

УДК 539.216.2:669.35

## НІОБІЙ У МІДІ ТА СПЛАВАХ НА ЇЇ ОСНОВІ. ОГЛЯД

Канд. техн. наук Е. В. Зозуля, кандидати фіз.-мат. наук А. І. Зубков, О. С. Терлецький, асп. В. А. Рябоштан

## NIOBIUM IN COPPER AND COPPER-BASED ALLOYS. REVIEW

PhD (Tech.) E. Zozulya, PhD (Phys.-Math.) A. Zubkov,  
PhD (Phys.-Math.) A. Terletskiy, postgraduate student V. A. Riaboshtan

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.206.2023.296691>



***Анотація.** У науково-технічному літературному огляді досліджено використання ніобію як екологічно безпечної та ефективної легуючої добавки для підвищення температурної стабільності структури і властивостей мідних виробів з ультрадрібнистою зеренною структурою. Значна увага приділена потенціалу ніобію як легуючої добавки в контексті інноваційного використання ніобію для утворення особливого «шару» на межах зерен з метою посилення його впливу на структуру, особливо зеренну, і відповідно властивості міді та матеріалів на її основі.*

*Огляд літературних та інформаційних джерел, присвячених фазовій діаграмі Cu-Nb, показав, що ніобій є одним з найбільш сильнодіючих сегрегантів для обмеження зростання зерен у бінарних сплавах на основі міді. Крім того, розглянуто ефективність ніобію як*

легуючого елемента, що покращує зеренну структуру, і механізми, що, як вважається, лежать в основі цього явища. Зокрема, було розглянуто використання легування і технологій і методів обробки рідкого металу для подрібнення зеренної структури сплавів міді.

З'ясовано, що ніобій у сплавах на мідній основі використовується також для поліпшення фізико-механічних і технологічних властивостей. Висвітлено вплив мікродомішок на кінцеву структуру сплаву мідь-ніобій, що стосується певних вимог до чистоти вхідних використовуваних матеріалів і технологій, з метою усунення забруднення розплаву та поліпшення його гомогенізації.

В огляді стисло розглянуто й інші методи, які можна використати для утворення особливого «шару» на межах зерен. Зокрема, було вивчено технології механічного легування та методи одночасного осадження пари компонентів сплаву у вакуумі. На підставі результатів літературного аналізу показана значна перспективність методів одночасного осадження пари компонентів сплаву у вакуумі для створення особливого «шару» на межах зерен.

У статті розглянуто результати досліджень сегрегації ніобію на границях зерен системи мідь-ніобій та інших подібних систем, внаслідок чого встановлено, що вдосконалення низки описаних технологій і методів можуть бути досить перспективними для подальшого розроблення технології з метою впровадження її у виробництво.

**Ключові слова:** мідь, сплави міді, мідь-ніобій, ультрадрібниста зеренна структура, термостійкість.

**Abstract.** In the scientific and technical literature review, investigated the use of niobium as an environmentally friendly and effective alloying addition to enhance the temperature stability of the structure and properties of copper products with an ultrafine-grained structure has been investigated. Considerable attention is paid to the potential of niobium as an alloying addition in the context of the innovative use of niobium to form a special «layer» at grain boundaries to strengthen its influence on the structure, especially the grain structure, and consequently on the properties of copper and materials based on it.

The review of literature and informational sources devoted to the Cu-Nb phase diagram has shown that niobium is one of the most effective segregants to limit grain growth in binary copper-based alloys. Additionally, the efficiency of niobium as an alloying element that improves the grain structure and the mechanisms believed to underlie this phenomenon have been discussed. In particular, the use of alloying and liquid metal processing technologies for refining the grain structure of copper alloys has been examined.

It has been elucidated that niobium in copper-based alloys is also used to enhance physical-mechanical and technological properties. The impact of microimpurities on the final structure of the copper-niobium alloy has been highlighted, imposing specific requirements on the purity of input materials and the technologies used to eliminate contamination from the melt and improve its homogenization.

The review briefly discusses other methods that can be employed to form a special «layer» at grain boundaries. Specifically, technologies of mechanical alloying and methods of simultaneous deposition of component vapors in a vacuum have been studied. Based on the results of the literature analysis, the considerable prospectiveness of methods involving the simultaneous deposition of component vapors in a vacuum to create a special «layer» at grain boundaries has been demonstrated.

The article examines the results of studies on niobium segregation at grain boundaries in the copper-niobium system and similar systems, establishing that the improvement of several described

*technologies and methods can be quite promising for the further development of technology for its implementation in production.*

**Keywords:** *copper, copper alloys, copper-niobium, ultrafine-grained structure, thermal stability.*

**Вступ.** Широке використання міді в приладах та обладнанні обумовлене її електро- і теплопровідниковими властивостями, корозійною стійкістю і пластичністю. Для виробів із міді характерною проблемою є підвищення міцності та збільшення температури експлуатації при збереженні електро- і теплопровідності, пластичності і корозійної стійкості на рівні чистого металу. Проблема застосування мідних виробів у високотемпературних середовищах і під різного виду навантаженнями є стимулом для численних експериментальних і теоретичних досліджень. Одним з напрямів, націлених на вирішення цієї проблеми, є пошук матеріалів, що можуть бути додані до міді та є безпечними, наприклад замість берилію або кадмію, і за рахунок технологій їхнього введення розподілені у вигляді «шару» по границях зерен.

**Визначення мети та завдання огляду.** Мета науково-технічного літературного огляду полягає в систематизації та аналізі науково-технічних джерел, присвячених використанню ніобію в міді та сплавах на її основі. Огляд спрямований на визначення потенціалу ніобію як легуючої добавки для підвищення температурної стабільності структури та властивостей мідних виробів з ультрадрібнистою зерненою структурою.

**Основна частина дослідження.**

**1. Сплави мідь-ніобій.** Початок дослідження сплавів мідь-ніобій можна віднести до 1940-х років, коли авторами роботи [1] було досліджено вплив малих добавок ніобію на температуру пом'якшення холоднокатаної міді. Було встановлено, що близько 0,1 pct (% wag) Nb у міді потрібно для помітного ефекту підвищення температури пом'якшення. Додавання ж 0,58 pct (% wag) Nb підвищило

температуру пом'якшення до приблизно 450 °C порівняно з приблизно 250 °C для міді.

Наприкінці 1950-х років з'являються перші дослідження фазової діаграми системи Cu-Nb. Дослідження, направлені на уточнення діаграми, проводяться й до сьогодні.

У 1960-х роках експериментально було встановлено, що якщо мідь високої чистоти розплавити в тиглі з ніобію в атмосфері гелію, то отриманий зливok проявляє надпровідність при температурах від 6 до 8 K [2]. Це розширило сферу застосування сплавів системи Cu-Nb і стало ще одним стимулом для її подальшого вивчення.

Важливим поштовхом для розвитку досліджень цієї системи в наш час стала проблема, пов'язана з впровадженням нанокристалічних матеріалів, що характеризуються поєднанням унікальних властивостей. Так, молекулярно-динамічне моделювання, зроблене в роботі [3], показало, що після легування до 1,9 % ат. Nb міцність нанокристалічної Cu може наблизитися до значень теоретичної міцності для ідеального монокристала. На противагу теоретичним розрахункам, кращі експериментальні досягнення на сьогодні для нанокристалічної Cu, наведені в роботі [4], – це поки що  $\sigma_e \approx 1100$  МПа і  $\delta \approx 56$  % відповідно. Отже, нанокристалічна мідь може поєднати такі властивості, як міцність, пластичність і тепло- та електропровідність. Її впровадження, як і інших нанокристалічних матеріалів, гальмується термічною нестабільністю структури та відповідно властивостей, навіть при кімнатній температурі. Ніобій, як легуючий елемент, відіграє важливу роль як сповільнювач росту зерна та допомагає контролювати однорідність зерна в

мікроструктурі різних композитів, що містять ніобій [5, 6], і може сприяти стабілізації границь зерен нанокристалічної міді.

Отже, сьогодні система Cu-Nb інтенсивно досліджується [7-12] і є

актуальною як з наукового, так і комерційного погляду.

**2. Властивості міді та ніобію.** У таблиці наведені характерні фізичні властивості міді та ніобію.

Таблиця

Властивості міді та ніобію [13]

Властивість	Елемент	
	мідь (Cu)	ніобій (Nb)
Кристалічна гратка	FCC	BCC
Температура плавлення	1356,6 К	2741 К
Густина	8,96 г/см <sup>3</sup>	8.57 г/см <sup>3</sup>
Молярна теплоємність	24.440 Дж/(К·моль)	24.60 Дж/(К·моль)
Лінійний коефіцієнт розширення	$16.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Питомий електроопір	$16.78 \times 10^{-9} (25 \text{ }^\circ\text{C})$	$15,24 \times 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м} (0^\circ\text{C})$
Модуль Юнга	110-128 ГПа	105 ГПа
Модуль зсуву	48 ГПа	38 ГПа
Об'ємний модуль	140 ГПа	170 ГПа
Коефіцієнт Пуассона	0.34	0.40
Твердість, за Віккерсом	343-369 МПа	870-1320 МПа

Мідь як конструкційний матеріал характеризує висока тепло- та електропровідність, пластичність і корозійна стійкість. У розчинах лугів і аміаку, хлорводневої кислоти вона достатньо стійка за відсутності інших окиснювачів і контакту, зокрема з повітрям. Мідь не утворює міцних захисних оксидних плівок, тому нестійка до окиснення.

Мідь здатна зберігати ударну в'язкість при низьких температурах, що робить її прийнятним матеріалом для виготовлення криогенної і теплообмінної апаратури. Вироби з міді можуть експлуатуватись в інтервалі температур від 25 до 500 К.

До недоліків міді відносять низькі ливарні властивості і погану оброблюваність різанням.

Ніобій, також відомий у деяких країнах як колумбій, з чистотою 99,4 % і більше – високопластичний метал, який становить інтерес через його добру

корозійну стійкість, термічні властивості, високотемпературну міцність. Серед тугоплавких металів ніобій має найменшу роботу виходу електронів. Ніобій є надпровідним металом і серед інших елементів характеризується найвищою критичною температурою переходу в стан надпровідності (9,17 К). Однак критичні напруженості магнітного поля в ніобію недостатні для його широкого застосування. Ніобій стійкий до впливу кислого середовища. При температурах понад 250 °С ніобій починає активно окиснюватися киснем, а також вступати в хімічні реакції з молекулами водню і азоту. Ніобій має високу газопоглинальну здатність в інтервалі температур 400–900 °С. В електровакуумних приладах конструктивні деталі з ніобію одночасно виконують функції гетера. Ніобій має високу спорідненість до кисню, азоту і

вуглецю, тому утворює оксиди, нітриди, оксонітриди, карбіди чи карбонітриди.

Ніобій стійкий до ряду розплавів металів, таких як Ag, Bi, Cd, Cs, Cu, Ga, Hg, K, Li, Mg, Na і Pb, якщо ці розплави містять мало кисню.

Близькі механічні властивості дають змогу спільно деформувати мідь і ніобій, отримуючи волокнисті та багат шарові композиційні матеріали.

**3. Діаграма стану системи мідь-ніобій.** Фазова діаграма системи Cu-Nb з чистими складовими (без кисню, азоту, сірки та вуглецю) за даними роботи [14] показана на рис. 1, а на рис. 2 [15] показана частина діаграми з малими концентраціями

ніобію. Фазами рівноваги є (L) рідина; (Cu) твердий розчин на основі Cu з обмеженою розчинністю Nb, що має гранецентровану кубічну кристалічну ґратку; (Nb) твердий розчин; на основі Nb з обмеженою розчинністю Cu, що має об'ємно-центровану кубічну кристалічну ґратку. Ця діаграма вибрана виходячи з дискусії щодо уточнення діаграми системи Cu-Nb [16, 17]. Для цієї системи характерним є вплив мікродомішок, що є домішками з вхідних матеріалів і/або долучених під час обробки, на співіснуючі фази та їхню відносну стабільність, що ускладнює роботу з визначення точок діаграми.

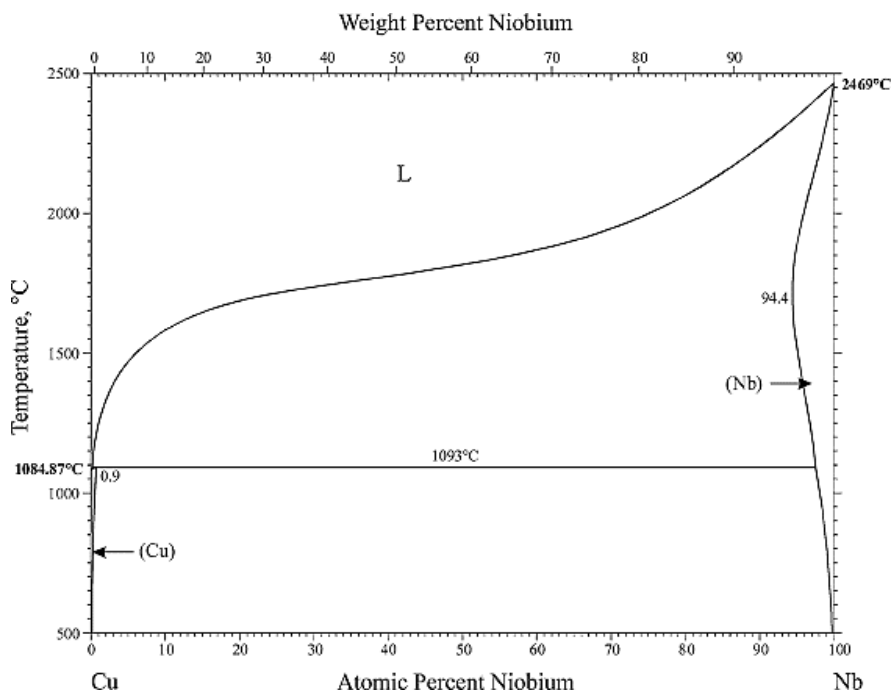


Рис. 1. Фазова діаграма системи Cu-Nb [14]

Як відомо, при перитектичній реакції (Cu)-кристали можуть зароджуватися на поверхні (Nb)-кристалів, оточуючи їх суцільними обідками фази, що утворюється. Така структура отримала назву «структура оточення». Отримання такої структури у сплаві Cu-Nb, як відомо, є доцільним при подальшому виготовленні

надпровідних дротів. Ніобій у роботі [18], за розрахунком, названо найбільш сильнодіючим сегрегантом для обмеження зростання зерен у бінарних сплавах на мідній основі. Тим не менш, як зазначається в роботі, слід також урахувувати максимальну концентрацію 0,9 % ат. Nb у твердому розчині (рис. 2), а

отже, граничну потенцію обмеження росту зерен. Щодо останнього, то збагачення границь зерен ніобієм для їхньої

стабілізації, коли частина Nb вже присутня у вигляді виділень, потребує подальшого вивчення.

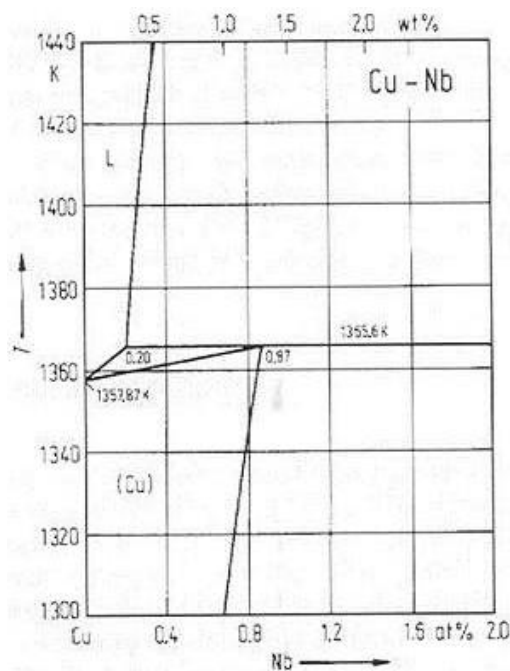


Рис. 2. Фазова діаграма системи Cu-Nb, бік міді [15]

Металографічні дослідження, наведені в роботі [19], свідчать, що в сплавах Cu-Nb у матриці Cu присутні два різних типи частинок ніобію. Одні частинки з середнім розміром 10 мкм випадково розподілені в сплаві. Вони, як допускають автори, утворюються при високій температурі, коли основна маса сплаву все ще перебуває в рідкому стані. Інші частинки Nb з розміром до 2 мкм, імовірно, виділяються після кристалізації. Наголошувалося, що великі виділення більш поширені в сплавах, що містять більше 1,5 % ат. Nb.

У роботі [11] також було виявлено два типи частинок – дендрити, багаті ніобієм, з розміром близько декількох мікрон і дрібні частинки розміром близько сотень нанометрів, розміщені на границях зерна мідної матриці. Автори роботи [20] відзначили тенденцію частинок ніобію до

утворення кластерів. Для запобігання цьому вони рекомендували використовувати перемішування. Дослідження в роботі [15] показали вплив на морфологію виділень, багатих ніобієм, кисню: дендрити заміщуються сфероїдами.

Отже, отримання якісних відливок сплавів системи Cu-Nb все ще є досить складним, бо потребує: а) чистих вхідних матеріалів та усунення забруднення розплаву; б) застосування певних технологій для гомогенізації розплаву з метою отримання рівномірного розподілення виділень у матриці.

**4. Ніобій як добавка до міді та сплавів на основі міді.** При додаванні до міді ніобію, як і Be, В, Mg, Al, Ca, Mn, Y, Zr, U, Li та La, дає змогу вирішити проблеми, пов'язані з пластичністю при підвищених температурах, але в менше, ніж Р або Ti [21].

Ніобій також збільшує червоностійкість міді [22]. Nb, як Ti і V, – це «класичний» елемент для мікролегування сплавів, що піддаються термомеханічній обробці.

У роботі [1] початку 1940-х років досліджено вплив добавок ніобію (у статті – колумбію) ~ 0,1 та ~ 0,58 % ваг. або відповідно ~ 0,08 та 0,4 % ат. на температуру пом'якшення ( $T_{SF}$ ). У статті також наведені дані для міді. Для добавки ~ 0,08 % ат. ніобію не зафіксовано її впливу на температуру пом'якшення, але відзначається її вплив на твердість після відпалу, яка вища, ніж у міді. Визначена температура пом'якшення міді в цій роботі – 250 °C або ~ 523 K. Добавка 0,4 % ат. ніобію до міді призвела до збільшення температури пом'якшення ( $T_{SF}$ ) до 450 °C (723 K).

Відомо, що домішки в міді впливають на процеси, що відбуваються при рекристалізації. Загалом це спостерігається з підвищенням температури рекристалізації або, наприклад, температури пом'якшення ( $T_{SF}$ ). У міді без домішок температура рекристалізації близька до кімнатної [23], а температура пом'якшення, як відомо, менше температури рекристалізації.

На початку 1980-х років у роботах [24–27] були виконані аналогічні дослідження з впливу на температуру пом'якшення міді малих добавок інших легуючих елементів (вплив ніобію не вивчався). Температура пом'якшення доступної на той час комерційної міді складала вже ~ 375 K (~ 102 °C). Було встановлено, що добавка легуючого елемента в кількості ~ 0,001 % ат. вже призводить до зміни температури пом'якшення. Аналогічна характеристика – температура напівпом'якшення ( $T_H$ ) холодно деформованої міді з концентрацією легуючих елементів ~ 0,001 – 0,003 % ат. ставала зазвичай нижчою, ніж у чистої міді. Це було пояснено зменшенням кількості домішок сірки, розчиненої в чистій міді,

при утворенні сульфідів легуючими елементами, оскільки мідь, що містить сірки менше 0,0001 % ат., легко перекристалізувалася при температурі 303 K. Було також зазначено, що лише 0,0017 % ат. Zr або Hf призводить до зростання температури напівпом'якшення ( $T_H$ ) до 820 K. Температура пом'якшення ( $T_{SF}$ ) при цьому для міді, легованої такою кількістю Zr, склала 725 K. Ця температура знаходиться на рівні з температурою, встановленою для системи Cu- 0,4 % ат. Nb в роботі [1], де використовувалася менш чиста мідь. Дані цих робіт є підставою для висунування певних вимог до чистоти матеріалів і «чистоти» технологічних процесів, задіяних при виробництві таких сплавів.

Ніобій використовується також як добавка до мідно-нікелевих сплавів. Ніобій утворює фази  $Ni_3Nb$  і  $Ni_8Nb$  у сплавах системи Cu-Ni, роблячи мідно-нікелеві сплави дисперсійно-твердіючими [28]. Крім того, як встановлено в роботі, коефіцієнт теплопровідності сплаву Cu-Ni-Nb збільшується з підвищенням вмісту Nb. Також у практиці зустрічається введення ніобію для поліпшення зварюваності, як приклад можна навести  $CuNi_{30}Fe_{1}NbSi-C$ .

При дослідженні сплавів системи Cu-Nb з більшим вмістом ніобію [29] було виявлено відхилення твердості, за Роквеллом, від оцінки твердості сплавів на основі правила сумішей в області 15–20 % ваг. (рис. 3). Автори роботи [30] також відзначили аномальне збільшення міцності, яке відбувалося при підвищенні вмісту ніобію з 10 до 20 об. % Nb. Проаналізувавши дані роботи [31], що поріг перколяції для кубічних структур становить близько 15 %, було зроблено припущення, що не менше 15 % об. (~10 % ат.) Nb потрібно в системі Cu-Nb для отримання взаємозв'язку між виділеннями Nb у сплавах. Ця величина залежить також від рівномірності розподілу ніобію в зливку.

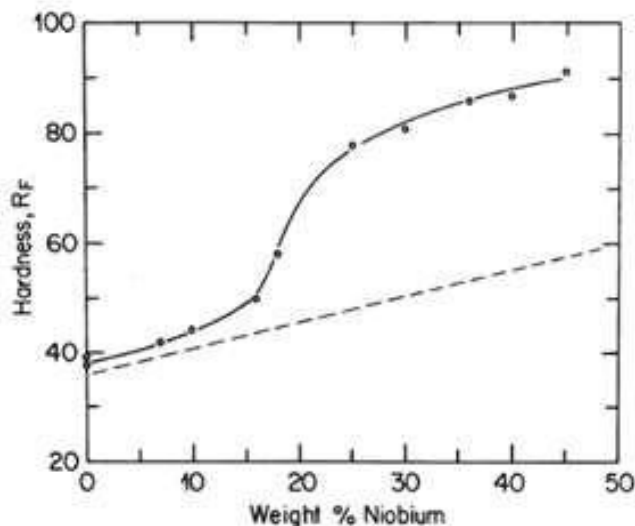


Рис. 3. Вплив вмісту ніобію на твердість, за Роквелом, сплавів Cu-Nb [29].  
Пунктирна лінія – оцінка твердості сплавів на основі правила сумішей

**5. Подрібнення зерна міді.** Взагалі зменшення розміру зерна міді та сплавів міді добавками, як і сплавів на основі інших металів, не практикується як окремо взятий етап технологічної обробки рідкого металу сам по собі, оскільки певний ступінь подрібнення досягається лише комплексом заходів при всьому процесі отримання зливка [32]. Подрібнення зерна в міді та мідних сплавах, як і сплавах на основі інших металів, може бути досягнуто за рахунок швидкого охолодження, механічної вібрації або додавання речовин, що впливають на зародження або зростання зерен (рис. 4). З технологіями подрібнення зерна можна ознайомитися в оглядах [33, 34]. Подрібнення розміру зерна міді при додаванні малої кількості легуючого елемента в розплав міді відоме більше 80 років, але механізм подрібнення все ще не до кінця зрозумілий.

Вплив на розмір зерна міді незначних добавок (до 0,5 % ваг.) легуючих елементів досліджувався в роботах [18, 24, 35–37]. Спостерігалось як подрібнення зерна, так і його збільшення (рис. 5). Як видно з рисунка, не зафіксовано впливу ніобію на розмір зерна при вибраній авторами технологічній схемі отримання зливків.

З огляду літератури впливає, що механізми подрібнення зерна в сплавах на основі міді не дуже добре вивчені. Відсутність розуміння поширюється на взаємодію між добавкою, що подрібнює зерно, і домішками, що присутні в міді.

**6. Дослідження сегрегації ніобію на границях зерен.** Дослідження сегрегацій ніобію на границях зерен у системі Cu-Nb, що виконано в роботі [38], може слугувати прикладом сучасних нечисленних експериментальних досліджень зернограничних сегрегацій, створених з метою стабілізації розмірів нанозерен. Дослідження стоїть в ряду інших досліджень цієї наукової групи [39–42], направлених на створення стабільних під термічним впливом нанозерених матеріалів на мідній основі і не тільки. Першою в цій серії досліджень можна вважати роботу, виконану на системі Cu-Zr [4, 39], отриману з використанням методу механічного легування, де в результаті створення аморфної міжзеренної плівки (amorphous intergranular films) вдалося досягнути термічної стабільності структури, високої міцності та зберегти пластичність чистої міді.



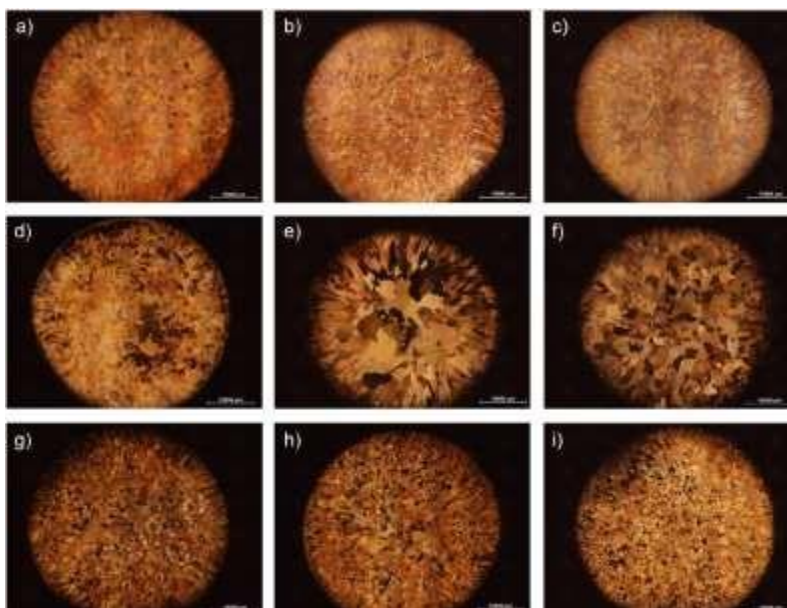


Рис. 4. Макрофотографії бінарних сплавів Cu з добавкою [18]:  
 0,05 (a), 0,1 (b) і 0,5 (c) % ваг. P;  
 0,05 (d), 0,5 (e) і 1 (f) % ваг. Zr;  
 0,05(g), 0,2 (h) і 1 (i) % ваг. Ni

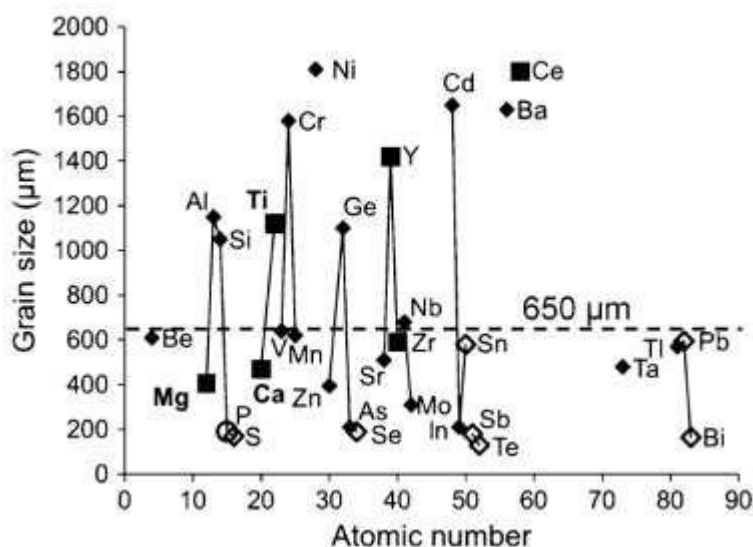


Рис. 5. Зміна розміру зерна міді при додаванні 0,1 % ваг. легуючого елемента в розплав міді в атмосфері Ar (незаповнені символи – елементи, що викликають ефект окрихнення границь зерен міді; заповнені символи – елементи, що протидіють окрихненню границь; пунктирна лінія – розмір зерна міді) [37]

Дослідження [38], пов'язане з переходом від порошоків до плівок, отриманих спільним напиленням міді та легуючого елемента магнетронами, є новим

етапом у роботі цієї наукової групи. Відбулося і розширення систем дослідження. Тепер це Cu-Nb, Cu-Mo, Cu-Hf і Cu-Zr. У плівках систем Cu-Hf і Cu-Zr

авторам вдалося отримати аморфну міжзеренну плівку, а в системах Cu-Nb і Cu-Mo ще ні. У системах Cu-Nb (рис. 6) і Cu-Mo створено леговані, атомнострі та впорядковані границі зерен. Кластери на границях зерен виявлені як у системі

Cu-Nb, так і системі Cu-Mo. Середній розмір кластерів 30 і 5 нм відповідно. Можливо, через значно більший розмір кластера тільки система Cu-Nb показала незадовільну термічну стабільність при температурі  $0,9 T_{пл}$ .

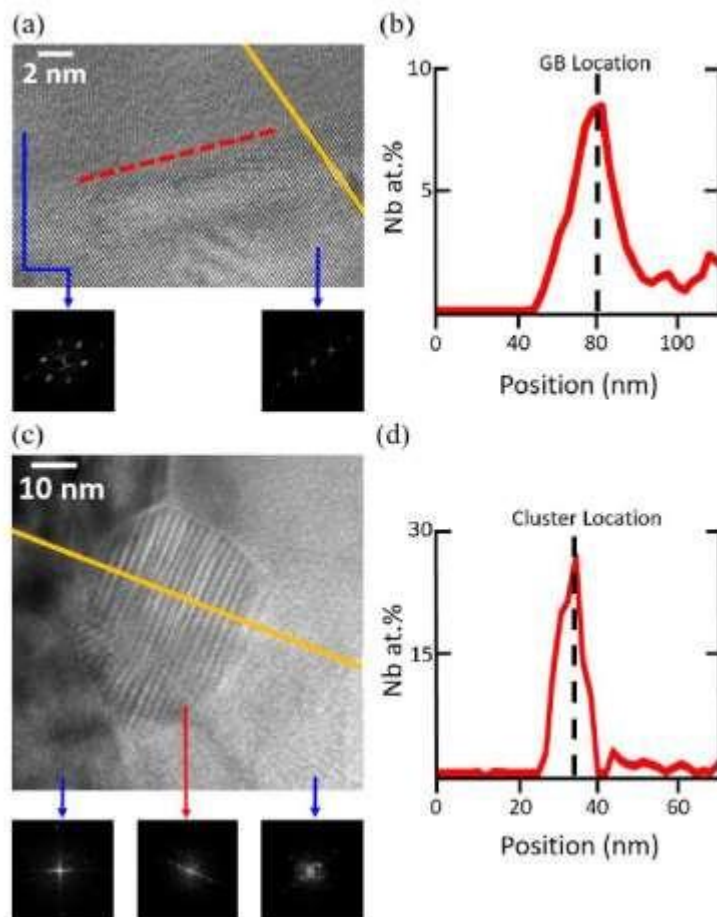


Рис. 6. Зображення HRTEM плівки Cu-Nb:

(а) упорядкована границя зерна та (с) кластер, збагачений Nb, розташований уздовж границі зерна. На менших зображеннях показано FFT (швидке перетворення Фур'є), відібрано впоперек зернограничної плівки та кластера, багатого на Nb, а також частини зерна. Наведені профілі EDS сигналу (b) через границю зерна та (d) кластер, багатий Nb. Жовті лінії на зображеннях (а) і (с) показують місця сканування з границею зерна (GB) і розташуванням кластера, позначеними на профілях ліній EDS сигналу відповідно в (b) і (d) [38]

Аналогічні дослідження, виконані з нанозеренними сплавами на основі Ni [43] показали, що сегрегація легуючого елемента у вигляді термостабільного аморфного шару призводить до поліпшеної

термічної стабільності порівняно зі зразком з тонкими границями.

**Висновки.** Система Cu-Nb інтенсивно досліджується та є актуальною, як з наукового, так і комерційного погляду.

Ніобій визнано найбільш сильнодіючим сегрегантом для обмеження зростання зерен у бінарних сплавах на основі міді.

Для системи Cu-Nb характерним є значний вплив мікродомішок на кінцеву структуру сплаву. Отримання якісних відливок потребує особливих вимог щодо чистоти вхідних матеріалів; застосування певних технологій для усунення забруднення розплаву та його гомогенізації з метою отримання рівномірного розподілення ніобію в матриці.

Ніобій у сплавах на мідній основі використовується для поліпшення фізико-

механічних і технологічних властивостей. Зауважень щодо використання ніобію як добавки для подрібнення зерна не виявлено.

Ніобій вважається одним з перспективних елементів для стабілізації границь зерен у нанокристалічній міді під термічним впливом.

Технології одночасного осадження (конденсації) пари компонентів у вакуумі визнані найбільш перспективними для формування особливого «шару» на межах зерен.

### Список використаних джерел

1. SEYBolt, ALAN U. Effect of Columbium on Some Annealing Characteristics of Copper and 80-20 Cupronickel. *TRANS METALL SOC AIME* 147 (1942): 226-230.
2. Tsuei C. C. and Newkirk L. R. Superconductivity of copper containing small amounts of niobium. *Journal of Materials Science* 8.9 (1973): 1307-1314.
3. Vo N., Schafer J., Averbach R., Albe K., Ashkenazy Y., Bellon P. (2011). Reaching theoretical strengths in nanocrystalline Cu by grain boundary doping. *Scripta Materialia* 65 (8):660-663.
4. Khalajhedayati, Amirhossein, Zhiliang Pan, and Timothy J. Rupert. Manipulating the interfacial structure of nanomaterials to achieve a unique combination of strength and ductility. *Nature communications* 7 (2016): 10802.
5. Schade C., Murphy T., Lawley A. & Doherty R. (2012). Microstructure and mechanical properties of microalloyed PM steels. *International Journal of Powder Metallurgy*. 48(3):51-59.
6. Sooksaeen P., Yongvanich N., Penglao W., Jeentong R. & Worapakapakorn B. (2013). High Content of Niobium on the Properties of Barium Titanate Ceramics. *Ferroelectrics*. 452(1):22-26.
7. Yang Wenfan et al. Strength and ductility of bulk Cu/Nb nanolaminates exposed to extremely high temperatures. *Scripta Materialia*. 166 (2019): 73-77.
8. Kapoor Monica et al. "An atom probe study on Nb solute partitioning and nanocrystalline grain stabilization in mechanically alloyed Cu-Nb. *Acta Materialia*. 126 (2017): 564-575.
9. Flokstra M. G. et al. Observation of anomalous Meissner screening in Cu/Nb and Cu/Nb/Co thin films. *Physical review letters*. 120.24 (2018): 247001.
10. Zhang Liang et al. Liquid-phase thermodynamics and structures in the Cu-Nb binary system. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 21.2 (2013): 025005.
11. Głuchowski W. et al. Microstructural characterization of high strength high conductivity Cu-Nb microcomposite wires. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 46.1 (2011): 40-49.
12. Jia Nan et al. Simulation of shear banding in heterophase co-deformation: example of plane strain compressed Cu-Ag and Cu-Nb metal matrix composites. *Acta Materialia*. 61.12 (2013): 4591-4606.
13. Barbalace K. 1995-2011. Periodic Table of Elements-Copper-Cu and Niobium-Nb. URL: <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/> [Accessed: 12/12/2023].

14. OKAMOTO H. Cu-Nb (Copper-Niobium). *Journal of phase equilibria and diffusion*. 2012. 33.4: 344-344.
15. Härmäläinen M. et al. A thermodynamic analysis of the binary alloy systems Cu-Cr, Cu-Nb and Cu-V. *Calphad*. 14.2 (1990): 125-137Li.
16. D., Robinson M. B., Rathz T. J. & Williams G. (1998). Liquidus temperatures and solidification behavior in the copper–niobium system. *Acta materialia*. 46(11), 3849-3855.
17. Cao, Chongde D. et al. Metastable phase diagrams of Cu-based alloy systems with a miscibility gap in undercooled state. *Journal of materials science*. 46.19 (2011): 6203-6212.
18. Czigler A. K. and Schumacher P. Investigation of the correlation between growth restriction and grain size in Cu alloys. *International Journal of Cast Metals Research*. 30.4 (2017): 251-255.
19. Popov I. A. and Shiryayeva N. V. Constitution diagram of Nb-Cu alloys Zh. Neorg. Khim. 6(10). P. 2334-2340 (1961) in Russian; translated as Russ. J. Inorg. Chem. 6(10). P. 1184-1187 (1961).
20. Zhang L., Wang E. G., Zuo X. W., Wang W. B. & He J. C. (2013). Effect of the Linear Electromagnetic Stirring on Microstructure and Properties of Cu-10% Nb Alloys. In *Applied Mechanics and Materials*. Vol. 395. P. 205-208. Trans Tech Publications Ltd.
21. Laporte Vincent and Andreas Mortensen. Intermediate temperature embrittlement of copper alloys. *International Materials Reviews*. 54.2 (2009): 94-116.
22. Nikolaev A. K. and Rozenberg V. M. Properties of Cu– Nb alloys. *Metal Science and Heat Treatment*. 14.10 (1972): 888-890.
23. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. Москва: Мир, 1972. 406 с.
24. Suzuki H., Kanno M. and Maeda T. Effects of small amounts of additive elements on softening temperature und electrical resistivity of cold-worked pure copper. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*. (1952). 47.9 (1983): 794-801.
25. Suzuki H., Kanno M. and Ohsako T. Effect of a Trace Addition of III a Elements on Annealing Characteristics of Cold-Worked Pure Copper. *J. Jpn. Inst. Met.* 48.8 (1984): 854-860.
26. Suzuki H., Kanno M. and Maeda T. Effects of a Small Addition of Transition Elements on the Heat-Resisting and Electrical Properties of Cold-Worked Pure Copper. *J. Jpn. Inst. Met.* 48.2 (1984): 209-213.
27. Makita H., Hanada S. and Izumi O. Effects of 0. 1 mol.% Additional Elements on the Recrystallization Texture of Cold-Rolled Pure Copper. *J. Jpn. Inst. Met.* 50.
28. Lu Bai Ping, Jun Zhe Zhang and Yu Feng Fang. Effects of Nb Element on Mircostructure, Thermal Conductivity and Melting Point of Cu-Ni-Nb Alloy Prepared by Vacuum Arc-Melting. *Advanced Materials Research*. Vol. 941. Trans Tech Publications Ltd, 2014.
29. Foner Simon and Brian B. Schwartz. Superconductor material science: metallurgy, fabrication, and applications. *New-York and London: Plenum Press*. (1981).
30. Filgueira Marcello and Daltro Garcia Pinatti. In situ diamond wires: Part I. The Cu–15 vol.% Nb high strength cable. *Journal of materials processing technology*. 128.1-3 (2002): 191-195.
31. Scher Harvey and Zallen Richard. Critical density in percolation processes. *The Journal of Chemical Physics*. 53.9 (1970): 3759-3761.
32. Davis Joseph R. ed. *Copper and copper alloys*. ASM international, 2001.
33. Guan Ren-Guo and Di Tie. A review on grain refinement of aluminum alloys: progresses, challenges and prospects. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 30.5 (2017): 409-432.
34. StJohn D. H. et al. Grain refinement of magnesium alloys: a review of recent research, theoretical developments, and their application. *Metallurgical and materials transactions. A* 44.7 (2013): 2935-2949.

35. Northcott: The Influence of Alloying Elements on the Crystallization of Copper. Part I- Small Additions and the Effect of Atomic Structure, J. Institute of Metals. 1938. Vol. 62, No. 2. P. 101.
  36. Bustos O. L. and Reif W. Kornfeinung von reinstkupfer durch chemische zusa. tze, teil 1. *Metall.* 1993. 47, (11). 1005–1014.
  37. Balart María José et al. Grain refinement of deoxidized copper. *Metallurgical and Materials Transaction.s A* 47.10 (2016): 4988-5011.
  38. Schuler Jennifer D. and Timothy J. Rupert. Materials selection rules for amorphous complexion formation in binary metallic alloys. *Acta Materialia.* 140 (2017): 196-205.
  39. Khalajhedayati A. Rupert T. J. High-temperature stability and grain boundary complexion formation in a nanocrystalline Cu–Zr alloy. *JOM* 67. (2015). 2788–2801.
  40. Rupert Timothy J. The role of complexions in metallic nano-grain stability and deformation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 20.5 (2016): 257-267.
  41. Schuler Jennifer D. et al. Solid-state dewetting instability in thermally-stable nanocrystalline binary alloys. *Materialia.* 9 (2020): 100618.
  42. Turlo Vladyslav and Timothy J. Rupert. Prediction of a wide variety of linear complexions in face centered cubic alloys. *Acta Materialia* 185 (2020): 129-141.
  43. Ding Jie et al. Tailoring the thermal stability of nanocrystalline Ni alloy by thick grain boundaries. *Scripta Materialia.* 182 (2020): 21-26.
- 

Зозуля Едуард Володимирович, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0003-4598-8182.

Тел.: +38 (057) 707-64-35. E-mail: zozulya.ev@gmail.com.

Зубков Анатолій Іванович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0001-9013-8158.

E-mail: anatoly.i.zubkov@gmail.com.

Терлецький Олександр Семенович, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0009-0001-0617-180X.

E-mail: terletskg@gmail.com.

Рябоштан Валентин Анатолійович, аспірант кафедри матеріалознавства, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». ORCID iD: 0000-0001-5826-5085. E-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com.

Zozulya Eduard, PhD(Tech). Associate Professor, department of of materials science, NTU «KhPI». ORCID iD: 0000-0003-4598-8182. Тел.: +38 (057) 707-64-35. E-mail: zozulya.ev@gmail.com.

Zubkov Anatolii, PhD(Phys.-Math.). Associate Professor, department of of materials science, NTU «KhPI».

ORCID iD: 0000-0001-9013-8158. E-mail: anatoly.i.zubkov@gmail.com.

Terletskyi Oleksandr, PhD(Phys.-Math.). Associate Professor, department of of materials science, NTU «KhPI».

ORCID iD: 0009-0001-0617-180X. E-mail: terletskg@gmail.com.

Riaboshtan Valentin, postgraduate student, department of of materials science, NTU «KhPI».

ORCID iD: 0000-0001-5826-5085. E-mail: obibobbivalkinobi@gmail.com.

Статтю прийнято 10.12.2023 р.