

УДК 673.11+546.56-121

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЛИТЬЯ

© 2023 г. Б. П. Толочко<sup>1</sup>, А. А. Жданок<sup>1</sup>, \*, В. А. Кузнецов<sup>1</sup>, З. А. Коротаева<sup>1</sup>, Л. К. Бердникова<sup>1</sup>,  
Н. В. Степанова<sup>2</sup>, М. А. Михайленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
“Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук”,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Новосибирский государственный технический университет”, Новосибирск, Россия

\*E-mail: a-zhdanok@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 15.12.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Исследовано влияние добавок, содержащих хром, цирконий, силикокальций и углеродные нанотрубки, на физико-механические свойства меди, полученной методом литья. Предел прочности при растяжении увеличился до 10.5%, а модуль Юнга увеличился на 11.6–106.2%. Термостойкость образцов при использовании силикокальция увеличилась в 1.9 раза, циркония – в 1.5 раза, при использовании нанотрубок уменьшилась в 1.2–1.8 раза.

DOI: 10.31857/S0367676522701241, EDN: AAZOON

### ВВЕДЕНИЕ

Медь широко используется во многих отраслях современной промышленности. Вследствие высокой электропроводности медь применяется прежде всего в электротехнике [1]. По показателю электропроводности она превосходит все известные на сегодня благородные металлы. Лучше нее ток проводит только серебро. Из меди получают проводники с отличными эксплуатационными характеристиками. Востребованность в других отраслях промышленности объясняется такими качествами, как стойкость к коррозии в ряде агрессивных сред, тугоплавкость, пластичность и т.д.

Улучшения механических свойств медных сплавов достигают измельчением первичного зерна отливки и изменением размеров кристаллизующихся фаз. Для этого в расплав вводят добавки (0.02–0.1%) тугоплавких металлов, которые образуют интерметаллиды – дополнительные центры кристаллизации [2].

Исследование измельчения зерна меди высокой чистоты с помощью добавок легирующих элементов и оценка механизма рассмотрены в работе [3]. В качестве модификаторов могут служить редкоземельные металлы (РЗМ). Огромное количество теоретических и практических исследований в России и за рубежом посвящено модифицированию меди и различных медных сплавов

редкоземельными металлами, в результате чего образуется более равноосная и более мелкая структура зерна. В работах [4–7] представлены результаты экспериментов по влиянию *misch*-металла на формирование кристаллической структуры литой меди с различным содержанием примесей, а также – легирующих элементов на ограничение роста зерна. Показано, что добавление *misch*-металла в медь приводит к повышению прочностных и пластических свойств меди. На основании результатов экспериментов предложены механизмы модифицирования меди и медных сплавов.

Медный сплав М1 имеет высокую электропроводность и низкое удельное электрическое сопротивление, которое после термообработки отжигом снижается еще на 2.8%. Пластические свойства сплава позволяют применять его для изготовления деталей, используемых в неподвижных соединениях с эксплуатационной температурой до 250°C. Из-за очень низкого содержания примесей стоимость меди М1 на 20% выше, чем другой популярной марки М2. Благодаря термоустойчивости, свойства меди М1 в условиях экстремальных температур (вязкость, прочность и пластичность) не изменяются.

Чем больше примесей в меди, тем меньше показатель ее электропроводности. Согласно нормативам для изготовления проводов, можно использовать медь с количеством примесей, не пре-

вышающем 0.1% (ГОСТ 859-2001), поэтому в качестве электротехнической меди применяют лишь две ее марки М0 и М1. При температурах термообработки выше 900°C вследствие интенсивного роста зерна механические свойства меди резко ухудшаются.

Различные добавки могут использоваться для повышения прочности меди и увеличения срока эксплуатации, но они также снижают электропроводность. Чаще всего в качестве добавки, повышающей прочность меди используется Cd (0.9%). В результате получается кадмиевая бронза, ее проводимость составляет 90% от проводимости меди. Хорошими проводниками электрического тока среди металлов являются драгоценные металлы, а именно золото и серебро, а также медь, хром и алюминий. В целях повышения предела ползучести и термической устойчивости медь легируют серебром в пределах 0.07–0.15%, а также магнием, кадмием, цирконием и другими элементами. Введение циркония практически не влияет на высокую электропроводимость меди, но значительно повышает прочность и термостойкость сплава. Сплавы магния с цирконием обладают хорошими механическими и физическими свойствами и считаются наиболее пригодными для конструкционных целей. Сплавы меди с содержанием хрома 0.6–1.2% обладают высокой прочностью, твердостью, коррозионной стойкостью (выше, чем у чистой меди) и электропроводностью, причем сохраняют свою прочность при повышенных температурах.

Кроме этого, в последнее время появилось довольно большое количество работ (в России и за рубежом) по упрочнению меди различными углеродными волокнами (нанотрубками, фуллеренами в количестве 0.0001–0.5 мас. %), получению композитов меди с нанотрубками [8, 9], в том числе, по технологии порошковой металлургии. Менее известны способы получения композиционных материалов системы медь–УНТ (углеродные нанотрубки) при использовании литейных технологий [10]. В работе [11] был исследован новый процесс электролитической модификации медного сплава углеродными нанотрубками (УНТ). Модификация проводилась в традиционном процессе литья, когда в расплавленный металл перед заливкой вводился специально изготовленный модификатор. Испытания показали, что введение 0.01 мас. % УНТ улучшило предел прочности при растяжении и предел текучести сплава на 20 и 10%, соответственно, твердость – на 28%.

Работа посвящена исследованию влияния добавок, содержащих хром, цирконий, силикокальций и углеродные нанотрубки, на физико-механические свойства меди, полученной методом литья при модифицировании в ковше.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методика экспериментов и применяемые материалы*

Объекты для исследования: литые образцы меди марки М1 и образцы, модифицированные добавками. В качестве модификаторов применяли лигатуры – сплавы меди с цирконием (образец 2); меди с цирконием и хромом (образец 3); силикокальций (сплав железа, кремния и кальция, который традиционно используют в литевых процессах) (образец 4); сплав меди с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) (образец 5); компактированный порошок меди с МУНТ (предварительно смесь меди и МУНТ обрабатывали в планетарно-центрибежном активаторе АГО-2 при 60 g в течение 1.5 мин, затем спрессовывали в таблетку диаметром 20 мм) (образец 6); без модификатора (контрольный) – образец 1.

Модифицирование меди проводили в ковше. Металл заливали в песчаную форму, которая представляет систему из стояка посередине и нескольких цилиндров (для получения достоверных данных – не менее трех) длиной 150 мм и диаметром 30 мм. Заливка металла (1200°C) производится в центральную часть (стояк), откуда металл сифонной заливкой (снизу–вверх) поступает в другие цилиндрические отделы; масса металла в форме 1500 г. Для сравнения отливали контрольный образец без модификатора. Далее полученные заготовки использовали для проведения различных испытаний.

Для исследования химической и термической коррозии из каждого цилиндра были отрезаны по две шайбы толщиной 10 мм (то есть, по 6 шайб из каждого образца). Образцы шлифовали с последовательным использованием кругов КЕМЕТ (крупность зерна 251, 76, 15 мкм), полировально-го сукна NLH-M (6 мкм, и соответствующей алмазной суспензии aquarol-P). Для микроструктурных исследований один образец (три шайбы) подвергали химической коррозии – помещали в раствор 11% азотной кислоты на 3 ч. Изменение массы образцов за это время незначительно (менее 0.01%), и им можно пренебречь. Другой образец (тоже три шайбы) подвергали термической коррозии (ТО) – нагревали при 500°C в течение 8 ч в воздушной атмосфере, измеряли увеличение веса (брали среднее значение их 3 измерений, %) вследствие образования оксида меди, затем поверхность подвергали кратковременному травлению 11%-ной азотной кислотой. Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) и микроскопов Hitachi (Япония) TM1000 и 3400S, снабженного приставкой рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) Inca (Oxford Instruments, Великобритания) с возможностью исследования пространственного распределения элементов. Механические свойства (среднее значение из

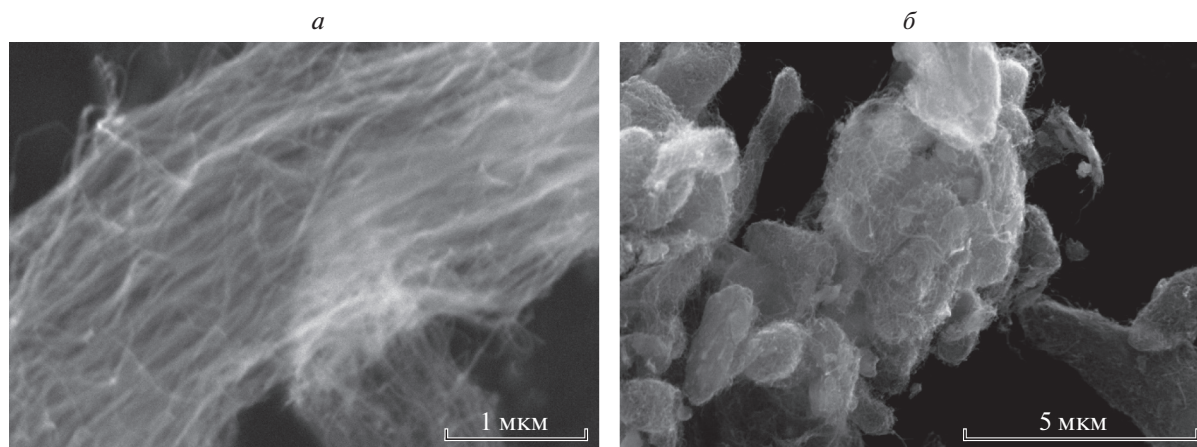


Рис. 1. Электронные микрофотографии: МУНТ (а); порошковая смесь (МУНТ + Cu) после обработки в АГО-2 (б).

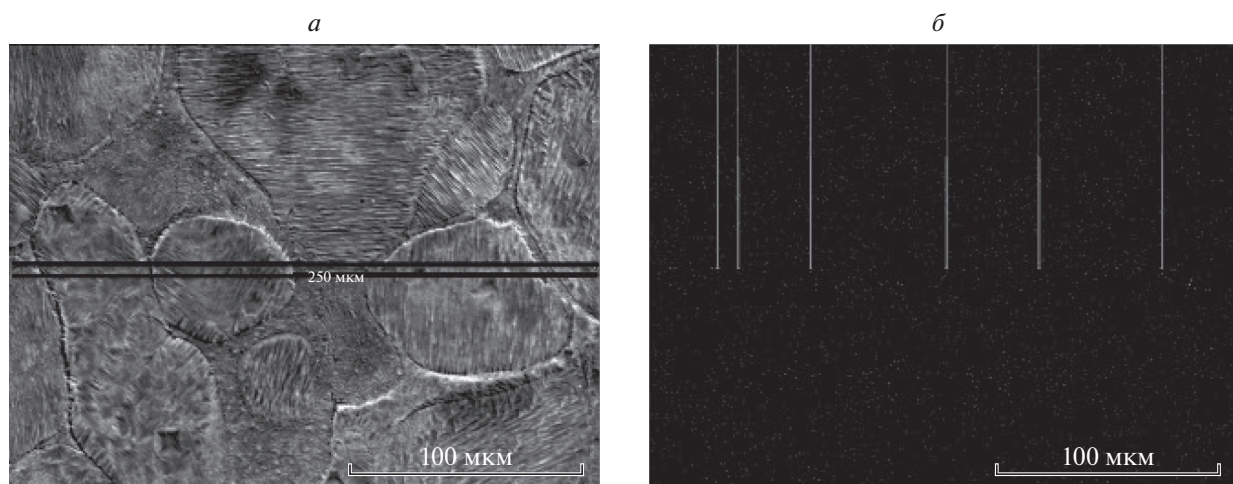


Рис. 2. Медная лигатура: электронная микрофотография (а); распределение сигнала углерода по выделенной линии (б).

3 измерений) исследовали с использованием универсальной сервогидравлической разрывной машины Instron 300DX (Instron, Великобритания).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Исследование лигатуры состава Cu–МУНТ*

Для получения лигатуры с нанотрубками МУНТ (рис. 1а) предварительно обрабатывали с порошком меди (ПМС-1 (ГОСТ 4960)) в соотношении 5 : 95 в центробежной планетарной мельнице АГО-3. Затем получали лигатуру: порошковую смесь разбавляли в 5 раз медью и сплавляли до однородного состояния. Концентрация МУНТ в лигатуре (медной матрице) составила 1 мас. %.

В результате обработки смеси МУНТ и порошка меди в активаторе нанотрубки равномерно покрывают поверхность металлических частиц (рис. 1б).

Результаты исследования медной лигатуры после химического травления представлены на рис. 2: электронная микрофотография (рис. 2а) и РФА распределения сигнала углерода в лигатуре по выделенной линии (рис. 2б).

Согласно этим данным нанотрубки распределяются довольно равномерно в лигатуре и расположены по границам зерен. Данный состав использовали далее для получения образца 5 (табл. 1).

### *Исследование литых образцов*

Номера литых образцов меди, состав, концентрация и вид модификаторов представлены в табл. 1.

Результаты исследования физико-механических свойств литых образцов меди даны в табл. 2.

Прочность модифицированных образцов 2, 4, 6 увеличивается по сравнению с контрольным образцом 1. Более всего (на 10.5%) увеличивается

Таблица 1. Состав и вид модификатора

Образец	Модификатор			
	состав	активная фаза	концентрация активной фазы, мас. %	вид модификатора
1	Контрольный	—	—	Без модификатора
2	Cu–Zr	Zr	0.05	Лигатура
3	Cu–Cr–Zr	Zr Cr	0.06 0.09	Лигатура
4	SiCa	SiCa Fe	0.075 0.037	Силикокальций (ГОСТ 4762-71)
5	Cu-МУНТ	МУНТ	0.033	Лигатура
6	Cu-МУНТ	МУНТ	0.002	Компактированный порошок (таблетки)

Таблица 2. Свойства литых образцов меди

№	Модуль Юнга, ГПа/увеличение, %	Предел текучести, МПа	Предел прочности при растяжении, МПа/изменение, %	Полная деформация при максимальном напряжении	Полная деформация в момент разрушения/изменение, %	Термостойкость (увеличение) массы, %
1 (К)	111.2	46.0	160.0	35.6	46.0	6.13
2	229.3/106.2	39.1	176.8/10.5	26.9	29.4/–36.1	4.01
3	116.7/4.9	52.4	140.4/–12.2	7.1	7.3/–84.1	6.52
4	125.8/3.1	43.6	165.0/3.4	33.0	49.7/8.0	3.22
5	н/о*	н/о	н/о	н/о	н/о	7.20
6	124.1/11.6	39.3	162.4/1.5	31.2	31.8/–30.8	11.16

н/о\* – не определяли.

прочность образца 2 при использовании модификатора Cu–Zr. Прочность образцов 3 и 6 в пределах контрольного.

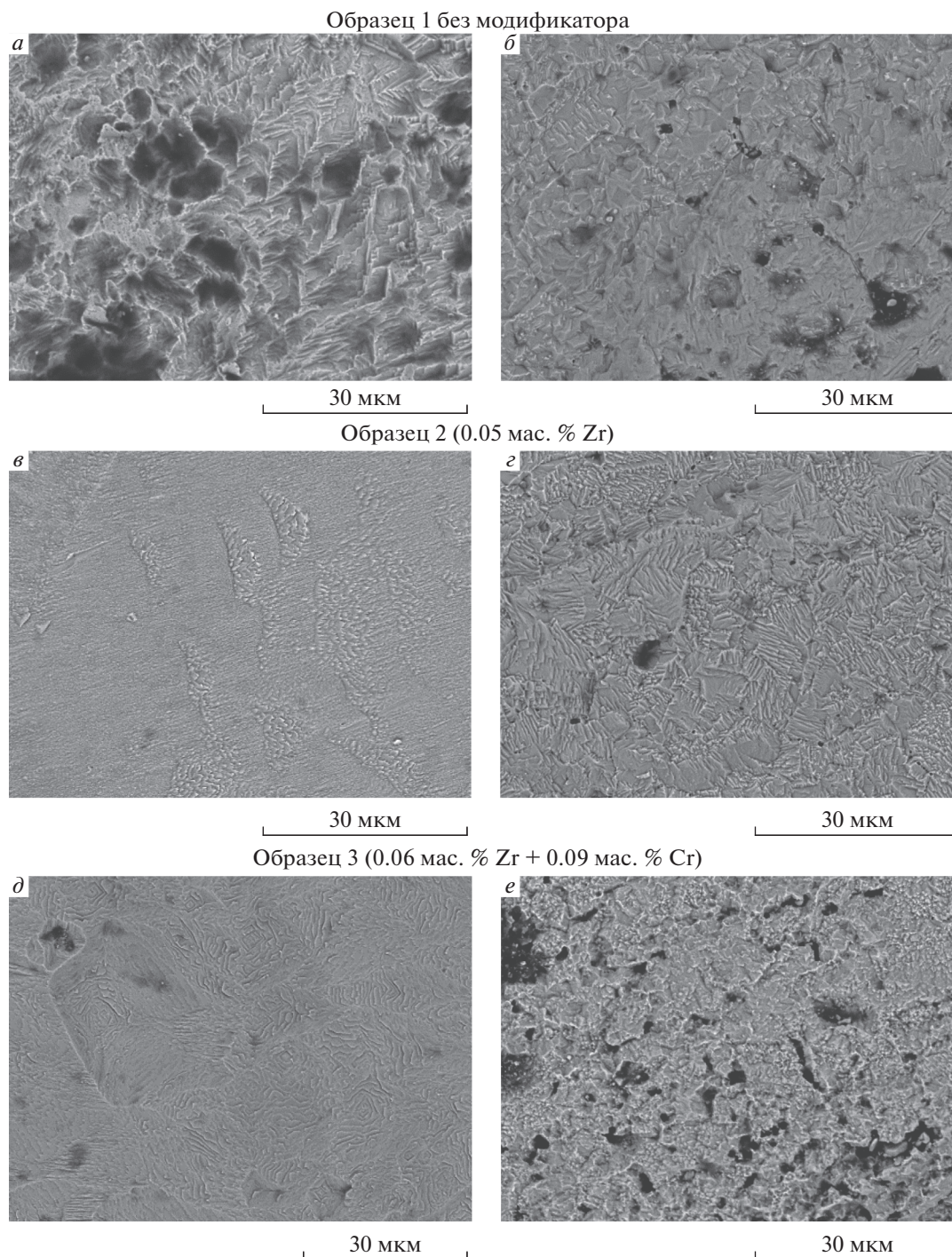
Модуль Юнга значительно увеличился при использовании модификаторов: Cu–Zr – на 106.2, SiCa – на 13.1 и Cu-МУНТ – на 11.6% (при концентрации нанотрубок 0.002 мас. %). Полная деформация при максимальном напряжении и полная деформация в момент разрушения у модифицированных образцов значительно уменьшилась кроме образца 4, модифицированного SiCa – полная деформация в момент разрушения увеличилась на 8%. С учетом увеличения термостойкости (в 1.9 раза) наиболее эффективным модификатором при данных условиях можно считать состав на основе ферросплава (силикокальция). Термостойкость образца 2 (Cu–Zr) увеличилась в 1.5 раза. Термостойкость остальных образцов уменьшилась, особенно это касается образцов 5 и 6, модифицированных нанотрубками.

Исследование микроструктуры показало, что химическая коррозия немодифицированного образца 1 имеет неравномерный характер (рис. 3а). Некоторые зерна вытравливаются с большей скоростью, чем окружающее их пространство. Сте-

пень неравномерности заметно снижается после проведения ТО (рис. 3б), уменьшается глубина отдельных более протравленных участков структуры.

Модифицирование цирконием приводит к увеличению коррозионной стойкости меди при химическом травлении (рис. 3в), а также к улучшению термостойкости и увеличению прочностных характеристик литой меди (табл. 2, образец 2). Химическая коррозия при модифицировании цирконием имеет равномерный характер, в чем можно убедиться при сравнении рис. 3а и 3в. После термической обработки равномерный характер коррозии сохраняется, на рис. 3г видно, что коррозия проходит внутри зерен, образуя ступенчатую структуру поверхности. Заметно, что после ТО поверхность имеет выраженный профиль ступенек.

Можно предположить, что увеличение коррозионной стойкости связано с упрочнением меди атомами циркония, поскольку размер атома циркония сопоставим с размером ГЦК решетки меди. Атом циркония, расположенный в решетке меди, является эффективным барьером на пути движущейся дислокации, за счет чего и возникает



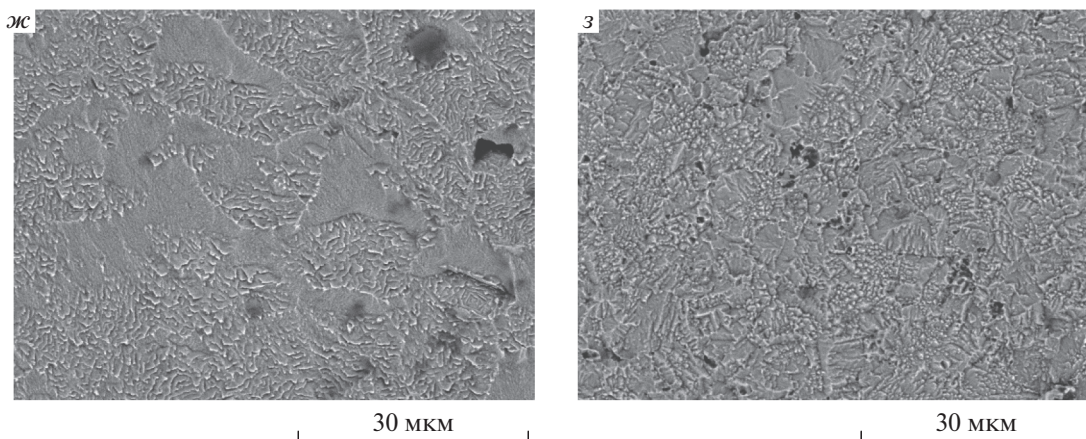
**Рис. 3.** Электронные микрофотографии литых образцов меди: слева – без ТО; справа – после ТО.

увеличение прочностных характеристик материала. Возможно, с высокой концентрацией дислокаций, возникающей в ГЦК решетке меди в присутствии атомов циркония, связано увеличение коррозионной стойкости материала. Во время нагрева подвижность дислокаций увеличивается, и, как следствие, плотность дислокаций уменьшается, что в свою очередь, приводит к уменьшению

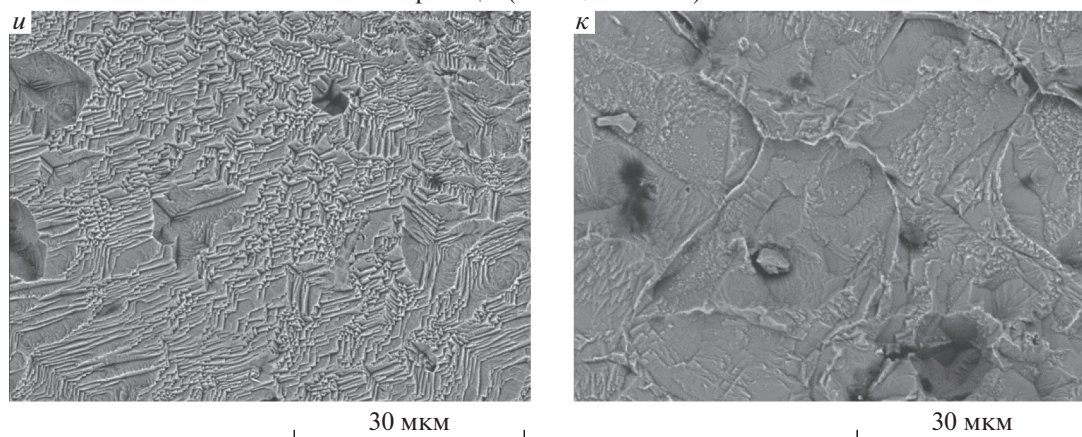
коррозионной стойкости материала, тем не менее термостойкость в 1.5 раза выше, чем немодифицированного образца.

При модифицировании цирконием и хромом (образец 3) в процессе литья также заметно увеличение коррозионной стойкости. Химическая коррозия имеет равномерный характер (рис. 3д).

Образец 4 (0.075 мас. % SiCa + 0.037 мас. % Fe)



Образец 5 (0.033 % МУНТ)



Образец 6 (0.002 % МУНТ)

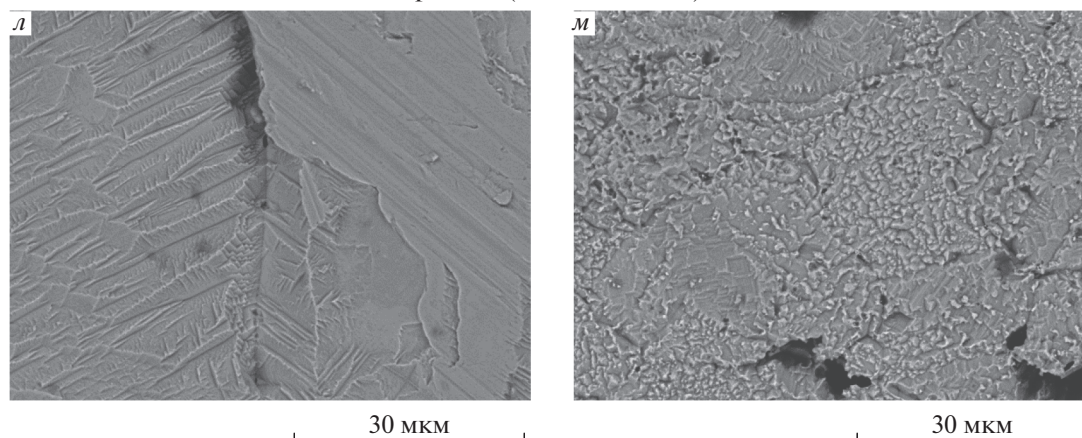


Рис. 3. Окончание.

После ТО заметно значительное термическое разрушение (рис. 3е), более выраженное, чем у немодифицированного материала (рис. 3б). Вероятно, это связано с наличием в составе меди хрома. Возможно, в процессе ТО происходит перераспределение хрома, и участки с более высокой его концентрацией травятся сильнее. Либо за

счет хрома происходит образование оксидов непосредственно в процессе ТО (увеличение массы образца 3 сравнимо с контрольным образцом).

Небольшое значение предела прочности при растяжении ниже контрольного образца (140.4 МПа) возможно объясняется наличием дефектов литья в образце.

При модифицировании силикокальцием, как до, так и после ТО коррозионная стойкость меди увеличивается относительно немодифицированного образца, характер коррозии меняется на равномерный, коррозия протекает внутри зерна, о чем свидетельствует ступенчатая структура поверхности (рис. 3ж, 3з).

Данные SEM подтверждают, что образцы, модифицированные 0.033 мас. % МУНТ (рис. 3и) после ТО сохранили структуру (рис. 3к), подобную структуре лигатуры (рис. 2а). Термическая коррозия в немодифицированном материале протекает преимущественно по границам зерен, тогда как для модифицированных характерна равномерная коррозия, о чем свидетельствуют ступеньки на границах зерна. Вероятно, это связано с тем, что модифицирование привело к образованию структуры с равномерно распределенными равноосными зернами.

После литья медь с МУНТ (образец 5л) имеет крупнокристаллическую структуру. Добавление МУНТ приводит к увеличению коррозионной стойкости, коррозия распространяется вдоль границ кристаллов. Вероятно, это связано с тем, что нанотрубки концентрируются на границах зерен. После ТО коррозия приобретает равномерный характер, относительно немодифицированного материала, коррозия распространяется равномерно, о чем свидетельствует наличие внутри зерен ступенек (рис. 3м).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавок, содержащих цирконий, хром, силикокальций и углеродные нанотрубки, на физико-механические свойства меди, полученной методом литья. Модифицирование проводили в ковше. В качестве модификаторов применяли лигатуры (сплавы меди с цирконием, меди с цирконием и хромом, силикокальций, сплав меди с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), компактированный порошок меди с МУНТ. Предел прочности при растяжении образца 2, модифицированного Cu–Zr увеличилась на 10.5%. Прочность образцов модифицированных

МУНТ и SiCa сравнима с контрольным образцом. Модуль Юнга значительно увеличился при использовании модификаторов: Cu–Zr – на 106.2, SiCa – на 13.1, Cu–МУНТ – на 11.6% (при концентрации нанотрубок 0.002 мас. %). Наибольшая стойкость к химической коррозии наблюдается у образца, обработанного Cu–Zr. Термостойкость образцов, модифицированных силикокальцием увеличилась в 1.9 раза, при использовании состава Cu–Zr – в 1.5 раза. Термостойкость остальных образцов уменьшилась, особенно это касается образцов, модифицированных нанотрубками (в 1.2–1.8 раза).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП по Соглашению 75-15-2021-1359 от 13.10.2021г. (внутренний номер 15.СИН.21.0015). Исследования выполнены на оборудовании ЦКП “Структура, механические и физические свойства материалов” (Новосибирск).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Логонов Ю.Н.* Медь и деформируемые медные сплавы. Учебное пособие. Екатеринбург: Урал. гос. техн. ун-т – УПИ, 2004. 136 с.
2. *Задруцкий П., Немененок Б.М.* Производство отливок из сплавов цветных металлов. Лабораторный практикум. Минск: БНТУ, 2018. 54 с.
3. *Bustos O.C.* Untersuchung zur Kornfeinung von Reinstkupfer durch chemische Zusätze und Deutung der Vorgänge. PhD Thesis. Berlin, 1990.
4. *Czigler A., Geraseva O., Schumacher P.* // *Metals*. 2017. V. 7. No. 9. Art. No. 383.
5. *Czigler A.K., Schumacher P.* // *Int. J. Cast Met. Res.* 2017. V. 30. No. 4. P. 251.
6. *Sulitsin A.V., Mysik R.K., Brusnitsyn S.V.* // *Solid State Phenom.* 2018. V. 284. P. 357.
7. *Balart M.J., Patel J.B., Fan Z.* // *Int. J. Cast Met. Res.* 2015. V. 28. No. 4. P. 242.
8. *Li K., McGuire M., Lupini A. et al.* // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. No. 7. P. 6863.
9. *Sundaram R.M., Sekiguchi A., Sekiya M. et al.* // *Royal Soc. Open Sci.* 2018. No. 5. Art. No. 180814.
10. *Hannula P.M., Masquelier N., Lassila S. et al.* // *J. Alloys Compounds.* 2018. V. 746. No. 5. P. 218.
11. *Borodianskiy K.* // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. Art. No. 13767.

## Investigation of the effect of modifying additives on the properties of copper obtained by casting

**B. P. Tolochko<sup>a</sup>, A. A. Zhdanok<sup>a, \*</sup>, V. A. Kuznetsov<sup>a</sup>, Z. A. Korotaeva<sup>a</sup>, L. K. Berdnikova<sup>a</sup>, N. V. Stepanova<sup>b</sup>, M. A. Mikhaylenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Novosibirsk, 630128 Russia*

<sup>b</sup> *Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630073 Russia*

\*e-mail: a-zhdanok@mail.ru

The effect of additives containing chromium, zirconium, silicocalcium and carbon nanotubes on the physical-mechanical properties of copper obtained by casting is investigated. The tensile strength increased to 10.5%, Young's modulus increased by 11.6–106.2%. The heat resistance of samples using SiCa increased by 1.9 times, Cu–Zr – by 1.5 times, with the use of nanotubes decreased by 1.2–1.8 times.