

На правах рукописи



ШАНЬГИНА Дарья Владимировна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ
МЕДНЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: **Добаткин Сергей Владимирович,**
доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией ИМЕТ РАН

Научный консультант: **Бочвар Наталия Рубеновна,**
кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты: **Жиляев Александр Петрович,**
доктор физико – математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН)

Хомская Ирина Вячеславовна,
доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН (ИФМ УрО РАН)

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)

Защита диссертации состоится *26 апреля 2018 г.* в *14:00* на заседании Диссертационного Совета Д 002.060.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> . Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2018 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор:



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Медные сплавы широко используются в электротехнической промышленности в качестве электродов контактной сварки, теплообменников и контактных проводов для токосъемников из-за хорошей термической и электрической проводимости. Электроды точечной сварки выполняют следующие три основные функции: сжимают свариваемые элементы, подводят к ним электрический ток и отводят тепло, выделяющееся в процессе сварки. Таким образом, материал электрода должен обладать высокой электропроводностью, позволяющей пропускать электрический ток большой плотности без чрезмерного нагрева электрода, высокими механическими свойствами (особенно в условиях циклического нагружения), необходимыми для восприятия без деформации больших и неоднократно повторяющихся усилий сжатия, а также высокой сопротивляемостью износу при трении.

Дисперсионно - твердеющие медные сплавы, такие как хромовые и хромоциркониевые бронзы, в основном, удовлетворяют приведенным требованиям к электродным материалам и используются в промышленности. Однако увеличение стойкости электродов и повышение их долговечности требует непрерывного совершенствования электродных материалов как за счет разработки новых композиций, так и вследствие оптимизации режимов термической и термомеханической обработки.

С точки зрения разработки новых сплавов перспективными представляются сплавы, содержащие гафний. Гафниевые и хром-гафниевые бронзы также являются дисперсионно - упрочняемыми, однако их механические и эксплуатационные свойства не исследованы.

Также в настоящей работе вместо традиционных схем холодной деформации предложено использовать методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые позволяют значительно повысить прочность медных сплавов за счет формирования ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Последующая термическая обработка (старение), с одной стороны, приводит к дополнительному увеличению прочности за счет дисперсионного твердения, причем выделяющиеся частицы замедляют процессы рекристаллизации, что повышает термическую стабильность формирующихся структур. С другой стороны, повышаются тепло- и электропроводность сплавов за счет распада пересыщенного твердого раствора.

Таким образом, упрочнение сплавов будет осуществляться в два этапа: за счет измельчения зерна в ходе интенсивной пластической деформации (ИПД) методами кручения под высоким давлением (КВД) и равноканального углового прессования (РКУП) и за счет выделения упрочняющих частиц (Cr, Cu₅Zr и Cu₅Hf) в ходе последующего старения. Подобная обработка перспективна для получения электродного материала, отвечающего указанным выше требованиям, т.е. обладающего повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками (электропроводностью, усталостной долговечностью и износостойкостью).

Цель работы заключается в исследовании влияния легирования и интенсивной пластической деформации на структуру и свойства дисперсионно - твердеющих сплавов на основе меди с целью получения ультрамелкозернистых бронз с высокими прочностными и эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

1. Исследование влияния легирования и режима предварительной термической обработки на структуру, микротвердость, электропроводность и термическую стабильность упрочнения сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением.

2. Изучение влияния деформации методом равноканального углового прессования на структуру, текстуру, электропроводность, механические свойства при растяжении и кинетику старения сплавов на основе меди. Оценка влияния легирования.

3. Определение температурно - временных режимов старения для получения оптимального сочетания прочностных свойств и электропроводности сплавов после равноканального углового прессования.

4. Исследование влияния интенсивной пластической деформации на износостойкость и усталостную долговечность сплавов на основе меди.

5. Исследование стойкости электродов контактной сварки, изготовленных из крупнокристаллического и ультрамелкозернистого сплава на основе меди.

Методология и методы исследования. В ходе выполнения работы были использованы современные методы исследования и испытания: просвечивающая и растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, метод дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD анализ) и рентгеноструктурный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, измерение микротвердости и электросопротивления, испытания на одноосное растяжение и многоцикловую усталость, а также трибологические испытания.

Научная новизна:

1. Проведено систематическое исследование влияния легирующих элементов (Cr, Zr, Hf) в составе двухкомпонентных (Cu-Cr, Cu-Zr, Cu-Hf) и трехкомпонентных (Cu-Cr-Zr, Cu-Cr-Hf) на структуру и свойства сплавов на основе меди после интенсивной пластической деформации. Установлено влияние легирования на структуру, термическую стабильность упрочнения, микротвердость и электропроводность низколегированных ультрамелкозернистых медных сплавов. Показано, что выделяющиеся при старении частицы $\text{Cu}_5\text{Zr}/\text{Cu}_5\text{Hf}$ приводят к дополнительному упрочнению и более эффективно стабилизируют ультрамелкозернистую структуру при нагреве, повышая ее термическую стабильность, по сравнению с частицами Cr.

2. Впервые проведено исследование структуры и свойств низколегированных бронз, содержащих гафний (Cu-Hf, Cu-Cr-Hf) после интенсивной пластической деформации. Показана эффективность легирования гафнием вместо циркония для получения более дисперсной структуры и повышении механических свойств сплавов.

3. Показана возможность повышения в 8,5 раз износостойкости сплава системы Cu-Cr-Zr после кручения под высоким давлением и дополнительного старения по

сравнению с крупнокристаллическим состоянием.

4. Установлено значительное повышение предела усталости сплава Cu-Cr-Hf после равноканального углового прессования и последующего старения от 185 до 375 МПа по сравнению с исходным крупнокристаллическим состоянием.

5. Установлено положительное влияние ультрамелкозернистой структуры на стойкость электродов контактной сварки в ходе модельных испытаний в режиме короткого замыкания. Относительное уширение рабочей поверхности электрода, изготовленного из сплава Cu-Cr-Hf после равноканального углового прессования и старения в 5,3 (после 2000 циклов сварки) и 3,5 (после 4000 циклов сварки) раза меньше, чем в случае исходного крупнокристаллического сплава.

Практическая значимость работы:

Разработаны режимы обработки сплава Cu-Cr-Hf для получения одновременно высокой прочности, электропроводности и усталостной долговечности. Предлагаемая обработка позволяет повысить стойкость электродов, изготовленных из исследуемого материала, что положительно отразится на производительности процесса сварки, качестве и надежности сварного соединения. На новый способ обработки получен патент на изобретение №2585606 «Способ обработки низколегированных медных сплавов».

Положения, выносимые на защиту:

1. Влияние легирования и режима предварительной термической обработки на структуру, термическую стабильность, электропроводность и микротвердость низколегированных сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением.

2. Закономерности распада пересыщенного твердого раствора и формирование ультрамелкозернистой структуры в низколегированных сплавах на основе меди после закалки и равноканального углового прессования.

3. Влияние ультрамелкозернистой структуры на износостойкость низколегированных медных сплавов.

4. Особенности усталостного поведения ультрамелкозернистого сплава системы Cu-Cr-Hf.

5. Повышение стойкости составных водоохлаждаемых электродов со вставками из ультрамелкозернистого сплава Cu-Cr-Hf.

Достоверность и надежность полученных результатов основаны на использовании современных методов исследований, большом количестве экспериментального материала, статистической обработке результатов, а также подтверждены публикациями в реферируемых журналах, выступлениями на российских и международных конференциях и патентом.

Личный вклад соискателя заключается в проведении экспериментов, обработке и анализе результатов. Постановка цели и задач диссертационной работы, обсуждение полученных результатов, формулировка основных положений и выводов, а также подготовка статей проведены совместно с научным руководителем Добаткиным С.В. и научным консультантом Бочвар Н.Р.

Диссертационная работа проводилась в рамках выполнения проекта программы Президиума РАН П-8 «Создание наноструктурного состояния в алюминиевых и медных сплавах за счет пересыщения и распада твердого раствора до, во время и после интенсивной пластической деформации», гранта РФФИ №10-08-00594-а «Разработка научных основ получения ультрамелкозернистых медных сплавов для сильноточных электрических контактов и электродов с повышенными теплофизическими, жаропрочными и эксплуатационными свойствами», международного гранта ERA.NET RUS №STP - 219 «Сдвиг фазовых равновесий в наноструктурных материалах», выполняемый в рамках 7-ой Европейской программы, гранта РФФИ №13-08-00102-а «Закономерности получения субмикроструктурных медных сплавов, упрочненных дисперсными частицами, для работы в условиях механического воздействия при повышенных температурах», а также при поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001).

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на 46 национальных и международных конференциях, в том числе Всероссийской конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, ежегодно с 2010 по 2017 г.), Днях науки студентов МИСиС (Москва, 2010, 2011 г.), Всероссийских конференциях по наноматериалам «НАНО-2011», «НАНО-2013», «НАНО-2016», (Москва, 2011, 2013, 2016 г.), 3-ем Международном симпозиуме по объемным наноструктурным материалам «BNM-2011» (Уфа, 2011 г.), Научно-технических семинарах «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2011, 2014, 2016 г.), Международных конференциях по наноматериалам, полученным интенсивной пластической деформацией NanoSPD5 (Нанкин, Китай, 2011 г.) и NanoSPD6 (Метц, Франция, 2014 г.), Симпозиумах по ультрамелкозернистым материалам в рамках Ежегодных конференций материаловедов США «TMS-2012» (Орландо, США, 2012 г.) и «TMS-2014» (Сан-Диего, США, 2014 г.), 19-ом Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам ISMANAM 2012 (Москва, 2012 г.), Евразийской научно-практической конференции «Прочность неоднородных структур» (Москва, 2012, 2014, 2016 г.), Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2013, 2015, 2017 г.), Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» СММТ'13 (Санкт – Петербург, 2013 г.), Симпозиуме по ультрамелкозернистым материалам в рамках 8-ой Международной конференции по получению перспективных материалов «THERMES-2013» (Лас Вегас, США, 2013 г.), 15-ой ежегодной конференции YUCOMAT-2013 (Герцег-Нови, Черногория, 2013 г.), Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» ИНМАТ 2015 (Москва, 2015 г.), Международных научно – технических чтениях им. чл. – корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов» (Москва, 2016 г.), Европейском

конгрессе и выставке по перспективным материалам и обработкам EUROMAT-2017 (Салоники, Греция, 2017 г.), 15-ой Международной школе – конференции для молодых ученых и специалистов «Новые материалы – материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» (Москва, МИФИ, 2017 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 научных статей, 58 тезисов в сборниках трудов конференций и получен 1 патент на изобретение. 18 статей опубликованы в рецензируемых изданиях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, а также списка публикаций по теме диссертации и списка литературы из 139 наименований. Работа изложена на 142 страницах, содержит 74 рисунка и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных по принципам легирования и кинетике старения низколегированных дисперсионно - упрочняемых медных сплавов. Рассмотрены схемы основных методов интенсивной пластической деформации (ИПД). Проанализированы данные по влиянию режимов деформации и предварительной термической обработки на структуру, электропроводность и механические свойства чистой меди и сплавов на ее основе. На основе анализа литературных данных были сформулированы цели настоящего исследования и основные задачи.

Во второй главе содержится описание методов получения, обработки и исследования использованных в работе материалов. В качестве материалов исследования были использованы сплавы Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf, Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, Cu-0,18%Zr и Cu-0,8%Cr-0,19%Zr (% по массе). Сплавы перед деформацией подвергались термическим обработкам по двум режимам: закалка в воду и отжиг с последующим охлаждением в печи. Интенсивную пластическую деформацию проводили методами кручения под высоким давлением (КВД) и равноканального углового прессования (РКУП). КВД проводили на образцах диаметром 10 мм в лунке глубиной 0,2 мм при комнатной температуре под давлением 4 ГПа со скоростью 1 оборот/мин при 5 оборотах. Дополнительно для проведения испытаний на износ образцы сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после теплового прессования были обработаны методом КВД при комнатной температуре под давлением 6 ГПа при 15 оборотах на образцах диаметром 20 мм в «лунке» глубиной 1,5 мм. РКУП осуществлялось при комнатной температуре по маршруту Вс, угле пересечения каналов $\varphi=90^\circ$ в течение 6 проходов. Сплав Cu-0,7%Cr-0,9%Hf был также продеформирован до 10 проходов РКУП для изучения усталостных свойств и модельных испытаний электродов контактной сварки.

После деформации сплавы нагревали в диапазоне температур от 50 до 600 °С, с шагом 50 °С и выдержкой один час при каждой температуре. После охлаждения образцов на воздухе проводилось измерение микротвердости и удельного электросопротивления. Измерения микротвердости проводили с помощью автоматического твердомера для определения микротвердости по Виккерсу 4402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments с нагрузкой 100 г и выдержкой 10 с. Электросопротивление определяли с помощью прибора микроомметр БСЗ-010-2 на плоских образцах шириной 4 мм, а также цилиндрических образцах диаметром 6 мм и длиной рабочей части 27,5 мм. Значения пересчитаны в удельную электропроводность и приведены в процентном отношении к значению проводимости отожженной меди в соответствии с Международным стандартом на отожженную медь (%IACS). Дополнительно был использован вихретоковый метод определения электропроводности с использованием прибора Константа К6.

Для исследования процессов старения была использована дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы NETZSCH в защитной атмосфере аргона в корундовых тиглях (Al_2O_3) со скоростью нагрева 10 °С в минуту.

Для исследования структуры сплавов после ИПД применялись методы просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп «JEM-2100») и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD анализ), который проводился на сканирующем электронном микроскопе (Zeiss Ultra 55) с эмиссионной электронной пушкой при шаге сканирования 40 нм.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре высокого разрешения Nonius FR591 с вращающимся анодом и дифрактометре ДРОН-7 на излучении $CuK\alpha_1$. Анализ рентгеновских дифракционных данных осуществлялся при помощи полнопрофильного CMWP - метода (Convolutional Multiple Whole Profile fitting).

Испытания на одноосное растяжение проводили на машине «INSTRON 3382» при скорости растяжения 1 мм / мин на образцах с размером рабочей части $5,75 \times 2 \times 1$ мм, вырезанных в продольном сечении РКУП заготовок.

Испытания на усталость проводились на настольной испытательной машине Instron Electropuls E3000 в условиях повторного растяжения с асимметрией цикла нагружения $R = 0,1$ с частотой 30 Гц при комнатной температуре на образцах толщиной 1 мм и длиной 45 мм с корсетной рабочей частью радиусом 10 мм.

Трибологические испытания проводились по схеме “шарик - диск” на машине трения UTS Tribometer T10/20 при комнатной температуре в условиях сухого трения со скоростью $0,1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и пути трения 500 м. Нагрузка, прикладываемая на стержень, составляла 5, 10 и 20 Н. В качестве контртела был выбран шарик Al_2O_3 диаметром 6 мм. Износостойкость оценивали по потере массы с использованием микровесов с точностью $\pm 0,1$ мг.

Испытания составных водоохлаждаемых электродов со вставкой из исследуемых материалов проводились на машине точечной сварки МТ-1220, оснащенной контроллером контактной сварки ККС-01, в режиме короткого замыкания при усилении,

создаваемом на электродах, 3000 Н, длительности импульса тока 0,4 с и темпе 38 сварок/минуту. При работе контактной машины в автоматическом режиме после каждого цикла электроды размыкались. Сила тока варьировалась в диапазоне 6,0 - 6,8 кА в рамках программы компенсации износа электрода, реализуемой контроллером. Размер рабочей поверхности электрода определяли по отпечатку на оцинкованной пластине до испытания, после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки, соответственно. Степень износа электродов в ходе модельных испытаний была оценена по уширению рабочей поверхности верхнего и нижнего электродов.

В **третьей главе** приведены результаты исследования структуры, термической стабильности упрочнения, микротвердости и электропроводности сплавов на основе меди, содержащих Cr, Zr и Hf, после деформации методом КВД. В качестве предварительных обработок были выбраны закалка в воду и высокотемпературный отжиг с медленным охлаждением в печи. Таким образом, в первом случае в сплавах был получен пересыщенный твердый раствор, а во втором – легирующие элементы присутствовали в структуре в виде частиц (Cr, Cu₅Zr и Cu₅Hf).

Установлено, что режим предварительной термической обработки оказывает влияние на уровень микротвердости низколегированных бронз после КВД, а также в ходе последующего старения (рисунок 1). В сплавах после закалки и КВД уровень микротвердости выше, чем после отжига и КВД на 0,13 – 0,32 ГПа в зависимости от легирования. Такое поведение обусловлено различием в структуре сплавов. По результатам РСА, сплавы после отжига и КВД характеризуются меньшими значениями плотности дислокаций и увеличенными размерами областей когерентного рассеяния (ОКР), по сравнению с состоянием после закалки и КВД (таблица 1). Причем эта разница возрастает после дополнительного старения, что свидетельствует о более интенсивных процессах возврата в сплавах после отжига и КВД.

Показано, что в случае сплава Cu-0,7%Cr режим предварительной термической обработки оказывает влияние на термическую стабильность упрочнения, достигнутого в ходе КВД (рисунок 1 а,б). Так, разупрочнение предварительно отожженного сплава после КВД протекает при нагреве выше температуры 200 °С. В образце после закалки и КВД микротвердость начинает снижаться при более высокой температуре, и разупрочнение протекает в широком интервале температур, очевидно, ввиду распада пересыщенного твердого раствора с выделением частиц Cr, что подтверждается увеличением электропроводности при нагреве. Однако выделение частиц Cr не приводит к дополнительному упрочнению ввиду наложения процессов возврата и рекристаллизации, из чего можно заключить, что подобные частицы малоэффективны для стабилизации структуры, формирующейся при КВД.

Легирование меди гафнием позволяет повысить термическую стабильность упрочнения до температуры 450 °С для обоих режимов предварительной термической обработки (рисунок 1 в,г). При этом старение, протекающее в интервале температур ~300-450°С с выделением из твердого раствора частиц Cu₅Hf, сопровождается повышением микротвердости и электропроводности за счет обеднения твердого раствора. Наличие эффекта старения в сплаве после отжига и КВД может быть

обусловлено более полным распадом твердого раствора ввиду накопления в ходе КВД дефектов (дислокаций, границ зерен и субзерен), служащих центрами зарождения частиц. Однако в случае предварительно закаленного сплава после КВД степень упрочнения в ходе старения больше, чем в предварительно отожженном состоянии.

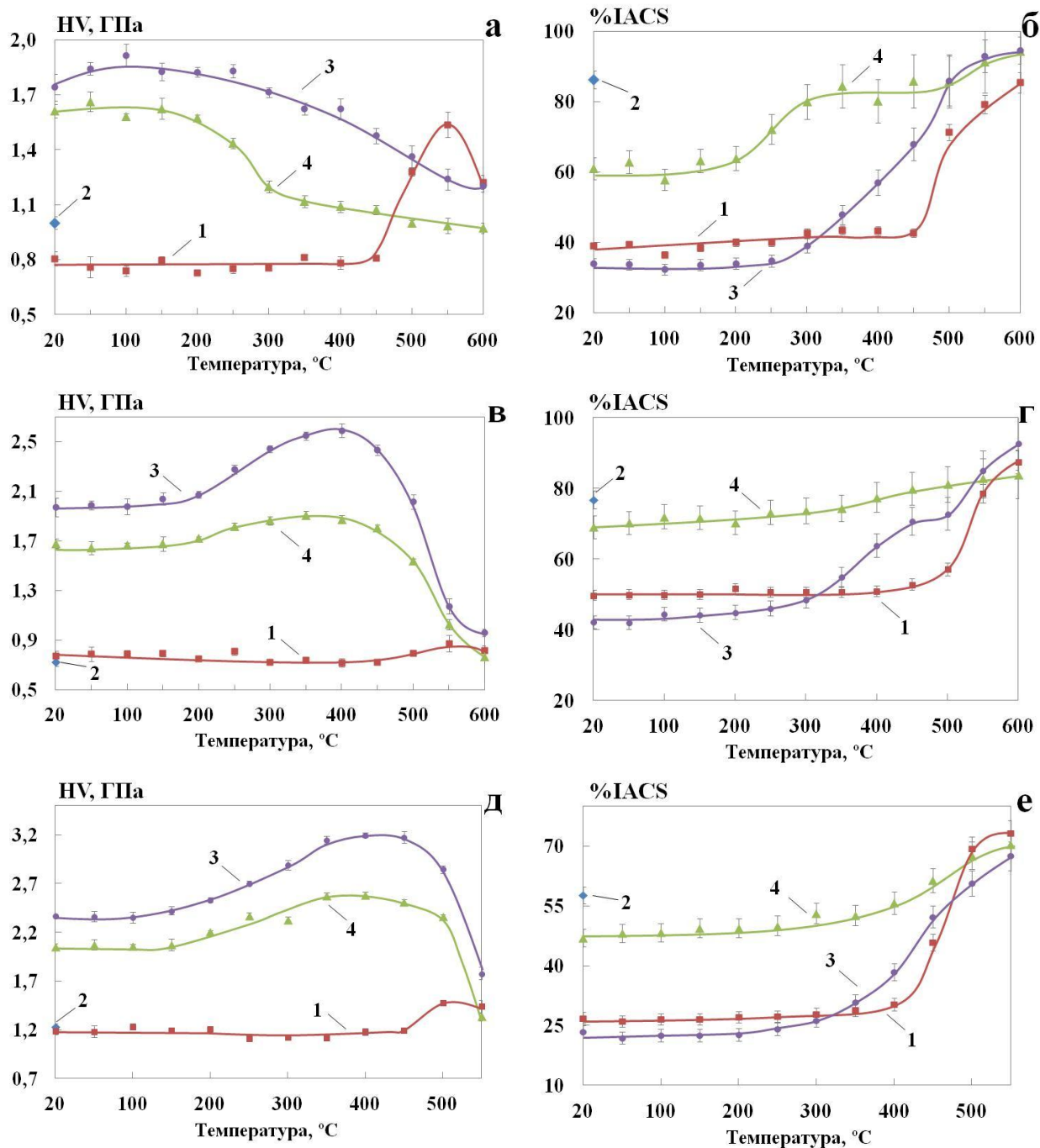


Рисунок 1 – Зависимость микротвердости (а,в,д) и электропроводности (б,г,е) от температуры старения (выдержка при каждой температуре в течение 1 часа) сплавов Cu-0,7%Cr (а,б), Cu-0,9%Hf (в,г), Cu-0,7%Cr-0,9%Hf (д,е) после закалки (1), отжига (2), закалки и КВД (3), а также отжига и КВД (4)

Таким образом, частицы Cu_5Hf более эффективно стабилизируют формирующуюся в ходе КВД структуру, чем частицы Cr. В ходе старения при

температуре 450 °С в сплаве после закалки и КВД сохраняется УМЗ структура при небольшом увеличении среднего размера зерен от 155 до 189 нм.

Поведение сплава, легированного хромом и гафнием, аналогично двойному сплаву Cu-0,9% Hf (рисунок 1 д,е). Однако температура начала разупрочнения (500 °С) и степень увеличения микротвердости в ходе старения в тройном сплаве выше ввиду совместного действия частиц Cr и Cu₅Hf. Показано, что в ходе старения при температуре 500 °С средний размер зерна сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после закалки и КВД несколько увеличивается от 108 до 131 нм.

Следует также отметить, что во всех исследуемых сплавах КВД сдвигает распад пересыщенного твердого раствора в область более низких температур.

Таблица 1– Результаты рентгеноструктурного анализа сплавов после КВД

Сплав	Обработка	ОКР, нм	Плотность дислокаций, ρ , 10^{14} м^{-2}
Cu-0,7%Cr	Закалка + КВД	61 ± 6	41 ± 4
	Отжиг + КВД	64 ± 6	35 ± 4
	Закалка + КВД + старение при 250 °С	69 ± 7	42 ± 4
	Отжиг + КВД + старение при 250 °С	119 ± 13	20 ± 3
Cu-0,9%Hf	Закалка + КВД	50 ± 5	64 ± 7
	Отжиг + КВД	61 ± 5	41 ± 4
	Закалка + КВД + старение при 450 °С	68 ± 6	39 ± 4
	Отжиг + КВД + старение при 450 °С	110 ± 10	26 ± 3
Cu-0,7%Cr-0,9%Hf	Закалка + КВД	47 ± 5	68 ± 7
	Отжиг + КВД	60 ± 6	43 ± 4
	Закалка + КВД + старение при 500 °С	90 ± 8	30 ± 3
	Отжиг + КВД + старение при 500 °С	110 ± 12	19 ± 2

Поскольку медные сплавы, содержащие Hf, рассматриваются в качестве альтернативы циркониевым и хромоциркониевым бронзам, было проведено сравнение двух- и трехкомпонентных систем, содержащих Cr, Zr и Hf после закалки и КВД. Во всех сплавах КВД привело к повышению микротвердости в среднем в 2,5 раза, по сравнению с исходным закаленным состоянием, при котором микротвердость варьировалась в диапазоне 0,57- 0,98 ГПа в зависимости от легирования (рисунок 2). Уровень микротвердости возрастает в ряду сплавов Cu-0,7%Cr → Cu-0,18%Zr → Cu-0,9%Hf → Cu-0,8%Cr-0,19%Zr → Cu-0,7%Cr-0,9%Hf от 1,7 до 2,4 ГПа после КВД и от 1,7 до 3,2 ГПа после КВД и старения при уменьшении среднего размера зерна с 209 до 108 нм и с 245 до 131 нм, соответственно.

Характер изменения микротвердости и электропроводности при различных температурах старения для сплавов Cu-0,18%Zr и Cu-0,8%Cr-0,19%Zr подобен соответствующим сплавам, содержащим гафний (Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf).

Так, частицы Cu_5Zr повышают микротвердость сплавов в ходе старения и, аналогично частицам Cu_5Hf , обеспечивают высокую стабильность структуры в ходе нагрева. При этом, упрочняющий эффект в ходе старения от частиц Cu_5Hf заметно выше (на 0,4 - 0,5 ГПа), чем от частиц Cu_5Zr .

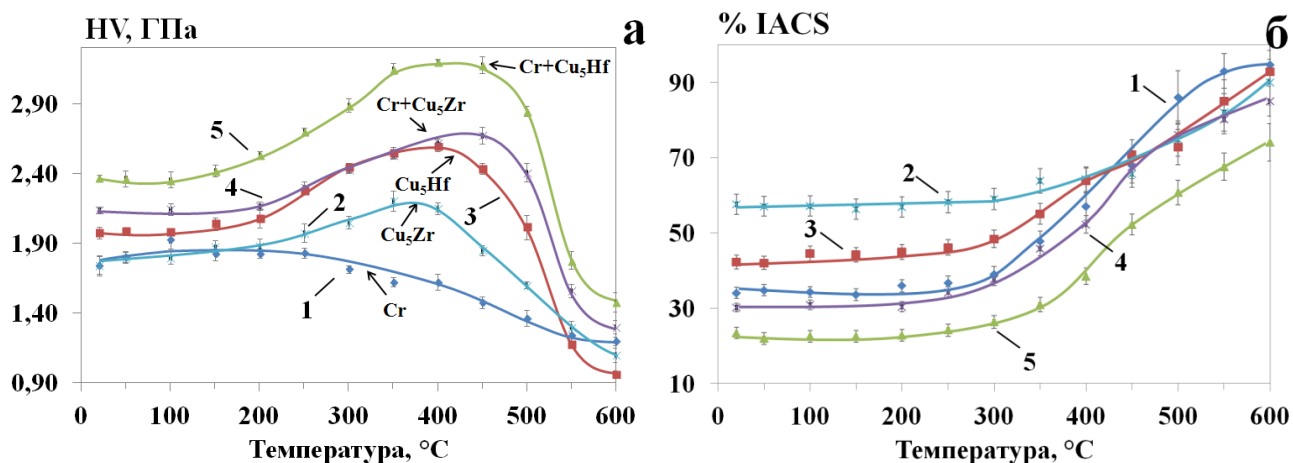


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости (а) и электропроводности (б) от температуры старения (выдержка при каждой температуре в течение 1 часа) сплавов $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}$ (1), $\text{Cu}-0,18\%\text{Zr}$ (2), $\text{Cu}-0,9\%\text{Hf}$ (3), $\text{Cu}-0,8\%\text{Cr}-0,19\%\text{Zr}$ (4) и $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}-0,9\%\text{Hf}$ (5) после закалки и КВД

В четвертой главе приведены результаты исследования структуры, механических свойств и электропроводности сплавов на основе меди после закалки и равноканального углового прессования (РКУП).

Анализ влияния деформации методом РКУП на процессы распада пересыщенного твердого раствора проводили с использованием ДСК анализа (рисунок 3). В предварительно закаленном сплаве $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}$ РКУП приводит к небольшому смещению температуры экзотермического пика, соответствующего выделению частиц Cr , с 475 до 452 °С по сравнению со сплавом после закалки. Пики, обусловленные возвратом после старения обнаружены в исходном сплаве при температурах 547, 590 и 617 °С и в сплаве после РКУП при температуре 550 °С. Однако данные эффекты в случае деформированного сплава накладываются на процессы рекристаллизации.

В сплаве $\text{Cu}-0,9\%\text{Hf}$ РКУП приводит к более существенному смещению температуры ДСК пика от выделения частиц Cu_5Hf с 572 до 402 °С по сравнению с закалкой. Деформация ускоряет выделение частиц Cu_5Hf , за счет увеличения плотности дислокаций, вакансий, протяженности границ зерен и субзерен, на которых и происходит зарождение частиц. При более высоких температурах наблюдается рекристаллизация. Температуры пиков от выделения частиц Cr и Cu_5Hf в сплаве $\text{Cu}-0,7\%\text{Cr}-0,9\%\text{Hf}$ согласуются с соответствующими двойными системами. А именно, РКУП смещает температуры выделения частиц Cu_5Hf с 545 до 405 °С и Cr с 472 до 465 °С по сравнению с исходным состоянием после закалки.

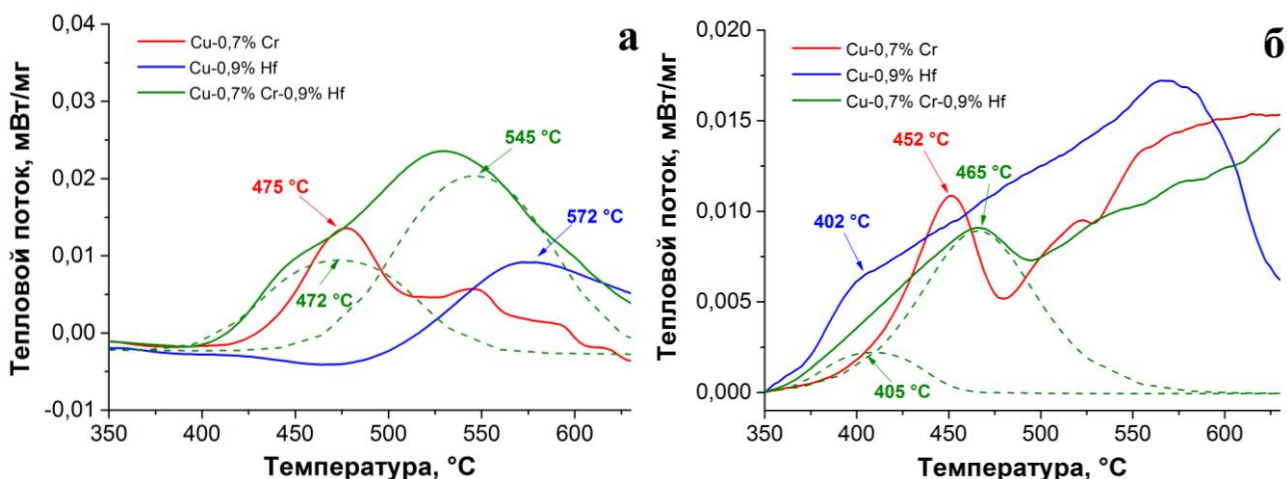


Рисунок 3 - ДСК кривые низколегированных медных сплавов после закалки (а) и после РКУП (б)

Была проведена оценка влияния легирования гафнием на структуру и текстуру хромовой бронзы после РКУП. В состоянии после закалки структура сплавов состоит из зерен твердого раствора меди со средним размером ~ 200 мкм и ~ 150 мкм для сплавов Cu-0,7%Cr и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, соответственно (рисунок 4 а,г). В процессе РКУП в сплаве Cu-0,7%Cr формируется УМЗ структура со средним размером зерен/субзерен 320 нм (рисунок 4 б).

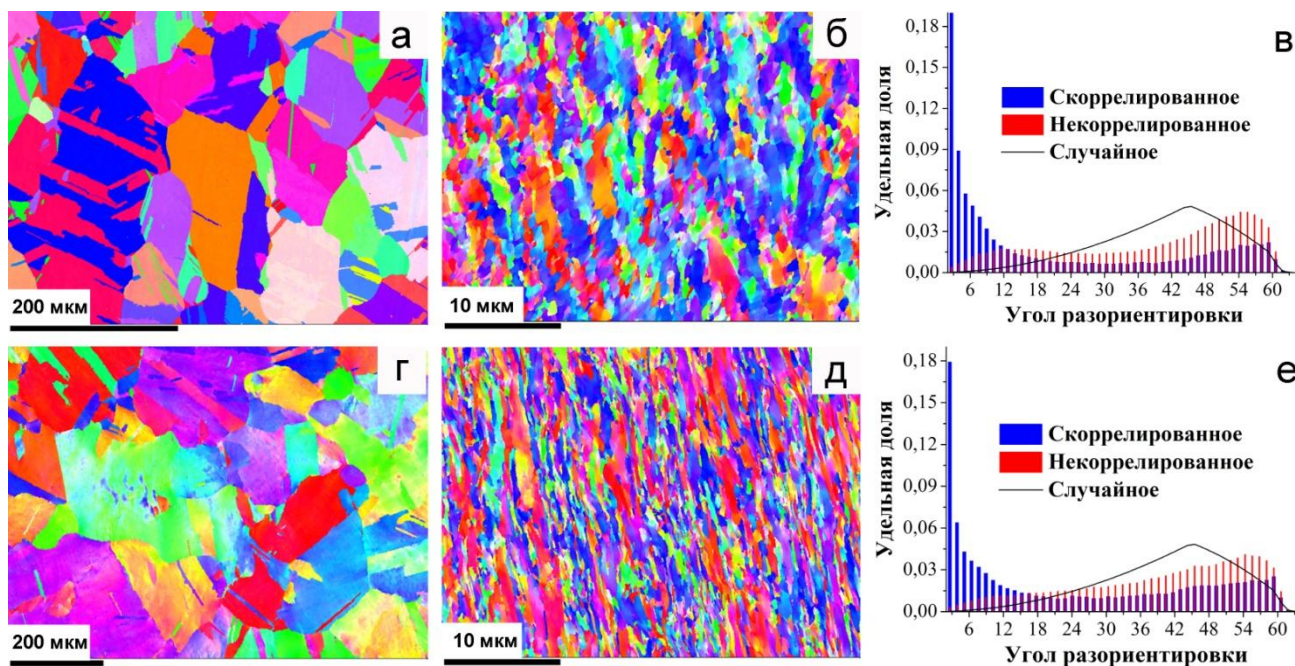


Рисунок 4 – Ориентационные карты (а,б,г,д) и распределения границ по углам разориентировок (в,е) сплавов Cu-0,7%Cr (а - в) и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf (г - е) после закалки (а, г) и РКУП (б,в,д,е)

Дополнительное легирование хромовой бронзы гафнием приводит к уменьшению размера зерен/субзерен до 225 нм (рисунок 4 д) и увеличению доли высокоугловых

границ с 40 до 53% (рисунок 4 в,е). Основные ориентировки в текстурах сплавов после РКУП соответствуют кристаллографическим текстурам, формирующимся в материалах при деформации простым сдвигом типа (111) <112>. Однако при дополнительном легировании хромовой бронзы гафнием доля бестекстурных компонент увеличивается с 0,609 до 0,670, что свидетельствует о формировании более рассеянной текстуры в сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, по сравнению со сплавом Cu-0,7%Cr.

С целью определения оптимальных режимов старения для получения одновременно высокой прочности и электропроводности были проведены изотермические нагревы сплавов после РКУП. Для сплава Cu-0,7%Cr выдержки проводились при температурах 400 и 450 °С, для сплавов, содержащих гафний – при температурах 450 °С и 500 °С с шагом 30 минут. В каждой точке определяли микротвердость и электропроводность. Для сплава Cu-0,7%Cr после РКУП оптимальным в рамках данного исследования выбран режим старения в течении 1 часа при температуре 450 °С. Обработка по выбранному режиму приводит к увеличению пределов текучести и прочности по сравнению со сплавом после закалки в 4,8 и 2,5 раза, соответственно (таблица 2). При этом относительное удлинение остается на достаточно высоком уровне (20%).

Таблица 2 – Свойства сплавов после РКУП

Сплав	Обработка	HV, ГПа	%IACS	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
Cu-0,7%Cr	Закалка	0,80 ± 0,04	39 ± 1	89	187	56
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	1,54 ± 0,07	80 ± 3	152	277	32
	Закалка + РКУП	1,46 ± 0,05	35 ± 1	382	426	15
	Закалка + РКУП + 450 °С (1 ч)	1,63 ± 0,02	64 ± 2	424	462	20
Cu-0,9%Hf	Закалка	0,77 ± 0,04	50 ± 1	75	269	65
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	0,80 ± 0,02	89 ± 3	75	263	71
	Закалка + РКУП	1,69 ± 0,04	46 ± 1	486	491	18
	Закалка + РКУП + 500 °С (2 ч)	1,94 ± 0,02	90 ± 3	441	490	21
Cu-0,7%Cr-0,9%Hf	Закалка	0,98 ± 0,04	36 ± 1	98	272	49
	Закалка + 450 °С (3,5 ч)	1,23 ± 0,05	83 ± 3	159	306	35
	Закалка + РКУП	1,81 ± 0,02	38 ± 1	553	571	10
	Закалка + РКУП + 450 °С (2,5 ч)	2,16 ± 0,05	74 ± 2	578	605	11

Однако относительно невысокий уровень электропроводности (64%IACS) сплава после РКУП и старения свидетельствует о том, что распад твердого раствора не был завершен. Увеличение времени выдержки с целью обеспечения более полного распада твердого раствора приводит к разупрочнению. Таким образом, частицы Cr не

обеспечивают достаточную стабильность структуры при температурах старения в сплаве после РКУП, так же, как было отмечено в данном сплаве после КВД.

В сплаве Cu-0,9%Nf после РКУП увеличение температуры старения приводит к уменьшению времени выдержки для достижения максимума микротвердости. Наибольшая микротвердость после старения одинакова для выбранных температур (1,94 ГПа). Однако, при этом уровень электропроводности с увеличением температуры старения возрастает, достигая значения 90%IACS. Поэтому для данного сплава выбран режим старения при температуре 500 °С в течение 2 часов, который позволяет повысить электропроводность и относительное удлинение ($\delta = 21\%$) сплава при сохранении достигнутого при РКУП уровня упрочнения ($\sigma_B = 490$ МПа).

В трехкомпонентной хром – гафниевой бронзе было получено максимальное повышение микротвердости в ходе старения ввиду совместного упрочняющего эффекта частиц Cu_5Nf и Cr. Возможность получения таких свойств обусловлена высокой способностью интерметаллида Cu_5Nf стабилизировать границы зерен, затрудняя рекристаллизационные процессы. При этом, оптимальное сочетание микротвердости ($HV = 2,16$ ГПа), электропроводности (74%IACS) и прочности ($\sigma_B = 605$ МПа) было получено в ходе старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов.

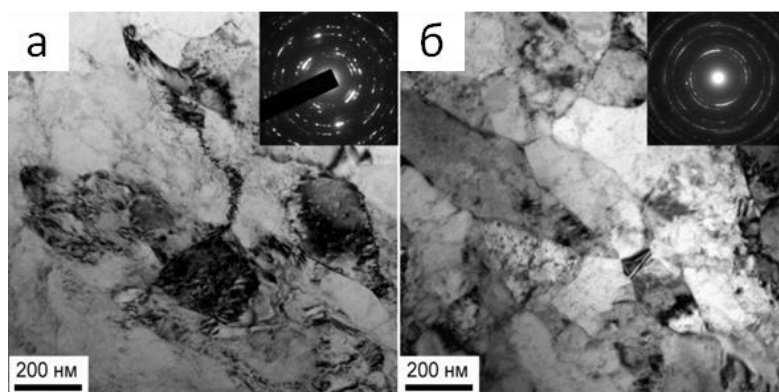


Рисунок 5 – Структура сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Nf после РКУП (а) и старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов (б).

Таким образом, предложен режим обработки, позволяющий получить хорошее сочетание прочностных свойств и электропроводности в УМЗ сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Nf. Данный режим использован для дальнейших исследований усталостных свойств и стойкости электродов контактной сварки.

Пятая глава посвящена описанию результатов исследования эксплуатационных свойств УМЗ сплавов на основе меди после деформации методами КВД и РКУП.

На примере сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr показано, что УМЗ структура оказывает значительное влияние на износостойкость материала. Так, в ходе трибологических испытаний потеря массы сплава после теплого прессования максимальна ввиду наименьших прочностных свойств (таблица 3). При этом увеличение интенсивности износа с повышением нормальной нагрузки также наиболее сильно проявляется в исходном сплаве (рисунок б). КВД приводит к повышению механических свойств

В ходе старения при температуре 450 °С в течение 2,5 часов в структуре сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Nf после РКУП протекают процессы возврата, сопровождающиеся уменьшением ширины границ зерен, а также снижением уровня внутренних напряжений и плотности дислокаций (рисунок 5). При этом старение приводит к небольшому увеличению среднего размера зерна до 256 нм.

сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr за счет формирования ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерен/субзерен 155 нм, что также обуславливает уменьшение коэффициента трения (μ) и потери массы в ходе трибологических испытаний более, чем в 4 раза, по сравнению с исходным состоянием.

Таблица 3 - Механические и трибологические свойства сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после различных обработок

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Потеря массы, мг при нагрузке			μ^*
				5 Н	10 Н	20 Н	
Теплое прессование	159	240	45,3	1,10±0,10	3,50±0,20	5,10±0,20	0,62
КВД	584	696	18,7	0,25±0,05	0,90±0,04	1,25±0,05	0,56
КВД+450 °С	824	861	14,7	0,35±0,05	0,45±0,05	0,60±0,10	0,55

*Коэффициент трения

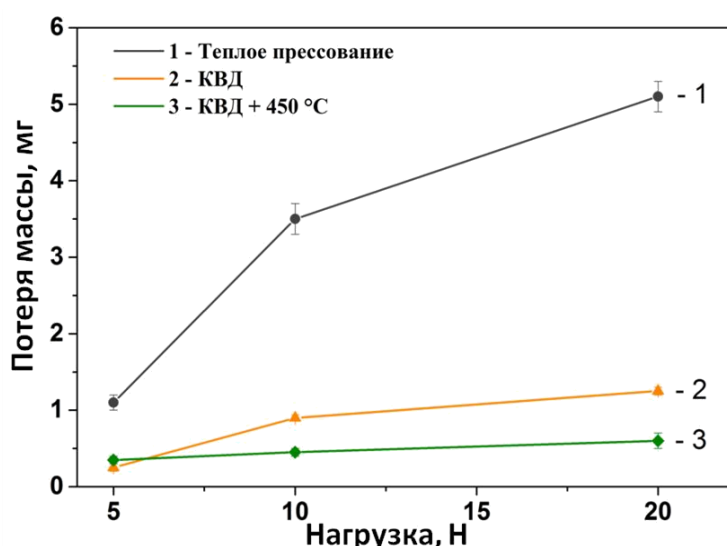


Рисунок 6 - Зависимость интенсивности износа от нагрузки для сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (1), после КВД (2), КВД и старения при 450°С (3). Длина пути 500 метров.

24%, соответственно. После КВД и старения сплав обладает наилучшей износостойкостью во всем диапазоне приложенных нагрузок: потеря массы практически не изменяется с изменением нагрузки и минимальна среди рассмотренных случаев - 0,6 мг при нагрузке 20 Н, что в 8,5 раз меньше потери массы образца в исходном состоянии.

Был проведен анализ профилей дорожек трения образцов сплава после трибологических испытаний под нагрузкой 10 Н и длине пути 500 метров. Профиль дорожки трения образца сплава в крупнокристаллическом (КК) состоянии (рисунок 7 а)

Электропроводность сплава в процессе КВД уменьшается с 67 до 32 %IACS, что свидетельствует о растворении избыточных частиц и создании пересыщенного твердого раствора в ходе деформации. Благодаря процессам деформационного растворения частиц, в сплаве после КВД возможно достигнуть дополнительного упрочнения за счет старения. Так, старение при температуре 450 °С приводит к незначительному увеличению среднего размера зерна в сплаве до 183 нм и повышению пределов текучести и прочности на 41% и

характеризуется более грубым рельефом, по сравнению с образцами сплава с УМЗ структурой (рисунок 7 б,в).

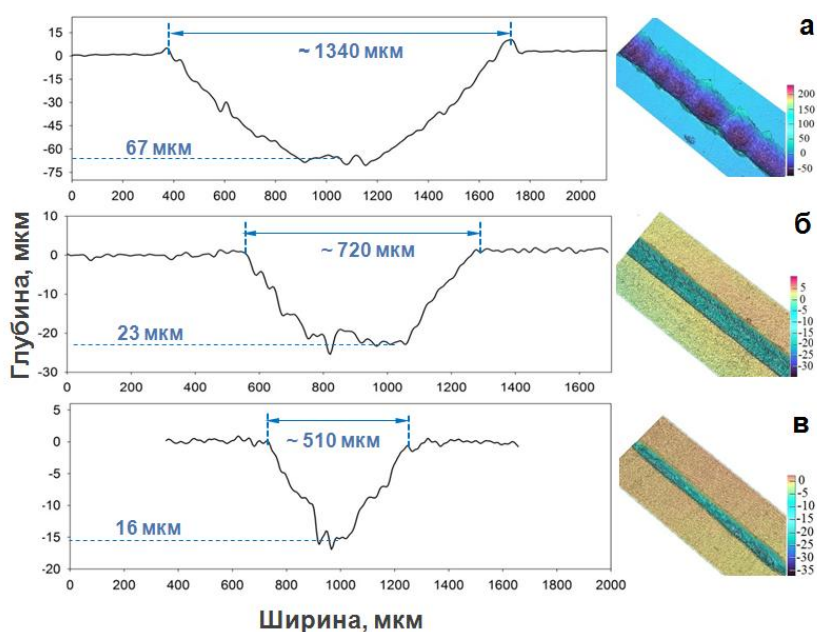


Рисунок 7 - Профили дорожек трения для сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (а), после КВД (б), КВД и старения при 450°С (в)

Глубина и ширина дорожки трения сплава после КВД и старения при температуре 450 °С, показавшего наилучшую износостойкость среди исследованных режимов, меньше, чем в исходном образце в 4,2 и 2,6 раза, соответственно.

Исследование поверхности износа с помощью сканирующей электронной микроскопии показало, что в исходном КК состоянии доминирует адгезионный механизм износа, что также подтверждается чешуйчатой формой и крупным размером формирующихся продуктов износа (рисунок 8 а-в).

В УМЗ сплаве на поверхности излома видны царапины и относительно глубокие борозды, что свидетельствует об абразивном характере износа, о чем также свидетельствуют мелкодисперсные глобулярные продукты износа (рисунок 8 г-е).

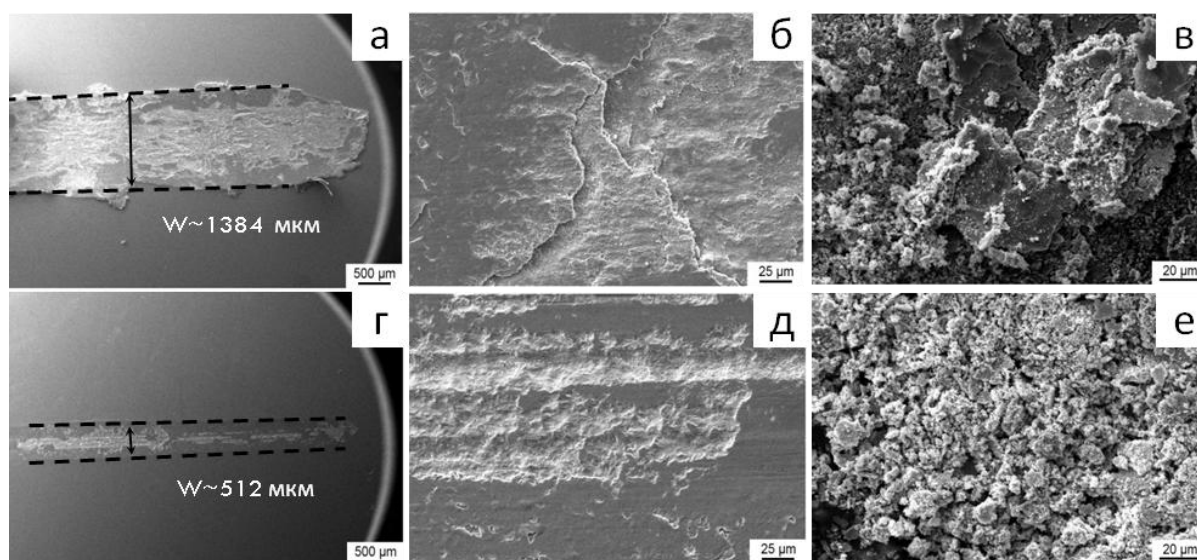


Рисунок 8 – СЭМ изображения дорожек трения (а,б,г,д) и продуктов износа (в,е) для сплава Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии (а-в), после КВД и старения при 450 °С (г-е) после трибологических испытаний под нагрузкой 10 Н.

Были проведены испытания на усталость в условиях повторного растяжения сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Нf после различных обработок. Показано, что УМЗ структура

оказывает положительное влияние на предел выносливости сплава. Так, в сплаве после РКУП предел выносливости на базе 10^7 циклов увеличивается от 185 до 310 МПа по сравнению с закаленным состоянием (рисунок 9). Последующее старение после РКУП приводит к дополнительному повышению предела усталости до 375 МПа.

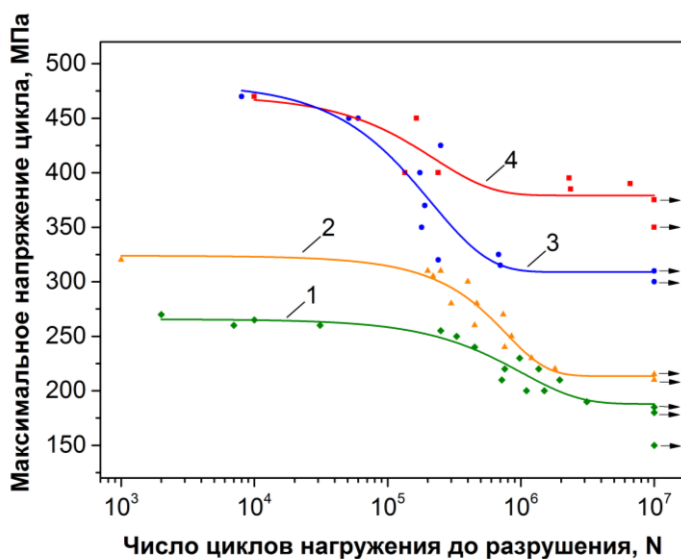


Рисунок 9 - Кривые циклической прочности сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после (1) закалки, (2) закалки и старения при 450 °С (3,5 ч), (3) РКУП, (4) РКУП и старения при 450 °С (2,5 ч).

дислокаций и дисперсных частиц, в ходе которого происходит перерезание дисперсных частиц и их частичное растворение под действием циклической пластической деформации. Следует также отметить, что отношение предела выносливости к пределу прочности для сплава после РКУП и РКУП с последующим старением составляет 0,54 и 0,62, соответственно, что свидетельствует о высоком уровне сопротивлению усталостному разрушению.

Таблица 4 - Свойства сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf

Обработка	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	% IACS	σ_R , МПа	σ_R/σ_B
Закалка	98	272	49	36 ± 1	185	0,68
Закалка + 450 °С (3,5 ч)	159	306	35	83 ± 3	215	0,70
РКУП	553	571	10	38 ± 1	310	0,54
РКУП + 450 °С (2,5 ч)	578	605	11	74 ± 2	375	0,62

Фрактографические исследования поверхности разрушения показали, что в КК сплаве на поверхности макроизлома отчетливо выделяются две зоны: зона усталостного распространения трещины с развитым гребенчатым рельефом и зона статического долома, которая характеризуется вязким характером разрушения (рисунок 10 а - в).

Следует отметить, что в области малых амплитуд напряжения предел выносливости сплава увеличивается с повышением предела текучести (таблица 4). С другой стороны, в области высоких амплитуд напряжения старение после РКУП, приводящее к увеличению статической прочности, не оказывает влияния на усталостную долговечность сплава, что говорит о динамическом разупрочнении сплава в процессе усталостных испытаний.

В качестве вероятного механизма разупрочнения было предложено взаимодействие

взаимодействие

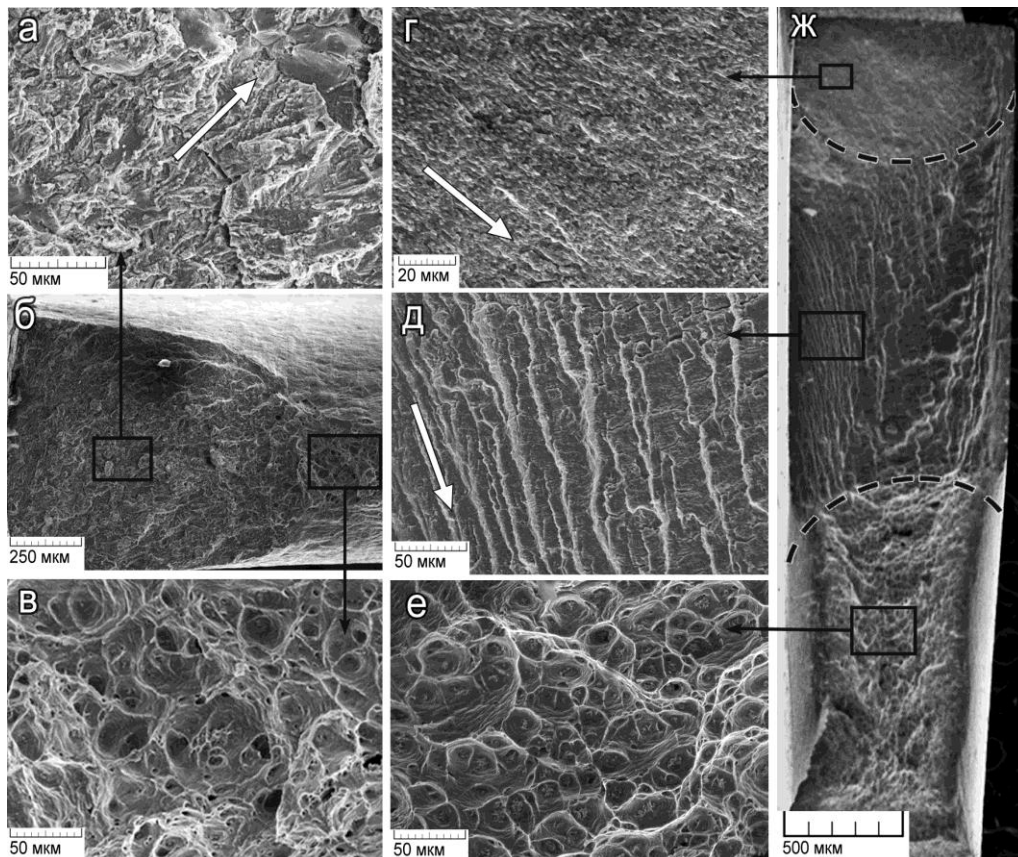


Рисунок 10 - Фрактография усталостного разрушения образцов сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Ni после закалки: напряжение 200 МПа, число циклов до разрушения $N = 1,5 \cdot 10^6$ (а-в) и после РКУП: напряжение 325 МПа, число циклов до разрушения $N = 6,8 \cdot 10^5$ (г-ж). Стрелками указано направление распространения усталостной трещины.

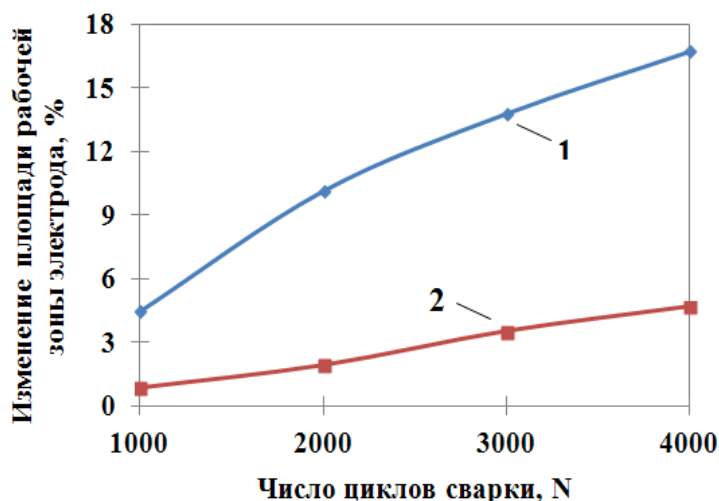


Рисунок 11– Зависимость относительного увеличения площади рабочей поверхности электродов от числа циклов сварки для сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Ni после закалки и старения (1), а также РКУП и старения (2).

Характер поверхности усталостного разрушения образца после РКУП сильно отличается от КК образцов. На общей картине усталостной поверхности разрушения образца, подвергнутого РКУП, выделяются три зоны: зона медленного (начального) распространения трещины, зона стабильного роста трещины и зона статического долома (рисунок 10 г - ж). Такого четкого разделения области усталостного разрушения не наблюдалось в сплавах с крупнокристаллической структурой. В зоне замедленного распространения трещины наблюдается довольно плоский зернистый рельеф, который, очевидно, напрямую связан с дисперсной структурой, формирующейся в сплаве в процессе РКУП.

Характер поверхности усталостного разрушения образца после РКУП сильно отличается от КК образцов. На общей картине усталостной поверхности разрушения образца, подвергнутого РКУП, выделяются три зоны: зона медленного (начального) распространения трещины, зона стабильного роста трещины и зона статического долома (рисунок 10 г - ж). Такого четкого разделения области усталостного разрушения не наблюдалось в сплавах с крупнокристаллической структурой. В зоне замедленного распространения трещины наблюдается довольно плоский зернистый рельеф, который, очевидно, напрямую связан с дисперсной структурой, формирующейся в сплаве в процессе РКУП.

Из сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf в КК и УМЗ состояниях были изготовлены опытные образцы вставок для составных водоохлаждаемых электродов контактной сварки. Оценка стойкости электродов проводилась по относительному уширению рабочей поверхности после 1000, 2000, 3000 и 4000 циклов сварки. Было показано, что износ электродов увеличивается с увеличением числа циклов сварки, причем в КК сплаве этот процесс идет значительно интенсивнее (рисунок 11). При этом во всем диапазоне исследуемых циклов сварки износ УМЗ вставки в 3,5 - 5,3 раз меньше, чем износ КК вставки. Рабочая поверхность электрода, изготовленного из УМЗ сплава, остается гладкой после 4000 циклов сварки, в то время, как поверхность КК вставки сильно повреждена, а зерна в прилегающих к рабочей зоне объемах приобретают вытянутую форму под действием сжимающих напряжений в процессе сварки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности влияния легирования (Cr, Zr, Hf) и режима предварительной термической обработки на структуру и свойства сплавов на основе меди после кручения под высоким давлением (КВД) и последующего старения. Показано, что микротвердость и термическая стабильность упрочнения после закалки, КВД и старения увеличивается с 1,8 до 3,2 ГПа и с 300 до 500 °С, соответственно, в ряду сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-0,18%Zr, Cu-0,9%Hf, Cu-0,8%Cr-0,19%Zr и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf за счет уменьшения среднего размера зерен/субзерен с 245 до 131 нм и выделения дисперсных частиц Cr и Cu₅Zr/Cu₅Hf.

2. Показано, что выделяющиеся при старении после КВД частицы Cu₅Zr/Cu₅Hf приводят к большему упрочнению по сравнению с частицами Cr и более эффективно стабилизируют ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру при нагреве, повышая ее термическую стабильность с 300 до 450 - 500 °С.

3. Установлены закономерности влияния равноканального углового прессования (РКУП) на структуру и свойства низколегированных медных сплавов. Показано, что микротвердость после РКУП увеличивается в ряду сплавов Cu-0,7%Cr, Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Дополнительное легирование хромовой бронзы гафнием приводит к уменьшению размера зерен/субзерен с 320 до 225 нм, увеличению доли большеугловых границ с 40% до 53%, формированию более рассеянной текстуры и увеличению термической стабильности упрочнения с 450 до 500 °С в сплаве после РКУП.

4. Изучена кинетика распада пересыщенного твердого раствора в сплавах после РКУП. Температура выделения частиц Cu₅Hf смещается в область более низких температур: с 570 и 545 °С до ~ 400 °С в сплавах Cu-0,9%Hf и Cu-0,7%Cr-0,9%Hf, соответственно. Температура выделения частиц Cr после РКУП практически не изменяется. На основании полученных данных установлен режим старения сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после РКУП (450 °С, 2,5 ч.), позволяющий получить одновременно высокую прочность ($\sigma_b = 605$ МПа) и электропроводность (74% IACS) сплава.

5. Показано благоприятное влияние УМЗ структуры на усталостные свойства в условиях повторного растяжения низколегированных бронз. Так, в сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf РКУП и последующее старение приводят к повышению предела выносливости от 185 до 375 МПа по сравнению с закаленным состоянием.

6. Установлено, что в сплаве Cu-0,7%Cr-0,07%Zr КВД и старение повышают износостойкость в 8,5 раз по сравнению с крупнокристаллическим сплавом при испытаниях в условиях сухого трения. При этом изменяется механизм износа с адгезионного в крупнокристаллическом сплаве на абразивный в ультрамелкозернистом.

7. Изготовлены и испытаны опытные образцы вставок для составных водоохлаждаемых электродов контактной сварки из крупнокристаллического и УМЗ сплава Cu-0,7%Cr-0,9%Hf. Установлено, что применение РКУП и последующего старения позволяет повысить стойкость электродов контактной сварки. Относительное уширение рабочей поверхности электрода из УМЗ сплава уменьшается в 5,3 и 3,5 раза после 2000 и 4000 циклов сварки, соответственно, по сравнению с крупнокристаллическим состоянием.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях
в рецензируемых изданиях:**

1. Шаньгина, Д.В. Структура и свойства Cu–Cr сплавов после сдвига под давлением и последующего нагрева / Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар, С.В. Добаткин // *Металлы*. – 2010. – № 6. – С. 36–43.

2. Shangina, D.V. Structure and properties of ultrafine-grained Cu–Cr alloys after high pressure torsion / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, S.V. Dobatkin // *Materials Science Forum*. – 2011. – V. 667–669. – P. 301–306.

3. Шаньгина, Д.В. Поведение при нагреве ультрамелкозернистого Cu–Zr сплава / Д.В. Шаньгина, Ю.М. Максименкова, Н.Р. Бочвар, С.В. Добаткин // *Металлы*. – 2011. – № 6. – С. 53–58.

4. Shangina, D.V. The effect of alloying with hafnium on the thermal stability of chromium bronze after severe plastic deformation / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, S.V. Dobatkin // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47. – P. 7764–7769.

5. Shangina, D.V. Structure and properties of Cu alloys alloying with Cr and Hf after equal channel angular pressing / D.V. Shangina, Yu.M. Maksimenkova, N.R. Bochvar, V.N. Serebryany, G.I. Raab, A.Yu. Vinogradov, W. Skrotzki, S.V. Dobatkin // *Advanced Materials Research*. – 2014. – V. 922. – P. 651–656.

6. Dobatkin, S.V. Effect of deformation schedules and initial states on structure and properties of Cu–0.18%Zr alloy after high-pressure torsion and heating / S.V. Dobatkin, D.V. Shangina, N.R. Bochvar, M. Janecek // *Materials Science and Engineering A*. – 2014. – V. 598. – P. 288–292.

7. Shangina, D.V. Improvement of strength and conductivity in Cu–alloys with the application of high pressure torsion and subsequent heat-treatments / D.V. Shangina, J. Gubicza, E. Dodony, N.R. Bochvar, P.B. Straumal, N.Yu. Tabachkova, S.V. Dobatkin // *Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 49. – P. 6674–6681.

8. Добаткин, С.В. Особенности структурно–фазовых превращений в циркониевой бронзе Cu–0,18%Zr после кручения под гидростатическим давлением и нагрева / С.В.

Добаткин, М. Янечек, Н.Р. Бочвар, Д.В. Шаньгина // Письма о материалах. – 2014. – №1. – С. 3–6.

9. Dobatkin, S.V. High strength and good electrical conductivity in Cu–Cr alloys processed by severe plastic deformation / S.V. Dobatkin, J. Gubicza, D.V. Shangina, N.R. Bochvar, N.Y. Tabachkova // Materials Letters. – 2015. – V. 153. – P. 5–9.

10. Dobatkin, S.V. Aging processes in ultrafine–grained low–alloyed bronzes subjected to equal channel angular pressing / S.V. Dobatkin, N.R. Bochvar, D.V. Shangina // Advanced Engineering Materials. – 2015. – V. 17. – P. 1862–1868.

11. Шаньгина, Д.В. Процессы старения в низколегированных бронзах после равноканального углового прессования / Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар, С.В. Добаткин // Материаловедение. – 2015. – № 10. – С.14–19.

12. Shangina, D.V. Influence of microalloying with zirconium on the structure and properties of Cu–Cr alloy after high pressure torsion / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, M.V. Gorshenkov, H. Yanar, G. Purcek, S.V. Dobatkin // Materials Science and Engineering A. – 2016. – V. 650. – P. 63–66.

13. Purcek, G. Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi–route ECAE and aging / G. Purcek, H. Yanar, M. Demirtas, Y. Alemdag, D.V. Shangina, S.V. Dobatkin // Materials Science and Engineering A. – 2016. – V. 649. – P. 114–122.

14. Shangina, D. Influence of alloying with hafnium on the microstructure, texture, and properties of Cu–Cr alloy after equal channel angular pressing / D. Shangina, Yu. Maksimenkova, N. Bochvar, V. Serebryany, G. Raab, A. Vinogradov, W. Skrotzki, S. Dobatkin // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 5493–5501.

15. Straumal, P.B. Diffusion of ⁶³Ni in severely deformed ultrafine grained Cu–based alloys / P.B. Straumal, M. Wegner, D.V. Shangina, O.A. Kogtenkova, A. Kilmametov, S.V. Divinski, S.V. Dobatkin, G. Wilde // Scripta Materialia. – 2017. – V. 127. – P. 141–145.

16. Shangina, D.V. Effect of chromium and zirconium content on structure, strength and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloys after high pressure torsion / D.V. Shangina, N.R. Bochvar, A.I. Morozova, A.N. Belyakov, R.O. Kaibyshev, S.V. Dobatkin // Materials Letters. – 2017. – V. 199. – P. 46–49.

17. Shangina, D.V. Mechanical properties, fatigue life, and electrical conductivity of Cu–Cr–Hf alloy after equal channel angular pressing / D.V. Shangina, V.F. Terent'ev, D.V. Prosvirnin, O.V. Antonova, N.R. Bochvar, M.V. Gorshenkov, G.I. Raab, S.V. Dobatkin // Advanced Engineering Materials. – 2018. – V. 20. – I.1. – art. 1700536.

18. Purcek, G. Improvement of mechanical and tribological properties of Cu–Cr–Zr alloy by high pressure torsion and aging / G. Purcek, H. Yanar, D.V. Shangina, M. Demirtas, N.R. Bochvar, S.V. Dobatkin // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 742. – P. 325–333.

Патент

Добаткин, С.В. Способ обработки низколегированных медных сплавов / С.В. Добаткин, Д.В. Шаньгина, Н.Р. Бочвар, Г.И. Рааб, Ю.З. Эстрин // Патент РФ № 2585606. Опубликовано 27.05.2016. Бюл. №15.