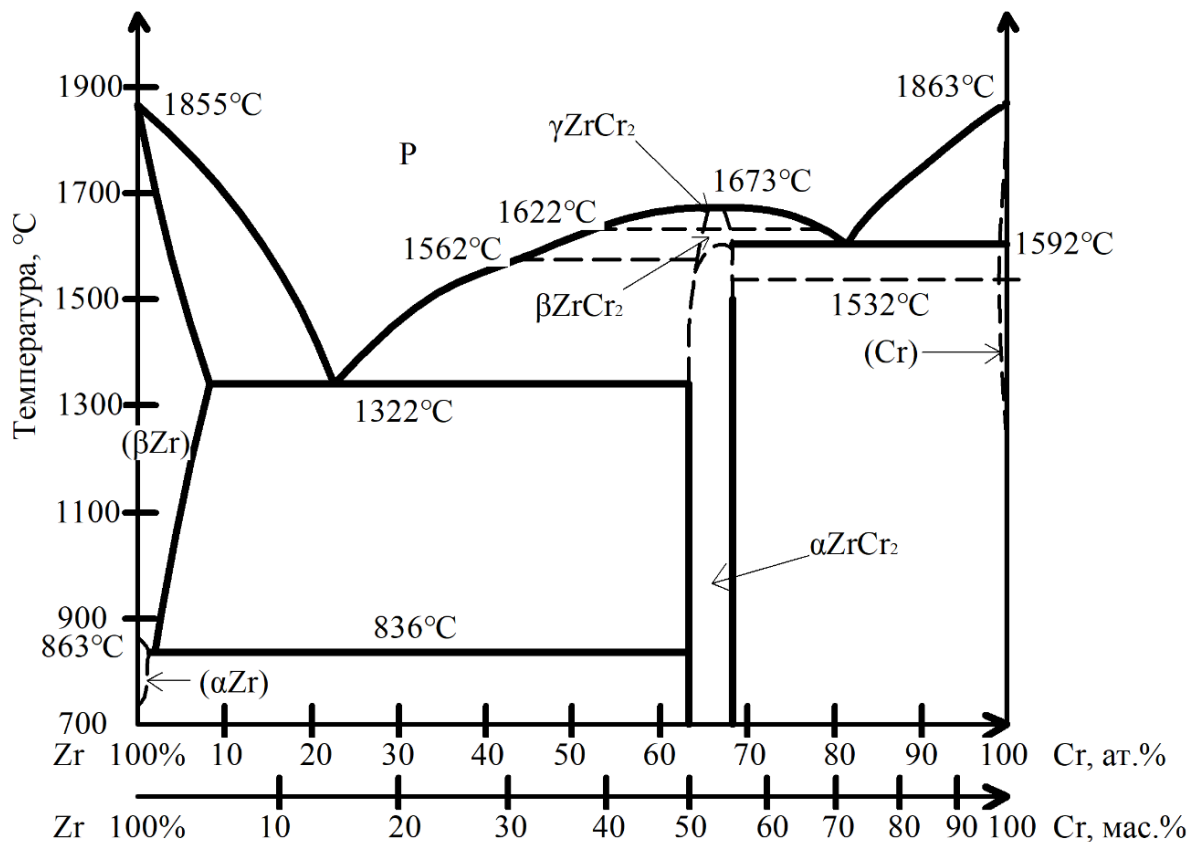


Рисунок 1.10 Діаграма стану системи Zr-Cr [40]

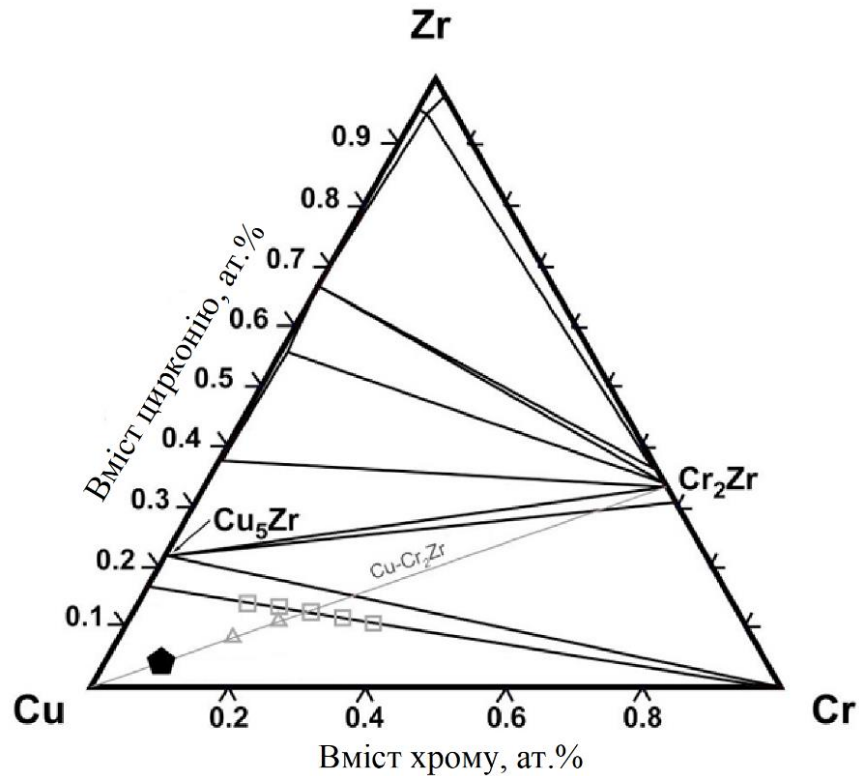


Рисунок 1.11 Розрахована фазова діаграма Cu-Cr-Zr при 940 °C [43]

На відміну від хрому та цирконію, легування ванадієм мідних сплавів досліджувалось мало, тому і потрійні діаграми стану з ним не досліджувались.

Хром та ванадій мають необмежену розчинність один з одним (система V-Cr складається з безперервного ряду твердих розчинів), відповідно рис. 1.12. Це може вказувати на можливість формування в міді, легованій хромом та ванадієм, зміцнюючих частинок, які міститимуть обидва компоненти в своєму складі. Такий ефект може або забезпечити більш рівномірне та низькотемпературне формування емульсійних вкраплень в рідкому стані, або забезпечити формування комплексних дисперсоїдів після старіння сплаву.

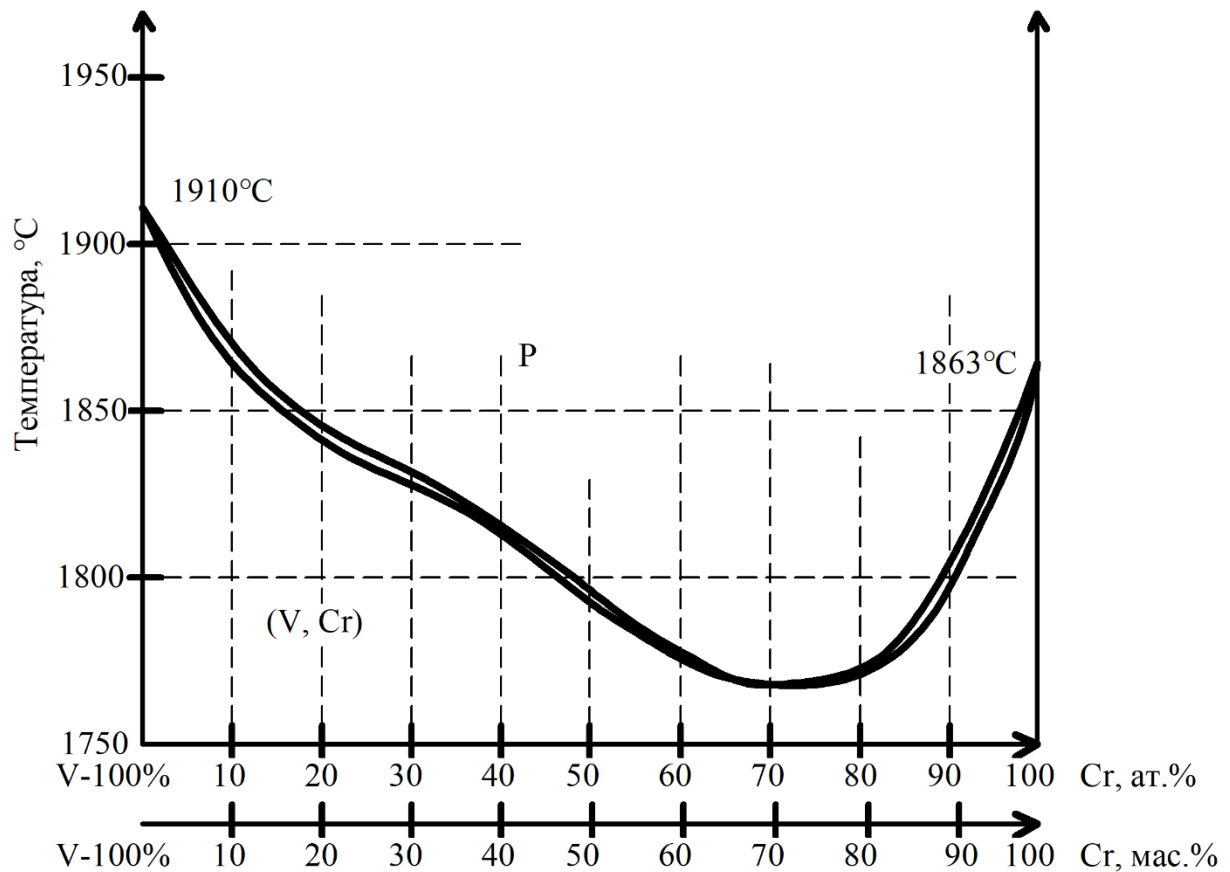


Рисунок 1.12 Діаграма стану системи V-Cr [46]

Фазова діаграма системи V-Zr експериментально досліджувалась багатьма науковцями (рис. 1.13) [47-49]. Дана система характеризувалась наявністю з'єднання V_2Zr . Топологічно щільноупаковані інтерметаліди, такі як фази Лавеса [50] V_2Zr , є перспективними кандидатами на роль жароміцних матеріалів через їх високі значення властивостей механічної та корозійної стійкості [51], на які може впливати їх можливий поліморфізм та особливі магнітні та електричні властивості [52]. Унікальними властивостями цих сполук є розчинність водню у фазах Лавеса [53] і надпровідність за наднизьких температур [54], але для впливу на механічні властивості головним фактором залишається те, що сполука V_2Zr , має кубічну ґратку типу C_{15} при кімнатній температурі.

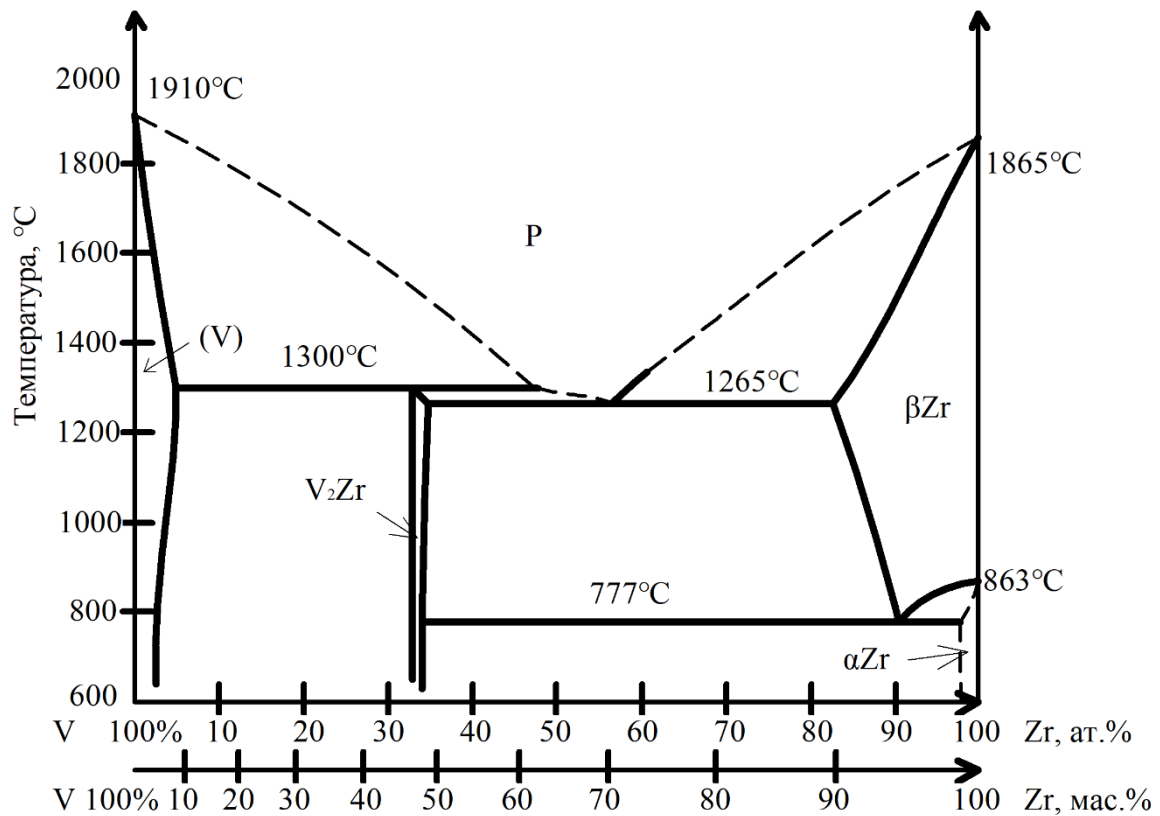


Рисунок 1.13 Діаграма стану системи V-Zr [47-49]

Легування ванадієм може підвищити механічні та технологічні властивості як чистої електротехнічної міді, так і низьколегованих хром-цирконієвих бронз без суттєвої втрати електропровідності. На сьогоднішній день такі сплави не досліджувались, але важливість їх розробки та вивчення має достатню кількість обґрунтувань.

1.3 Технології одержання жароміцних мідних сплавів

Промислове одержання жароміцних мідних сплавів ускладнюється передусім високими температурами плавленням легуючих компонентів. Їх можна одержати використовуючи методи плавки, методи порошкової металургії та адитивними технологіями.

1.3.1 Ливарні технології одержання жароміцних мідних сплавів

Вибір методу плавки для одержання литих композитів залежить від кількох факторів, зокрема від вимог до якості сплаву, його кількості та вартості одержання обраним способом. Оцінити ефективність найпоширеніших технологій для одержання мідних сплавів можна з даних табл. 1.3.

Таблиця 1.3 Порівняння основних параметрів різних промислових типів плавлення, що можуть використовуватись при одержанні легованих мідних сплавів [55]

Тип печі	Ємність, т	Витрати енергії, кВт·год/т	Продукт., т/год	Відходи металу, %	ККД печі, %	Середній вміст газів, см ³ /100 г	Середній вміст неметал. вкл., мм/см
Індукційна канална	0,4-16	453-520	0,10-7	1,6-2	60-75	0,4-1,2	0,5-1,5
Індукційна тигельна	0,4-10	557-727	0,12-4,4	2,0-2,3	60	0,6-2,5	0,9-2,7
Електропід опору	0,5-10	525-620	0,10-7	1,6-1,8	60-75	0,4-1,2	0,5-1,5
Електрошлакова	0,2-1,2	40-1000	0,2-1,2	0,3-0,8	75-80	0,05-0,9	0,08-0,12

Індукційна плавка є простим та дешевим методом та є найбільш поширеною при легуванні міді тугоплавкими елементами. Однак, вона не дозволяє отримати сплави такої високої якості, як в умовах вакууму. Виключення становить необхідність промислового одержання великої кількості мідних сплавів, легованих елементами близькими чи з нижчими температури плавлення

міді за короткий термін без високих вимог щодо їх якості. В інших випадках зазвичай використовують вакуумно-індукційну плавку.

Найкращі показники якості одержаних сплавів та кількості відходів металу мають печі спеціальної електromеталургії (табл. 1.3).

Вакуумно-дугова плавка також широко використовується для одержання сплавів міді та інших металів. Цей метод є найбільш економічним серед інших вакуумних технологій.

ЕППІ включає в себе використання електронного променя для плавлення матеріалів. Даний метод плавки є менш енергоефективним порівняно з іншими, однак, якщо потрібні сплави високої якості, то доцільно використовувати електронно-променеву плавку. Вона також дозволяє отримувати найбільш чисті від домішок сплави навіть за умов використання до 100% відходів [56, 57]. Цей метод використовується для забезпечення потреб аерокосмічної, енергетичної та інших галузях промисловості [3, 58], де першочергове значення має мінімальна кількість домішок в одержаних виробах.

Різноманітні печі опору також використовують для плавки мідних сплавів [59]. Такий підхід є досить поширеним, оскільки він є простим та економічним, однак, дані печі мають ряд недоліків, що обмежує їх використання в промислових масштабах:

- простота в експлуатації та економічність можуть бути досягнуті лише за умови плавки невеликого об'єму металу;
- в печах формується зона неоднорідного нагріву і це негативно впливає на однорідність отриманої структури виливків;
- ризик потрапляння сторонніх домішок;
- висока складність легування міді тугоплавкими елементами.

Враховуючи це, в промисловості для роботи з жароміцними мідними сплавами печі опору використовують переважно для термообробки деталей з них.

Використання паливних печей [60, 61], у випадку вторинної переробки міді для одержання даних сплавів, є мінімальним у зв'язку з високим рівнем впливу

на екологію, низькою чистотою отриманого металу та складністю контролю процесу плавлення. Тому для їх застосування необхідно підсилити технологічний рівень устаткування.

1.3.2 Технології обробки розплаву

Одержання необхідної якості та структурно-фазових параметрів при плавці є можливим завдяки постійному вдосконаленню ливарних технологій, використанню методів фізичного впливу на розплав, що кристалізується, та особливостях підбору шихтових матеріалів. Вплив фізичних методів полягає в подрібненні структури, додатковому рафінуванні розплаву, інтенсифікації тепловідводу, гомогенізації хімічного складу виливків.

За впливом на формування структури та властивостей сплавів види фізичної обробки розплаву можна поділити на:

1. Теплофізичні методи. Суть методів полягає в регулюванні температурних полів розплаву під час кристалізації за рахунок контрольованого відводу тепла чи модифікування.

Керування відводом тепла здійснюється, переважно, за рахунок вибору матеріалу ливарної форми та її особливостей (додаткове охолодження, теплоізоляція, підвищення чи зменшення товщини форми в певних ділянках, використання різних матеріалів в частинах форми та ін.). Даний технологічний прийом використовують найчастіше завдяки його простоті та широкому полі ливарних досліджень такого впливу на мідні розплави [3, 62, 63].

Суспензійне литво: обробка розплаву металевими порошками або дробинками (мікрохолодильниками) застосовується мало. Причиною цього є зниження рідкоплинності металу та малий час дії інокуляційного ефекту для кольорових сплавів [64].

Термочасова обробка розплаву ґрунтується на певних алгоритмах зміни температури розплаву та металу, що кристалізується. Найчастіше, така обробка полягає в підвищенні температури розплаву вище лінії «ліквідус» на 100-300 °C

та наступною швидкою кристалізацією. Для мідних сплавів перегрів може досягати 300 °С, залежно від вмісту та складу легуючих компонентів [65, 66].

2. Перемішування розплаву. Може відбуватись за допомогою ультразвукового впливу, кавітаційної обробки розплаву чи перемішуванню його газовими потоками.

Ультразвук генерується спеціальними пристроями – електроакустичними генераторами з областями робочих частот 15-50 кГц. Кавітаційна та ультразвукова обробки є спорідненими видами обробок, головною відмінністю яких є величина потужності впливу на розплав. Це призводить до механічного подрібнення та розсіюванню центрів кристалізації та зерен, що ростуть. Така обробка сприятиме додатковому подрібненню зерна та гомогенізації хімічного складу по об'єму виливка [66-68].

Перемішувати розплав можна з допомогою струменю інертного газу, зануреного в розплав (рис. 1.14). В плазмотрон, який підключений до джерела постійного струму, подають плазмоутворюючий газ (аргон, азот чи їх суміші). Далі збуджують електричну дугу між катодом (рухомий центральний електрод) та анодом (корпус плазмотрона). Після цього регулюють витрату газу, а також потужність плазмотрона шляхом зміни міжелектродної відстані в ньому. Плазмоутворюючий газ, що подають в прикатодну зону, нагрівається електричною дугою до високих температур і виходить з плазмотрона у вигляді плазмового струменя [69, 70].

Такий струмінь занурюють в розплав разом з плазмотроном за допомогою механізму переміщення. Після визначеного часу оброблення сплаву плазмотрон піднімають вгору, відключають подачу газу та напруги до нього, після чого розплав заливають у форми.

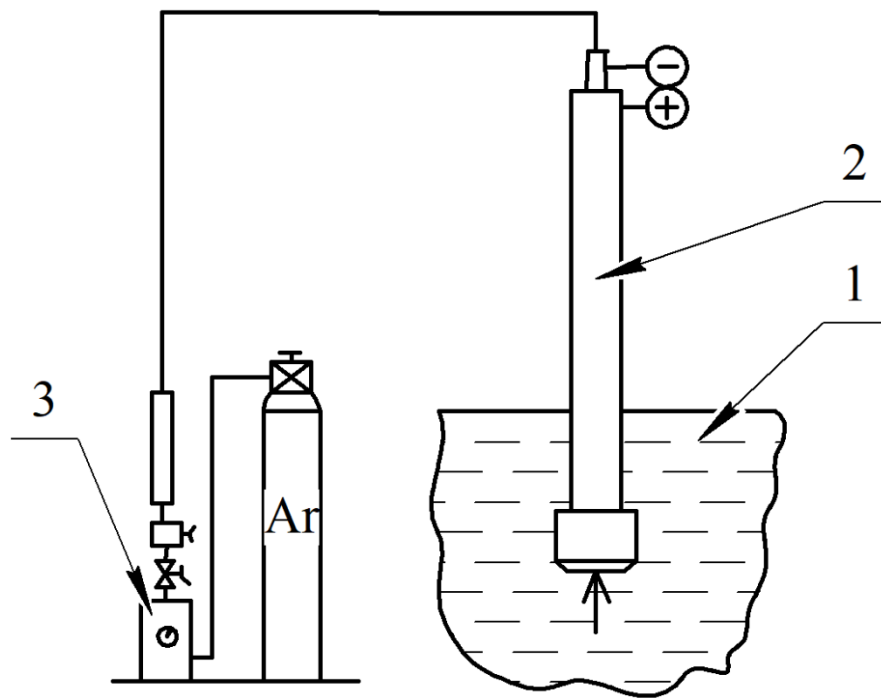


Рисунок 1.14 Схема глибокої обробки сплавів плазмою: 1 – розплав; 2 – плазмотрон; 3 – система подачі газу в плазмотрон [69]

Вібраційна обробка розплаву також призводить до гомогенізації хімічного та структурного складу, сповільнення утворення стовпчастих кристалів та подрібнення структури [71]. Однак монтаж в плавильних установках, є досить складним в плані проектування та роботи, як і в випадку з перемішуванням розплаву газовим струменем.

3. Електромагнітна обробка розплаву (ЕМП) здатна гомогенізувати розплав, підвищувати величину його допустимого перегріву, запобігаючи при цьому формуванню стовпчастої структури. Аналогічно іншим видам обробок також сприяє подрібненню макро- та мікроструктури сплаву при кристалізації [72, 73]. Важливою перевагою цього методу є широкі можливості управління процесом ЕМП, такими як інтенсивність та напрями перемішування. Встановлення компонентів в плавильні камери для реалізації ЕМП розплаву можливе для більшості видів плавильних установок.

Варто відзначити, що не лише ЕМП розплаву, а й вплив магнітного поля на метал, що охолоджується, здатні змінювати структурні та, відповідно, механічні

параметри одержаних сплавів. Вказаний метод дозволяє впливати на розміри структурних складових сплавів, подрібнювати дендрити та інтерметалідні фази.

1.3.3 Методи порошкової металургії та адитивні технології

Дуже поширеним в промисловості є одержання жароміцних мідних композитів методами порошкової металургії [74]. Узагальнено процес отримання композиту буде відбуватись таким чином: формування порошку з компонентів, його змішування в відповідних пропорціях та подальше спікання [75]. Основними перевагами порошкової металургії в одержанні жароміцних кондуктивних мідних сплавів є висока ступінь гомогенності хімічного складу в виробах, відсутність ускладнень при введенні тугоплавких включень в сплав, відсутність ливарних дефектів та більша точність поверхні виробів, що потребуватимуть менший ступінь подальшої механічної обробки.

Однак у випадку зростаючих вимог до жароміцних електротехнічних мідних сплавів, методи порошкової металургії мають ряд недоліків, серед яких основними є нижчі кондуктивні та механічні властивості, порівняно з аналогічними литими сплавами, менша зносостійкість, порівняно з аналогічними литими сплавами та складність формування порошків з міді та її легуючих компонентів.

Все більшої популярності набувають адитивні технології одержання мідних жароміцних композитів. Адитивне виробництво мідних сплавів використовує дані автоматизованого проектування на основі принципу шарування та накладання деталей на технологію виробництва металевих композитів. Таким чином, можливо утворювати складні структурні частини деталей, при якому шари металу формують своєрідні сітки в 3D-просторі [76-78]. Технологія може включати плавлення електронним променем [79, 80], селективне лазерне плавлення [81, 82] тощо. Матеріал подається у вигляді порошку, як і у випадку порошкової металургії. Одержаним виробам властиві переваги і недоліки методів порошкової металургії.

Незалежно від методів одержання виробів з жароміцних електротехнічних мідних сплавів, вони підлягають подальшій термічній обробці. У випадку напівфабрикатів термічна обробка досить часто проводиться в комплексі з пластичною деформацією. Правильний підбір технології проведення ТО та пластичної деформації значно покращують механічні та технологічні властивості мідних сплавів.

1.4 Особливості підвищення рівня експлуатаційних властивостей жароміцних мідних сплавів деформаційною та термічною обробкою

В основі більшості режимів термічної обробки (ТО) сплавів лежить явище змінної розчинності одного компонента в іншому за різних температур. В двокомпонентному твердому розчині наявні атоми двох типів, розподілених випадковим чином по вузлам кристалічних ґраток, або в їх порах. Якщо підвищувати кількість атомів другого типу, то можна досягнути стану, коли вони вже не зможуть заміщувати атоми першого типу. У випадках, коли кількість другого компонента перевищує границю розчинності в твердому стані, в рівноважній структурі з'являтимуться включення другої фази. Вони відрізнятимуться за складом та структурою від вихідних зерен і зазвичай розкидані між ними в вигляді окремих частинок. Такі частинки другої фази можуть значною мірою впливати на фізичні властивості матеріалу, що залежить від їх розміру, форми і розподілу в матриці.

Логічно, що розчинність компонентів у твердому розчині зростатиме з підвищенням температури. Друга фаза при цьому зникає внаслідок дифузії її атомів, які стануть частиною твердого розчину. Такий тип ТО називається обробкою на твердий розчин. В низьколегованих мідних сплавах, легуваних хромом та цирконієм, обробку на твердий розчин проводять за температур близько 800...1000 °С [83-86].

Якщо твердий розчин, що відповідає певній температурі, досить швидко охолодити, то однофазний твердий розчин буде збережено. І хоча його структура

теоретично повинна бути двофазною – швидкість дифузії буде наскільки мала, що структуру твердого розчину можна вважати практично стабільною. Якщо ж після цього матеріал нагріти до температури, що не виходить за межі двофазної області, але яка забезпечувала б швидку дифузію, то можна отримати виділення другої фази у високодисперсній формі. Обираючи правильну тривалість та температуру старіння, можна контролювати розміри зерен, що дозволяє досягнути високої дисперсності часток, значно підвищуючи міцність матеріалу. Для мідних сплавів, легованих хромом та цирконієм, старіння зразків проводять при температурах 250...550 °C [84, 86].

Часто ТО передбачається дуже швидке охолодження – загартування. Основною метою загартування є максимальне збереження структури, яка виникає в сплаві за підвищених температур. Загартування зазвичай проводять або в воді, або в маслі.

Рекристалізаційний відпал є поширеною технологічною стадією виробництва напівфабрикатів міді і сплавів на її основі. Температуру відпалу зазвичай обирають на 100-200 °C вище температури початку рекристалізації сплаву, враховуючи вплив на неї легуючих компонентів. Метою такого відпалу є зниження міцності та відновлення пластичності матеріалу після деформації, отримання певної кристалографічної текстури та розмірів зерна. Після рекристалізаційного відпалу часто застосовують холодну прокатку. В деяких випадках такий відпал може викликати анізотропію властивостей за рахунок формування переважаючої орієнтованості кристалів в об'єму деталі [83-87].

Під відпалом для зняття внутрішніх напружень розуміють нагрівання сплаву до порівняно низької температури, за якої зникають неоднорідності розподілу внутрішніх напружень. Завдяки відпалу послаблюється тенденція до розтріскування сплаву, особливо в корозійних середовищах.

Ізотермічний відпал використовують вибірково, залежно від потрібних властивостей та структури сплаву. Для хром-цирконієвих бронз температури ізотермічного відпалу не перевищують 550...600 °C [84, 85].

Аналіз різних процесів і способів зміцнення показав [86, 87], що для сплавів подвійних систем міді з хромом або цирконієм домінуючим механізмом підвищення властивостей є дислокаційне зміцнення. Тому для досягнення максимальних механічних властивостей доцільно вибирати такий спосіб обробки сплавів, який забезпечує в них підвищену щільність дислокацій.

Пластична деформація супроводжується збільшенням щільності дислокацій. Під час взаємодії дислокацій між собою та межами зерен і частинками при пластичній деформації, утворюються дислокаційні осередки або субграниці. В результаті цього зменшуються довжини вільного пробігу дислокацій, що сприяє зниженню пластичності [87]. Сукупність перелічених вище змін призводить до формування специфічної мікроструктури [88].

Методи інтенсивної пластичної деформації (ІПД) дають можливість формувати однорідну наноструктуру по всьому об'єму зразка з великокутовими межами зерен. На даний час існує кілька найбільш широко використовуваних схем ІПД:

- Кручення під високим тиском (КВТ).
- Рівноканальне кутове пресування (РККП).
- Всебічне кування (мультиосьова деформація, знакозмінний згин, кумулятивна прокатка, гвинтове пресування та ін.).
- Загальні методи деформації (прокатка, волочіння, пресування).

Загальні методи пресування призводять до зменшення поперечного перерізу заготовки та не призводять до значних ступенів подрібнення зерна. КВТ і РККП дозволяють деформувати заготовку без зміни кінцевих перерізу та форми, досягаючи необхідних високих ступенів деформації та подрібнення зерна.

Методи ІПД, що базуються на здвигу слоїв матеріалу, досягають достатньо високого ступеню деформації лише за рахунок багатократної обробки. Однак при цьому вони не забезпечують однорідного розподілу за параметрами напруженого та деформованого станів.

Порівняно з іншими методами пластичної деформації, РККП дозволяє отримати найбільш однорідну субмікрокристалічну структуру матеріалу і

найбільш співставні результати за бажаними фізичними властивостями. Структура одержаних зразків залежить не лише від природи металу й прикладеної деформації, а й від технічних параметрів (розмір, форма каналу, напрям проходу заготовки через канали). Якщо сплав важко деформується за звичайних умов, тоді РККП проводять при підвищених температурах.

Методом КВТ у виливках формуються наноструктури з нерівновісними великокутовими межами зерен. Після деформації крученням як вихідні, так і одержані зразки мають форму дисків. При цьому зразки розміщують між бойками та стискають під тиском в декілька ГПа. Нижній боек починає обертатись і сили поверхневого тертя змушують зразок деформуватись здвигом. В результаті КВТ, навіть за значних деформацій, зразок не руйнується [89, 90].

Найчастіше для підвищення властивостей виробів з жароміцних мідних електротехнічних сплавів використовують такі методи ПД як РККП, рідше КВТ та прокатку. Часто вони помітно підвищують вартість кінцевої продукції, тому важливою задачею є максимальне спрощення деформаційної обробки, яка багато в чому залежить і від складу сплавів.

В табл. 1.4 наведені приклади одержання відомих мідних сплавів з високими механічними та кондуктивними властивостями, легованих хромом та ванадієм. Помітно значний вплив легування хромом на міцнісні характеристики. При цьому малий вміст хрому в сплавах та якісно підібрані режими ТО і деформації призводять до незначного зниження електропровідності, порівняно з даними рис. 1.1.

При цьому прикладів одержання мідних сплавів системи Cu-V литтям на даний момент не існує, а відомі сплави цієї системи одержують методами порошкової металургії.

Легування хромом та цирконієм дозволяє отримувати вищі механічні та технологічні властивості, особливо в плані жароміцності мідних сплавів. При комплексному легуванні для досягнення відповідних властивостей необхідний менший вміст легуючих компонентів, ніж при легуванні хромом чи цирконієм

окремо. Зниження вмісту хрому та цирконію позитивно впливає на кондуктивні властивості, що зумовлює більше поширення сплавів цих систем.

Таблиця 1.4 Електропровідність та міцність досліджених мідних сплавів, легованих хромом та ванадієм при різному складі, режимів ТО та пластичної деформації

Сплав	Термічна обробка	Тип пластичної деформації	σ_B , МПа	Електро-провідність, % IACS
Cu (індукційна плавка) [91]	відпал: 1 год при 500 °C	РККП	381	-
Cu-0,36Cr (порошкова металургія) [92]	обр. тверд. розч. при 1040 °C (30 хв.), охолодження в солений воді	РККП	445	70
Cu-0,5Cr (індукційна плавка) [93]	обр. тверд. розч. при 1000 °C (30 хв.), охолодження в солений воді; старіння при 450 °C (60 хв.)	РККП	554	84
Cu-4Cr (індукційна плавка) [94]	старіння при 500 °C (1000 хв.)	РККП	900	70
Cu-0,6Cr (індукційна плавка) [95]	обр. тверд. розч. при 1025 °C (60 хв.); старіння при 500 °C (120 хв.)	АРВ	539	83
		КВТ	491	85
Cu-2,4V (порошкова металургія) [96]	відпал при 500 °C (60 хв.) в атмосфері водню	гаряче прес. у вакуумі	404	79

РККП – рівноканальне кутове пресування

КВТ – кручення високого тиску

АРВ – накопичувальне склеювання валків

Приклади відомих сплавів низьколегованих хром-цирконієвих бронз, їх одержання, типи ТО та пластичної деформації та отримані в результаті значення міцності та електропровідності наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 Електропровідність та міцність досліджених Cu-Cr-Zr сплавів різного складу, режимів ТО та пластичної деформації

Сплав	Термічна обробка	Тип пластичної деформації	σ_b , МПа	Електропровідність, % IACS
Cu-0,5Cr-0,03Zr (плавка в атмосфері аргону) [97]	обр. тверд. розч. при 1000 °C (120 хв.) в атмосфері аргону, охолодження в воді; старіння при 500 °C (150 хв.) в атмосфері аргону	холодна деформація	-	86
Cu-0,5Cr-0,15Zr (плавка в атмосфері аргону) [97]			-	90
Cu-0,8Cr-0,2Zr (індукційна плавка) [98]	обр. тверд. розч. при 980 °C (60 хв.), охолодження в воді; старіння при 450 °C (240 хв.); відпал від 200 до 600 °C з інтервалом в 50 °C (60 хв.)	холодна деформація	536	85,3
Cu-0,7Cr-0,08Zr (індукційна плавка) [99]	обр. тверд. розч. при 1000 °C (60 хв.), охолодження в воді	РККП	470	-
Cu-0,65Cr-0,08Zr (порошкова металургія) [99]	відпал при 450 °C (60 хв.) в вакуумі	РККП	533	-
Cu-0,85Cr-0,07Zr (індукційна плавка) [100]	обр. тверд. розч. при 1000 °C (120 хв.), ох. в солений воді; старіння при 500 °C (240 хв.)	АРВ	625	79
Cu-0,45Cr-0,12Zr (індукційна плавка) [101]	обр. тверд. розч. при 1000 °C (120 хв.), ох. в воді; старіння при 460 °C (90 хв.)	РККП	676	73
Cu-1Cr-0,1Zr (індукційна плавка) [102]	обр. тверд. розч. при 950 °C (60 хв.), ох. в воді; старіння при 450 °C	РККП	700	-
Cu-0,83Cr-0,14Zr (індукційна плавка) [102]	обр. тверд. розч. при 960 °C (120 хв.), ох. в воді; старіння при 480 °C (100 хв.)	КВТ	702	-

2 МАТЕРІАЛИ, ОБЛАДНАННЯ, ТЕХНОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

Методика проведення досліджень містить описання шихтових матеріалів, характеристики технологічного устаткування, планування етапів проведення експериментів, огляд обладнання та методик для визначення структурно-фазових характеристик і властивостей одержаних сплавів.

2.1 Характеристика шихтових матеріалів

В процесі досліджень виплавлялись зразки сплавів Cu-V з вмістом ванадію від 0,1 до 2,0 мас.% та зразки хром-цирконієвих бронз, легованих ванадієм та гафнієм. В якості шихтових матеріалів використовували чисту мідь марок від М0 до М3 у вигляді стружки, відходів та лому, кусковий ванадій ВнМ-1, цирконій кусковий КТЦ-Б, хром ПХА та гафній ГФИ1 у вигляді порошку. На рис. 2.1 показано зовнішній вигляд шихтових матеріалів. Їх стандарти та хімічні склади зазначені в табл. 2.1.

Плавки з отриманням виливків дослідних сплавів проводились як з використанням чистих компонентів, так і додаванням до відходів попередніх плавок мідної стружки та відходів попередніх плавок. Зразки сплавів Cu-Cr-Zr-V та Cu-Cr-Zr-Hf-V були отримані переплавом зразків сплавів Cu-V з міддю та відходами попередніх плавок сплавів Cu-Cr-Zr-V.

Використовуючи відходи у якості шихти можна підвищити економічну ефективність процесу ЕПП з ЕМП розплаву з точки зору енерго- та ресурсозбереження. [103, 104].



а



б



в



г

Рисунок 2.1 Загальний вигляд шихтових матеріалів:

а – мідна стружка;

б – ванадій кусковий марки ВнМ-1;

в – порошок хрому;

г – цирконій

Таблиця 2.1 Хімічний склад шихтових матеріалів

Компонент	Стандарт	Хімічний склад, мас. % (не більше)							
		основа	Fe	Mo	Zr	Si	Cr	C	інше
Мідь МЗ	ГОСТ 859-2001	Cu	0,05	-	-	0,01	-	-	0,5
ванадій ВНМ-1	ТУ 48-4-272-73	V	0,15	-	-	0,2	0,01	-	0,2
Хром ПХА	ТУ 14-00186482-051-2005	Cr	0,5	-	-	0,2	99,0	0,03	0,5
Цирконій КТЦ марки Б	ТУ 25012091.00 1-94	Zr	0,07	0,005	-	0,04	0,005	0,02	0,04 Hf
Гафній ГФИ1	ГОСТ 22517-77	Hf	0,04	0,1	1,0	0,005	0,03	0,01	0,2

2.2 Технологічне обладнання

Для виготовлення експериментальних зразків використовували наступне технологічне обладнання: електронно-променевою ливарну установку ЕПЛУ-4, змонтовану на базі вакуумно-індукційної печі ІСВ-0,04; плавильно-заливальний тигель з системою електромагнітного перемішування розплаву; сталеві кристалізатори для одержання циліндричних заготовок різного діаметру, а також плоских виливків; лабораторна індукційна піч.

Електронно-променева ливарна установка ЕПЛУ-4. Схема установки та її зовнішній вигляд показані на рис. 2.2. Технічні характеристики установки наведені в табл. 2.2.

Джерелом нагріву металу при електронно-променевій плавці виступає електронний промінь, який генерується електронно-променевою гарматою. В установці ЕПЛУ-4 використовується гармата високовольтного тліючого розряду з аксіальним типом розташування по відношенню до плавильної ємності. Робочий тиск у камері установки не перевищує 1,33 Па. Він забезпечується комплексом вакуумних насосів: механічні насоси для попереднього розрідження

камери та паромасляні насоси для формування потрібного рівня вакууму при роботі установки та існування променю.

Під час плавки металу в тиглі відбувається поступове нагрівання та розплавлення шихти. Після формування на поверхні дзеркала розплаву вмикають електромагнітне перемішування розплаву (ЕМП). Електромагнітні поля викликають рух рідкого металу, який віддає тепло твердому металу знизу, при цьому продовжуючи нагріватися за рахунок електронного променю. Таким чином, об'єм рідкого металу поступово збільшується від верхньої частини тигля до його дна, а також від центру до стінок. ЕМП розплаву також сприяє вирівнюванню температури та гомогенізації хімічного складу по всьому об'єму рідкометалевої ванни. Протягом всього процесу потужність електронно-променевого нагріву (ЕПН) поступово збільшується.

Таблиця 2.2 Основні технічні характеристики електронно-променевої ливарної установки ЕПЛУ-4

Найменування характеристики	Значення
Об'єм плавильної камери, м ³	2,2
Тип електронно-променевої гармати	ВТР
Макс. потужність нагріву променем, кВт	90
Напруга електронно-променевого нагріву, кВ	24-30
Тип плавильного тигля	Графітовий з системою ЕМП
Ємність плавильних тиглів	2-40 кг по міді
Режим роботи установки	Періодичний
Вакуум в камері під час плавки, Па	0,13-1,3

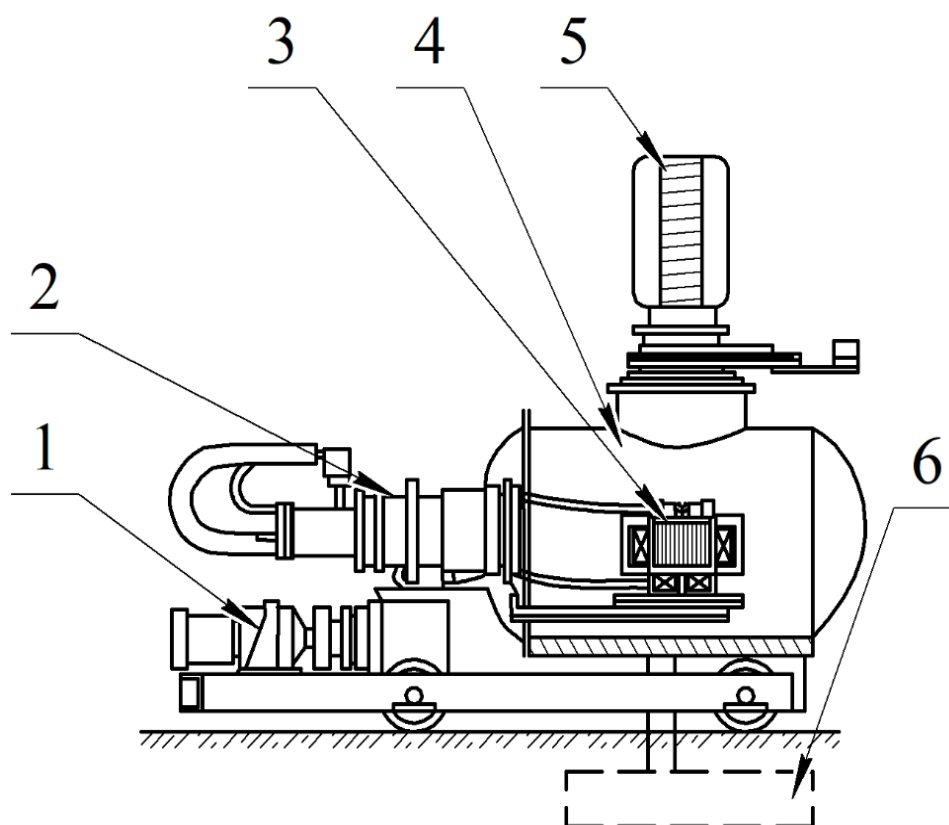


Рисунок 2.2 Схема і загальний вигляд установки ЕПЛУ-4: 1 – механізм переміщення кришки; 2 – механізм повороту тигля; 3 – тигель; 4 – вакуумна камера; 5 – електронно-променева гармата; 6 – вакуумні насоси

Плавильно-заливальний тигель з системою електромагнітного перемішування розплаву. В дослідженнях використовувався графітовий тигель, який розміщувався всередині мідного секційного тигля з СЕМП розплаву. Графітовий тигель в такому варіанті застосування має коефіцієнт зливу розплаву 0,9 (90 %). Секційний тигель дозволяє розміщувати графітову ємність, яка розрахована на максимальну масу мідного розплаву близько 40 кг. Для досліджень використовували тиглі, розраховані на масу мідного розплаву до 5 кг.

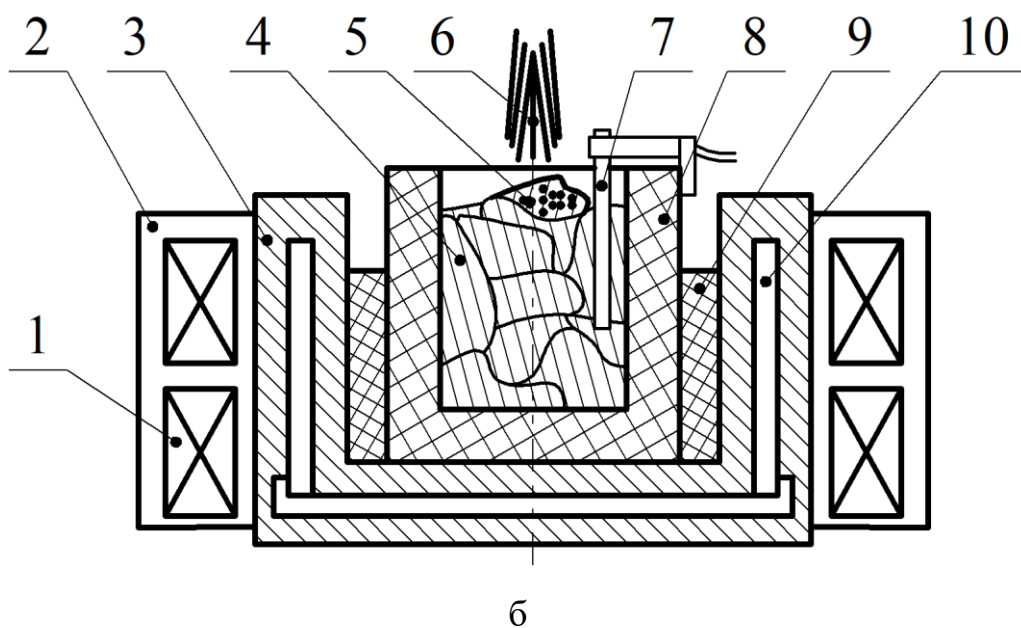
Система електромагнітного перемішування (СЕМП) розплаву в тиглі являє собою бокову конструкцію з двох індукційних котушок. Електроживлення котушок здійснюється струмом промислової частоти при напрузі 20 В та силі струму 650 А для верхньої котушки та 48 В і 800 А для нижньої. Котушки виготовлені з мідних трубок діаметром 12 мм і охолоджуються водою окремо від тигля.

Система електромагнітного перемішування розплаву має два режими: від центру до стінок тигля і від стінок до центру. Перший режим використовується для створення об'єму розплаву та швидкого його нагріву. При цьому розмивається метал біля стінок тигля, а температура на поверхні дзеркала рідкометалевої ванни майже не змінюється. Другий режим використовується для розмивання дна тигля.

Загальний вигляд та схема розміщення графітового тигля в мідному секційному тиглі з СЕМП, які використовувалися для плавки і лиття дослідних мідних сплавів, представлені на рис. 2.3.



а



б

Рисунок 2.3 Загальний вигляд (а) та схема (б) графітового тигля:
 1 – катушки перемішування; 2 – магнітопровід; 3 – плавильна ємність;
 4 – основна шихта; 5 – тугоплавка шихта; 6 – промінь; 7 – термопара;
 8 – графітовий тигель; 9 – графітові вставки; 10 – канали охолодження

Кристалізатори. Метал заливався у стаціонарні сталеві форми для одержання циліндричних та прямокутних зразків різних розмірів та маси.

Сталь є одним з найкращих матеріалів, з яких виготовляють багаторазові форми для лиття мідних сплавів. Крім того, виготовлення таких форм не є дорогим, а їх експлуатація є простою та надійною. Також умови проведення дослідів із застосуванням сталевих кристалізаторах наближаються до промислових, де також важливі простота та якість.

Іншою перевагою сталевих ливарних форм є можливість забезпечувати досить швидку кристалізацію, що є важливим для виконання задач представленої роботи, оскільки при одержанні виливків сплавів, в яких міститься ванадій, потрібно зупинити зворотню седиментацію та отримати максимально дрібнозернисту структуру та високу легованість матриці.

Також метою дослідження було оцінити можливості створення технології отримання якісного лиття у вигляді малогабаритних циліндричних і плоских заготовок для подальшої деформаційної обробки.

Кристалізатори розміщувались перпендикулярно до плавильного тигля на спеціальному столі. Передбачався стик приймальної чаші та зливного носка. Заливка розплаву відбувалась одночасно з поворотом тигля і тривала менше десяти секунд.

Для оснащення кристалізаторів використовували графітові приймальні чаші та графітові проміжні вставки, які давали можливість направляти потік розплаву, або дозувати його для зміни гідродинаміки заповнення форми і перемішування в ній розплаву власним потоком.

Загальний вигляд кристалізаторів різних типів та розмірів, які використовувались для проведення експериментів, зображено на рис. 2.4.



а



б



в

Рисунок 2.4 Загальний вигляд сталевих форм, що використовувались для отримання сплавів системи Cu-V: а – форма для одержання плити товщиною 10 мм; б – форма для одержання пластин товщиною 10 і 20 мм; в – форма для одержання циліндричного виливка діаметром 32 мм та висотою до 250 мм

Ливарна індукційна лабораторна піч. З метою встановлення ефективності переробки експериментальних сплавів, деякі з них переплавляли класичним індукційним способом без захисної атмосфери. Для цього використовувалась лабораторна індукційна піч потужністю 10 кВт та частотою 30 кГц, зовнішній вигляд якої показано на рис. 2.5. Переплав проводили в графітовому тиглі при температурі близько 1250 °С.

Якщо приготування сплавів в електронно-променевій печі з використанням чистих компонентів було потрібне для ефективного розплавлення та засвоєння останніх, то індукційний переплав таких сплавів мав показати, чи буде відбуватися спливання ванадію в розплаві. Іншим важливим аспектом для оцінювання було порівняння одержаних структур, розміру та розподілу армуючих частинок.



Рисунок 2.5. Зовнішній вигляд лабораторної індукційної печі

2.3 Приготування розплавів

Для отримання дослідних зразків мідних сплавів необхідно було розробити технологічні режими плавлення та лиття сплавів точного хімічного складу. Для цього потрібно було ретельно контролювати склад шихти та порівнювати вміст компонентів в шихті та виливку. Технологічні режими одержання сплавів розробляли поступово, аналізуючи перебіг процесу та одержані результати.

Досліди проводилися в кілька етапів. На першому етапі був виплавлений сплав Cu-2,0 мас.% V з використанням мідної стружки та кускового ванадію. В подальших експериментах вміст ванадію в сплаві знижувався, при цьому в якості шихтових матеріалів використовувались залишки попередніх виливків. Були виплавлені сплави: Cu-1,5 мас.% V, Cu-1,0 мас.% V і Cu-0,2 мас.% V. Метою цього етапу було встановити залежність розподілу та розміру ванадієвих включень від його вмісту. Режимы плавки записувалися і аналізувалися.

На рисунку 2.6 для прикладу наведено технологічний режим виплавки сплаву Cu-1,5 мас.% V. На перших хвилинах плавки вакуум схильний коливатись у зв'язку з випаровуванням залишкового бруду. Тому підігрів та плавлення шихти розпочинають на невеликих потужностях, поступово збільшуючи їх. Після формування рідкометалевої ванни вмикали електромагнітне перемішування, після чого також було помітне тимчасове зниження вакууму. Це пов'язано з інтенсифікацією рафінування розплаву. Після нетривалого часу вакуум в камері підвищується і подальше його падіння можна пов'язувати тільки з випаровуванням міді на останніх етапах плавки. На останніх етапах приготування розплавів потужність нагріву може досягати 30-60 кВт в залежності від потрібної температури розплаву. Вона, в свою чергу, визначається умовами, що диктує фазова діаграма стану системи Cu-V, а саме – температурно-концентраційними умовами існування гомогенного розплаву вище області розшарування.

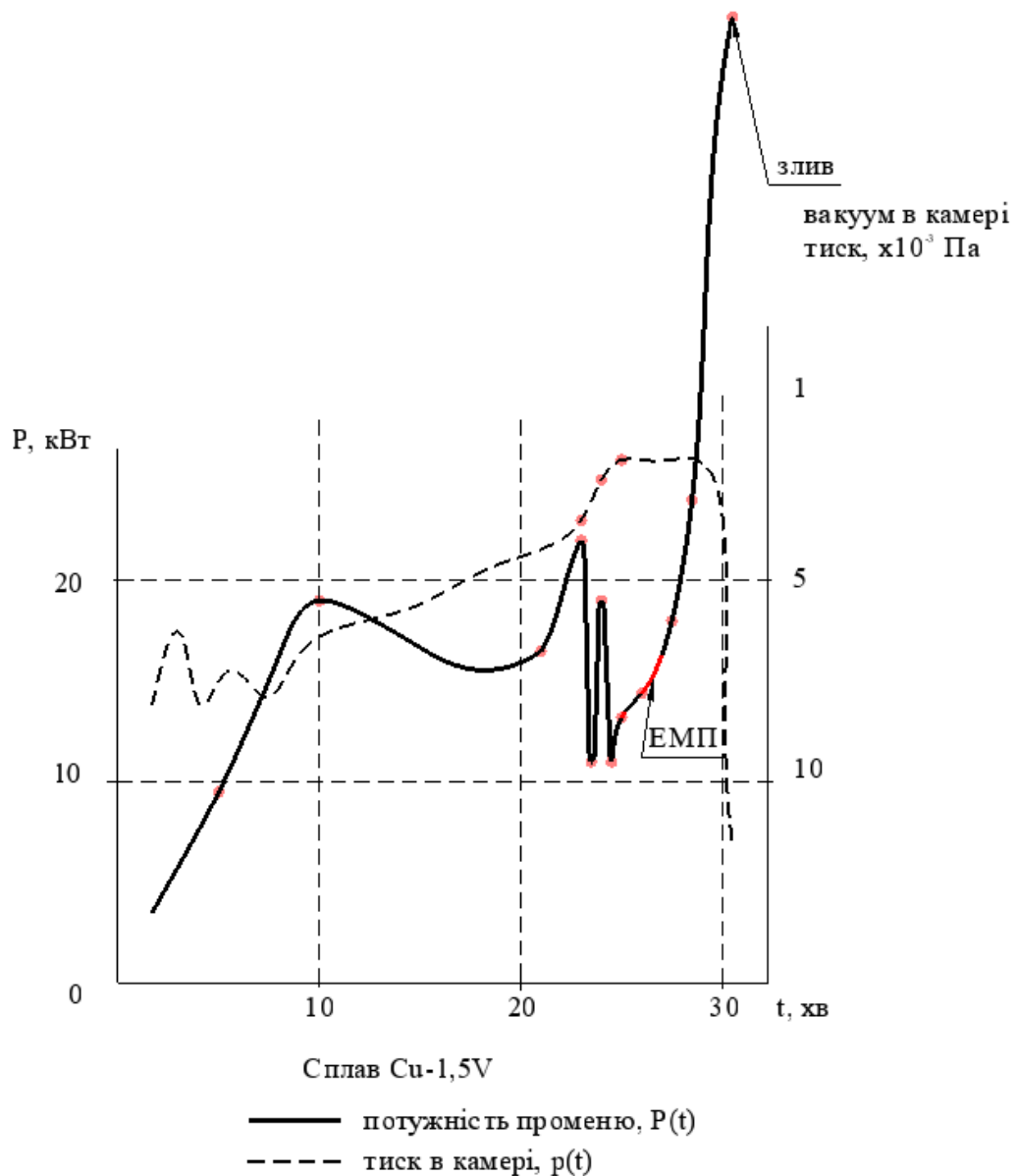


Рисунок 2.6 Режим виплавки сплаву Cu-1,5 мас.% V в умовах ЕПЛТ

Після оцінки будови виливків експериментальних сплавів було зроблено висновки, що одним з найбільш доцільних для використання є сплав на основі міді, який містить близько 0,2 мас.% ванадію. Після цього проводили додаткові експерименти над цим сплавом, а саме — змінювали ливарні форми, щоб встановити вплив конфігурації виливків та інтенсивності тепловідведення на розподіл частинок ванадію та їх розмір.

Більш складні сплави виплавляли за таким самим принципом. За основу для їх одержання була взята інформація про найбільш широке використання

сплавів системи Cu-Cr-Zr, як одночасно жароміцних та електропровідних. Було вирішено знизити до мінімуму вміст хрому та цирконію і додати інші елементи, в першу чергу – ванадій.

Відмінною особливістю у виплавці таких сплавів було те, що при відносно високому вмісті хрому може відбуватися його інтенсивне випаровування, що заважає роботі електронно-променевої гармати і призводить до періодичного її вимкнення. Хром, як і ванадій, легший за мідь, тому в розплаві вони до певного часу знаходяться на поверхні рідкометалевої ванни, допоки перегрів та електромагнітне перемішування не розчинять їх повністю. Завдяки тому, що використовується графітовий тигель при вимиканні нагріву розплав не встигає сильно охолотитися і процес можна продовжувати після відновлення рівня вакууму. Проте найефективнішим способом запобігти вимиканню гармати виявилось змістити центр тигля в сторону від точки падіння променя, коли він фокусується електромагнітним полем. Приклад режиму виплавки багатокomпонентного сплаву показано на рис. 2.7.

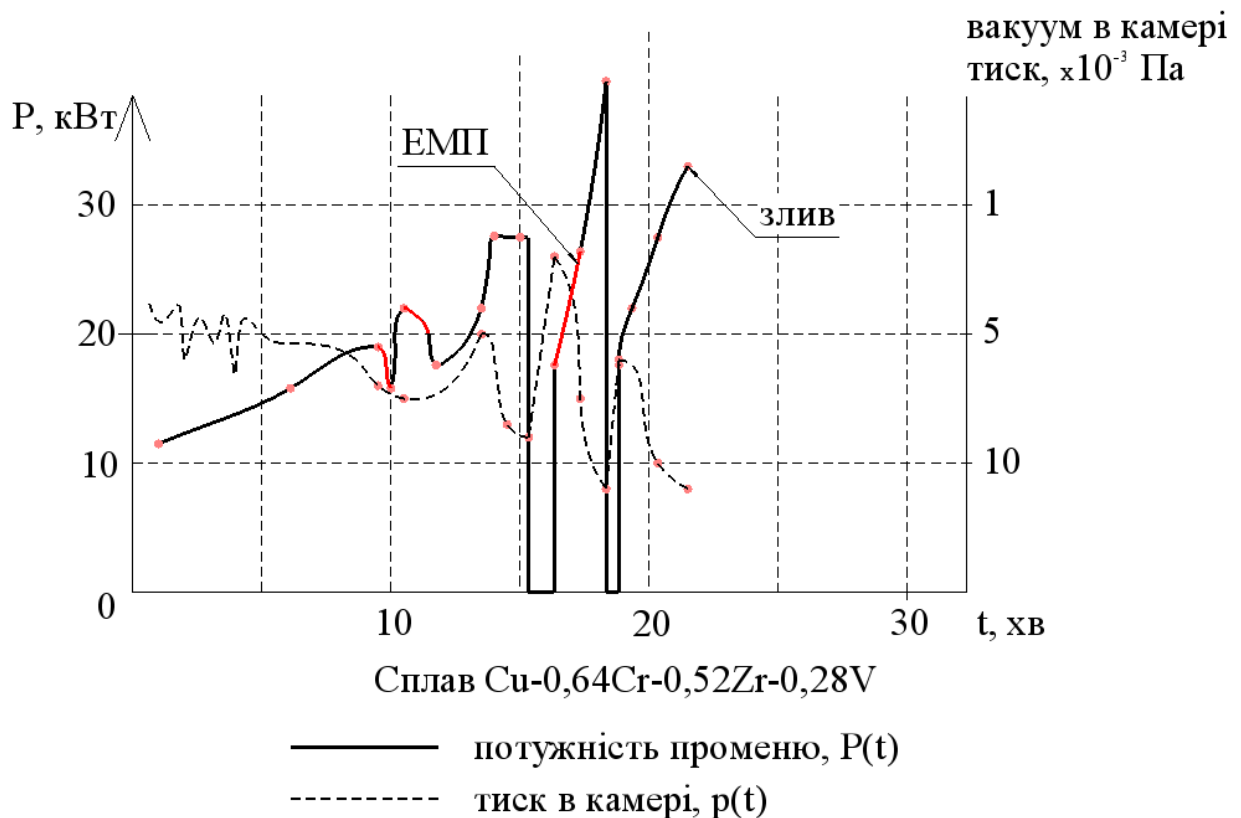


Рисунок 2.7 Режим виплавки сплаву Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V

Зменшення вмісту легуючих елементів в шихтових матеріалах, більш компактне завантаження шихти та переплав відходів сплавів таких самих систем призводять до мінімального коливання рівня вакууму на початку плавки в іншому зразку $\text{Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V}$. Виділення газів проходить менш інтенсивно, а формування рідкометалевої ванни розплаву відбувається на 30-40% швидше. Основний процес плавки відбувався при схожій на попередні потужності променю на рівні 25-30 кВт, а загальна тривалість процесу при одержанні 1,5 кг розплаву складала 20-22 хв. Відповідний режим наведено на рис. 2.8.

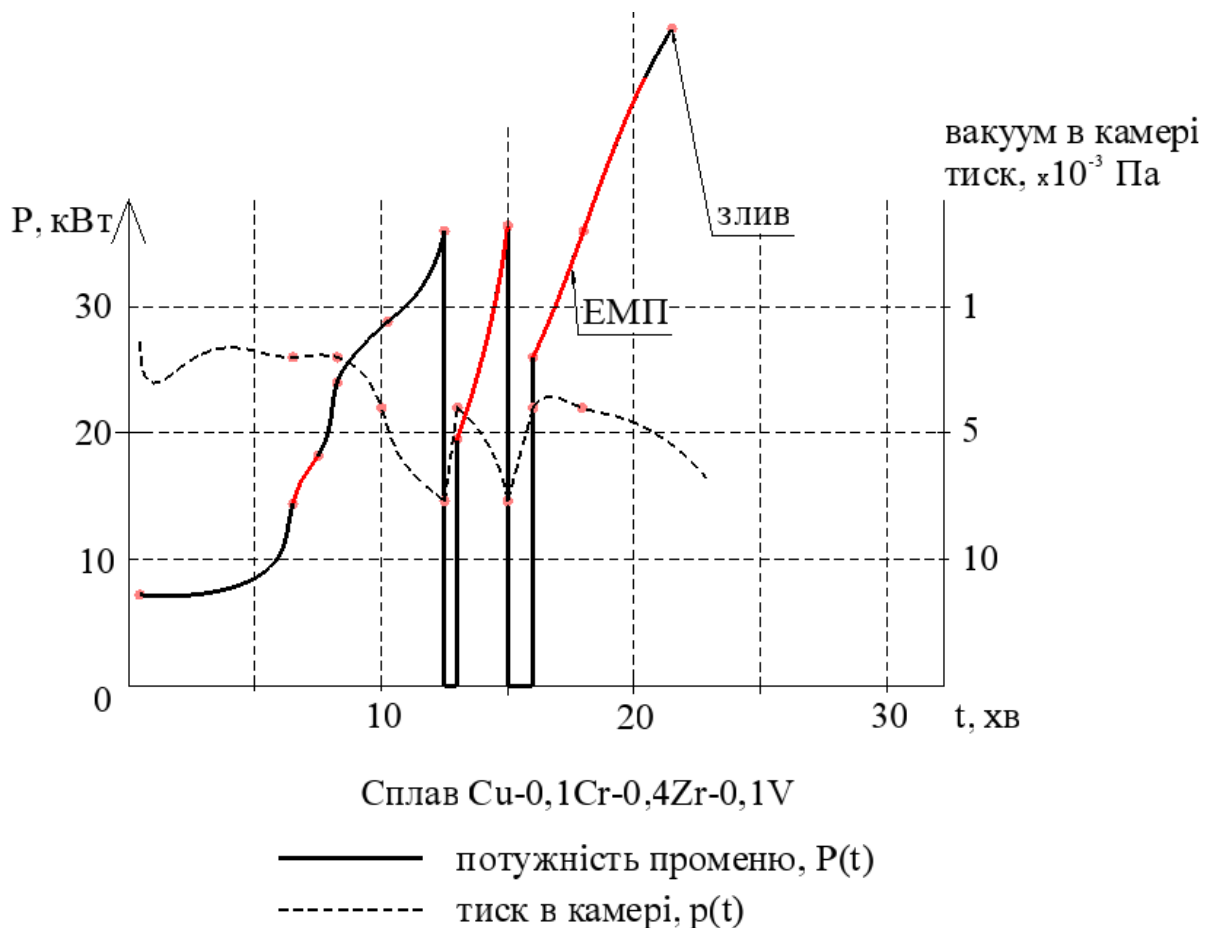


Рисунок 2.8 Режим виплавки сплаву $\text{Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V}$

Таким чином, при одержанні більших об'ємів розплаву закономірно збільшується і тривалість досягнення рідкометалевої ванни до двох разів для

маси 6 кг. Підвищення тривалості основної частини процесу з електромагнітним перемішуванням зростає до 50%. Власне, збільшення об'ємів розплаву в 4 рази призводить до збільшення тривалості процесу його приготування до двох разів.

На прикладі сплаву $\text{Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V}$ встановлено, що при використанні 100% некомпактної шихти, яка складається з чистих компонентів, злитий розплав становить 65% від початкової маси завантаження. Частина компонентів (до 15%) випаровується і частина залишається в тиглі чи втрачається при розбризуванні під час заливання у форму. Зазвичай, в ливарну форму потрапляє понад 80% розплаву, але певна частина майже завжди залишається в тиглі та містить підвищену кількість тугоплавких компонентів.

2.4 Пластична деформація та термічна обробка дослідних сплавів

В процесі досліджень деякі зразки піддавались деформаційній та термічній обробці. За даними [86], структура литих мідних сплавів є малочутливою до термічної обробки. Найбільший ефект від неї досягається у поєднанні з попередньою пластичною деформацією та наступним старінням сплаву [86, 105]. Досить наочно можна таким чином оцінити вплив хімічного складу сплавів на рекристалізаційні процеси.

Режими термічної обробки дослідних сплавів обрано згідно даних [86, 106]. Після деформації зразків (ступінь деформації складала близько 100% (коефіцієнт деформації 2)) їх нагрівали до 900 °С, витримували протягом 40 хвилин, гартували у воду та піддавали старінню протягом 90 хвилин при температурі 450 °С.

2.5 Вивчення структури та властивостей досліджуваних сплавів

В ході проведення досліджень вивчали хімічний та фазовий склад, структуру, механічні та експлуатаційні властивості сплавів при кімнатній та підвищеній температурі.

Зразки вирізали з різних частин зливка нижче потенційної зони усадкової раковини, яка складала приблизно 5 см від межі «зливок – литникова чаша». Темплети механічно обробляли, після чого з них робили макрошліфи за стандартною методикою [107]. Макроструктура проявлялася з використанням 5% водного розчину хлориду заліза FeCl_3 . Такі травники рекомендовані для роботи з мідними сплавами згідно [108].

Дослідження мікроструктури проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопу TESCAN VEGA3 четвертого покоління, здатним проводити локальний хімічний аналіз фаз і структурних складових за допомогою аналітичної приставки Bruker, що власне і забезпечує EDX та XRF аналіз. Мікроскопи даного типу мають максимальну роздільну здатність 1,5 нм. [109].

Аналіз хімічного складу сплавів проводили за допомогою рентгенофлуоресцентного спектрометра Expert 3L. Цей спектрометр працює на основі рентгенофлуоресцентного аналізу – методу, який використовується для визначення елементного складу речовини шляхом реєстрації рентгенівського випромінювання, що виникає при взаємодії рентгенівських променів з атомами речовини. Елементний аналіз проводиться від магнію до урану.

Міцність і пластичність сплавів визначали методом руйнівного контролю, шляхом випробувань на розтягування. Для цього використовувалися стандартні циліндричні зразки.

Дослідження механічних властивостей проводили на універсальній сервогідравлічній машині Instron 8802, яка забезпечує випробування на розтяг, стиск та згин. Машина має кліматичну камеру і високотемпературну піч із широким набором захватів і пристосувань для затиску зразків різних типів і деталей при статичних та циклічних випробуваннях у діапазоні температур від мінус 150°C до плюс 1000°C. Максимальне випробувальне зусилля до 25 кН.

Випробування проводились за нормальних температурних умов (20 °C) та високих температур: 300 °C для зразків Cu-V сплавів та 500 °C для зразків сплаву Cu-Cr-Zr-V сплавів відповідно до [110-114]. Досліджувані зразки були як в литому стані, так і після деформаційної та термічної обробки.



Рисунок 2.9 Універсальна сервогідравлічна машина Instron 8802

Електричний опір досліджуваних зразків визначали чотиризондовим методом. Такий спосіб широко використовується для визначення провідних властивостей сплавів завдяки точності та простоті. Він полягає у встановленні зміни значень напруги на ділянці зразку, який є частиною електричного кола [115, 116].

Випробування проводили на базі установки ВУП-5М, оснащений спеціальним модулем (рис. 2.10) в середовищі вакууму. Схема роботи показана на рис. 2.11. На крайні зонди подається струм силою 400 мА та напругою 50 мВ. При зміні матеріалів, які мають різний опір, змінюється вимірювана напруга, величину котрої беремо для порівняння. Аналізуючи різницю напруги на нановольтметрі, можна визначити електроопір зразка.

За умови однакових відстаней між зондами питомий електроопір при лінійному розташуванні зондів за чотирьохзондовим методом визначають за формулою (2.1):

$$\rho_{\text{ел}} = 2\pi \cdot \frac{\Delta U \cdot l}{I} \quad (2.1),$$

де ΔU – значення напруги між двома середніми зондами, В; l – відстань між зондами, м; I – сила струму джерела, А.



а

б

Рисунок 2.10 Загальний вигляд установки ВУП-5М (а) та приставки для вимірювання опору чотирьохзондовим способом (б)

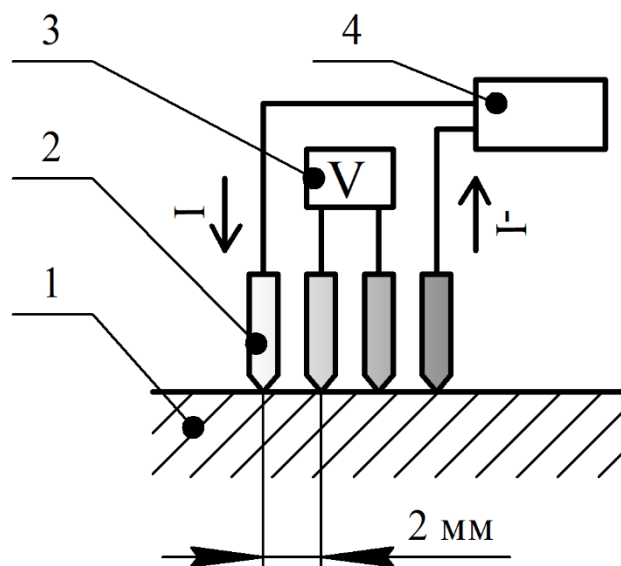


Рисунок 2.11 Схема вимірювання чотирьохзондовим методом:
1 – досліджуваний зразок; 2 – зонди з карбіду вольфраму; 3 – нановольтметр;
4 – джерело постійного струму

Стійкість до зношування оцінювали за втратою маси (Δm) тіла зразка 1 і контртіла 2 (мідь марки М1) за умов ковзання без змащення (рис. 2.12) [117] за питомого контактного навантаження 0,25 МПа на шляху 5 км.

Відносну зносостійкість розраховували за формулою (2.2):

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_{\text{еталон}} \cdot \rho_x}{\Delta m_x \cdot \rho_{\text{еталон}}} \quad (2.2),$$

де $\Delta m_{\text{еталон}}$ – втрата маси контртіла, г; Δm_x – втрата маси досліджуваного зразка, г; $\rho_{\text{еталон}}$ – питома густина контртіла, кг/м³; ρ_x – питома густина зразка, кг/м³.

При цьому питому густину зразка визначали за правилом адитивності, відносно масових складових його компонентів (2.3):

$$\rho_x = \frac{100}{\chi_1/\rho_1 + \chi_2/\rho_2 + \dots + \chi_n/\rho_n} \quad (2.3),$$

де χ_i – масовий вміст елементу, %; ρ_i – питома густина елементу, кг/м³.

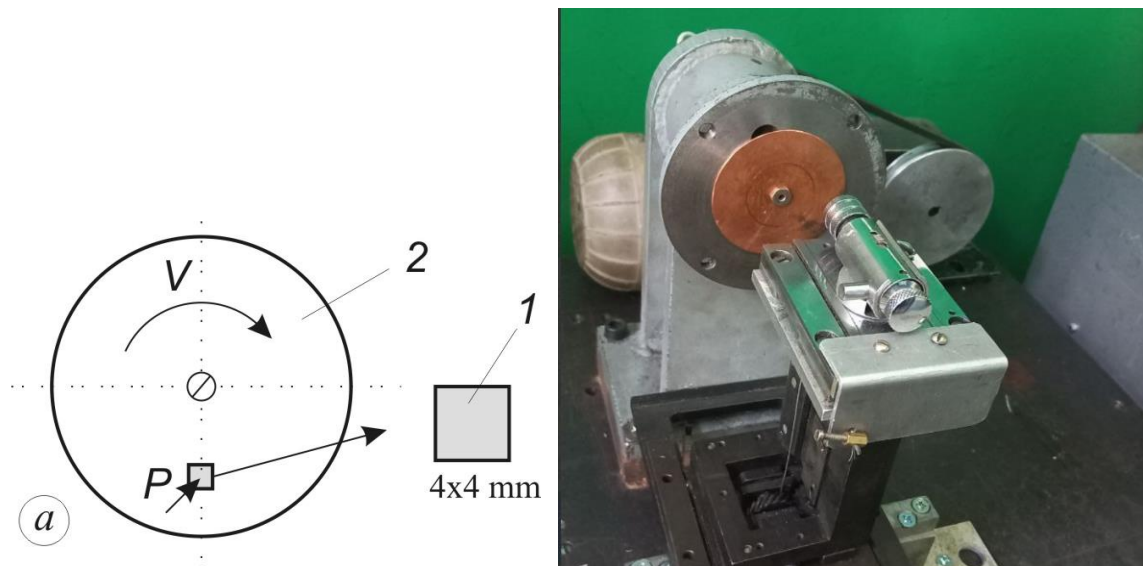


Рисунок 2.12 Схема випробувань на зношування: 1 – зразок; 2 – контртіло; праворуч – загальний вигляд

2.6 Висновки до розділу

1. В основі одержання зразків експериментальних сплавів лежить електронно-променева ливарна технологія, яка дозволяє ефективно переробляти низькоякісні відходи міді, рафінуючи. В даних умовах можливе приготування гомогенних розплавів монотектичних систем на основі міді з тугоплавкими та високореакційними компонентами.

2. Комплекс методів та методик, які використовувалися в роботі, дозволяє отримати повну та всебічну інформацію про властивості отриманих експериментальних мідних сплавів. Ця інформація дозволяє порівнювати властивості сплавів з найближчими відомими аналогами та визначити вплив складу шихтових матеріалів та умов плавки на їхню структуру та властивості.

3 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАЛИВКИ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cu-V

Розподіл включень ванадію та їх розміри є одним з ключових параметрів, що впливають на властивості сплавів системи Cu-V. Теоретичне та комп'ютерне моделювання процесу заливки та кристалізації сплаву дозволяє визначити фактори, від яких залежать розміри та розподіл цих включень в твердому стані. Розділ присвячено сучасним методам комп'ютерного моделювання, які можуть підсилювати теоретичний аналіз впливу зміни параметрів лиття та складу розплаву в широких межах, що дозволяє зменшити кількість необхідних експериментальних плавок.

3.1 Гідродинаміка кристалізації розплаву системи Cu-V

Ванадій є фактично нерозчинним в міді. За умов знаходження міді та ванадію в стані рідкого розплаву переміщення включень ванадію відповідатиме гідродинамічним законам для емульсійних розчинів. Теоретичний підхід до моделювання процесів, завдяки яким відбувається переміщення частинок ванадію до кристалізації сплаву передбачає розрахунок фізичних полів і, в першу чергу, полів швидкостей та температур [118-120]. Такі розрахунки можна зробити використовуючи сучасні середовища комп'ютерного моделювання, проте дослідження законів руху частинки в міді доцільно проводити для умовного мікрооб'єму розплаву.

Велике значення густини міді призводить до надмірного розвитку процесів седиментації та коалесценції більш легких ванадієвих частинок [35]. Це ускладнює одержання виливків з рівномірним розподілом зміцнюючої нерозчинної фази. З метою зменшення ролі перелічених процесів для компонентів дисперсної фази в міді в рідкому стані, варто намагатись максимально інтенсифікувати кристалізацію такого розплаву [121].

Гідродинаміка розглядає кристалізацію сплавів системи Cu-V як рух крапель однієї рідини в іншій у випадку рідкого розчину (емульсії) та рух твердих частинок ванадію в мідному розплаві після кристалізації ванадію (суспензія).

На практиці, потік крапель в рідині практично завжди відбувається в турбулентному режимі [122, 123], однак за умови дуже малого (діаметром менше 10^{-7} м) розміру, рух таких частинок вважають ламінарним [118, 124].

В дисперсних системах в об'ємі розплаву знаходиться одночасно велика кількість включень, тому точне описання руху фаз такої системи на рівні окремих дисперсних включень є неможливим. Математичний опис руху фаз виконується за допомогою усереднених величин. Як для емульсійного розчину, так і для суспензій, рух частинок і крапель в розчині може визначатись базовими законами гідродинаміки. До них належать закони Нав'є-Стокса, Магнуса-Жуковського, Стеффмена, Буссінеска, Басе, Тейлора, Мещерського, Коріоліса та інші, що визначають вектори та величину сил руху частинок і крапель [118, 125]. Основною проблемою їх опису є необхідність з числа діючих сил обрати ті, вплив яких, в умовах поставленої задачі, мав би вирішальне значення. Вплив більшості перерахованих сил може бути значною мірою врахований коефіцієнтом гідравлічного опору.

Точне рішення задачі про вільний рух частинки в рідині було отримано Габрієлем Стоксом на прикладі окремого випадку руху кулі дуже малого розміру з малою швидкістю (3.1):

$$F_S = 3\pi\mu_c d U_{\text{відн}} \quad (3.1),$$

де μ_c – в'язкість розплаву, Па·с; d – діаметр частинки, м; $U_{\text{відн}}$ – відносна швидкість руху частинки, м/с.

Закон Стокса (3.1) визначає силу опору, що набуває частинка при переміщенні в рідині. Це рівняння не враховує вплив інерційних сил на частинки, тому воно справедливе тільки для часток незмінно малого розміру на яких в якості опору діють лише сили в'язкості [126-128].

Припустивши, що сила тяжіння врівноважує сили опору, які діють на частинку відповідно закону Стокса, можна припустити такий розрахунок швидкості спливання сферичної частинки (краплі) в рідині:

$$U_{\text{відн}} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{(\rho_{\text{рід}} - \rho_{\text{ч}})}{\rho_{\text{рід}}} g \frac{d}{\xi}} \quad (3.2),$$

де $\rho_{\text{рід}}$ – густина міді, кг/м³; $\rho_{\text{ч}}$ – густина ванадію, кг/м³; ξ – коефіцієнт опору.

Коефіцієнт опору ξ залежить від числа Рейнольдса. Експериментальні дослідження показали [129] що ця залежність при $Re < 1$ є лінійною (рис. 3.1):

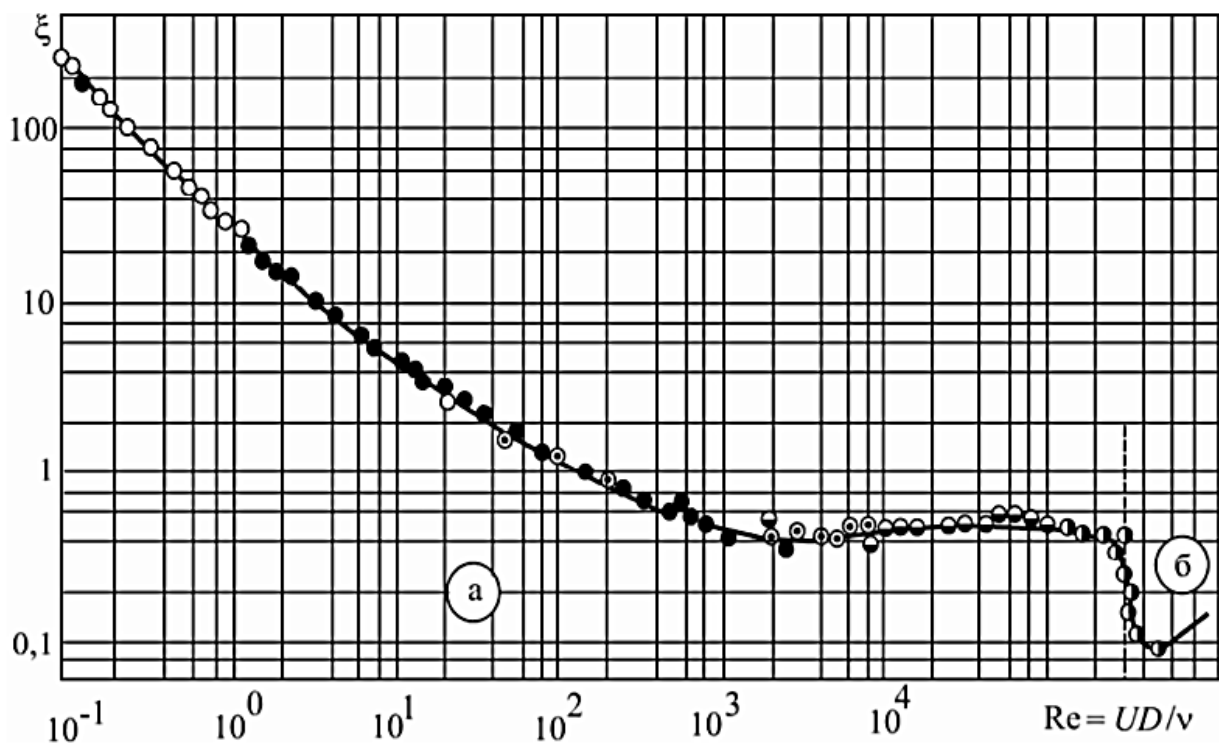


Рисунок 3.1 Залежність коефіцієнта гідродинамічного опору сфери від числа Рейнольдса: а – ламінарний потік; б – турбулентний потік; виміри: ○ – Шиллера-Шмиделя; ● – Лібстера; ⊙ – Аллена; ⊖ – Візельсбергера [129]

Припустимо, включення та вкраплення ванадію в мідному розплаві матимуть малий розмір та геометричну форму, наближену до сферичної. Лише такі параметри дозволять одержати сплав з найбільш високим поєднанням механічних та кондуктивних властивостей. Це призведе до низьких значень числа Рейнольдса даних частинок.

Для більш точного отримання коефіцієнту опору краплі за малих значень числа Рейнольдса вченими Тейлором і Акрівосом було отримано таке визначення:

$$\xi = \frac{8}{Re} \left[\frac{3\mu^*+2}{\mu^*+1} + \frac{Re}{16} \left(\frac{3\mu^*+2}{\mu^*+1} \right) + \frac{1}{40} \left(\frac{3\mu^*+2}{\mu^*+1} \right) \left(\frac{Re}{2} \right)^2 \ln\left(\frac{Re}{2}\right) \right] \quad (3.3),$$

де $\mu^* = \frac{\mu_{\text{ч}}}{\mu_{\text{с}}}$ – відношення динамічних в'язкостей ванадію та розплаву міді.

Враховуючи малий розмір частинок ванадію швидкість їх спливання ($Re < 1$), виходячи з формул (3.1-3.3) та рис. 3.1, можна приблизно визначити як:

$$U_{\text{відн}} = \frac{1}{18} \frac{\rho_{\text{рід}} - \rho_{\text{ч}}}{\mu_{\text{с}}} g d^2 \quad (3.4)$$

На рис. 3.2 показані графіки залежності густини металу від його температури для міді та ванадію [130], а на рис. 3.3 дані динамічних в'язкостей цих металів [131, 132]. Ці параметри необхідні для знаходження умовної швидкості частинок ванадію в розплаві.

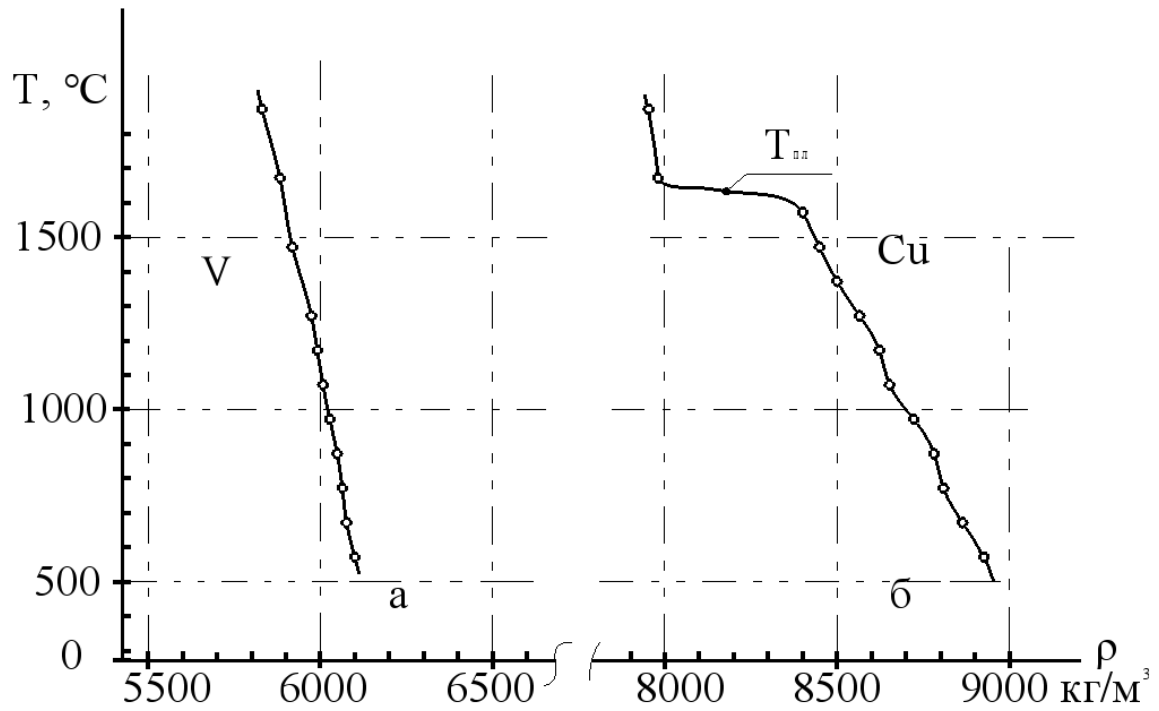


Рисунок 3.2 Графіки залежності густини від температури: а – для ванадію; б – для міді [131, 132]

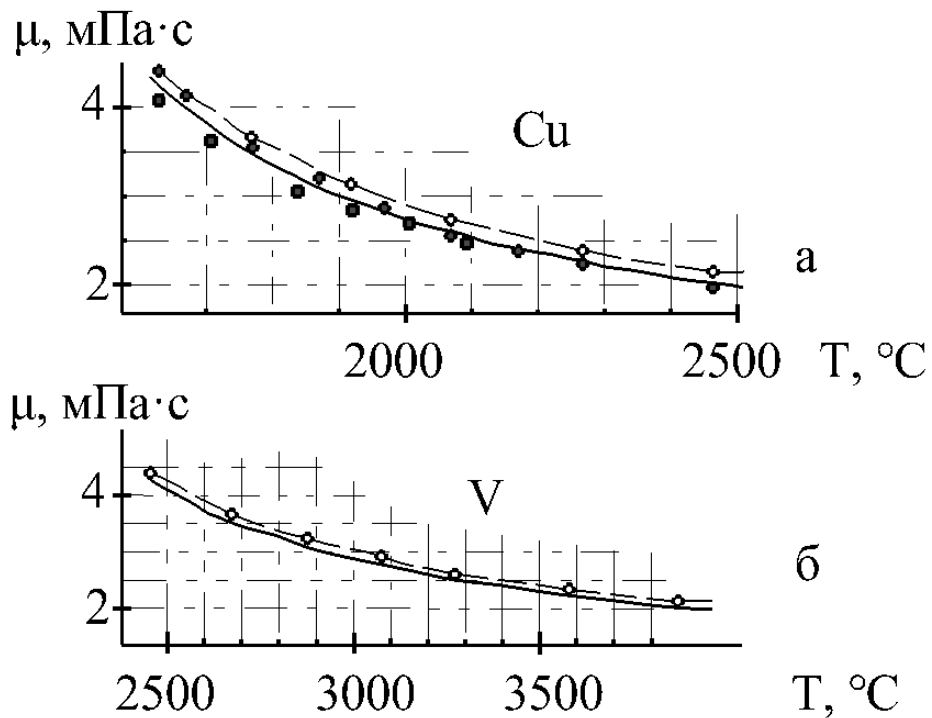


Рисунок 3.3 Залежність динамічної в'язкості від температури [131, 132]: а – для міді; та ванадію (точками на графіках показані дослідження роботи [133])

Не менш важливою характеристикою дисперсної системи є рівномірність розподілу легуючих елементів по об'єму розплаву. Ідеального розподілу включень досягнути неможливо, однак більша їх рівномірність призведе до:

- відсутності анізотропії властивостей;
- покращення властивостей сплаву за умови кристалізації в такому стані.

За умовами ливарної технології для забезпечення більш рівномірного розподілу вкраплень ванадію в об'ємі мідного розплаву використовували ЕМП. Після ЕМП розплаву умовно вважаємо що частинки ванадію розподілені рівномірно. Здатність дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл часток по об'єму називається седиментаційною стійкістю системи. Стійкість частинок дисперсної фази проти гравітаційних сил визначає структурні характеристики одержаного сплаву.

Седиментаційна стійкість дисперсних систем визначається, в першу чергу, розмірами частинок дисперсної фази. Чим частинки менші – тим повільніше вони спливатимуть [124]. Частинки в середньому є мікроскопічними, мають розміри 10^{-5} - 10^{-7} м. Відповідно їх седиментаційна стійкість буде високою.

Така дисперсна система, за умови повільного охолодження, помітно розшаровуватиметься, так як частки ванадію поєднуюватимуться в скупчення (коалесценція) та спливатимуть вище. Теоретично це пояснюється порушенням монотонності в зміні енергії Гіббса в області розплаву, у якій при цьому зберігається рівновага [134-136].

В літературних джерелах [301, 137, 138] наведено як умовно враховують фактор коалесценції при визначенні швидкості спливання часток дисперсної фази. При русі часток в обмеженому об'ємі, коли вони поєднуються в скупчення через значну їх концентрацію в певному мікрооб'ємі, швидкість спливання буде меншою швидкості вільного руху в k раз:

$$k = \sqrt{20,25C^2 + (1 - C)^3} - 4,5C \quad (3.5),$$

де C – об'ємна концентрація дисперсної фази в системі.

На спливання також впливає форма частинок. Швидкість реальних частинок завжди менша швидкості частинок, що мають форму правильної кулі [118, 139], що також позитивно впливає на подальший розподіл частинок (так як швидкість спливання буде меншою).

Розрахована таким чином (3.3, 3.4) швидкість руху часток ванадію за рахунок седиментації складає лише $7-30 \cdot 10^{-12}$ м/с. Це доводить що звичайний рух часток за рахунок седиментації практично не впливатиме на дисперсну систему. Перенесення часток за рахунок дифузії також практично не відбуватиметься згідно [127, 140, 141].

Відповідно до даних [137], переміщенню частинок за рахунок седиментації протирічать будь-які дії на систему, що призводили б до виникнення конвекційних потоків – в першу чергу локальна зміна температури.

3.2 Конвективні потоки в розплаві та їх роль у формуванні структури сплавів та розподілу частинок ванадію

Враховуючи фактори зміни температури у великих діапазонах, можна зробити висновок, що найбільш впливовою силою руху частинок ванадію будуть процеси вільної конвекції [142-146]. В роботах [147-148] авторами було експериментально досліджений розподіл часток легуючих елементів по об'єму виливка. Дані легуючі елементи при певному їх вмісті формували в процесі плавлення та наступної кристалізації область незмішування з матричним сплавом. Враховуючи малий розмір таких часток сили тяжіння та седиментації будуть дуже низькими та не впливатимуть на їх рух [149, 150]. Дифузійні сили також будуть практично відсутні. Переміщення часток в даному випадку відбуватиметься саме за рахунок конвективного переносу, який враховує всі вище перелічені сили.

Оцінка температурних полів, що формуються в дисперсній системі в різний момент часу проводилась комп'ютерним моделюванням. Для моделювання

залівки та кристалізації розплаву Cu-V використовували програмне забезпечення Ansis [151].

В якості стартових умов процесу була технологія залівки в стальний циліндричний кокіль з внутрішнім діаметром 32 мм і товщиною стінок 20 мм, відповідно до реальних експериментальних умов. Кристалізація відбувалась у вакуумі. Температури залівки відповідали перегріву розплаву на 100-200 °C вище температури плавлення міді.

На рис. 3.4 і 3.5 показано температурний розподіл в мідному розплаву при залівці за температури 1250 °C та 1300 °C відповідно. Навіть за умови ідеальної геометричної форми кокилю (циліндр), виливок охолоджується нерівномірно, що призводить до виникнення конвективних теплових потоків після залівки розплаву.

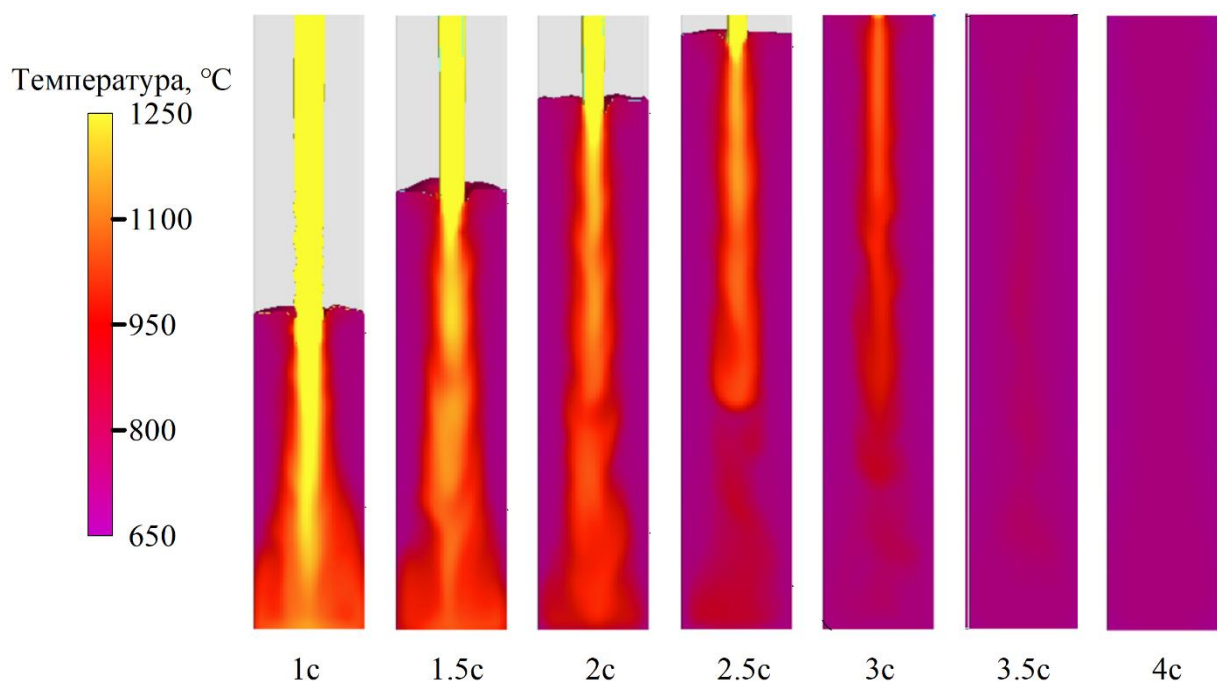


Рисунок 3.4 Температурний розподіл при залівці та кристалізації міді за температури залівки 1250 °C

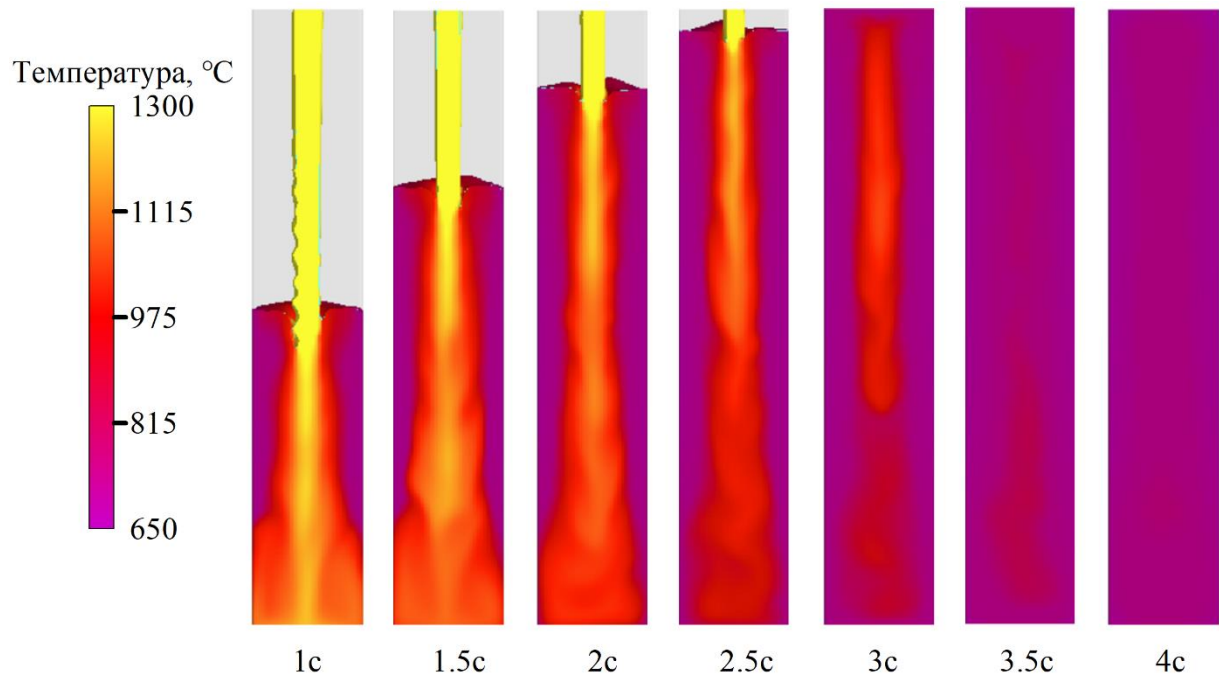


Рисунок 3.5 Температурний розподіл при заливці та кристалізації міді за температури заливки 1300 °C

Програмне забезпечення Ansis дозволяє оцінити швидкість зміни температурних полів, які лежать в основі конвективних потоків при кристалізації в тиглі. Конвективні потоки відіграють ключову роль в переносі частинок ванадію (рис. 3.6 і 3.7). Помітно, що наближення температури до температури початку кристалізації міді в певному мікрооб'ємі розплаву сильно знижує швидкість конвективних потоків.

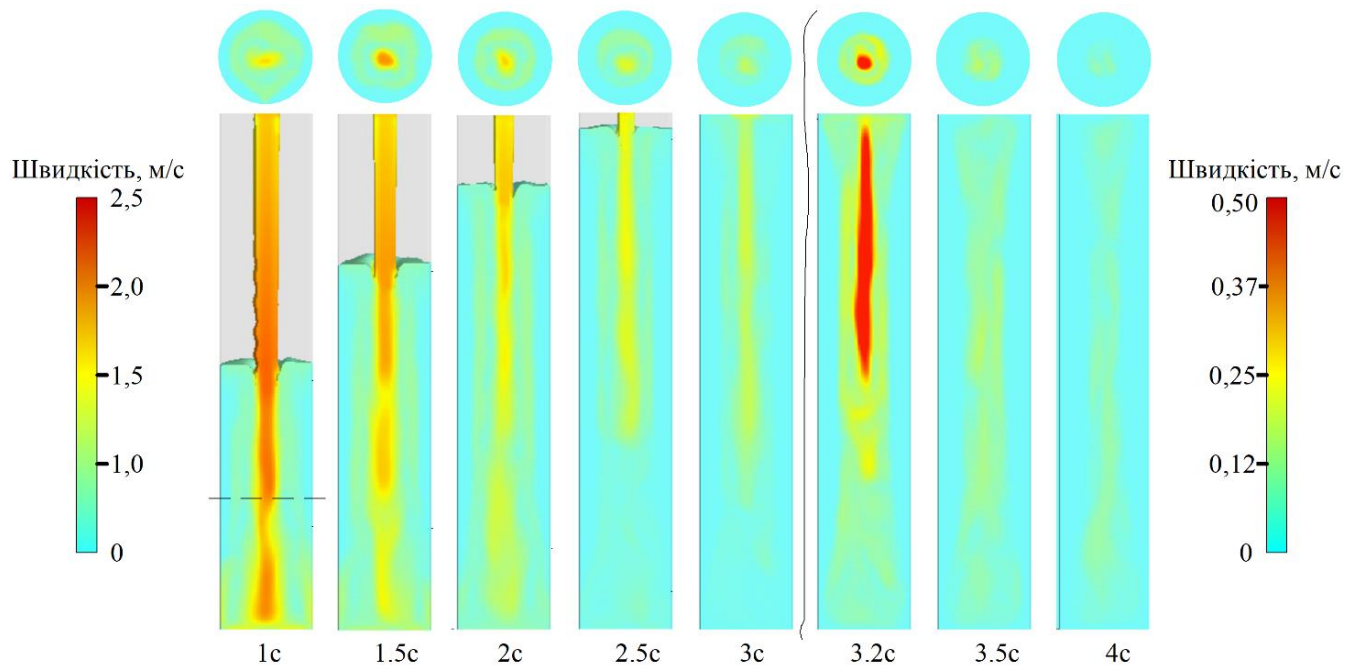


Рисунок 3.6 Швидкість руху конвективних потоків при заливці та кристалізації міді за температури заливки 1250 °C

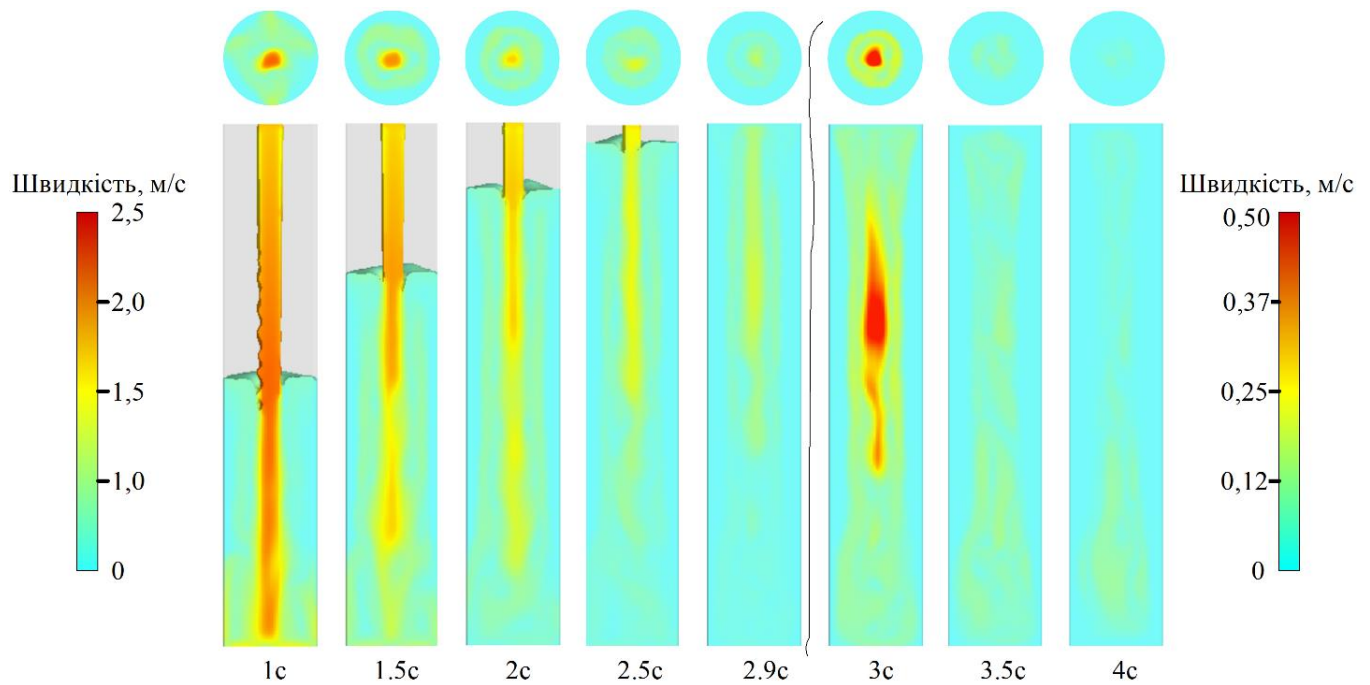


Рисунок 3.7 Швидкість руху конвективних потоків при заливці та кристалізації міді за температури заливки 1300 °C

Вважаючи розподіл частинок дисперсної фази при заливці рівномірним та виходячи з даних швидкості конвективних потоків, температурних полів та полів кристалізації можна теоретично розрахувати швидкість руху частинок ванадію в цьому розплаві.

При заливці частинки ванадію рухатимуться одночасно з конвективним потоком, тоді:

$$U_{\text{відн}} \sim \nabla T_0 \quad (3.6),$$

де ∇T_0 – швидкість зміни температури до досягнення металом дна форми (рис. 3.6 і 3.7), м/с.

В подальшому на частинки ванадію впливатимуть сили тертя, в даному випадку сили Стокса (3.1). Також потрібно врахувати поправочні коефіцієнти на коагуляцію часток, їх форму та безпосередньо вміст рідкої фази у взятому мікрооб'ємі (рис. 3.8 і 3.9).

Розрахунок відносної швидкості руху частинки (каплі) ванадію:

$$U_{\text{відн}}^i = \nabla T^i * (1 - 3\pi\eta_{Cu}^i d) K_{\text{коаг}}^i K_{\text{рід}}^i K_{\text{ф}} \quad (3.7),$$

де ∇T^i – швидкість зміни температури в даному мікрооб'ємі (рис. 3.5), м/с;
 η_{Cu}^i – динамічна в'язкість міді при даній температурі, Па·с; $K_{\text{рід}}^i$ – коефіцієнт, що враховує відносний об'єм рідкої фази в даному мікрооб'ємі; $K_{\text{ф}}$ – коефіцієнт, що враховує форму частинок, відмінних від кулястої ($K_{\text{ф}} \approx 0.9$);
 $K_{\text{коаг}}^i$ – коефіцієнт коагуляції часток (3.5).

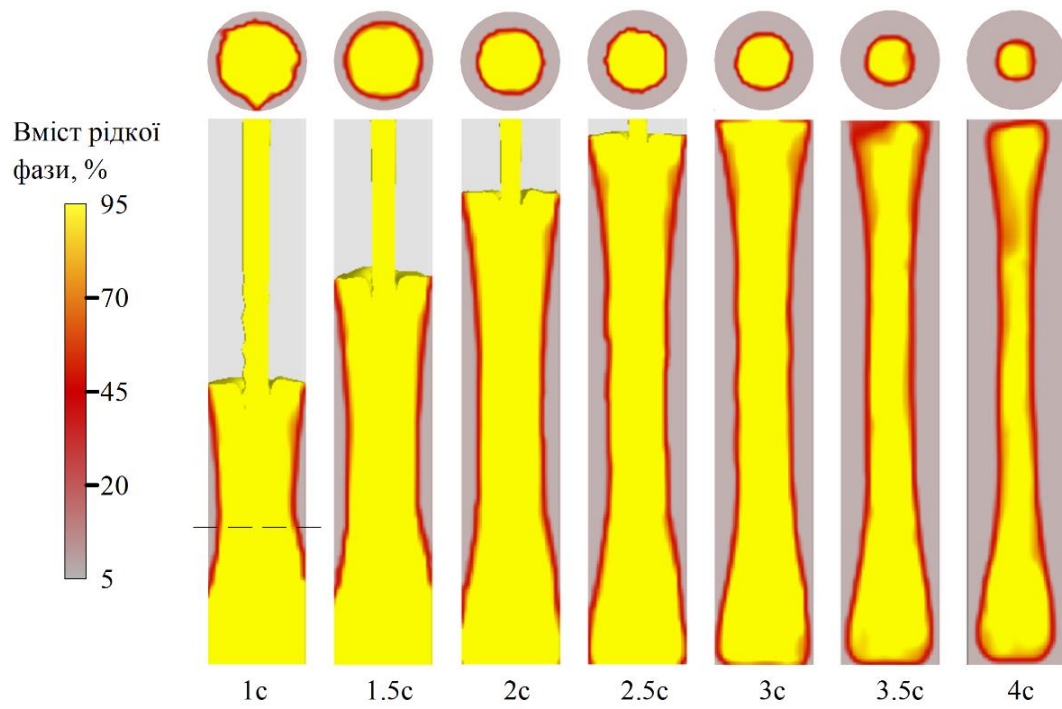


Рисунок 3.8 Вміст рідкої фази при заливці та кристалізації міді за температури заливки 1250 °C

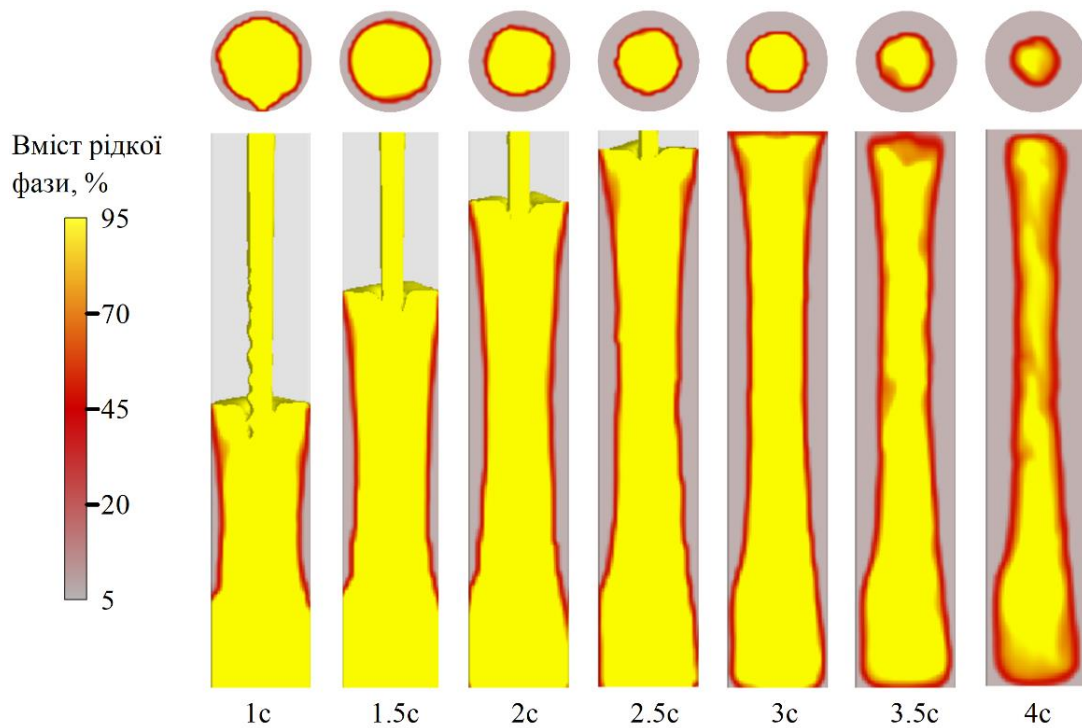


Рисунок 3.9 Вміст рідкої фази при заливці та кристалізації міді за температури заливки 1300 °C

Середній діаметр частинки вважатимемо більшим у зв'язку з налипанням часток міді (в тому числі для подальшої кристалізації у вигляді Янус-часток [302]). Він складатиме близько $0,3-0,4 \cdot 10^{-6}$ м.

Відповідно до формули (3.7), враховуючи середній діаметр дрібнодисперсних частинок, зміна температури певних мікрооб'ємів розплаву визначатиме їх швидкість руху. Підбором ливарних параметрів заливки можна значною мірою контролювати вектори конвективних потоків розплаву, що кристалізується. Такими параметрами є, наприклад, зміна швидкості заливки металу, зміна початкової точки заливки, тощо.

Аналізуючи рис. 3.10 і 3.11 помітно «гвинтовий» рух конвективних потоків після завершення заливки. Не дивлячись на те, що більша подача металу зумовить швидше закінчення кристалізації розплаву, конвективні потоки в ньому почнуть слабшати раніше. При цьому безпосередньо швидкість конвективних потоків буде вищою.

В рис. 3.10 конвективні потоки зосереджені по центру виливка, а на рис. 3.11 – більше охоплюють і бокові його області формуючи зони в центральній частині виливка з малим конвективним переносом, що означає формування зон з низьким вмістом легуючих часток в цих областях.

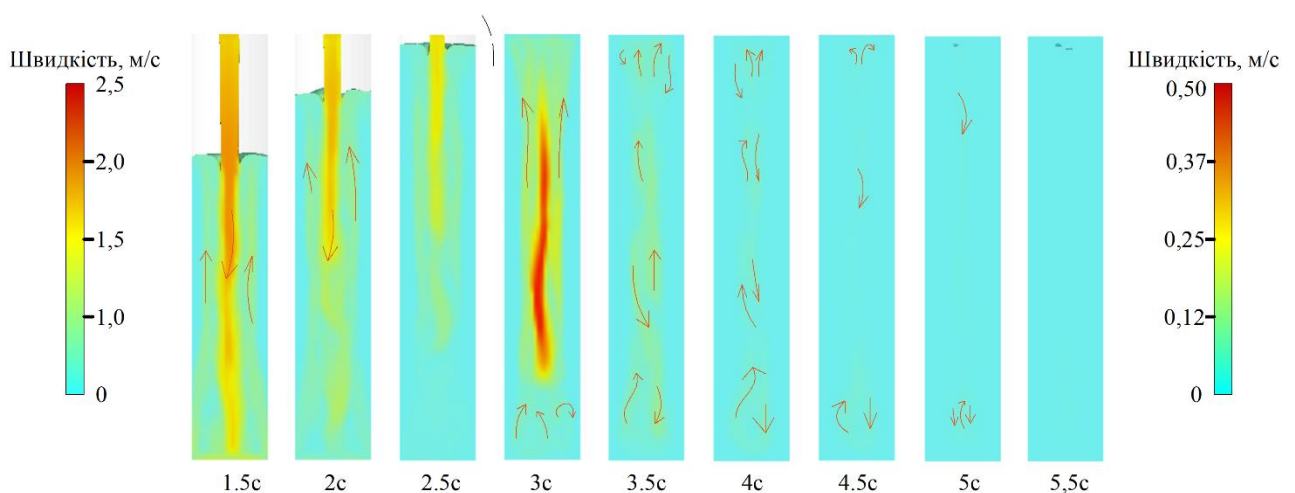


Рисунок 3.10 Швидкість руху конвективних потоків при заливці та кристалізації міді, швидкість заливки 1 кг/с

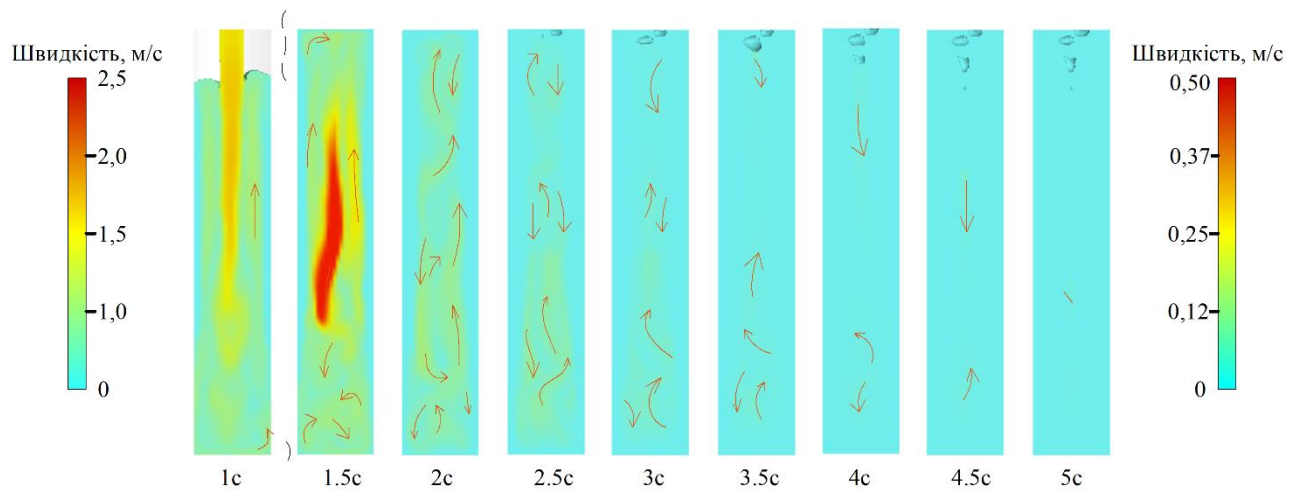


Рисунок 3.11 Швидкість руху конвективних потоків при заливці та кристалізації міді, швидкість заливки 2 кг/с

Заливка металу вздовж стінки кокілю призведе до нерівномірного розподілу включень легуючих елементів, відповідно до моделювання швидкості руху конвективних потоків даної технології (рис. 3.12)

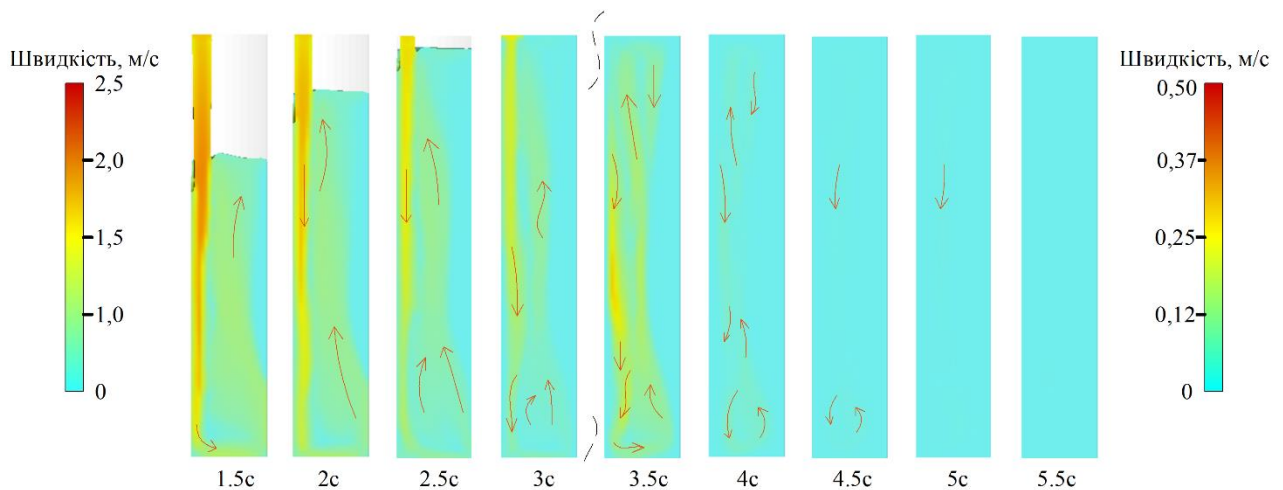


Рисунок 3.12 Швидкість руху конвективних потоків при заливці та кристалізації міді, заливка вздовж стінки кокілю

У випадку заливки вздовж бічної стінки область «гвинтового» руху конвективних потоків буде зміщена до відповідної стінки тигля. Це зумовлене швидшим охолодженням металу біля протилежної стінки виливка.

3.3 Дослідження впливу зміни гідродинамічного напору розплаву на розподіл ванадію у виливках системи Cu-V

Моделюванням в середовищі Ansys дослідили вплив зміни гідродинамічного напору подачі розплаву на розподіл ванадію в процесі кристалізації. Досліджувалось два випадки заливки металу: через ливникову чашу (рис. 3.13 а) та через ливникову чашу з додатковою вставкою зменшеного діаметру (рис. 3.13 б).

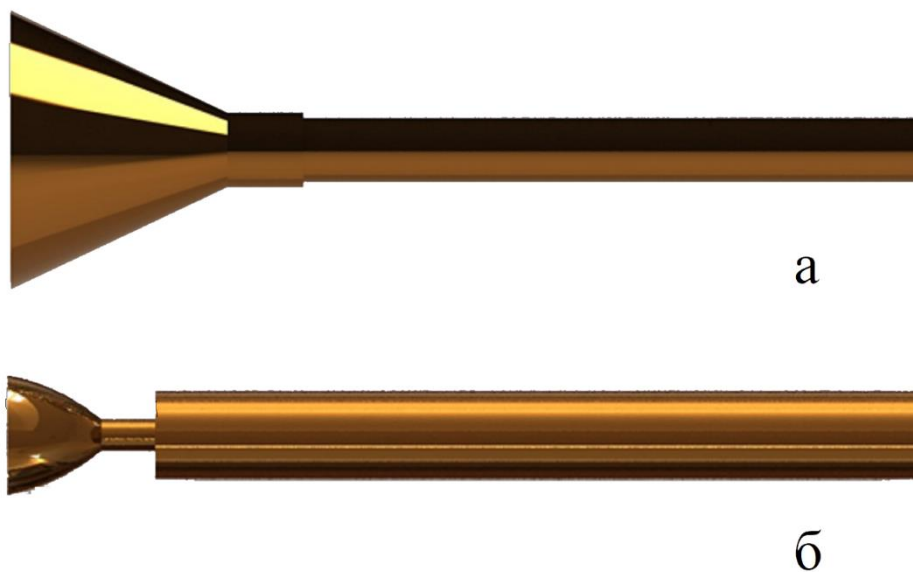


Рисунок 3.13 Геометрія змодельованих виливків після кристалізації: а – зі вставкою, що відповідає діаметру тигля; б – зі вставкою меншого діаметру

Порівняння векторів швидкості руху розплаву при таких типах заливки наведено на рис. 3.14 і 3.15. Швидкості руху частинок є найвищими в зоні закінчення ливарних чаш у зв'язку зі звуженням діаметру потоку. У першому випадку (рис. 3.14) швидкості частинок вищі, частинки рухаються рівномірним потоком вздовж осі форми. Наявність звуження $\approx 0,5D$ (рис. 3.15) утворює зону високої турбулентності в цій області.

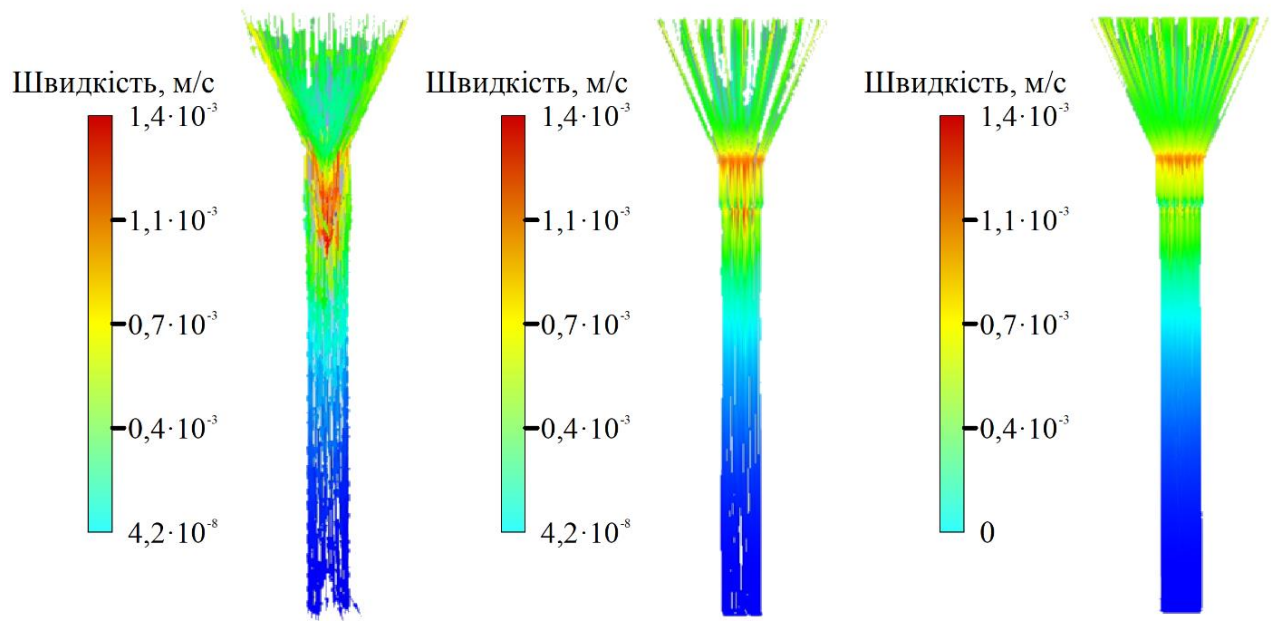


Рисунок 3.14 Вектори швидкостей руху частинок розплаву зі вставкою, що відповідає діаметру тигля

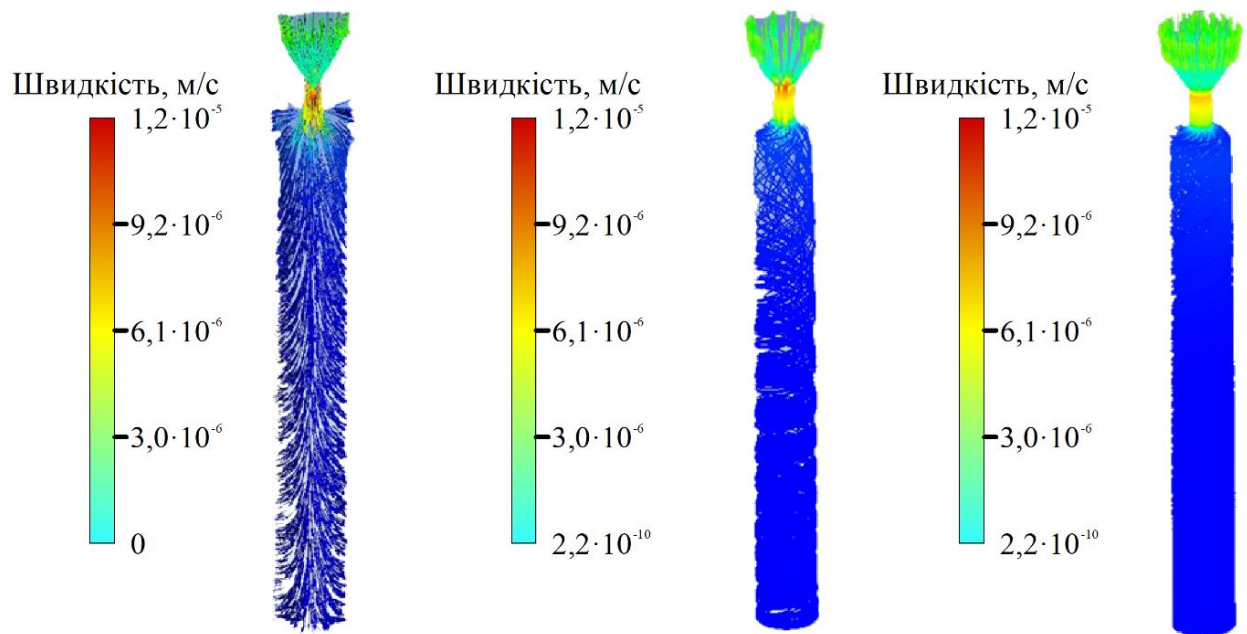


Рисунок 3.15 Вектори швидкостей руху частинок розплаву зі вставкою меншого діаметру

На рис. 3.16 показані контури розподілу швидкостей обох ливарних форм. Форма з воронкою зменшеного діаметру має кілька зон турбулентності біля воронки, в якій включення ванадію під дією потоку розплаву з ливарної чаші замішуватимуться в розплав в формі.

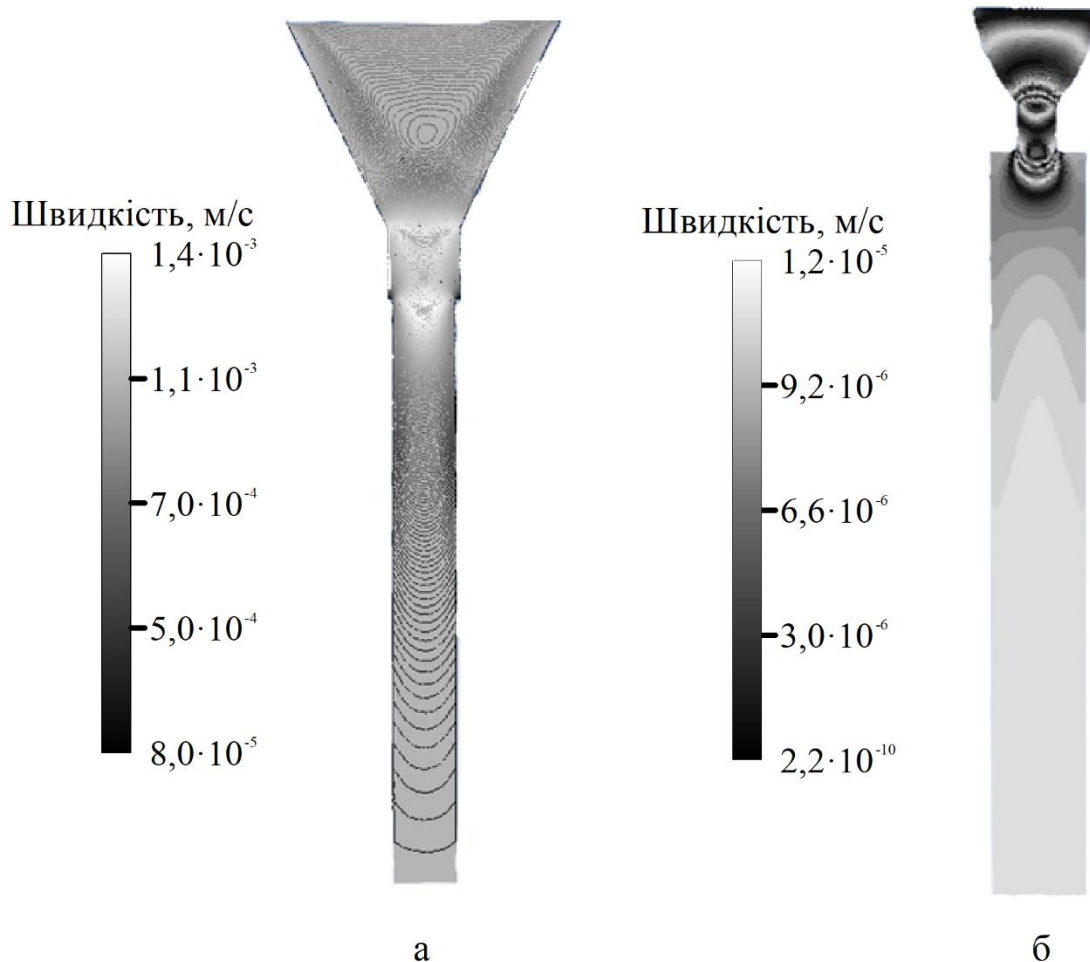


Рисунок 3.16 Контури розподілу швидкостей руху частинок розплаву: а – зі вставкою, що відповідає діаметру тигля; б – зі вставкою меншого діаметру

При наявності навіть незначної (до 0,3 мас.%) кількості ванадію в розплаві вибір конструкції ливарної чаші матиме ключове значення.

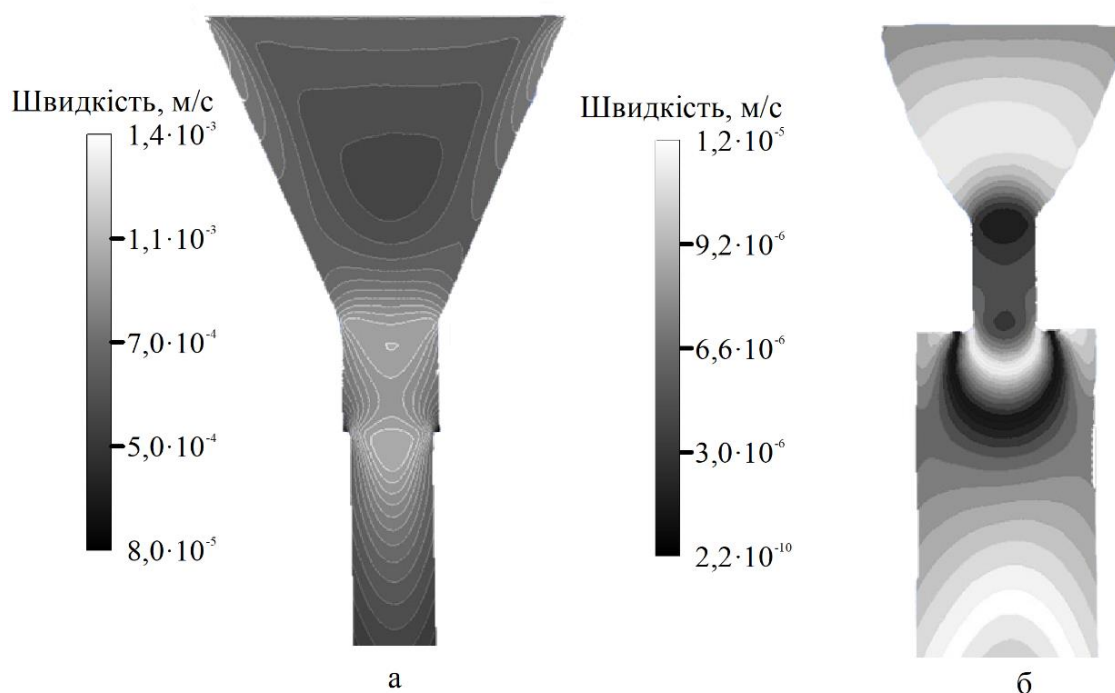


Рисунок 3.17 Контури розподілу швидкостей руху частинок розплаву Cu-0,3V в зоні воронки: а – зі вставкою, що відповідає діаметру тигля; б – зі вставкою меншого діаметру

У випадку відсутності звуження, включення ванадію, не встигають потрапити в об'єм кокілю і кристалізуються в центрі ливникової чаші. Седиментаційні процеси та конвективні потоки всередині форми призведуть до спливання частинок ванадію в верхню частину виливка для частинок, що не встигли затверднути (рис. 3.17 а).

Наявність звуження зумовлює додаткове змішування ванадію в об'єм міді. При цьому ванадій може скупчуватись як перед звуженням, затримуючи рух розплаву, так і після нього (рис. 3.17 б). Така технологія одержання циліндричних виливків може призвести до формування областей з низьким вмістом або відсутністю ванадію в верхніх частинах виливка, ближчих до стінок.

3.4 Висновки до розділу

1. Перенос часток легуючих компонентів конвективними потоками, що формуються в розплаві за рахунок різниць температур, є переважаючим чинником їх руху. Седиментація, злипання частинок та дифузія, у випадку нерозчинних ванадієвих частинок, мають другорядне значення.

2. Прискорення заливки розплаву не можна вважати рішенням, що підсилить утворення зміцнюючих частинок та покращить рівномірність їх розподілу. Причиною цього є значне зростання сил конвективних потоків, що рухатимуть всі частинки розплаву. Кращим рішенням буде максимальне прискорення кристалізації за рахунок підбору матеріалу форми та конфігурації виливка.

3. Заливку по стінці форми та інші типи асиметричних заливок розплаву використовувати не рекомендується. При таких типах заливки досягнути рівномірного розподілу нерозчинних компонентів стає значно складніше.

4. Використовувати вставки під литникову чашу у вигляді воронки меншого діаметру допускається за умови низької кількості легуючих компонентів у сплаві для їх максимального замішування в мідний розплав. На прикладі ванадію показано, що при його вмісті в мідному розплаві більше 3 % мас. можлива кристалізація частинок ванадію вище зони звуження ще до закінчення заливки металу та як наслідок – зниження їх вмісту в об'ємі виливків.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОТЕЙ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Cu-V ТА Cu-Cr-Zr-V

Розділ присвячено дослідженням структурно-фазових характеристик, механічних властивостей, зносостійкості та електропровідності експериментальних жароміцних мідних сплавів у литому стані, після деформації та термічної обробки.

4.1 Аналіз структури сплавів системи Cu-V в литому стані

Застосування електронно-променевої ливарної технології є потенційно новим та перспективним підходом в одержанні мідних сплавів, легованих тугоплавкими компонентами. Приготування розплаву в таких умовах обмежується головним чином інтенсивним випаровуванням міді. Таким чином, задача одержання гомогенного розплаву досліджуваної системи має і обмеження вмісту ванадію.

Проведені дослідження з одержання литих композитів систем Cu-V показали, що максимально допустимою температурою приготування розплаву є 1400-1500 °С, у випадку використання кількості ванадію до 2 мас.%. Збільшення температури призводить до надто інтенсивного випаровування міді та погіршення роботи електронно-променевої гармати в умовах відповідного падіння вакууму в камері [152, 153].

В результаті було одержано було одержано кілька зразків сплаву Cu-2V (зразок №1) вагою близько 1 кг. Зразки мали помітну неоднорідність розподілу ванадію на макроструктурному рівні, яка відповідала описаному раніше промодельованому гвинтовому розподілу, обумовленому особливостями конвективних потоків розплаву у формі підчас заливання та охолодження [154]. Відповідне зображення представлено на рис. 4.1.

Менший вміст ванадію в окремих областях виливка легко пояснюється великою кількістю скупчень та високій швидкості їх спливання до кристалізації

в мідній матриці. Також для верхньої частини злитка характерним є несуцільний шар ванадію над міддю [155]. Однак його можна прибирати механічною обробкою та використовувати повторно, враховуючи це в технологічному процесі виробництва.

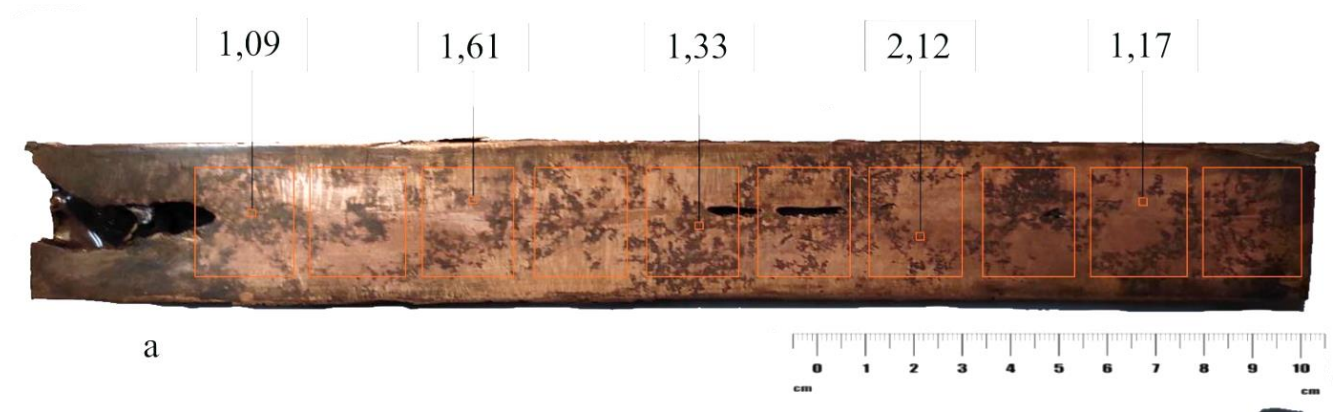


Рисунок 4.1 Макроструктура сплаву Cu-2V звказаним вмістом ванадію в різних ділянках злитку.

На мікроструктурному рівні зразок очікувано характеризується великою кількістю конгломератів ванадію, що склались з 3-7 окремих частинок і мали розміри 5-15 мкм. Частинки, в ділянках виливка з порівняно рівномірним розподілом ванадію позаконгломеративними зонами, мали розміри лише 1-3 мкм, як показано на рис. 4.2 [156].

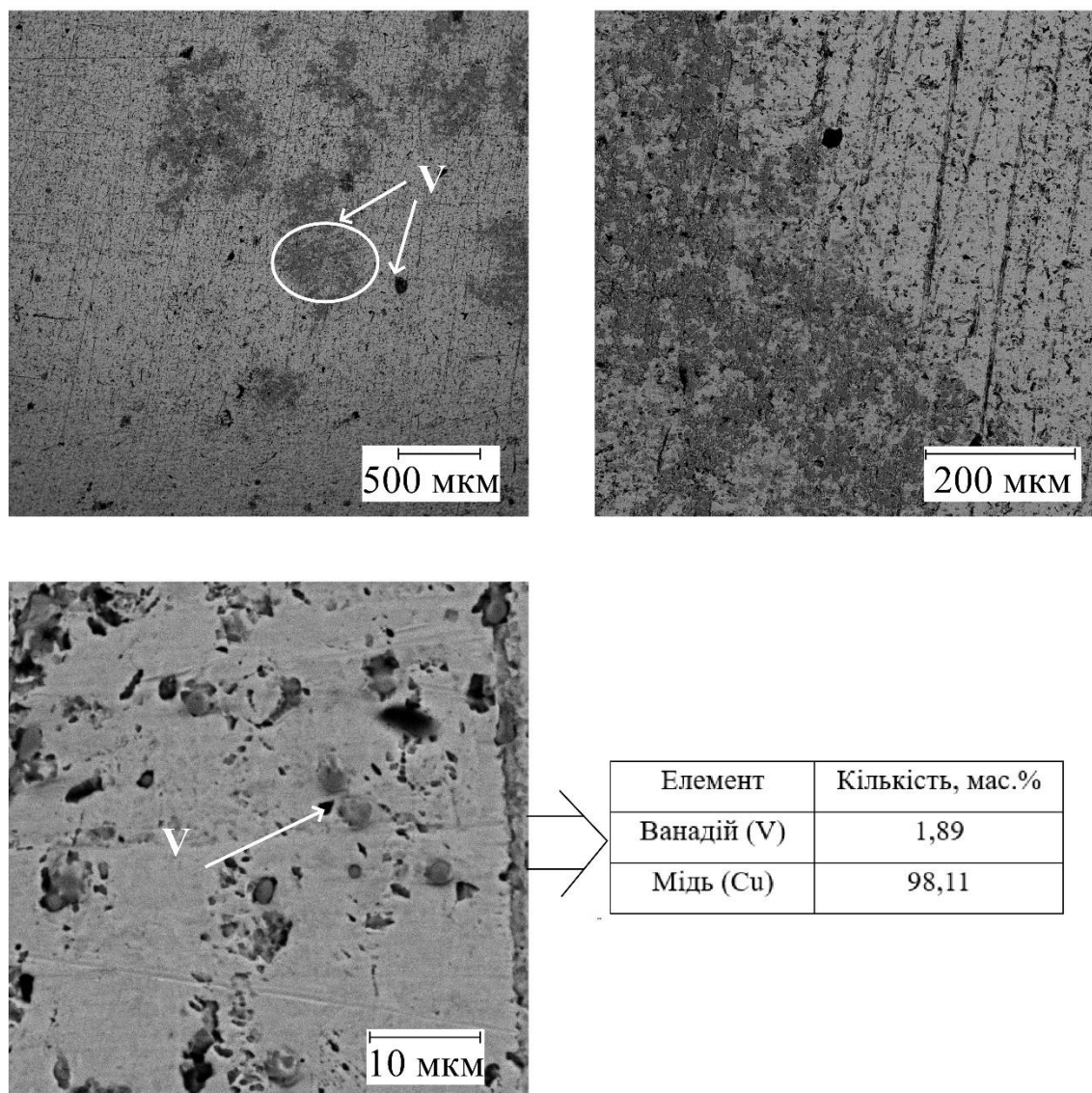


Рисунок 4.2 Мікроструктура сплаву Cu-2V

Виходячи з кількості та розмірів скупчень – вміст ванадію повинен бути меншим за 2 мас.%. Тому наступним кроком було одержання сплаву Cu-1,5V (зразок №2). Макроструктурний аналіз показав схожий розподіл ванадію в мідній матриці, проте розміри конгломератів були дещо меншими (рис. 4.3.). При цьому загальний хімічний аналіз зразку показав вміст ванадію 1,33 мас.%. Так само, як і в попередньому випадку, частина ванадію відшаровувалась, тому його кількість в сплаві була дещо нижчою за прогнозовану. На поверхні виливка утворювались ділянки ванадієвої плівки. Верхня частина виливка мала таку ж ознаку, але більш ярко виражену.



Рисунок 4.3 Макроструктура зразка сплаву Cu-1,5V

В сплаві Cu-1,5V та наступних сплавах системи Cu-V в якості шихтових матеріалів використовували метал попередніх плавов. Таким чином плавки проводились за рахунок додавання чистої міді. Це покращувало економічність технологічного процесу, оскільки час плавлення при компактнішій та чистішій шихті буде нижчим.

Дослідження макроструктури сплаву Cu-1V (зразок №3) показало очікувані зменшення розміру скупчень при їх більш рівномірному розподілі. На самому макрошліфі конгломератів не було виявлено, тому їх виявляли при дослідженні мікроструктури. Середина вилівка містила більше ванадію, порівняно з нижньою та верхньою частинами (рис. 4.4).

Включення ванадію цього зразку знаходяться переважно в вигляді дрібних сферичних включень розміром до 2 мкм. При цьому навіть за великих наближень до скупчень ванадію аналіз вмісту компонентів показує значний вміст міді зі збереженням сферичної форми таких скупчень. Це свідчить про «замішування» включень ванадію в мідну матрицю, а не їх виділення з матриці після кристалізації. Це пояснюється тим, що для даної концентрації ванадію все ще існує досить широкий інтервал кристалізації, який є занадто великим для того, щоб не дати ванадію виділитись з розплаву при його охолодженні у формі.

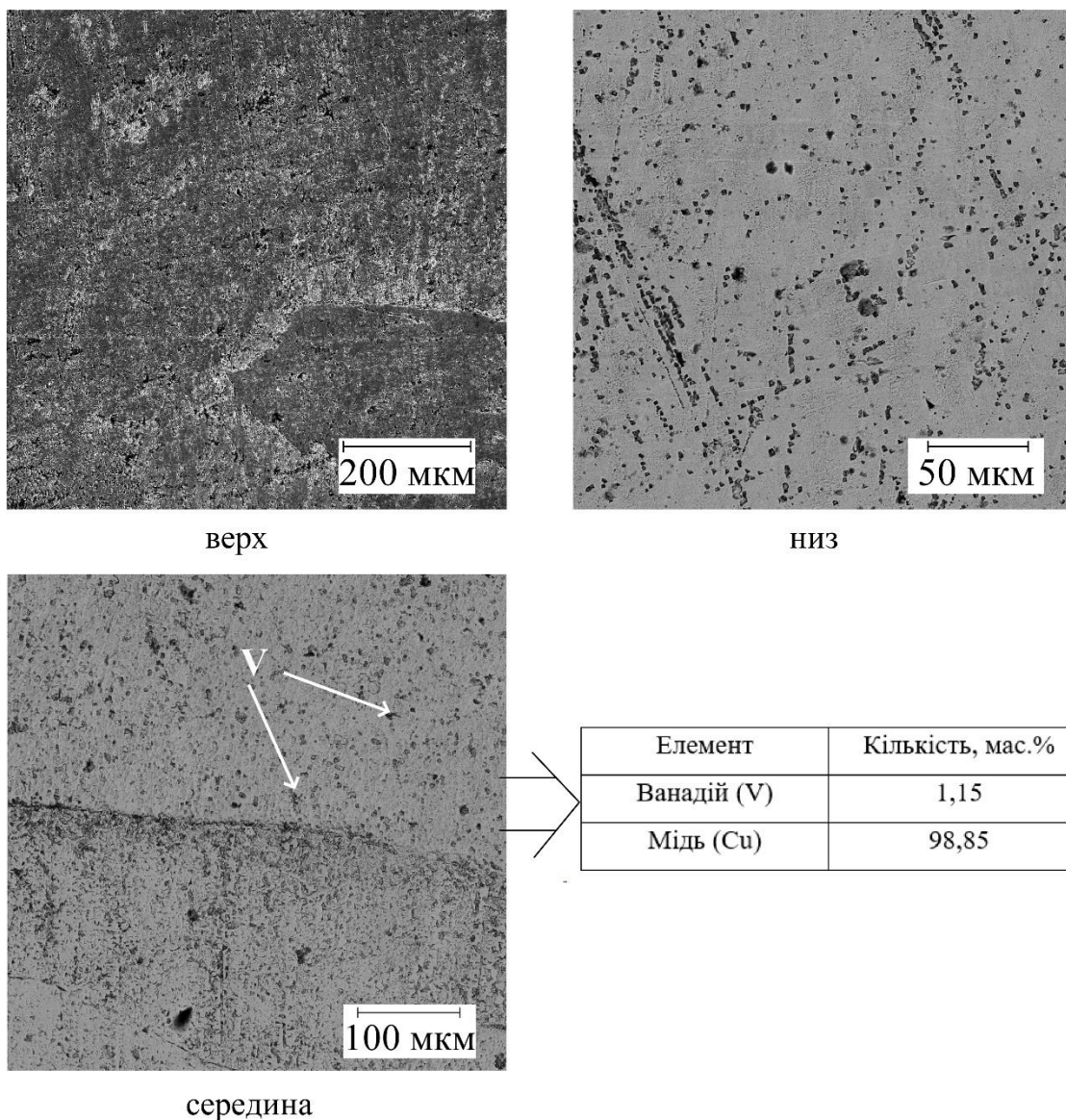
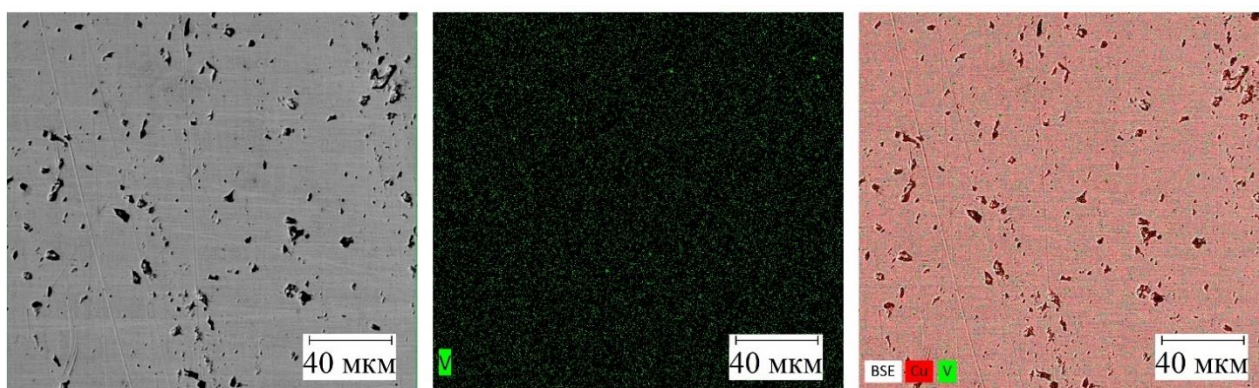


Рисунок 4.4. Мікроструктура сплаву Cu-1V

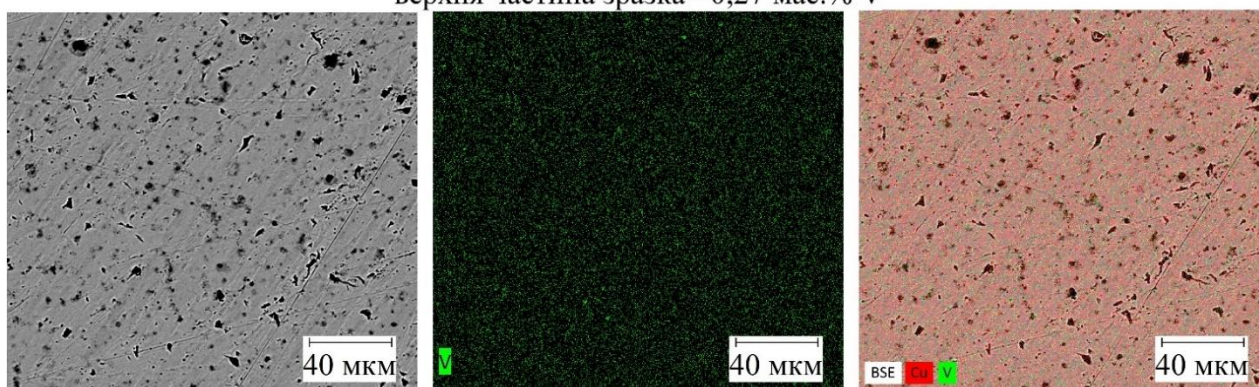
Зменшивши кількість ванадію в сплаві до 0,1-0,2 мас.% можна досягнути його виділення безпосередньо з малоперегрітого гомогенного мідного розплаву (як видно з діаграми стану на рис. 1.9). Зразки цього сплаву заливались в три типи ливарних форм. Умови кристалізації розплаву та його переміщення у формах відповідно відрізнялись.

Зразок №4 сплаву Cu-0,2V заливався в циліндричну сталеву форму, як і попередні досліджувані зразки. Однак між ливниковою чашею додатково було встановлено графітову вставку з отвором діаметром 32 мм для більшого «замішування» ванадію в мідний розплав при заливці.

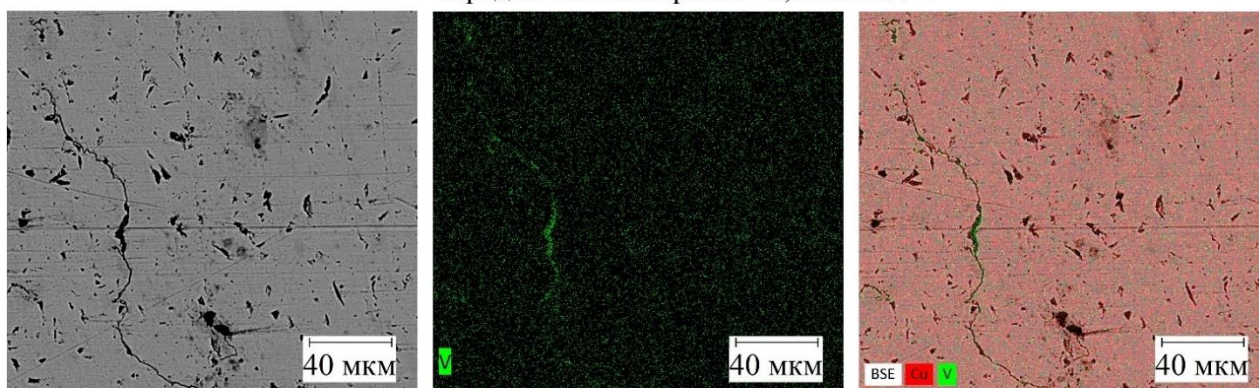
Хімічний аналіз зразка №4 Cu-0,2V показав помітну відмінність вмісту ванадію в різних частинах виливка: верхня частина – 0,27 мас.% V, середина – 0,16 мас.% V, нижня частина – 0,13 мас.% V. Отримані значення свідчать про зниження інтенсивності потоку, спричинену графітовою вставкою, що призводить до зменшення кількості ванадію, який потрапить в нижню частину виливка. При цьому, як можна спостерігати з даних мікроструктур та EDX-mapping зразку, включення ванадію дрібнодисперсні та розподілені рівномірно (рис. 4.5 та 4.6).



верхня частина зразка - 0,27 мас.% V



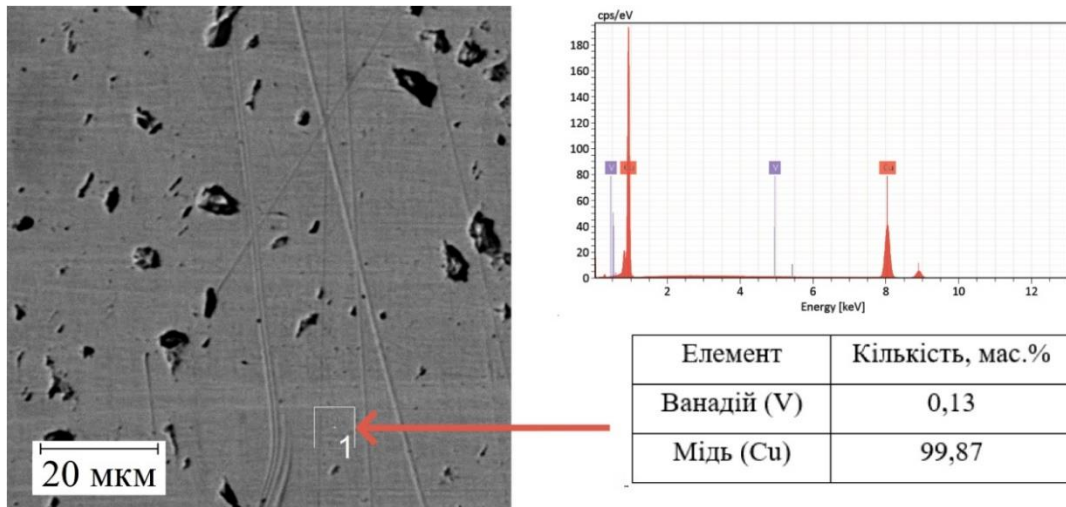
середня частина зразка - 0,16 мас.% V



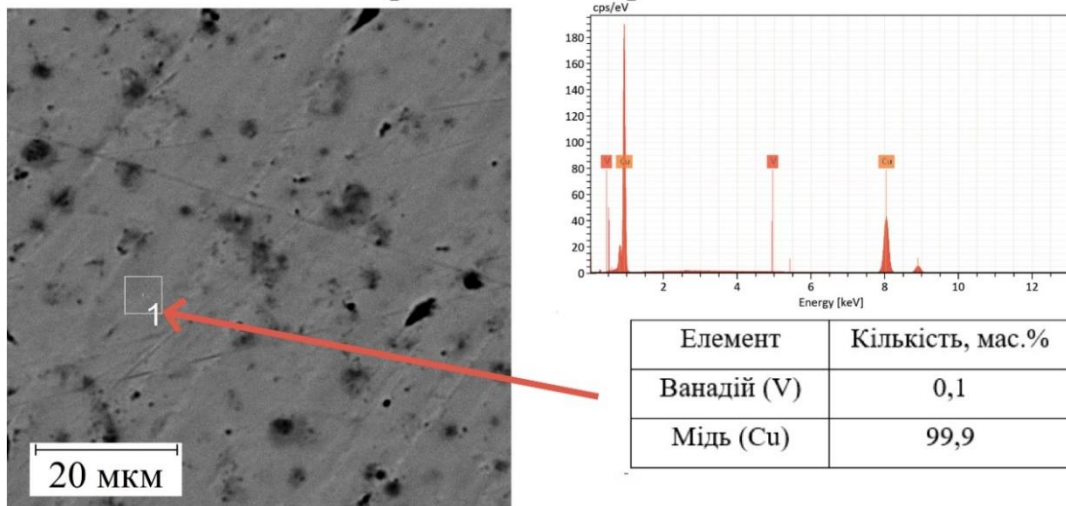
нижня частина зразка - 0,13 мас.% V

Рисунок 4.5 Мікроструктура та EDX-mapping зразка №4 (Cu-0,2V) в різних його частинах

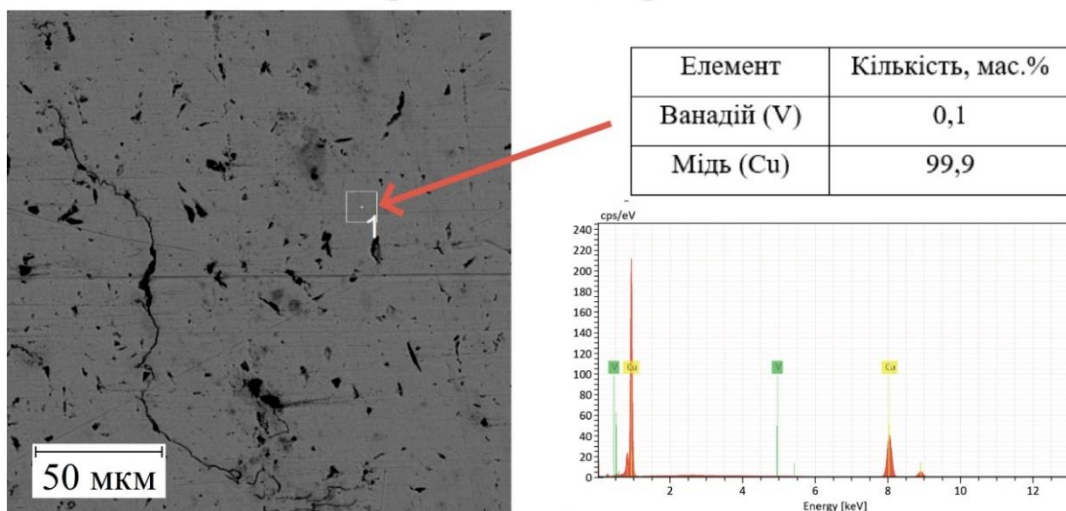
На рис. 4.6 показаний аналіз хімічного складу окремих областей зразку №4.



верхня частина зразка



середня частина зразка



нижня частина зразка

Рисунок 4.6 Рентгенофлуоресцентний аналіз хімічного складу різних зон та частин зразку №4 (Cu-0,2V)

Аналіз мікроструктур показує відсутність скупчень понад 5 мкм, на відміну від зразків №1-3. Область верхньої частини зразка містила менший вміст ванадію ніж середньостатистичний для цієї зони, що вказує на його виділення з розплаву за механізмом, який передбачався. В нижній частині литого зразка ванадій скупчувався вздовж межі зерна, що вказує на можливість його сегрегаційного витіснення до меж зерен в процесі кристалізації.

На сканованих зонах мікроструктур візуально непомітні сірі вкраплення ванадію, однак рентгенофлуоресцентний аналіз вказує на його наявність близько 0,1 мас.%. Це значить, що включення ванадію розподілені в вигляді дрібнодисперсних включень по всьому об'єму зразка, або він може бути розчиненим в мідній матриці та виділятися при підвищенні температури.

Зразок №5 також містив 0,2 мас.% ванадію, проте заливка відбувалась в металеву форму іншого типу, яка давала можливість одержати виливок у вигляді стрижня діаметром 10 мм та висотою 100 мм. Менші розміри зразка при аналогічній товщині стінки формі сприятимуть прискоренню кристалізації розплаву.

Мікроструктура зразка №5 (рис. 4.7) була детально досліджена, в результаті чого виявлено однорідність структури при малих збільшеннях та відсутність конгломерацій ванадію. Мала кількість ванадію рівномірно розподілилась по об'єму зразка, що доводить важливість процесу ЕМП розплаву для досягнення цієї мети.

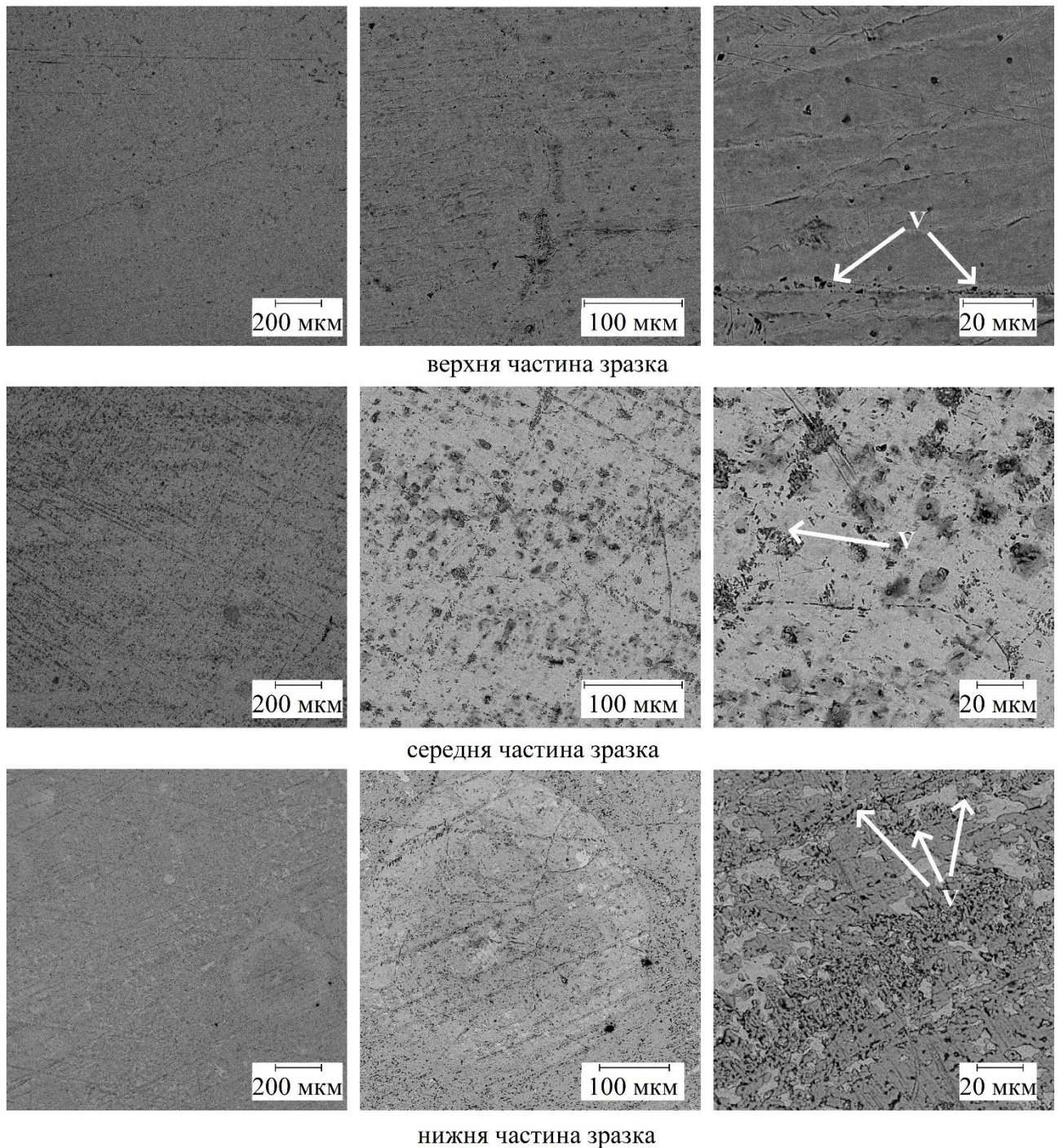


Рисунок 4.7 Мікроструктура зразка №5 (Cu-0,2V) в різних частинах

Включення ванадію в зразку №5 мають розміри до 1 мкм (рис. 4.8), що є дуже хорошим фактором для збереження високих кондуктивних властивостей та підвищення міцності. Менші розміри включень також вказують на їхню більшу кількість та більш рівномірний розподіл. Це є додатковим аргументом того, що ефективний вміст ванадію знаходиться в межах його перитектичної концентрації.

На EDX-mapping помітно сферичні дрібнодисперсні скупчення ванадію, оточені міддю, що випадають у площині зерен. Рентгенофлуоресцентний аналіз мідної основи в нижній частині вилівка визначив практичну відсутність в ній ванадію (до 0,04 мас.%). В середньому зразок у верхній частині містить близько 0,21 мас.% V. Середній вміст ванадію в зразку знаходиться на рівні 0,16 мас.%. Реальний склад може бути трохи більшим, адже під час приготування зразків ванадієві включення можуть викришуватись.

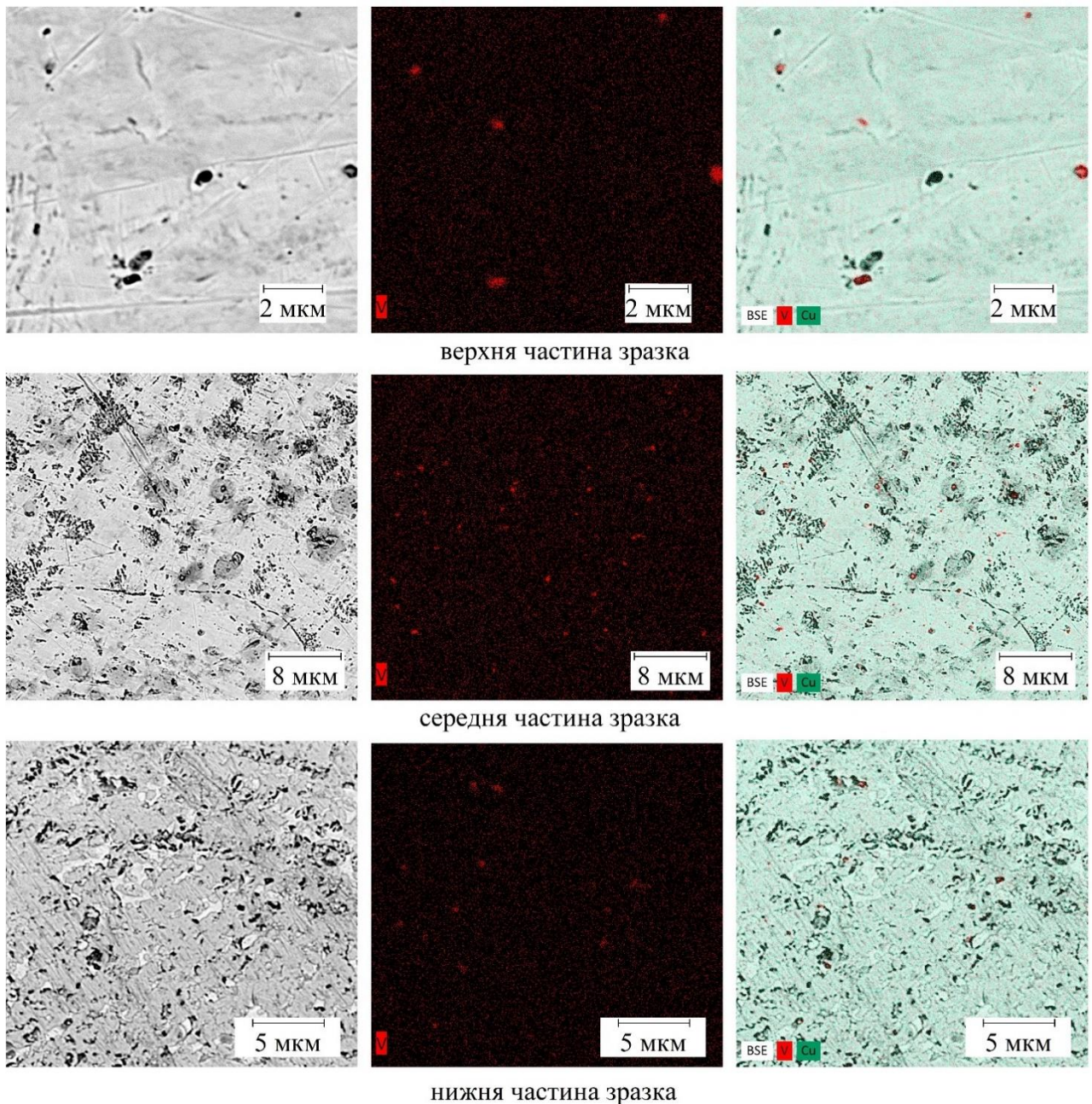


Рисунок 4.8 Мікроструктура та EDX-mapping зразка №5 (Cu-0,2V) в різних його частинах

Зразок №6 з вмістом ванадію 0,2 мас.% представляв собою плиту, товщиною 10 мм. Він містив кірку з ванадію по краях, що легко механічно прибирається та може використовуватись в подальшому переплаві. При цьому хімічний аналіз центральної та бокової областей зразка показав незначну вмісту ванадію по його краях. На рис. 4.9 показана мікроструктура центральної та бокових областей зразка Cu-V сплаву та розподіл включень ванадію за допомогою EDX-mapping.

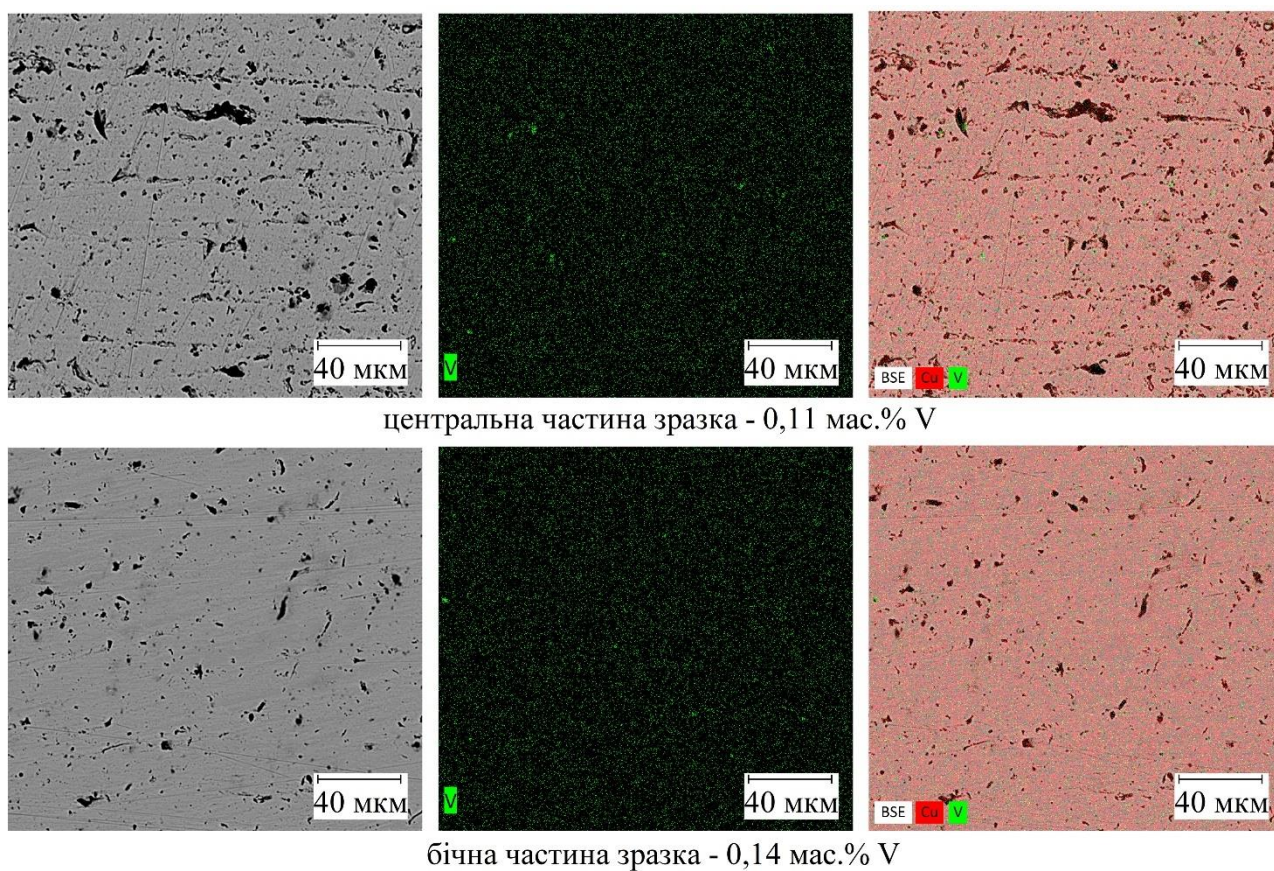
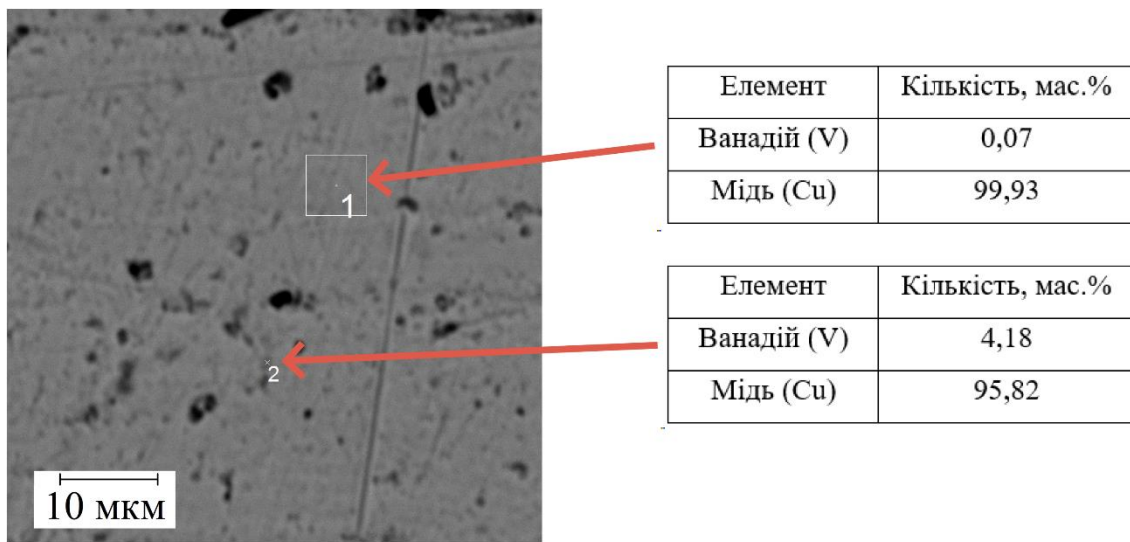
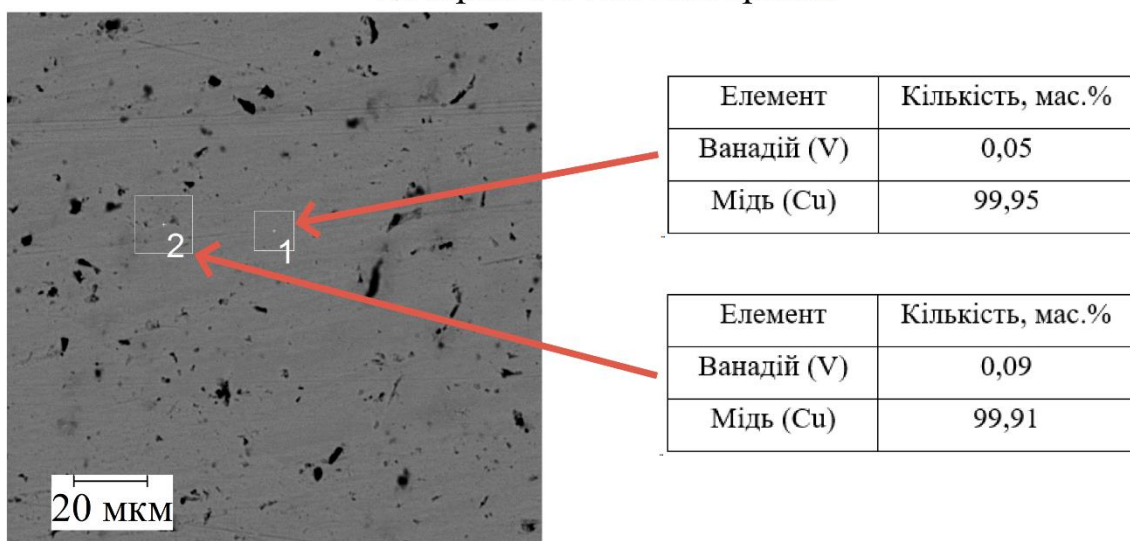


Рисунок 4.9 Мікроструктура та EDX-mapping зразка №6 (Cu-0,2V) в різних його частинах

Локальний хімічний аналіз зразка №6 показує (рис. 4.10) наявність дрібнодисперсних включень ванадію по всьому об'єму сплаву. За особливостями розподілу та вигляду включень зразок схожий на зразки №4 і №5.



центральна частина зразка



бічна частина зразка

Рисунок 4.10. локальний хімічний аналіз різних зон та частин зразку №6

Порівнюючи мікроструктури зразків №4-6 з одним вмістом ванадію не помітно суттєвих відмінностей. Найважливішою різницею в цих експериментах є швидкість кристалізації сплаву та особливості руху металу при заливці. За рахунок найшвидшої кристалізації та малих розмірів виливків зразок №5 мав найбільш дрібнодисперсну структуру. Інші дослідні зразки мали більш нерівномірний розподіл ванадію по різних зонах виливка, що зумовлено або наявністю вставки (зразок №4), або повільнішим заповненням форми (зразок 6).

При цьому на всіх зразках Cu-V сплавів утворилась тонка плівка ванадію, що пов'язане з процесами зворотної седиментації.

Як вже зазначалось раніше, використання відходів попередніх зразків в якості шихтових матеріалів підвищує ефективність ЕПП з ЕМП розплаву і взагалі має значення для розкриття питання переробки досліджуваних сплавів. На прикладі зразка №7 розглянемо структуру сплаву Cu-0,3V (рис. 4.11) виплавленого більш поширеним методом індукційної плавки з попередніх зразків, одержаних методами ЕПП з ЕМП розплаву [156].

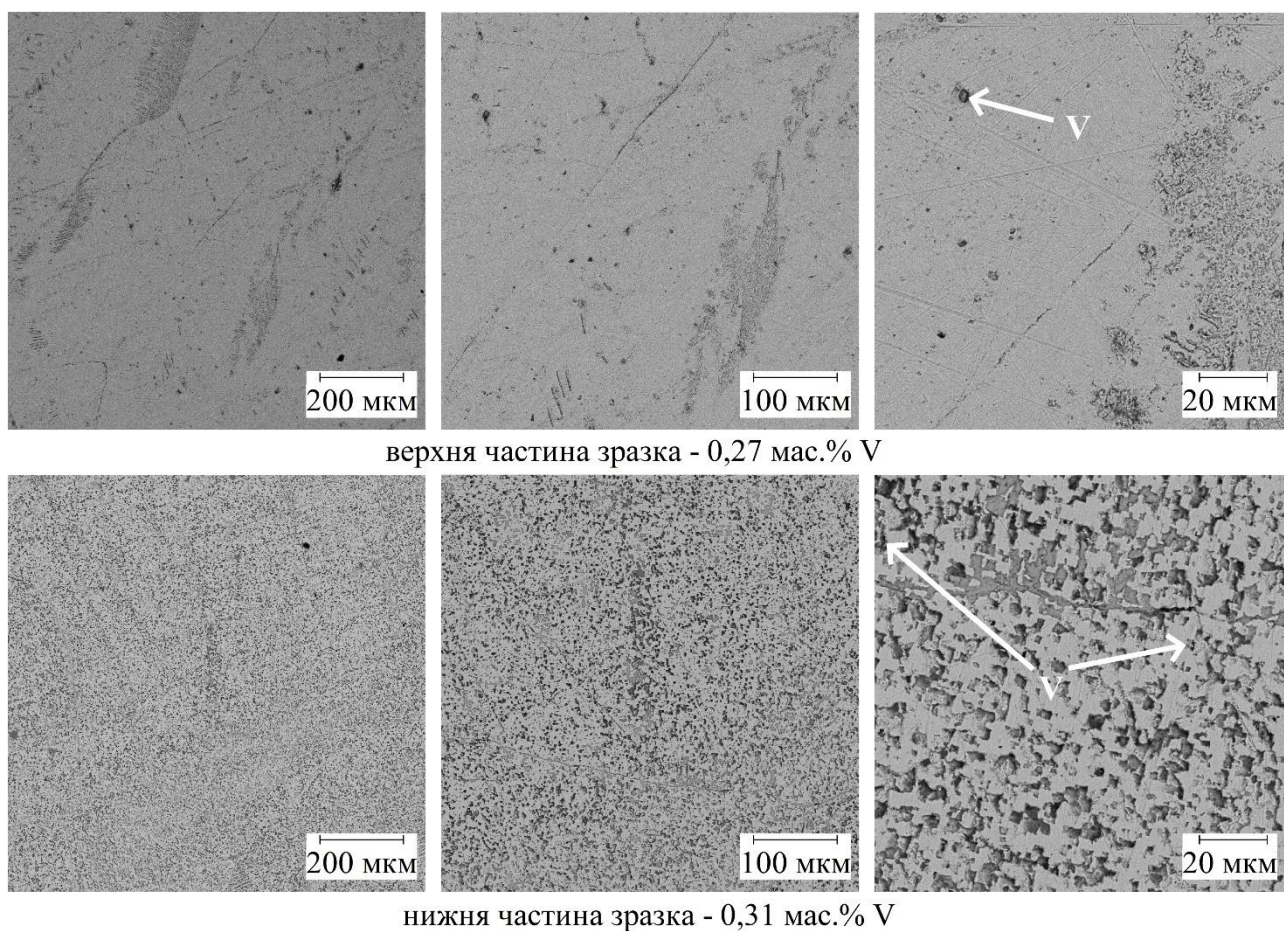


Рисунок 4.11 Мікроструктура зразка №5 (Cu-0,3V) в різних його частинах

Одержаний після переплаву зразок зберігає дрібнодисперсний розподіл ванадієвих включень. Особливо це помітно на мікроструктурах нижньої частини зразка. На рис. 4.11 більшість сірих скупчень є особливостями литої

мікроструктури, одержаної після індукційного переплаву та лиття на повітрі, а не скупченнями ванадію. EDX-mapping для даного сплаву наведений на рис. 4.12.

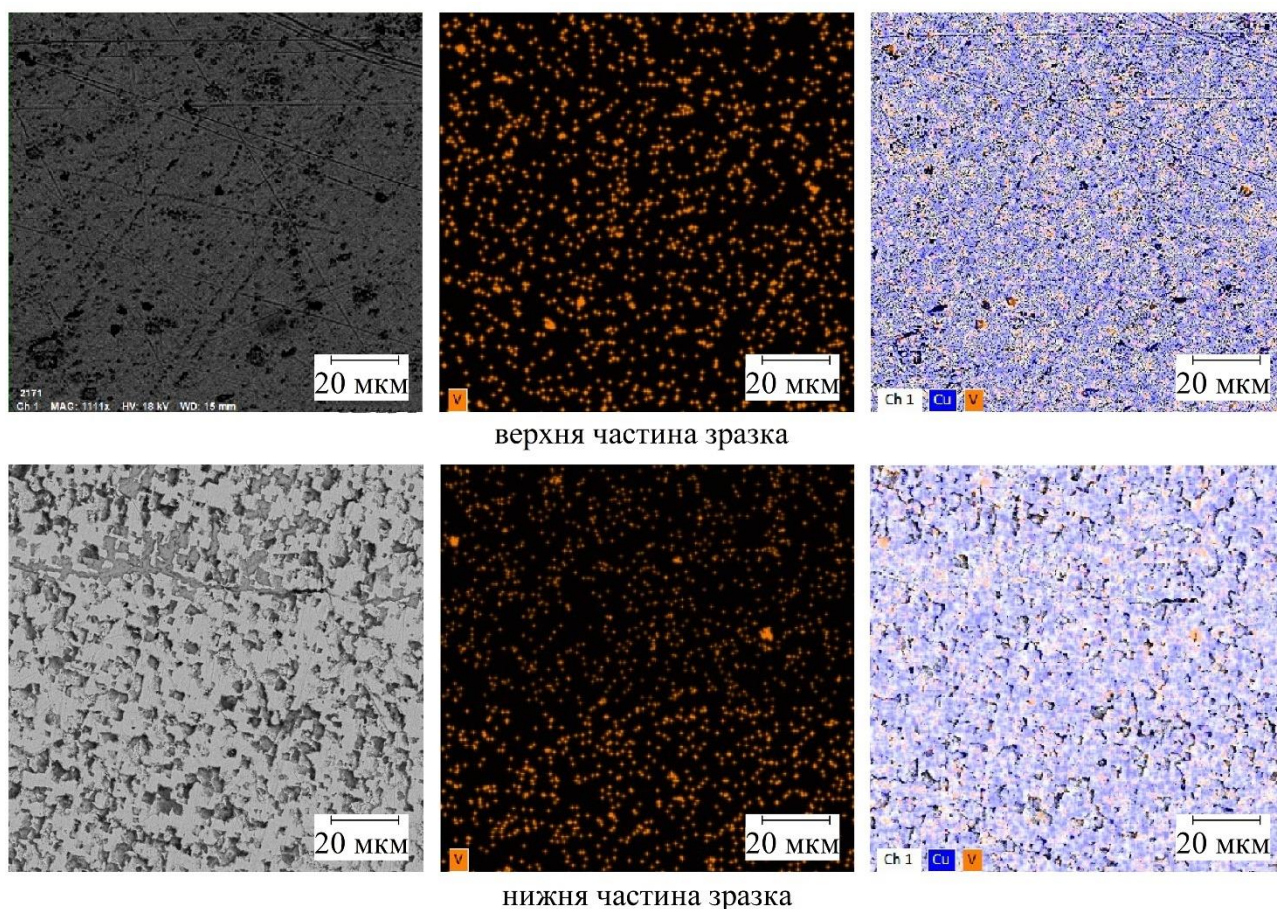


Рисунок 4.12 EDX-mapping зразка №7 (Cu-0,3V) в різних його частинах

На мікроструктурах зразку №7 відсутні включення ванадію та їх скупчення розмірами більше 2 мкм. Отримані результати свідчать по можливості переплавлення первинно одержаних в умовах ЕПЛТ сплавів систем Cu-V методом індукційної плавки без помітної втрати структурних переваг.

Узагальнюючи, можна сказати що одержання сплавів з високими кондуктивними та механічними властивостями вимагає максимальної дрібнодисперсності включень ванадію при їх рівномірному розподілу. Аналізуючи мікроструктури сплавів Cu-V було виявлено логічну залежність розмірів та кількості скупчень легуючого елементу від його вмісту [156]. Зменшення кількості ванадію в шихті зумовлює зменшення розмірів

конгломератів армуючої фази, які грають роль концентраторів напружень при механічних навантаженнях. На прикладі зразків №4-6 довели вплив на структуру сплаву геометрії форми. Такий вплив проявляється у вигляді особливостей теплових потоків, що формуються при заливці та в швидкості кристалізації.

Зведений аналіз характеристик одержаних зразків наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Зведені дані умов одержання, хімічного складу та розмірів включень ванадію для сплавів системи Cu-V

№	Сплав	Форма	мас.% V	Розмір включень, мкм	Розмір скупчень, мкм
1	Cu-2V	циліндр. 32 мм	2,12	1-3	5-15
2	Cu-1,5V	циліндр. 32 мм	1,33	-	-
3	Cu-1V	циліндр. 32 мм	1,17	до 2	до 10
4	Cu-0,2V	циліндр. 32 мм з граф. вставк.	0,16	до 2	до 5
5	Cu-0,2V	циліндр. 10 мм	в.: 0,27 ц.: 0,16 н.: 0,13	до 1	до 5
6	Cu-0,2V	плита	б.: 0,14 ц.: 0,11	до 1	до 10
7	Cu-0,3V*	циліндр. 32 мм	в.: 0,27 н.: 0,31	до 2	до 2

Cu-0,3V* - сплав, одержаний індукційною плавкою

4.2 Аналіз структури мікролегованих хром-цирконієвих бронз легованих ванадієм за різних умов їх одержання

Можливості одержання сплавів системи Cu-V методами лиття відкривають нові перспективи щодо легування та модифікування відомих мідних жароміцних

сплавів електротехнічного призначення. Тому було вирішено дослідити можливості легування ванадієм хром-цирконієвих бронз [106, 157, 158] з метою покращення механічних та зносостійких властивостей при зменшенні загальної кількості легуючих компонентів.

Оскільки отримані сплави повинні мати високі кондуктивні властивості, вміст хрому та цирконію повинен бути невисоким. Не дивлячись на те, що ванадій є нерозчинним в мідному розплаві, з хромом має необмежену розчинність (рис. 1.12), а з цирконієм утворює жароміцний інтерметалід V_2Zr – вміст ванадію також повинен бути незначним, до 0,3 мас. %.

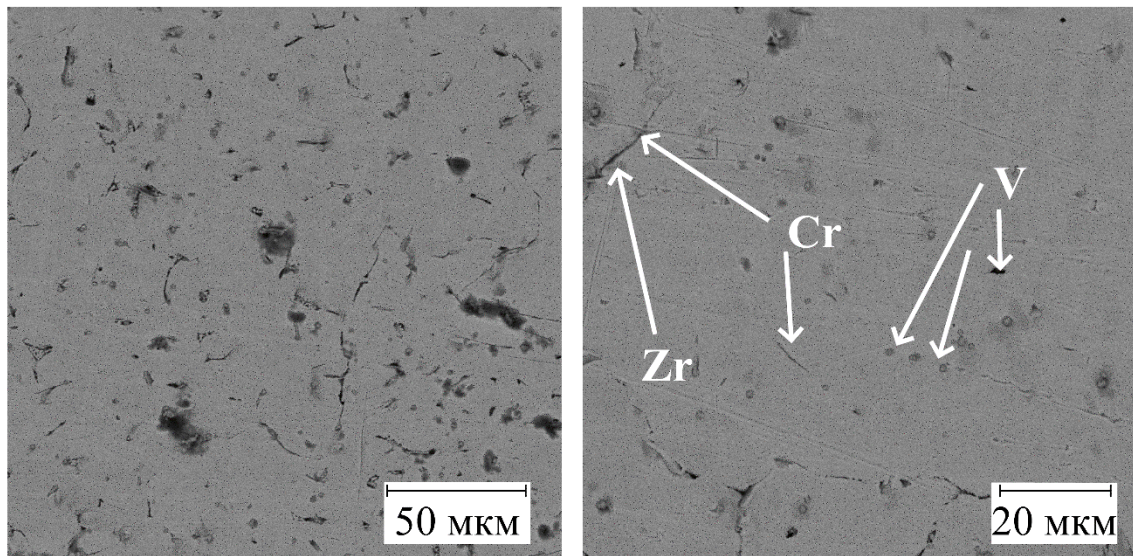
На перших етапах було виплавлено та досліджено сплав, що містив максимальну кількість хрому, цирконію та ванадію серед експериментальних плавок. Зразок №8 складу $Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V$ та аналогічні сплави було одержано з використанням ЕПЛТ відповідно умов, описаних в розділі 2.

З аналізу мікроструктури зразка №8 (рис. 4.13) чітко помітно межі зерен, по яких найчастіше дислокуються включення цирконію разом з хромом. Утворення інтерметалідів Cu_5Zr є найбільш імовірним, а інтерметалідів Cr_2Zr є можливим, однак їх кількість буде низькою у зв'язку з малою кількістю хрому та цирконію. Інтерметалід V_2Zr імовірно не утворюватиметься через низький вміст ванадію.

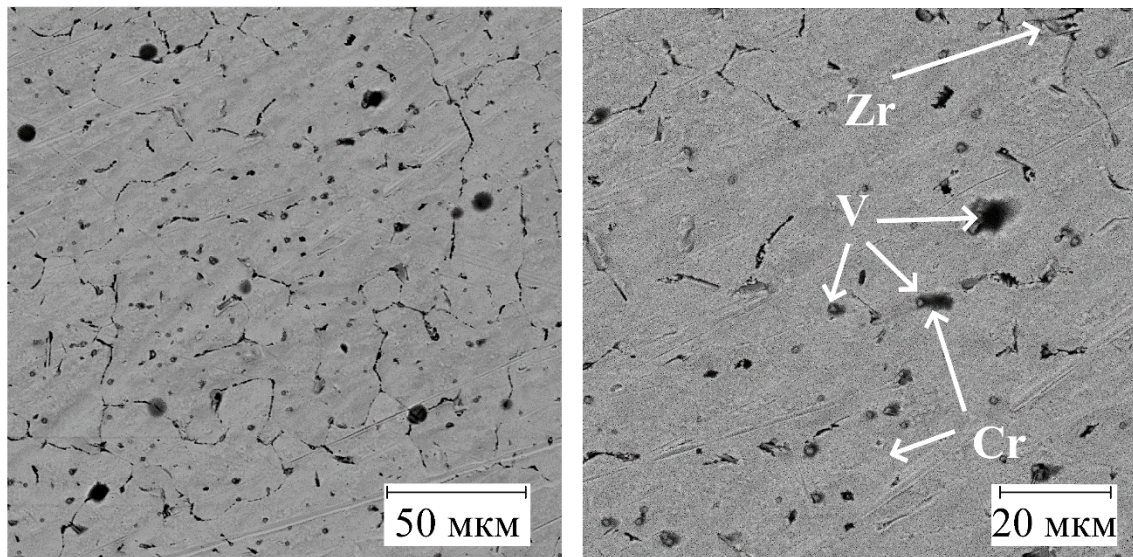
Окрім меж зерен, хром знаходиться у вигляді дрібнодисперсних включень по всьому об'єму, а також поруч з дисперсними включеннями ванадію. Це пояснюється необмеженою розчинністю в рідкому стані ванадію та хрому один в одному. Можна допустити, що під час приготування розплаву ці два компоненти при розшаруванні з міддю утворюють більш легкоплавкий сплав, який легше утворює гомогенний розплав з міддю при підвищенні температури. Відповідно до діаграми стану системи $Cr-V$, їх сплав має температуру на приблизно 100 °C нижчу, ніж температуру плавлення ванадію. У цьому зразку включення є значними та становлять близько 3-10 мкм.

EDX-mapping зразку та локальний хімічний аналіз структурних складових (рис. 4.14 і 4.15 відповідно) показують, що ванадієві включення в ньому

формуються у вигляді сферичних включень, в яких в якості оболонок виступають хром та цирконій. «Витягування» цирконію з меж зерен та передислокування його всередину зерна позитивно впливатиме на міцнісні характеристики одержаного сплаву, проте на межах зерен також повинні залишатися зміцнюючі фази.



верхня частина зразка



нижня частина зразка

Рисунок 4.13 Мікроструктура зразка №8 (Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V)

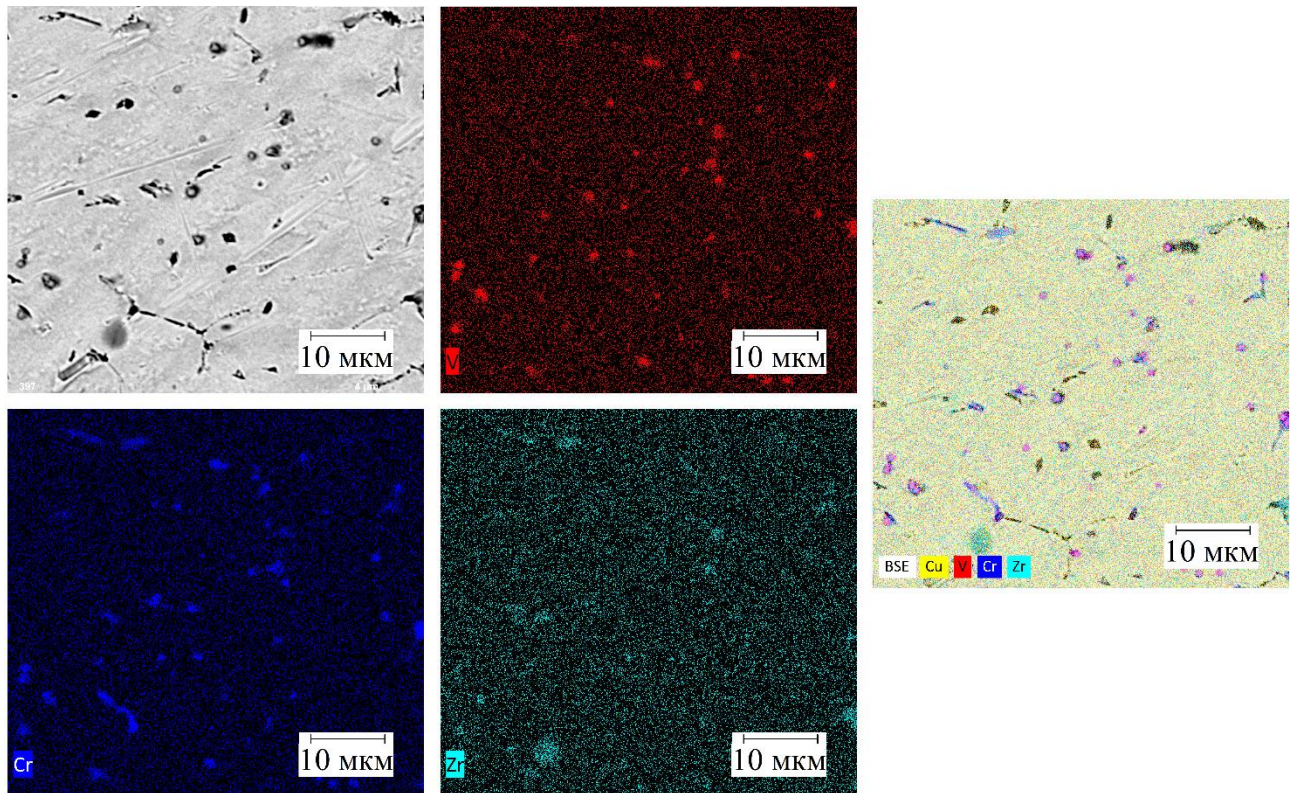
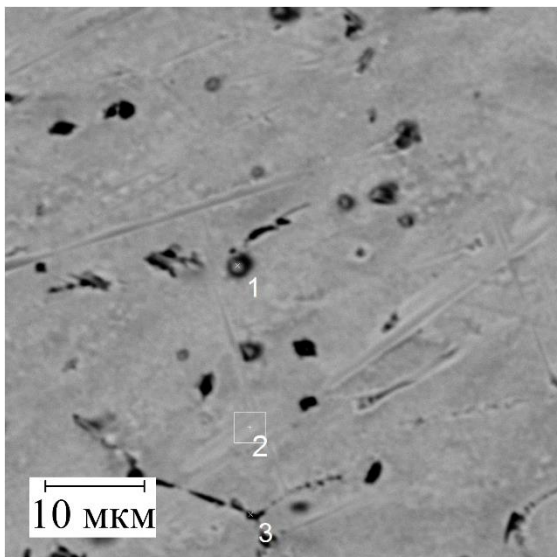


Рисунок 4.14 EDX-mapping зразка №8 (Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V) в нижній його частині



Елемент	Кількість, мас.%		
	точка 1	точка 2	точка 3
Ванадій (V)	29,58	0,06	0,11
Хром (Cr)	45,70	0,54	0,63
Цирконій (Zr)	0,92	0,03	0,13
Мідь (Cu)	28,02	99,38	99,13

Рисунок 4.15 Рентгенофлуоресцентний аналіз хімічного складу нижньої частини зразку №8 (Cu-0,64Cr-0,52Zr-0,28V)

Наступний дослід, зразок №9, містив меншу кількість легуючих компонентів, особливо хрому. Основними легуючими компонентами були цирконій та ванадій, забезпечуючи високу жароміцність сплаву при меншому зниженні електропровідності. Зменшення вмісту хрому при одержанні сплавів такого типу позитивно вплине на якість сплаву, так як хром-вмісна шихта часто містить залізо.

Хімічний склад зразка №9 розраховували як Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V. Після лиття зразок мав наступний склад в різних ділянках:

- верхня частина: 0,08 мас.% Cr; 0,33 мас.% Zr; 0,12 мас.% V;
- нижня частина: 0,09 мас.% Cr; 0,54 мас.% Zr; 0,05 мас.% V.

Результати хімічного аналізу вказують на зворотню седиментацію ванадію та цирконію.

Мікроструктура сплаву Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V наведена на рис. 4.16. Підвищений вміст цирконію призвів до його більш помітної сегрегації на межах зерен. Ванадій та хром рівномірно розподілились в мідній матриці у вигляді дрібнодисперсних включень. EDX-mapping показаний на рис. 4.17. При цьому в нижній його частині аналізом не було знайдено частинки ванадію.

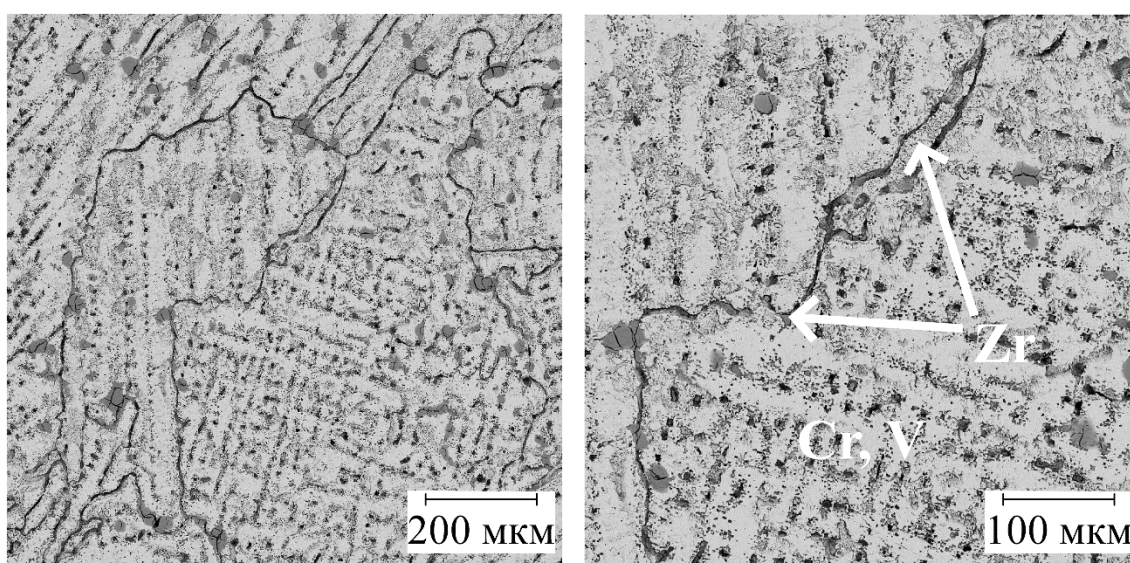


Рисунок 4.16 Мікроструктура нижньої частини зразка №9 (Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V)

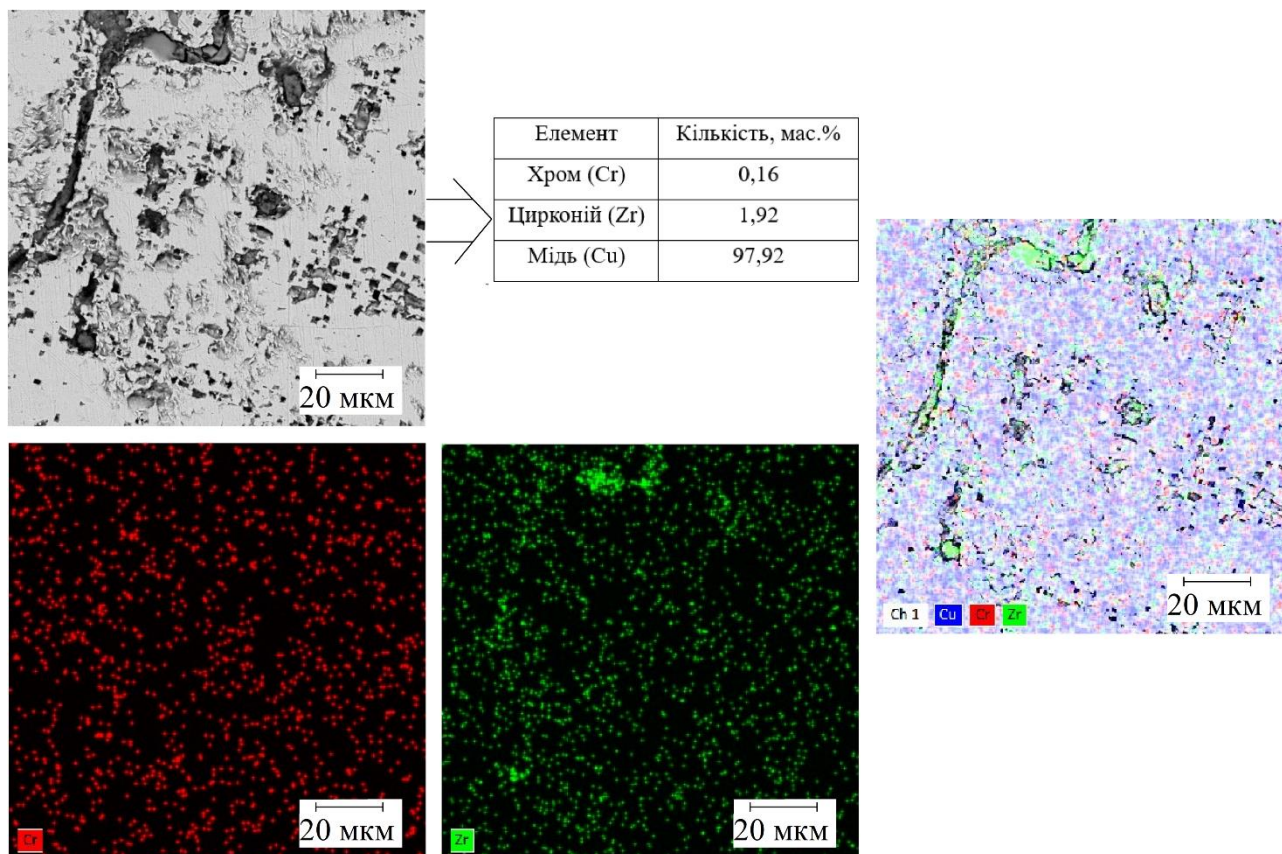


Рисунок 4.17 EDS-mapping зразка №9 (Cu-0,1Cr-0,4Zr-0,1V)

Велика кількість вкраплень цирконію на межах зерен призводитиме до сильного зниження електропровідності такого сплаву. Рішенням може бути додаткове легування гафнієм, замість частини цирконієвої шихти. При однаковому впливі на структуру сплаву, гафній має кращу розчинність у міді. Відповідно такі включення в меншій мірі осідатимуть на межах зерен та менше впливатимуть на кондуктивні властивості в цілому. Таким чином було одержано зразок №10, складу Cu-0,1Cr-0,2Zr-0,2Hf-0,1V [159].

EDX-mapping зразка №10 зображений на рис. 4.18. Помітно, що гафній, на відміну від цирконію, розподіляється не лише на межах зерен, а по всьому об'єму разом з ванадієм. Включення гафнію мають розмір лише 0,5-2 мкм. При цьому гафній як компонент ускладнює технологію одержання сплаву та є дорожчим за цирконій.

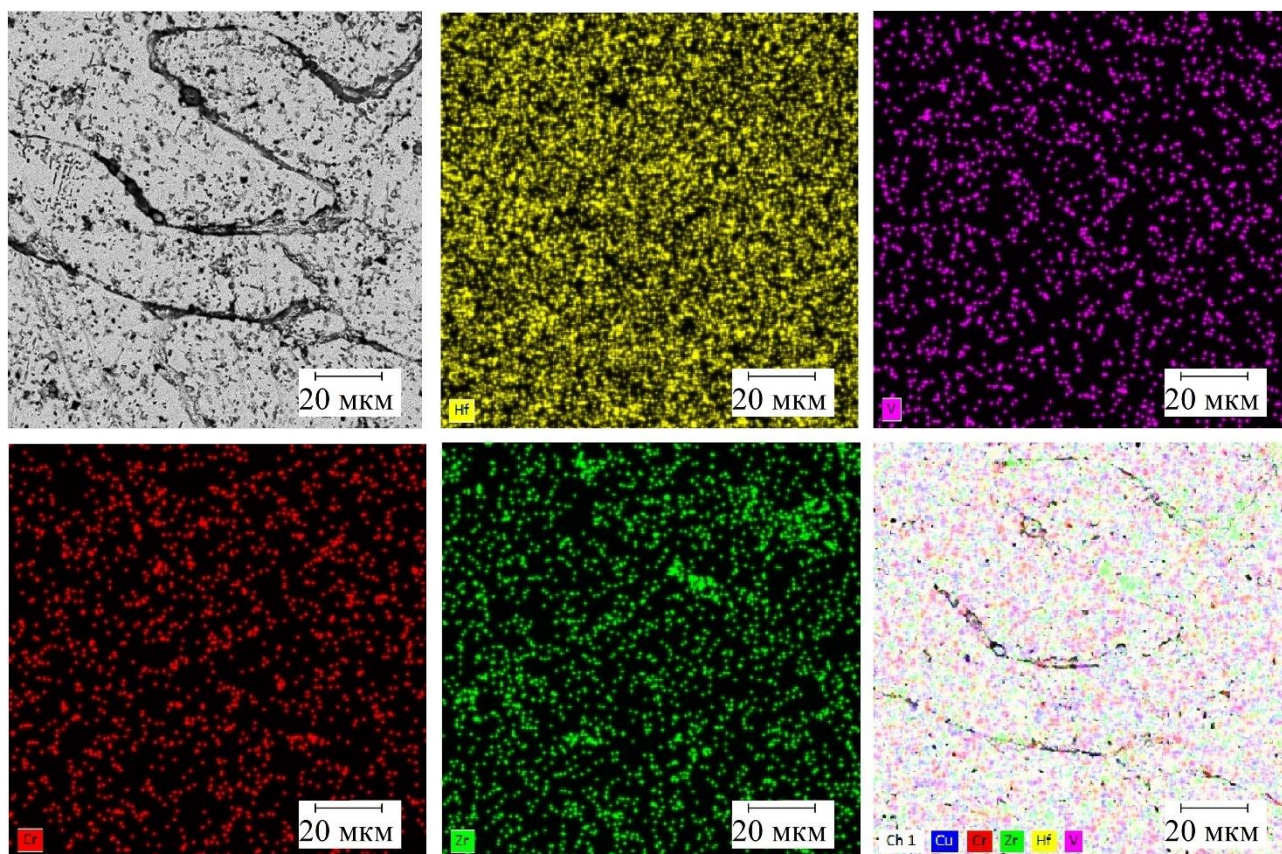


Рисунок 4.18 EDX-mapping зразка №10 (Cu-0,1Cr-0,25Zr-0,3Hf-0,1V)

Шляхом зниження вмісту хрому та цирконію, можна досягнути таких співвідношень концентрацій з ванадієм, щоб цирконій значною мірою виступав складовою включень з ванадієм, хромом та міддю всередині зерна. Зміщення цирконієвих включень з меж зерна може покращувати жароміцність та механічні властивості без великих втрат провідності сплаву.

Як наслідок, було одержано зразок №11 складу Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V, що заливався в плоску подвоєну форму для одержання двох пластин різної товщини, як показано на рис. 4.19. Його хімічний склад був однорідним в усьому об'ємі.

Застосування такої форми мало на меті забезпечити одержання більш зручних для подальшої обробки зразків, які при цьому одержано в умовах швидкої кристалізації. Крім цього, одержаний тип виливка є зручним напівфабрикатом для виробництва готових виробів — пластин для

струмонавантажених комутаційних перемикачів, пантографів, тощо. Як видно з рисунку, якість поверхні виливка є високою, а його дефектність – низькою.

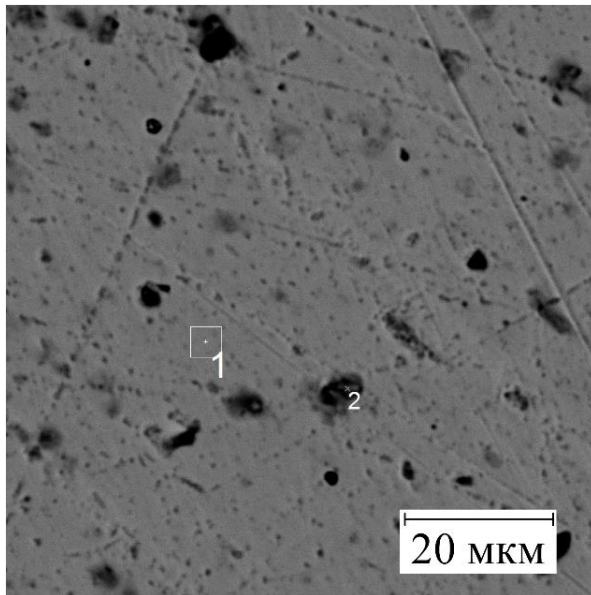


Рисунок 4.19 Виливок сплаву зразка №11 ($\text{Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V}$)

Локальний хімічний аналіз даного зразка показав наявність сферичних дисперсних включень, які містять мідь, ванадій та цирконій (рис. 4.20). Важливо, що ці включення знаходяться в центрі зерен та їх межах. Явно виражених

границь зерен виявити не вдалося, проте аналіз мікроструктури свідчить про загально рівномірний розподіл зміцнюючих частинок.

Для більшого розуміння розподілу включень в зразку проаналізуємо EDX-mapping зразка №11 (рис. 4.21). В даному випадку зміцнюючі фази в сплаві представлені одним типом включень (точка 2).



Елемент	Кількість, мас.%	
	точка 1	точка 2
Ванадій (V)	0,03	47,68
Хром (Cr)	0,05	0,07
Цирконій (Zr)	0,00	17,19
Мідь (Cu)	99,91	35,06

Рисунок 4.20 Рентгенофлуоресцентний аналіз хімічного складу зразку №11 (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V)

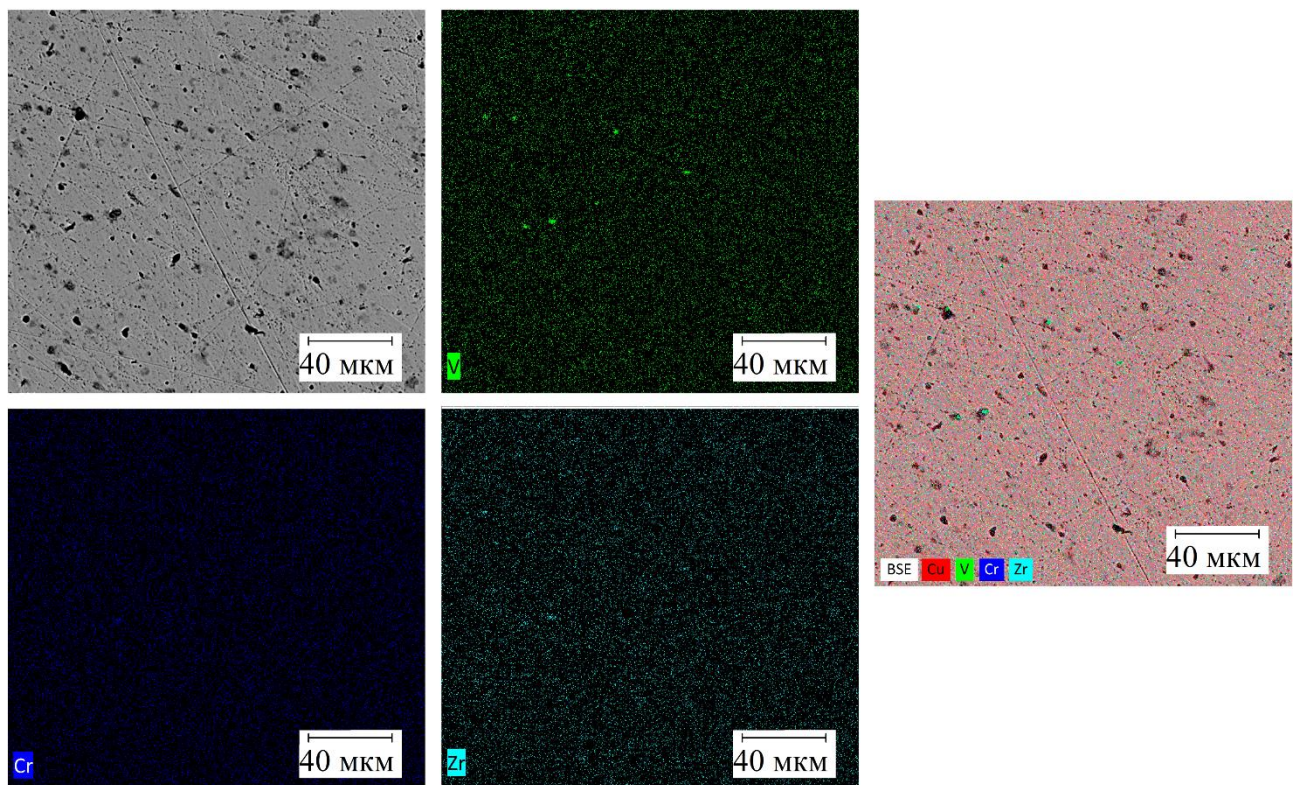
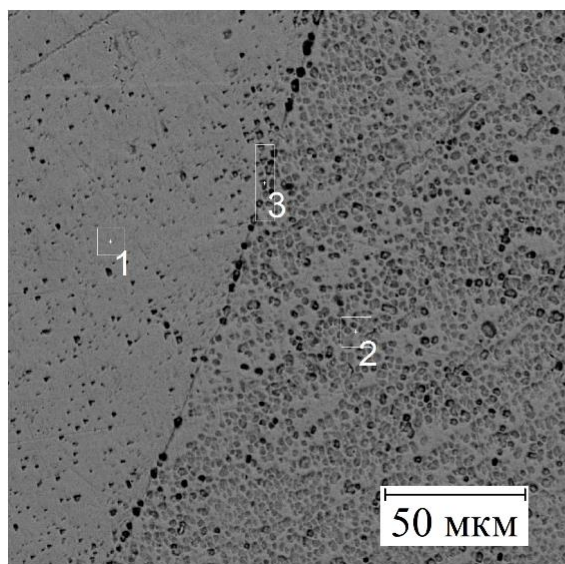


Рисунок 4.21 EDX-mapping зразка №11 (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V)

Наступний експеримент полягав у незначному підвищенні кількості хрому та незначному зниженню вмісту цирконію в сплаві. Результатом роботи став зразок №12 складу $\text{Cu-0,08Cr-0,03Zr-0,1V}$. Локальний хімічний аналіз зразка проводили за принципом відмінності структурних областей. Окремих включень, як в попередніх зразках виділити не вдалося. Результати аналізу приведено на рис. 4.22.

EDX-mapping проводили для двох зон зразка сплаву (рис. 4.23 та рис. 4.24). З цього виду аналізу випливає підтвердження рівномірного розподілу легуючих елементів та високої дисперсності ванадієвих включень.



Елемент	Кількість, мас.%		
	точка 1	точка 2	точка 3
Ванадій (V)	0,02	0,04	0,08
Хром (Cr)	0,06	0,07	0,07
Цирконій (Zr)	0,00	0,01	0,01
Мідь (Cu)	99,93	99,88	99,86

Рисунок 4.22 Локальний хімічний склад структурних зон зразку №12 складу $\text{Cu-0,08Cr-0,03Zr-0,1V}$

Хімічний аналіз верхньої та нижньої частини зразка показав відмінності лише по кількості цирконію: 0,5 мас.% в верхній частині та 0,15 мас.% в нижній частині дослідного сплаву.

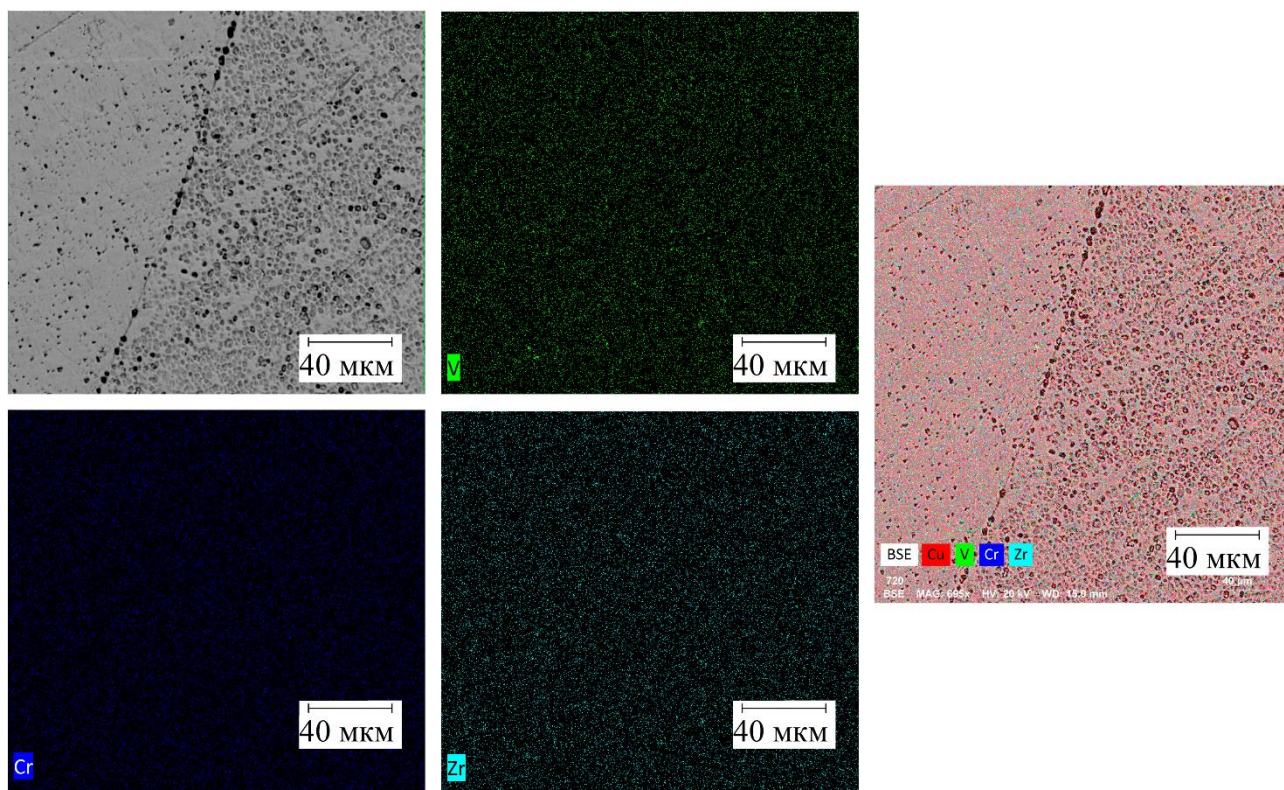


Рисунок 4.23 EDS-mapping зразка №12 зона 1(Cu-0,08Cr-0,03Zr-0,1V)

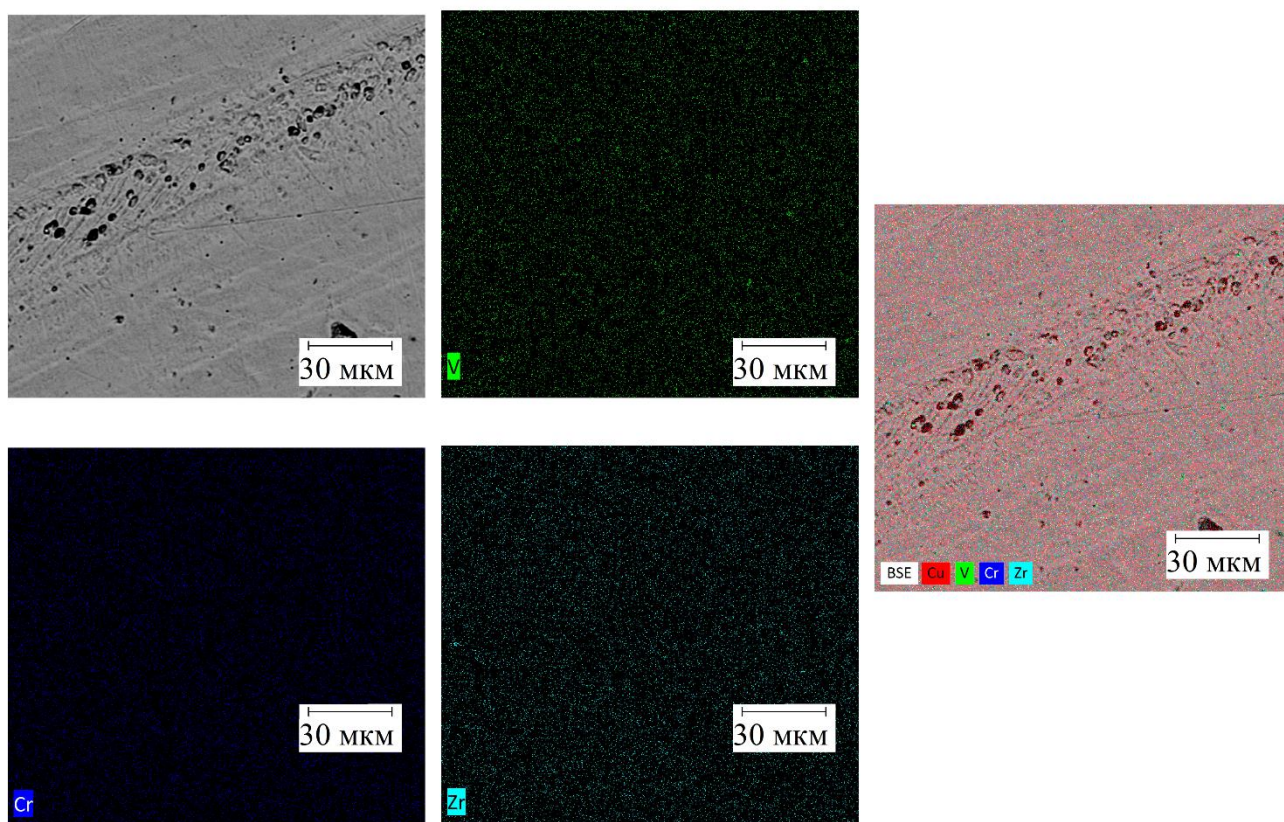


Рисунок 4.24 EDS-mapping зразка №12 зона 2(Cu-0,08Cr-0,03Zr-0,1V)

Отже, можна зробити висновок, що при незначному (до 0,5 мас.%) вмісту цирконію та хрому ванадій здатен «витягувати» цирконій з меж зерен в середину зерен. Великі скупчення частинок при таких концентраціях легуючих компонентів відсутні, а самі включення дуже дрібнодисперсні (до 1-2 мкм). Розподіл легуючих компонентів по об'єму більш рівномірний, так як дрібніші скупчення легше «замішуються» в розплав та переносяться тепловими потоками. Одержані таким чином сплави можуть мати високий комплекс жароміцних та кондуктивних властивостей.

4.3 Механічні властивості одержаних сплавів

Механічні властивості сплавів залежить від багатьох структурних факторів, які можна додатково змінювати деформаційною та термічною обробкою. Тому в процесі виконання досліджень термічній обробці та пластичній деформації куванням піддавались кілька зразків сплавів з найбільш сприятливими структурно-фазовими характеристиками. Це дозволяло подрібнити структуру сплавів, додатково підвищити рівномірність розподілу дисперсних включень, зменшити сегрегації елементів на межах зерен та як наслідок – підвищити механічні властивості.

Оскільки одна з вимог до одержаних сплавів є високі значення жароміцності, механічні випробування проводились за умов кімнатних та підвищених температур.

Механічні властивості литих та термооброблених досліджуваних зразків, а також їх порівняння з властивостями міді показано в табл. 4.2.

Аналіз даних таблиці показує, що мідні сплави, леговані ванадієм, одержані методом ЕПЛТ, в литому стані мають комплекс механічних властивостей, що не поступаються відповідним комерційним сплавам після деформації та нормалізації. Перш за все помітно підвищення міцності та зниження пластичності міді при додаванні ванадію. Оптимальним складом, як і передбачалось, виявився той, який містить близько 0,2 мас.% ванадію [160].

Таблиця 4.2 Порівняння механічних властивостей досліджуваних зразків з властивостями аналогічних промислових сплавів.

Зразок. Сплав	Стан	$T_{\text{випроб.}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\psi, \%$
M3[161]	х.п.д.	н. у.	100-120	230	42	20
1.Cu-2V	литий	н. у.	-	190	20	15
3.Cu-1V	литий	н. у.	-	210	20	19
5.Cu-0,2V	литий	н. у.	-	240	28	20
M3[161]	х.п.д.	300	35	90	52	28
6.Cu-0,2V	литий	300	87,7	150	23	43
6.Cu-0,2V	литий +ТО	н. у.	114,3	200	26,5	50
7. Cu-0,3V	індукц.	н. у.	99,2	195	18	50
7. Cu-0,3V	індукц.	300	89,7	144	14	42
Cu-0,4Cr-0,1Zr [161]	литий	н. у.	120-140	300-340	25	40
Cu-0,4Cr-0,1Zr [161]	литий	500	70-90	150-170	5-10	15
11.Cu-0,03Cr- 0,05Zr-0,07V	литий	н. у.	108	205	27	33
11.Cu-0,03Cr- 0,05Zr-0,07V	литий +ТО	н. у.	88	245	46	63
11.Cu-0,03Cr- 0,05Zr-0,07V	литий +ТО	300	71,2	168	41	50
11.Cu-0,03Cr- 0,05Zr-0,07V	литий +ТО	500	62,6	135	26	31

х. п. д. – холодна пластична деформація

Сплав, одержаний індукційною плавкою, практично зберіг механічні характеристики аналогічних сплавів, одержаних методом ЕПП. При цьому за параметрами жароміцності при 300 °С такі сплави не поступаються холоднокатаній промисловій міді марки МЗ і навіть перевищують їх.

На зображенні зразків з найменшим вмістом ванадію (рис. 4.25). видно, що обидва зразки мають специфічний рельєф поверхні, який більш контрастно виглядає на зразку сплаву електронно-променевої виплавки. Така текстура вказує на дуже сильний вклад двійникування у процес зміцнення сплаву під час прикладання до нього навантажень. Зміцнення міді дрібнодисперсними частинками ванадію зміцнює межі зерен та допомагає більш рівномірно розподілити навантаження, тому максимальна кількість зерен проходить двійникування і зміцнюється.

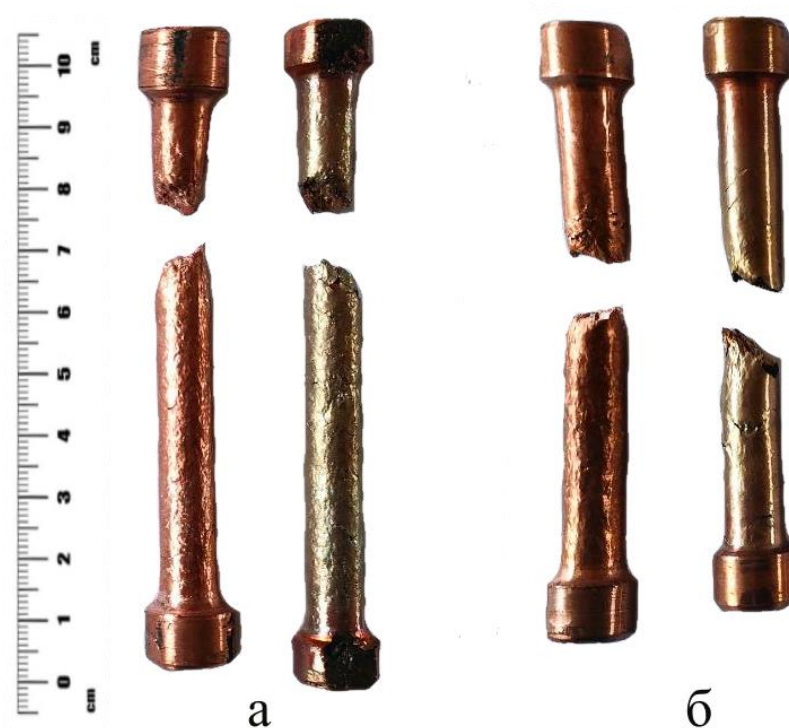


Рисунок 4.25. Зовнішній вигляд зразків сплавів електронно-променевої та індукційної виплавки з 0,2 мас.% V (а) та 0,3 мас.% V (б) відповідно. Лівий зразок кожної пари – випробування за звичайних умов, правий – при 300 °С.

Варто зазначити, що сплав 11, який є найменш легованим та містить три компоненти в кількості 0,15 мас.%, має схожі показники механічних властивостей за температури 500 °С. В нього також спостерігається зниження пластичності при цій температурі, що є позитивною якістю, адже вона вказує на більший опір деформації та високотемпературній текучості. Як видно з рис. 4.26, для сплаву №11 також помітним чином реалізується зміцнення сплаву під час прикладання до нього навантажень і навіть при підвищених температурах.



Рисунок 4.26. Зразки сплаву №11 після деформації та термічної обробки після розривання за н. у. (ліворуч) та при 500 °С (праворуч)

Після механічних випробувань зі зразків сплаву №11, що піддавались пластичній деформації та термічній обробці, було виготовлено мікрошліфи та досліджено їх мікроструктуру (рис. 4.27). На структурі чітко помітно зерна різного розміру з грубими границями, що є наслідком деформації. На площинах зерен наявні скупчення дисперсних зміцнюючих включень. Локальний хімічний аналіз показав рівномірність розподілу компонентів сплаву. Хорошою ознакою є

відсутність скупчень цирконію по межах зерен відповідно аналізу EDX-mapping, як показано на рис. 4.28.

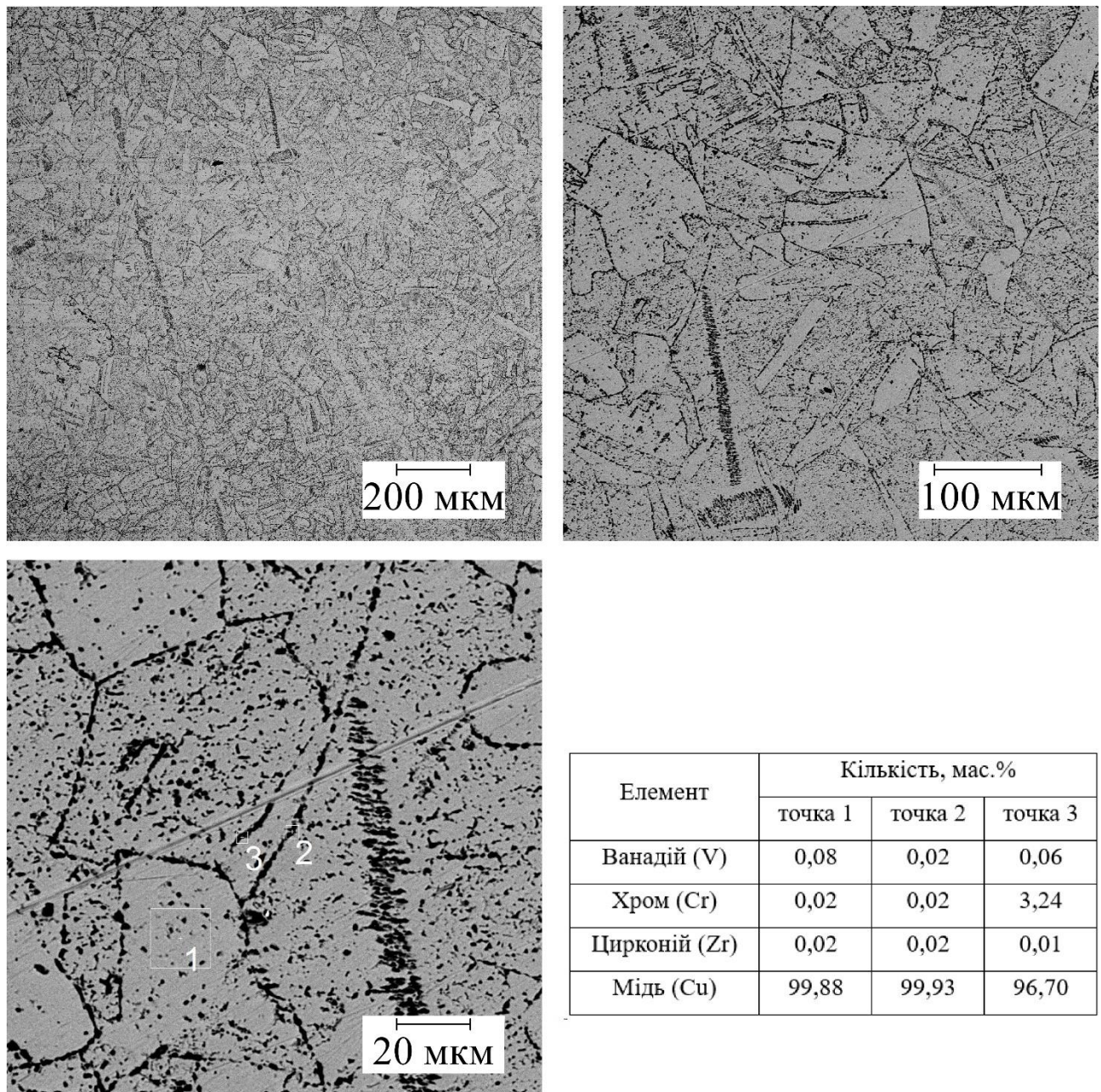


Рисунок 4.27 Мікроструктура та локальний хімічний аналіз структурних зон зразку №11 (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V) після деформації та термічної обробки.

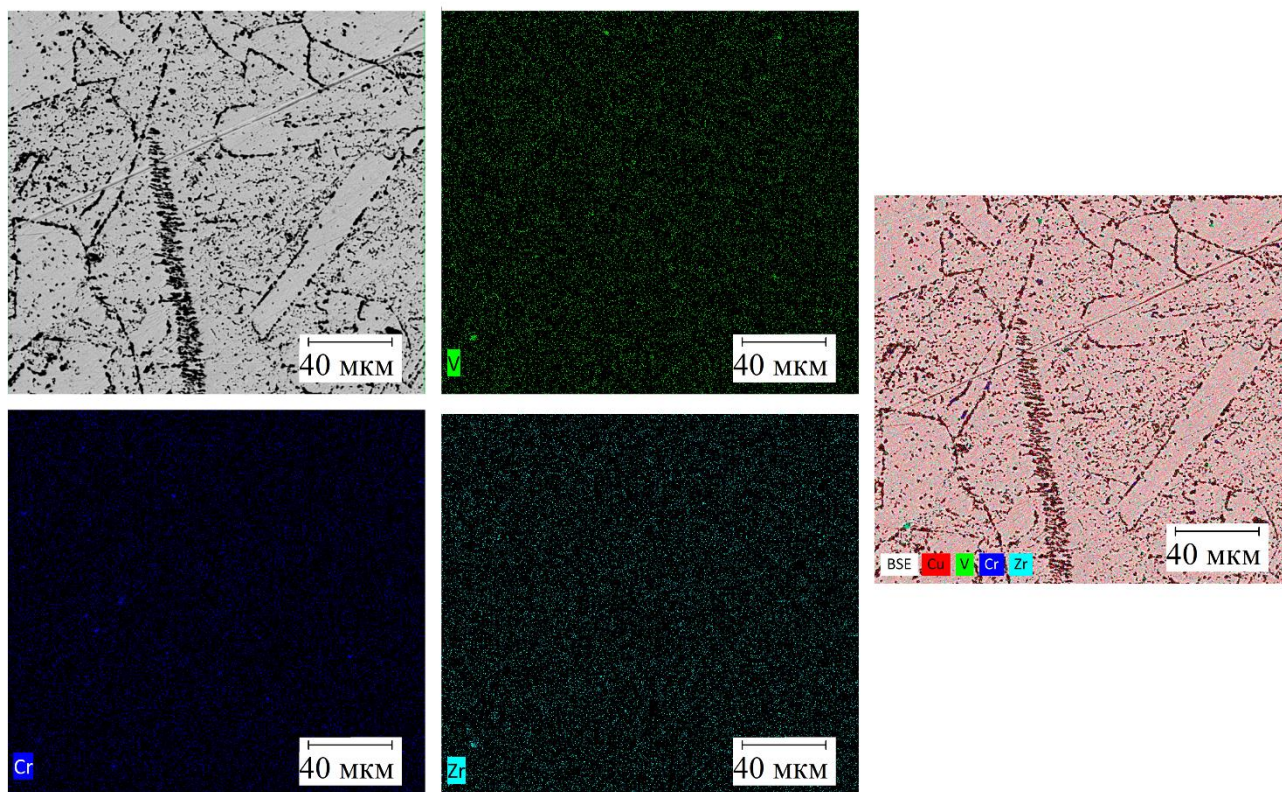
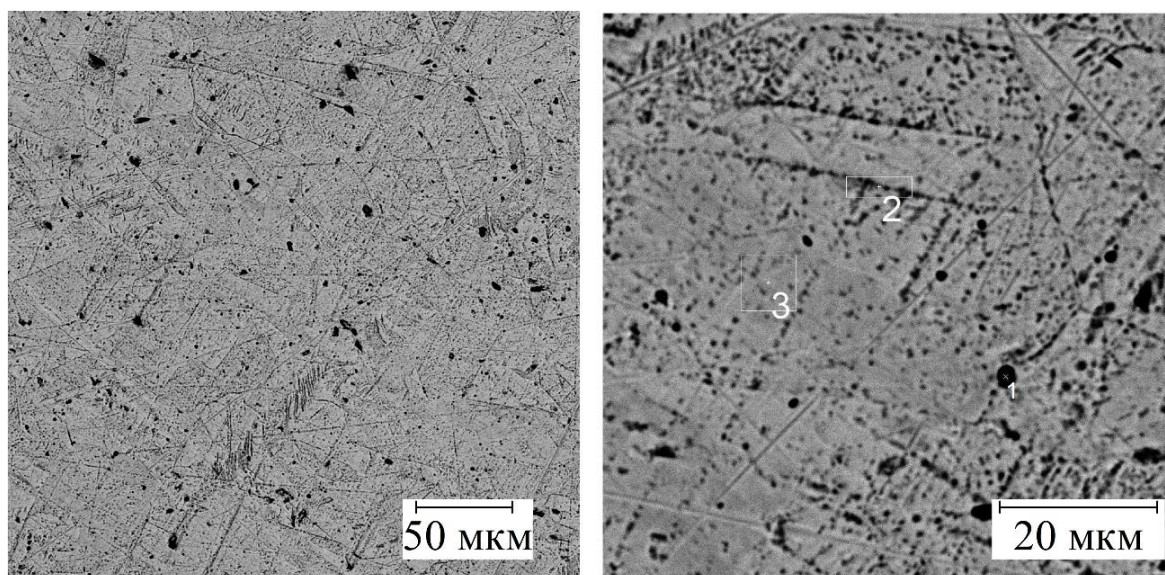


Рисунок 4.28 EDX-mapping зразку №11 (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V) після деформації та термічної обробки

Була визначена мікроструктура зразка цього ж сплаву, після механічних випробувань при 500 °С. Мікроструктура та локальний хімічний аналіз зразку показано на рис. 4.29. На мікроструктурах помітно ознаки деформування та перебудови зерен та утворення двійників. Під впливом високої температури повинна відбуватися рекристалізація, проте неоднорідність структури вказує на те, що цей процес ускладнюється.

Цифрою 1 позначене сферичне скупчення, що містить ванадій, мідь та цирконій. Зазвичай в такому сплаві ванадій «витягує» на себе цирконій з меж зерен, однак після деформації та впливу температури такі включення зустрічаються по всьому об'єму сплаву. Це вказує на те, що після деформації та рекристалізації нові зерна утворюються, але зростають до зіткнення зі зміцнюючими частинками та припиняють свій ріст. Це свідчить про високу ефективність зміцнення міді вказаними дисперсними фазами.



Елемент	Кількість, мас. %		
	точка 1	точка 2	точка 3
Ванадій (V)	43,49	0,13	0,01
Хром (Cr)	0,73	0,02	0,02
Цирконій (Zr)	24,60	0,10	0
Мідь (Cu)	31,18	99,75	99,97

Рисунок 4.29 Мікроструктури та рентгенофлуоресцентний аналіз хімічного складу зразку №11 після ТО, деформації та руйнування при 500 °С (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V)

Виходячи з малих кількостей легуючих компонентів та сильного впливу на жароміцність сплавів, легування незначною кількістю ванадію в комплексі з цирконієм дає дуже хороший результат. EDX-mapping (рис. 4.30) та локальний хімічний аналіз доводять формування в таких низьколегованих сплавах комплексних скупчень сферичної форми з цирконієм, ванадієм та міддю. Хром, у всіх випадках, за незначної його кількості рівномірно розподіляється по об'єму у вигляді дрібнодисперсних включень до 1 мкм діаметром.

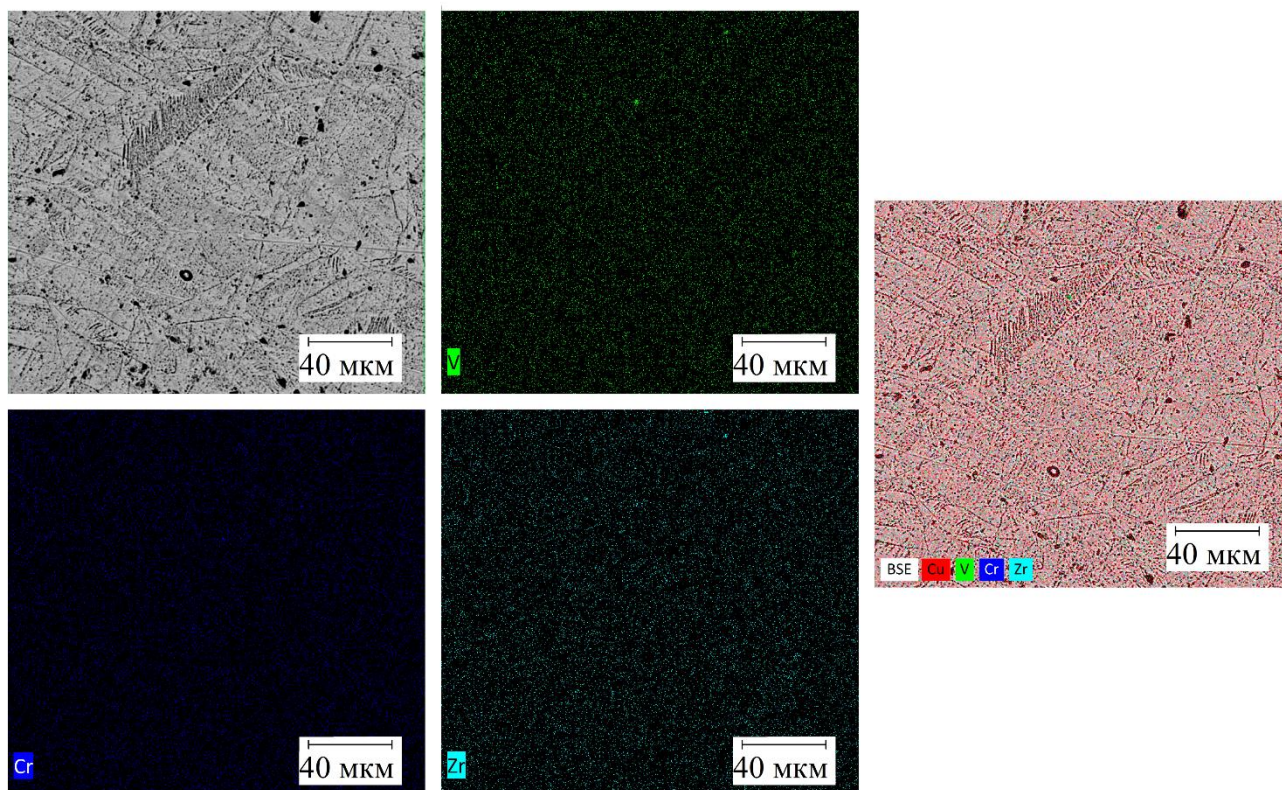


Рисунок 4.30 EDX-mapping зразка №11 (Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V) після деформації, термообробки та руйнуванні при 500 °С

Таким чином, можна зробити висновок, що сплав міді з кількістю легуючих добавок ванадію, хрому та цирконію в межах 0,15-0,3 мас.% має сприятливі структурно-фазові характеристики для того, щоб використовуватись в якості кондуктивного електротехнічного матеріалу з підвищеною в порівнянні з міддю жароміцністю. Досліджені зміни структури при підвищених температурах вказують на ефективність зміцнюючого впливу утворених дисперсних частинок та перешкоджання рекристалізації і високотемпературній повзучості сплавів такого типу.

4.4 Електропровідність та зносостійкість сплавів

Електропровідність є надзвичайно важливою властивістю, адже зазначені сплави плануються використовувати в якості провідників струму. Чотирьохзондовим методом були одержані різниці напруг між середніми зондами (табл. 4.3). Виходячи з цих даних були визначені значення питомих опорів досліджуваних мідних сплавів, а також розраховані значення їх електропровідності, як обернено пропорційні параметри за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho_{\text{ел}}} \quad (4.1)$$

Таблиця 4.3 Результати досліджень кондуктивних властивостей одержаних сплавів чотирьохзондовим методом

Сплав, стан	Напруга між зондами, мкВ	Питомий опір, мкОм·м	Електро-провідність, %IACS
Cu (М3), прокат, відпал	0,5605	0,0176	97,9
Cu-0,2V, литий	0,6148	0,0193	89,3
Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V, литий	0,6059	0,0190	90,7
Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V, деф.+ТО	0,5953	0,0187	92,2

Результати визначення електропровідності зразків показують можливість забезпечення комплексу високих механічних властивостей при збереженні електропровідності сплавів. Дрібнодисперсний розподіл включень ванадію зумовлює лише незначне зниження провідності. Хром-цирконієва бронза показала менше значення питомого опору навіть при тому, що сумарний вміст легуючих компонентів був майже аналогічним Cu-V сплаву. Це можна пояснити високою дрібнодисперсністю включень хрому та ванадію та переміщенню частини цирконію з меж зерен в область зерна.

Сплав, що піддавався деформації з наступною термообробкою, мав незначно вищу електропровідність в порівнянні з литим.

В рамках дисертаційної роботи визначались триботехнічні характеристики досліджуваних сплавів.

Результати зносостійкості (табл. 4.4) базуються на визначенні втрати маси зразку та контртіла при стиранні. Досліджувалось стирання зразків відбувалось експериментально та описано в методиці (розділ 2). Стирання відносно міді показує, наскільки зразок зносостійкіший відносно міді.

Для отримання значень відносної зносостійкості досліджуваних сплавів за правилом адитивності визначали їх питому густину. Оскільки вміст легуючих компонентів був невисоким, то одержані похибки такого методу є допустимими. Зростанням густини сплаву в деформованих зразків також нехтували. Розраховані значення відносної зносостійкості сплавів показані на рисунку 4.31. Показники зносу, що характеризуються втратами металу при контакту на шляху 5000 м, наведені на рис. 4.32.

Таблиця 4.4 Результати дослідження зносостійкості одержаних зразків

Сплав	Стирання відносно міді	Загальне зношування, г/км	Зношування матеріалу, г/км
Cu-0,2V	29,13%	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,53 \cdot 10^{-4}$
Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V	19,66%	$4,47 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$
Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V (ТО)	10,30%	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$0,53 \cdot 10^{-4}$

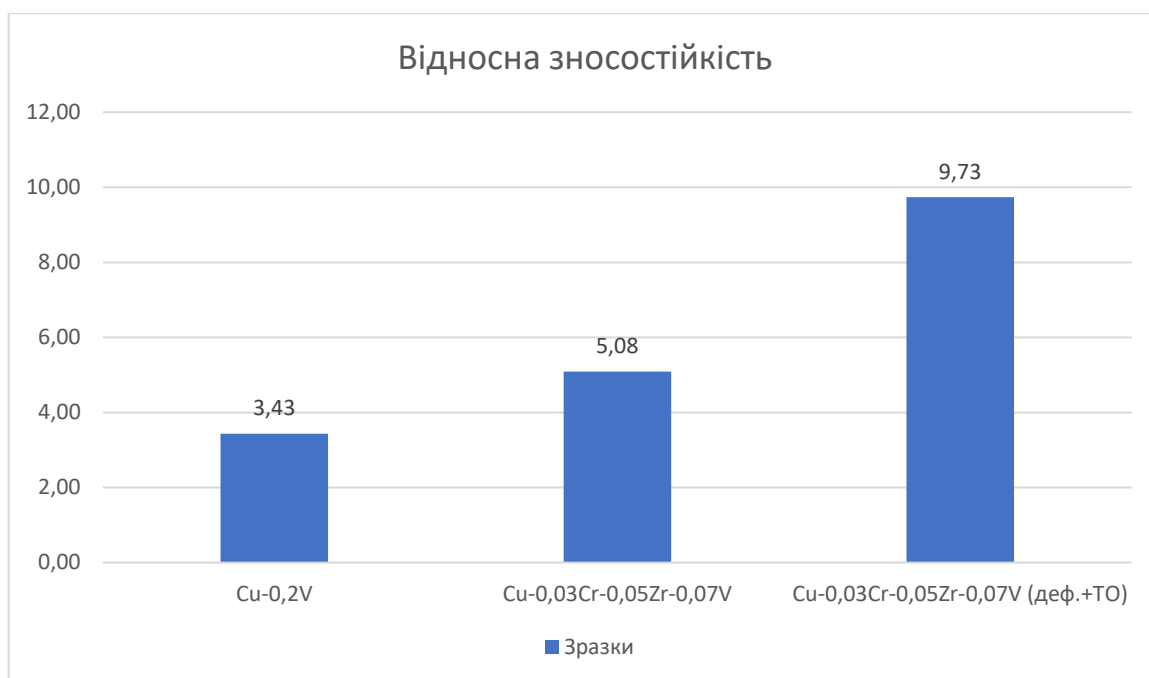


Рисунок 4.31 Розраховані значення відносної зносостійкості досліджуваних сплавів

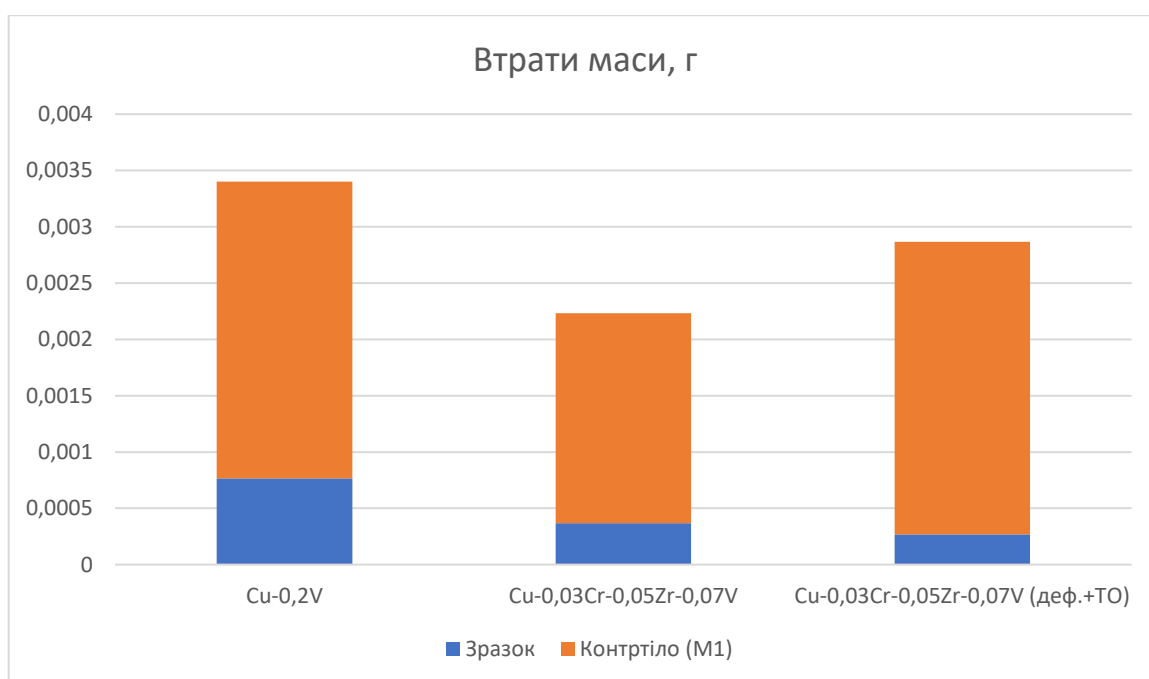


Рисунок 4.32 Знос досліджуваних зразків та контртіла після проходження шляху стирання 5000 м (зразки 4x4 мм)

Одержані дані вказують на те, що одержані зразки мають високі значення зносостійкості. Для сплавів Cu-0,2V втрати металу були нижчими за втрати

базового мідного сплаву у 2,5-4 рази. Для сплаву №11 це значення було в 5 разів нижчим. Деформація та термічна обробка сплаву №11 призвела до значного покращення зносостійкості, практично вдвічі знизивши втрати металу порівняно зі зразком в литому стані.

Співвідношення загальних втрат металу під дією сил тертя показує їх значний приріст у випадку експерименту з деформованим термообробленим сплавом. Втрати контртіла в цьому випадку були вищими на 39% порівняно з литим зразком. Це свідчить про вищі коефіцієнти тертя деформованого сплаву, що, при його високих механічних характеристиках, призводить до інтенсивного зношування більш м'якого мідного контртіла.

Виходячи з одержаних значень найкращі характеристики в плані можливого використання в якості контактних пар електротранспорту та інших провідників струму, що працюють в умовах підвищених сил тертя, мають литі хром-цирконієві бронзи, так як вони не призводитимуть до значного стирання контактного проводу чи його аналогів. При цьому кореляція впливу режимів деформації та термічної обробки на трибологічні властивості не вивчалась, що вказує на можливість пошуку компромісу міцнісних властивостей з низьким коефіцієнтом тертя підбором відповідних режимів.

4.5 Висновки до розділу

1. Експериментально досліджено вплив кількості ванадію на розміри скупчень ванадію та їх розподіл. При дослідженні від 2 мас.% до 0,2 мас.% середні розміри скупчень були від 15 до 1 мкм відповідно при більш рівномірному розподілі.

2. Встановлено, що сплав Cu-0,2V має механічні властивості на рівні холоднокатаної міді МЗ: $\sigma_b=240$ МПа, $\delta=28\%$ при середньому розмірі ванадієвих включень до 1 мкм та рівномірному розподілу по об'єму зразка, що виключає можливу анізотропію властивостей.

3. Експериментально досліджено вплив ливарної форми на структуру та властивості одержаного сплаву Cu-0,2V. Отримані результати доводять, що вищі швидкості кристалізації за рахунок розмірів та геометричних особливостей форми зумовлюють вищий комплекс механічних властивостей та більш дрібнодисперсну структуру.

4. Встановлено можливість переплавлення одержаних в умовах ЕПЛТ сплавів систем Cu-V методом індукційної плавки без помітної втрати структурних характеристик. Одержані сплави мали вищу пластичність при меншій міцності, порівняно з аналогічними зразками виплавленими ЕПЛТ.

5. Встановлено, що додавання ванадію в сплави Cu-Cr-Zr може знизити загальну кількість легуючих компонентів на понад 30% при збереженні механічних властивостей сплаву. При цьому електропровідність такого сплаву буде вищою за відповідні аналоги.

6. Експериментально доведено позитивний вплив ванадію на жароміцність одержаного сплаву Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V, який після деформації та термічної обробки має міцність та пластичність при 500 °C $\sigma_b=135$ МПа, $\delta=26\%$ відповідно. Це відповідає значенню міцності більш легованого промислового сплаву Cu-0,4Cr-0,1Zr, проте пластичність експериментального сплаву є значно вищою.

7. Структура сплавів Cu-V та Cu-Cr-Zr-V після деформації та термічної обробки вказує на сильний вклад двійникування у процес зміцнення цих сплавів. Наявність дрібнодисперсних частинок ванадію зміцнює межі зерен та покращує розподіл навантаження під час пластичної обробки. Це призводить до більшого зміцнення сплаву, так як максимальна кількість зерен проходить двійникування. Крім цього, нерозчинні зміцнюючі частинки ефективно стримують рекристалізацію

8. Встановлено, що зразки сплаву Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V як в литому стані, так і після деформації та термічної обробки мають дуже високу, як для низьколегованих мідних сплавів, зносостійкість. Втрати металу зразків при дослідженні були в 5-10 раз нижчими за чисту мідь, яка слугувала контртілом.

ВИСНОВКИ

1. Одержано литі зразки сплавів системи Cu-V в умовах електронно-променевої ливарної технології та визначено оптимальні технологічні режими їх плавлення та лиття, а також визначено оптимальну кількість ванадію для одержання сприятливих структурно-фазових характеристик та високого рівня механічних та експлуатаційних властивостей.

2. Встановлено, що найбільш високі показники механічних характеристик серед сплавів Cu-V має сплав Cu-0,2V ($\sigma_B=240$ МПа, $\delta=28\%$). Аналіз структури цього сплаву показав дрібнодисперсні мікронні та субмікронні рівномірно розподілені включення ванадію по всьому об'єму мідної матриці. Така структура відповідає металоматричним литим композитам з ендогенно-сформованою зміцнюючою фазою.

3. Встановлено, що сплави системи Cu-V електронно-променевої виплавки можна повторно переплавляти індукційною плавкою без суттєвої зміни властивостей. Це свідчить про можливість ефективної вторинної переробки таких сплавів та додаткову економічну привабливість.

4. Експериментально підтверджено спіралевидний характер розподілу включень ванадію при підвищеному їх вмісті (1-2 мас.%). Попередньо такий розподіл було змодельовано комп'ютерним моделюванням і показано, що розподіл частинок співпадає з рухом конвективних потоків розплаву всередині кристалізатора.

5. Доведено ефективність легування ванадієм низьколегованих хром-цирконієвих бронз. Структура одержаних сплавів вказує на доцільність легування при вмісті хрому та цирконію, що не перевищують 0,3-0,5 мас.% при вмісті ванадію до 0,2 мас.%.

6. Встановлено, що додавання ванадію на рівні до 0,3 мас.% дозволяє значно знизити вміст легуючих компонентів при збереженні властивостей у низьколегованих хром-цирконієвих бронзах. Експериментально доведено позитивний вплив ванадію на жароміцність таких сплавів та показано, що сплав

Cu-0,03Cr-0,05Zr-0,07V після деформації та термічної обробки при 500 °C має доволі високі характеристики жароміцності: $\sigma_B=135$ МПа, $\delta=26\%$.

7. Встановлено, що при вмісті цирконію та ванадію до 0,3 мас.% у сплавах Cu-Cr-Zr-V наявні сферичні дисперсні включення, що містять мідь, ванадій та цирконій. Включення знаходяться в центрі зерен та меншою мірою на їх межах. Така структура обумовлює високий рівень жароміцності та незначне зниження електропровідності.

8. Визначені параметри електропровідності одержаних експериментальних низьколегованих сплавів вказують на мінімальну втрату провідних характеристик (до 5-7 %IACS). В комплексі з високою зносостійкістю, які мають ці сплави, їх можна використовувати в якості контактних пар електротранспорту.

9. Одержання електротехнічних жароміцних мідних сплавів методом електронно-променевої ливарної технології може бути більш економічно доцільним, в порівнянні з відомими методами одержання таких сплавів методами порошкової металургії, та більш простим з технологічної точки зору.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *The international copper study group's world copper factbook*. (2023). International Copper Study Group.
2. Кириленко, К. В., Кириленко, В. М., & Головко, В. М. (2023). *Електротехнічні матеріали. Курс лекцій: Т. 2. Напівпровідникові, провідникові і магнітні матеріали*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
3. Davis, J. R. (2001). *Copper and copper alloys*. ASM International.
4. *Low-alloyed copper alloys*. (2018). Deutsches Kupferinstitut.
5. Zhang, K., Gaganidze, E., & Gorley, M. (2019). Development of the material property handbook and database of CuCrZr. *Fusion Engineering and Design*, 144, 148-153. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.04.094>
6. Ma, Z., Zhang, K., Ren, Z., Zhang, D. Z., Tao, G., & Xu, H. (2020). Selective laser melting of Cu–Cr–Zr copper alloy: Parameter optimization, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 828, 154350. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154350>
7. Bruno, T., Deacon, R., Jansen, J., Magdefrau, N., Mueller, E., Vander-Voort, G., & Yang, D. (2019). *Materials characterization*. ASM International.
8. Janice, L. (2013). *Copper-base scrap industry and its by-products*. Copper Development Association Inc.
9. *Copper casting alloys*. (1994). Copper Development Association Inc.
10. Yoshimasa, O., Shinji, T., Masaaki, K., Isao, T., Tadao, N., & Tetsushi, H. (2007). Electronics-related metal products of Furukawa Electric Group. *Furukawa Review*, 32, 34-43.
11. *Copper and copper alloys*. (1991). American Society for Testing and Materials.
12. Okamoto, H., Schlesinger, M. E., & Mueller, E. M. (2016). *Alloy phase diagrams*. ASM International.

13. Simon, N. J., Drexler, E. S., & Reed, R. P. (1992). *Properties of copper and copper alloys at cryogenic temperatures. Final report.* United States. <https://doi.org/10.2172/5340308>
14. Ajmal, M., Lee, S., Cho, Y. C., Kim, S. J., Park, S. E., Cho, C. R., & Jeong, S. (2012). Fabrication of the best conductor from single-crystal copper and the contribution of grain boundaries to the Debye temperature. *CrystEngComm*, 14(4), 1463-1467. <https://doi.org/10.1039/c1ce06026k>
15. Lea, A. (2003). New brazing process uses anneal-resistant copper and brass alloys. *MTZ worldwide*, 64(2), 14-17. <https://doi.org/10.1007/bf03228029>
16. Kundig, K. J. A., & Cowie, J. G. (2006). Copper and copper alloys. M. Kutz (Ed.), *Mechanical engineers' handbook: Materials and mechanical design* (4th ed., pp. 117-220). John Wiley and Sons. <https://doi.org/10.1002/0471777447.ch4>
17. *Highly Engineered Alloys for Extreme Environments.* (2023). Copper Alloys Ltd.
18. Lavasani, A., Bulmash, D., & Sarma, S. D. (2019). Wiedemann-Franz law and Fermi liquids. *Physical Review B*, 99(8), 085104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.085104>
19. Мідь і її сплави. (2022). http://www.ni.biz.ua/1/1_10/1_109947_med-i-ee-splavi.html
20. Бялік, О. М., Черненко, В. С., Писаренко, В. М., & Москаленко, Ю. Н. (2002). *Металознавство*. Київ: Політехніка.
21. Gupta, K. M., Gupta, N., & Tiwari, A. (2015). *Advanced electrical and electronics materials: Processes and applications*. Wiley-Scrivener.
22. Krishna, S. C., Rao, G. S., Jha, A. K., Pant, B., & George, K. M. (2015). Analysis of Phases and Their Role in Strengthening of Cu-Cr-Zr-Ti Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24(6), 2341-2345. <https://doi.org/10.1007/s11665-015-1516-z>
23. Lipowsky, H., & Arpacı, E. (2007). *Copper in the automotive industry*. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA.

24. Rządkosz, S., Kranc, M., Garbacz-Klempka, A., Piękoś, M., Kozana, J., & Cieślak, W. (2014). Research on technology of alloyed copper casting. *Archives of Foundry Engineering*, 14, 79-84. <http://dx.doi.org/10.2478/afe-2014-0041>
25. Николаев, А. К., Пружанин, И. Ф., & Розенберг, В. М. (1976). Влияние примесей на температуру рекристаллизации меди. *Цветные металлы*, 2, 75-76.
26. Freudenberger, J., Kauffmann, A., Klauss, H., Marr, T., Nenkov, K., Vadlamani, S., & Schultz, L. (2010). Studies on recrystallization of single-phase copper alloys by resistance measurements. *Acta Materialia*, 58, 2324-2329. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.018>
27. Courtney, T. H. (2000). *Mechanical behavior of materials*. Hill International Editions.
28. Porter, D. A., & Easterling, K. E. (2009). *Phase transformations in metals and alloys*. CRC Press.
29. Seung, H., Eun-Ae, C., Sung, L., Sangshik, K., & Lee, J. (2020). Alloy design strategies to increase strength and its trade-offs together. *Progress in Materials Science*, 117, 100720. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100720>
30. Kutz, M. (Ed.). (2015). *Mechanical engineers: handbook* (4th. ed.). John Wiley and Sons.
31. Okamoto, H. (2012). Cu-Zr (Copper-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 33, 417-418. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0077-1>
32. Campbell, F. C. (2012). *Phase diagrams: Understanding the basics*. ASM International.
33. Yang, Y., Kuang, G., & Li, R. (2022). Optimizing the electrical and mechanical properties of Cu-Cr alloys by Hf microalloying. *Metals*, 12(3), 485-495. <https://doi.org/10.3390/met12030485>
34. Okamoto, H. (2007). Cu-Hf (Copper-Hafnium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28, 583-584. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9180-0>
35. Христенко, В. В., Руденко, М. А., & Кириевский, Б. А. (2010). Влияние состава упрочняющей добавки на растворимость хрома и железа в «медной» фазе монотектических расплавов Cu-(Fe-Cr-C). *Процессы литья*, 6, 53-58.

36. Кириевский, Б. А., Христенко, В. В., & Трубаченко, Л. М. (2008). Литые дисперсно-упрочненные медные сплавы на основе монотектических систем. *Металлургия машиностроения*, 9, 20-23.
37. Ефимов, Ю. В., Барон, В. В., & Савицкий, Е. М. (1969). *Ванадий и его сплавы*. М: Наука.
38. Turchanin, M. (2006). Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. II. The copper-vanadium system. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 45, 272-278. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-006-0075-0>
39. Furrer, D., & Semiatin, S. L. (2009). *Fundamentals of modeling for metals processing*. ASM International.
40. Gupta, K. P. (2010). The Cr-Ni-Zr (Chromium-Nickel-Zirconium) system. *J. Phase Equilib. Diffus*, 31, 191-193. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9666-z>
41. Dongju, K., & Youho, L. (2023). Diffusion of chromium of Cr-coated Zircaloy accident tolerant fuel cladding: Model development and experimental validation. *Surface and Coatings Technology*, 468, 129698. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129698>
42. *Powder Diffraction File. Set 6, Card 6-0612, Cr₂Zr*. (1967). Newtown, PA: International Centre for Diffraction Data.
43. Zeng, K. J., & Härmäläinen, M. A. (1995). Theoretical-study of the phase-equilibria in the Cu-Cr-Zr system. *Alloys Compounds*, 220(1-2), 53-61. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)06029-0](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)06029-0)
44. Zeng, K. J., Härmäläinen, M., & Lilius, K. (1995). Phase-relationships in Cu-rich corner of the Cu-Cr-Zr phase-diagram. *Scripta Metal. Mater*, 32(12), 2009-2014. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(95\)00084-9](https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00084-9)
45. Ellis, D. L. (2006). *Observations of a cast Cu-Cr-Zr alloy* (Patent USA No. TM-2006-213968). NASA.
46. Ghosh, G. (2002). Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr-Ti-V system. *Journal of Phase Equilibria*, 23, 310-328. <https://doi.org/10.1361/105497102770331569>

47. Cui, J., Guo, C., Zou, L., Li, C., & Du, Z. (2016). Thermodynamic modeling of the V-Zr system supported by key experiments. *Calphad*, 53, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.03.008>
48. Xu-Shan, Z., Gai-Huan, Y., Mei-Yi, Y., Qiang, Y., & Jian-Yun, S. (2011). First-principles calculations and thermodynamic modeling of the V-Zr system. *Fuel and Energy Abstracts*, 36, 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.07.003>
49. Servant, C. (2005). Thermodynamic assessments of the phase diagrams of the Hafnium-Vanadium and Vanadium-Zirconium systems. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 26, 39-49. <https://doi.org/10.1007/s11669-005-0056-x>
50. Stein, F., & Leineweber, A. (2021). Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *J. Mater. Sci.*, 56, 5321-5427. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>
51. Von Keitz, A., & Sauthoff, G. (2002). Laves phases for high temperatures – Part II: Stability and mechanical properties. *Intermetallics*, 10, 497-510. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00025-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00025-0)
52. Akiba, A., & Iba, H. (1998). Hydrogen absorption by Laves phase related BCC solid solution. *Intermetallics*, 6, 461-470. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(97\)00088-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00088-5)
53. Palm, M., Schneider, A., Stein, F., & Sauthoff, G. (2005). Integrative and interdisciplinary aspects of intermetallics. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 842, 3-14.
54. Strof, J., Pavlu, J., Wdowik, U. D., Bursík, J., Sob, M., & Vrest'al, J. (2014). Laves phases in the V-Zr system below room temperature: Stability analysis using ab initio results and phase diagram. *Calphad*, 44, 62-69. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.08.003>
55. Yakubov, L. E., & Mamatkulov, N. N. (2020). Analysis and study of techniques for the development of the composition of fluxes for brass, bronze, and copper alloys. *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research*, 8(10), 6663-6669. <https://doi.org/10.30534/ijeter/2020/068102020>

56. Vutova, K., Stefanova, V., Vassileva, V., & Kadiyski, M. (2022). Behaviour of impurities during electron beam melting of copper technogenic material. *Materials*, 15(3), 936. <https://doi.org/10.3390/ma15030936>
57. Vassileva, V., & Vutova, K. (2020). Influence of process parameters on quality of copper in electron-beam melting. In *21st International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies* (012014). Journal of Physics, 1492. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1492/1/012014>
58. Jürgen Buschow, K. H., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., & Veyssière, P. (2001). *Encyclopedia of materials: Science and technology*. Elsevier Ltd.
59. Davis, J. R. (Ed.). (1998). *Metals handbook desk edition* (2th. ed.). ASM International.
60. Ayres, R. U., Ayres, L. W., & Rade, I. (2002). *The life cycle of copper, its co-products and by-products*. INSEAD: Chalmers University of Technology.
61. Kulczycka, J., Lelek, L., Lewandowska, A., Wirth, H., & Bergesen, J. D. (2016). Environmental impacts of energy-efficient pyrometallurgical copper smelting technologies: The consequences of technological changes from 2010 to 2050. *Journal of Industrial Ecology*, 20, 304-316. <https://doi.org/10.1111/jiec.12369>
62. Naboka, M., & Giordano, J. (2011). *Copper alloys: preparation, properties, and applications*. Nova Science Publishers.
63. Могилатенко, В. Г., Пономаренко, О. І., Дробязко, В. М., Кочешков, А. С., & Ямшинський, М. М. (2011). *Теоретичні основи ливарного виробництва*. Харків: ХПІ.
64. Sadayappan, M., Thomson, J. P., Elboujdaini, M., Ping Gu, G., & Sahoo, M. (2004). *Grain refinement of permanent mold cast copper base alloys*. US Department of Energy: Materials technology laboratory.
65. Zhdanov, P. V., Schwind, M., Zoric, I., & Kasemo, B. (2010). Overheating and undercooling during melting and crystallization of metal nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42(7), 1990-1994. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.03.014>

66. Jemielewski, J. (1970). *Odlewnictwo metali nieżelaznych*. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne.
67. Eskin, D. G., & Mi, J. (2018). *Solidification processing of metallic alloys under external fields*. Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-94842-3>
68. Li, J. W., & Pu, Y. (2015). Application of ultrasonic treating to degassing of commercially pure copper melt: A preliminary investigation. *Materials Letters*, 161, 60-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.022>
69. Чернега, Д. Ф., Бялик, О. М., Иванчук, Д. Ф., & Ремизов, Г. А. (1982). *Газы в цветных металлах и сплавах*. М.: Металлургия.
70. Козьмін, В., Червоний, І., Бредхін, В., Циганкова, О., & Міхайлін, В. (2014). Термодинамічна оцінка ефективності плазмового рафінування міді з вторинної сировини. *ScienceRise*, 2(2), 51-55. <http://dx.doi.org/10.15587/2313-8416.2014.27268>
71. Moussa, M. E., Amin, M., & Ibrahim, K. M. (2023). Effect of ultrasonic vibration treatment on microstructure, tensile properties, hardness and wear behaviour of brass alloy. *Inter Metalcast*, 17, 305-313. <https://doi.org/10.1007/s40962-021-00748-8>
72. Ладохин, С. В. (2007). *Электронно-лучевая плавка в литейном производстве*. Киев: Сталь.
73. Hamri, B., & Taibi, S. (2017). The effect of electromagnetic stirring on the homogenization of the temperature and composition of a copper alloy. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(19), 8492-8501.
74. Samal, P. K., & Newkirk, J. W. (2015). *Powder metallurgy* (7th. ed.). ASM International.
75. Taubenblat, P. W. (Ed.). (1980). *Copper base powder metallurgy* (7th. ed.). US: N. p.
76. *Data Sheet CuCr1Zr*. Copper Alliance. (2016). Duesseldorf, Germany: Deutsches Kupferinstitut.

77. Wallis, C., & Buchmayr, B. (2019). Effect of heat treatments on microstructure and properties of CuCrZr produced by laser-powder bed fusion. *Materials Science and Eng.: A*, 744, 215-223.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.017>

78. Becker, D. (2014). *Selektives Laserschmelzen von Kupfer und Kupferlegierungen*. Apprimus Verlag.

79. Buchmayr, B., Panzl, G., Walzl, A., & Wallis, C. (2017). Laser powder bed fusion – materials issues and optimized processing parameters for tool steels, AlSiMg- and CuCrZr-alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 19, 1600667.

<https://doi.org/10.1002/adem.201600667>

80. Yap, C. Y., Chua, C. K., Dong, Z. L., Liu, Z. H., Zhang, D. Q., Loh, L. E., & Sing, S. L. (2015). Review of selective laser melting: Materials and applications. *Appl. Phys. Rev.*, 2(4), 041101. <https://doi.org/10.1063/1.4935926>

81. Canadilla, A., Romero, A., Rodriguez, G. P., Caminero, M. A., & Dura, O. J. (2022). Mechanical, electrical, and thermal characterization of pure copper parts manufactured via material extrusion additive manufacturing. *Materials (Basel)*, 15(13), 4644. <https://doi.org/10.3390%2Fma15134644>

82. Lodes, M. A., Guschlbauer, R., & Körner, C. (2015). Process development for the manufacturing of 99.94% pure copper via selective electron beam melting. *Materials Letters*, 143, 298-301. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.105>

83. Кузін, О. А., & Яцюк, Р. А. (2022). *Металознавство та термічна обробка металів*. Львів: Афіша.

84. Bhargava, A., & Banerjee, M. K. (2017). 2,14 Heat-treating copper and nickel alloys. *Comprehensive Materials Finishing*, 2, 398-420. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09196-7>

85. Boyer, H. E. (2013). Heat treating of nonferrous alloys. *Metallogr. Microstruct. Anal.*, 2, 190-195. <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0074-8>

86. Dossett, J. L. (Ed.). (2020). *Practical Heat Treating: Basic Principles*. ASM International.

87. Lin, F. (2013). *Recrystallization of deformed copper – kinetics and microstructural evolution* (Pub. No. 0011) [PhD]. DTU Wind Energy.
88. Kato, M. (2014). Hall-Petch relationship and dislocation model for deformation of ultrafine- grained and nanocrystalline metals. *Mater. Trans.*, 55(1), 19-24. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MA201310>
89. Zhang, S., Li, R., Kang, H., Chen, Z., Wang, W., Zou, C., Li, T., & Wang, T. (2017). A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment. *Mater. Sci. Eng. A.*, 680, 108-114. <http://doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.087>
90. Segal, V. (2018). Review: Modes and Processes of Severe Plastic Deformation. *Mater.*, 11, 1175. <http://dx.doi.org/10.20944/preprints201807.0050.v1>
91. Alateyah, A. I., Ahmed, M. M. Z., Zedan, Y., El-Hafez, H. A., Alawad, M.O., & El-Garaihy, W. H. (2021). Experimental and numerical investigation of the ECAP processed copper: microstructural evolution, crystallographic texture and hardness homogeneity. *Metals*, 11(4), 607-629. <https://doi.org/10.3390/met11040607>
92. Vinogradov, A., Suzuki, Y., Ishida, T., Kitagawa, K., & Kopylov, V. I. (2004). Effect of chemical composition on structure and properties of ultrafine grained Cu-Cr-Zr alloys produced by equal-channel angular pressing. *Materials Transactions*, 45(7), 2187-2191. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2187>
93. Xia, K., Wei, W., Fei, W., Qing, W., Du, B., Alexandrov, I. V., & Hu, J. (2011). Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu-0.5%Cr alloy processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Engineering*, 528(3), 1478-1484. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.059>
94. Olofinjana, A. O., & Tan, K. S. (2010). Processing of Cu-Cr alloy for combined high strength and high conductivity. *J. Sci. Technol. Dev.*, 26(2), 11-20.
95. Rodak, K. (2017). Cu-Cr and Cu-Fe alloys processed by new severe plastic deformation: microstructure and properties. Severe plastic deformation techniques. *InTech*. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68954>

96. Yong, W., Jinguo, W., Haohao, Z., Yutong, W., & Xu, R. (2019). Microstructure and enhanced properties of copper-vanadium nanocomposites obtained by powder metallurgy. *Materials*, 12(3), 339. <https://doi.org/10.3390/ma12030339>
97. Watanabe, C., Monzen, R., & Tazaki, K. (2008). Mechanical properties of Cu-Cr system alloys with and without Zr and Ag. *Journal of Materials Science*, 43(3), 813-819. <https://doi.org/10.24517/00007422>
98. Chen, X., Jiang, F., Jiang, J., Xu, P., Tong, M., & Tang, Z. (2018). Precipitation, recrystallization, and evolution of annealing twins in a Cu-Cr-Zr alloy. *Metals*, 8, 227-242. <https://doi.org/10.3390/met8040227>
99. Przybysz, S., Kulczyk, M., Skiba, J., & Skorupska, M. (2022). Anisotropy of structural and mechanical properties in CuCrZr alloy following hydrostatic extrusion process. *Czasopismo Bulletin of the Polish Academy of Sciences. Technical Sciences Rocznik*, 70(4), e141725. <http://dx.doi.org/10.24425/bpasts.2022.141725>
100. Akita, T., Kitagawa, K., Kita, K., Gotoh, M., Hirose, Y., & Tsuji, N. (2010). High performance of mechanical and electrical properties of Cu-Cr-Zr alloy sheets produced by ARB process and additional thermo-mechanical treatment. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 240, 012119. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/240/1/012119>
101. Liang, N., Liu, J., Lin, S., Wang, Y., Wang, J. T., Zhao, Y., & Zhu, Y. (2018). A multiscale architected CuCrZr alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 1389-1394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.309>
102. Ostachowski, P., Bochniak, W., Lagoda, M., & Ziolkiewicz, S. (2019). Strength properties and structure of CuCrZr alloy subjected to low-temperature KOB extrusion and heat treatment. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 105, 5023-5044. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04602-4>
103. Vassileva, V., & Vutova, K. (2016). Electron beam melting and refining – another possibility for recycling of metal scrap. *Int. scientific journal Machines. Technologies. Materials*, 5, 58-61.

104. Кивгило, Б. В., Биба, Є. Г., Ямшинський, М. М., Мініцький, А. В., & Лук'яненко, І. В. (2013). Біметалеві виливки на основі алюмінієвого сплаву. У *Нові матеріали і технології в машинобудуванні-2023* (с. 170-174). Київ.
105. Chandler, H. (1996). Heat treater's guide: practices and procedures for nonferrous alloys. ASM International.
106. Ліхацький, Р. Ф. (2023). Створення та обробки мідних сплавів, легованих хромом, цирконієм та ванадієм. *Металознавство та обробка металів*, 30(4), 3-13. <https://doi.org/10.15407/mom2023.04.003>
107. Туманов, С. Т. (Ред.). (1973). *Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Физические методы исследования металлов* (Т.1). М.: Машиностроение.
108. Беккерт, М., & Клемм, Х. (1988). *Способы металлографического травления* (пер. с нем.). М.: Металлургия.
109. Goldstein, J. (2003). *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis* (3th. ed.). Springer US.
110. Skrotzki, B., Olbricht, J., & Kühn, H. J. (2019). High Temperature Mechanical Testing of Metals. *Handbook of Mechanics of Materials*, 1917-1954. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6884-3_44
111. Холявко, В. В., & Владимирський, І. А. (2019). *Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів. Лабораторний практикум: навч. посіб. для студ. спеціальності 132 – Матеріалознавство*. Київ: КПІ.
112. Золоторевский, В. С. (1983). *Механические испытания металлов*. М: Металлургия.
113. Newby, J. R. (1985). *Metals handbook. Vol. 8: Mechanical testing* (9th ed.). United States.
114. Бодрова, Л. Г., Крамар, Г. М., Ковальчук, Я. О., & Коваль, І. В. (2023). *Технологія конструкційних матеріалів та матеріалознавство*. Тернопіль.
115. Singh, Y. (2013). Electrical resistivity measurements. *International Journal of Modern Physics: Conference Series*, 22, 745-756. <http://dx.doi.org/10.1142/S2010194513010970>

116. Батавин, В. В., Концевой, Ю. А., & Федорович, Ю. В. (1985). *Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур*. М.: Радио и связь.
117. Пріхна, Т. О., Подгурська, В. Я., Осташ, О. П., Василів, Б. Д., Свєрдун, В. Б., Карпець, М. В., & Сєрбенюк, Т. Б. (2018). Вплив технології отримання композитів на основі МАХ-фаз титану на зношування в контактi з міддю. *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, 549(4), 131-136.
118. Zakgeym, A. Y. (2009). *General chemical engineering: an introduction to modeling the chemical-technological processes*. Logos.
119. Ma, E. (2005). Alloys created between immiscible elements. *Progress in Materials Science*, 50(4), 413-509. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.07.001>
120. Abeyaratne, R. (1988). *Continuum mechanics. Vol. II. Lecture notes on the mechanics of solids*. Cambridge, MA and Singapore.
121. Кириевский, Б. А., & Трубаченко, Л. Н. (2010). Особенности структурообразования сплавов системы Cu-(Ni-Si)-(Cr-Fe-C). *Процессы литья*, (1), 66-71.
122. Clift, R., Grace, J. R., & Weber, M. E. (2005). *Bubbles, drops, and particles*. Dover Pubns.
123. Chhabra, R. P. (2006). *Bubbles, drops, and particles in non-Newtonian fluids*. CRC press.
124. Dourmashkin, P. (2023). *Classical Mechanics*. Massachusetts Institute of Technology.
125. Lamb, H., College, T., & Caflisch, R. (1993). *Hydrodynamics* (6th. ed.). Cambridge University Press.
126. Laidler, K. J., & Meiser, J. H. (1982). *Physical chemistry*. Benjamin/Cummings.
127. Яхно, О. М., Матієга, В. М., & Ракович, В. Я. (2002). *Технічна гідродинаміка та гідродинамічні решітки*. Чернівці: Зелена Буковина.
128. Карвацький, А. Я. (2016). *Механіка суцільних середовищ*. Київ: КП.

129. Кутателадзе С. С., & Накоряков, В. Е. (1984). *Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах*. Новосибирск: Наука.
130. Зиновьев, В. Е. (1989). *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. М.: Металлургия.
131. Malyshev, V. P., & Makasheva, A. M. (2018). Determination of the dynamic viscosity of liquid alloys from the phase diagram. *Steel Transl.*, 48, 578-584. <https://doi.org/10.3103/S0967091218090073>
132. Cheng, J., Gröbner, J., Hort, N., Kainer, K. U., & Schmid-Fetzer, R. (2014). Measurement and calculation of the viscosity of metals – a review of the current status and developing trends. *Meas. Sci. Technol.*, 25, 062001. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/25/6/062001>
133. Iida, T., Guthrie, R., Isac, M., & Tripathi, N. (2006). Accurate predictions for the viscosities of several liquid transition metals, plus barium and strontium. *Metal. Mater. Trans. B.*, 37, 403-412. <https://doi.org/10.1007/s11663-006-0025-8>
134. Dreher, T. M., Glass, J., O'Connor, A. J., & Stevens, G. W. (1999). Effect of rheology on coalescence rates and emulsion stability. *AIChE Journal*, 45(6), 1182-1190. <https://doi.org/10.1002/aic.690450604>
135. Костржицький, А. І., Тіщенко, В. М., Калінков, О. Ю., & Берегова, О. М. (2008). *Фізична і колоїдна хімія*. Київ: Центр учбової літератури.
136. Wagner, J. N., & Mewis, J. (Eds.). (2021). *Theory and applications of colloidal suspension rheology*. Cambridge univ. press.
137. Yixiang, L., & Dirk, L. (2010). A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles. *Chemical Engineering Science*, 65, 2851-2864. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2010.02.020>
138. Sajjadi, B., Raman, A., Shah, R., & Ibrahim, S. (2013). Review on applicable breakup/coalescence models in turbulent liquid-liquid flows. *Reviews in Chemical Engineering*, 29(3), 131-158. <https://doi.org/10.1515/revce-2012-0014>
139. Yokojima, S., Takashima, R., Asada, H., & Miyahara, T. (2021). Impacts of particle shape on sedimentation of particles. *European Journal of Mechanics – B/Fluids*, 89, 323-331. <https://doi.org/10.1016/j.euromechflu.2021.06.007>

140. Tyrrell, H. J. V., & Harris, K. P. (1984). *Diffusion in liquids. A theoretical and experimental study*. Butterworth-Heinemann.
141. Doremus, R. H. (2002). *Diffusion of reactive molecules in solids and melts*. John Wiley & Sons, Inc.
142. Bejan, A. (2013). *Convection heat transfer*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New-Jersey.
143. Kaviani, M. (2001). *Principles of convective heat transfer*. Springer-Verlag New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3488-1>
144. Bergman, T. L., Lavine, A. S., Incropera, F. P., & DeWitt, D. P. (2011). *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, Inc.
145. Faghri, A., & Zhang, Y. (2006). *Transport phenomena in multiphase systems*. Elsevier, Burlington, MA.
146. Faghri, A., Zhang, Y., & Howell, J. R. (2010). *Advanced heat and mass transfer*. Global Digital Press, Columbia, MO.
147. Кириевский, Б. А., Христенко, В. В., & Трубоченко, Л. М. (2008). Литые дисперсноупрочненные медные сплавы на основе монотектических систем. *Металлургия машиностроения*, 4, 20-24.
148. Ліхачький, Р. Ф., & Ворон, М. М. (2020). Одержання сплавів системи Cu-V електронно-променевою плавкою. У *Нові матеріали і технології в машинобудуванні* (с. 21-23). ФТІМС НАН України.
149. Guazzelli, E., & Hinch, J. (2011). Fluctuations and instability in sedimentation. *Annual review of fluid mechanics*, 43, 97-116. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122109-160736>
150. Gökelma, M., Einarsrud, K. E., Tranell, G., & Friedrich, B. (2020). Shape factor effect on inclusion sedimentation in aluminum melts. *Metall. Mater. Trans. B*, 51, 850-860. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01769-0>
151. Divya, Z., Apurba, K. R., & Kaushik, K. (2016). *Working with ANSYS. A tutorial approach*. International Publishing House.
152. Ліхачький, Р. Ф., & Ворон, М. М. (2020). Одержання дисперснозміцнених мідних композитів в умовах електронно-променевої

ливарної технології. У *Нові матеріали і технології в машинобудуванні* (с. 77-79). КПІ ім. Ігоря Сікорського.

153. Ліхацький, Р. Ф. (2023). Технологічні особливості електронно-променевої плавки хром-цирконієвих бронз, легованих ванадієм. У *Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві* (с. 73-74). Краматорськ: ДДМА.

154. Ліхацький, Р. Ф., Ворон, М. М, Матвієць, Є. О, & Перехода, В. В. (2023). Фактори впливу на розподіл частинок ванадію в литих композитах системи Cu-V електронно-променевої виплавки. *Процеси лиття*, 3(153), 61-74. <https://doi.org/10.15407/plit2023.03.061>

155. Ліхацький, Р. Ф., & Ворон, М. М. (2020). Одержання мідного литого композиту системи Cu-V в умовах електронно-променевої ливарної технології. У *Литво. Металургія* (с. 80-82). Запоріжжя.

156. Ліхацький, Р. Ф., & Матвієць, Є. О. (2023). Структура виливків литих композитів системи Cu-V, одержаних електронно-променевим литтям. *Металознавство та обробка металів*, 3(29), 56-67. <https://doi.org/10.15407/mom2023.03.056>

157. Ліхацький, Р. Ф., Ворон, М. М., & Нарівський, А. В. (2022). Особливості застосування хром-цирконієвих бронз та способи покращення їх властивостей. *Процеси лиття*, 1(147), 75-83. <https://doi.org/10.15407/plit2022.01.075>

158. Ліхацький, Р. Ф., & Ліхацький, І. Ф. (2020). Отримання сплавів системи Cu-Cr-Zr в умовах електронно-променевої ливарної технології. У *Нові технології і матеріали у машинобудуванні* (с. 24-25). ФТІМС НАН України.

159. Ліхацький, Р. Ф. (2023). Дослідження мікроструктури хром-цирконієвої бронзи легованої ванадієм та гафнієм. У *Нові матеріали і технології в машинобудуванні* (с. 226-229). Київ.

160. Ліхацький, Р. Ф., & Ворон, М. М. (2021). Механічні властивості сплавів системи Cu-V отриманих в умовах електронно-променевої ливарної технології. У *Литво. Металургія* (с. 111-113). Запоріжжя.

ДОДАТКИ ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у журналах, що включені до переліку фахових видань України:

1. Ліхацький Р. Ф. Спеціальні сплави та композити на основі міді та методи їх одержання // Процеси лиття. – 2020. – №1(139). – С. 61-68.
<https://doi.org/10.15407/plit2020.01.061>

2. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М., Нарівський А. В. Особливості застосування хром цирконієвих бронз та способи покращення їх властивостей // Процеси лиття. – 2022. – №1(147). – С. 75-83.
<https://doi.org/10.15407/plit2022.01.075>

3. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М., Матвієць Є. О., Перехода В. В. Фактори впливу на розподіл частинок ванадію в литих композитах системи Cu-V електронно-променевої виплавки // Процеси лиття. – 2023. – №3(153). – С. 61-74.
<https://doi.org/10.15407/plit2023.03.061>

4. Ліхацький Р. Ф., Матвієць Є. О. Структура виливків литих композитів системи Cu-V, одержаних електронно-променевим литтям // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2023. – №3(29). – С. 56-67.
<https://doi.org/10.15407/mom2023.03.056>

5. Ліхацький Р. Ф. Створення та обробки мідних сплавів, легованих хромом, цирконієм та ванадієм // Науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів». – 2023. – №4(30). – С. 3-13.
<https://doi.org/10.15407/mom2023.04.003>

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання дисперснозміцнених мідних композитів в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XII наук.-практ. конф. мол. вчених України «Нові матеріали і технології в машинобудуванні»*. Київ: "КПІ ім. І. Сікорського". 2020. С. 77-79.

7. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання мідного литого композиту системи Cu-V в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XVI*

міжнародної наук.-практ. конф. «Литво. Металургія». Запоріжжя. 2020. С. 80-82.

8. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Одержання сплавів системи Cu-V електронно-променевою плавкою. *VIII наук.-практ. конф. мол. вчених «Нові технології і матеріали у машинобудуванні»*. Київ-Сичавка: ФТІМС НАН України. 2020. С. 21-23.

9. Ліхацький Р. Ф., Ліхацький І. Ф. Отримання сплавів системи Cu-Cr-Zr в умовах електронно-променевої ливарної технології. *VIII наук.-практ. конф. мол. вчених «Нові технології і матеріали у машинобудуванні»*. Київ-Сичавка: ФТІМС НАН України. 2020. С. 24-25.

10. Ліхацький Р. Ф., Ворон М. М. Механічні властивості сплавів системи Cu-V отриманих в умовах електронно-променевої ливарної технології. *XVII міжнародної наук.-практ. конф. «Литво. Металургія»*. Запоріжжя. 2021. С. 111-113.

11. Ліхацький Р. Ф. Перспективи підвищення зносостійкості контактних пар електротранспорту. *VIII наук.-техн. конф. асп. та мол. вчених «Наукова весна»*. Дніпро: НТУ «ДП». 2023. С. 24-25.

12. Ліхацький Р. Ф. Дослідження мікроструктури хром-цирконієвої бронзи легованої ванадієм та гафнієм. *XV наук.-практ. конф. мол. вчених України «Нові матеріали і технології в машинобудуванні»*. Київ. 2023. С. 226-229.

13. Ліхацький Р. Ф. Технологічні особливості електронно-променевої плавки хром-цирконієвих бронз, легованих ванадієм. *IX міжн. наук.-техн. конф. «Перспективні технології, матеріали й обладнання в ливарному виробництві»*. Краматорськ: ДДМА. 2023. С. 73-74.

ДОДАТОК Б

РЕКОМЕНДАЦІЇ

На практиці доведено, що в умовах електронно-променевої ливарної технології можливо одержувати мідні сплави та лігатури, які містять значну кількість тугоплавких та високореакційних компонентів, зокрема тих, що мають із міддю діаграму стану монотектичного типу – залізо, хром, ванадій та ін. Це забезпечується завдяки використанню незалежного концентрованого джерела нагріву та електромагнітного перемішування розплаву.

Проведені дослідження показали, що рекомендованими для виробництва можуть бути сплави, які містять до 0,3 мас.% ванадію, хрому та цирконію. При такому складі вдається забезпечити максимально рівномірний розподіл легуючих елементів та утворених частинок зміцнюючих фаз на основі ванадію, які мають мікронні та субмікронні розміри. При цьому, процес виробництва є найменш затратним, адже не потребує суттєвого перегріву для розчинення тугоплавких компонентів.

Іншою економічною перевагою є вакуумне рафінування розплавів, що обумовлює можливість використання відходів як вихідних матеріалів, так і схожих за хімічним складом сплавів. Одержані сплави можна також переплавляти доступним та простим індукційним способом в середовищі повітря. Одержані виливки після вказаного типу переплаву майже повністю зберігають структурно-фазові характеристики та рівень механічних властивостей. Бажаним є забезпечення максимально швидкої кристалізації.

Низьколеговані сплави систем Cu-V та Cu-Cr-Zr-V в литому стані є придатними для використання, проте після пластичної деформації, гартування при 900 °C (40 хв) та старіння при 450 °C протягом 1,5 години, їх електропровідність, міцність та жароміцність підвищуються приблизно на 10%.

Розроблені та одержані сплави можна використовувати в якості матеріалів для контактних пар електричного обладнання і транспорту та струмонавантажених контактів.