

УДК 673.11+546.56-121

DOI: 10.15372/ChUR2022377

EDN: GHZPYO

Использование механохимического метода для получения модификаторов внутриформенного модифицирования меди

А. А. ЖДАНOK¹, В. А. КУЗНЕЦОВ^{1,2}, Б. П. ТОЛОЧКО¹, З. А. КОРОТАЕВА¹, Н. В. СТЕПАНОВА², К. А. СКОРОХОД²¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: a-zhdanok@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет,
Новосибирск, Россия

(Поступила 11.11.21; после доработки 15.12.21)

Аннотация

Главные свойства меди, которые определяют ее преимущественное использование, – это высокие значения электропроводности и теплопроводности, а также хорошая стойкость по отношению к коррозии. Влиять на механические свойства металлов можно введением малых добавок инертных керамических материалов (модификаторов), которые будут выступать центрами кристаллизации, изменять микро- и макроструктуру. Лучшее смачивание керамических частиц расплавом достигается плакированием металлами с использованием совместной обработки керамических порошков и металлов в планетарно-центробежных активаторах. Для исследования влияния модифицирования на свойства меди были приготовлены четыре литейные формы и получены цилиндрические образцы диаметром 30 мм с различными модификаторами: 1) $B_4C/Cu/Cr$; 2) $(WC/TiC)/Cu/Cr$; 3) ферроцерий МЦ50Ж6 (сплав 6 мас. % железа и смеси редкоземельных металлов); 4) без добавок. Количество активной фазы (керамика и редкоземельные металлы) составляло 0.03 % от массы отливки. Обнаружено, что образцы 1 и 2 имеют наименьшие стандартные отклонения по твердости от средних значений по всей площади образца и на разных расстояниях от центра, что может служить показателем более равномерной кристаллизации расплава при применении модификаторов B_4C и WC/TiC . Стандартные отклонения у образцов 1–4 по HBW (твердость по Бринеллю) – 1.90, 1.37, 6.29, 2.54 соответственно; по HV (твердость по Виккерсу) – 2.39, 2.89, 6.53, 5.28 соответственно. Улучшение коррозионной стойкости по отношению к немодифицированному образцу через 43 ч выдержки в 11 % растворе HNO_3 составило 9.3, 2.2, –10.9, 0.0 % соответственно; через 127 ч – 13.1, 15.4, 14.6, 0.0 % соответственно. Размер зерна образцов, модифицированных керамическими тугоплавкими частицами, уменьшился в 2.4–3.0 раза по сравнению с контрольным образцом (без добавок); размер зерна при использовании редкоземельных металлов, напротив, увеличился в 1.5–1.7 раза. Размер субзерен всех модифицированных образцов меньше, чем у контрольного, в 1.3–5 раз.

Ключевые слова: внутриформенное модифицирование, модификатор, литье, медь, ультрадисперсные керамические частицы

ВВЕДЕНИЕ

Медь и ее сплавы находят широкое применение в электротехнике, электронике, приборостроении, литейном производстве, двигателестроении (50 % полученной меди потребляется

электротехнической и электронной отраслями промышленности). Она стоит на втором месте (после алюминия) по объему производства среди цветных металлов. Кроме этого, медь проявляет хорошую стойкость по отношению к коррозии. Тем не менее, медь относится к кате-

гории материалов, которые подвергаются коррозии при воздействии агрессивных сред. В результате происходит порча материала, постепенное разрушение и потеря нормальных эксплуатационных качеств.

Медь и медные сплавы склонны к образованию столбчатой структуры, которая при определенных условиях литья и охлаждения может пронизывать всю толщину слитка. Столбчатая структура является причиной низких механических свойств и разрушения при последующей обработке давлением. Как известно, 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 мас. %) тугоплавких элементов (титан, молибден, ванадий, вольфрам, цирконий), образующих с компонентами сплава тугоплавкие интерметаллиды, являющиеся дополнительными центрами кристаллизации при формировании первичной структуры отливок [1]. Исследование измельчения зерна меди высокой чистоты с помощью добавок легирующих элементов и оценка механизма рассмотрены в работе [2]. 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 [3–6] 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. Влияние различных физических воздействий на свойства меди рассмотрено в [7, 8]. Модифицирование меди с одновременным рафинированием добавками карбонатов щелочноземельных металлов описано в [9]. Всеобъемлющим руководством по выбору и применению меди и медных сплавов, которые составляют одно из самых больших и разнообразных семейств инженерных материалов, считается работа [10]. В дополнение к обширным данным о свойствах кованных, литых медных изделий и изделий из металлических порош-

ков, эта монография содержит практическую информацию о литье, формовании, механической обработке медных сплавов. Также рассматриваются принципы физической металлургии, включая взаимосвязи между термической обработкой, структурой и свойствами.

Тем не менее, несмотря на интенсивное изучение различных видов модифицирующих добавок и методов модифицирования меди и медных сплавов, в литературе недостаточно информации по исследованию влияния малых добавок тугоплавких керамических материалов дисперсностью менее 0.1 мкм [11, 12].

Цель данной работы – исследование влияния плакированных металлами дисперсных тугоплавких керамических частиц (модификаторов) на свойства меди при внутриформенной обработке (модифицировании).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификаторы на основе карбида бора (B_4C) или смеси карбидов вольфрама и титана (30 мас. % TiC и 70 мас. % WC , методика получения описана в [13]) получали механохимическим методом – совместной обработкой с металлами-протекторами (хром и медь) в мельнице-активаторе АГО-3 (в течение 60 с при 60g). Для сравнения в качестве модификатора применили ферроцерий марки МЦ50Ж6 (сплав железа и смеси РЗМ, относится к *misch*-металлам).

Для модифицирования были приготовлены четыре песчаные литейные формы с целью получения цилиндрических образцов диаметром 30 мм и длиной 300 мм.

Модификаторы в алюминиевой фольге помещали на керамические фильтры, установленные в литниковой чаше каждой формы. Количество активной фазы (керамика и РЗМ) составляло 0.03 % от массы отливки. Расплав меди марки М1 (1170–1180 °С) заливали в формы; для получения достоверных данных в одной форме заливали два образца.

Для определения коррозионной стойкости в агрессивной среде были вырезаны образцы примерно одинакового размера (10 × 10 × 4 мм). Предварительно провели исследования по выбору среды, в которой можно было за достаточно длительные промежутки времени определять потерю массы. Был выбран 11 % раствор HNO_3 (образцы теряли половину массы за время более 300 ч). Избыток кислоты, необходимый для полного растворения меди составил 10 %. Четкого промежутка времени не выдерживали.

ТАБЛИЦА 1

Состав приготовленных литейных образцов меди

Образец	Модификатор	
	Состав модификатора	Состав активной фазы
1	$B_4C/Cr/Cu$ (25 : 25 : 50 мас. %)	B_4C
2	$(WC/TiC)/Cr/Cu$ (25 : 25 : 50 мас. %)	WC, TiC
3	Ферроцерий МЦ50Ж6	Смесь РЗМ*
4	Без модификатора	–

* Редкоземельные металлы.

Образцы вынимали из кислоты, промывали водой, сушили и взвешивали. Записывали время измерения массы и рассчитывали часы, проведенные образцами в кислоте. Определяли потерю массы модифицированных образцов ($\Delta_{мо}$, %) и контрольного образца (без добавок) ($\Delta_{МК}$, %). Относительную коррозионную стойкость оценивали как $\Delta_{МК}/\Delta_{мо}$, %.

Для микроструктурных исследований и механизма коррозии были отрезаны шайбы толщиной 10 мм (диаметр 30 мм). Подготовленные шлифы образцов подвергали воздействию 11 % раствора HNO_3 в течение 3, 6 и 9 ч.

Твердость по Бринеллю (НВW) и Виккерсу (НV) определяли с использованием микротвердомера DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия). При измерении НВW применяли шарик диаметром 2.5 мм и нагрузку в 31.25 кг, НV – нагрузку в 2.5 кг.

Исследования макроструктуры проводили методом оптической микроскопии с помощью светового микроскопа Axio Observer Z1m (Carl Zeiss, Германия), а микроструктуры – методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа TM1000 (Hitachi, Япония). Травление выполнялось растворами $FeCl_3$ или HNO_3 .

Размер зерен анализировали с помощью программы обработки изображений ImageJ по снимкам, сделанным на оптическом и сканирующем электронном микроскопах. При построении каждого распределения выборка составляла не менее 1000 измерений.

Номера образцов и состав модификаторов представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что структура отливки влияет на свойства литого металла (на физико-механические

характеристики, коррозионную стойкость и термостойкость и др.). Наиболее желательна мелкая микроструктура, при которой обеспечивается наибольшая равномерность распределения легирующих компонентов и фазовых составляющих.

В данной работе проведено сравнение влияния модификаторов (см. табл. 1): керамических частиц B_4C , смеси WC/TiC, плакированных хромом и медью, и ферроцерия МЦ50Ж6, на структуру и свойства меди при внутриформенной обработке.

По данным оптической металлографии (рис. 1), структура контрольного образца 4 (без модификатора) имеет дендритный характер, ось первого порядка дендритов располагается от центра до самого края образца. Также для немодифицированного материала характерно наличие частиц оксида меди по границам зерен.

При модифицировании составом, содержащим B_4C , в структуре не наблюдаются дендриты (см. рис. 1, а), характерные для литой меди (см. рис. 1, з). Вероятно, это связано с появлением большого количества центров кристаллизации, вследствие чего структура приобретает равномерный характер. Еще одним косвенным признаком того, что частицы модификатора B_4C послужили центрами кристаллизации, является уменьшение размера зерна. Средний размер зерна контрольного образца составил 457.5 мкм. Модифицирование наночастицами привело к уменьшению размера зерна и составило, мкм: образец 1 – 193.9; образец 2 – 154.5 (см. табл. 1, рис. 1, а, б соответственно). Модифицирование ферроцерием (см. рис. 1, в), напротив, привело к увеличению зерна до 700–800 мкм. Так как церий служит сильным раскислителем, возможная причина столь сильного увеличения зерна заключается в исчезновении частиц оксида по границам зерен, являвшихся сдерживающим фактором в момент роста кристаллов меди при кристаллизации расплава.

Твердость определяли по Бринеллю (НВW) и Виккерсу (НV) по среднему значению из 30–60 уколов (табл. 2).

Обнаружено, что образцы 1 и 2 имеют наименьшие стандартные отклонения по твердости от средних значений, что может служить показателем более равномерной кристаллизации расплава при применении модификаторов B_4C и WC/TiC. Стандартные отклонения от средних значений образцов 1–4 по НВW составило 1.90, 1.37, 6.29, 2.54 соответственно, по НV – 2.39, 2.89, 6.53, 5.28 соответственно. Кроме этого, образцы 1 и 2 имеют наименьшие стандартные от-

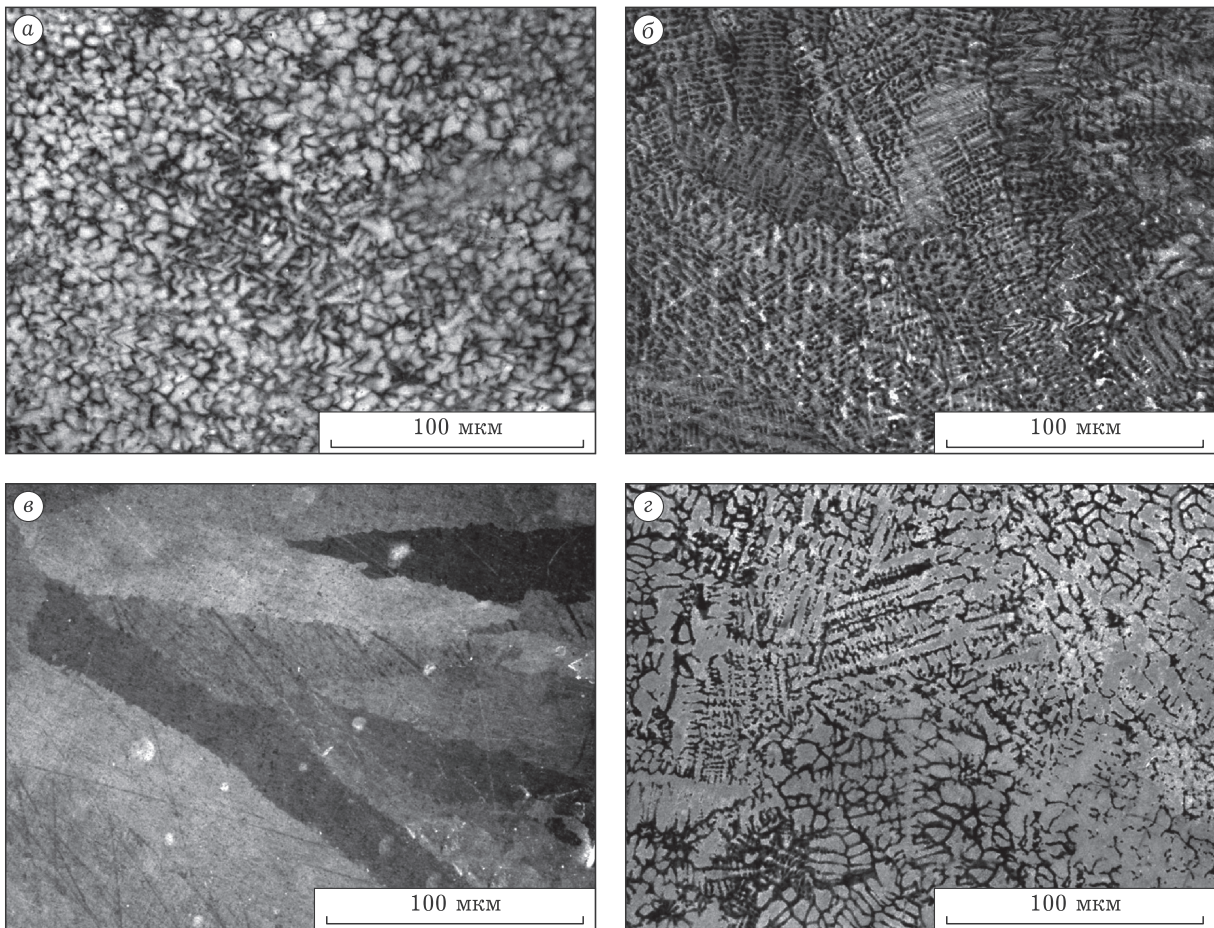


Рис. 1. Литая структура меди после модифицирования B_4C (а), WC/TiC (б), ферроцерием МЦ50Ж6 (в) в сравнении с немодифицированным образцом (г). Травление в $FeCl_3$.

клонения значений твердости на разных расстояниях от центра образца.

Модифицирующие добавки на основе керамики выбранных составов и концентраций не

приводят к значительным изменениям твердости: твердость по Бринеллю находится на уровне твердости контрольного образца, а твердость по Виккерсу даже немного ниже. Но эти мо-

ТАБЛИЦА 2

Твердость приготовленных образцов по Бринеллю и Виккерсу

Образец	Край образца		Между краем и центром образца		Центр образца		По всей площади образца	
	Ср. знач.	Ст. откл.	Ср. знач.	Ст. откл.	Ср. знач.	Ст. откл.	Ср. знач.	Ст. откл.
Твердость по Бринеллю, HBW (по 30 уколам)								
1	48.75	1.83	50.74	1.04	51.18	2.15	50.22	1.90
2	50.45	1.23	49.82	1.34	49.63	1.84	50.08	1.37
3	55.92	3.86	61.04	5.29	65.57	2.77	61.23	6.29
4	50.73	2.86	49.68	1.94	51.02	3.17	50.33	2.54
Твердость по Виккерсу, HV (по 60 уколам)								
1	71.29	2.38	73.87	2.01	73.77	2.17	71.15	2.39
2	75.70	2.57	77.10	2.83	79.41	2.08	77.35	2.89
3	69.72	4.92	80.48	4.78	78.95	4.53	77.24	6.53
4	81.91	5.89	78.48	3.72	79.45	6.58	79.61	5.28

Примечание. Ср. знач. – среднее значение по сечению образца; ст. откл. – стандартное отклонение.

ТАБЛИЦА 3

Относительная коррозионная стойкость литейных образцов меди в зависимости от времени выдержки

Образец	Улучшение коррозионной стойкости относительно контрольного образца, %		
	43 ч	56 ч	127 ч
1	9.28	7.59	13.14
2	2.15	2.32	15.40
3	-10.87	3.47	14.64
4	0.00	0.00	0.00

дификаторы способствуют более равномерной кристаллизации расплава, так как стандартные отклонения по всей поверхности образцов 1 и 2 в несколько раз ниже, чем у контрольного образца 4 и образца 3, модифицированного РЗМ. Возможно, времени для равномерного распределения модификатора в виде лигатуры не хватило при внутрiformенной обработке расплава. При этом твердость образца 3 в некоторых точках выше твердости образцов 1 и 2.

Результаты исследования коррозионной стойкости приведены в табл. 3. Показаны наиболее значимые потери массы (значения относительной коррозионной стойкости) в интервале 43–127 ч. Улучшение коррозионной стойкости через 43–56 ч наблюдалось, в основном, у образца 1 (на 9.3 %). Образец 3 с РЗМ показал коррозионную стойкость примерно на 11 % ниже, чем контрольный образец 4. Далее, через 56–127 ч у всех модифицированных образцов коррозионная стойкость оказалась выше на 13.0–15.4 %, чем у контрольного образца.

Согласно модели нуклеации авторов [14], важное влияние на процессы кристаллизации расплава оказывает количество частиц и их размер. В данном эксперименте учитывалась лишь масса модификатора, а так как карбид бора по сравнению со смесью карбидов вольфрама и титана более легкий, то при одной и той же массе в расплав попало большее число активных частиц. Это, возможно, и стало причиной большего торможения скорости коррозии в начальный период. Другая причина, конкурирующая с первой, – влияние размера зерна. Модифицирование наночастицами привело к уменьшению размера зерна для образцов 1 и 2 (193.9 и 154.5 мкм соответственно), т. е. скорость коррозии должна быть выше для образца 1 в результате большего размера зерна. Этим же объясняется и сильное отставание в коррозион-

ной стойкости в начальный период времени для образца 3, имеющего размер зерна 700–800 мкм (см. табл. 3).

На стойкость металла к разным видам коррозии влияют структура и уровень микронапряжений в нем: чем более равновесен и гомогенен металл, тем лучше он сопротивляется общей коррозии. Исследования микроструктуры показали, что для всех изученных материалов характерна большая травимость междендритного пространства по сравнению с самими дендритами (рис. 2–5). У контрольного образца 4 (см. рис. 2), а также модифицированных образцов 1 и 2 (см. рис. 3 и 4) коррозия в целом протекает равномерно.

В случае модифицирования карбидом бора (образец 1) после нахождения образца в азотной кислоте в течение 9 ч в некоторых местах заметно проявление избирательной коррозии (см. рис. 3). Вероятно, в первую очередь вытравливались участки структуры вокруг агломератов, например, оксида, который был расположен по границам зерен и в междендритном пространстве. Это может быть связано с низкой адгезией этих частиц и основного материала. В случае модифицирования карбидами вольфрама и титана (образец 2) коррозия протекает наиболее равномерно, внутри зерен заметны ступеньки, внешне напоминающие хрупкий излом (см. рис. 4). При модифицировании РЗМ (образец 3) заметно проявление межкристаллитной и избирательной коррозии (см. рис. 5).

В табл. 4 представлены результаты металлографических исследований. По данным СЭМ, размер субзерен контрольного образца 4 составил 0.4–0.5 мкм. Размер субзерен всех модифицированных образцов 1–3 меньше, чем у контрольного: 0.1, 0.1–0.2, 0.1–0.3 мкм соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификаторы на основе тугоплавких керамических порошков, плакированных металлами с использованием механохимической обработки, и РЗМ влияют на процессы кристаллизации расплава меди, меняют макро- и микроструктуру, что, в свою очередь, является причиной изменения коррозионной стойкости и механизма протекания коррозии. Приготовлены четыре литейные формы и получены цилиндрические образцы диаметром 30 мм с различными модификаторами: 1) $B_4C/Cu/Cr$; 2) $(WC/TiC)/Cu/Cr$;

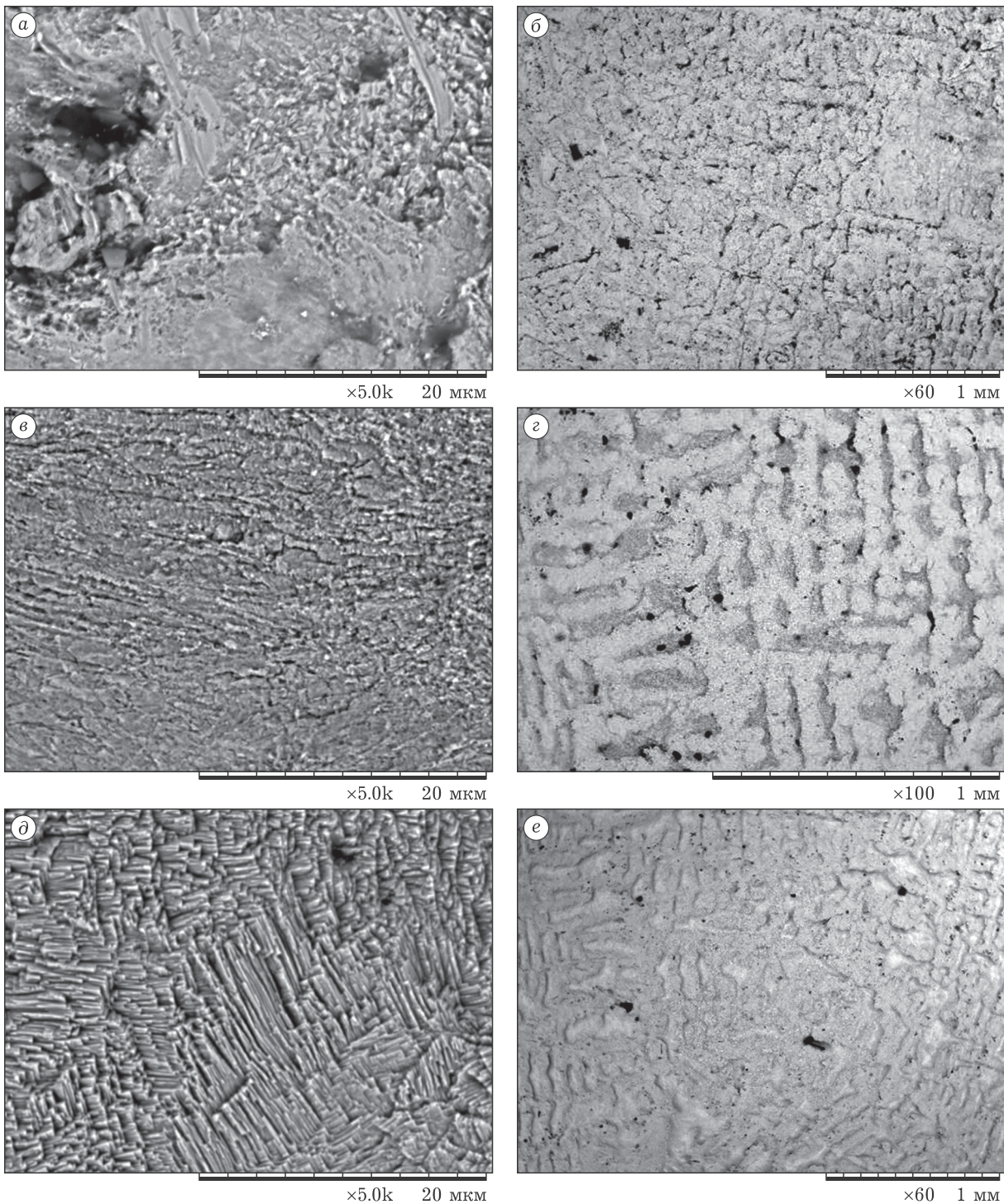


Рис. 2. СЭМ-изображения при разном увеличении образца 4 (без модификатора) через 3 (а, б), 6 (в, г) и 9 ч (д, е) травления в 11 % растворе HNO_3 .

3) ферроцерий МЦ50Ж6; 4) без добавок. Показано, что улучшение коррозионной стойкости при воздействии агрессивной среды 43–56 ч наблюдалось в большей степени у образца с модификатором на основе B_4C , а при воздействии 127 ч – у всех модифицированных образцов.

Размер зерна образцов, модифицированных керамическими тугоплавкими частицами, уменьшился в 2.4–3.0 раза, а модифицированных РЗМ, напротив, увеличился в 1.5–1.7 раза по сравнению с контрольным образцом. Размер субзерен всех модифицированных образцов меньше, чем

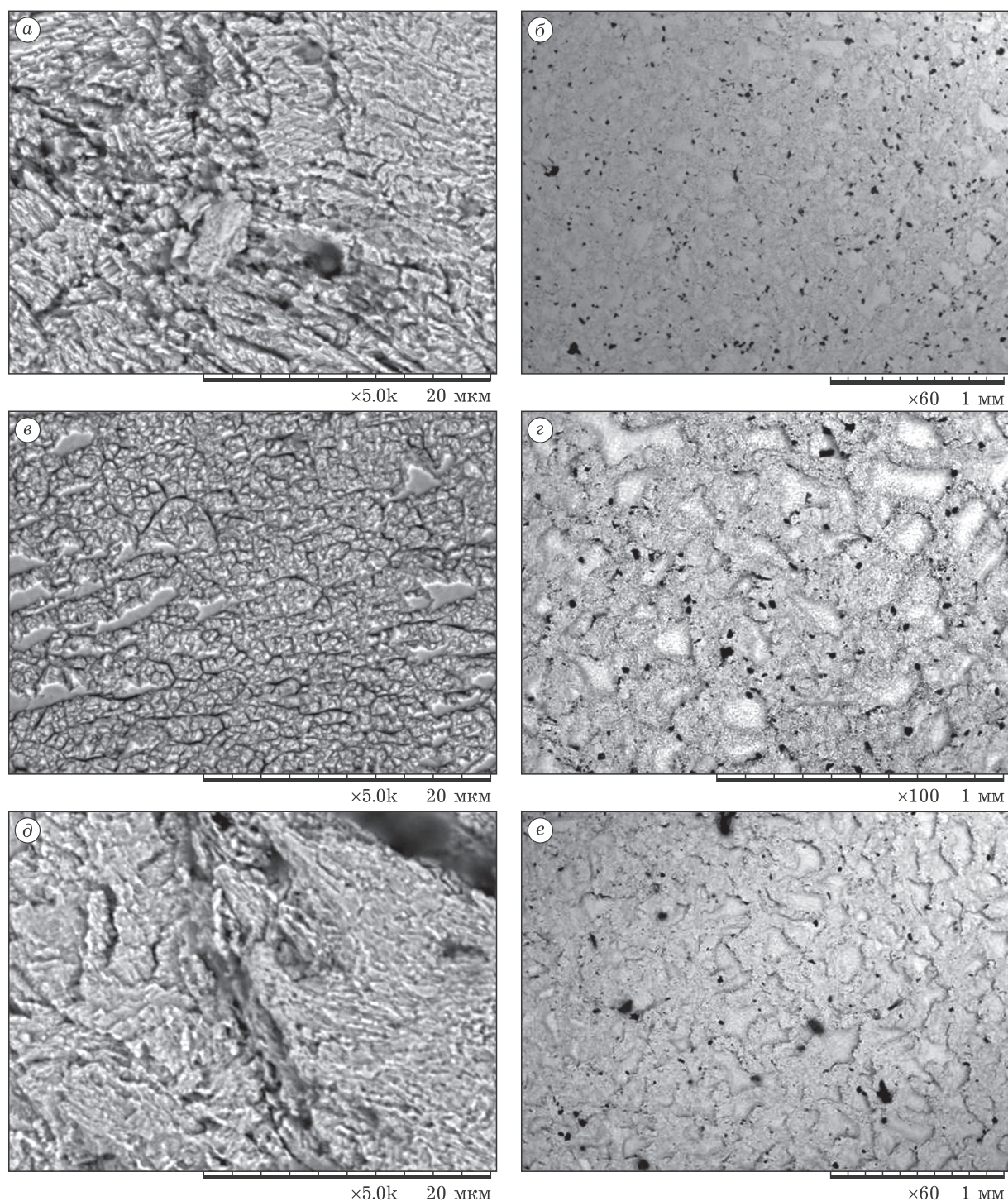


Рис. 3. СЭМ-изображения при разном увеличении образца 1 (модификатор – $V_4C/Cr/Cu$) через 3 (а, б), 6 (в, г) и 9 ч (д, е) травления в 11 % растворе HNO_3 .

у контрольного, в 1.3–5 раза. При использовании модификаторов была полностью исключена зона столбчатых кристаллов.

Образцы, содержащие V_4C и WC/TiC имеют наименьшие стандартные отклонения значений твердости на разных расстояниях от центра,

что может служить показателем более равномерной кристаллизации расплава.

Заметного влияния модификаторов на твердость не обнаружено. В данном случае гораздо большее значение имеет равномерность значений твердости по всей площади образца, харак-

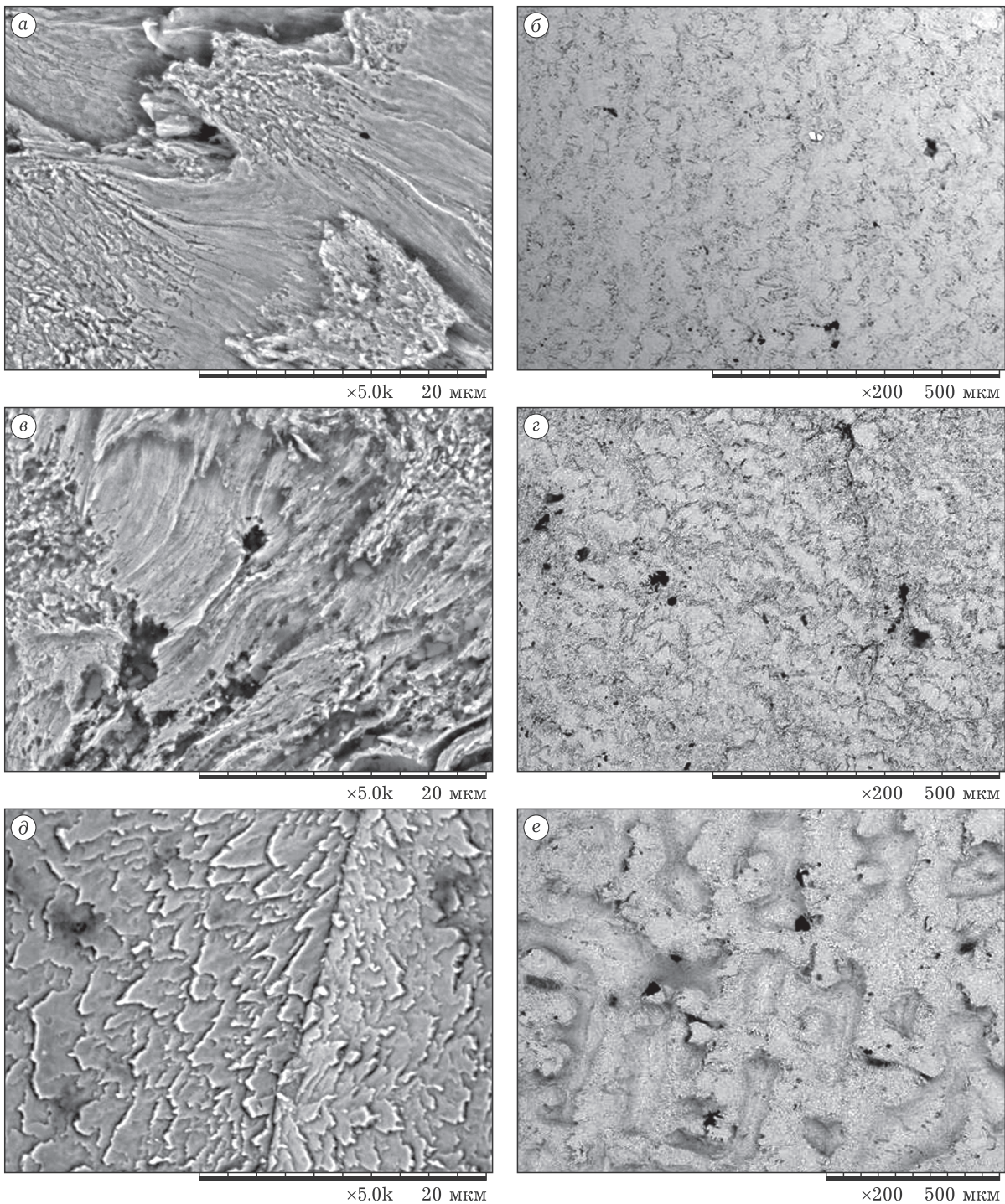


Рис. 4. СЭМ-изображения при разном увеличении образца 2 (модификатор – (WC/TiC)/Cr/Cu) через 3 (а, б), 6 (в, г) и 9 ч (д, е) травления в 11 % растворе HNO_3 .

терная при использовании модификаторов на основе керамических частиц, обработанных с металлами-протекторами в активаторе.

Медь имеет очень большую теплопроводность, моментально кристаллизуется, причем модификаторы дополнительно увеличивают скорость кристаллизации. Тем не менее времени при

внутриформенном модифицировании достаточно для того, чтобы модификаторы оказывали влияние на процесс кристаллизации расплава.

Механохимический метод для получения модификаторов внутриформенного модифицирования меди можно оценить как перспективный.

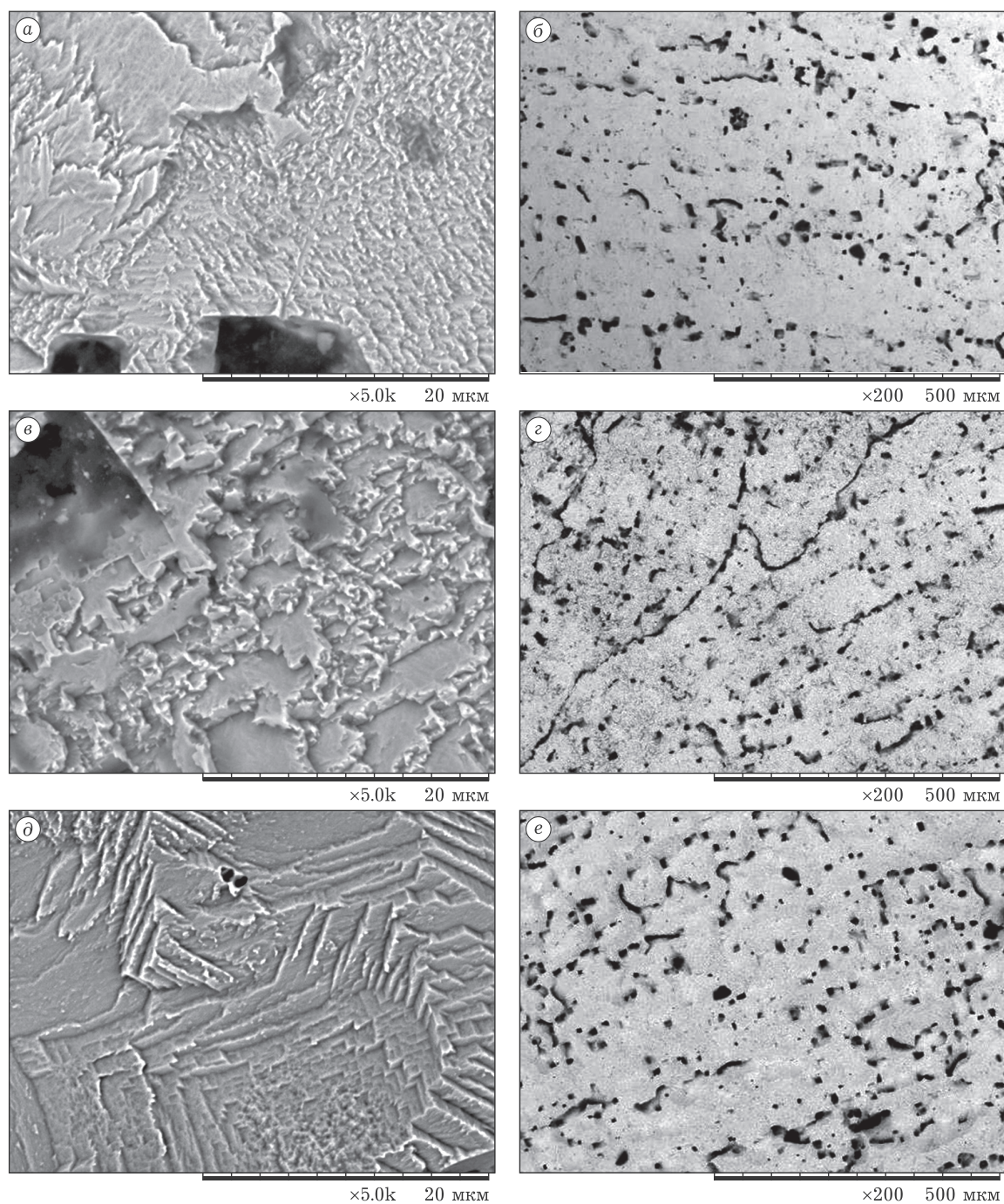


Рис. 5. СЭМ-изображения при разном увеличении образца 3 (модификатор – ферроцерий МЦ50Ж6) через 3 (а, б), 6 (в, з) и 9 ч (д, е) травления в 11 % растворе HNO_3 .

ТАБЛИЦА 4

Распределение субзерен по размерам по данным металлографического анализа

Образец	Размер субзерен, мкм										
	0–0.1	0.1–0.2	0.2–0.3	0.3–0.4	0.4–0.5	0.5–0.6	0.6–0.7	0.7–0.8	0.8–0.9	0.9–1	более 1
Количество субзерен, шт.											
1	35	14	9	5	2	0	0	0	0	0	0
2	11	10	4	0	4	0	0	0	0	0	0
3	3	7	6	3	4	3	1	0	1	0	0
4	3	3	1	5	4	0	2	0	0	4	5

Работа выполнена при поддержке ФЦП по Соглашению № 075-15-2021-1359 от 13.10.2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0015).

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Структура, механические и физические свойства материалов” (Новосибирск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Производство отливок из сплавов цветных металлов. Лабораторный практикум. Минск: БНТУ, 2018. 54 с.
- 2 Bustos O. C. Untersuchung zur Kornfeinung von Reinstkupfer durch chemische Zusätze und Deutung der Vorgänge [Investigation of grain refinement of high purity copper by elemental additions and evaluation of the mechanism]. Dr. Ing. Dissertation. Berlin, 1990.
- 3 Czigler A., Geraseva O., Schumacher P. Numerical and experimental investigation of the influence of growth restriction on grain size in binary Cu alloys // *Metals*. 2017. Vol. 7, No. 9. Art. 383.
- 4 Czigler A. K., Schumacher P. Investigation of the correlation between growth restriction and grain size in Cu alloys // *Int. J. Cast Met. Res.* 2017. Vol. 30, No. 4. P. 251–255.
- 5 Sulitsin A. V., Mysik R. K., Brusnitsyn S. V. Modification of copper // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 284. P. 357–362.
- 6 Balart M. J., Patel J. B., Fan Z. Grain refinement of DHP copper by particle inoculation // *Int. J. Cast Met. Res.* 2015. Vol. 28, No. 4. P. 242–247.
- 7 Смирнов С. Л. Формирование структуры и свойств непрерывнолитой заготовки из меди в условиях интенсивного внешнего охлаждения. Дис. ... канд. тех. наук. Екатеринбург, 2010. 171 с.
- 8 Мысик Р. К., Голоднов А. И., Сулицин А. В., Брусницын С. В. Влияние вибрационной обработки на структуру и свойства меди / Межрегион. сб. науч. трудов “Литейные процессы”. Вып. 8. Магнитогорск: МГТУ, 2009. С. 121–129.
- 9 Коровин В. А., Леушин И. О., Токарникова О. В., Курилина Т. Д., Слузов П. А. Исследование технологической эффективности рафинирования и модифицирования медных сплавов дисперсной смесью карбонатов Ca, Ba, Sr // *Изв. высших учеб. заведений. Цветная металлургия*. 2015. № 4. С. 4–8.
- 10 *Copper and Copper Alloys: ASM Specialty Handbook* / Davis J. R. (Ed.). Materials Park, OH: ASM International, 2001.
- 11 Черепанов А. Н., Кузнецов А. В., Кузнецов В. А. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру и свойства литой меди // Тезисы докл. III Всерос. конф. молодых ученых “Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии”, Новосибирск, 19–21 ноября 2003. С. 67–68.
- 12 Cherepanov A. N., Kuznetsov V. A., Sokolov E. X., Poluboyarov V. A., Kuznetsov A. V. Using of fine refractory powders in a casting technology of copper tips for oxygen converter tuyeres // *Int. conf. on the methods of aerophysical research*, 28 June–3 July, 2004, Novosibirsk, Proceedings, Part III. P. 28–31.
- 13 Poluboyarov V. A., Zhdanok A. A., Korotaeva Z. A., Kuznetsov V. A. Preparation of WC and W₂C by self-propagating high-temperature synthesis using a mixture of tungsten, titanium, and carbon black powders // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50, No. 5. P. 469–472.
- 14 Черепанов А. Н., Полубояров В. А., Жуков М. Ф., Калинина А. П., Ушакова Е. П., Коротаева З. А., Корчагин М. А. Упрочнение металлов и сплавов керамическими ультрадисперсными порошками. Препринт № 6-98. Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1998. 20 с.